

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI OUZOU



**FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**



MEMOIRE

DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER ACADEMIQUE
EN GENIE MECANIQUE
OPTION : SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

***CARACTERISATIONS PHYSICOCHEMIQUES DES
ALLIAGES DE TYPE Zr-Sn-Fe***

Proposé et dirigé par :

M^r : D.SAIDI

Etudié par :

HAMMOUM Abdellah

RACHEDI Ryad

Promotion 2014

Remerciements

On remercie Mr. SAIDI, notre promoteur, pour nous avoir confié un travail intéressant, et pour nous avoir suivis, aidés et orientés tout au long de ce travail ainsi que Mr. AZEM notre Co-promoteur, pour sa disponibilité et son aide ;

On remercie le personnel du CRND ;

On remercie Mme BAGUENANE pour son aide ;

On remercie le président du jury pour nous avoir faits l'honneur de présider notre jury, ainsi que tous ses membres ;

On remercie tous les enseignants qui ont contribué à notre formation ;

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail, qu'elles trouvent ici notre profonde reconnaissance.

Dédicaces

A ma famille ;

A mes amis et à toutes les personnes qui me sont chères.

Ryad

A la mémoire de ma chère et regrettée mère ;

A ma famille ;

A tous mes amis et à toutes les personnes qui me sont chères.

Abdellah

Présentation du Centre de Recherche Nucléaire de Draria

Le Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) est une entité opérationnelle d'études et de recherche chargée de la réalisation des programmes et de développement dans le domaine de l'énergie et des techniques nucléaires, créée par décret présidentiel n° 99-86 du 29 Dhou El Hidja 1419 correspondant au 15 avril 1999 portant création des centres de recherche nucléaire.

De par ses missions, le CRND est chargé :

d'élaborer et de mettre en œuvre les programmes de recherche dans les domaines de la valorisation des matériaux liés au développement des procédés de fabrication d'éléments combustibles pour les réacteurs nucléaires, au développement de la physique, des techniques et du génie nucléaires et à l'exploitation sûre du réacteur NUR.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I Le zirconium et ses alliages	3
I.1. Introduction	3
I.2. Le Réacteur à Eau Pressurisée (REP)	3
I.3. Le réacteur à eau bouillante (REB).....	5
I.4. Le zirconium	7
I.5. Métallurgie extractive du zirconium	7
I.6. Caractéristiques du zirconium.....	8
I.6.1. Les caractéristiques physiques	8
I.6.2. Les caractéristiques thermiques	8
I.6.3. Les caractéristiques mécaniques	9
I.6.4. Les caractéristiques chimiques.....	10
I.7. Les alliages de zirconium.....	11
I.7.1. Généralités.....	11
I.7.2. Les Zircalloys (ASTM 704)	12
I.7.3. Rôle des éléments d'alliage.....	13
I.7.4. Diagramme ternaire des alliages de type Zr-Sn-Fe.....	14
I.7.5. Cristallographie des alliages de zirconium.....	15
I.8. Conclusion.....	16
Chapitre II La corrosion dans les réacteurs à eau sous pression.....	18
II.1. Introduction.....	18
II.2. Les mécanismes de la corrosion uniforme	18
II.3. La corrosion uniforme des gaines de combustibles	22
II.4. Influence des facteurs métallurgiques.....	22
II.5. Effet de la température.....	23
II.6. Effet du flux de chaleur	24
II.7. La zircone.....	25
II.8. Conclusion	26
Chapitre III Partie expérimentale	27

III.1. Introduction	27
III.2. Elaboration et préparation des échantillons pour la métallographie.....	27
III.2.1. Four à arc	27
III.2.1.1. Principe du four à arc	27
III.2.1.2. Four à arc utilisé	28
III.2.1.3. Composants du four.....	29
III.2.2. Le découpage des échantillons	30
III.2.3. L'enrobage des échantillons	31
III.2.4. Le polissage des échantillons	32
III.2.5. Le décapage chimique	32
III.3. Techniques de caractérisation.....	33
III.3.1. Microscope optique	33
III.3.2. Microscope électronique à balayage.....	35
III.3.3. Essai de microdureté.....	37
III.3.3.1. Condition d'essai	38
III.3.4. Analyse électrochimique pour l'étude de la corrosion	38
III.3.4.1. Introduction	38
III.3.4.2. Le potentiostat	39
III.3.4.3. Principe de fonctionnement.....	39
III.3.4.4. La cellule électrochimique à trois électrodes	40
III.3.5. Traitement thermique de trempe.....	44
III.3.5.1. Déroulement du traitement de trempe	44
III.4. Conclusion	45
Chapitre IV Résultats et discussion	46
IV.1. Introduction	46
IV.2. Première partie	46
IV.2.1. Caractérisation morphologique de la microstructure	46
IV.2.1.1. Analyse par microscope optique	46

IV.2.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage	52
IV.2.2. Résultats de microdureté	54
IV.3. Deuxième partie	57
IV.3.1. Résultats de l'essai de corrosion	57
IV.3.1.1. Etude comparative des alliages	57
IV.3.2. Analyse par microscope optique (M.O)	61
Conclusion générale	66
Perspectives	68

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales caractéristiques de l'eau du milieu primaire	5
Tableau 2 : caractéristiques physiques	8
Tableau 3 : caractéristiques thermiques	9
Tableau 4 : caractéristiques mécaniques.	9
Tableau 5 : caractéristiques chimiques.	10
Tableau 6 : composition en masse (hors hafnium) des différents alliages de zirconium	12
Tableau 7 : Paramètres de maille des deux structures cristallines du zirconium.	16
Tableau 8 : Composition chimique des alliages Zr-Fe-Sn élaborés	30
Tableau 9 : Résultats de l'essai de microdureté Vickers	54
Tableau 10 : Rapports des composants chimiques des différents échantillons	56
Tableau 11 : Tableau récapitulatif des résultats des essais de corrosion.....	57

Liste des figures

Figure 1 : Réacteur à eau pressurisée (REP)	4
Figure 2 : Le réacteur à eau bouillante (REB).....	6
Figure 3 : Les domaines de phases du Zircaloy 4	13
Figure 4 : Diagramme ternaire des alliages de type Zr-Sn-Fe.	14
Figure 5 : Représentation schématique (a) de la maille hcp de α -Zr et (b) des sites interstitiels disponibles	15
Figure 6 : Représentations du réseau hexagonal compact, phase α -Zr	16
Figure 7 : Représentations du réseau cubique centré, phase β -Zr	16
Figure 8 : Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état actif en milieu aqueux	20
Figure 9 : Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état passif en milieu aqueux	21
Figure 10 : Précipités de $Zr(Fe, Cr)_2$ (a) et d'étain (b) dans une couche d'oxyde formée en autoclave sur un alliage de type Zircaloy 4	23
Figure 11 : Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy 4.	24
Figure 12 : Prise en compte de l'oxyde de zirconium comme barrière thermique.	25
Figure 13 : Illustrations des mailles cristallines de la zircone.	26
Figure 14 : schéma descriptif du four à arc	28
Figure 15 : Four à arc utilisé.....	29
Figure 16 : représentation des phases des échantillons élaborés.....	30
Figure 17 : Micro tronçonneuse utilisée de marque MECATOME	31
Figure 18 : Résine utilisée pour l'enrobage.....	31
Figure 19 : Echantillons enrobés	32
Figure 20 : Polisseuse utilisée de marque MECAPOL.....	32
Figure 21 : schéma descriptif d'un microscope optique.....	34
Figure 22 : Microscope optique utilisé de marque ZEISS	34
Figure 23 : schéma descriptif du microscope électronique à balayage	36

Figure 24 : microscope électronique à balayage utilisé.....	37
Figure 25 : Duromètre ZWICK/ROELL	38
Figure 26 : cellule électrochimique a trois électrodes	40
Figure 27 : dispositif électrochimique utilisé	41
Figure 29 : Electrode au calomel saturé	42
Figure 28 : Cellule électrochimique a trois électrodes de marque AGIMATIC REV-E	42
Figure 30 : Potentiostat Galvanostat utilisé de marque EG&G INSTRUMENTS.....	43
Figure 31 : Micro ordinateur utilisé de marque DELL.....	43
Figure 32 : Four de trempe utilisé	45
Figure 33 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E1	47
Figure 34 : Micrographie optique relative à l'alliage E2	48
Figure 35 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E3	49
Figure 36 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E4	50
Figure 37 : Micrographie optique relative à l'alliage E5	51
Figure 38 : Micrographie optique relative à l'alliage E6	52
Figure 39 : Micrographies obtenus par le MEB des échantillons E1, E2, E3, E4, E5 et E6	53
Figure 40 : Histogramme d'évolution de la microdureté dans les phases présentes dans l'échantillon 3.....	55
Figure 42 : Courbes de polarisation du Zircaloy 4 à l'état brut et trempé.....	57
Figure 43 : Courbes de polarisation de l'échantillon 2 à l'état brut et trempé	58
Figure 44 : Courbes de polarisation de l'échantillon 3 à l'état brut et trempé	58
Figure 45 : Courbes de polarisation de l'échantillon 4 à l'état brut et trempé	59
Figure 46 : Histogramme de variation de la vitesse de corrosion du Zircaloy 4 à l'état brut et trempé	60
Figure 47 : Histogramme de variation de la vitesse de corrosion de l'état brut à l'état trempé.....	60

Figure 48 : histogramme de variation de la vitesse de corrosion en fonction du rapport fer/étain.....	61
Figure 49 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E2.....	62
Figure 50 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E3.....	63
Figure 51 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E4.....	64
Figure 52 : Micrographies optiques de l'alliage Zr4.....	65

INTRODUCTION GENERALE

En 1789, le zirconium est découvert par l'allemand Martin Heinrich Klaproth, mais il faut attendre 1824 pour que le chimiste suédois Berzelius le prépare sous forme métallique. Il s'agissait alors d'un matériau très impur, dur et cassant. En décomposant les hydrures de zirconium par voie thermique, Van Arkel et de Boer obtiennent en 1925 un métal relativement pur et ductile. Le zirconium commence réellement sa vie industrielle en 1944 avec la réaction Kroll qui laisse entrevoir une production à plus grande échelle de ce métal.

Il faudra attendre la fin de la deuxième guerre mondiale et l'avènement du nucléaire pour qu'une utilisation industrielle se dégage. Avec la construction du premier sous-marin atomique américain, se dégage la nécessité de l'emploi d'un matériau résistant à l'eau sous pression et en même temps transparent aux neutrons. En deux ans, le procédé d'extraction du hafnium, naturellement présent dans le zirconium à des teneurs de l'ordre de 2 %, est mis au point. Par la suite, une étude systématique de l'influence des éléments d'alliage conduisait parallèlement au premier alliage de zirconium : le Zircaloy 1 à 2.5 % d'étain.

En raison d'une très faible section efficace de capture des neutrons thermiques, de bonnes propriétés mécaniques et d'une bonne tenue à la corrosion chimique, le zirconium a été choisi comme matériau pour construire les réservoirs (gainés) des pastilles combustibles d'oxyde d'uranium UO_2 . Afin d'améliorer les qualités mécaniques de ces gainés pour une utilisation plus longtemps, des éléments d'alliage sont ajoutés au zirconium pur. Les principaux éléments d'addition sont souvent : Sn, Fe, O, Cr, C.

Les ressources en zirconium sont assez importantes : c'est en effet le neuvième élément métallique par ordre d'abondance avec un taux de 0.03% dans la croûte terrestre. A l'état naturel, le zirconium se présente majoritairement sous forme de silicates (zircon). Seulement 3% du minerai est traité pour faire du zirconium métal; le reste est utilisé sous forme de zircon ou de zircone pour les réfractaires, les céramiques et les abrasifs.

Deux particularités différencient le zirconium des autres métaux. La première est son faible rayon de capture des neutrons qui en fait un matériau idéal pour les applications nucléaires à condition de le séparer du hafnium qui lui est naturellement associé dans le minerai et qui présente, au contraire, une très forte section de capture des neutrons. La seconde réside dans une contradiction : il est à la fois très réactif vis à vis des autres éléments et extrêmement résistant à la corrosion.

Aujourd'hui, les applications du zirconium et de ses alliages ne se limitent pas à l'industrie nucléaire. On l'utilise notamment dans l'industrie chimique où son inertie vis à vis de la plupart des produits agressifs permet d'améliorer sensiblement la durée de vie des installations de traitements, de transport ou de stockage.

Cette étude va comporter l'élaboration d'alliages ternaires de zirconium de type Zirconium-Étain-Fer obtenus au moyen d'un four à arc, suivie d'une caractérisation morphologique, physicochimique et des tests de corrosion. Les résultats obtenus permettront d'apprécier l'effet des ajouts étain et fer dans la matrice de zirconium aussi bien du point de vue métallurgique qu'électrochimique.

Le mémoire présenté est constitué de 4 chapitres et d'une conclusion :

Le premier chapitre traite le zirconium et ses alliages.

Le deuxième chapitre est consacré à la corrosion du zirconium.

Le troisième chapitre explique les techniques expérimentales utilisées.

Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats obtenus et leurs interprétations.

Chapitre I Le zirconium et ses alliages

I.1. Introduction

Un tour d'horizon permettrait de mettre facilement en évidence, dans le monde entier, plus de 40 modèles de centrales nucléaires qui se trouvent actuellement à divers stades de mise au point, témoignage impressionnant de la confiance en l'avenir de l'énergie nucléaire. En raison de cette profusion, nous ferons présenter deux types de réacteur nucléaire.

I.2. Le Réacteur à Eau Pressurisée (REP)

Les centrales thermonucléaires sont composées d'une unité génératrice de vapeur et d'une unité destinée à la production d'électricité à partir de cette vapeur (figure 1).

Une centrale thermonucléaire à réacteur à eau pressurisée tire son nom du fait que l'eau du circuit primaire est maintenue à l'état liquide grâce à un pressuriseur. L'unité génératrice de vapeur est composée de trois circuits : le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit de refroidissement/condensation.

Dans le réacteur, la réaction de fission nucléaire libère de l'énergie que l'eau récupère sous forme de chaleur. L'eau du circuit primaire circule à l'aide d'une pompe et pénètre dans un générateur de vapeur.

Le générateur de vapeur est l'échangeur de chaleur qui a deux fonctions :

Transférer la chaleur de l'eau du circuit primaire à l'eau du circuit secondaire pour former de la vapeur et isoler physiquement le circuit primaire en contact avec des éléments radioactifs du circuit secondaire, il constitue donc une barrière de confinement.

La vapeur formée dans le générateur de vapeur circule dans le circuit secondaire et actionne les aubes des turbines reliées aux alternateurs. La vapeur qui sort des turbines est condensée dans un condenseur. L'eau ainsi formée est ensuite réintroduite par une pompe dans les générateurs de vapeur.

Le fluide primaire est de l'eau pure dont les principales caractéristiques sont détaillées dans le tableau 1. Cette eau est désoxygénée et déminéralisée. Du bore y est ajouté en raison de sa grande section utile de capture des neutrons. Il contribue ainsi à la temporisation de la

réaction de fission nucléaire. Le bore étant ajouté sous forme d'acide borique, le pH est légèrement basique (pH=7 à 300°C). Le pH est corrigé par l'ajout de lithium sous forme de lithine. Les teneurs en chlorures, oxygène, sulfate, et fluorure, sont notamment contrôlées et maintenues en deçà des valeurs précisées dans le tableau. Des spécifications sont aussi établies pour d'autres éléments ainsi que pour la quantité de particules solides.

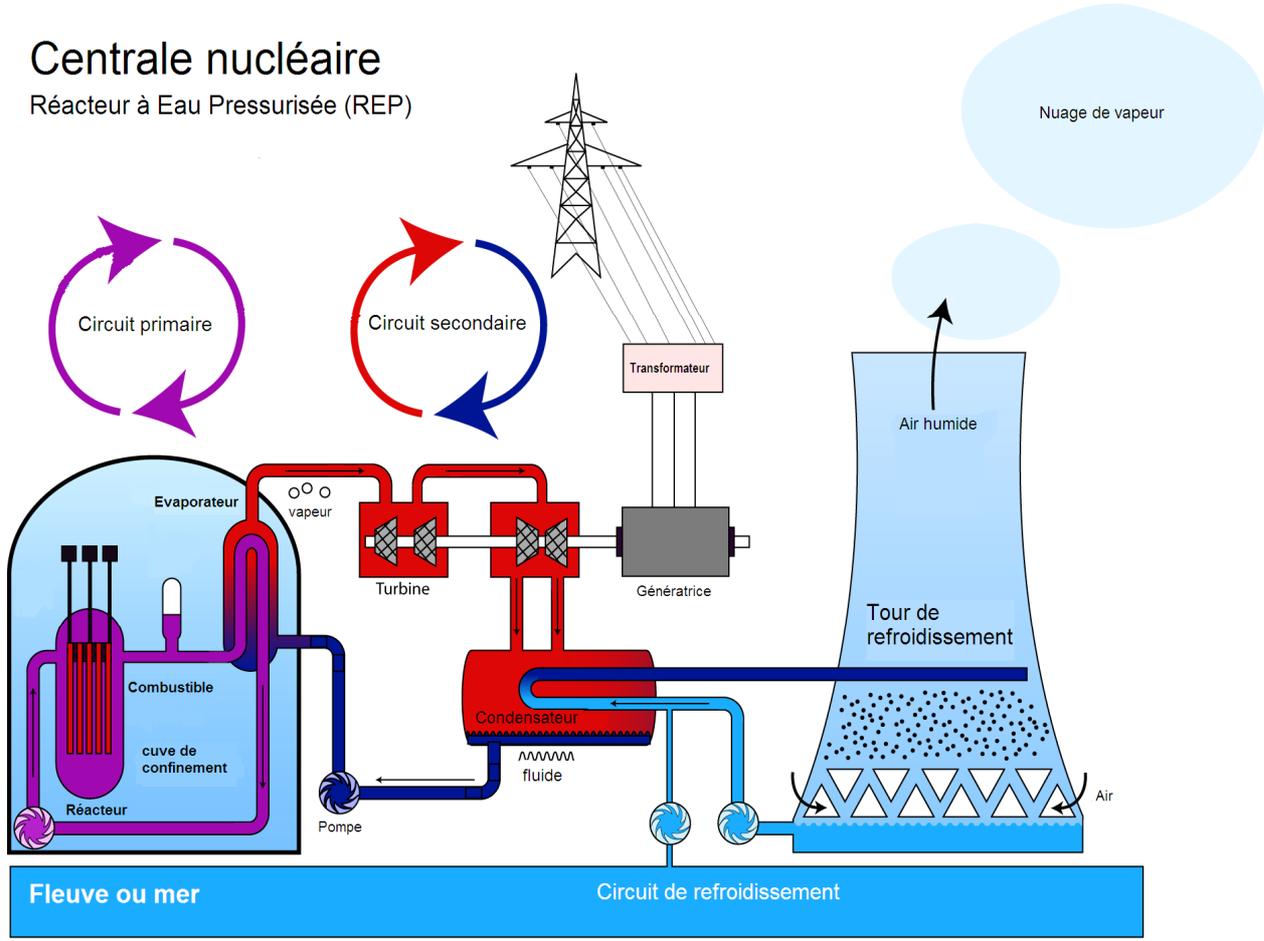


Figure 1 : Réacteur à eau pressurisée (REP)

Le tableau suivant représente les principales caractéristiques de l'eau du milieu primaire.

Tableau 1 : Principales caractéristiques de l'eau du milieu primaire

Température	285 à 340°C
Pression	155 bars
Débit	16500 t.h ⁻¹
Bore (H ₃ BO ₃)	10 à 1200 ppm
Lithium (LiOH)	0,7 à 2,2 ppm
Hydrogène (valeur attendue)	25 à 35 ml.kg ⁻¹
Oxygène (valeur attendue)	< 0,01 ppm
Chlorure (valeur attendue)	< 0,05 ppm
Sulfate (valeur attendue)	< 0,05 ppm
Fluorure (valeur attendue)	< 0,05 ppm
PH (300°C)	≈7

I.3. Le réacteur à eau bouillante (REB)

Les réacteurs à eau bouillante (REB) constituent une des principales filières de réacteurs nucléaires implantés dans le monde. Le cœur du réacteur est composé d'assemblages combustibles refroidis par de l'eau (caloporteur).

Toutefois, contrairement aux réacteurs à eau sous pression (REP), l'eau échauffée lors de son passage dans le cœur se vaporise et la vapeur est envoyée directement à la turbine (pas de circuit intermédiaire comme sur les centrales REP). Le schéma ci-dessous illustre le principe de fonctionnement de ce type de réacteur.

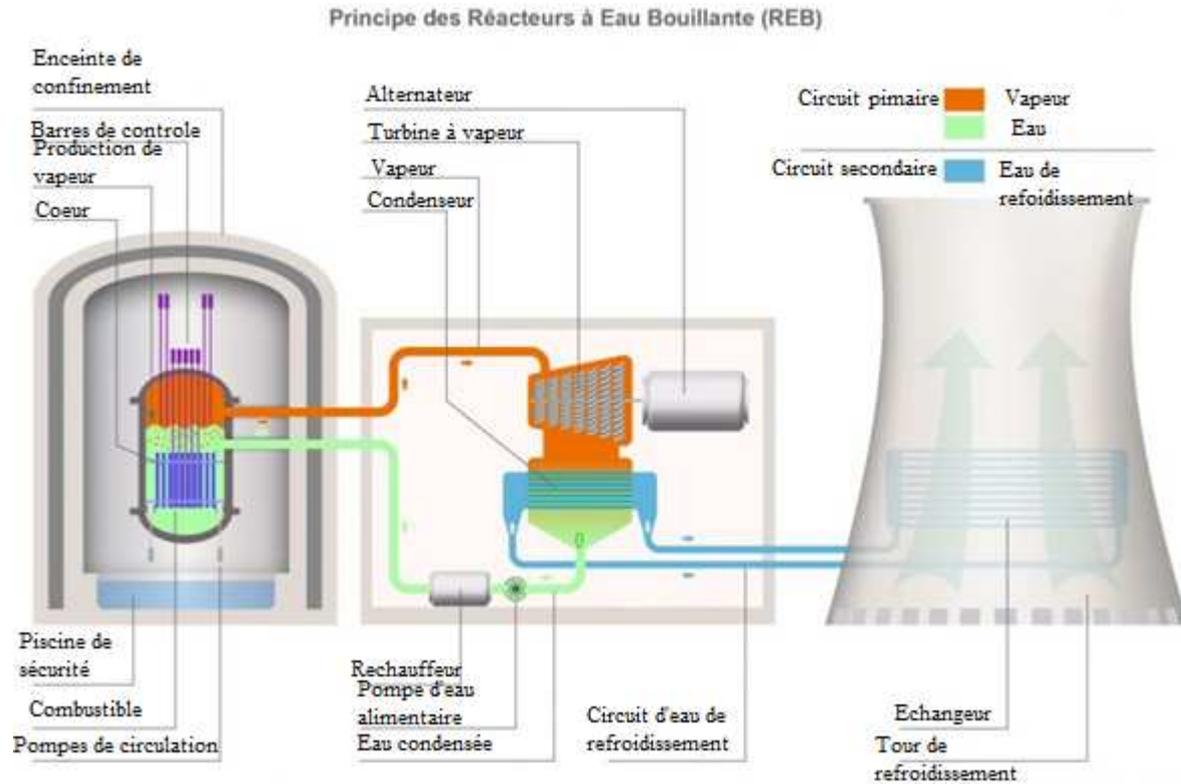


Figure 2 : Le réacteur à eau bouillante (REB)

Comme pour les REP, il existe sur les REB trois barrières de confinement interposées entre les produits de fission radioactifs produits dans le cœur du réacteur et l'environnement :

- le gainage du combustible ;
- l'enveloppe du circuit de refroidissement principal comprenant la cuve, ses prolongements (Enveloppes des mécanismes de commande des barres...) et les canalisations d'eau et de vapeur raccordés à la cuve ;
- l'enceinte de confinement.

I.4. Le zirconium

Le zirconium, élément chimique de numéro atomique 40, présente deux formes allotropiques :

- la phase α , stable à basse température ($T < 863\text{ °C}$, c'est-à-dire dans le domaine de fonctionnement du réacteur) et de structure cristalline hexagonale compacte ($a = 0.323\text{ nm}$ et $c/a = 1.594$ à température ambiante) ;
- la phase β , cubique centrée ($a = 0.361\text{ nm}$), stable à haute température ($T > 863\text{ °C}$) jusqu'à la température de fusion ($T_f = 1855\text{ °C}$). [1]

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

I.5. Métallurgie extractive du zirconium

La métallurgie extractive du zirconium est assez complexe étant donné sa forte réactivité vis à vis des éléments qui l'entourent. La présence naturelle d'hafnium dans le minerai pose également problème en raison de ses propriétés voisines qui rendent difficile la séparation par des procédés classiques.

Le traitement du minerai se fait tout d'abord par chloruration à 1200 °C , puis par réduction des chlorures par le magnésium liquide à 800 °C d'où on tire l'éponge de zirconium. On procède en fin de cycle à une purification de l'éponge sous vide à 950 °C puis aux différentes opérations de mise en œuvre.

Note : Pour les applications nucléaires, il est nécessaire d'avoir un métal exempt d'hafnium, élément présent dans le minerai de zirconium à des teneurs de 2 à 4%. On effectue alors une étape intermédiaire de séparation des deux métaux soit par extraction en milieu organique soit par distillation en bain de sels fondus. [3]

I.6. Caractéristiques du zirconium

Les caractéristiques physiques, thermiques, mécaniques et chimiques sont données dans les tableaux ci-dessous.

I.6.1. Les caractéristiques physiques

Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques physiques du zirconium.

Tableau 2 : caractéristiques physiques [3]

Numéro atomique	40
Masse atomique	91.2
Densité à 20°C	6.5g/cm ³
Point de fusion	1855 °C
Maille cristalline à 20°C	α structure HC
Température de transformation allotropique	865 °C structure β CC
Résistivité électrique à 20°C	44 $\mu\Omega$.cm
Section de capture des neutrons	0.182 barns*

* Contre 102 Barns pour le Hafnium qui lui est naturellement associé.

Son rayon de capture des neutrons (aptitude à absorber les neutrons) très faible fait du zirconium un matériau idéal pour des applications dans l'industrie nucléaire où la transparence du matériau vis à vis de ces particules est prépondérante. On l'utilise notamment dans les éléments constitutifs du cœur des réacteurs : gaines pour pastilles de combustible, tube de circulation de l'eau bouillante,... [3]

I.6.2. Les caractéristiques thermiques

Le tableau 3 regroupe les principales caractéristiques thermiques du zirconium.

Tableau 3 : caractéristiques thermiques [3]

Conductivité thermique	22.1 W/m/K
Coefficient de dilatation linéique	$5.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Chaleur latente d'évaporation	6360 J/g
Chaleur latente de fusion	211 J/g
Capacité thermique	267 J/kg/°C

Parmi ces caractéristiques thermiques, on peut noter un coefficient de dilatation linéaire faible qui limite la distorsion des ensembles notamment lors du soudage. La conductivité thermique particulièrement basse permet également d'avoir une bonne soudabilité opératoire. Retenons également que le zirconium ne présente pas de transition ductile/fragile à basse température. [3]

I.6.3. Les caractéristiques mécaniques

Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques mécaniques du zirconium.

Tableau 4 : caractéristiques mécaniques. [3]

Module d'élasticité à 20°C	98 GPa
Module de compressibilité	90 GPa
Module de cisaillement à 20°C	37 GPa
Coefficient de Poisson à 20°C	0.35
Résistance à la traction	360 MPa
Allongement	15 à 35 %

L'azote et l'oxygène insérés dans la matrice de zirconium ont une influence prépondérante sur les propriétés de ce matériau. On les considère le plus souvent comme de véritables éléments d'alliages puisqu'une teneur de 0.1 % dans le métal augmente respectivement le niveau de résistance de 400 et 130 MPa. Notons également l'influence de l'hydrogène sur les caractéristiques mécaniques. Si la solubilité de cet élément est faible dans le zirconium (< 2 ppm à 100°C) la présence d'hydrures dans le métal fait chuter la résilience et les propriétés de striction.

On peut donc dire que la composition chimique impose la majeure partie des caractéristiques mécaniques du zirconium. Néanmoins, la taille des grains, la texture ou les transformations thermomécaniques améliorent ou modifient dans une certaine mesure les propriétés de départ. Les textures d'écrouissage peuvent notamment induire une anisotropie du matériau. [3]

I.6.4. Les caractéristiques chimiques

Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques chimiques du zirconium.

Tableau 5 : caractéristiques chimiques. [3]

Enthalpie de formation	
des oxydes	-1091 kJ/mol
des nitrures	-343 kJ/mol
des chlorures	-961 kJ/mol
des carbures	-184 kJ/mol
des hydrures	-125 kJ/mol
Potentiels par rapport à l'électrode à hydrogène	
(Zr ⁴⁺ /Zr)	-1.45 V
(ZrO ₂ /Zr)	-1.55 V
Electronégativité	1.33

Les enthalpies de formation des oxydes et des sels de zirconium ainsi que le potentiel redox sont très élevés, il s'agit donc d'un métal très réactif. Néanmoins, au contact de l'air, de l'eau ou tout milieu contenant une faible quantité d'oxygène, le zirconium s'oxyde en zircone ZrO₂. Cette couche protectrice résiste à de nombreux agents chimiques dans une large gamme de pH. L'oxyde à la fois très adhérent et imperméable confère au zirconium et à ses alliages une excellente tenue à la corrosion jusqu'à 350°C. On peut donc dire qu'il se comporte comme un métal "inoxydable" vis à vis d'une grande variété de produits chimiques. Le zirconium résiste très bien à la plupart des acides, des bases, des sels et milieux organiques ainsi qu'aux différentes formes de corrosion. L'attaque du métal n'aura lieu qu'en cas de dégradation localisée du film ou de dissolution de ce dernier dans le milieu.

Pour le zirconium, la corrosion sous contrainte entraîne une dissolution anodique à la pointe de la fissure fortement déformée plastiquement. Le métal reste néanmoins peu sensible à ce type de détérioration.

Le zirconium résiste également très bien à la corrosion caverneuse en raison de sa résistance aux milieux acides réducteurs qui peuvent se former dans les environnements confinés.

Le fretting corrosion est la conséquence du frottement sur une pièce antagoniste sous de petits débattements. Dans ce type de sollicitations, le zirconium se comporte sensiblement moins bien que les aciers inoxydables. Ceci est lié à la sensibilité du métal vis à vis des rayures qui endommagent la couche d'oxyde protectrice. [3]

I.7. Les alliages de zirconium

I.7.1. Généralités

Les alliages de zirconium peuvent globalement se grouper en deux familles : ceux qui contiennent du niobium (ASTM 705 et 706) et ceux qui contiennent de l'étain (Zircaloy 2 et 4 ou ASTM 704). Les compositions varient légèrement suivant le domaine d'utilisation :

- Les nuances utilisées dans l'industrie chimique contiennent au maximum 4.5 % d'hafnium. Les caractéristiques de résistance à la corrosion de cet élément étant très similaires à celle du zirconium, il n'est pas nécessaire de les séparer.
- Les nuances nucléaires (Zircaloy) possèdent approximativement les mêmes éléments d'alliage que les nuances chimiques à la différence près qu'elles ne contiennent pas d'hafnium dont le rayon de capture des neutrons est trop important pour des utilisations dans le cœur du réacteur. On élimine pour les mêmes raisons les impuretés comme le bore, le titane ou le cobalt. [3]

Le tableau 6 donne la composition des différentes nuances d'alliages nucléaires ou chimiques.

Tableau 6 : composition en masse (hors hafnium) des différents alliages de zirconium [3]

	% Sn	% Fe	% Nb	% Cr	% Ni	% O
Zircaloy 2 (ASTM 704)	1.45	0.14	-	0.1	0.05	0.18 max
Zircaloy 4 (ASTM 704)	1.45	0.21	-	0.1	-	0.18 max
Alliage Zr - 2.5 % Nb (ASTM 705)	-	-	2.5	-	0.1 max	0.18 max
Alliage Zr - 2.5 % Nb (ASTM 706)	-	-	2.5	-	0.1 max	0.16 max

Tout comme le métal de base, les caractéristiques des alliages de zirconium sont assez faibles en l'absence d'oxygène ($R_m = 360$ MPa, $R_{0.2} = 150$ MPa pour $O_2 < 100$ ppm). La résistance mécanique des différentes nuances dépendra donc avant tout de leur teneur en oxygène. L'ajout d'éléments métalliques (Nb, Ni, Fe, Sn, Cr,...) permet dans, une moindre mesure, d'améliorer les propriétés du matériau par formation de précipités intermétalliques ou par solutions solides. [3]

I.7.2. Les Zircaloy (ASTM 704)

- Le Zircaloy 2 : cet alliage est principalement utilisé dans le domaine nucléaire.
- Le Zircaloy 4 : seule différence avec le Zircaloy 2, l'absence de nickel dans cet alliage et la teneur en fer légèrement supérieure. Les 1100 ppm d'oxygène permettent d'avoir des caractéristiques mécaniques supérieures au zirconium non allié mais la résistance au fluage reste limitée même pour des températures proches de l'ambiante. Cet alliage possède à haute température une meilleure résistance à la corrosion que le métal de base. [3]

I.7.3. Rôle des éléments d'alliage

- l'étain : cet élément contribue, en premier lieu, à l'amélioration de la résistance à la corrosion du Zircaloy 4 en atténuant l'effet néfaste de l'azote. De plus, son ajout semble également améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage, en augmentant la limite d'élasticité du zirconium et en stabilisant les amas d'oxygène qui contribuent à augmenter la résistance au fluage thermique. Différentes études en laboratoire ont montré que la concentration optimale en Sn pour une bonne tenue à la corrosion est de 0,5 % massique. Cependant, cette faible teneur en Sn semble affecter la tenue au fluage du matériau. C'est pourquoi, pour le Zircaloy 4, la limite basse en Sn a été fixée vers 1,3 % massique, un compromis entre la résistance à la corrosion et une bonne tenue mécanique.
- le fer et le chrome : ces éléments ont une faible limite de solubilité dans la phase α (0,03% atomique pour le Fe à 800°C) et sont présents sous forme de précipités intermétalliques du type $Zr(Fe,Cr)_2$ (appelés « phases de Laves ») dans le Zircaloy 4. La distribution spatiale et en taille des précipités sera fonction des traitements thermomécaniques subis par le matériau lors de son élaboration. Ces éléments ont été ajoutés afin d'améliorer la tenue à la corrosion du Zircaloy 4. [4]
- Oxygène: élément alélogène très soluble en phase α , l'oxygène améliore sensiblement les caractéristiques mécaniques à froid. Plus précisément, il s'agit d'un effet de durcissement par solution solide interstitielle, qui s'atténue avec la température. [5]

Les domaines de phases du Zircaloy 4 sont résumés sur la figure 3.

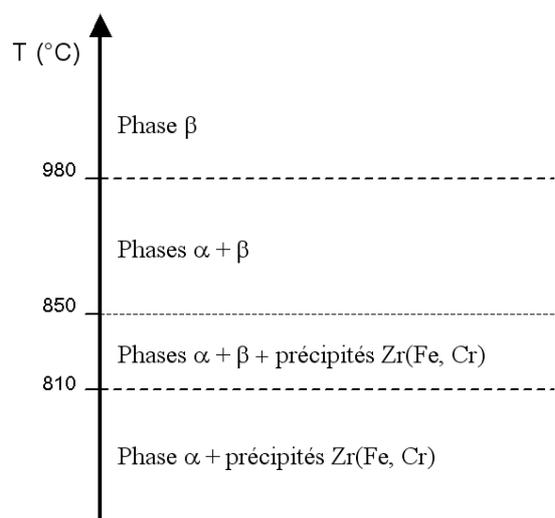


Figure 3 : Les domaines de phases du Zircaloy 4 [5]

La figure suivante représente le diagramme ternaire des alliages de type Zr-Sn-Fe.

I.7.4. Diagramme ternaire des alliages de type Zr-Sn-Fe

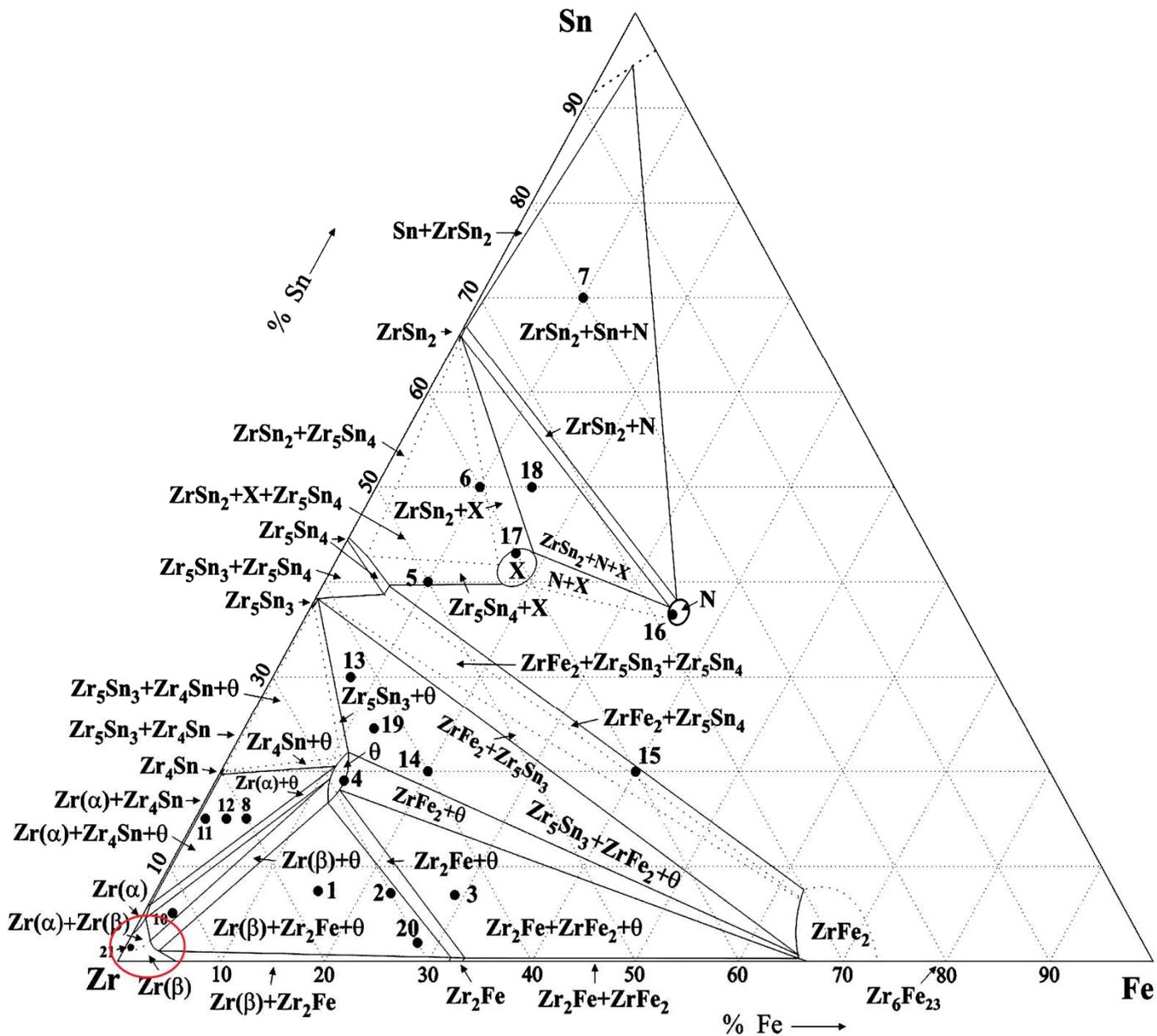


Figure 4 : Diagramme ternaire des alliages de type Zr-Sn-Fe. [6]

I.7.5. Cristallographie des alliages de zirconium

Le zirconium pur présente deux formes allotropiques stables en fonction de la température. Jusqu'à 865°C, la matrice de zirconium cristallise sous la phase hexagonale compacte dont les paramètres de maille sont $a = 0,323$ nm et $c = 0,515$ nm et le ratio $c/a = 1,593$. Au-delà de cette température et jusqu'à sa température de fusion de 1855°C, la phase stable du zirconium est β -Zr, de structure cubique centrée et de paramètre de maille $a = 0,3545$ nm. La figure 5 présente la maille cristallographique de la phase α -Zr ainsi que les sites octaédriques et tétraédriques dans lesquels peuvent se loger des éléments interstitiels. [7]

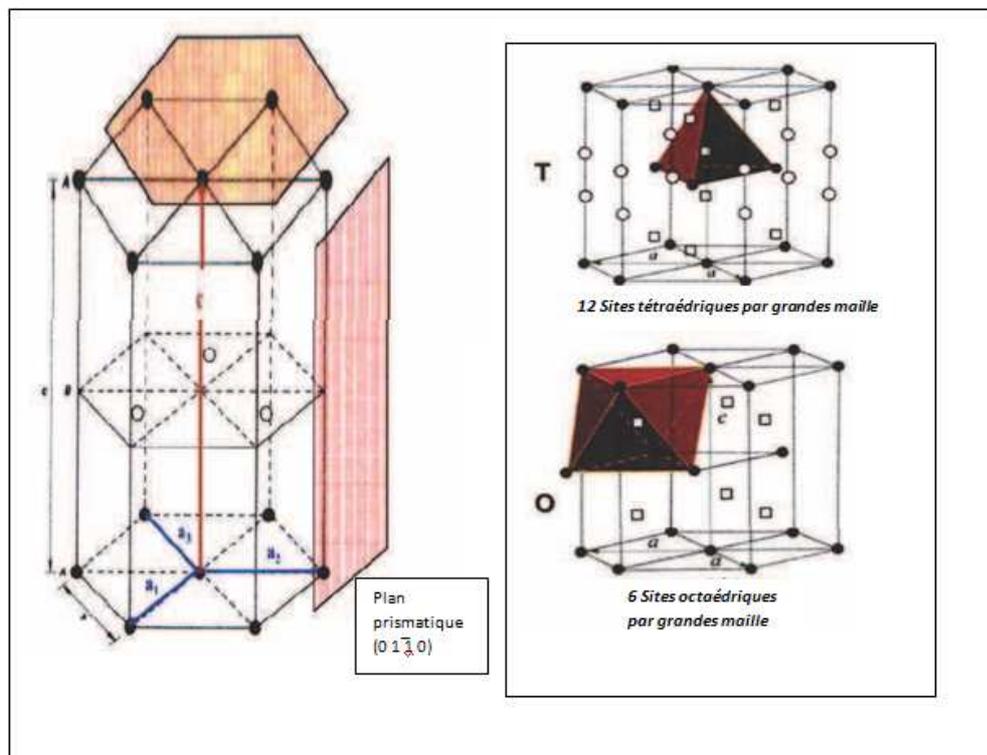


Figure 5 : Représentation schématique (a) de la maille hcp de α -Zr et (b) des sites interstitiels disponibles [7]

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

La phase α (figure 6) de structure hexagonale compacte (HC) stable à température ambiante ;

La phase β (figure 7) de structure cubique centrée stable à partir de 865°C. Les caractéristiques cristallographiques de ces deux phases sont décrites dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres de maille des deux structures cristallines du zirconium. [2]

Phase	Paramètres de la maille élémentaire
α -Zr (HC)	$a = 323,2 \text{ pm à } 25 \text{ °C}$ $c = 514,7 \text{ pm à } 25 \text{ °C}$ $c/a = 1,593$
β -Zr (CC)	$a = 354 \text{ pm à } 870 \text{ °C}$

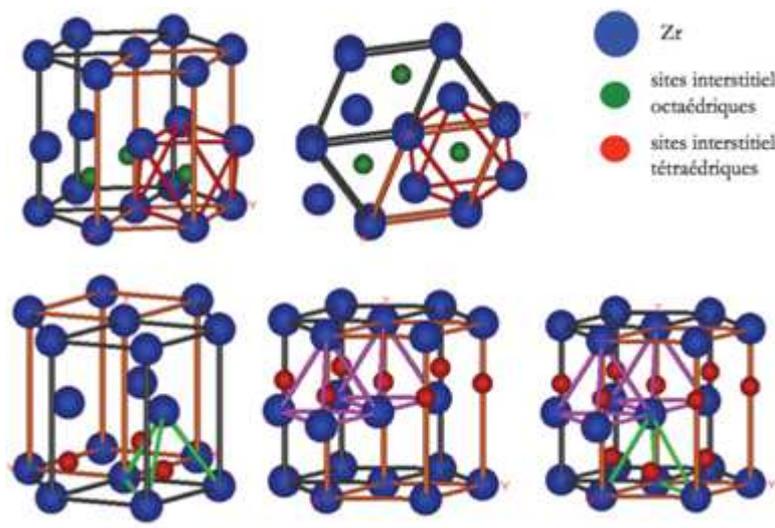


Figure 6 : Représentations du réseau hexagonal compact, phase α -Zr [2]

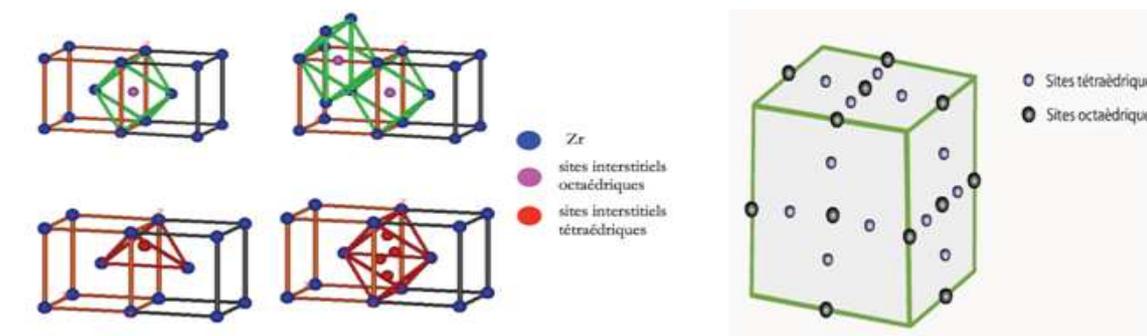


Figure 7 : Représentations du réseau cubique centré, phase β -Zr [2]

I.8. Conclusion

Le zirconium est un métal encore jeune dont les technologies de production ont atteint aujourd’hui un niveau compatible avec les besoins industriels modernes. Pourtant, il souffre encore d’une image de matériau haut de gamme difficile à mettre en oeuvre et à assembler. Même s’il est vrai

que le zirconium ne se travaille pas comme les aciers inoxydables, il présente des caractéristiques remarquables. Dans le domaine de la résistance à la corrosion, il peut notamment présenter un rapport performances/prix très intéressant en minimisant l'entretien des installations ainsi qu'en améliorant de façon notable les rendements et la qualité des produits.

Chapitre II La corrosion dans les réacteurs à eau sous pression

II.1. Introduction

La bonne tenue des matériaux métalliques dans les réacteurs à eau sous pression (REP) est un des facteurs clés pour garantir un niveau de sûreté élevé, tout en maintenant un coût d'exploitation compétitif. La sûreté exige de pouvoir assurer l'intégrité des matériaux de structure tout au long de la vie du réacteur en limitant les altérations et les conséquences du vieillissement sous l'effet de la température, du rayonnement et de l'environnement chimique. Elle est, en effet, fondée sur le principe d'une triple barrière autour du combustible nucléaire : la gaine, la paroi du circuit primaire et l'enceinte de confinement. L'exploitation dépend aussi directement de la bonne tenue des matériaux, en permettant un taux de disponibilité maximal et une diminution des coûts de maintenance associés aux contrôles en service et aux interventions destinées à réparer d'éventuels dommages.

Il est classique de séparer les phénomènes de corrosion en deux groupes : la corrosion généralisée et la corrosion localisée :

Dans les réacteurs à eau sous pression, la corrosion généralisée est rencontrée sur le gainage des éléments combustibles. [8]

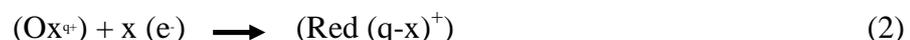
II.2. Les mécanismes de la corrosion uniforme

Selon la norme internationale ISO 8044, la corrosion uniforme des matériaux métalliques est définie comme une « *corrosion généralisée progressant approximativement à la même vitesse sur l'ensemble de la surface* »

En milieu aqueux, comme dans les réacteurs à eau, la corrosion des matériaux métalliques est de nature électrochimique : elle se traduit par l'existence d'au moins une réaction anodique qui est l'oxydation du métal :



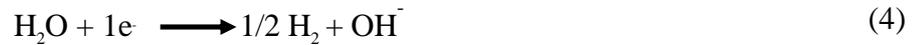
Cette réaction anodique est nécessairement couplée à au moins une réaction de réduction ou réaction cathodique, du type :



Cette réaction cathodique correspond à la réduction de l'oxygène dissous lorsqu'il est présent :



Ou, en milieu désoxygéné, à la réduction de l'eau elle-même, selon la réaction :



La corrosion aqueuse se caractérise par ces réactions électrochimiques élémentaires qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion uniforme se traduit par une diminution d'épaisseur du métal avec le temps (ou une perte de masse par unité de surface et de temps), si les produits de corrosion sont solubles, ou par la formation d'une couche uniforme de produits de corrosion, s'ils ne sont pas solubles. Au niveau des mécanismes, il est ainsi habituel de distinguer deux types de corrosion uniforme : la corrosion à l'état actif et la corrosion à l'état passif. [8]

La corrosion à l'état actif est caractérisée par un transfert des ions métalliques depuis le métal ou l'alliage vers le milieu agressif adjacent, transfert qui peut mettre en jeu plusieurs étapes. Ainsi, les processus mis en jeu lors de la corrosion à l'état actif sont toujours de deux ordres, les processus de transfert de charge et les processus de transport de matière. Afin de modéliser la vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu, il est nécessaire de déterminer lequel des processus mis en jeu dans le mécanisme de corrosion est l'étape cinétiquement limitante. Une représentation schématique de la corrosion à l'état actif est visible sur la figure suivante :

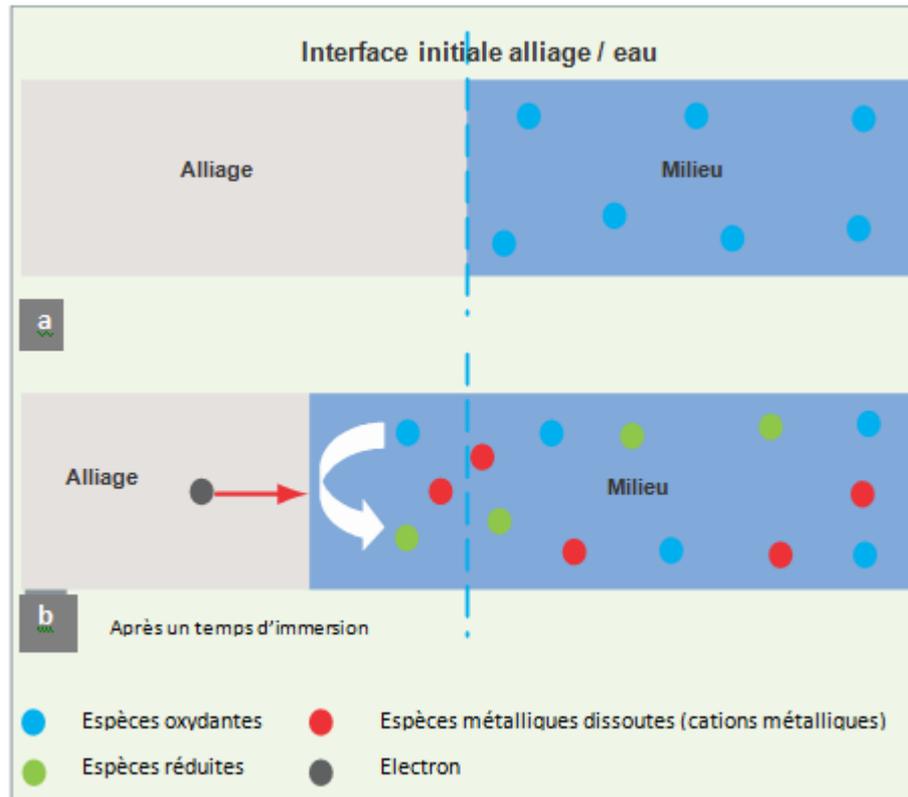


Figure 8 : Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état actif en milieu aqueux : a) l'interface initiale matériau métallique / eau,

b) et la régression de cette interface après un certain temps d'immersion.

La corrosion à l'état passif est caractérisée par la présence d'une couche fine, adhérente et protectrice formée à la surface d'un métal par réaction entre le métal et le milieu environnant ; c'est la couche passive ou de passivation. Ce mode de corrosion induit donc, soit la croissance d'un film passif à l'interface métal / oxyde, soit le transfert de cations métalliques à travers le film vers le milieu agressif, soit le couplage des deux phénomènes. On retrouve, comme dans le cas de la corrosion uniforme à l'état actif, des processus de transfert de charge et de transport de matière. [8]

Le processus de transfert de charge intervient toujours à l'interface couche passive / milieu agressif ; il permet le passage des électrons libérés lors de l'oxydation du métal vers l'espèce oxydante responsable de la corrosion dans le milieu agressif. L'électron est produit à l'interface matériau métallique / couche passive lors de l'oxydation. Il réduit l'oxydant soit à cette interface interne, si cet oxydant peut diffuser à l'intérieur de la couche de produits de corrosion, soit à l'interface externe film passif / milieu agressif après avoir diffusé à travers la

couche d'oxydes. Les processus de transport de matière décrivent le déplacement des cations métalliques et des espèces réduites produits par la réaction de corrosion depuis l'interface matériau métallique / couche passive jusque dans le volume du milieu agressif. Ils peuvent mettre en jeu plusieurs étapes, telles que la diffusion des cations métalliques et des espèces réduites au sein du milieu agressif, des étapes de sorption / désorption de ces mêmes espèces à la surface de la couche d'oxyde, pouvant s'accompagner de phénomènes de complexation, ainsi que la diffusion des espèces métalliques ou oxydantes au sein de la couche passive. [8]

Il convient d'ajouter aux phénomènes indiqués ci-dessus les processus de croissance de la couche d'oxydes.

Le mécanisme de la corrosion à l'état passif est la somme de ces différents processus, et estimer la vitesse de corrosion nécessite de savoir lequel de ces processus est cinétiquement limitant. Une représentation schématique de la corrosion à l'état passif est présentée sur la figure ci-dessous :

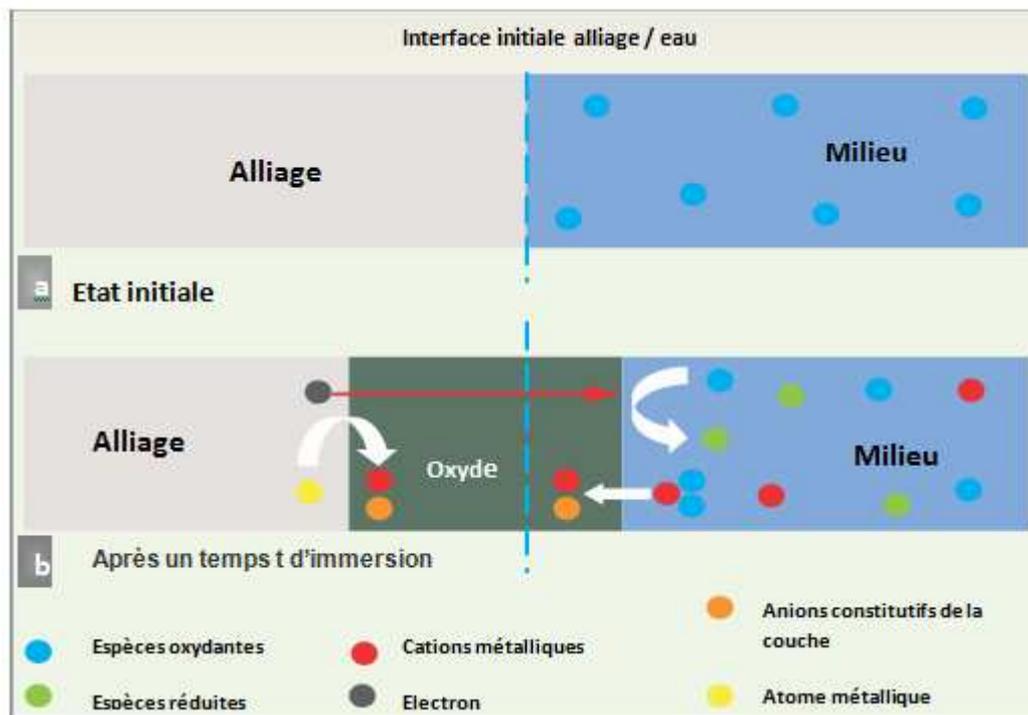


Figure 9 : Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état passif en milieu aqueux [8] :

a) l'interface initiale matériau métallique / eau,

b) et la formation de la couche passive après un certain temps d'immersion.

Deux cas sont considérés, en fonction de la température du milieu corrosif :

La passivation à basse température pour laquelle les phénomènes de diffusion au sein du film passif sont lents ; les films formés sont minces, et l'effet du gradient de potentiel électrique est prépondérant.

Dans le cas de la passivation à haute température, en revanche, la diffusion étant thermiquement activée, les films formés sont plus épais, et l'effet du gradient de potentiel électrique est négligeable ; c'est le gradient de potentiel chimique qui est la force motrice du déplacement des espèces.

la passivation des alliages de zirconium constitutifs des gaines de combustible ne conduit pas au relâchement d'espèces métalliques (la solubilité de la zircone étant négligeable) et produit des couches passives relativement épaisses (plusieurs microns). Dans ces couches, le mécanisme de corrosion mis en jeu est plutôt du type « passivation à haute température ». [8]

II.3. La corrosion uniforme des gaines de combustibles

Le matériau de gainage des crayons de combustible utilisés dans les réacteurs à eau sous pression (REP) est un alliage de zirconium (Zr), qui s'oxyde au contact de l'eau primaire (155 bar, 300-330 °C). Par ses conséquences sur la tenue mécanique des gaines, la thermique des crayons de combustible et la contamination du circuit primaire, la corrosion des alliages de Zr est un facteur qui limite le temps de séjour des assemblages en réacteur. Typiquement, l'épaisseur d'oxyde maximale admissible est d'une centaine de micro- mètres. [8]

II.4. Influence des facteurs métallurgiques

Parmi les différents facteurs métallurgiques affectant la cinétique d'oxydation des alliages de Zr de type Zircaloy 4, les précipités $Zr(Fe, Cr)_2$ et l'étain jouent un rôle déterminant sur la corrosion uniforme des alliages de Zr (bénéfique pour les précipités et néfaste pour l'étain, dans les conditions d'oxydation REP standard).

Leur incorporation dans la couche d'oxyde a été étudiée par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie Mössbauer. Il a été ainsi montré que les précipités $Zr(Fe, Cr)_2$ subissaient une oxydation différée dans la couche d'oxyde, laquelle était accompagnée d'une remise en solution progressive de Fe dans la zircone (fig. 10a). Quant à l'étain dans la

zircon, il se présente sous des formes chimiques différentes : SnO , Sn^{2+} , Sn^{4+} , essentiellement sous la forme de nanoparticules de $\beta\text{-Sn}$, SnO_2 et $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (fig. 10b).[8]

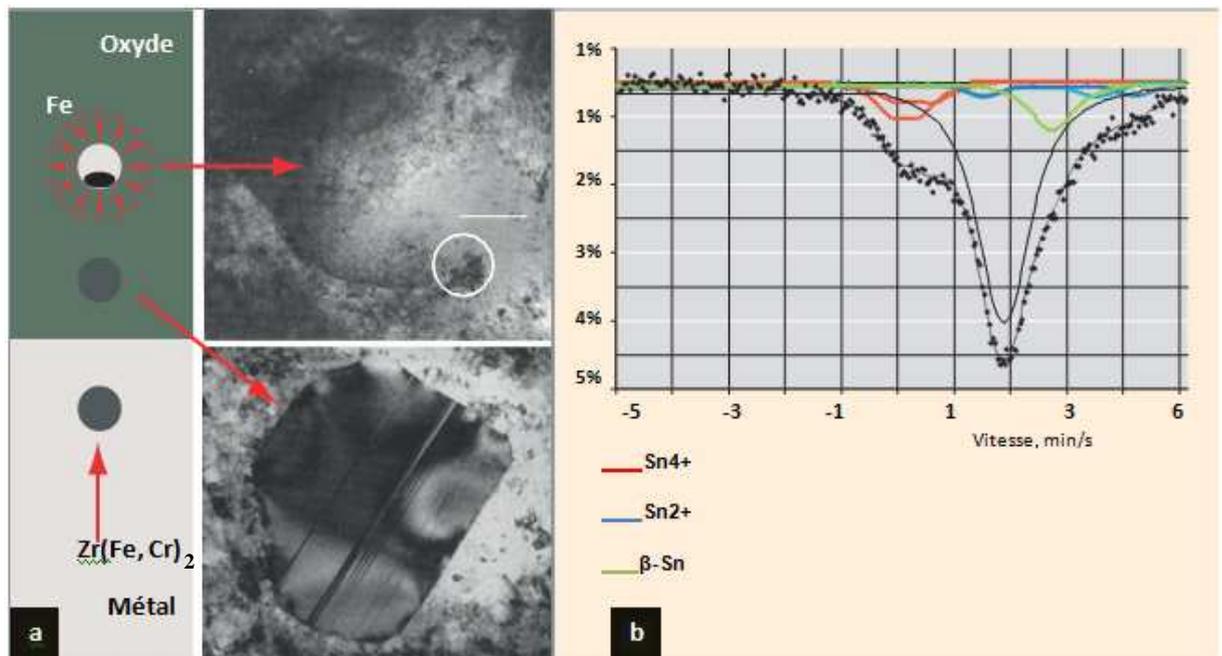


Figure 10 : Précipités de $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ (a) et d'étain (b) dans une couche d'oxyde formée en autoclave sur un alliage de type Zircaloy 4 [8]

(Examens réalisés respectivement en microscopie électronique en transmission et par spectroscopie Mössbauer, en mode de transmission à 77 K).

Ces résultats ont permis d'avancer plusieurs hypothèses pour expliquer le rôle de ces éléments : modification des propriétés électriques et mécaniques de la zircon, modification des cristallites d'oxyde (taille, nature cristallographique), voire protection anodique de la matrice (déplacement du potentiel de corrosion de la matrice vers la zone de passivité). [8]

II.5. Effet de la température

L'augmentation de la température de l'eau du circuit primaire du réacteur accélère fortement la cinétique d'oxydation (fig. 11). L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation est proche de 137 kJ/Mol : une augmentation de 20 °C conduit à quasiment doubler la vitesse d'oxydation. [8]

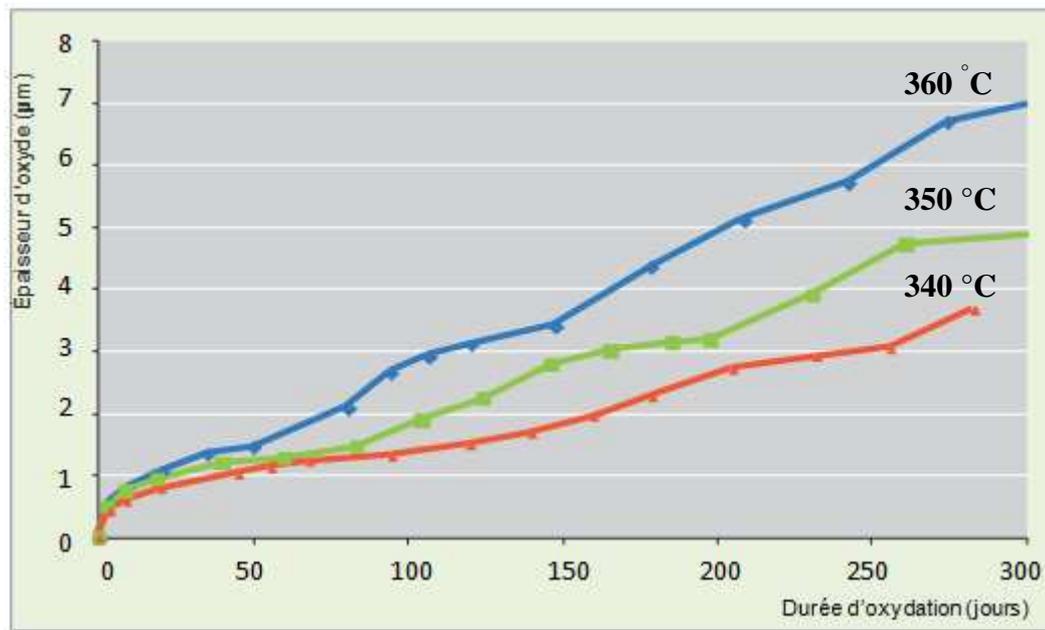


Figure 11 : Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy 4. [8]

Résultats issus d'essais d'oxydation réalisés en autoclave, dans un environnement chimique simulant celui rencontré dans les réacteurs à eau sous pression.

II.6. Effet du flux de chaleur

La cinétique d'oxydation dépend de la température de l'interface métal-oxyde T_i . En présence d'un flux thermique, T_i est égale à la température de paroi (température eau-oxyde de zirconium) à laquelle s'ajoute un incrément de température consécutif à la croissance de la couche de zircone, cette dernière jouant un rôle de barrière thermique (fig. 12).

Ainsi, lorsque l'épaisseur d'oxyde croît, le flux thermique accélère la cinétique d'oxydation en augmentant la température de l'interface métal / oxyde. Dans un REP, en raison de flux de chaleur élevés (50-60 W/cm² voire ponctuellement au-delà), l'augmentation de la température à travers la couche d'oxyde est significative. Par conséquent, dans le cas d'un flux thermique de 55 W/cm² et pour une conductivité thermique de la couche d'oxyde égale à 0,022 W.cm⁻¹.K⁻¹ (cas du Zircaloy 4). [8]

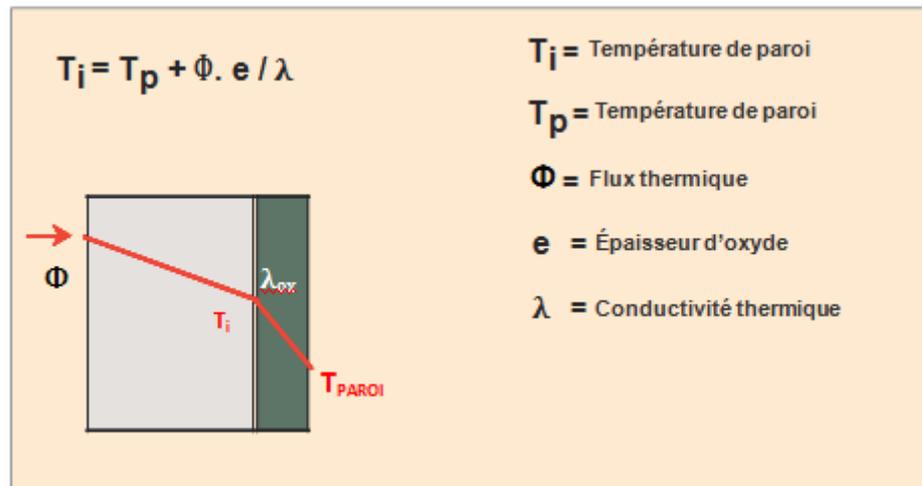


Figure 12 : Prise en compte de l'oxyde de zirconium comme barrière thermique. [8]

II.7. La zircone

En réagissant avec de l'oxygène, le zirconium s'oxyde selon l'équation :

$Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$, pour former de la zircone ZrO_2 (dioxyde de zirconium) qui existe sous trois phases cristallographiques en fonction de la température sous 1 atm (figure 12) :

- pour $T < 1205 \text{ }^\circ\text{C}$, la zircone est sous forme monoclinique,
- pour $1205 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1525 \text{ }^\circ\text{C}$, la zircone est sous forme tétragonale (appelée aussi quadratique),
- pour $T > 1525 \text{ }^\circ\text{C}$, la zircone est sous forme cubique. [9]

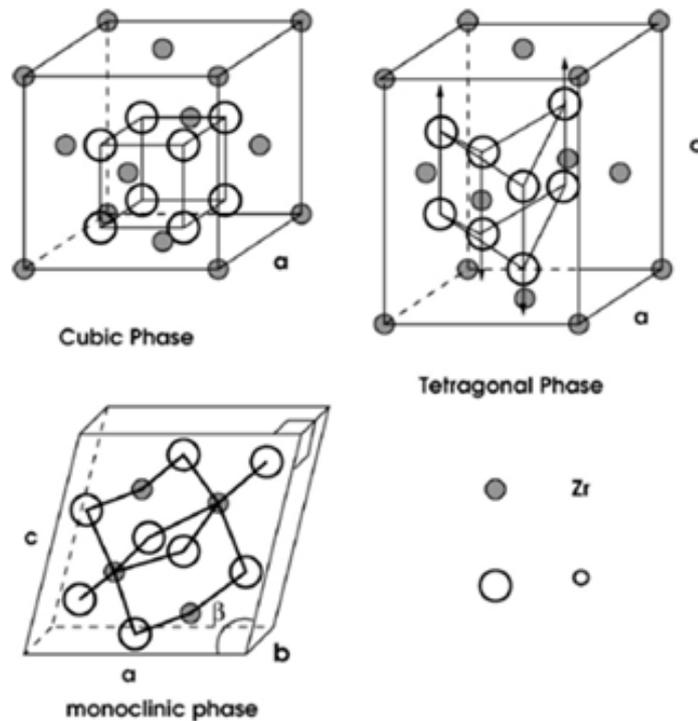


Figure 13 : Illustrations des mailles cristallines de la zirconite. [9]

II.8. Conclusion

Les alliages passivables, comme les alliages de zirconium, sont largement utilisés dans le circuit primaire des REP, en raison de leur bonne tenue à la corrosion uniforme. Ce comportement est lié à la formation d'une couche d'oxyde, dite « couche passive », qui forme un film continu et protecteur. Ce phénomène, en condition primaire de type REP, dépend autant de la nature et de la métallurgie de l'alliage que de la physico-chimie du milieu. Cette dépendance influe à la fois sur les cinétiques de corrosion et sur la nature des couches d'oxydes (composition et morphologie).

Chapitre III Partie expérimentale

III.1. Introduction

Le travail expérimental qui va suivre consiste en l'élaboration d'échantillons qui vont être soumis à des essais pour la caractérisation physique et chimique.

La caractérisation est faite par :

- Des essais de microdureté, ainsi qu'une caractérisation microstructurale par microscopie optique et électronique pour la partie physique.
- Une analyse électrochimique (potentiométrie) pour la partie chimique.

III.2. Elaboration et préparation des échantillons pour la métallographie

III.2.1. Four à arc

Le four à arc est un outil de fusion destiné à fondre un métal primaire qui est, en général, de la ferraille, mais qui peut être de la fonte (solide ou liquide) ou encore des minerais pré réduits.

C'est au début du XX^e siècle que sont apparus les premiers fours à arc industriels.

Depuis cette époque, bien que reposant sur les mêmes principes de base, les fours à arc ont connu un développement important aussi bien du point de vue technologique que du point de vue capacité de production. En effet, la capacité des fours modernes avoisine les 200 t.

III.2.1.1. Principe du four à arc

Le four à arc se compose d'une cuve garnie de réfractaires et l'énergie nécessaire est fournie par des arcs électriques jaillissant entre des électrodes en graphite et la charge.

Les principaux éléments constitutifs du four électrique sont :

- l'alimentation électrique ;
- l'enceinte du four proprement dite capable de contenir d'abord des ferrailles à fondre, de densité relativement faible (donc nécessité d'un grand volume disponible), puis de l'acier liquide porté à des températures de 1 600 à 1 700 °C .

- les installations annexes, telles que le système d'aspiration et traitement des fumées et le système d'additions.

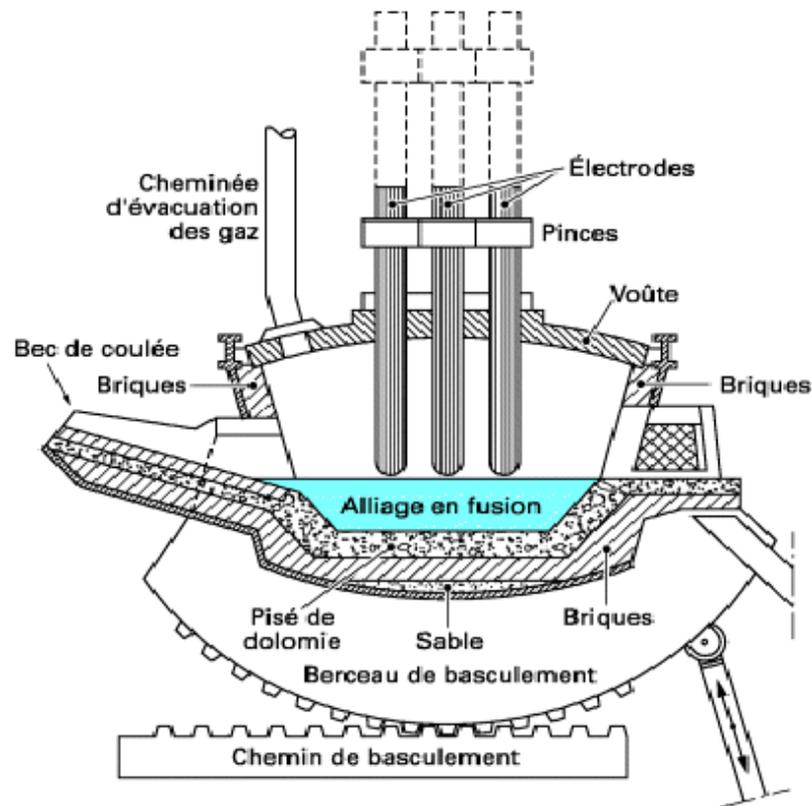


Figure 14 : schéma descriptif du four à arc

III.2.1.2. Four à arc utilisé

Le four utilisé est un four spécialement conçu à l'échelle du laboratoire pour l'élaboration d'échantillons de quelques grammes. Il est de marque CETORR ASSCAITES.INC (figure 15)



Figure 15 : Four à arc utilisé

III.2.1.3. Composants du four

- a) Générateur de courant électrique de marque MILLER : il permet de générer des tensions allant de 220 à 440V et d'un courant électrique de 15 à 385A ;
- b) Refroidisseur : pour le refroidissement de l'eau qui circule dans les parties constituantes du four en l'occurrence ; le creuset en cuivre, l'électrode en tungstène, le hublot et les joins toriques ;
- c) Pompe à vide : pour assurer le vide au niveau de l'enceinte du four. Elle permet la réalisation des purges de l'argon lors de la fusion ;
- d) Système d'injection de gaz : constitué d'une bouteille de gaz (Argon ou Hélium), d'un manomètre pour le contrôle du débit de gaz injecté et d'une tuyauterie qui relie l'entrée et sortie du gaz au niveau de l'enceinte du four ;
- e) Pédale : pour l'amorçage du courant électrique.

Le tableau 8 nous donne les différentes compositions chimiques des échantillons obtenus.

Tableau 8 : Composition chimique des alliages Zr-Fe-Sn élaborés

Alliage	Poids en %			Masse en g		
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe
E1	98.4	1.5	0.10	14.76	0.225	0.015
E2	98	1.5	0.25	14.73	0.225	0.03
E3	98	1.5	0.50	14.70	0.225	0.075
E4	98.2	1.7	0.10	14.73	0.255	0.15
E5	98.05	1.7	0.25	14.707	0.255	0.037
E6	97.8	1.7	0.50	14.67	0.255	0.075

La figure ci-dessous représente les différentes phases des échantillons élaborés

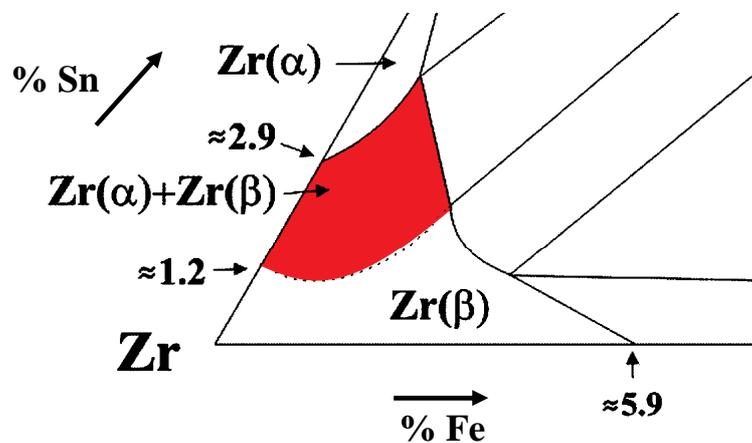


Figure 16 : représentation des phases des échantillons élaborés

III.2.2. Le découpage des échantillons

Après l'élaboration des échantillons sous forme de boutons, on procède à leur découpage à l'aide d'une micro tronçonneuse de marque MECATOME, le découpage se fait avec lubrifiant pour conserver la microstructure intacte.



Figure 17 : Micro tronçonneuse utilisée de marque MECATOME

III.2.3. L'enrobage des échantillons

Après avoir obtenu des échantillons avec des dimensions souhaitées, nous avons effectué l'opération d'enrobage avec une résine synthétique non conductrice. L'opération consiste à mélanger deux parts de la résine acrylique en poudre avec une part liquide de la même résine, puis verser le mélange dans les moules en plastique contenant les échantillons et laisser durcir.



Figure 18 : Résine utilisée pour l'enrobage



Figure 19 : Echantillons enrobés

III.2.4. Le polissage des échantillons

Une fois les échantillons enrobés, on leur fait subir un pré polissage mécanique avec du papier abrasif à différentes granulométries (180 à 1200). Suivi d'un polissage de finition par l'alumine. Le polissage se fait sous lubrification d'eau pour éviter l'échauffement de l'échantillon.



Figure 20 : Polisseuse utilisée de marque MECAPOL

III.2.5. Le décapage chimique

L'attaque chimique est effectuée avec une solution chimique composée de :

- 47 % HNO_3
- 03 % HF
- 45 % H_2O_2

L'attaque est réalisée à température ambiante pendant une durée de 30 s, l'échantillon est ensuite rincé dans un courant d'eau puis séché par un jet d'air sous pression.

III.3. Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation, on a utilisé les techniques suivantes :

- Caractérisation physique : microscope optique, microscope électronique à balayage, essai de microdureté.
- Caractérisation chimique : essai de corrosion (potentiométrie).

III.3.1. Microscope optique

Le microscope optique est essentiellement constitué de deux composants optiques : l'objectif et l'oculaire (figure 21). Cet ensemble solidaire d'un tube est pointé sur l'objet ou préparation posé sur une table ou platine dotée d'organes permettant le positionnement de l'objet dans son plan, généralement par deux mouvements de translation et/ou un mouvement de rotation. La mise au point est assurée par deux dispositifs de translation parallèle à l'axe optique : les mouvements rapide et lent.

La liaison de ces divers éléments, ainsi que leur stabilité, sont assurées par une monture mécanique, le statif, pour lequel on peut souvent distinguer un pied et une potence. L'éclairage de l'objet est assuré par un ensemble condenseur et source, celle-ci étant le plus souvent solidaire du statif (et logée dans son pied). Cet éclairage peut prendre différentes formes suivant le type d'observation que nécessite l'objet.

Mais un instrument ne serait pas complet sans un récepteur destiné à recueillir l'information, c'est-à-dire à saisir l'image qu'il fournit. Le microscope optique étant susceptible de fournir des images à l'aide de lumière visible ou proche infrarouge et ultraviolet (pour des longueurs d'onde comprises entre 0,22 et 1,7 μm), l'œil de l'observateur ne pourra pas toujours constituer le récepteur direct et il lui faudra faire appel à des intermédiaires tels l'émulsion photographique, l'écran fluorescent, le convertisseur d'image électronique, moyens justifiant la présence éventuelle de plusieurs « sorties image », permettant par ailleurs la conservation, la diffusion, l'observation collective de l'image.

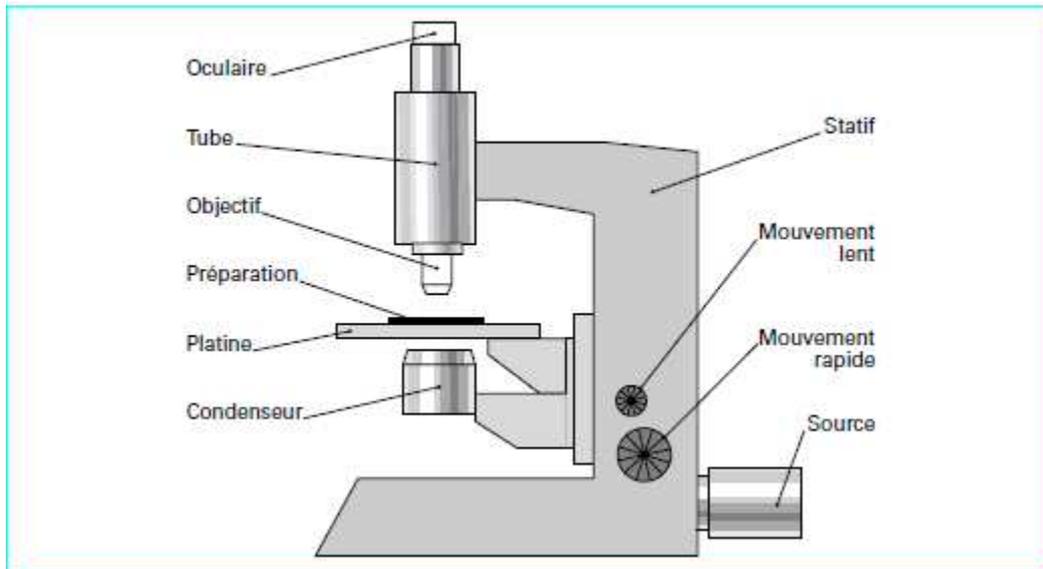


Figure 21 : schéma descriptif d'un microscope optique

L'analyse microscopique des échantillons est effectuée à l'aide d'un microscope optique de marque ZEISS qui permet un grossissement maximum de 1000.



Figure 22 : Microscope optique utilisé de marque ZEISS

III.3.2. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

La MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

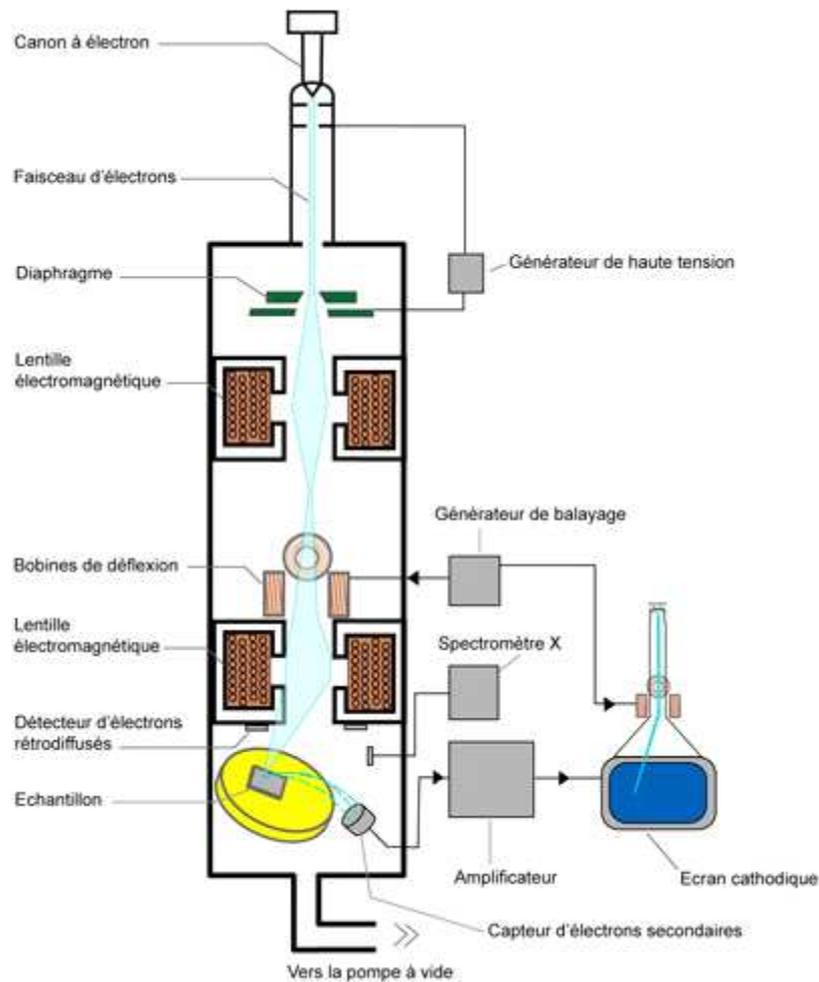


Figure 23 : schéma descriptif du microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage se compose principalement de :

- Un canon à électrons qui envoie un faisceau d'électrons (source d'électrons primaire) ;
- Une lentille magnétique qui focalise les électrons de manière à obtenir un faisceau très fin et focalisé ;
- Des bobines de balayage permettant de balayer la surface de l'échantillon à observer avec le faisceau d'électrons ;
- Une pompe à vide permettant de faire le vide dans l'enceinte où se trouve l'échantillon. En effet, pour obtenir une mesure précise, il est important de faire le vide dans l'enceinte (environ 10^{-3} Pascal) ;
- Un détecteur permettant de détecter les électrons secondaires. Un détecteur d'Everhart Thornley est généralement utilisé. Les électrons secondaires sont « captés » grâce à un

champ électrique positif d'environ 500 Volts de manière à diriger les électrons vers un scintillateur

La figure ci-dessous représente le microscope électronique à balayage utilisé.



Figure 24 : microscope électronique à balayage utilisé

III.3.3. Essai de microdureté

La dureté représente la résistance d'un matériau à la pénétration sous une charge F .

L'essai a été réalisé à l'aide d'un duromètre de marque ZWICK/ROELL (Figure 25) avec une capacité de chargement max de 1 Kgf, une durée de chargement max de 60s ainsi qu'un zoom optique X100. L'essai consiste à enfoncer un pénétrateur en diamant en forme de pyramide à base carrée sur la surface de l'échantillon. Un logiciel interne traite et donne directement la dureté à partir de l'empreinte laissée par le pénétrateur.



Figure 25 : Duromètre ZWICK/ROELL

Le duromètre est composé de :

- un bâti rigide muni d'une base mobile qui permet de centrer l'éprouvette ;
- une partie microscope pour voir l'empreinte ;
- un écran et un pavé digital qui permettent d'entrer les paramètres relatifs à l'essai et de lire les résultats.

III.3.3.1. Condition d'essai

- L'essai est conduit a température ambiante ;
- La surface de l'échantillon doit être préalablement préparée et polie (surfaces parallèles) ;
- Une charge de 0.2 Kgf est appliquée pour une durée de 20 s.

III.3.4. Analyse électrochimique pour l'étude de la corrosion

III.3.4.1. Introduction

L'analyse électrochimique regroupe l'ensemble des méthodes d'analyses quantitatives. Celles-ci font appel aux propriétés électriques d'une solution lorsque celle-ci fait partie d'une cellule électrochimique.

Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur.

Elles sont capables d'atteindre des limites de détection très basses et de fournir de nombreuses informations concernant le système étudié, Pour ce faire, le suivi des paramètres potentiel (E), courant (I) et temps (t) est réalisé dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

L'électrode de travail et la contre électrode permettent de mesurer le courant du système étudié tandis que l'électrode de référence permet d'avoir accès au potentiel relatif de l'électrode de travail dans son milieu.

III.3.4.2. Le potentiostat

Un Potentiostat est un dispositif électronique de mesure nécessaire pour piloter une cellule à trois électrodes et exécuter la plupart des expériences électroanalytiques.

Cette méthode électrochimique permet d'obtenir les courbes de polarisation qui apportent d'intéressantes indications lors de l'étude d'un métal au contact d'un électrolyte :

- la vitesse instantanée de corrosion
- le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}),
- les coefficients de Tafel

III.3.4.3. Principe de fonctionnement

Dans son principe, un potentiostat mesure la différence de potentiel entre les électrodes de travail (ET) et de référence (ER) d'une cellule à trois électrodes, fait passer un courant I_c dans la cellule par l'intermédiaire de la contre électrode (CE) et mesure le courant à l'aide de la chute ohmique aux bornes de la résistance R_m .

III.3.4.4. La cellule électrochimique à trois électrodes

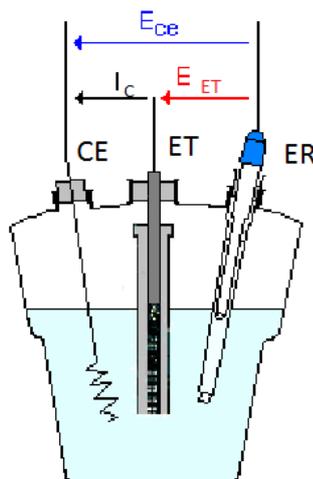


Figure 26 : cellule électrochimique à trois électrodes

La cellule est composée de :

- Une électrode de travail: électrode étudiée (acier, cuivre, zinc...);
- Une électrode de référence, de potentiel fixe : accès au potentiel de l'électrode de travail (à partir de la mesure de la différence de potentiel $E_{travail}-E_{ref}$), une électrode de référence au calomel saturé ;
- Une électrode auxiliaire ou contre-électrode : mesure du courant, une électrode de graphite ou de platine.

Les trois électrodes sont plongées dans un bain.

a) Dispositif électrochimique utilisé

La figure suivante représente le dispositif électrochimique utilisé.



Figure 27 : dispositif électrochimique utilisé

Le dispositif est composé de :

- 1) Une cellule électrochimique à trois électrodes de marque AGIMATIC REV-E composée de :
 - Trois électrodes : l'électrode de travail qui est l'échantillon à analyser, une électrode de référence au calomel saturé et une contre électrode plongées dans une solution à 3.5 % de NaCl.
 - Une résistance électrique pour réguler la température du bain.

Le bain est une solution aqueuse de concentration 3.5% de NaCl, la préparation se fait en versant 3.5 g de NaCl dans une petite quantité d'eau, bien mélanger et enfin ajouter de l'eau jusqu'à avoir un volume total de 100 ml.



Figure 28 : Cellule électrochimique à trois électrodes de marque AGIMATIC REV-E

- L'électrode au calomel saturé est une électrode au mercure métallique Hg en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium KCl saturée.



Figure 29 : Electrode au calomel saturé

2) Potentiostat galvanostat

Qui permet d'imposer un potentiel à l'électrode de travail, géré par des microprocesseurs. Des logiciels spécifiques assurent le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données numériques.

Le potentiostat utilisé est de marque EG&G INSTRUMENTS model 273A.



Figure 30 : Potentiostat Galvanostat utilisé de marque EG&G INSTRUMENTS

3) Système d'acquisition de résultats

Il s'agit d'un micro ordinateur équipé d'un logiciel spécial pour l'acquisition des résultats.



Figure 31 : Micro ordinateur utilisé de marque DELL

Pour les essais on a pris quatre échantillons dont le zircaloy 4 à leur état brut ensuite à l'état trempé.

III.3.5. Traitement thermique de trempe

Le traitement thermique de trempe est réalisé dans un four de trempe vertical (Figure30).

Une fois le traitement réalisé, on procède au découpage des échantillons selon les dimensions souhaitées.

Pour terminer, les échantillons sont enrobés et polis pour faciliter leur manipulation.

III.3.5.1. Déroulement du traitement de trempe

Le traitement thermique de trempe est réalisé avec les paramètres thermodynamiques suivants :

- La température de traitement : cette température est choisie à partir du diagramme de phases et doit être fixée dans le domaine d'existence de la phase β .

La température choisie est 1050°C.

- Le temps de maintien qui dépend du volume de l'échantillon.
- La nature du bain de trempe : le bain choisi est de l'azote liquide, ce choix est motivé par deux raisons :
 - La neutralité de l'azote vis-à-vis de l'alliage.
 - La basse température de l'azote qui permet de figer la phase β avec de grandes proportions.

L'échantillon est introduit dans le creuset. Le creuset est ensuite placé à l'intérieur du four pour commencer le chauffage de l'ambiante jusqu'à la température de traitement grâce à un thermorégulateur.

Après un maintien à la température de trempe d'une durée prédéterminée, l'échantillon est trempé dans un bac contenant le bain liquide.

Il est à noter que l'argon est utilisé comme gaz protecteur pendant toute l'opération de chauffage.

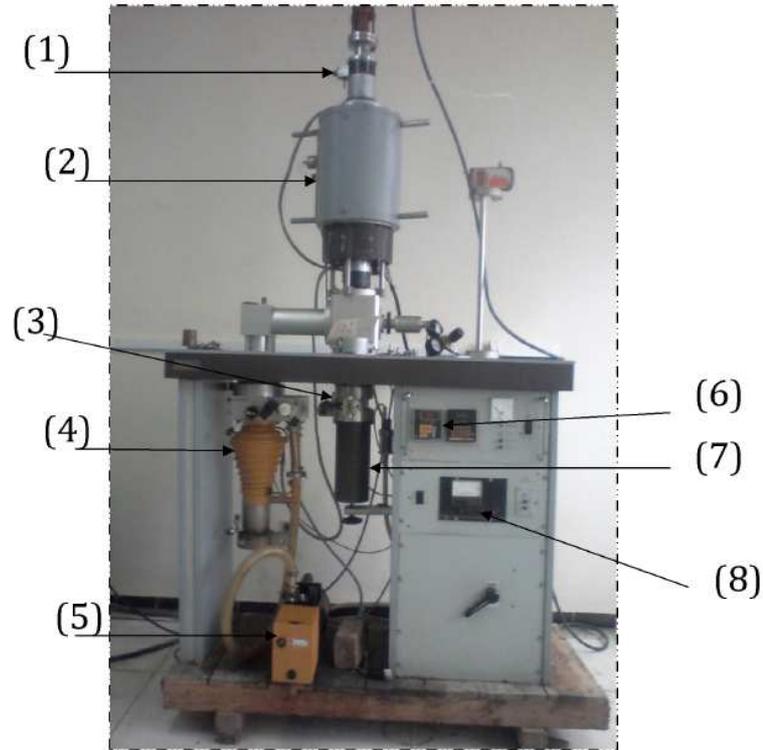


Figure 32 : Four de trempe utilisé

Le four de trempe est constitué des éléments suivants :

- (1) Entrée du gaz de traitement (argon N50) ;
- (2) Chambre du four ;
- (3) Sortie du gaz ;
- (4) Pompe à diffusion pour le vide secondaire ;
- (5) Pompe pour le vide primaire ;
- (6) Indicateur de température ;
- (7) Bac de trempe (contenant l'azote liquide) ;
- (8) Indicateur de vide.

III.4. Conclusion

Après élaboration et caractérisations physicochimiques, nous avons récolté les résultats qui vont être discutés dans le chapitre suivant.

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons les résultats relatifs à l'observation microscopique des échantillons, les essais de microdureté et les essais de corrosion. L'exploitation de l'ensemble des résultats obtenus nous a permis de développer les aspects métallurgique et électrochimique des échantillons ainsi élaborés pour enfin expliquer les effets relatifs aux éléments d'ajouts dans les alliages à base de zirconium.

La première partie de ce chapitre, porte sur les résultats des essais de micro dureté et l'analyse micrographique des différents alliages de zirconium à base de zirconium, avec des concentrations atomiques en étain et en fer respectivement allant de 1.5 à 1.7 pds % pour l'étain (Sn) et de 0.1 à 0.5 pds % pour le Fer (Fe).

L'objectif est de définir les caractéristiques mécaniques de ces alliages et aussi commenter les microstructures (nature et répartition des phases précipitées) pour déterminer l'influence des éléments d'addition.

La seconde partie, porte sur les résultats des essais de corrosion (potentiel de corrosion, vitesse de corrosion....) effectuées sur des alliages de zirconium trempés et non trempés. L'objectif principal de cette étude consiste à déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à la compréhension de l'évaluation de la résistance à la corrosion.

IV.2. Première partie

IV.2.1. Caractérisation morphologique de la microstructure

IV.2.1.1. Analyse par microscope optique

Les images ci-dessous présentent une succession de micrographies optiques des différents alliages de zirconium.

a/ micrographie optique de l'échantillon E1

La figure 33 révèle une microstructure de l'échantillon E1 de type lamellaire dite de Widmanstätten mixte.

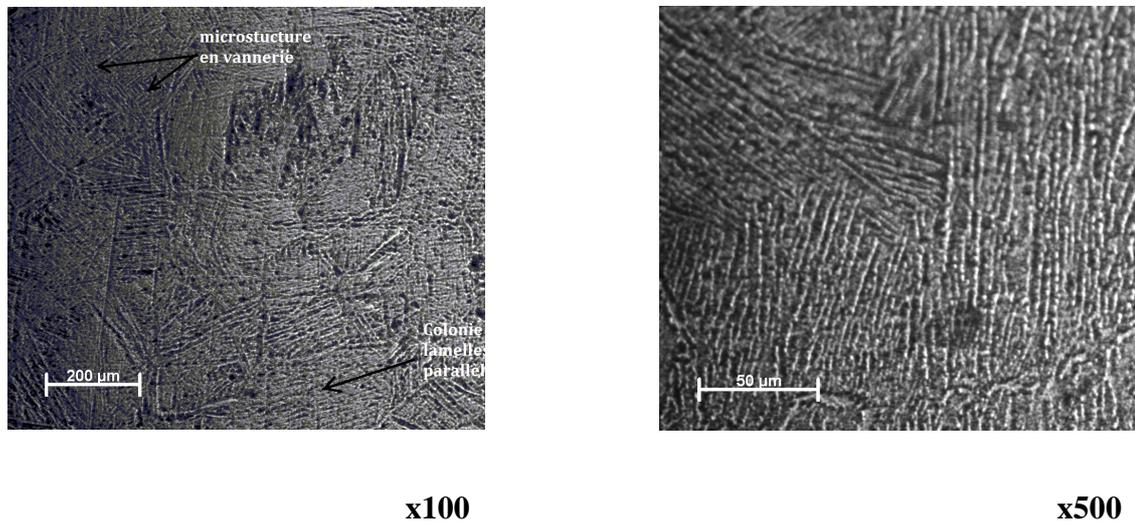


Figure 33 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E1 (98.4%Zr, 1.5%Sn et 0.10%Fe)

Ces lamelles se présentent sous forme de deux morphologies :

Elles sont disposées parallèlement les unes aux autres, ce sont des platelets parallèles (colonies larges, peu d'enchevêtrements), elles résultent de la précipitation des lamelles α sur un même plan. En l'absence de particules de phase secondaire, la nucléation des lamelles α a lieu au bord du grain β . Ces particules dispersées aléatoirement dans β servent de siège à la nucléation des lamelles α .

Lorsque ces lamelles sont enchevêtrées, elles constituent alors une structure de type vannerie (colonies fines, enchevêtrements nombreux) qui résultent de la précipitation aléatoire des lamelles α sur plusieurs plans dans un grain β . La formation de la structure « panier tressé » est liée à la présence des particules de phases secondaires qui sont insolubles dans β . Ces particules dispersées aléatoirement dans β servent de siège à la nucléation des lamelles α .

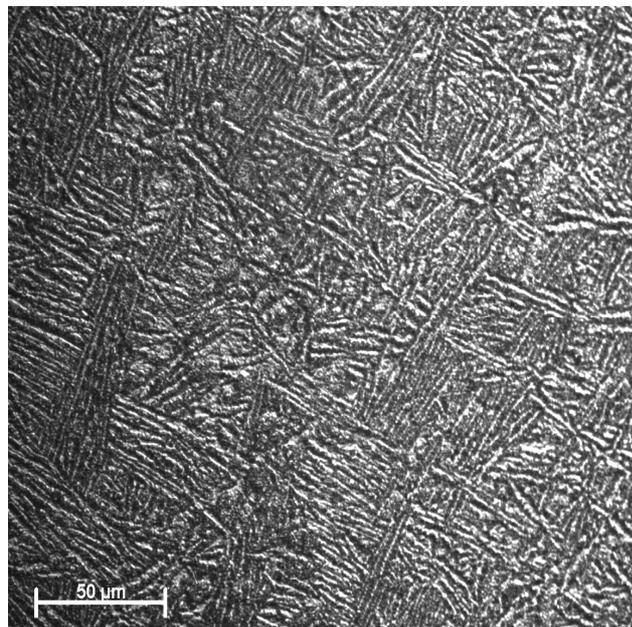
Le fer (Fe) est rejeté de la phase alpha et précipité à l'interface de celle-ci pour former des composés intermétalliques (précipités) de type $Zr(Fe,Cr)_2$.

Une densité remarquable des lamelles sur toute la surface de l'échantillon, et leurs tailles varient entre 100 μm et 200 μm .

La microstructure présente une phase α représentée par le contraste blanc et une phase β représentée par le contraste noir.

b/micrographie de l'échantillon E2

La figure 34 ci-dessous révèle une microstructure de l'échantillon E2, lamellaire dite de Widmanstätten de type vannerie, les lamelles sont enchevêtrées entre elles dans des colonies fines.



x500

Figure 34 : Micrographie optique relative à l'alliage E2 (98%Zr, 1.5%Sn et 0.25%Fe)

Une densité très remarquable en présence de lamelles avec des tailles qui varient entre 25 μm et 50 μm de longueur avec des épaisseurs très petites.

La microstructure présente une phase composée de $\text{Zr}(\alpha) + \text{Zr}(\beta)$ et des précipités de $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$. Le contraste blanc représente la phase α , le contraste noir représente la phase β .

L'épaisseur des lamelles, la taille des colonies et des précipités $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ sont liées à la vitesse de refroidissement. Sachant que pour notre cas l'échantillon est refroidi dans le four à arc sous argon et surtout avec le contact de l'échantillon avec la base qui est refroidie avec de l'eau froide.

c/micrographie de l'échantillon E3

La figure 35 révèle une microstructure de l'échantillon E3 lédeburitique très dense, avec une taille qui varie entre petites lédeburites de l'ordre de $5\mu\text{m}$ à $50\mu\text{m}$ et de grandes lédeburites de l'ordre de $100\mu\text{m}$ à $150\mu\text{m}$.

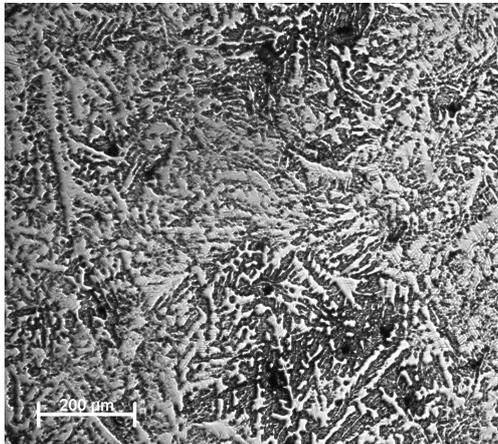
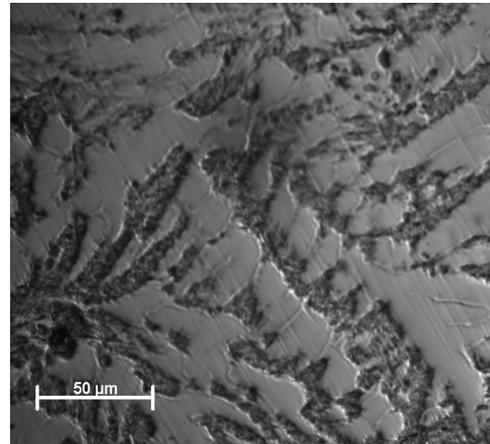
**x100****x500**

Figure 35 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E3 (98%Zr, 1.5%Sn et 0.50%Fe)

Deux contrastes apparaissent dans la micrographie :

Le contraste sombre représente le $\text{Zr}(\beta)$;

Le contraste blanc représente le $\text{Zr}(\alpha)$.

d/micrographie de l'échantillon E4

La figure 36 montre une microstructure de l'échantillon E4 de type lamellaire dite de Widmanstätten de type vannerie, les lamelles sont enchevêtrées entre elles dans des colonies fines

Dans ce cas la structure est moins dense par rapport aux échantillons E1 et E2, en raison de l'importance de l'épaisseur des lamelles. La taille de ces dernières est d'environ 50 μ m.

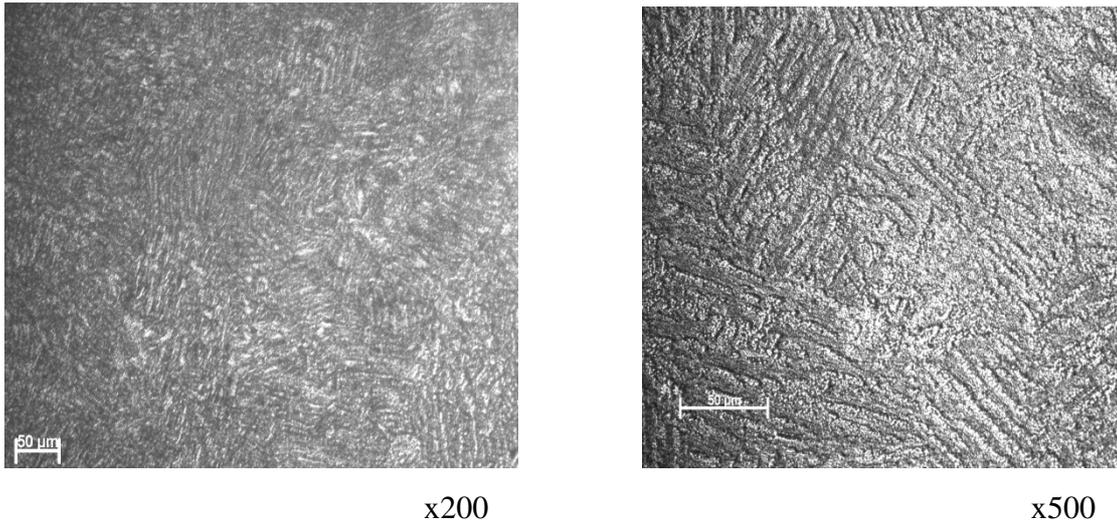


Figure 36 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E4 (98.2%Zr, 1.7%Sn et 0.10%Fe)

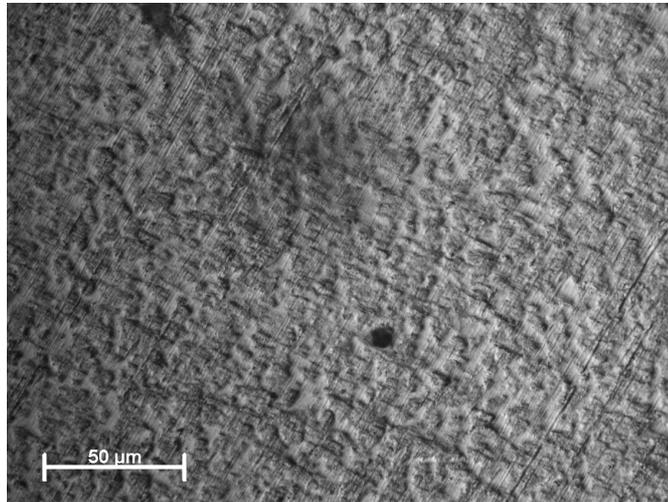
La microstructure présente une phase composée de Zr(α) +Zr(β) et des précipités de Zr(Fe,Cr)₂.

Les précipités Zr(Fe,Cr)₂ forment un lisère quasi-continu le long des joints des lamelles et se déposent selon les plans prismatiques de celles-ci.

Le contraste blanc représente la phase α , le contraste noir représente la phase β .

.e/-micrographie de l'échantillon E5

La figure 37 révèle une microstructure de l'échantillon E5 martensitique de type de Widmanstätten. La microstructure est qualifiée d'aculaire, en raison de l'aspect aiguillé des plaquettes coupées par le plan d'observation.



x500

Figure 37 : Micrographie optique relative à l'alliage E5 (98.05%Zr, 1.7%Sn et 0.25%Fe)

La microstructure ne représente pas une grande densité, en raison de l'épaisseur important des motifs formés.

La microstructure présente une phase composée de $Zr(\alpha) + Zr(\beta)$ et des précipités de $Zr(Fe,Cr)_2$.

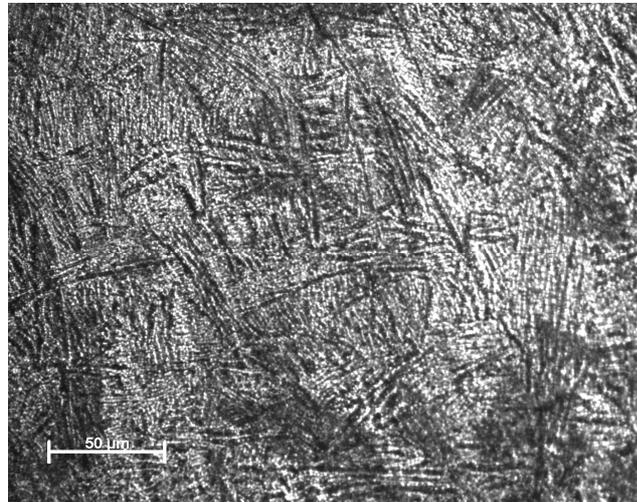
De part les caractéristiques de la microstructure de l'échantillon E5 et les masses des éléments ajoutés (Fe et Sn), on peut déduire directement que cette microstructure correspond au Zircaloy 4.

Dans le cas du Zircaloy 4, le Fe est rejeté de la phase alpha et précipite à l'interface de celle-ci pour former des composés intermétalliques de type $Zr(Fe,Cr)_2$ qui forment un lisère quasi-continu le long des joints des lamelles et se déposent selon les plans prismatiques de celles-ci.

Le contraste blanc représente la phase α tandis que le contraste noir représente la phase β .

f/micrographie de l'échantillon E6

La figure 38 révèle une microstructure de l'échantillon E6 sous forme de colonies regroupant des lamelles parallèles possédant la même orientation cristallographique, elles sont délimitées par un liseré discontinu de précipités intermétalliques,



x500

Figure 38 : Micrographie optique relative à l'alliage E6 (97.8%Zr, 1.7%Sn et 0.50%Fe)

La taille des lamelles varie entre 25µm et 50µm, avec de très petites épaisseurs.

Le contraste blanc représente la phase α et la contraste noir représente la phase β .

IV.2.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

Après polissage et attaque chimique (les étapes sont détaillées dans la partie expérimentale), les échantillons sont analysés par microscopie électronique à balayage pour avoir plus de détails sur les microstructures des échantillons.

Selon la littérature, Les précipités $Zr(Fe,Cr)_2$ forment un liseré discontinu entre les lamelles.

La figure suivante représente l'ensemble des micrographies obtenues au moyen du MEB.

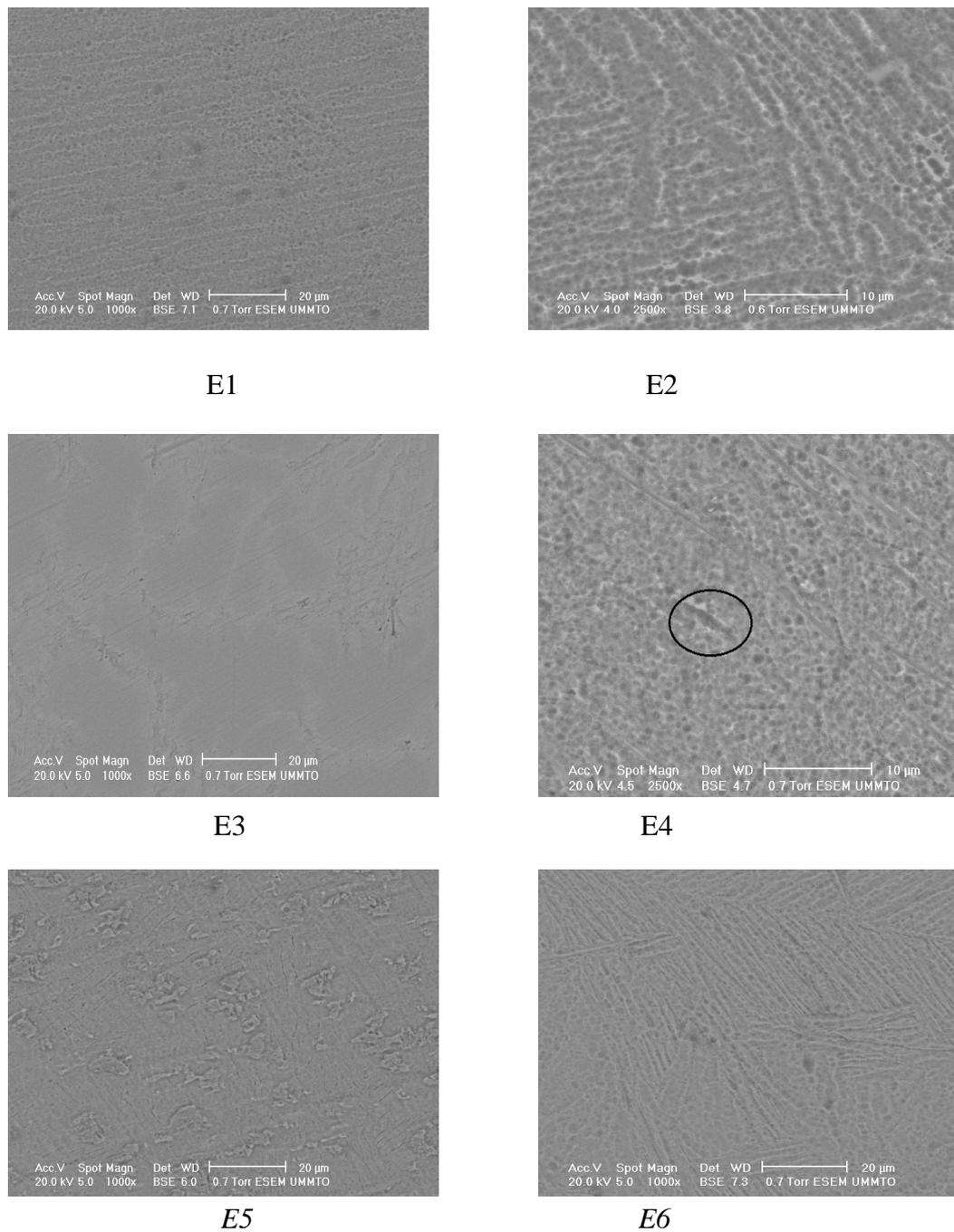


Figure 39 : Micrographies obtenus par le MEB des échantillons E1, E2, E3, E4, E5 et E6

La figure 39 révèle plusieurs microstructures des échantillons E1, E2, E3, E4, E5 et E6. On remarque particulièrement la présence de deux contrastes attribués respectivement à la phase α et β .

Les précipités $Zr(Fe,Cr)_2$, de taille qui varie de 0.5 à 1 μm , forment un lisère quasi-continu entre les lamelles, comme le montre les zones de contraste sombre entre les lamelles. Ils sont répartis de façon homogène, mais parfois on trouve des zones de forte concentration comme indiqué sur la figure 39 E4.

IV.2.2. Résultats de microdureté

Le tableau suivant regroupe les résultats de l'essai de microdureté obtenus pour les six échantillons.

Tableau 9 : Résultats de l'essai de microdureté Vickers pour les six échantillons, obtenus sous une charge de 0.2 Kgf pendant 20 s

Echantillon 1	
HV ₁ =379 HV	HV _m =361.33HV
HV ₂ =369 HV	
HV ₃ =336 HV	
Echantillon 2	
HV ₁ = 303 HV	HV _m =300HV
HV ₂ =296 HV	
HV ₃ =301 HV	
Echantillon 3	
HV ₁ = 453 HV	HV _m =488Hv
HV ₂ = 513 HV	
HV ₃ = 498 HV	
Echantillon 4	
HV ₁ = 415 HV	HV _m =372.66HV
HV ₂ =358 HV	
HV ₃ = 345 HV	

Echantillon 5	
HV ₁ = 184 HV	HV _m =188.33HV
HV ₂ =182HV	
HV ₃ =199 HV	
Echantillon 6	
HV ₁ =327 HV	HV _m =328.33HV
HV ₂ = 329 HV	
HV ₃ = 329 HV	

La figure suivante nous montre la différence de microdureté entre les phases présentes dans l'échantillon 3.

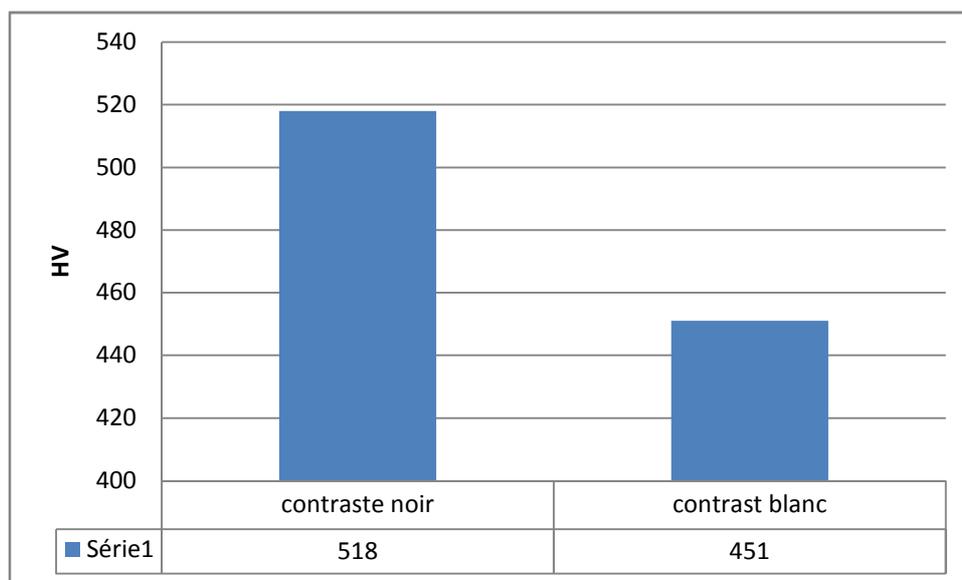


Figure 40 : Histogramme d'évolution de la microdureté dans les phases présentes dans l'échantillon 3.

Le contraste noir représente le gain β et les précipités $Zr(Fe,Cr)_2$.

Le contraste blanc représente la phase α .

Les résultats obtenus nous montrent que la microdureté varie d'un point à un autre d'un même échantillon à cause de l'hétérogénéité de la structure et d'un échantillon à un autre du fait de la composition chimique différente.

La présence de précipités intermétalliques explique la différence de dureté entre les phases.

Le tableau ci-dessous représente les rapports des composants chimiques des différents échantillons.

Tableau 10 : Rapports des composants chimiques des différents échantillons

N° E	%Zr	%Sn	%Fe	%Sn/%Zr	%Fe/%Zr	HV
E1	98,4	1,5	0,1	0,0152439	0,00101626	361,33
E2	98	1,5	0,25	0,01530612	0,00255102	300
E3	98	1,5	0,5	0,01530612	0,00510204	488
E4	98,2	1,7	0,1	0,01731161	0,00101833	372,66
E5	98,05	1,7	0,25	0,01733809	0,00254972	188,33
E6	97,8	1,7	0,5	0,01738241	0,00511247	328,33

La figure ci-dessous représente les courbes de l'évolution des microduretés moyennes en fonction des rapports des composants chimiques.

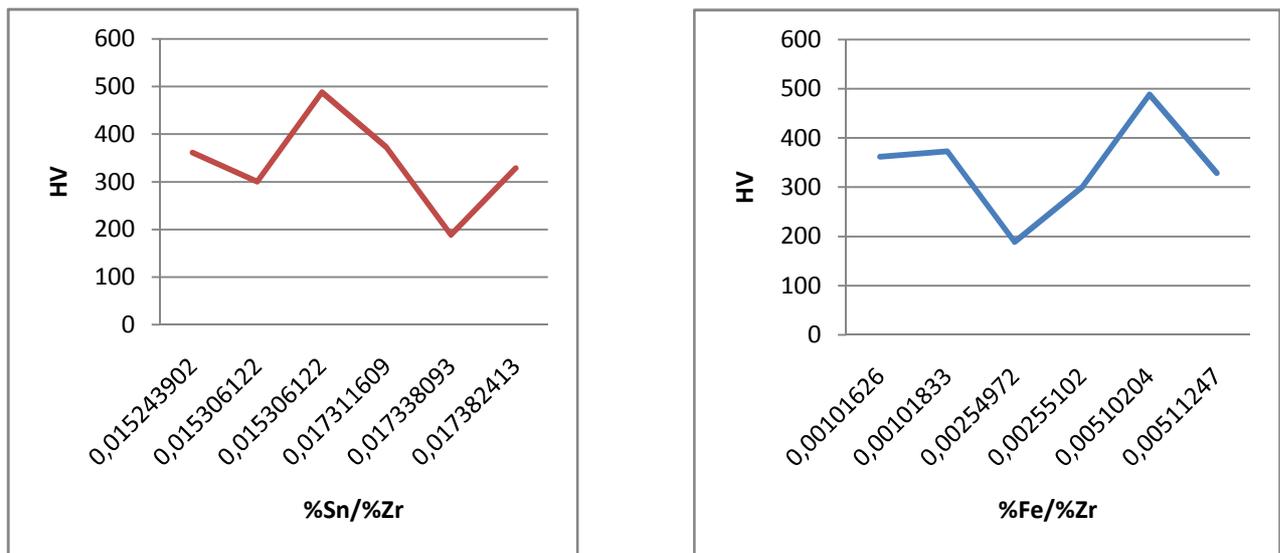


Figure 41 : Courbes d'évolution des microduretés moyennes en fonction des rapports des composants chimiques

On remarque que les courbes d'évolution des microduretés moyennes en fonction des rapports des composants chimiques sont différentes, en effet l'ajout de fer à un effet contraire à celui de l'étain.

IV.3. Deuxième partie

IV.3.1. Résultats de l'essai de corrosion

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats des essais de corrosion pour les huit échantillons.

Ainsi on retrouve les valeurs de la vitesse de corrosion, du courant de corrosion, du potentiel de corrosion, du potentiel de piquuration et de la résistance à la polarisation.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des résultats des essais de corrosion

	Zr 4 brut	Zr 4 T	E2 NT	E2 T	E3 NT	E3 T	E4 NT	E4 T
Rp(Ohms/cm ²)	68968	4.85E6	7.59E6	2.28E6	1.35E6	4.37E6	1.19E6	3.44E5
Ep(Volts)	0,0239	0,121	0,688	0,183	0,409	0,31	0,363	0,331
E ₀ (Volts)	-0.440	-0.276	-0.244	-0.356	-0.474	-0.178	-0.360	-0.229
I ₀ (Amp/cm ²)	3.78E-7	5.37E-9	3.43E-9	1.14E-8	1.92E-8	5.96E-9	2.17E-8	7.56E-8
V(MPY)	0.1704	0.0024	0.0015	0.0051	0.0086	0.0026	0.0098	0.0340

IV.3.1.1. Etude comparative des alliages

Les figures ci-dessous représentent les courbes de polarisation des échantillons bruts et trempés.

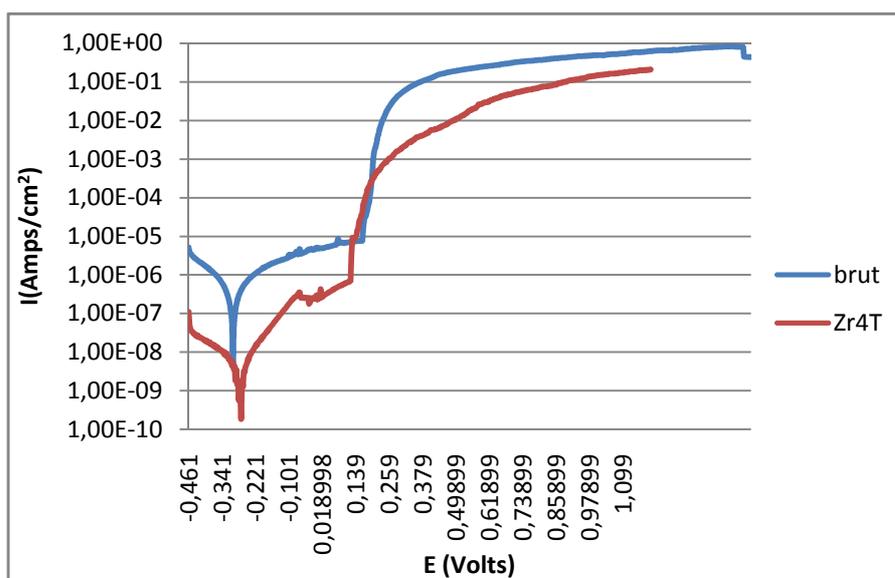


Figure 41 : Courbes de polarisation du Zircaloy 4 à l'état brut et trempé

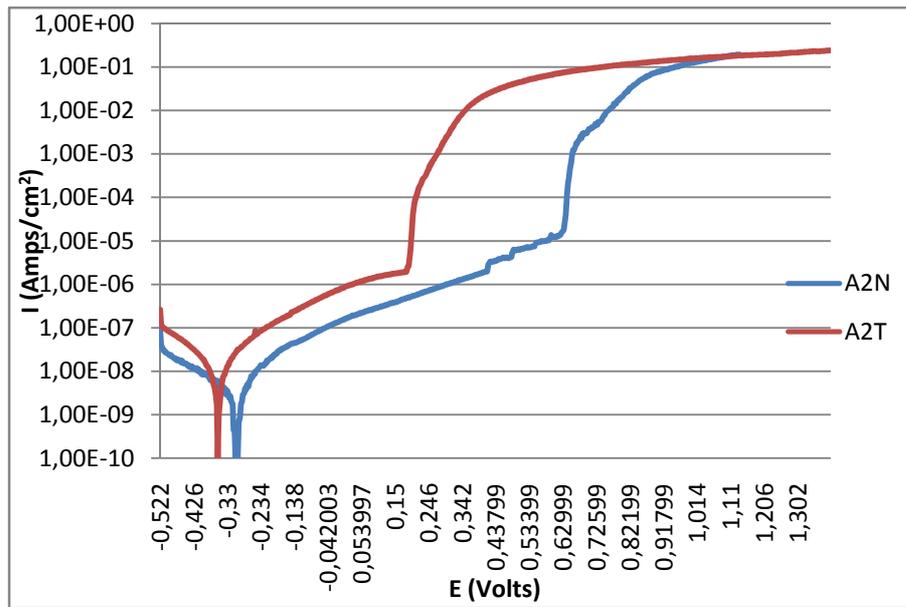


Figure 42 : Courbes de polarisation de l'échantillon 2 à l'état brut et trempé

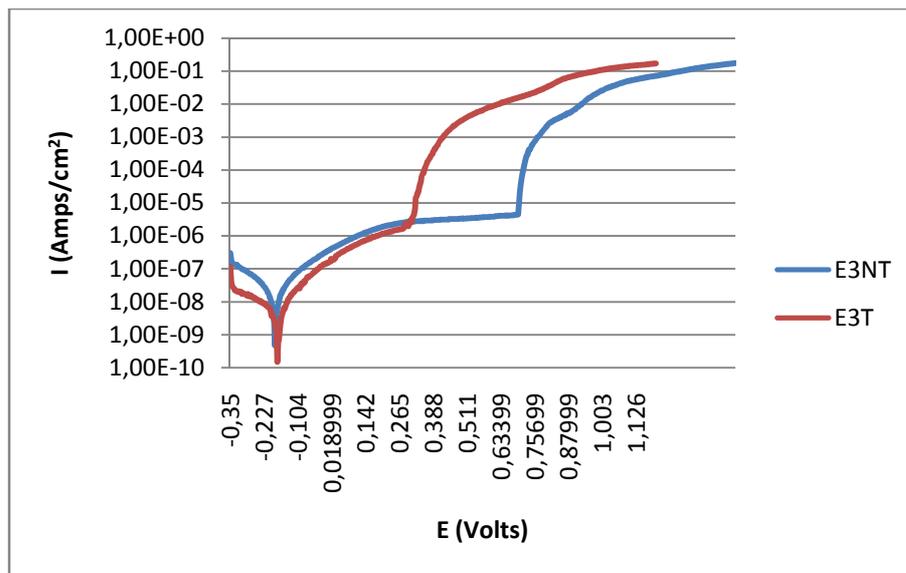


Figure 43 : Courbes de polarisation de l'échantillon 3 à l'état brut et trempé

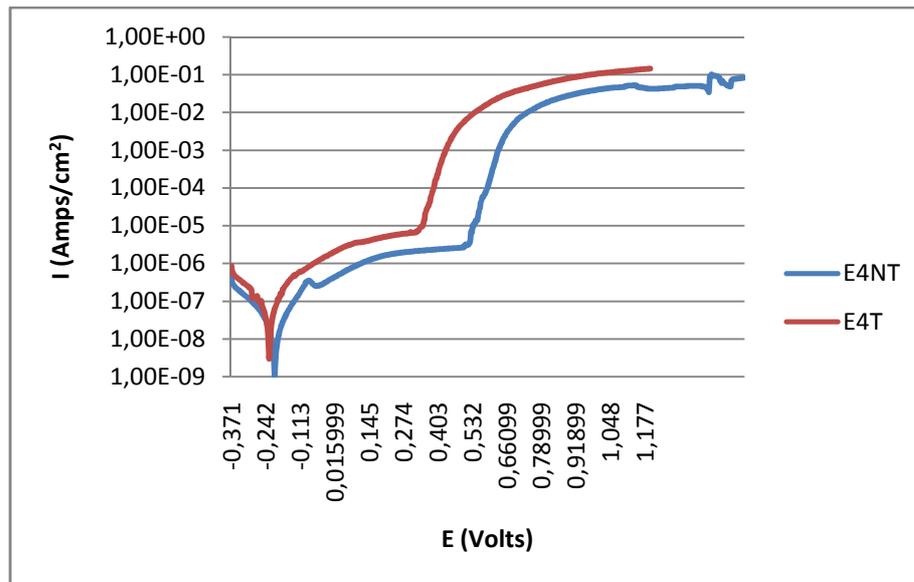


Figure 44 : Courbes de polarisation de l'échantillon 4 à l'état brut et trempé

Lorsqu'un phénomène de corrosion par piqures prend naissance, il se traduit par des oscillations de potentiel sur les courbes ci-dessus.

On remarque la diminution significative du potentiel de piquation après la trempe pour tous les échantillons sauf pour le zircaloy 4 où le contraire est vérifié, donc la trempe augmente la sensibilité à la corrosion par piqures du zircaloy 4 dans les milieux salins.

a) Influence de la trempe sur la vitesse de corrosion

Les figures ci-dessous représentent l'influence de la trempe sur la vitesse de corrosion.

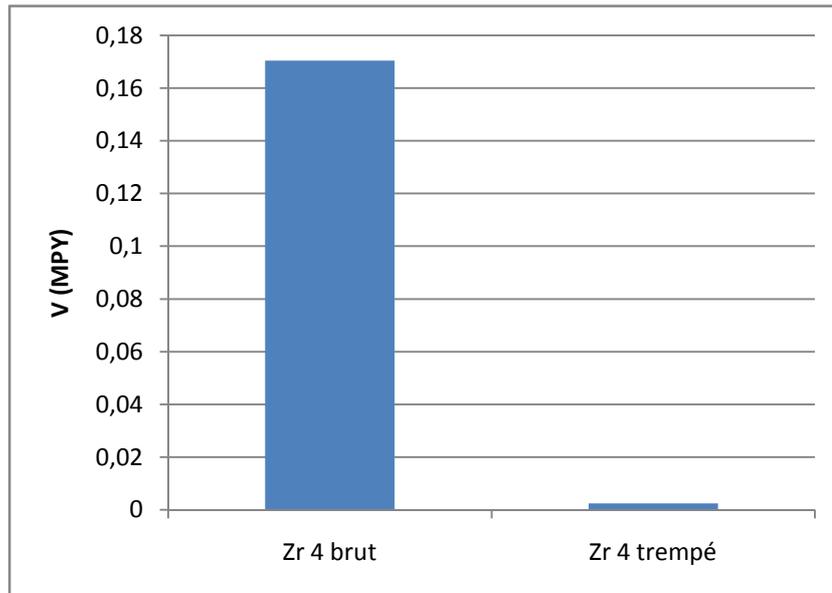


Figure 45 : Histogramme de variation de la vitesse de corrosion du Zircaloy 4 à l'état brut et trempé

On remarque que la trempe du Zircaloy 4 fait diminuer sensiblement sa vitesse de corrosion.

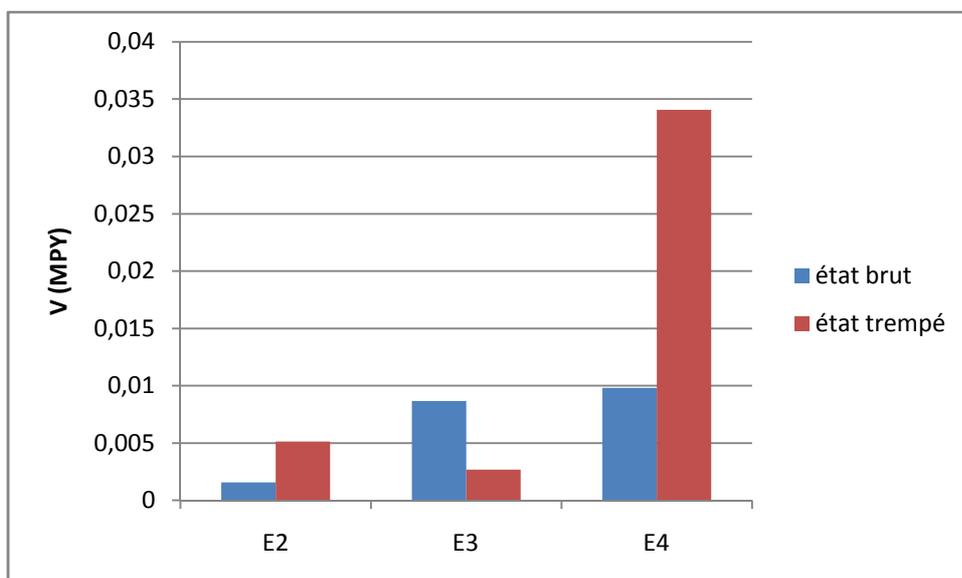


Figure 46 : Histogramme de variation de la vitesse de corrosion de l'état brut à l'état trempé

L'influence de la trempe sur la vitesse de corrosion varie différemment d'un alliage à un autre. En effet pour l'échantillon 3 il y a une diminution de la vitesse du fait de l'importance du taux du fer (0.50% en masse) tandis que pour les échantillons 2 et 4 il y a une

augmentation de la vitesse a cause de la diminution du taux de fer (0.25% et 0.10% respectivement).

La figure ci-dessous représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction du rapport fer/étain après trempe.

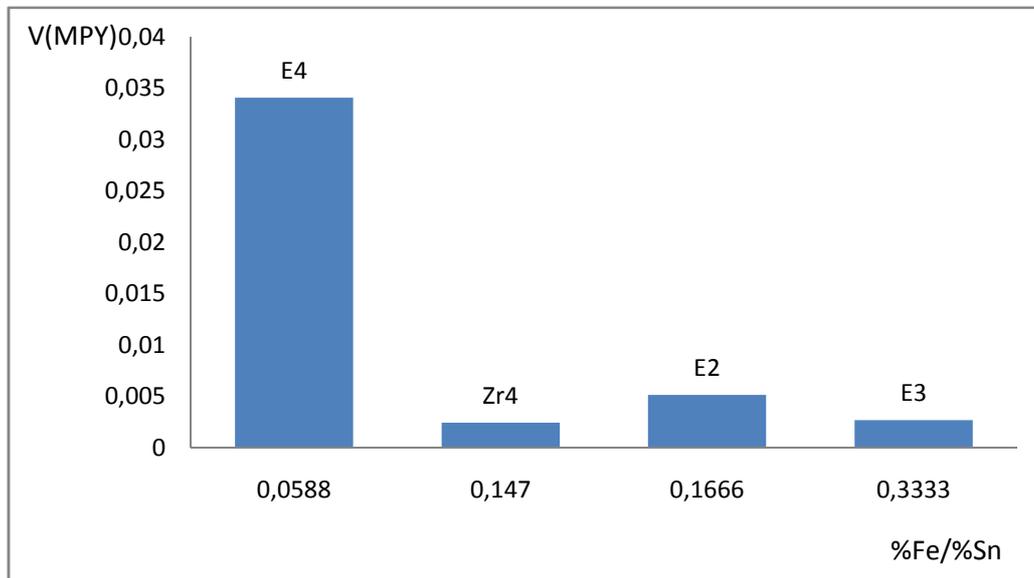


Figure 47 : histogramme de variation de la vitesse de corrosion en fonction du rapport fer/étain

On remarque que :

Pour un taux d'étain constant, l'augmentation du taux de fer fait diminuer la vitesse de corrosion.

Le zircaloy 4 à la vitesse de corrosion la plus petite.

Il faut trouver un compromis entre le fer et l'étain qui nous permet d'optimiser la tenue à la corrosion.

IV.3.2. Analyse par microscope optique (M.O)

Les études métallographiques effectuées par microscopie optique ont permis d'observer les états de surface des échantillons E2NT, E2T, E3NT, E3T, E4NT, E4T, Zr4NT et Zr4T, corrodés dans une solution de 3.5% de NaCl.

NT : échantillon non trempé

T : : échantillon trempé

a) Echantillon 2 à l'état brut et à l'état trempé après corrosion

La figure ci-dessous représente deux micrographies optiques de l'échantillon E2 brut et trempé après corrosion.

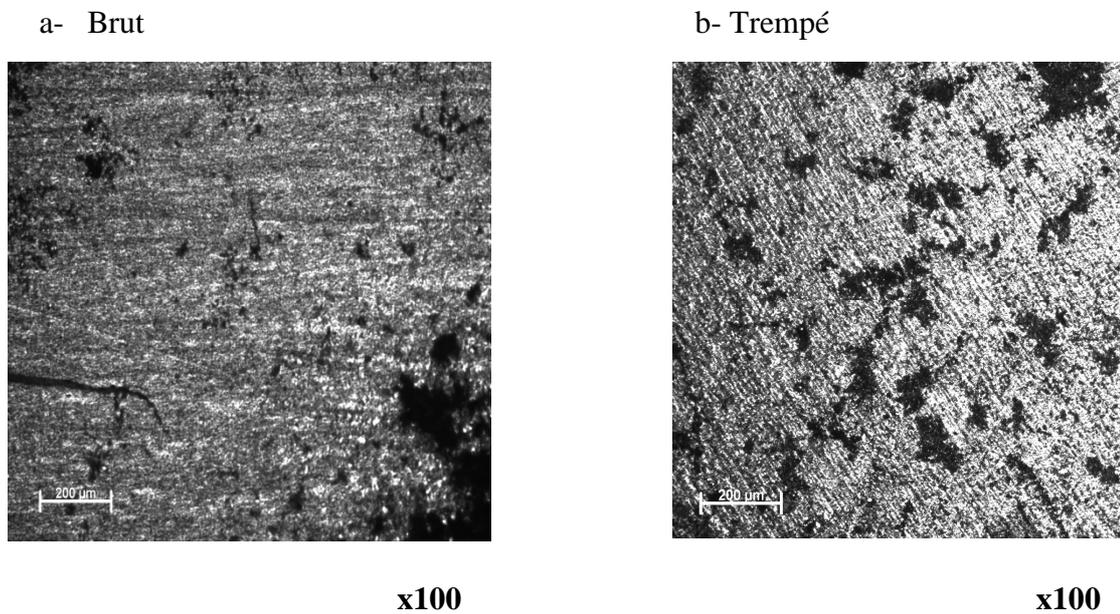


Figure 48 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E2

On note l'apparition de zones noires qui correspondent à des zones oxydées (formation de la zircone), qui sont par ailleurs plus remarquables dans l'échantillon non trempé, avec de grandes surfaces de formation de la zircone. Ainsi le changement de contraste de ces micrographies par rapport à celles des figures allant de 33 à 38 est dû à la formation de la couche protectrice.

L'étain est en solution solide dans l'alliage métallique et est a priori dissout dans la zircone lors de l'oxydation.

b) Echantillon 3 à l'état brut et à l'état trempé après corrosion

La figure ci-dessous représente deux micrographies optiques de l'échantillon E3 brut et trempé après corrosion.

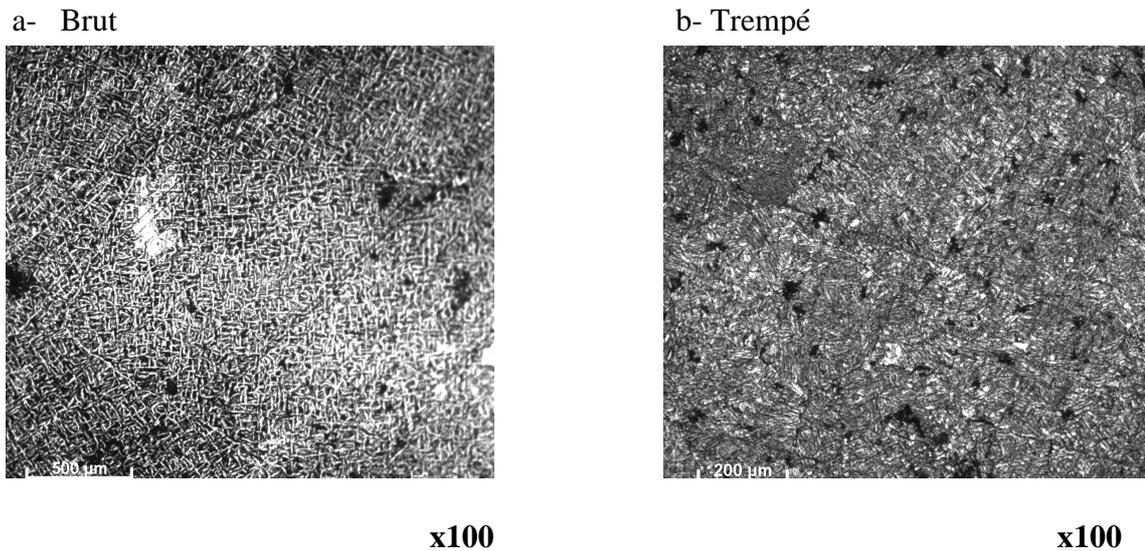


Figure 49 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E3

La micrographie de l'échantillon E3NT présente une densité de formation de la zircone particulièrement entre les lamelles, mais par contre l'échantillon E3T, la corrosion se produit sur des petites zones.

L'échantillon E3T se protège mieux contre la corrosion par rapport à l'échantillon E2T, et cela est dû à l'ajout d'une quantité de Fer pour l'échantillon E3 par rapport à celle de l'échantillon E2. La combinaison de l'addition du fer dans cette proportion combinée à l'étain améliore nettement la résistance à la corrosion de ce type d'alliage de zirconium.

Formation d'une couche protectrice sur toute la surface des deux échantillons.

c) Echantillon 4 à l'état brut et à l'état trempé après corrosion

La figure ci-dessous représente deux micrographies optiques de l'échantillon E4 brut et trempé après corrosion.

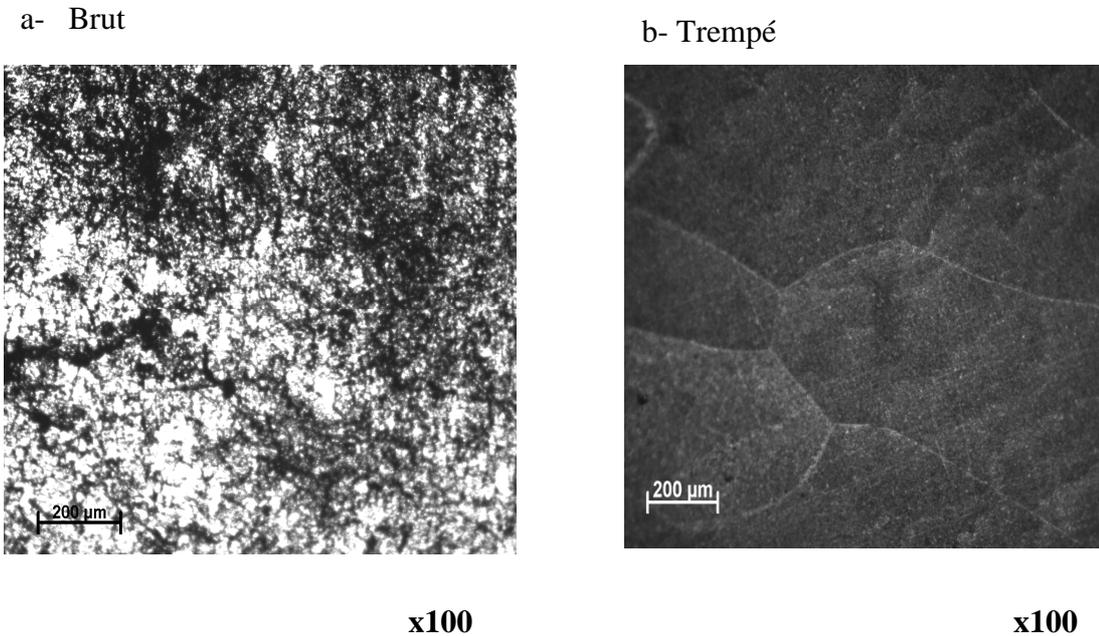


Figure 50 : Micrographies optiques relatives à l'alliage E4

La corrosion se manifeste d'une manière plus prononcée sur l'échantillon trempé avec une couche de passivation qui recouvre pratiquement toute la surface de ce dernier.

Pour l'échantillon non trempé, on remarque que la couche de passivation ne s'est pas encore complètement formée.

L'étain est concentré aux joints de grains sous forme de particules nanométriques. La concentration en Sn y est typiquement 5 fois supérieure à celle dans l'alliage.

d) Zircaloy 4 à l'état brut et à l'état trempé après corrosion

La figure ci-dessous représente deux micrographies optiques du Zircaloy 4 brut et trempé après corrosion.

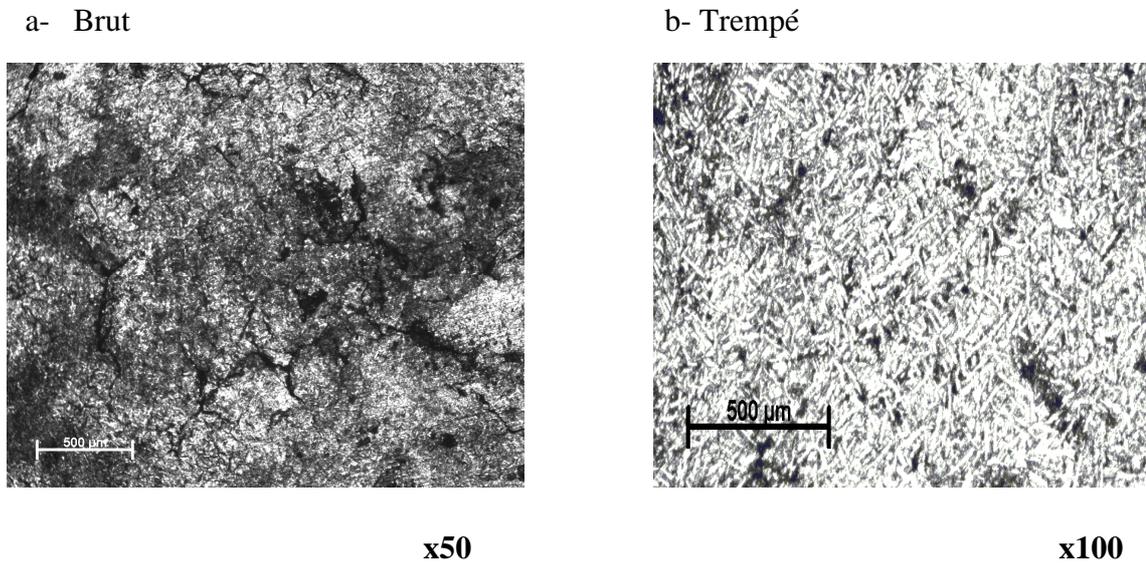


Figure 51 : Micrographies optiques de l'alliage Zr4

La première figure nous montre la surface de l'échantillon non trempé totalement corrodée avec une concentration particulière de la zircone aux joints de grains.

La deuxième figure nous montre la surface de l'échantillon trempé avec une moindre densité de la zircone.

On remarque aussi le nombre élevé de petites zones en contraste noir sur la surface de l'échantillon trempé, cela veut dire que la trempe augmente la sensibilité à la corrosion par piqure du zircaloy 4 dans les milieux salins.

On remarque que le zircaloy 4 trempé est l'échantillon le moins touché par la corrosion.

En effet, les éléments d'addition même à faible teneur peuvent sensiblement modifier la résistance à la corrosion des alliages à base de zirconium.

Conclusion générale

Le travail réalisé concerne les alliages ternaires à base de zirconium rentrant dans le cadre du développement de nouveaux alliages et plus particulièrement les alliages de type zirconium-étain-fer qui a fait l'objet de cette étude qui sera développée dans le cadre global du projet relatif aux zircalloys.

Notre contribution sera dans les domaines de :

- L'élaboration des alliages de zirconium en fonction du taux du fer et de l'étain ;
- L'influence des éléments d'ajout sur la tenue à la corrosion ;
- L'influence de la trempe sur la tenue à la corrosion.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont les suivants :

L'élaboration par le four à arc nous donne des structures hors équilibre de type martensitiques à cause de la vitesse de refroidissement qui est assez rapide dans le four (environ 15 s).

L'analyse par microscope optique et microscope électronique à balayage nous a permis de déceler les phases en présence, à savoir une phase $Zr(\alpha)+Zr(\beta)$ et une phase secondaire constituée de précipités $Zr(Fe,Cr)_2$ qui forment un lisère quasi-continu entre les lamelles.

L'ajout de l'étain et du fer a un effet sur la taille des lamelles, en effet l'augmentation du taux d'étain fait grossir les lamelles tandis que le fer a un effet contraire.

L'explication réside dans le fait que :

- L'étain est un élément alphagène, donc augmenter son taux revient à augmenter la densité des lamelles α .
- Le fer est un élément bétagène, augmenter son taux revient à augmenter la densité de la phase β , donc à diminuer celle des lamelles α .

L'ajout d'étain améliore la tenue à la corrosion mais à condition de ne pas dépasser une certaine quantité au delà de laquelle il devient néfaste.

Pour déterminer la quantité à ajouter, il faut trouver un compromis entre les propriétés chimiques (corrosion) et les propriétés mécaniques (fluage).

Augmenter la quantité de fer ajouté fait augmenter la vitesse de corrosion.

L'effet de la trempe sur le comportement à la corrosion des différents alliages est fonction de la composition chimique, en effet elle améliore la tenue à la corrosion de ceux riches en fer.

Donc il faut trouver un compromis entre le fer et l'étain qui nous permettrait d'optimiser les propriétés mécaniques et chimiques.

Ces alliages à phase métastable tirent une grande partie de leurs avantages de leurs propriétés particulières après trempe.

Perspectives

Pour bien contrôler la microstructure de ce genre d'alliages dans le but d'élaborer des matériaux plus performants et plus résistants, on propose à d'autres étudiants dans l'avenir de développer cette présente étude en la complétant par des essais comme :

- Les traitements de revenu (pour avoir une structure en équilibre) ;
- Les analyses par DSC ;
- Les essais d'oxydation (autoclave) ;
- Les essais mécaniques (traction, essai de Charpy...).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Matthieu LE SAUX « Comportement et rupture de gaines en zircaloy-4 détendu vierges, hydrurées ou irradiées en situation accidentelle de type RIA » Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2008.
- [2] Marina LASSERRE « Modélisation des phénomènes de corrosion du zircaloy-4 sous mélanges oxygène-azote à haute température » Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2013.
- [3] Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux, « Le zirconium et ses alliages » le 1er août 1998.
- [4] ZHAO Zhao « Identification d'une Nouvelle Phase d'Hydrure de Zirconium et Modélisation à l'Echelle Mesoscopique de sa Précipitation » Université des Sciences et Technologies de Lille
- [5] Nicolas VANDERESSE « Morphologie et déformation à chaud de microstructures lamellaires dans les alliages de zirconium et de titane » Thèse de doctorat, de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008.
- [6] N. Nieva, D. Arias « Experimental partial phase diagram of the Zr–Sn–Fe system » Journal of Nuclear Materials, 2006.
- [7] Caroline BISOR – MELLOUL « Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP – Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4 » Thèse de Doctorat, Université d'Evry, 2010.
- [8] Christian BATAILLON, Damien FÉRON, Loïc MARCHETTI, Stéphane PERRIN, Dominique YOU, Vincent BOUINEAU, Dominique PÊCHEUR, Catherine CORBEL, Joël GODLEWSKI, Frédéric NGUYEN, et Marc TUPIN « La corrosion dans les réacteurs à eau: phénoménologie, mécanismes, remèdes » Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Energies Alternatives.
- [9] M. Benoit MAZERE « Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation et des transformations de phases associées dans les gaines de zirconium » Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2013.