

N° d'ordre : 04/2008-M/GM

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**HOUARI BOUMEDIENE**

**Faculté de Génie de Mécanique et Génie des Procédés**



**MEMOIRE**

*Présente pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER*

*En GENIE MECANIQUE*

*Spécialité : Génie des surfaces*

Par

**Khaled BOULEGHEB**

**Sujet :**

**INFLUENCE DES ELEMENTS D'AJOUTS SUR LA**  
**RESISTANCE A LA CORROSION DES ALLIAGES DE**  
**ZIRCONIUM**

Soutenu le : 17/12/2008, devant le jury:

|            |                                   |                    |
|------------|-----------------------------------|--------------------|
| S. LEBAILI | Professeur, USTHB.                | Président          |
| D. SAIDI   | Maître de Recherche, CRND/COMENA. | Directeur de thèse |
| N. ZAOURAR | Maître de Conférence, USTHB.      | Examinatrice       |
| B. ZAID    | Maître de Recherche, CRND/COMENA. | Examinateur        |

# *Sommaire*

## TABLE DES MATIERES

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>   | 01 |
| <b>CHAPITRE I : ZIRCONIUM ET SES ALLIAGES ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE</b> |    |
| I. Historique du zirconium   | 03 |
| II. Métallurgie générale   | 03 |
| <b>III. PROPRIETE ET MISE EN ŒUVRE DU ZIRCONIUM</b>                    | 05 |
| III.1. Propriétés physiques  | 05 |
| III.2. Propriétés mécaniques   | 06 |
| III.2.1. Dureté  | 06 |
| III.2.2. Ecrouissage par déformation                                   | 06 |
| III.2.3. Traction  | 06 |
| III.2.4. Fluage  | 07 |
| III.2.5. Fatigue   | 07 |
| III.2.6. Résilience  | 08 |
| III.3. Mise en œuvre   | 08 |
| III.3.1. Usinage   | 08 |
| III.3.2. Formage   | 09 |
| III.3.3. Soudage   | 09 |
| III.3.4. Pièces de frottement  | 09 |
| <b>IV. REACTIVITE AVEC LES MILIEUX</b>                                 | 09 |
| IV.1. Réaction avec les gaz et oxydation                               | 09 |
| IV.2. Résistance dans les milieux chimiques                            | 10 |
| <b>V. CLASSIFICATION DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM</b>                     | 11 |

|  |    |
|--|----|
| V.1. Effet des éléments d'additions        | 12 |
| V.1.1. les éléments $\alpha$ -gènes        | 12 |
| V.1.2. les éléments $\beta$ -gènes         | 12 |
| V.2. Diffusion des éléments d'additions    | 12 |
| VI. DIAGRAMME D'EQUILIBRE                  | 13 |
| VI.1. Système Zr-Fe                        | 13 |
| VI.1.1. Composés intermétalliques          | 14 |
| VI.1.1.1. Fe <sub>2</sub> Zr               | 14 |
| VI.1.1.2. FeZr <sub>2</sub>                | 15 |
| VI.1.1.3. FeZr <sub>3</sub>                | 15 |
| VI.1.1.4. Fe <sub>3</sub> Zr               | 15 |
| VI.2. système Zr-Sn                        | 16 |
| VI.2.1. Composés intermétalliques          | 16 |
| VI.2.1.1. Zr <sub>4</sub> Sn               | 17 |
| VI.2.1.2. Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>  | 17 |
| VI.2.1.3. ZrSn                             | 17 |
| VI.2.1.4. ZrSn <sub>2</sub>                | 17 |
| VI.3. système Zr-Sn-Fe                     | 18 |
| VI.3.1. Partie1                            | 19 |
| VI.3.2. Partie2                            | 20 |
| VII. ETUDE DE LA CORROSION                 | 22 |
| VII.1. Définition de la corrosion          | 22 |
| VII.2. Cinétique de corrosion du zircaloy  | 23 |
| VII.3. Aspect cinétique                    | 24 |
| VII.4. Mécanismes de corrosion du zircaloy | 24 |
| VII.4.1. régime pré- transitoire           | 24 |

|   |    |
|---|----|
| VII.4.2. transition cinétique et régime post- transitoire                       | 25 |
| VII.4.2.1. approche mécanique   | 25 |
| VII.4.2.2. approche microstructurale  | 26 |
| VII.5. Facteurs influençant la corrosion du zircaloy                            | 26 |
| VII.5.1. Composition chimique du zircaloy                                       | 26 |
| VII.5.1.1. influence du fer   | 26 |
| VII.5.1.2. Influence de l'étain   | 27 |
| VII.5.1.3. Texture du zircaloy  | 27 |
| VII.6. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion         | 28 |
| VII.7. Courbes voltampérométriques  | 29 |
| VII.8. Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation au cours du temps | 29 |
| VII.9. Détermination de la vitesse de corrosion                                 | 30 |
| VII.9.1. La première méthode de Stern   | 30 |
| VII.9.2. La seconde méthode de Stern  | 31 |
| VII.10. Mesures d'impédance électrochimique                                     | 33 |
| VII.10.1. Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance                   | 33 |
| VII.10.2. Conditions et limites d'utilisation de la spectroscopie d'impédance   | 35 |
| VII.10.3. Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance               | 35 |
| Références Bibliographiques   | 37 |
| <b>CHAPITRE II : ELABORATION ET METHODES DE CARACTERISATION</b>                 |    |
| I. Voies et moyens d'élaborations   | 40 |
| I.1. Elaboration des alliages   | 40 |
| I.2. Four à arc   | 40 |
| II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES   | 42 |
| II.1. Présentation des matériaux de base  | 42 |
| I.1.1. Découpage des échantillons   | 42 |

|  |    |
|--|----|
| I.1.2. Préparation des surfaces                          | 43 |
| II.2. Techniques de caractérisation                      | 43 |
| II.2.1 Présentation de la surface caractérisée           | 43 |
| II.2.1.1 Préparation des échantillons                    | 43 |
| II.2.2. Microscopie optique                              | 43 |
| II.2.3. Microscope électronique à balayage               | 44 |
| II.3. Etude électrochimique                              | 44 |
| II.3.1 Dispositif électrochimique                        | 44 |
| II.3.2 Cellule électrochimique                           | 44 |
| II.3.3 Electrode de travail                              | 45 |
| II.3.4 Méthodes d'études                                 | 45 |
| II.3.4.1 Potentiel à circuit ouvert: courbe $E = f(t)$   | 45 |
| II.3.4.2 Courbe de polarisation: $\log(i) = f(E)$ .      | 46 |
| II.3.4.3 Résistance de polarisation linéaire: $E = f(i)$ | 46 |
| II.3.5 Conditions opératoires                            | 46 |
| II.3.5.1 Electrolyte                                     | 46 |
| II.3.5.2. Agitation                                      | 46 |
| II.3.5.3. Temps d'immersion                              | 46 |
| II.3.5.4. Vitesse de balayage                            | 47 |
| II.4. IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE                          | 47 |
| <b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>           |    |
| I. ETUDES METALLOGRAPHIQUES                              | 48 |
| I.1. analyse par microscope optique                      | 48 |
| I.1.1. Conclusion :                                      | 52 |
| I.2. analyse par microscope électronique a balayage      | 52 |
| II. ETUDES ELECTROCHIMIQUES                              | 55 |
| II.1. méthodes stationnaires                             | 56 |

|   |           |
|---|-----------|
| II.1.1. Influence de la variation la teneur en fer    | 56        |
| II.1.1.1. taux d'étain égal à 1.5 poids%              | 56        |
| a. Courbes potentiel temps                            | 56        |
| b. Courbes de polarisations                           | 57        |
| <i>Potentiel de corrosion</i>                         | 58        |
| <i>Courant de corrosion</i>                           | 58        |
| <i>Résistance de polarisation</i>                     | 58        |
| Discussion  | 59        |
| II.1.1.2. taux d'étain égal à 1.7 poids%              | 59        |
| a. Courbes potentiel temps                            | 59        |
| b. Courbes de polarisations                           | 60        |
| <i>Potentiel de corrosion</i>                         | 62        |
| <i>Courant de corrosion</i>                           | 62        |
| <i>Résistance de polarisation</i>                     | 62        |
| Discussion  | 62        |
| II.1.1.3. Conclusion                                  | 63        |
| II.1.2. Influence de la variation la teneur en étain  | 63        |
| II.1.2.1. Potentiel libre                             | 63        |
| II.1.2.2. Courbe de polarisation                      | 64        |
| a. Courant de corrosion                               | 65        |
| b. Potentiel de corrosion                             | 65        |
| c. Résistance de polarisation                         | 65        |
| II.1.2.4. Discussion                                  | 67        |
| II.2. spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 68        |
| II.2.1. Influence de la variation la teneur en fer    | 68        |
| II.2.2. Influence de la variation la teneur en étain  | 70        |
| II.2.3. Conclusion                                    | 70        |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b>                            | <b>72</b> |



## LISTE DES FIGURES

- Figure .I.1 X : Zr contenant 1.2at% Hf , 0 :Zr contenant <0.0005at% Hf
- Figure I. 2 Transformation allotropique  $\beta$  (cc)  $\rightarrow$   $\alpha$  (hc)
- Figure I.3 influence de la température sur La traction du zircaloy-4
- Figure I.4 résistance au fluage de différentes nuances de zircaloy
- Figure I.5. Diagramme de phase Zr-Fe optimiser
- Figure I.6 Diagramme de phase Zr-Sn
- Figure I.7 diagramme de phases Zr-Sn-Fe obtenus par Nieva et Arias
- Figure I.8. vue plus détaillée de la zone riche en Zr du diagramme de phases Zr-Sn-Fe
- Figure I.9 Coupe schématique d'un crayon combustible dans le réacteur. PF et An Représentent respectivement l'implantation des produits de fission et des actinides
- Figure.I.10 Schéma de la cinétique de corrosion du Zr. mise en évidence des différents régimes
- Figure I.11 : schéma simplifié des processus de croissance de films d'oxyde formés sur Zr-4 dans un environnement aqueux
- FigureI.12 : a) allure de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage de  $E_{corr}$ , b) première méthode de Sterne
- Figure I.13 Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a); diagramme de Nyquist(b) ou de Bode(c)
- Figure II.1 Vue d'ensemble du Four à arc.
- Figure II.2 Représentation schématique de la chaîne électrochimique
- Figure III.1 Micrographie optique de l'échantillon (1) : Zr-1.5poids%Sn-0.1poids%
- Figure.III.2. Micrographie optique de l'échantillon (2) : Zr-1.5poids%Sn-0.25poids%Fe
- Figure .III.3 Micrographie optique de l'échantillon (3) : Zr-1.5poids%Sn-0.5poids%Fe
- Figure III.4 Micrographie optique de l'échantillon (4) : Zr-1.7poids%Sn-0.1poids%Fe
- Figure III.5 Micrographie optique de l'échantillon (5) : Zr-1.7poids%Sn-0.25poids%Fe
- Figure III.6 Micrographie optique de l'échantillon (6) : Zr-1.7poids%Sn-0.5poids%Fe
- Figure III.7 microstructure de l'alliage (1) observée au MEB en mode BSE
- Figure III.8 microstructure de l'alliage (3) observée au MEB en mode BSE
- Figure III.9 microstructure de l'alliage (6) observée au MEB en mode BSE
- Figure III.10 Courbes potentiel - temps des échantillons 2 et 3 dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol
- Figure III.11 Courbes de a) polarisations b) résistance de polarisation des nuances 1,2 et

- 3 dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol
- Figure III.12 Courbes potentiel - temps des échantillons 4, 5 et 6 dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol
- Figure III.13 Courbes de a) polarisations b) résistance de polarisation des nuances 4,5 et 6 dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol
- Figure III.14 Courbes potentiel - temps des nuances élaborées dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol
- Figure III.15 a) courbes de polarisation b) courbe de la résistance de polarisation des échantillon 1 et 4 dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol
- Figure III.16 a) courbes de polarisation b) courbe de la résistance de polarisation des échantillon 2 et 5 dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol
- Figure III.17 a) courbes de polarisation b) courbe de la résistance de polarisation des échantillon 3 et 6 dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol
- Figure III.18 Evolution des courbes SIE des différents échantillons de teneur 1.5poids%Sn immergé dans une solution de10grs d'iode/100ml de méthanol
- Figure III.19 Evolution des courbes SIE des différents échantillons de teneur 1.7 poids%Sn immergé dans une solution de10grs d'iode/100ml de méthanol
- Figure III.20 Evolution des courbes SIE des différents échantillons immergé dans une solution de10grs d'iode/100ml de méthanol

## LISTE DES TABLEAUX

|               |   |
|---------------|---|
| Tableau I.1   | principales caractéristiques physiques du zirconium   |
| Tableau I.2   | influence de la teneur en oxygène sur les propriétés de traction et de dureté du zirconium  |
| Tableau I.3   | Caractéristiques de la mise en forme du zirconium   |
| Tableau I.4   | vitesse de corrosion du zirconium dans différents milieux corrosifs   |
| Tableau I.5   | Composition chimique des alliages de zirconium pour les tubes de gainage nucléaire selon la norme ASTM(B 350.90)  |
| Tableau I.6   | composés intermétalliques du système Zr-Fe  |
| Tableau. II.1 | Compositions chimiques de l'alliage mère Zr-Fe-Sn   |
| Tableau II.2  | Compositions chimiques des alliages Zr-Fe-Sn élaborés au four à arc   |
| Tableau II.3  | Différents types des réactifs d'attaques utilisés   |
| Tableau III.1 | Paramètres électrochimiques des nuances 1, 2 et 3 déterminés dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol  |
| Tableau III.2 | Paramètres électrochimiques des nuances 4, 5 et 6 déterminés dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol  |
| Tableau III.3 | Paramètres électrochimiques des nuances élaborées déterminés dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol  |
| Tableau III.4 | Paramètres électrochimiques $R_e$ , $R_p$ et $C$ des Nuances élaborées mesurées à partir des courbes d'impédances dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol |

## Remerciement

*Je ne saurais commencer sans remercier notre bon dieu le tout puissant d'avoir fait de moi ce que je suis, de m'avoir éclairer de son savoir de m'avoir garder en bonne santé, en m'accorder le courage et la bonne volonté de réaliser et mener à bonne fin ce travail.*

*Je remercie ma mère de m'avoir soutenu tous le long de mon parcours d'étude, que dieu la garde pour moi aussi longtemps que je vive. Merci MAMA.*

*J'exprime mes gratitudes à mon directeur de thèse Monsieur D. SAIDI Maître de recherche à CRND/COMENA, de m'avoir guidé, dirigé et conseillé tout au long de la durée de cette étude.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur S. LEBAILLI, Professeur à l'U.S.T.H.B, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury, ainsi qu'à Madame N. ZAOURAR, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, Monsieur B. ZAID, Maître de recherche à CRND/COMENA et Monsieur A. LOUNIS, Maître de Conférences à l'U. S. T. H. B, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail, veuillez accepter l'expression de ma profonde gratitude.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse de S. BOUTARFAYA, B.NEGUECHE et Mr TAOUINATE du département DTC du centre de recherche CRND que je tiens à les remercier.*

*Je tiens aussi à remercier particulièrement mes amies S. MANSOUR, KASSI, D. ABOUDI, A. TENDJAOUI et POULPA, ainsi, un grand grand merci à BOUKHENOUNA, pour l'aide qu'ils m'ont prodigués et la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestés, et que les oublies me pardonnent.*

*CHAPITRE I*

*ZIRCONIUM ET SES ALLIAGES ET  
ETUDE ELECTROCHIMIQUE*

# **CHAPITRE I**

## **ZIRCONIUM ET SES ALLIAGES ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE**

### **I. HISTORIQUE DU ZIRCONIUM**

C'est en 1789 que le zirconium fut découvert pour la première fois par Klaproth sous forme de zircone, mais le premier qui a réussi à obtenir un métal (impure) est Berzelius, et ça en 1824. Ce n'est qu'en 1925 que Van arkel et De boer ont réussi à obtenir du Zirconium pur. Il faut noter que l'Hafnium n'a été isolé qu'en 1923 par Coster et De Hevesy.

Mais, il fallait attendre jusqu'à 1947 pour que la véritable révolution industrielle du zirconium soit booster, où il a été choisi par l'amiral Rickover comme matériau de gainage pour le premier sous marin nucléaire, et ça en raison de sa faible section de capture des neutrons thermiques, la même année le procédé Croll de réduction du titane est mis au point, pour le zirconium, ce procédé est toujours d'actualité.

En 1952 l'alliage zircaloy 2 (alliage de zirconium avec ajout de Sn, Fe, Cr et Ni) est choisi pour le Nautilus. Cet alliage est encore de nos jours d'un usage général dans les réacteurs de puissance à eau bouillante, et ce n'est qu'en 1959 que le premier réacteur nucléaire civil fut construit aux Etats-Unis.

### **II. METALLURGIE GENERALE**

Le zirconium est classé au 6<sup>ième</sup> rang dans l'ordre d'abondance, et ça après : l'Aluminium, Fer, Magnésium, Titane et le Manganèse.

Ce métal de numéro atomique 40, constitue avec le titane et l'hafnium le groupe IVA du tableau périodique, d'ailleurs, ces propriétés sont très proches de celles de ces deux métaux. Il présente

deux formes allotropiques, la première est stable à haute température  $T > 863^{\circ}\text{C}$ , appelée phase  $\beta$ , de structure cubique centrée avec un paramètre de maille  $a = 0.361 \text{ nm}$ , et la deuxième dite phase  $\alpha$  stable à basse température  $T < 863^{\circ}\text{C}$ , de structure hexagonale avec les paramètres de maille  $a = 0.323 \text{ nm}$ , et  $c = 0.5148 \text{ nm}$ , et un rapport  $c/a = 1.593$  (particularité des métaux à structure hexagonale de la famille IVA) inférieur à la valeur correspondante à un empilement idéal dans une structure hexagonale compacte ( $c/a = \sqrt{8/3}$ ). Compte tenu de la forte dilatation thermique dans la direction  $c$ , ce rapport augmente avec la température. Cette évolution des paramètres est représentée sur la figure (1).

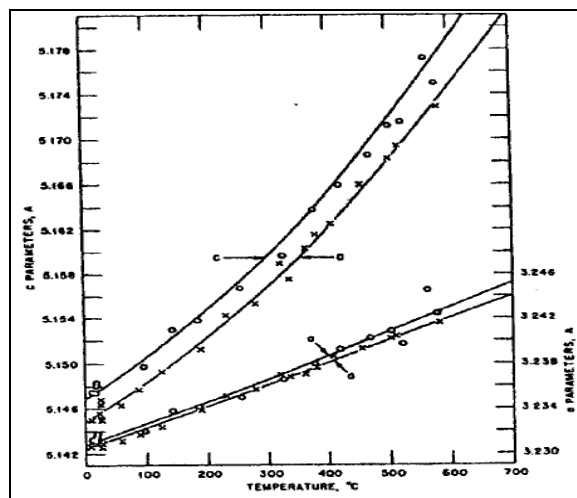


Figure 1.1: X: Zr contenant 1.2at% Hf, O :Zr contenant <0.0005at% Hf [1]

La transformation allotropique  $\beta \leftrightarrow \alpha$  du zirconium présente des caractéristiques spécifiques de la transformation martensitique. La figure (2) qui va suivre montre que l'on peut passer de la forme cubique centrée à la forme hexagonale par un faible déplacement (inférieur à une distance interatomique) de quelques atomes, et par un léger réarrangement de celle-ci.

Cette transformation conduit aux relations d'orientations suivantes :

Plans  $(110)_{\beta} // (0001)_{\alpha}$

Directions  $[111]_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\alpha}$

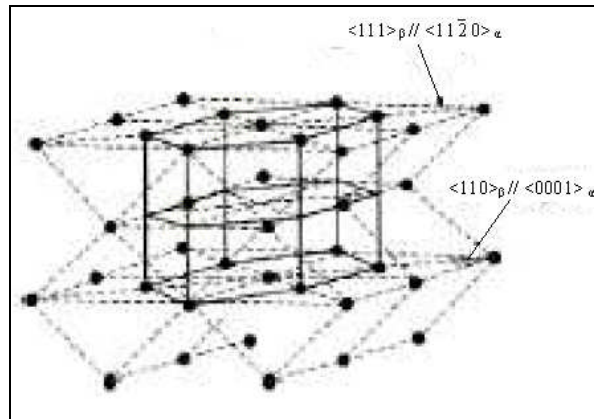


Figure I.2: Transformation allotropique  $\beta$  (cc)  $\rightarrow$   $\alpha$  (hc)[58]

### III. PROPRIETE ET MISE EN ŒUVRE DU ZIRCONIUM

#### III.1. Propriétés physiques

Le tableau (1) nous résume les principales caractéristiques physiques du zirconium, quelques une d'entre elles sont comparables d'un métal à un autre, mais la caractéristique principale qui a fait de lui un matériau de choix dans le domaine nucléaire est très différente, il s'agit de sa faible section de capture des électrons.

| Propriétés   | Zirconium                   |
|--|-----------------------------|
| Numéro atomique                                      | 40                          |
| Masse atomique                                       | 91.2                        |
| Masse volumique à 20°C                               | 6.5 g/cm <sup>3</sup>       |
| Température de fusion                                | 1850 °C                     |
| Température d'ébullition                             | 3600 °C                     |
| Chaleur spécifique à 20°C                            | 276 j/Kg/°C                 |
| Conductivité thermique à 20°C                        | 21.1 w/m/°C                 |
| - à 25°C   | 21,2 W/ (m.k)               |
| - à 250°C  | 18,6 W/ (m.k)               |
| - à 800°C  | 22,2 W/ (m.k)               |
| - à 1600°C   | 32,6 W/ (m.k)               |
| Capacité thermique molaire                           | 25 j/(mol.k)                |
| Résistivité à 20°C                                   | 44.1 $\mu\Omega$ .cm        |
| Coefficient de dilatation linéique entre 20 et 700°C | $6.10^{-6}k^{-1}$           |
| Module d'élasticité en traction à 20°C               | $10^5$ Mpa                  |
| - à 25°C   | 95GPa                       |
| - à 300°C  | 77GPa                       |
| - à 600°C  | 58GPa                       |
| Module de cisaillement à 20°C                        | 36500 MPa                   |
| Coefficient de poisson à 20°C                        | 0.35                        |
| Section de capture des neutrons                      | 0.18b avec $b= 10^{-28}m^2$ |
| Température de transformation allotropique           | 865 °C                      |

Tableau I.1 : principales caractéristiques physiques du zirconium [3]

### III.2. Propriétés mécaniques

Le tableau (2) résume les caractéristiques de traction et de dureté du zirconium en fonction de sa teneur en oxygène (influence importante sur la limite d'élasticité et l'allongement à la rupture).

| matériaux                                    | Sens du prélèvement des éprouvettes de traction | Charge de rupture $R_m$ (MPa) | Limite d'élasticité à 0.2% $R_{0.2}$ (MPa) | Allongement à la rupture A (%) | Dureté sur face (HV) |
|--|---|-------------------------------|--|--------------------------------|----------------------|
| Zr<br>Oxygène=500ppm                         | L   | 310                           | 165  | 35                             | 149                  |
|  | T   | 300                           | 200  | 30                             | -                    |
| Zr<br>Oxygène=800ppm                         | L   | 410                           | 300  | 30                             | 160                  |
|  | T   | 390                           | 300  | 24                             | -                    |
| Zircaloy2 et 4<br>Oxygène=1100ppm            | L   | 460                           | 350  | 31                             | 184                  |
|  | T   | 440                           | 390  | 27                             | -                    |
| Zirconium-2.5%<br>niobium<br>Oxygène=1100ppm | L   | 560                           | 380  | 27                             | 200                  |
|  | T   | 550                           | 520  | 24                             | -                    |

L : sens long      T : sens travers

Tableau I.2 : influence de la teneur en oxygène sur les propriétés de traction et de dureté du zirconium [3]

#### III.2.1. Dureté

La dureté Vickers à 25 °C se situe entre 191 et 267 HV selon l'influence de la texture, la vitesse de trempe, la teneur en oxygène et de l'écroutissage. On notera que la trempe a un effet durcissant relativement faible, par rapport à d'autres matériaux [4,5].

#### III.2.2. Ecroutissage par déformation

La déformation à température ordinaire du cristal de zirconium, produit des macles en grande quantité, provoquant la formation des bandes de déformation après les glissements traditionnels. À l'inverse des métaux hexagonaux classiques tels que Mg, Zn, etc..., le zirconium (comme le titane) possède des plans de glissement relativement nombreux, en plus du plan de base du prisme hexagonal [5].

A température ordinaire, on peut obtenir des déformations très importantes avec le zirconium très pur sans risques de fissures, où on peut atteindre des taux de réduction de 90 à 95%, mais au prix d'un travail mécanique considérable [4].

#### III.2.3. Traction

Les caractéristiques de traction du zirconium et de ses alliages se situent généralement entre 179 et 510 MPa pour des charges de rupture comprises entre 80 et 385 MPa pour la limite d'élasticité, et entre 14 et 30 % pour l'allongement à la rupture [6].

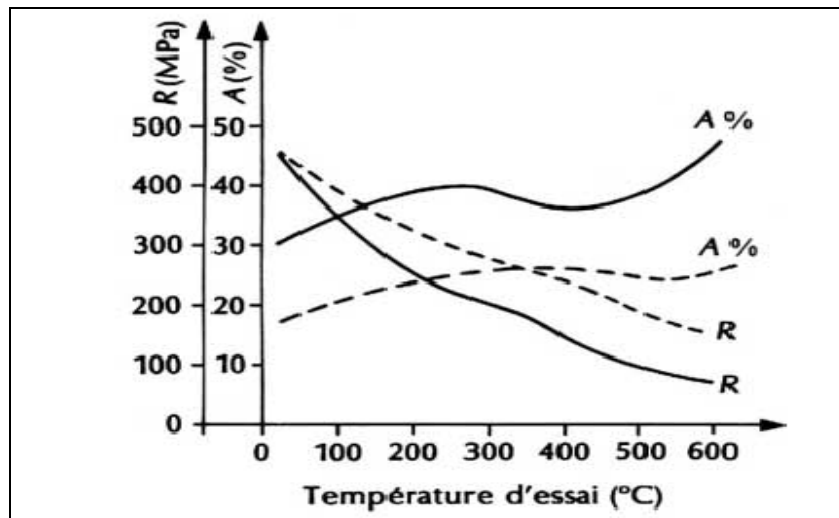


Figure I.3 : influence de la température sur La traction du zircaloy-4[3]

### III.2.4. Fluage

L'influence de la contrainte sur la vitesse de fluage du zirconium non allié, montre qu'il flue déjà à la température ambiante de façon non négligeable [5,6].

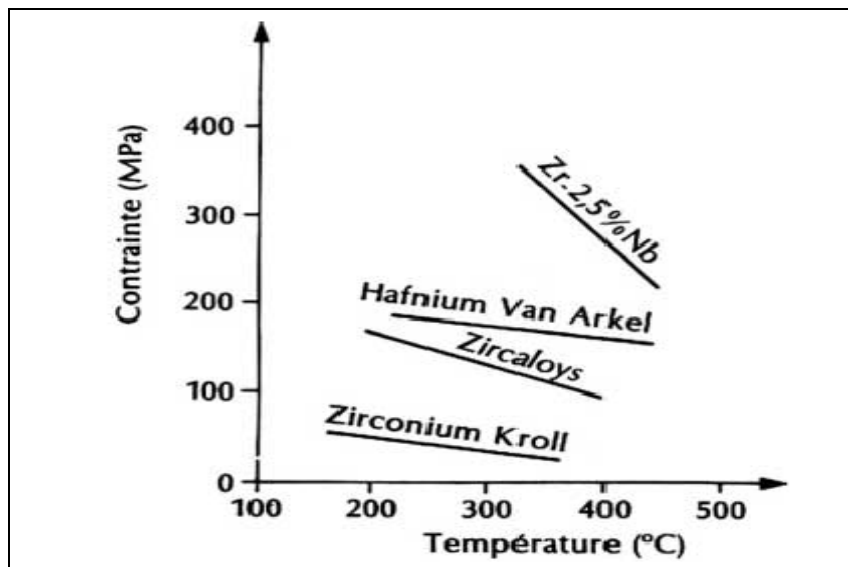


Figure I.4 : résistance au fluage de différentes nuances de zircaloy[3]

### III.2.5. Fatigue

Les rares données qui existent sont difficiles à synthétiser, du fait que les matériaux sont souvent différents, ou mal connus, et aussi du fait qu'il existe de nombreuses variantes dans les conditions d'essais. A titre d'exemple, pour du zirconium non allié à structure équiaxe à température ambiante, la limite d'endurance à  $5 \times 10^6$  cycles à contrainte moyenne nulle se situe entre 135 MPa, selon les sources, elle descend de 70 à 130 MPa à 200°C. Ces limites sont abaissées quelquefois de plus de 50% sur des structures aciculaires (traitement en phase  $\beta$ ) [4].

### III.2.6. Résilience

Pour un matériau courant, type zirconium 702 non allié, les valeurs de la résilience varient dans un très large éventail, sans aucune mesure avec les variations observées sur les autres propriétés. Par contre l'influence de certains éléments est déterminante, tel que l'hydrogène, ou les produits usuels qui contiennent en général 10 à 25 ppm précipité sous forme d'hydrures. La solubilité de l'hydrogène dans le zirconium et ces alliages est très faible : <2 ppm à 100°C, 10 à 15 ppm à 200°C, et de 25 à 35 ppm à 250°C. A noter aussi, que l'effet fragilisant de cet élément dépend de la quantité présente dans les matériaux, mais aussi de la dimension, de la forme, de la nature, de la localisation, et de l'orientation des hydrures au sein du métal.

$R = 70 \text{ j}$  pour  $H = 5 \text{ ppm}$

$R = 20 \text{ j}$  pour  $H = 40 \text{ ppm}$

$R = 07 \text{ j}$  pour  $H = 100 \text{ ppm}$

Les structures aiguillées ont une résilience plus faible que les structures équiaxes.

### III.3. Mise en œuvre

La mise en œuvre de ce métal est souvent voisine de celle du titane et de ses alliages.

Le tableau (4) présente quelques données permettant de bien le situer. En général l'aptitude à la déformation par rétreint est bonne, en revanche, en expansion (essai Erichsen), elle est plus limitée.

| matériaux             | Allongement réparti en traction (%) |              | Indice Erichsen (mm) | Rayon De pliage | Coefficient D'anisotropie moyen r |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------|----------------------|-----------------|-----------------------------------|
|                       | Sens long                           | Sens travers |                      |                 |                                   |
| Zr<br>Epaisseur=0.8mm | 11 à 18                             | 5 à 11       | 10 à 15              | 1 à 2 e         | 1 à 5                             |

Tableau I.4 : Caractéristiques de la mise en forme du zirconium [3]

#### III.3.1. Usinage

L'usinage de ce matériau ne présente pas de difficultés particulières, mais il est toutefois plus facile avec les alliages qu'avec le métal pur. On peut utiliser aussi bien des plaquettes de carbure de tungstène (donnent de meilleurs états de finition), que des outils en acier rapide (vitesse de coupe entre 25 et 40 m/min), et pour le refroidissement, on peut utiliser les huiles minérales, ou les huiles solubles.

### **III.3.2. Formage**

Le zirconium se déforme de façon médiocre par expansion. Ce comportement est dû à la faible valeur du coefficient d'écroutissage environ 0,1. En revanche, le coefficient d'anisotropie sur tôles est plutôt élevé, et reste souvent supérieur à 4 [5].

Pour les produits minces ( $e = 0,5\text{mm}$ ) le rayon de pliage correspond à 1,5 fois l'épaisseur. En pratique on recommande un rayon de pliage supérieur à  $3e$  pour les tôles d'épaisseur inférieure à 5 mm, pour les tôles plus épaisses, on recommande un rayon de pliage supérieur à  $5e$ . Pour les tubes, le rayon de cintrage est de quatre à cinq fois le diamètre du tube [5].

La mise en forme est grandement facilitée à température tiède (100 à 200°C), alors que la mise en forme des structures aiguillées fortement présentes dans les cordons de soudure est plus délicate [4-6].

### **III.3.3. Soudage**

Ces métaux se soudent très bien entre eux selon les mêmes techniques utilisées pour le titane. Les soudures doivent impérativement se faire sous vide, ou sous atmosphère de gaz neutre pour éviter toute pollution fragilisante par : l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone.

Les autres techniques classiques (à l'arc avec, ou sans métal d'apport, par bombardement d'électrons, par plasma) sont envisageables.

Par contre, ces métaux ne se soudent pas à la plupart des autres matériaux, et en particulier les aciers (dans le cas de réalisation de placage de zirconium sur un acier, c'est la technique par explosion qui est la plus appropriée).

### **III.3.4. Pièces de frottement**

Ces matériaux grippent trop rapidement pour être utilisés comme pièces de frottement, des revêtements seraient nécessaires.

## **IV. REACTIVITE AVEC LES MILIEUX**

### **IV.1. Réaction avec les gaz et oxydation**

Le zirconium absorbe très rapidement l'hydrogène à partir de 270°C, cette absorption est freinée par la présence d'un film d'oxyde  $\text{ZrO}_2$ . La solubilité de l'hydrogène est pratiquement nulle à 25°C et avoisine les 200 ppm à 400°C, ce qui conduit à la formation d'hydrures qui fragilisent le métal.

A partir de 700 - 800°C, l'azote commence à réagir rapidement avec le zirconium pour former une couche d'aspect dorée de ZrN. L'azote doit être extrêmement pur, car en présence d'oxygène, ou de vapeur d'eau, c'est l'oxydation qui prévaut [7].

Jusqu'à 300 - 350 °C, la faible oxydation dans l'oxygène, l'air, la vapeur d'eau et dans le gaz carbonique permet d'envisager l'utilisation du zirconium dans ces milieux. Dans ce cas, il se forme une couche dure et adhérente de zircone, d'abord avec des reflets jaune, vert, bleu, puis noir ou gris. Pour certains de ces milieux, des alliages spécifiques ont été développés : les zircaloy pour l'eau et la vapeur, et des alliages avec ajout de cuivre pour le gaz carbonique. Aux températures élevées, l'oxydation s'accroît notablement, et l'on constate un arrachement de l'oxyde pour des épaisseurs de 100 à 200 µm.

Associée à cette couche d'oxyde, il existe une sous-couche de diffusion d'oxygène, d'aspect métallique, qui conduit à un durcissement notable du métal superficiel [7].

#### **IV.2. Résistance dans les milieux chimiques**

Les alliages de zirconium résistent bien dans l'eau et la vapeur dans les conditions opératoires des réacteurs nucléaires aux environs de 300°C. Le zirconium présente également une excellente résistance à la corrosion dans de très nombreux autres milieux, grâce à la formation d'un film d'oxyde. Le tableau (3) nous donne quelques exemples de la résistance à la corrosion dans différents milieux. Ajoutons aussi, que le zirconium résiste bien dans les sels (sulfates, chlorure sauf ceux qui sont oxydants), et dans les milieux organiques ; c'est un des rares métaux qui résiste aussi bien dans les acides que dans les milieux basiques. Sans oublier que les soudures ont une tenue à la corrosion équivalente à celle du métal massif, à l'exception de quelques milieux comme les milieux sulfuriques à chaud.

Enfin, il existe des milieux où le zirconium n'est pas recommandé, comme les milieux acides contenant du fluore, les milieux chlorés contenant des ions oxydants ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ), le chlore humide et les mélanges d'acides concentrés HCl-HNO<sub>3</sub>.

| Milieux                        |                  | Zirconium (mm/an) |
|--------------------------------|------------------|-------------------|
| HCl                            | 37% à 25 °c      | < 0.01            |
|                                | 37% à 100 °c     | <0.04             |
|                                | 20% à ébullition | <0.025            |
| HNO <sub>3</sub>               | 70% à 25 °c      | <0.020            |
|                                | 70% à ébullition | <0.020            |
|                                | 70% à 190 °c     | <0.020            |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 5% à 250 °c      | 0.05              |
|                                | 20% à 190 °c     | 0.025             |
|                                | 50% à ébullition | 0.007             |
|                                | 70% à ébullition | 0.014             |
|                                | 75% à ébullition | 0.76              |
|                                | 75% à 25 °c      | 0.028             |
|                                | 80% à 25 °c      | 0.13              |
|                                | 82% à 25 °c      | >0.13             |
| NaOH                           | 50% à 25 °c      | 0.002             |
|                                | 73% à 130 °c     | 0.05              |

Tableau I.3 : vitesse de corrosion du zirconium dans différents milieux corrosifs [3]

## V. CLASSIFICATION DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion, qui limite l'utilisation extensive du zirconium, des éléments d'alliages ont été additionnés afin de compenser ses faiblesses. Il faut noter à ce sujet que l'addition des éléments d'alliages n'est pas neutre vis-à-vis des autres propriétés du zirconium, et notamment de ses propriétés mécaniques. Les différentes compositions développées jusqu'à aujourd'hui résultent donc de compromis. On distingue deux types d'alliages à base de zirconium.

Ceux développés pour une utilisation dans le domaine nucléaire, connus sous le nom de zircaloy, ils sont classés selon deux familles :

- les alliages de type zircaloy (Zr-2 et Zr-4) contenant principalement de l'étain (~1.5%), avec des faibles additions de fer, chrome ou nickel.
- Les alliages de type Zr-Nb contenant (1-2.5%) Nb avec, éventuellement des additions d'étain (~1%) et du fer (~0.5%).

Et ceux destinés pour une utilisation hors domaine nucléaire, comme par exemple dans l'industrie chimique grâce à la bonne tenue de ce matériau à la corrosion dans de nombreux milieux agressifs de ce matériau.

Le zirconium peut être aussi utilisé comme élément d'ajout dans des alliages à base de magnésium, d'aluminium et de cuivre.

Notons que les applications hors domaine nucléaires représentent environ 10 % de l'emploi de ce métal [13].

### V.1. Effet des éléments d'additions

Ces éléments d'additions peuvent être classés en deux groupes : les éléments **bétagènes** et ceux **alphagènes**. Il faut mentionner que la phase  $\alpha$  du zirconium possède deux types de sites interstitiels : les sites tétraédriques de rayon égal à 0.037 nm, et les sites octaédriques de rayon égal à 0.068 nm. Seul ces derniers sont susceptibles d'accueillir les éléments d'additions de type interstitiel comme l'oxygène.

#### V.1.1. Les éléments alphagènes

Ces éléments, de grande solubilité dans la phase  $\alpha$  du zirconium, ont pour effet d'augmenter la température de la transformation  $\beta \leftrightarrow \alpha$ . Parmi ces éléments on trouve l'étain (Sn), à l'inverse du fer, la quasi-totalité de l'étain se répartit de façon homogène dans la matrice métallique en formant une solution solide de substitution. L'étain joue un rôle important dans la stabilisation des amas d'oxygène, et contribue ainsi à augmenter les caractéristiques mécaniques de l'alliage, comme il influence aussi sur la cinétique de la corrosion.

#### V.1.2. Les éléments bétagènes

Ces éléments ont une très faible solubilité dans la phase  $\alpha$ , ils ont une tendance à abaisser la température de la transformation  $\beta \leftrightarrow \alpha$ . Parmi ces éléments on cite le fer et le chrome, ces deux éléments sont présents sous formes de précipités (phases de lave) du type  $Zr(Fe,Cr)_2$ , de structure hexagonale. L'ajout du (Fe,Cr) est fait dans le but d'améliorer la tenue à la corrosion, il permet aussi de limiter la croissance des grains lors des traitements de recristallisation.

### V.2. Diffusion des éléments d'addition

Les éléments d'addition étudiés dans ce travail, se répartissent en deux domaines selon leur diffusion en volume dans la phase  $\alpha$  du zirconium.

L'étain est l'élément qui diffuse le plus lentement avec un coefficient de diffusion de l'ordre de  $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $900^\circ\text{C}$ , ce coefficient est comparable à celui de l'autodiffusion du zirconium.

Le fer fait partie des éléments d'additions qui diffusent rapidement, avec un coefficient de diffusion  $D \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $900^\circ\text{C}$ .

| Références ASTM     | R-60802                                   | R-60804        | R-60901        |
|---------------------|---|----------------|----------------|
| Nom habituel        | Zircaloy-2                                | Zircaloy-4     | ZrNb           |
| Eléments d'addition | <i>Masse %</i>                            | <i>Masse %</i> | <i>Masse %</i> |
| Sn                  | 1.2-1.7                                   | 1.2-1.7        | -              |
| Fe                  | 0.07-0.2                                  | 0.18-0.24      | -              |
| Cr                  | 0.05-0.15                                 | 0.07-0.13      | -              |
| Ni                  | 0.03-0.08                                 | -              | -              |
| Nb                  | -   | -              | 2.4-2.8        |
| O                   | A spécifier à la commande (1100-1400 ppm) |                | 0.09-0.93      |
| Impuretés (Max,ppm) | <i>Masse %</i>                            | <i>Masse %</i> | <i>Masse %</i> |
| Al                  | 75  | 75             | 75             |
| B                   | 0.5                                       | 0.5            | 0.5            |
| Cd                  | 0.5                                       | 0.5            | 0.5            |
| C                   | 270                                       | 270            | 270            |
| Cr                  | -   | -              | 200            |
| Co                  | 20  | 20             | 20             |
| Cu                  | 50  | 50             | 50             |
| Hf                  | 100                                       | 100            | 100            |
| H                   | 25  | 25             | 25             |
| Fe                  | -   | -              | 1500           |
| Mg                  | 20  | 20             | 20             |
| Mn                  | 50  | 50             | 50             |
| Mo                  | 50  | 50             | 50             |
| Ni                  | -   | 75             | 75             |
| N                   | 65  | 65             | 65             |
| Si                  | 120                                       | 120            | 120            |
| Sn                  | -   | -              | 50             |
| Ti                  | 50  | 50             | 50             |
| U                   | 3.5                                       | 3.5            | 3.5            |
| W                   | 100                                       | 100            | 100            |

Tableau I.5 : Composition chimique des alliages de zirconium pour les tubes de gainage nucléaire selon la norme ASTM (B 350.90[57]).

## VI. DIAGRAMME D'EQUILIBRE

### VI.1. Système Zr-Fe

Concernant ce système plusieurs travaux ont été effectués, dans cette courte revue bibliographique nous allons nous intéresser au travail effectué par A.D.Pelton [8]. Les travaux de ce scientifique et de son équipe ont porté sur l'ajustement du diagramme proposé par Massalski[9], qui lui à son tour s'est basé sur les travaux de Arias et Abriata [10], ainsi que ceux de Kubaschewski [11]. Et

ça en utilisant des analyses thermodynamiques. Ce diagramme contient deux transformations eutectiques :

A.D.Pelton[8] ainsi que Kubaschewski [11] ont présenté la première transformation dans leurs diagrammes de phase à 8.8at%Zr à  $T = 1335^{\circ}\text{C}$ , quand à Arias et Abriata [10], ils l'ont présenté à 9.8at%Zr à  $T = 1337^{\circ}\text{C}$ .

La deuxième transformation, a été obtenue à 76at%Zr à  $T = 928^{\circ}\text{C}$  par A.D.Pelton[8], ainsi que par Arias et Abriata [10], sur le diagramme de Kubaschewski, elle est présente à  $T = 947^{\circ}\text{C}$  avec la même teneur en Zr.

M. Combie[4] et AmaJ A.D. Amaev[ 7], ont situé la transformation du type eutéctoïde dans leurs diagrammes de phase à 97.3at%Zr,  $T = 795^{\circ}\text{C}$ .

Concernant les solubilités des différents éléments présents dans ce système, Arias et Abriata [10] l'ont estimée celle du Zr dans  $\text{Fe}(\delta)$  à 4.5at%Zr à  $T = 1357^{\circ}\text{C}$ , alors que Kubaschewski [11], a trouvé qu'elle était inférieure à 1at%Zr à  $T = 1335^{\circ}\text{C}$ . En ce qui concerne la solubilité du Fer dans le  $\text{Zr}(\alpha)$  les deux diagrammes de Kubaschewski et Arias, Abriata présentent une solubilité négligeable.

### VI.1.1. Composés intermétalliques

Plusieurs composés intermétalliques existent dans ce système, ils sont regroupés dans le tableau (6):

| phase                  | Symbole de pearson | Groupe d'espace       | Désignation de structure Bericht | Structure typique           |
|------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| $\text{FeZr}_3$        | oC16               | Cmcm                  | $\text{E1}_a$                    | $\text{BRe}_3$              |
| $\text{FeZr}_2$        | tI12               | I4/mcm                | C16                              | $\text{Al}_2\text{Cu}$      |
| $\text{Fe}_2\text{Zr}$ | cF24               | $\text{Fd } \bar{3}m$ | C15                              | $\text{Cu}_2\text{Mg}$      |
| $\text{Fe}_3\text{Zr}$ | cF116              | $\text{Fm } \bar{3}m$ | $\text{D8}_2$                    | $\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$ |

Tableau I.6 : composés intermétalliques du système Zr-Fe

#### VI.1.1.1. $\text{Fe}_2\text{Zr}$

est un composé intermétallique à température de fusion congruente ( $1675^{\circ}\text{C}$ ), Kubaschewski [11] a montré qu'il possède une structure non stoechiométrique, et qu'il existe dans le domaine qui s'étend de 29 - 36at%Zr, à  $t = 1450^{\circ}\text{C}$ . Quand à Arias et Abriata [10], ils ont dit que ce composé présente une structure stoechiométrique, et on se basant sur les études de Svechnikov et al [8], ils ont proposé un intervalle d'existence de ce composé, et ils l'ont situé entre 27.7-34.3at%Zr pour  $T = 1450^{\circ}\text{C}$ .

A.D.Pelton [8] a supposé que le domaine d'homogénéité de  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  est compris entre 27.6 et 33.3at% de Zr à  $T = 1482^\circ\text{C}$ , et que le Zr présente une solubilité nul dans le  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ .

#### VI.1.1.2. $\text{FeZr}_2$

Ce composé est obtenu au point de la température de fusion congruente à  $T = 998^\circ\text{C}$ , et ça à partir de l'eutectique qui se trouve à 64.4 at%Zr et à  $T = 995^\circ\text{C}$ . A.D.Pelton [8] a montré que ce composé se décompose lorsque la température décroît, et ça par une réaction eutectoïde à  $554^\circ\text{C}$  pour donner  $\text{Fe}_2\text{Zr}$  et  $\text{FeZr}_3$  [8], Malakhova et Kobylkin[14] ont trouvé que cette température se situe à  $T = 775^\circ\text{C}$ .

#### VI.1.1.3. $\text{FeZr}_3$

Ce composé présenté dans le diagramme de phase proposé par Arias et Abriata [10], est essentiellement basé sur les travaux de Malakhova [13,14], et ceux de Aubertine et al [15]. Plusieurs autres auteurs ont montré qu'il existe un autre composé, et qu'ils l'ont baptisé  $\text{FeZr}_4$ , Kubaschewski [11] est allé même à dire que ce composé est plus stable à haute température que le  $\text{FeZr}_3$ , mais dans le diagramme présenté par Arias et Abriata [10] seul le  $\text{FeZr}_3$  est pris en considération, et supposé comme étant stoechiométrique.

#### VI.1.1.4. $\text{Fe}_3\text{Zr}$

Dans le diagramme de phase proposé par A.D.Pelton [8], le composé  $\text{Fe}_3\text{Zr}$  est choisis de tel manière à donner une température péritectique égale à  $T = 1482^\circ\text{C}$ , et un eutectique à  $T = 1335^\circ\text{C}$  pour une teneur de 8.8at%Zr  $3/4\text{Fe}(l) + 1/4\text{Zr}(l) \leftrightarrow 1/4\text{Fe}_3\text{Zr}$ . En plus l'auteur a supposé que ce composé se décompose d'une façon eutectique quand il arrive à  $T = 1100^\circ\text{C}$ . Aubertine et al [15], et après des observations faites sur des échantillons recuit à  $T = 950^\circ\text{C}$ , ont supposé que ce composé ne peut exister que haut delà de  $T = 950^\circ\text{C}$ , ce qui est en accord avec les résultats présentés par A.D.Pelton [8].

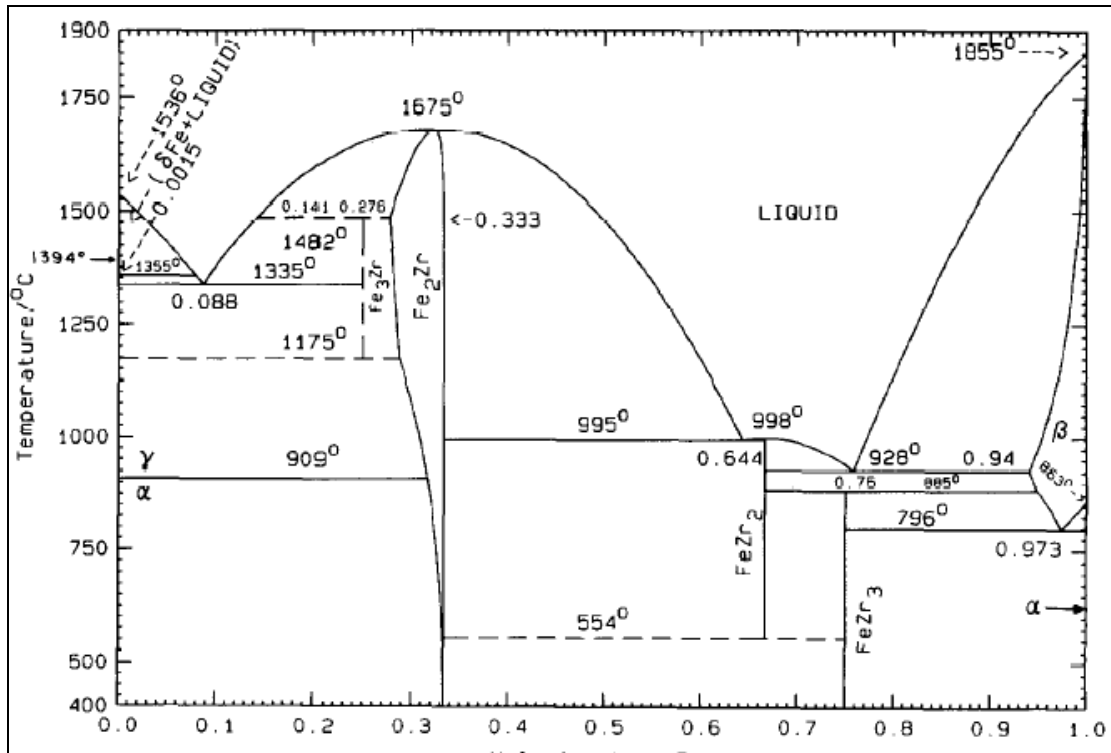


Figure I.5 : Diagramme de phase Zr-Fe optimiser [8]

## VI.2. système Zr-Sn

La principale source d'information sur le diagramme de phases du system Zr-Sn sont les travaux effectués par MacPherson et Hansen[16], ou ils ont établis ce diagramme en se basant sur des analyses métallographiques et de diffraction des rayons X effectuées sur des échantillons riches en Zirconium. G.R.Speich et S.A.Kulin [17] ont étudié la solubilité de Sn dans Zr( $\alpha$ ) à l'état solide, et ont trouvé qu'elle est moins restreinte à haute température, que ce qu'a rapporté MacPherson et Hansen [16]

Les résultats expérimentales publiés par MacPherson et Hansen [16] ont été revus par J.P.Abriata, J.C.Bolcich [18], et par beaucoup d'autre scientifiques. Y.U.Kwo, J.D.Corbett [19] ont étudié le système Zr-Sn en s'intéressant plus particulièrement à la région comprise entre  $Zr_5Sn_3$  et  $Zr_4Sn_4$ . Si on compare les diagrammes de phase donnés par MacPherson et Hansen [16] et Y.U.Kwo, J.D.Corbett [19], On remarque qu'il y a une certaine différence dans les composés proposés.

### VI.2.1. Composés intermétalliques

En ce référant aux résultats présentés par MacPherson et Hansen [16], trois phases intermétalliques existent dans le système Zr-Sn, à savoir le  $Zr_4Sn$ ,  $Zr_5Sn_3$  et  $ZrSn$ . plusieurs chercheurs ont ajouté

d'autres composés dans le même système, comme par exemple le composé  $ZrSn_2$  qui a été ajouté par H.Nowotny, H.Schachner [20].

#### **VI.2.1.1. $Zr_4Sn$**

C'est un composé riche en Zr et d'après H.L Luo, E.Vielhaber [21], il a une structure type A15, ce qui a été confirmé plus tard par U.Naik, S.Banarjee [22] et J.P.Abriata, J.C.Bolcich [18]. Selon H.L Luo, E.Vielhaber [21], la structure cristalline type A15 est la plus largement observée dans les phases intermétalliques. G.Gran, S.Andersson [23] ont proposé la même structure mais avec une formule différente  $Zr_3Sn$ .

#### **VI.2.1.2. $Zr_5Sn_3$**

C'est le composé le plus discuté dans ce système. MacPherson et Hansen [16], ont découvert cette phase et l'a décrit comme étant une structure hexagonale D8 du type  $Mn_5Si_3$ . H.Nowotny, H.Schachner [20], ont confirmé son existence mais, d'autres composés de teneur comprise entre 33 et 40%Sn ont été proposés par G.Gran, S.Andersson [23] et Y.U.Kwo, J.D.Corbett [19].

G.Gran, S.Andersson [23], ont mis en évidence l'existence de deux composés de même structure cristallographique mais, avec des paramètres de maille différent, ils les ont notés  $Zr_5Sn_4$  et  $Zr_5Sn_3$  respectivement pour les petits et les grands paramètres de maille. K.Schubert, H.G.Meissner [24], ont proposé la formule  $Zr_5Sn_4$  avec une structure de type  $Ti_5Ga_4$ . Quant à F.R.Boer [25], il a indiqué que  $Zr_3Sn_2$ , est un composé à température de fusion congruente, et a prédit la présence des phases  $Zr_5Sn_4$  et  $Zr_5Sn_3$  dans cette région du diagramme. Y.U.Kwo, J.D.Corbett [19] ont étudié particulièrement la région comprise entre les composés  $Zr_5Sn_4$  et  $Zr_5Sn_3$  et ils ont confirmé la présence de cette structure cristalline.

#### **VI.2.1.3. $ZrSn$**

Il n'y a pas d'accord général sur l'apparence de la moitié riche en étain de ce diagramme de phase, et les recherches dans cette région ne sont que d'intérêt scientifique. MacPherson et Hansen [16], ont supposé que le  $ZrSn$  qui apparaît au alentour de 56%Sn présente une structure orthorhombique type C54. Alors que, Y.U.Kwo, J.D.Corbett [19] ont étudié la région autour de la composition de  $ZrSn$ , et ils n'ont pas trouvé une preuve de l'existence d'une phase équi-atomique.

#### **VI.2.1.4. $ZrSn_2$**

Ce composé a été découvert par H.Nowotny et H.Schachner [20], à 72,24%Sn d'une structure cristalline orthorhombique du type C54, ce qui a été confirmé par les travaux de recherche de J.P.Abriata, J.C.Bolcich [18], ou encore ceux obtenus à partir des analyses thermiques faites par MacPherson et Hansen [16].

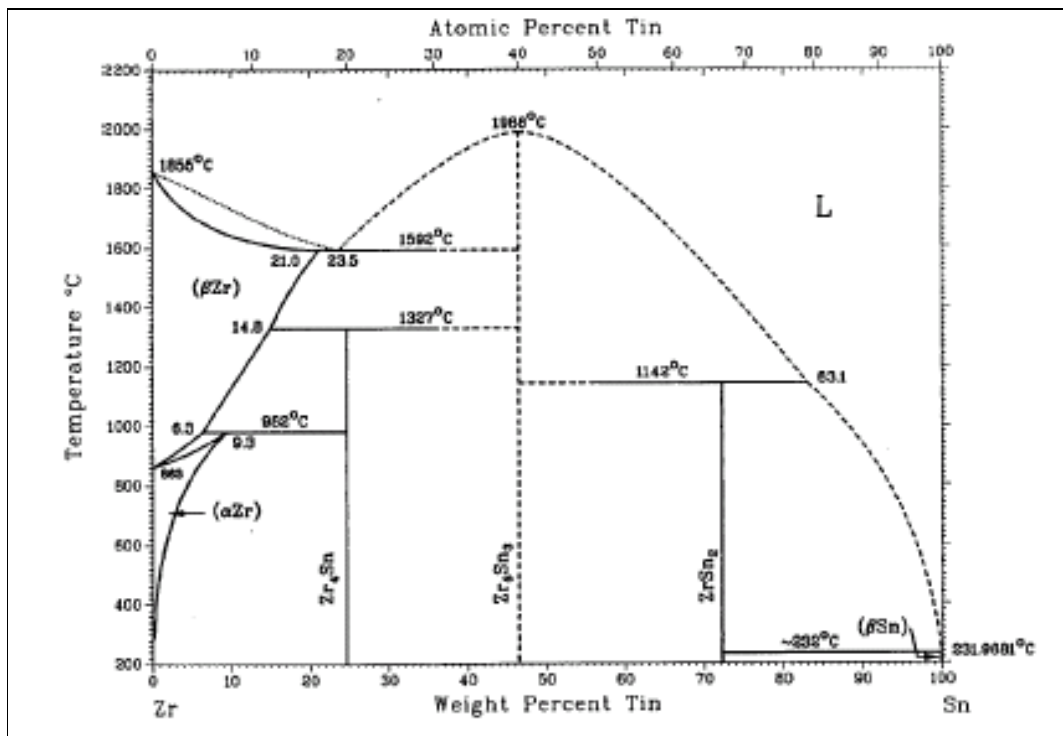


Figure I.6 : Diagramme de phase Zr-Sn

### VI.3. système Zr-Sn-Fe

En 1960 Tanner et Levinson [26], ont étudié le diagramme de phase Zr-Sn-Fe dans la région comprise entre le côté riche en Zr et celui de Zr<sub>4</sub>Sn et ZrFe<sub>2</sub>, entre les températures 200°C et 1100°C. Dans leurs études ils n'ont pas mentionné la présence des composés intermétalliques Zr<sub>3</sub>Fe et Zr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> mais par contre, ils ont découvert une phase ternaire dans ce système, ils l'ont appelée phase-θ de composition 68.6 at%Zr, 19 at%Sn, 12.4 at%Fe. D'autres études ont été menées par plusieurs scientifiques sur ce même système tel que, Kudriatsev et al [29]. en 1968, Korotkova [30] et en ce basant sur les études de Tanner et Levinson [26], il a étudié la région de composition 90 at %Zr-(10-x)at% Fe-xat%Sn avec 0<x<10 at% du diagramme Zr-Sn-Fe, où il a proposé une série de réactions pour la région comprise entre Zr pur, Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> et ZrFe<sub>2</sub>.

Ce n'est qu'en 1990 que Kwone et al [31], ont pu déterminer la structure cristalline de la phase θ. Dans ce travail, comme celui de Tanner et Levinson [26] et Korotkova [30], les chercheurs ont indiqué que ce composé a une région unique et très limitée, ils l'ont notée Zr<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>Fe de structure hexagonale, de type Zr<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>Co, avec les paramètres de maille : a= 0.7967nm et c= 0.3486nm.

Finale­ment la révi­si­on du dia­gramme Zr-Sn-Fe a été publi­ée en 1992 par Raghavan [32], et elle est prin­ci­pa­le­ment ba­sée sur les ré­sul­tats de re­cher­che de Tanner et Levinson [26], Kodritsev et al [29] et Korotkova [30]. Raghavan a fait deux tenta­tives d'étude des sec­tions iso­thermes (700°C et 1100°C) en ce ba­sant sur le sché­ma réac­tion­nel de Korotkova, Sans don­ner au­cun dé­tail con­cer­nant la ré­gi­on ri­che en Zr.

Dans leurs tenta­tive pour la révi­si­on du dia­gramme de phase Zr-Sn-Fe en uti­li­sant deux sec­tions iso­thermes l'une à 800°C et l'autre à 900°C, Nieva et Arias [33,34] ont ana­ly­sé la ré­gi­on pro­che de la com­po­si­tion de l'al­li­age mère du Zircaloy dé­jà men­tion­né, et ils ont fini par trou­ver deux nou­veaux com­po­sés ter­naires, si­tués dans la ré­gi­on cen­trale de ce dia­gramme de Gibb's, ils les ont ap­pelé phase N et phase X.

Ils ont di­vi­sé leur tra­vail en deux parties :

La pre­mière est fo­cali­sée sur l'ajus­te­ment du dia­gramme de phase dans la ré­gi­on com­prise en­tre le coté ri­che en Zr et les pseudo bi­naires  $Zr_5Sn_3$ - $ZrFe_2$ , tan­dis que la deuxième traite la ré­gi­on com­prise en­tre le pseudo bi­naire dé­jà men­tion­né et le coté ri­che en Sn.

### VI.3.1. Partiel

Dans cette partie trois com­po­sés in­ter­mé­tal­li­ques du sys­tème Zr-Fe ( $Zr_3Fe$ ,  $Zr_2Fe$  et  $ZrFe_2$ ), et deux in­ter­mé­tal­li­ques du sys­tème Zr-Sn ( $Zr_4Sn$  et  $Zr_5Sn_3$ ), ont été ob­ser­vés, plus une phase ter­naire  $\theta$  et deux so­lu­tions so­li­des  $Zr(\alpha)$  et  $Zr(\beta)$ .

A par­tir des ré­sul­tats EPMA des échan­til­lons de cette partie, ils ont trou­vé que la ré­gi­on de la phase  $\theta$  n'est pas li­néaire com­me ce qui a été dé­jà dit [26,31], mais elle varie plu­tôt en­tre (71.6 at%-66.7 at%)Zr-(22,3 at%-16,6 at%)Sn-(12,3 at%-10,6 at%)Fe.

L'in­ter­mé­tal­li­que  $Zr_4Sn$  est un com­po­sé sto­e­chi­omé­trique de struc­ture cu­bique, stable au des­sus de la tem­pé­ra­ture de la trans­for­ma­tion pé­ri­tec­toïde  $Zr(\beta)+Zr_5Sn_3 \rightleftharpoons Zr_4Sn$  à 1327°C [26]. Plusie­urs cher­cheurs ont dé­jà dis­cu­té la sta­bi­lité de ce com­po­sé, dans de ré­centes re­cher­ches il n'a pas été ob­ser­vé [35]. D'autres cher­cheurs ont sup­po­sé que ce com­po­sé ne peut être stable qu'à haute tem­pé­ra­ture [36,38]. Quant à Kwon et Corbett [39], ils ont fini par con­clure que la for­ma­tion com­plète de  $Zr_4Sn$  est dure à ob­te­nir. Des con­clu­sions si­mi­laires ont été tirées par Arias et Roberti [40], ou ils ont ex­pli­qué que la ger­mi­na­tion et le dé­vel­op­pe­ment de cette phase été de na­ture « amorphe » et qu'une pe­ti­te quan­ti­té de car­bone (0.37 at%) aide à in­hi­ber sa nu­cléa­tion [41,42]. Quant à Tanner et Levinsen, ils sou­li­gnent dans leurs tra­vaux ef­fec­tués sur le dia­gramme de phases Zr-Sn-Fe, l'ef­fet dé­sta­bi­li­sa­teur de Fe sur la phase  $Zr_4Sn$ . Quant au com­po­sé li­néaire



d'une certaine teneur en Fe sa proportion diminue voir disparaître sur quelques échantillons, donc il a été supposé que cette phase a un domaine de limite de solubilité, celui où la teneur de Fe s'étend jusqu'à 8.1at% à 800°C et 6.4at% à 900°C. Abriata et al [34], dans leurs travaux sur le binaire Zr-Sn ont mentionné que le  $Zr_5Sn_4$  était probablement une phase intermédiaire du type  $Ti_5Ga_4$  (Rossteutscher et Schubert [37]). En d'autre part, Kwone et Corbett [39], ont étudié la région binaire  $Zr_5Sn_3$ - $Zr_5Sn_4$  par DRX, et ont conclu que ces deux phases sont des composés stoechiométriques à basse température, et ils ont la composition (37.5%Sn pour  $Zr_5Sn_3$  et 44.4%Sn pour  $Zr_5Sn_4$ ), et ils forment une solution solide du type  $Zr_5Sn_{3+x}$  à haute température ( $T > 1100^\circ C$ ).

En d'autre part, m15-800 et m15-900 montrent une solubilité significative du Sn dans le  $ZrFe_2$ . Concernant la structure de la phase  $ZrSn_2$ , déjà mentionnée, elle a été reconnue comme étant de type orthorhombique à face centrée, stable jusqu'à la température de transformation peritectique  $Zr_5Sn_3 + L \rightleftharpoons ZrSn_2$  à  $T = 1142^\circ C$  avec 66.4at%Sn [34].

Ce composé a été observé sur presque tous les échantillons bruts de la partie 2. Mais après traitement, il n'a pu être observé que sur quelques-uns dans cette région.

Concernant les composés ternaires N et X [32,33], ils ont été observés sur tous les échantillons bruts. Mais après traitement à haute température (800 et 900°C) la phase N disparaît sur les échantillons tandis que la phase X disparaît sur quelques-uns.

Concernant la région proche du côté riche en Zr du diagramme ternaire Zr-Sn-Fe, Tanner et Levinson [26] l'ont étudié, et ils ont fait l'analyse d'un important nombre d'échantillons ternaires. Ou ils n'ont pas détecté la présence des composés binaires  $Zr_3Fe$  et  $Zr_2Fe$ , et ont fini par conclure que le composé  $Zr_4Sn$  est instable. D'autre part, dans la publication de Raghavan [31], aucun détail n'a été donné concernant cette région lors de sa tentative d'étude des sections isothermes à 700-1100°C. Quant à Nieva et Arias, et après les analyses effectués sur quelques échantillons traités à haute température 800-900°C ils ont pu déterminer la valeur de la fraction entre les phases  $Zr(\alpha)/Zr(\beta)$  cette fraction est de l'ordre de  $\sim 0.9$  à 800°C et de  $\sim 0.3$  à 900°C.

L'aspect général du diagramme présenté par Nieva et Arias dans cette région est à peu près le même que celui présenté par Tanner et Levinson [26], sauf de légères différences concernant les limites d'existence des phases  $Zr(\alpha)$ ,  $Zr(\beta)$  et  $Zr(\alpha)+Zr(\beta)$ .

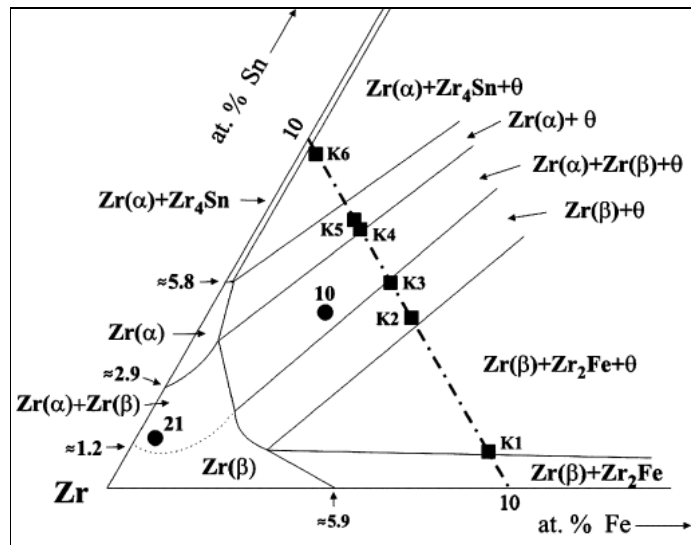


Figure I.8 : vue plus détaillée de la zone riche en Zr de la coupe isotherme à 900°C du système Zr-Sn-Fe [32]

## VII. ETUDE DE LA CORROSION

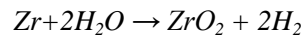
### VII.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique d'un matériau avec son environnement; elle se développe à l'interface matériau/milieu corrosif, et elle est irréversible. Elle entraîne une consommation du matériau ou une dissolution de l'un de ces composants dans l'environnement [43].

On distingue en général huit formes de corrosion : la corrosion uniforme (perte de masse plus ou moins régulière sur toute la surface), la corrosion galvanique (due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux), la corrosion cavernueuse (due à la différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure), la corrosion par piqûres (produite par certains anions sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince), la corrosion intergranulaire (attaque sélective aux joints de grains), la corrosion sélective (oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse), la corrosion par érosion (due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière) et la corrosion sous contrainte (une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique).

## VII.2. Cinétique de corrosion du zircaloy

Dans un réacteur à eau pressurisée, l'eau du circuit primaire corrode les gaines de zircaloy entraînant la formation d'une couche d'oxyde (zircane) et libération d'hydrogène dont une partie s'incorpore dans la gaine. Cette oxydation se produit sur l'interface métal/électrolyte selon l'équation suivante :



Cette réaction se décompose en fait en plusieurs étapes faisant intervenir entre autre l'adsorption, puis la décomposition d'une molécule d'eau à la surface du matériau. Il faut noter que la réaction d'oxydation a lieu à l'interface métal/oxyde, et non à la surface externe de l'oxyde. La germination de l'oxyde est assistée par la présence d'impuretés dans le métal et par l'état de la surface. Cette réaction est en compétition avec celle de la dissolution de l'oxygène dans le zircaloy. Mais, à basse température, la dissolution de l'oxygène dans ce métal est très lente, et par la même peut être négligeable.

La formation des oxydes de zirconium s'effectue grâce à un transport d'électrons de l'interface métal/oxyde vers l'interface eau/oxyde, et des espèces oxydantes (ions oxygénés ou ions hydroxyles) de l'interface eau/oxyde vers l'interface métal/oxyde grâce au flux inversé de lacunes anioniques créées à l'interface métal/oxyde.

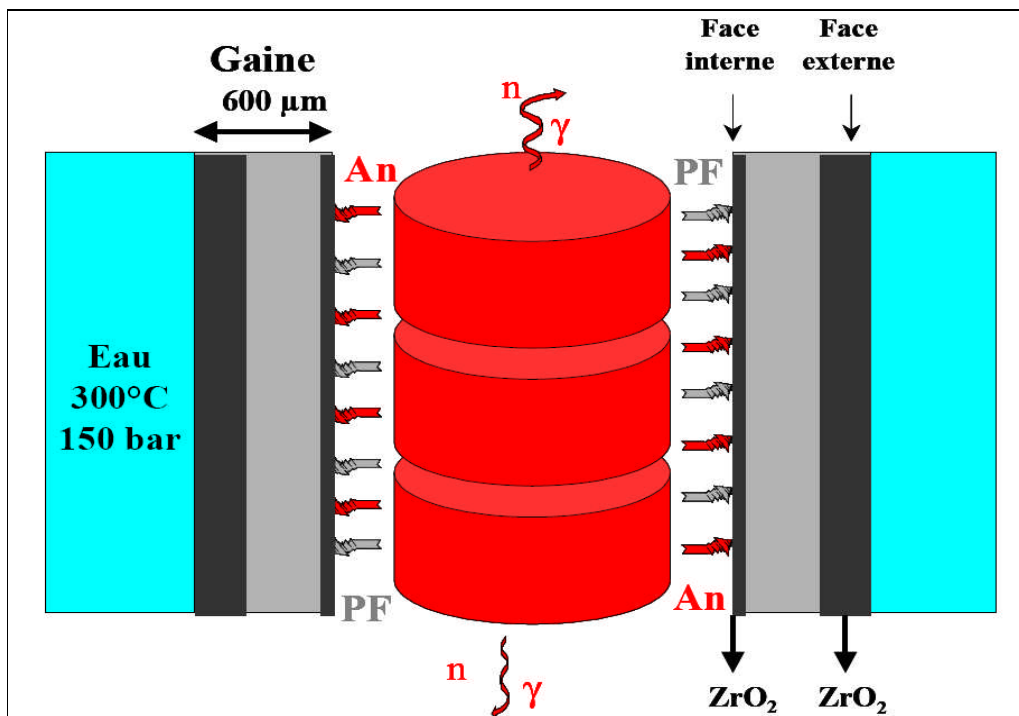


Figure I.9 : Coupe schématique d'un crayon combustible dans le réacteur. PF et An représentent respectivement l'implantation des produits de fission et des actinides [59]

### VII.3. Aspect cinétique

La cinétique d'oxydation des alliages de zirconium se décompose classiquement en deux phases : Une phase pré-transitoire et une phase post-transitoire séparées par une transition cinétique.

Pendant la phase pré-transitoire, le gain en masse en oxygène croît avec le temps à la puissance  $1/n$  avec  $2 < n < 3$ . Lorsque la couche d'oxyde formée atteint une épaisseur de  $1.5-3.5\mu\text{m}$ , il apparaît une transition cinétique.

Après cette transition le gain en masse croît en première approximation, linéairement avec le temps. En outre on peut observer l'apparition d'une troisième phase dite phase de corrosion accélérée (cas des conditions d'oxydation très sollicitantes) [44].

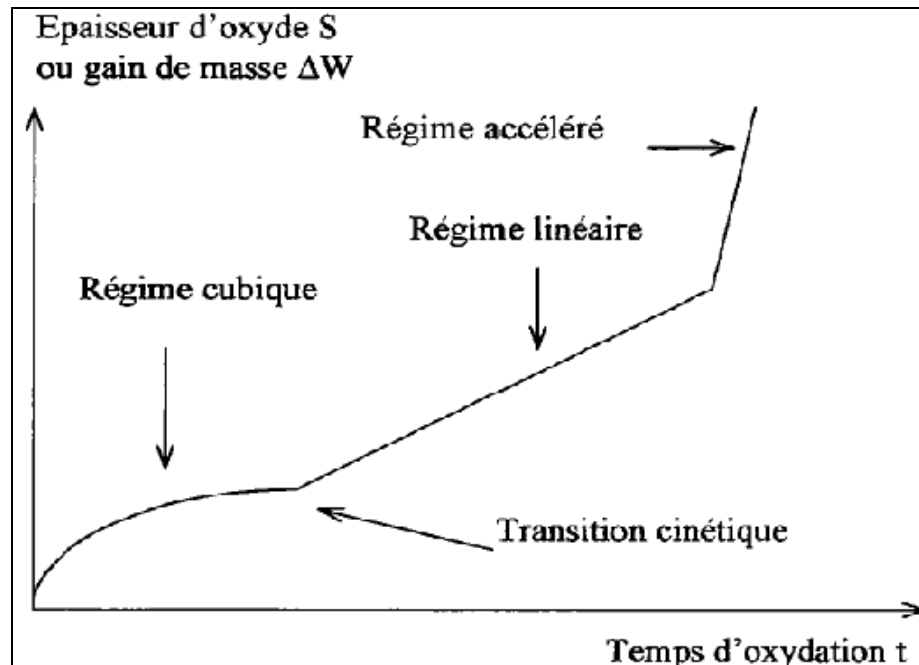


Figure I.10 : Schéma de la cinétique de corrosion du Zr. mise en évidence des différents régimes [44]

### VII.4. Mécanismes de corrosion du zircaloy

#### VII.4.1. régime pré-transitoire

Ce premier régime représenté par une loi cubique, correspond à la formation d'une couche d'oxyde dense, adhérente et continue sur toute la surface du métal.

En présence de ce film dense, la réaction d'oxydation ne peut donc avoir lieu que par diffusion à l'état solide des différents éléments (atomes et ions réactant, transport d'électrons). Ce sont alors les différents défauts et imperfections du solide qui sont responsables de cette diffusion.

### **VII.4.2. transition cinétique et régime post-transitoire**

Cette transition correspond à la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde dense. Des mesures d'impédance ont montré en effet que l'épaisseur de cette couche diminuait lors de cette transition, et ça parce que sa partie externe devient poreuse [45][46]. Le comportement cyclique de la corrosion du Zircaloy, s'explique alors par la croissance continue d'une sous-couche dense qui périodiquement devient poreuse. Le terme poreux regroupe en fait ici les pores proprement parlés mais aussi les microfissures et les fissures. En effet, la présence de fissures dans la couche de zircone a été reportée par de nombreux auteurs. Wadman et coll [47] ont mis en évidence l'existence de fissures périodiques dans les couches d'oxydes post-transitoires, alors que les couches pré-transitoires en sont exemptes.

Et pour expliquer l'origine de cette transition, il a été évoqué en premier lieu la présence des contraintes dans l'oxyde (approche mécanique), et en second lieu la présence et l'évolution d'une certaine quantité de zircone quadratique dans une couche majoritairement monoclinique (approche microstructurale).

#### **VII.4.2.1. approche mécanique**

La différence de volume entre la maille d'oxyde et la maille métallique (coefficient de pilling bedworth = 1.5) donne naissance à d'importantes contraintes, à la fois de compression dans l'oxyde et de tension dans le métal. Dans la couche d'oxyde les contraintes de compression augmentent avec la croissance de cette dernière, jusqu'à une épaisseur correspondante à celle où l'on observe la transition cinétique, puis elles diminuent. D.H Bradhurst et P.M.Heuer corrélaient la transition cinétique à la rupture mécanique de la couche d'oxyde protectrice interne sous l'effet des contraintes de compression.

Suite à l'observation d'une alternance de couches denses formées de grains colonnaires et de fines couches poreuses attribuées à la zircone formée lors d'une transition cinétique, J.S.Bryner[47] a donné une interprétation de ce phénomène en se basant sur des processus de dégradation mécanique cyclique de la couche d'oxyde. Selon le même auteur l'augmentation des contraintes lors de la croissance de la couche d'oxyde provoquerait la fermeture des chemins de diffusion rapide (pores, joints de grains), ce qui expliquerait la diminution du taux d'oxydation dans les tous premiers temps de l'oxydation. Lorsque ces contraintes deviennent trop importantes, l'apparition des fissures entraînerait la réouverture des chemins de diffusion, d'où l'accélération post-transitoire de la corrosion. Une nouvelle couche dense se développerait alors à l'interface et tout le processus recommence.

#### VII.4.2.2. approche microstructurale

Cette approche n'est pas tout à fait incompatible avec la première, elle prend en considération l'évolution du gradient des contraintes lorsqu'on s'éloigne de l'interface métal/oxyde, plutôt que l'augmentation des contraintes avec le temps d'oxydation. Elle met pour cela en cause l'évolution de la fraction de la phase quadratique qui existe au sein de la couche de zircon majoritairement monoclinique. Ainsi, C. Roy et David ont attribué la baisse de la proportion de la zircon quadratique lors de la transformation en zircon monoclinique, au gradient des contraintes. Lorsqu'on s'éloigne de l'interface métal/oxyde, les contraintes ne seraient en effet plus suffisantes pour stabiliser cette structure, de plus la transformation  $\beta\text{-ZrO}_2 \rightarrow \alpha\text{-ZrO}_2$  serait une étape intermédiaire dans le développement d'une morphologie colonnaire. Cette dernière serait corrélée à la transition cinétique car la diffusion des espèces oxydantes est alors fortement facilitée le long des joints de grains colonnaires [48]. De plus, la densité de la phase monoclinique est plus importante que celle de la phase quadratique, et l'expansion volumique peut être responsable de la création des fissures (J.Goldlewski sur Zr4 et Y .Ding et Coll sur Zr-2.5poid%Nb)

#### VII.5. Facteurs influençant la corrosion du zircaloy

Plusieurs facteurs influent sur la tenue à la corrosion du zircaloy. Ces facteurs peuvent être classés en deux catégories :

- Facteurs relevant de la nature de l'alliage (composition chimique et microstructure)
- Facteurs relevant de la nature du milieu corrosif

##### VII.5.1. Composition chimique du zircaloy

La nature, la quantité et la répartition des éléments d'alliage sont des facteurs très importants qui influent considérablement sur le comportement des alliages vis-à-vis de la corrosion [49].

##### VII.5.1.1. influence du fer

A cause de sa faible solubilité dans le zirconium le fer se regroupe dans la phase métallique sous forme de précipités. La taille de ces composés varie entre 0.01-1  $\mu\text{m}$ , suivant les traitements thermiques réalisés lors de l'élaboration du matériau. Il a été observé que plus la taille des précipités était petite, plus la transition cinétique avait lieu tardivement J.Ggodlewski [50]. Quand à D. Pêcheur [51], il a démontré que les composés s'oxydaient en différé par rapport à la matrice, et que les petits précipités ( $D < 350\text{nm}$ ) résistent mieux à la corrosion que les gros. Lorsqu'ils

s'oxydent dans la couche de zircon, à quelques centaines de nanomètres de l'interface métal/oxyde, ils prennent une structure de type fluorine, et subissent une augmentation de volume de 25 à 75%. L'auteur a également mis en évidence que lors de leurs oxydations, leurs compositions varient et que le fer migre vers l'extérieur du précipité, où il forme une phase métallique cubique centré riche en fer, et qu'une partie de ce fer se dissout même dans la matrice de l'oxyde environnante. Donc lorsque les composés s'oxydent, il existe autour d'eux un champ de contraintes et un gradient de concentration en fer. Ces deux paramètres peuvent avoir un effet important sur la stabilisation de la phase quadratique. Les observations de T.Kubo et M.Uno [52] corroborent tout à fait le rôle du fer dans la cinétique de corrosion du zircaloy. Par des mesures de résistance électrique, ils ont en effet montré que l'épaisseur de la sous-couche dense protectrice dépendait fortement de la teneur en fer de l'alliage.

#### **VII.5.1.2. Influence de l'étain**

Concernant cet élément, P.Barberis [53] a pu en conclure d'après ses études que l'étain joue un rôle important dans la stabilisation de la phase quadratique de la zircon. De manière que lorsque sa teneur diminue la proportion de la phase quadratique de la zircon diminue aussi, ce qui augmente la résistance à la corrosion du zircaloy.

#### **VII.5.1.3. Texture du zircaloy**

La microstructure de l'alliage, et notamment sa texture prennent une part importante parmi les facteurs qui jouent sur la corrosion du zircaloy [54].

La croissance des cristallites de l'oxyde se fait en partie en relation avec l'orientation du métal sous jacent [55]. Elle dépend donc de l'orientation des grains de ce dernier. L'oxyde lui-même est texturé, sa texture serait reliée aux contraintes présentes dans l'oxyde. L'importance de cette texture augmente avec les contraintes.

La vitesse d'oxydation est d'autant plus élevée que le degré d'orientation des cristallites de la zircon est plus important. Cette orientation se traduit par une morphologie colonnaire.

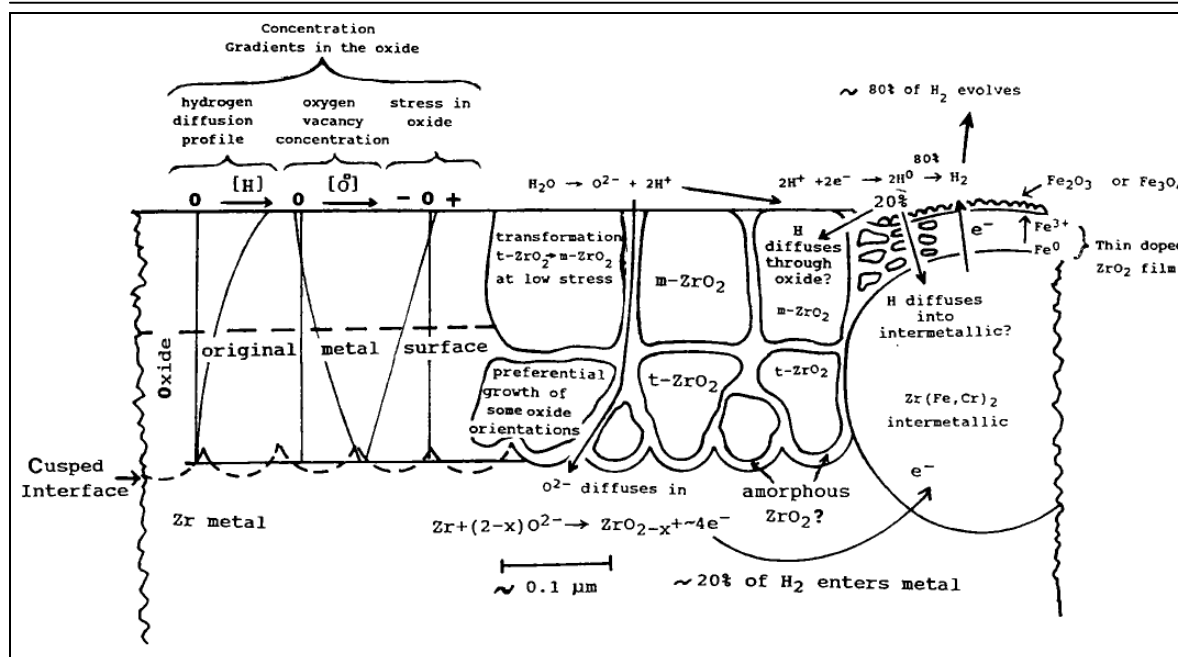


Figure I.11 : schéma simplifié des processus de croissance des films d'oxyde formés sur Zr-4 dans un environnement aqueux [56]

## VII.6. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif, d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface métallique en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédance. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié.

Il faut toutefois garder présent à l'esprit qu'il s'agit là d'une information issue de la thermodynamique qui ne donne donc aucune indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion, ou de passivation. Les mesures de potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracés de courbes intensité-potentiel, ou courant-tension.

### VII.7. Courbes voltampérométriques

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité du courant d'une électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique, et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et on mesure la densité du courant résultant traversant l'électrode de travail.

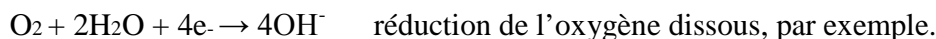
La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité du courant,  $\log(I)$  exprimé en (A/cm<sup>2</sup>), en fonction du potentiel appliqué  $E$ , exprimé en mV/ECS.

Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches :

– une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultants des réactions d'oxydation :



– une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultants des réactions de réduction :



Une mesure de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est effectuée pour différentes durées d'immersion et donne des informations sur la cinétique de corrosion.

### VII.8. Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation au cours du temps

La mesure de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est une technique peu, voire non Perturbatrice de l'interface métal/milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon. La résistance de polarisation est égale à l'inverse de la pente à la courbe de polarisation  $i = f(E)$ , au voisinage de  $E_{cor}$ .

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. Concrètement pour calculer une ( $R_p$ ), on effectue une mesure potentiodynamique avec une variation de potentiel de -20 mV à 20 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 0,166 mV/s, et on mesure la densité de courant résultant.

Pour une variation d'un potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la ( $R_p$ ) est faible.

Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement.

### VII.9. Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité potentielle.

Par construction, anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ , (intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul), peut être estimé directement Figure (I.12.a).

La détermination par un procédé électrochimique indirect de la valeur de  $I_{\text{corr}}$  a donné lieu à un très grand nombre de travaux dont beaucoup ne présentent pas un grand caractère d'originalité par rapport aux publications originales de Stern et coll, qui ont laissé leurs noms à deux méthodes. Elles sont purement et simplement calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique.

Au potentiel d'équilibre correspondent le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Aux difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent celles liées au fait que  $E_{\text{corr}}$  est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer  $I_{\text{corr}}$  à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global. La première méthode est une méthode d'extrapolation, alors que la deuxième est une méthode locale. Toutes les deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires  $I = f(E)$  : appelée loi de Tafel.

#### VII.9.1. première méthode de Stern

Il s'agit d'une technique d'extrapolation dont le principe est présenté sur la figure (I.12.b)

A : détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodiques et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan  $(\log I, E)$ .

B : lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne, ou par la chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à  $E_{\text{corr}}$  donne  $I_{\text{corr}}$ .

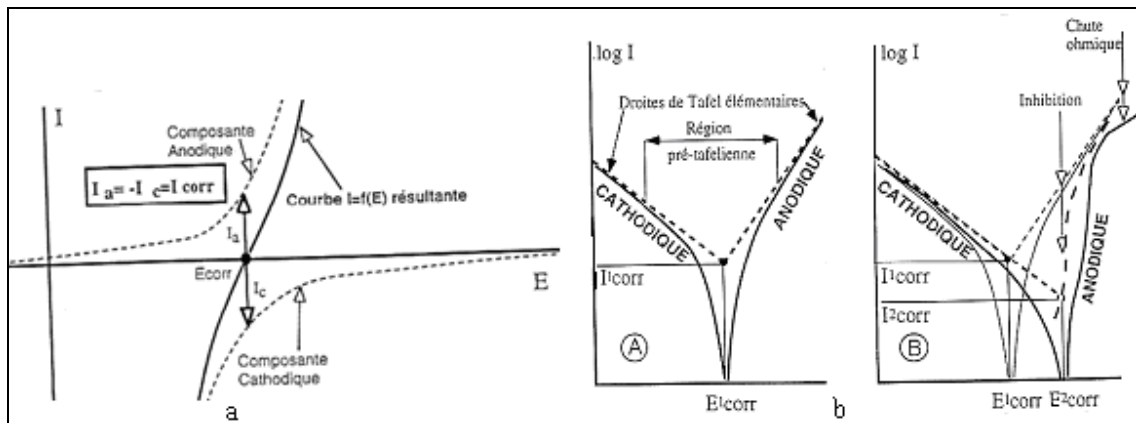


Figure I.12: a) allure de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage de  $E_{corr}$ , b) première méthode de Stern e []

L'extrapolation des branches anodiques et cathodiques assimilées à des droites de Tafel dans le plan  $(\log I, E)$  aboutit au point  $(I_{corr}, E_{corr})$ . L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes, ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous). L'ensemble de conditions est cependant assez contraignant.

Lois de Tafel conservées sur une large plage de potentiel, réactions éloignées de leurs potentiels d'équilibre respectif (irréversibilité), pas de couple redox de vitesse appréciable introduisant des composantes anodiques parasites. Il est désormais clair que les difficultés de mise en oeuvre s'expliquent par la contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité de la surface et de répartition entre les aires anodiques et cathodiques en fonction du potentiel, la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation. L'idée qui préside à la seconde méthode de Stern est précisément de s'affranchir de ces obstacles en n'exploitant qu'un domaine très étroit de potentiel au voisinage immédiat de  $E_{corr}$ .

### VII.9.2. seconde méthode de Stern

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, cette méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable, si on se limite au voisinage immédiat de  $E_{corr}$ , la résistance de polarisation ( $R_p$ ), est égale à la pente de la courbe  $I = f(E)$  au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left( \frac{dE}{dI} \right)_{I=0}$$

L'hypothèse des lois exponentielles de Tafel entre les composantes anodiques et cathodiques et la tension  $E$ , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, permet d'établir simplement la relation de Stern et Geary :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p \cdot (B_a + B_c)}$$

Où  $B_a$  et  $B_c$  sont les exposants des lois de Tafel écrites sous la forme :

$$\text{Anodique : } I_a = I_{\text{corr}} \exp B_a (E - E_{\text{corr}})$$

$$\text{Cathodique : } I_c = - I_{\text{corr}} \exp B_c (E - E_{\text{corr}}) \text{ avec } B_c < 0$$

Notons que les constantes  $B_a$  et  $B_c$  (unité  $V^{-1}$ ) sont reliées aux pentes de Tafel traditionnelles  $b_a$  et  $b_c$  (unité :  $V/\text{unité de } \log_{10} I$ ) par :

$$|B| = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2.3}{b}$$

Une méthode indicatrice de détermination de la vitesse de corrosion consiste à appliquer la formule de Stern et Geary valable pour des réactions simples de transfert de charge :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{k}{R_p}$$

Où  $b_a$  et  $b_c$  sont les coefficients anodiques et cathodiques de Tafel, tandis que la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est définie comme la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

$$R_p = \frac{dE}{di}$$

La détermination de  $R_p$  est effectuée préférentiellement par un balayage potentiodynamique au voisinage du potentiel de corrosion, afin de s'assurer de la linéarité de la courbe de polarisation.

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel,  $b_c$  est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.3 R_p}$$

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle de transfert de charge,  $b_a$  tend vers l'infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_c}{2.3 R_p}$$

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet également d'accéder à la valeur de la résistance de polarisation ( $R_p$ ), qui dans ce cas est définie par :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re}(Z_f)E$$

$\operatorname{Re}(Z_f)E$  correspond à la partie réelle de l'impédance complexe,  $Z_f$  au potentiel,  $E$  et  $\omega$  représente la fréquence du signal sinusoïdal ( $\omega = 2\pi f$ ).

Dans certains systèmes électrochimiques, notamment en présence de plusieurs constantes de temps et de comportement inductif, il semble que la résistance de transfert de charge et non la résistance de polarisation devrait être considérée pour le calcul de la vitesse de corrosion [Maz01] et [FON86]. La formule de Stern et Geary prend alors l'allure :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_{ct}} = \frac{k}{R_{ct}}$$

La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors calculée à partir de  $I_{\text{corr}}$  selon :

$$V_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}} \cdot X \cdot t \cdot X \cdot W_a}{10 \cdot X \cdot F} \quad (\text{mg. dm}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1})$$

Avec

$I_{\text{corr}}$  = la densité du courant de corrosion ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

$t$  = la durée de l'essai (86400 s).

$W$  = l'équivalent électrochimique du métal.

$F$  = le Faraday, (96483 C).

## VII.10. Mesures d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE) permet de séparer les contributions des différents phénomènes qui se déroulent à l'interface métal solution.

### VII.10.1. Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée (ou naturelle) à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence.

Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires.

D'un point de vue expérimental, la précision et la commodité de la mesure déterminent le signal perturbateur le plus approprié. Cependant, étant donné l'appareillage de mesure disponible sur le marché, l'analyse à l'aide d'un signal sinusoïdal se révèle souvent la plus adéquate pour les études électrochimiques. L'impédance de l'interface électrochimique  $Z(\omega)$  est un nombre

complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes (Re Z, Im Z) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi = \text{Re}Z + j\text{Im}Z$$

Les relations entre ces quantités sont :

- d'une part,

$$Z(\omega) = |Z|^2 \exp j\varphi = (\text{Re}Z)^2 + (j\text{Im}Z)^2 \text{ avec } \varphi = \arctan \frac{\text{Im}Z}{\text{Re}Z}$$

- et d'autre part,

$$\text{Re}Z = |Z|\cos\varphi \quad \text{et} \quad \text{Im}Z = |Z|\sin\varphi$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations, ils sont illustrés sur la figure (I.13).

Dans le cas d'une interface électrochimique constituée d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est  $Z(\omega)$  avec :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + jC_d\omega}$$

$Z(\omega)$  est tracé sur la figure (I.13.b) selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe

(- Im Z, Re Z) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe des réels comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Dans la figure (I.13.c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, et le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'une autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme. L'admittance  $Y(\omega) = Z^{-1}(\omega)$  peut être analysé de la même façon.

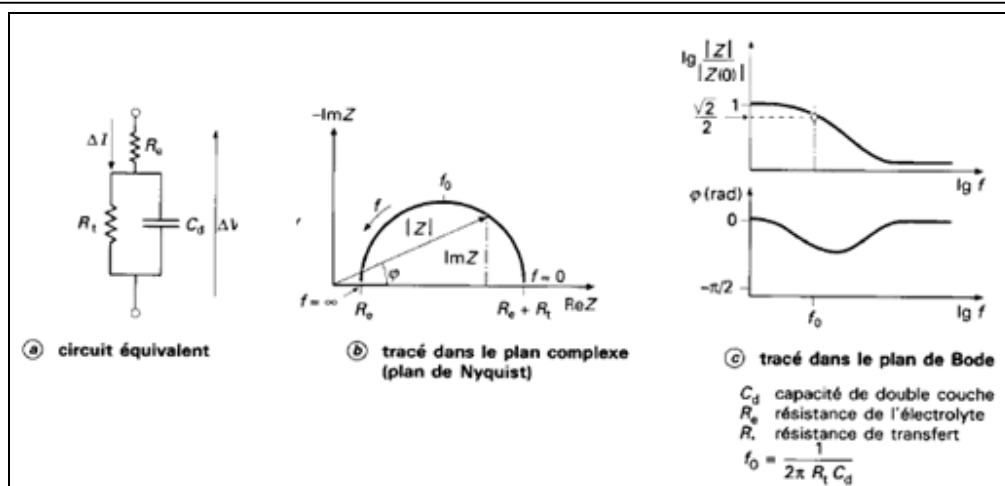


Figure 1.13 : Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique : a) diagramme de Nyquist, b) diagramme de Bode(c)

Il importe donc de bien préciser le rôle des circuits électriques, ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques, ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs fréquences caractéristiques (ou constantes de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

### VII.10.2. Conditions et limites d'utilisation de la spectroscopie d'impédance

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitude croissante. En effet, dans le cas des systèmes linéaires, la fonction de transfert est indépendante de l'amplitude du signal d'excitation.

La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constance du courant et du potentiel.

### VII.10.3. Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance

La procédure générale de l'exploitation des diagrammes expérimentaux peut être résumée de la façon suivante :

Les paramètres cinétiques qui interviennent dans le mécanisme postulé pour le système considéré sont introduits directement dans l'expression théorique de l'impédance, puis la valeur des paramètres est ajustée par comparaison des courbes simulées et expérimentales.

Cette méthode s'avère souvent longue et pénible, notamment lorsque le nombre des paramètres à faire varier est élevé. L'emploi de calculateurs puissants et de programmes adaptés facilite la procédure d'ajustement. Une amélioration possible de cette démarche consiste à décomposer l'expression mathématique de l'impédance électrochimique en éléments de circuits électriques : selfs, capacités, résistances et éventuellement impédance de diffusion.

L'impédance électrochimique devient alors équivalente à l'impédance d'un circuit électrique dont les composants sont en fonction des différentes constantes cinétiques.

La variation de ces paramètres électriques entraîne une évolution de la forme du diagramme d'impédance, facile à prévoir et limitée à un petit domaine de fréquence, à condition toutefois d'utiliser des circuits électriques adaptés.

Il existe une seconde démarche qui consiste à imaginer, à partir de l'allure des diagrammes expérimentaux, un schéma électrique équivalent, qui par simulation permet d'obtenir des grandeurs électriques caractéristiques.

**Références Bibliographiques**

- [1] Lustman et Kerze, metallurgy of zirconium. Mc Graw-Hillbook company (1955)
- [2] Grange, marjolaine, fragilisation du zirconium-4 par l'hydrogene (1998)
- [3] Charquet, Daniel, propriétés du zirconium et du hafnium
- [4] M. Combie, matériaux industriels, zirconium et alliages de zirconium, matériaux métalliques, Ed dunod, Paris, (2000).
- [5] O. Kuhaschewski, "Phase Diagrams", in Zirconium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys, Atomic Energy Review, Special Issue (1976).
- [6] J. Herenguel, métallurgie spéciale, tome III, le zirconium et ses alliages, presses universitaires de France (1962).
- [7] A. AmaJ,D. Amaev, I.A. Anisimova and N.V. Nikulina, Corrosion behaviour of Zr-alloys in boiling water under irradiation, Proc. 4th Int. Conf on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, (1971).
- [8] A.D.Pelton, L.Leibowitz et R.A.Blomquist. thermodynamic analysis of phase equilibria in Iron- zirconium,journal of nuclear materials (1993).
- [9] T.B.Masslski, Ed, binary alloy phase diagram, 2nd edition (1990).
- [10] D.Arias, A.J.Abriata. Bull, alloy phase diagram (1988).
- [11] O.Kubaschewski, iron-binary phase diagram, springer, NY (1982).
- [12] V.N.Svechnikov, V,M.Pan et A.Ts.Spector, Russ,J.Inorg. chem (1963).
- [13] T.O.Malakhova et Z.M.Alekseyeva,J. less-comm.metals (1981).
- [14] T.O.Malakhova et A.N.Kobytkin, Russ.metall (1982).
- [15] F.Aubertin,U.Gonser,S.J.Campbell et H.G.Wagner,Z.Metallk (1985).
- [16] D.J.McPherson, M.Hansaen: the system zirconium-tin, transaction ASM (1953).
- [17] G.R.Speich, S.A.Kulin the solid solubility of tin in alpha zirconium, Am, soc, metals, (1953)
- [18] J.P.Abriata, J.C.Bolcich; the Sn-Zrsystem,bulleting of alloy phase diagrams vol4 1983).
- [19] Y.U.Kwo, J.D.Corbett; the Zr-Sn system, with particular attention to the  $Zr_5Sn_3$ - $Zr_5Sn_4$  regionand  $Zr_4Sn$ , chemistry of materials
- [20] H.Nowotny, H.Schachner; Röntgenographisch Untersuchungen in den systemen zr-sn und zr-pb monatch, chem (1953).
- [21] H.L Luo,E.Vielhaber; occurrence of A-15 phases Z.Physik (1970).
- [22] U.Naik, S.Banarjee; precipitation in dilute zr-sn alloys, Trans. Of Indian institute of metals (1978).

- [23] G.Gran, S.Andersson:the crystal structur of  $Zr_5Sn_3$  and  $Zr_3Sn$ ,asta chem. Scand (1960).
- [24] K.Schubert, H.G.Meissner, A.Raman, W.Rossteutscher; eining strukturdaten metallischer phasen ,Naturwissenschaften (1964).
- [25] F.R.Boer, cohesion in metals, transition metal alloys (1988).
- [26] L.E. Tanner, D.W. Levinson, Trans. ASM (1960).
- [27] D.L. Kudryatsev, I.A. Tregubov, in: Physical Chemistry of Zr alloys, USSR Sciences Academy, Moscow (1968).
- [28] N.V. Korotkova, Russ. Metall (1990).
- [30]Y. Kwon, S. Sevov, J.D. Corbett, Chem. Mater (1990).
- [31] V. Raghavan (Ed.), Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 6, Indian Institute of Metals, Calcutta (1992)
- [32] N. Nieva, D. Arias, J. Nucl. Mater (2000).
- [33] N. Nieva, D. Arias, in: CALPHAD XXX, York, England (2001).
- [34] J.P. Abriata, J.C. Bolcich, D. Arias, Bull. Alloy Phase Diagrams (1983).
- [35] H. Nowotny, H. Schachner, Monatsh. Chem (1953).
- [36] K. Schubert, T.R. Anantharaman, H.O.K. Ata, H.G. Meissner, M. Potzschke, W. Rossteustcher, E. Stolz, Naturwissenschaften (1960).
- [37] W. Rossteutscher, K. Schubert, Z. Metallkd (1965).
- [38] H.L. Luo, E. Vielhaber, E.Z. Corenzwit, Z. Phys (1970).
- [39] Y. Kwon, J.D. Corbett, Chem. Mater (1990).
- [40] D. Arias, L. Roberti, J. Nucl. Mater (1983).
- [41] O.N. Carlson, H.A. Wilhelm, USAEC Report No.TID.
- [42] O.N. Carlson, J.F. Smith, Bull. Alloy Phase Diagrams (1987).
- [43] D. Landot, Traité des Matériaux, Tome12 : Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Première Edition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [44] D. Pêcheur, J. Godlewski, P. Billot, J. Thomazet Microstructure of Oxide Films Formed during the Waterside Corrosion of the Zircaloy-4 Cladding in Lithiated Environment. Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295 E .R. Bradley and G .P. Sabol, EDS., American Society for Testing and Materials .Garmish Partenkirchen 1996.94.
- [45] A.J.G. Maroto, R. Bordoni, M. Villegas, A.M. Olmedo, M.A. Blena, A.Iglesias, P. Koenig, Growth and characterization of oxide layers on zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials (1996).

- [46] O. Gebhardt, M. Gehringer, T. Graber, A. Her.Mann, Investigation of corrosion films on zirconium based alloys by electrochemical and microscopic methods, Mat. Science Forum (1995).
- [47] J. S. Bryner, The cyclic nature of corrosion of zircaloy-4 in 633 K water, Journal of Nuclear Materials (1979).
- [48] C. Roy, G. David, X-ray diffraction analyses of zirconia films on zirconium and Zircaloy-2, Journal of Nuclear Materials (1970).
- [49] J.H. Harding, The effect of alloying elements on Zircaloy corrosion, Journal of Nuclear Materials (1993).
- [50] J. Godlewski, Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau. Influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde, Thèse de doctorat (1992).
- [51] D. Pecheur, Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliages de zirconium (1993).
- [52] T. Kubo, M. Uno, Effects of iron content on electrical resistivity of oxide films on Zr-base alloys, Journal of Nuclear Science and Technology (1991).
- [53] P. Barberis, Zirconia powders and Zircaloy oxide films : tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests, Journal of Nuclear Materials (1995).
- [54] G. David, R. Geschier, C. Roy, Etude de la croissance de l'oxyde sur le Zirconium et le Zircaloy-2, Journal of Nuclear Materials (1971)
- [55] R. Penelle, P. Boisot, G. Beranger, P. Lacombe, Influence de l'orientation de monocristaux de zirconium sur les textures de croissance de la zircone monoclinique, Journal of Nuclear Materials (1971).
- [56] IAEA-TECDOC, Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants (1993).
- [57] L. AUFORE, thèse de doctorat, étude du transport de l'hydrogène produit lors de la corrosion des gaines d'éléments combustibles des réacteurs à eau sous pression dans la zircone et le zircaloy-4, faculté des sciences de LUMINY, Marseille. Ref 9806021.(1997).
- [58] Y. ROBERT, thèse de doctorat, simulation numérique du soudage du TA6V par laser yag impulsif : caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associées à ce procédé, école des mines Paris.(2007).
- [59] G. CARLOT, thèse de doctorat, diffusion de l'iode dans le zirconium : influence des éléments d'alliage et de l'hydruration, université Claude BERNARD Lyon1. (2000).

## *CHAPITRE II*

*Elaboration et méthodes de caractérisation*

## **CHAPITRE II**

### **ELABORATION ET METHODES DE CARACTERISATION**

#### **I. Voies et moyens d'élaboration**

##### **I.1. Elaboration des alliages**

L'élaboration est l'opération de synthèse des alliages au moyen de la fusion totale des éléments métalliques à mettre en œuvre. Pour cela, il est nécessaire de cibler le type d'alliage à élaborer et de suivre de ce fait toutes les étapes, à partir de la préparation de la charge à fusionner jusqu'à l'obtention des alliages souhaités.

Dans ce cadre, nous avons envisagé d'élaborer six alliages à base de zirconium avec des ajouts de fer et d'étain. En suite, d'étudier leurs microstructures et leurs comportements électrochimique en fonction de la variation des concentrations en élément d'ajout.

##### **I.2. Four à arc**

Le four que nous avons utilisé est un four à électrode non consommable en tungstène de marque "MAM1", figure (1). Ce four travaille sous atmosphère inerte. L'élaboration se déroule entre deux électrodes de signe opposé, ce système est isolé électriquement de l'extérieur.

Les éléments à fusionner sont introduits dans un creuset en cuivre, ce dernier est refroidit par une circulation d'eau. L'ensemble métal à fusionner et le creuset constituent l'anode du four, tandis que l'électrode non consommable en tungstène ( $T_f$  de W = 3410°C) constitue la cathode, Les éléments à fusionner, le creuset et l'électrode sont enfermés dans des parois étanches, le four comporte un bouclier à ultra violet pour protéger l'utilisateur des rayons U.V.



Figure II.1 : Vue d'ensemble du Four à arc.

L'élaboration des nuances ternaires du type zircaloy « Zr-Sn-Fe » pour les besoins de notre étude ont été réalisées dans un four à arc par la fusion d'un alliage mère ternaire du type Zr-Sn-Fe, dont la composition est présentée dans le tableau (1), auquel on a additionné le zirconium et le fer pour atteindre les concentrations visées, voir tableau (2).

L'opération de fusion a été réalisée sous une atmosphère d'hélium pur, afin d'éviter toute contamination par le milieu extérieur.

La masse métallique ainsi, obtenue a été refusionnée trois fois afin d'assurer une bonne homogénéisation de nos alliages.

A la fin de l'opération, on obtient des échantillons sous forme de barreaux, où chacun d'eux pèse 15g.

|                              | Eléments d'alliage en (poids %) |    |     |
|------------------------------|---------------------------------|----|-----|
|                              | Zr                              | Sn | Fe  |
| Masse dans 1g d'alliage mère | 19.5                            | 74 | 6.5 |

Tableau II.1: Compositions chimiques de l'alliage mère Zr-Fe-Sn

| Eléments d'alliage | Atomes % visé |      |      | Poids % visé |      |      |
|--------------------|---------------|------|------|--------------|------|------|
|                    | Zr            | Sn   | Fe   | Zr           | Sn   | Fe   |
| Ech 1              | 98.68         | 1.16 | 0.16 | 98.40        | 1.50 | 0.10 |
| Ech 2              | 98.43         | 1.15 | 0.42 | 98.00        | 1.50 | 0.50 |
| Ech 3              | 98.02         | 1.15 | 0.83 | 98.00        | 1.50 | 0.50 |
| Ech 4              | 98.53         | 1.31 | 0.16 | 98.20        | 1.70 | 0.10 |
| Ech 5              | 98.28         | 1.32 | 0.40 | 98.05        | 1.70 | 0.25 |
| Ech 6              | 97.87         | 1.31 | 0.82 | 97.80        | 1.70 | 0.50 |

Tableau II.2: Compositions chimiques des alliages Zr-Fe-Sn élaborés au four à arc

## **II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Dans le présent chapitre, nous allons présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des échantillons à étudier, à savoir:

- La microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX pour la caractérisation métallographique et l'analyse semi quantitative.
- Les tests de corrosion pour étudier le comportement électrochimique de nos alliages dans un milieu agressif.

Pour mener à bien notre travail, nous présenterons les différentes techniques utilisées en deux parties. La première englobe la caractérisation métallurgique des échantillons, dans la seconde partie, nous évoquerons les techniques électrochimiques auxquelles nous avons eu recours lors de notre étude.

### **II.1. PRESENTATION DES MATERIAUX DE BASE**

Les six nuances utilisées dans le cadre de cette étude, sont des alliages ternaires à base de zirconium avec des additions de fer et d'étain.

#### **I.1.1. Découpage des échantillons**

Le découpage des échantillons a été effectué moyennant une micro- tronçonneuse métallurgique, avec lubrification permanente à l'huile pour éviter un échauffement exagéré et pour obtenir un état de surface plus lisse. L'emploi d'un disque diamanté a été pour notre cas indispensable. Nos échantillons ont été découpés à partir de barreaux de 1cm de diamètre.

#### **I.1.2. Préparation des surfaces**

Un polissage rigoureux a été nécessaire afin d'éliminer en premier lieu toute trace de rainure, ou de strie, et en second lieu l'élimination de toute trace d'oxyde et autres impuretés présentes en surface. A cet effet, on a suivi les démarches suivantes :

- Un polissage mécanique moyennant des disques en papiers abrasifs de différentes granulométries (180, 400, 600,1000, 1200).
- Un rinçage à l'eau courante permettant l'élimination de tous les corps extérieurs.
- Un polissage de finition en utilisant un disque en feutre imbibé d'une suspension d'alumine.
- Un dégraissage sous ultrasons dans un bain d'acétone pendant 5 min. Le dégraissage est une étape nécessaire pour débarrasser la surface des échantillons des corps gras et autres polluants.
- Rinçage à l'alcool.

- séchage à l'air comprimé.

## II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce qui suivra, nous allons présenter brièvement les principes de mises en œuvre, les caractéristiques et conditions opératoires des différentes techniques utilisées pour la réalisation de cette étude.

### II.2.1 Présentation de la surface caractérisée

#### II.2.1.1 Préparation des échantillons

Les observations métallographiques nécessitent une préparation minutieuse des surfaces à observer. Les barreaux sont découpés en petites lames de 2mm d'épaisseur. Les échantillons sont ensuite polis en utilisant des papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine passant de 180 à 1200. Le polissage se fait habituellement sous arrosage d'eau (lubrifiant) pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon, et pour évacuer les débris. L'état miroir est ensuite obtenu après un polissage de finition sur un disque à feutre, imbibé d'une suspension d'alumine de granulométrie 200 Å.

L'attaque chimique est la dernière opération avant l'observation métallographique. Elle consiste à préparer une solution chimique choisie selon la nature des alliages, et à attaquer les surfaces polies des échantillons dont le but de mettre en évidence les microstructures de ces derniers.

Compte tenu de la composition chimique de nos échantillons, nous avons opté pour une solution nitrofluorhydrique dont la composition chimique est résumée dans le tableau (1).

|                     | Composition   | Mode opératoire                         |
|---------------------|---|---|
| Réactif d'attaque 1 | 45% HNO <sub>3</sub> + 5% HF+<br>50% H <sub>2</sub> O | La durée d'attaque est de<br>45 seconds |

Tableau II.3 : Différents types des réactifs d'attaques utilisés.

Les attaques sont réalisées à température ambiante. Après chaque attaque, les échantillons sont rincés par l'eau et séchés par un jet d'air sous pression.

#### II.2.2. Microscopie optique

L'examen micrographique des échantillons s'est effectué dans un premier temps à l'aide d'un microscope optique universel de marque ZEISS, avec des grossissements variants de 50 à 1000 fois. Ce microscope optique peut fonctionner selon deux modes d'observation, le premier mode utilise une lumière normale, tandis que le second utilise une lumière polarisée. Vu la nature de nos alliages nous avons choisi le deuxième mode opératoire.

Cette technique nous a permis d'observer la texture des surfaces de nos alliages et nous a aidé à mettre en évidence les différentes morphologies en présence.

### **II.2.3. Microscope électronique à balayage**

Les échantillons caractérisés par microscopie optique ont été réexaminés en utilisant le Microscopie Electronique à Balayage. Cet outil d'analyse permet une étude morphologique plus poussée grâce aux forts grossissements qu'il offre (x 100.000), et à la très grande profondeur de champs qu'il peut atteindre.

Le recours à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB type PHILIPS XL 40 environnemental) nous a permis d'observer et d'analyser les phases existantes dans nos matériaux sans préparation spéciale, hormis le polissage mécanique.

Les contrastes des images obtenues par MEB proviennent des électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron, BSE) qui sont sensibles au numéro atomique.

Par ailleurs le MEB utilisé pour nos caractérisations est couplé à un analyseur X à énergie dispersive (EDS) permettant ainsi d'effectuer des analyses ponctuelles semi- quantitatives de la composition chimique. En effet, les constituants en présence peuvent être déterminés en identifiant à partir des spectres  $I = f(\lambda)$  leurs pics caractéristiques.

## **II.3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE**

### **II.3.1. Dispositif électrochimique**

Les essais électrochimiques ont été réalisés au moyen d'une chaîne électrochimique (figure IV. 4) composée de:

- Un potentiostat-galvanostat type EGG model 273.
- Une unité de traitement informatique composée d'un micro- ordinateur, muni d'un logiciel de corrosion M352. Ce dernier permet le calcul des paramètres électrochimiques, et l'évaluation de la vitesse électrochimique.

Une cellule électrochimique cylindrique en verre pyrex, permettant l'introduction de l'électrode de travail, l'électrode de référence au calomel saturée (ECS) et l'électrode auxiliaire ou contre électrode.

### **II.3.2. Cellule électrochimique**

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule de forme cylindrique en verre pyrex. Le montage de cette cellule est un montage classique à trois électrodes : l'électrode auxiliaire, l'électrode de référence et l'électrode de travail, dans notre cas l'électrode de travail subit une rotation au cours de l'étude. Le potentiel de l'électrode de travail est défini et mesuré par rapport à l'électrode de référence, connectée à la cellule

électrolytique à l'aide d'un pont de KCL (Chlorure de Potassium) dont l'extrémité du capillaire se trouve à 1mm de l'échantillon. Une troisième électrode dite auxiliaire où contre électrode permet de faire passer dans le circuit le courant électrique nécessaire pour produire la différence de potentiel désirée. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante, avec agitation continue du bain électrolytique.

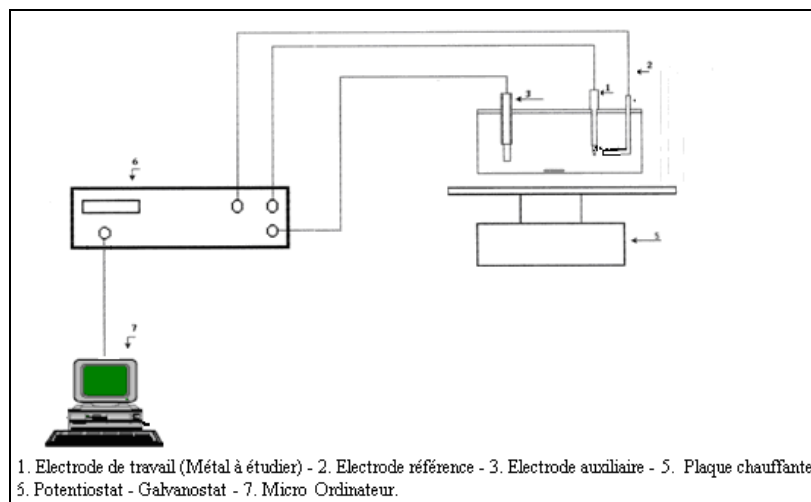


Figure II.2 : Représentation schématique de la chaîne électrochimique

### II.3.3. Electrode de travail

Les échantillons destinés à la confection des électrodes de travail utilisées lors des essais électrochimiques, sont découpés et polis jusqu'à atteindre un diamètre de 3mm.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, avant chaque essai électrochimique la surface de l'électrode de travail est polie mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries (de 180 à 1200), nettoyée dans une cuve à ultrasons afin d'éliminer tous les résidus issus du polissage effectué, puis rinçage à l'eau distillée suivi de l'immersion immédiate dans l'électrolyte contenue dans la cellule électrochimique.

### II.3.4. Méthodes d'étude

Pour étudier le comportement électrochimique de nos échantillons, nous avons tracé trois types de courbes électrochimiques à savoir :

#### II.3.4.1. Potentiel à circuit ouvert: courbe $E = f(t)$

La mesure du potentiel à circuit ouvert, communément désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre en fonction du temps, permet d'atteindre l'état stationnaire de l'électrode de travail et de délimiter l'intervalle de polarisation cathodique et anodique des courbes de polarisation. Dans notre cas, un temps d'immersion de 8000 secondes est suffisant pour atteindre cet objectif.

### **II.3.4.2. Courbe de polarisation: $\log(i) = f(E)$ .**

Le tracé des courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique  $\log(i) = f(E)$ , dans le domaine de Tafel permet d'avoir un aperçu qualitatif des différents phénomènes électrochimiques (réduction de l'électrolyte, activation, oxydation de l'électrode de travail...). Ces courbes sont obtenues en imposant à l'électrode de travail une rampe de potentiel à une vitesse de 1 mV/s. Les courants faradiques des réactions électrochimiques sont alors enregistrés en fonction des potentiels appliqués. La polarisation est effectuée dans le sens cathodique- anodique après le temps de stabilisation du potentiel d'abandon (8000 secondes).

### **II.3.4.3. Résistance de polarisation linéaire: $E = f(i)$**

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de dissolution du métal dans la région où cette courbe est linéaire [1]. Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation linéaire ( $R_p$ ) qui est la pente de la courbe stationnaire intensité- potentiel au voisinage du potentiel d'abandon. Dans le cadre de notre étude une polarisation de  $\pm 20$  mV autour du potentiel libre a été appliquée à l'électrode de travail après un temps d'immersion de 8000 secondes.

## **II.3.5. Conditions opératoires**

### **II.3.5.1. Electrolyte**

Le comportement électrochimique des matériaux considérés a été étudié au contact d'une solution d'iode préparée par dilution de 10 g d'iode dans un litre de méthanol. Notre choix pour cette solution corrosive a été guidé par les nombreux travaux effectués par plusieurs chercheurs et qui ont montré qu'on pouvait simuler le comportement de ce type d'alliage à l'intérieur du réacteur nucléaire, et ça à l'échelle du laboratoire en utilisant une solution de méthanol iodé.

### **II.3.5.2. Agitation**

Tout le long de nos expériences, nous avons maintenu une agitation moyenne. Cette agitation permet de renouveler la solution au voisinage de l'électrode de travail et de fixer un régime hydrodynamique reproductible.

Ajouter à ça le mouvement de rotation de l'électrode de travail qui aide à accélérer l'échange, et l'évacuation des produits de corrosion.

### **II.3.5.3. Temps d'immersion**

A l'abandon, dans une solution d'électrolyte, une électrode prend une tension  $E$  ( $i = 0$ ) appelée potentiel libre  $E_L$ . Ce potentiel est mesuré à circuit ouvert par rapport à une électrode de référence. Nos échantillons sont immergés dans la solution corrosive pendant 8000

secondes avant chaque essai électrochimique, temps au bout duquel la tension d'abandon devient stable.

#### **II.3.5.4. Vitesse de balayage**

La vitesse de balayage du potentiel doit être suffisamment faible pour permettre à l'état stationnaire de s'établir en tout points de la courbe de polarisation. Les courbes globales de polarisation ont été tracées à une vitesse de 1 mV/s. Le domaine de balayage s'étend de -200 à +1500 mV par rapport à l'ECS. Un temps de 8000 secondes a été adopté pour l'étude du potentiel en fonction du temps.

Par ailleurs, une vitesse de 0,166 mV/s a été utilisée pour l'étude de la résistance de polarisation linéaire, dans un intervalle de balayage de  $\pm 20$  mV par rapport au potentiel de corrosion.

### **II.4. IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE**

Les essais d'impédances électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un fréquencesmètre de marque EGG model 1025. Les spectres sont obtenus en imposant des variations de potentiel sinusoïdal avec une amplitude de 10mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel est effectué à diverses fréquences dans la gamme 10Hz -10 mHz.

*CHAPITRE III*  
*RÉSULTATS ET DISCUSSIONS*

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les différentes micrographies réalisées par microscopie (optique, MEB) de nos échantillons illustrent bien le caractère de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  obtenue par refroidissement rapide, la morphologie en présence est de type widmanstätten (en vannerie). Cette structure est obtenue lorsque la vitesse de la trempe n'est pas vraiment très rapide, dans ce cas là, le diamètre des aiguilles de la martensite augmente et laisse place à une autre forme dite lamellaire.

#### I. ANALYSE PAR MICROSCOPE OPTIQUE

La micrographie optique (III.1) de l'échantillon (1) illustre cette structure qui est constituée de lamelles enchevêtrées à l'intérieur des grains de l'ex-phase  $\beta$ .

A grand agrandissement on voit mieux que ces lamelles se développent en colonies suivant des directions privilégiés, et que leurs développements n'est arrêté que par le développement d'autres colonies qui s'étendent suivant d'autres directions.

Il faut noter que le développement de ces lamelles de la structure de widmanstätten commence sur les plans d'accolements (frontière des grains de l'ex-structure  $\beta$ ) et se développe à l'intérieur du grain, Jusqu'à la rencontre d'autres lamelles.

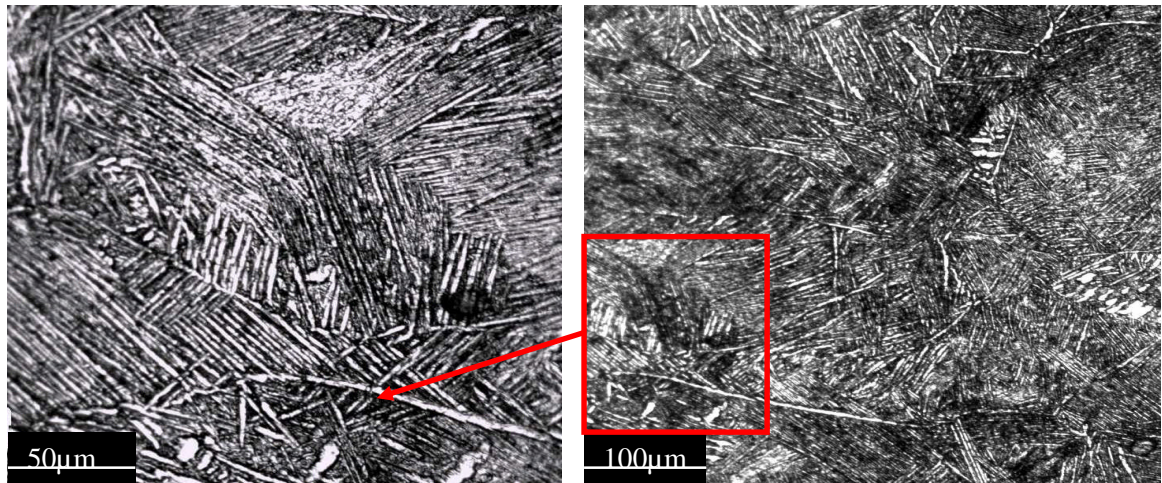


Figure III.1 : Micrographie optique de l'échantillon (1) : Zr-1.5poids%Sn-0.1poids%Fe

La micrographie optique (III.2) du deuxième échantillon, présente le même type de structure (structure en vannerie) que celui de l'échantillon (1), mais cette fois-ci les lamelles sont de taille plus courte.

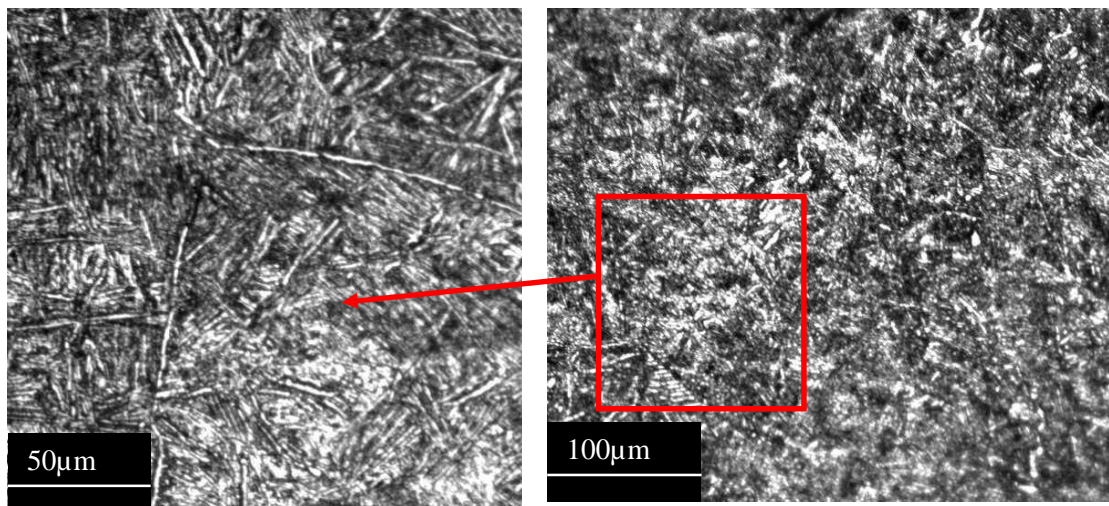


Figure III.2 : Micrographie optique de l'échantillon (2) : Zr-1.5poids%Sn-0.25poids%Fe

Sur la micrographie optique qui représente l'allure générale de la microstructure de l'échantillon (3), possédant le taux de fer (élément bêtagène) le plus élevé 0.5poids%Fe, on peut constater la présence de deux microstructures différentes :

- une de contraste gris constituée de lamelles de faible taille ;
- et une deuxième phase de contraste blanc qui se présente sous une morphologie dendritique arborescente probablement une phase  $\beta$  résiduelle hors équilibre présente à température ambiante. La présence de cette phase de haute température est probablement due au taux élevé de l'élément bêtagène entre autres le fer.

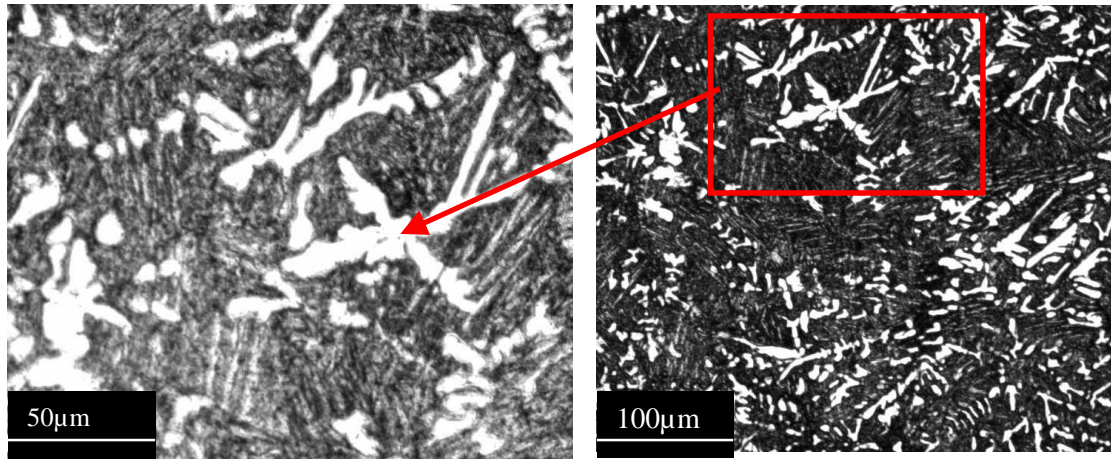


Figure III.3 : Micrographie optique de l'échantillon (3) : Zr-1.5poids%Sn-0.5poids%F

La figure (III.4) relative à la micrographie optique de l'échantillon (4), montre bien que la microstructure observée garde le même aspect lamellaire de la structure hors équilibre, que ceux des autres échantillons.

Mais ce qui différencie cette microstructure de celle de l'échantillon (1) qui contient le même taux de fer (0.1poids%Fe), est la taille plus courte des lamelles. Cette différence dans la longueur des lamelles est attribuée à l'augmentation du taux d'étain (élément alphagène) dans l'alliage qui a pour effet l'élévation de la température de transus  $\beta \rightarrow \alpha$ , de ce fait les grains de l'ex-phase  $\beta$  sont plus faible que dans le cas de l'échantillon (1).

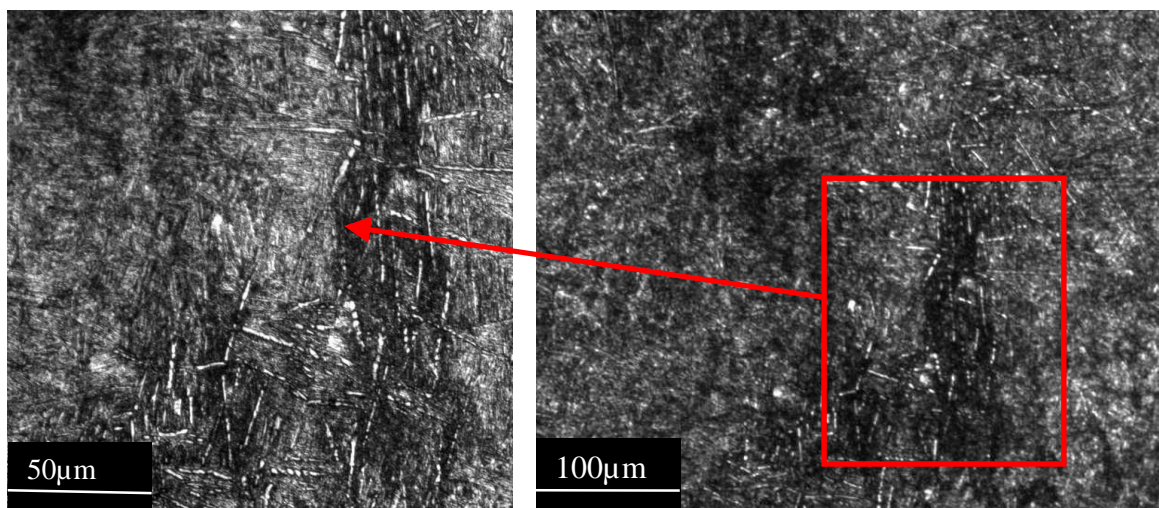


Figure III.4 : Micrographie optique de l'échantillon (4) : Zr-1.7poids%Sn-0.1poids%Fe

La figure (III.5) illustre la microstructure observée par microscope optique de l'échantillon (5), les lamelles dans cet échantillon sont plus longues que celles appartenant à l'échantillon (4), du fait que ce dernier contient plus de fer (diminue la température du transus  $\beta \rightarrow \alpha$ ), ce qui favorise le grossissement des grains de l'ex-phase  $\beta$ . Mais comparé à celles appartenant à l'échantillon (2) qui contient un taux inférieur en étain (élément alfa-gène qui augmente la température de transus  $\alpha \rightarrow \beta$ ), elles sont plus courtes.

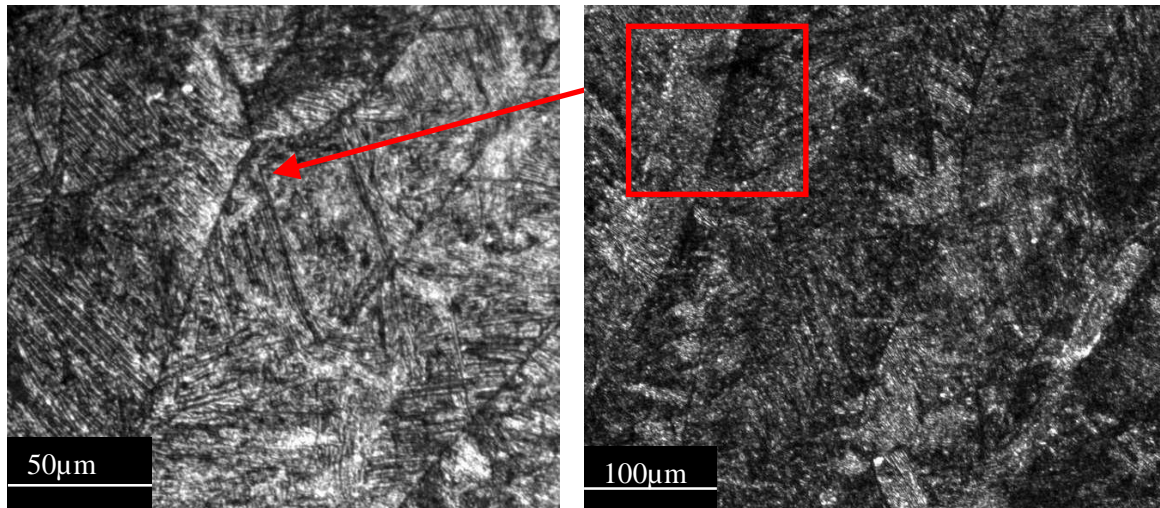


Figure III.5 : Micrographie optique de l'échantillon (5) : Zr-1.7poids%Sn-0.25poids%Fe

Sur la micrographie optique de l'échantillon (6), comme sur celle de l'échantillon (3), on est en présence de deux phases, une de contraste gris composée de lamelles de la structure en vannerie, dans ce cas là elles sont plus fines que celles présentes sur l'échantillon (3), et la deuxième se présente sous un contraste blanc. Dans cet échantillon à fort taux en élément bêta-gène les lamelles de la structure de Widmanstätten commencent à disparaître pour laisser place à cette nouvelle phase de couleur blanche.

Mais, si on compare les micrographies des échantillons (3) et (6), on constate que la phase blanche ( $\beta$  résiduelle) est moins importante et moins développée que celle de l'échantillon (3) qui possède un taux en élément alfa-gène (étain) inférieur à celui de l'échantillon (6).

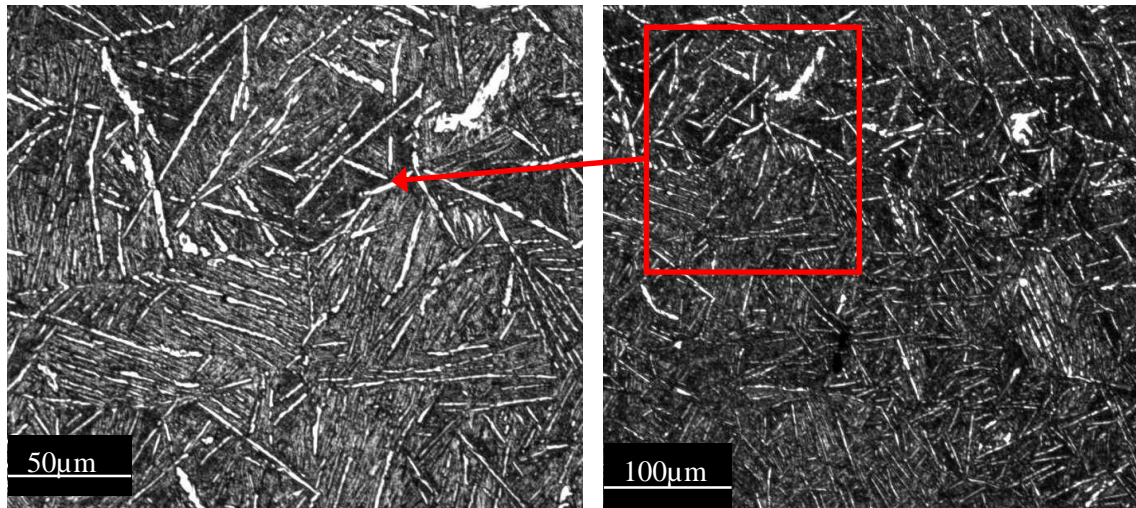


Figure III.6 : Micrographie optique de l'échantillon (6) : Zr-1.7poids%Sn-0.5poids%Fe

### I.1. Conclusion :

- Les différentes structures observées sur nos échantillons présentent une morphologie lamellaire propre à une transformation à faible vitesse de refroidissement.
- L'augmentation du taux de fer (élément bêtagène) fait diminuer la température de transus, de ce fait :
  - La longueur des aiguilles de la martensite augmente avec l'augmentation de la concentration en fer.
  - Pour les échantillons à taux élevé en fer (0.5 wt%), on observe l'apparition d'une nouvelle phase de contraste blanc, probablement une phase  $\beta$  résiduelle qui est restée présente à température ambiante sous l'effet de la teneur en éléments bêtagènes.
- L'augmentation de la teneur en étain (élément alphagène) fait augmenter la température de transus, de ce fait les structures obtenues dans les échantillons à taux élevé d'étain présentent des structures de taille plus faible (longueur des lamelles moins importante).

### I.2. ANALYSE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Afin d'approfondir les caractérisations, tous les échantillons ont été réexaminés en détail et à plus fort grossissement par MEB en mode BSE, ces observations ont été couplées à une analyse chimique par EDS.

Les micrographies obtenues par MEB nous permettent de mieux voir cette structure lamellaire. Sur les trois figures présentées ci-dessous, on peut distinguer la présence de deux phases, l'une de contraste gris représentant les lamelles de la structure en vannerie et une deuxième plus claire qui représente la matrice.

Des analyses chimiques par EDS ont été réalisées pour mieux caractériser les différentes structures observées.

La micrographie (III.7) illustre bien la surface telle qu'elle a été observée par MEB sur l'échantillon (1). Aussi, on voit mieux ces colonies de lamelles qui occupent les surfaces des ex-grains  $\beta$ . Le développement de ces lamelles commence à partir des frontières des ex-grains et s'étend vers l'intérieur, la croissance de ces lamelles se poursuit jusqu'à ce qu'elle soit bloquée par une autre croissance d'un autre groupement d'aiguilles qui bloque son développement.

Les analyses chimiques globales sont représentées par les spectres EDS relatifs aux différents échantillons, alors que les tableaux récapitulent les analyses chimiques quantitatives.

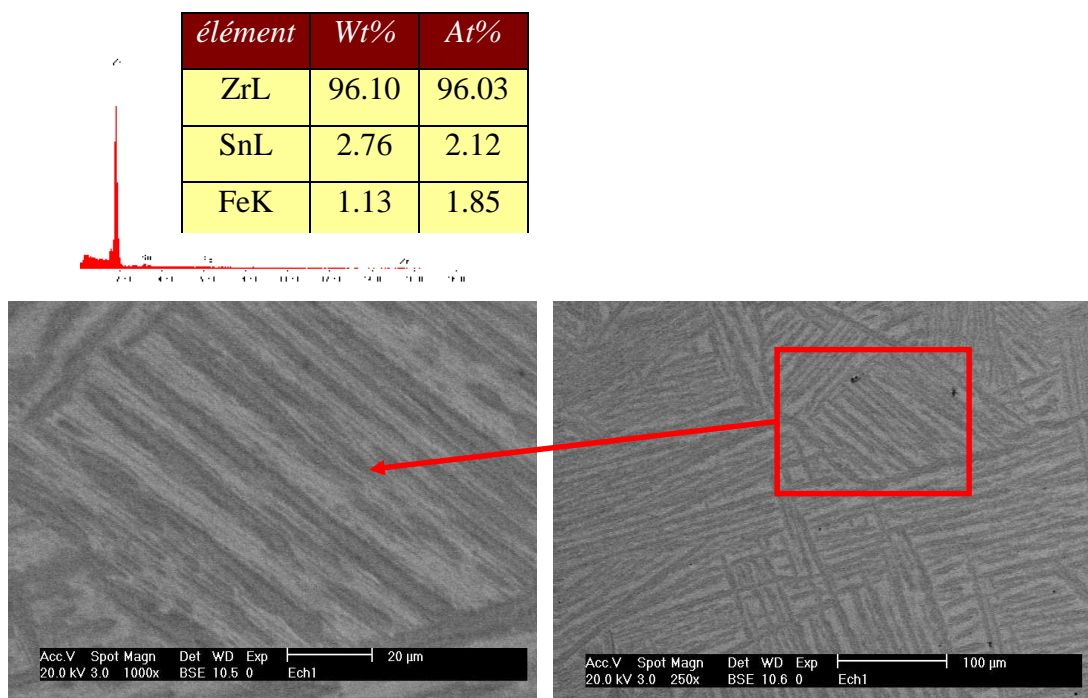


Figure III.7 : microstructure de l'alliage (1) observée au MEB en mode BSE

La micrographie obtenue par MEB en mode BSE (III.8) de l'échantillon (3), nous permet de cerner la nouvelle phase de type dendritique qui a pris la place de la structure de widmanstätten.

Cette structure dendritique présente à température ambiante est d'ordinaire rencontrée lors d'une solidification dans des conditions hors équilibres. Sa présence à température ambiante a été probablement favorisée par le taux élevé en élément d'alliage bétagène

(0.5poir%Fe). Le spectre de l'analyse chimique globale de cette dernière nous révèle qu'elle est essentiellement composée de zirconium.

Le spectre de l'analyse chimique globale de la matrice (contraste gris clair), indique que l'élément prépondérant est le Zr. Le tableau ci-joint nous donne la concentration de ces éléments en poids% et en atome%.

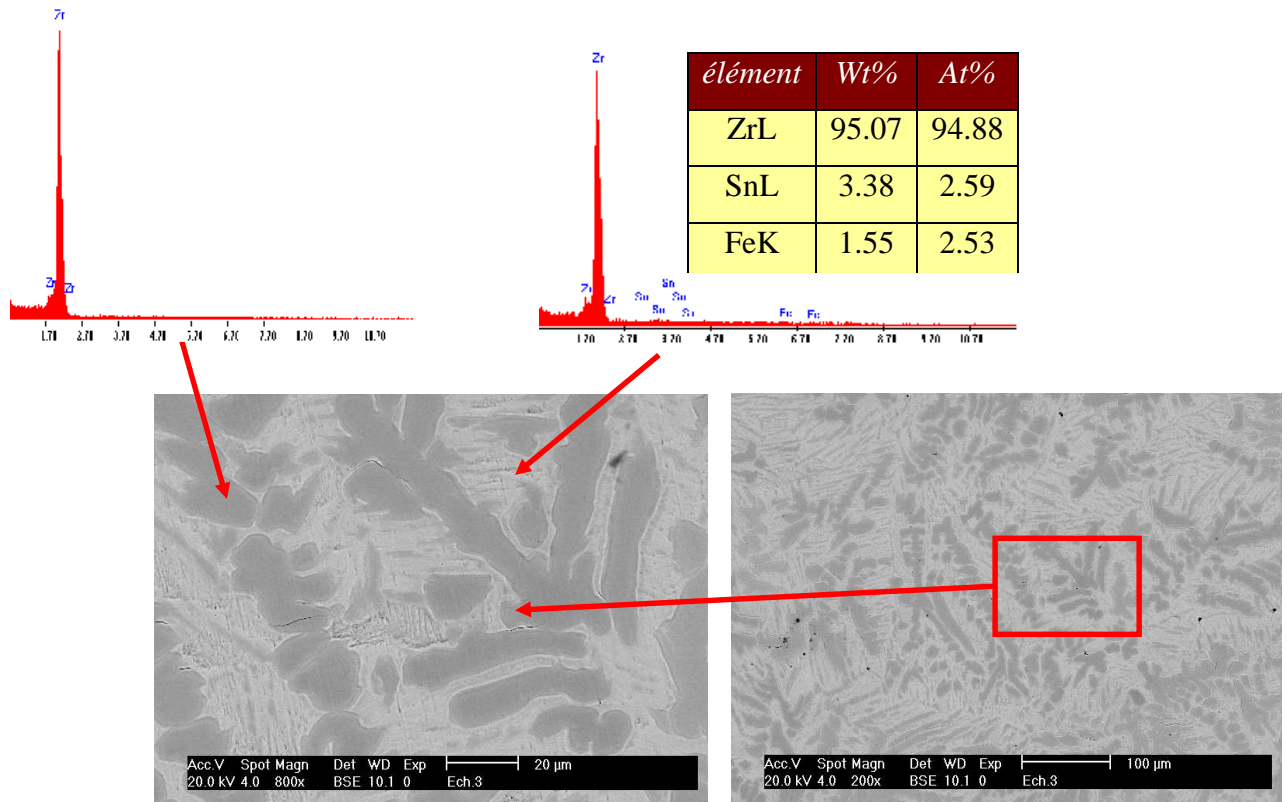


Figure III.8 : microstructure de l'alliage (3) observée au MEB en mode BSE

Sur la micrographie (III.9), à faible grossissement de l'échantillon (6), on arrive à mieux distinguer cette morphologie en vannerie, où les lamelles de la structure de widmanstätten occupaient la surface des ex-grains  $\beta$ . Ces lamelles sont séparées par une phase grise, un zoom sur cette région claire laisse apparaître une multitude de petites taches noires réparties sur toute la surface qui entoure les lamelles. Ces taches noires représentent les précipités inter- métalliques (phase de lave).

L'analyse chimique des différentes régions est présentée par les deux spectres de diffraction EDS et les deux tableaux.

L'analyse de la composition chimique des lamelles révèle qu'elles sont constituées principalement de zirconium, avec un faible taux d'étain, pareil pour la région claire qui délimite ces lamelles, où le zirconium constitue l'élément majoritaire avec une présence moins significative de l'étain.

Ce qu'il faut noter est que l'analyse de cet échantillon n'a pas permis de détecter la présence du troisième élément qui constitue l'alliage en l'occurrence le fer. On peut expliquer ça par la faible teneur de cet élément par rapport aux autres constituants, comme il ne faut pas oublier aussi la limite de détection des appareils de mesure qui est de l'ordre de 0.1%.

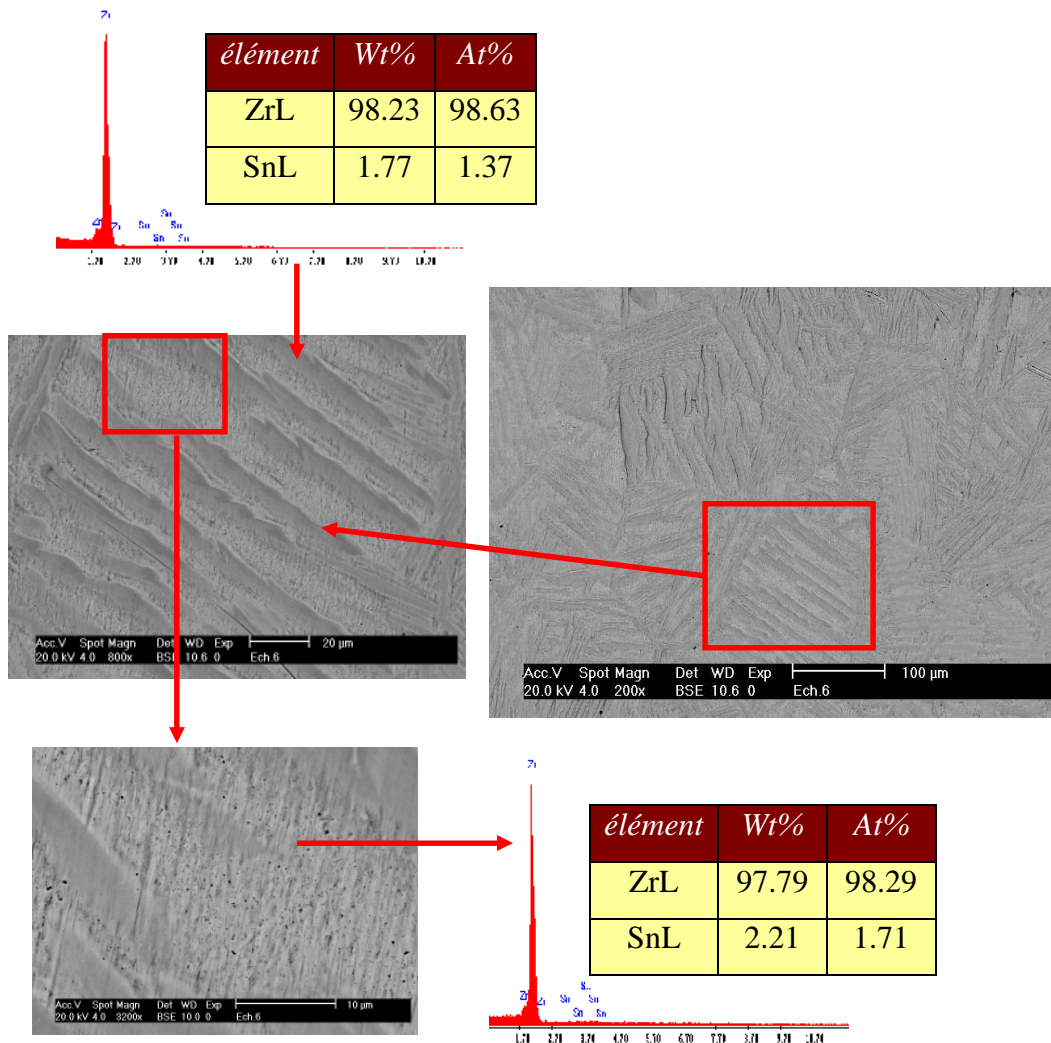


Figure III.9 : microstructure de l'alliage (6) observée au MEB en mode BSE

## II. ETUDES ELECTROCHIMIQUES

Afin de déterminer le comportement à la corrosion de nos échantillons, nous avons utilisé des méthodes électrochimiques suivantes:

1/ stationnaires (classiques):

- suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps ;
- tracés potentiodynamiques;
- mesure de l'évolution de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) au cours du temps

– pour mieux comprendre le mécanisme de corrosion nous avons utilisé une technique 2/non stationnaire : la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La solution corrosive utilisée est à base d'iode, ce choix a été fait parce que, d'une part, l'iode est un produit de la fission de l'Uranium et d'autre part, parce que les matériaux de gainage des réacteurs nucléaires sont des alliages à base de zirconium.

Plusieurs chercheurs ont montré qu'il était possible de simuler la réaction de corrosion du matériau de gainage par l'iode qui se produit au sein du réacteur nucléaire, et ce à l'échelle du laboratoire et à température ambiante, en utilisant une solution de méthanol iodée[1,2,3].

## II.1. METHODES STATIONNAIRES

### II.1.1. Influence de la variation la teneur en fer

#### II.1.1.1. Taux d'étain égal à 1.5 poids%

##### a. Courbes potentiel temps

Pour le tracé des courbes de polarisation, il est tout d'abord nécessaire de connaître au préalable le potentiel libre (d'abandon) du métal dans l'électrolyte. pour ce faire on immerge l'échantillon dans l'électrolyte sans imposer aucun potentiel extérieur, et on suit l'évolution du potentiel de l'alliage dans la solution considérée en fonction du temps. Ce suivi du potentiel au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour bien estimer l'évolution de la sévérité de la dégradation pendant l'immersion.

Les différentes courbes obtenues ont la même allure, elles montrent après une étape d'importantes évolutions du potentiel vers des valeurs plus positifs (des valeurs de potentiel plus nobles), une étape de stabilisation. La forte croissance du potentiel libre au début de l'immersion vers des valeurs positifs est liée à l'abaissement de l'activité de la réaction anodique à cause de l'accumulation des produits de corrosion qui tendent à former une couche d'oxyde à la surface des échantillons. Ce pendant, l'étape de stabilité est attribuée à l'équilibre des cinétiques de réaction des systèmes oxydant/réducteur qui participent dans la réaction de corrosion.

La figure (III.10) présente l'évolution des courbes de potentiel en fonction du temps des échantillons (2) et (3) (avec une teneur en étain 1.5poids%). A partir de ces tracés on peut voir que le potentiel d'abondant de l'échantillon (3) (0.5Poids% Fe), se trouve à un niveau plus inférieur à celui de l'échantillon (2) (0.25Poids% Fe). Ce qui indique que l'échantillon (3) se corrode plus vite que l'échantillon (2), d'où, une formation plus rapide d'une couche d'oxyde sur la surface de l'échantillon (3), que sur celle de l'échantillon (2).

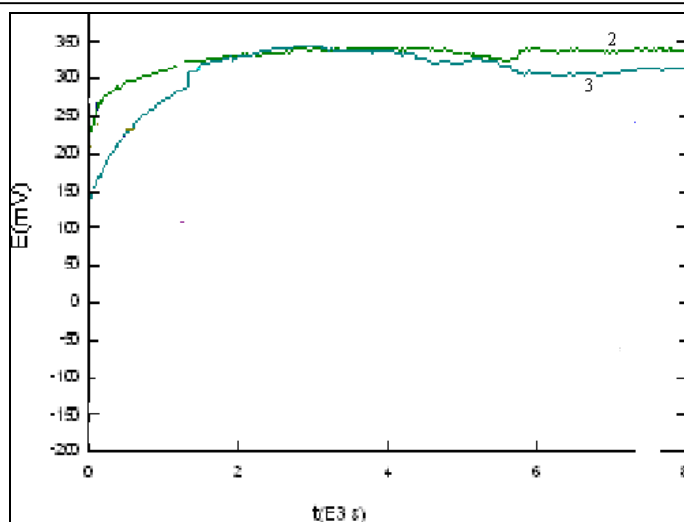


Figure III.10 : Courbes potentiel - temps des échantillons 2 et 3 dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol.

### b. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en coordonnées semi- logarithmiques décrivent le comportement des alliages dans la solution corrosive.

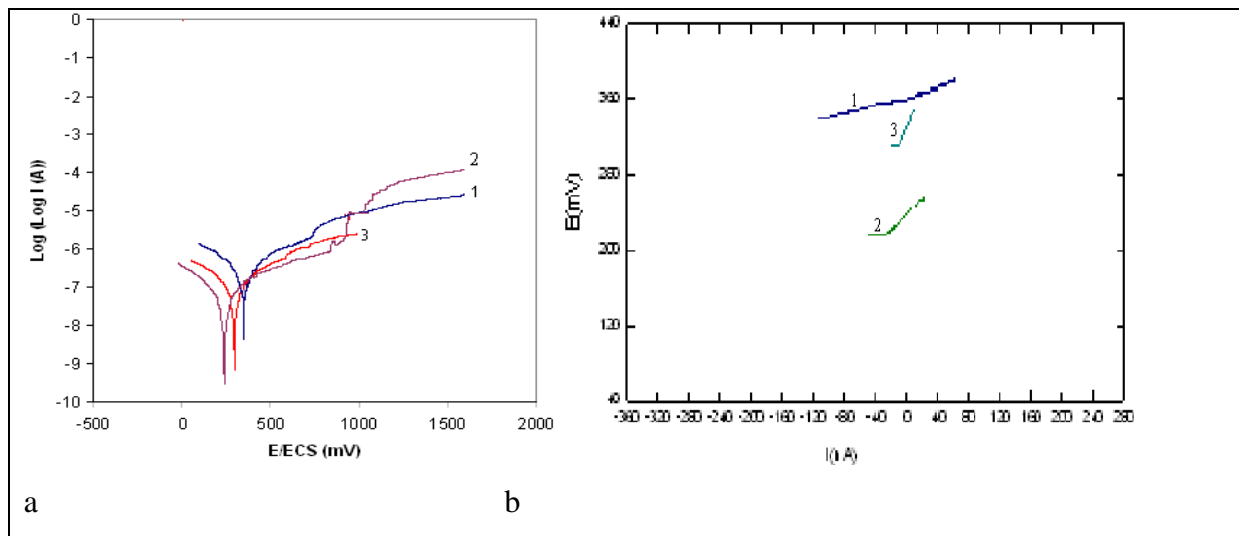
L'influence de la variation du taux de fer sur le comportement électrochimique de nos échantillons ayant une teneur en étain égale à 1.5poids% dans la solution iodée, est mise en évidence par les différentes courbes de la figure (III.11-a).

L'ajout du fer, même en faible concentration, influe sur les vitesses de corrosion en agissant simultanément sur les branches anodiques et cathodiques sans toutefois modifier leur allure générale. La forme décroissante des branches cathodiques laisse croire qu'au niveau de cette électrode nous n'avons qu'un seul type de réaction, qui est la réaction de réduction des protons. alors que, dans les régions anodique l'allure des courbe indique qu'on est en présence de réaction oxydation. Néanmoins, il faut noter que la variation des teneurs en éléments d'alliage influe sur :

- les vitesses de réactions : ou on constate que le passage de la concentration en fer de la valeur 0.1 poids% cas de l'échantillon (1), à 0.25 poids%, fait diminuer les courants cathodiques et au même temps augmente les courants anodiques. Alors que le passage du taux de fer à 0.5poids% n'a pas le même effet sur les deux branches de la courbe de polarisation, dans la région anodique il abaisse les courants d'oxydation à un niveau plus inférieur par rapport au deux autres échantillons, mais au même temps elle augmente les courant cathodiques.

- le mode de corrosion : la présence de fluctuations sur les parties anodiques des courbes des échantillons (1) et (2) indique qu'ils subissent une corrosion par picûration, tandis que l'absence de fluctuation sur la branche anodique de l'échantillon (3) indique que le mode de corrosion dans ce cas est uniforme.

Par ailleurs, en analysant les résultats récapitulés dans le tableau (1), nous pouvons sortir par les remarques suivantes:



III.11 : Courbes de a) polarisations b) résistance de polarisation des nuances 1, 2 et 3 dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol.

- **Potentiel de corrosion**

Ce potentiel se situe à 350mV pour l'échantillon (1) qui possède un taux de fer égal à 0.1Poids%Fe, cette valeur régresse vers des potentiels plus cathodiques jusqu'à atteindre les 238.9mV pour une teneur en fer de 0.25Poids%Fe, l'augmentation du taux de fer à 0.5Poids%Fe déplace ce potentiel vers des valeurs supérieures (valeurs plus anodiques) à celle de l'échantillon (2). On dit alors que l'échantillon (3) devient plus noble.

- **Courant de corrosion**

Le passage de la teneur en fer de 0.1 à 0.25Poids%Fe a pour effet de diminuer considérablement le courant de corrosion puisque ce dernier passe de 54971 (nA / cm<sup>2</sup>) à 2484.4 (nA / cm<sup>2</sup>). Au-delà de cette teneur, le courant de corrosion commence à augmenter jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur 28257 (nA / cm<sup>2</sup>).

- **Résistance de polarisation**

La variation de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est inversement proportionnelle à la variation du courant de corrosion, plus le courant  $I_{cor}$  diminue, plus la résistance de polarisation augmente. Cette augmentation de la ( $R_p$ ) traduit un ralentissement de la cinétique de corrosion pour laquelle on observe simultanément une décroissance du potentiel libre. Ce phénomène, paraît lié à la formation d'une couche d'oxyde sur la surface des échantillons, et à l'amorçage de l'activité de certains sites passifs.

La valeur de cette résistance passe de 15.645 ( $k\Omega.cm^2$ ) pour l'échantillon (1) (teneur en fer égale à 0.1Poids%) à 59.240 ( $k\Omega.cm^2$ ). c'est-à-dire que la valeur de la ( $R_p$ ) a triplé. Mais nous avons remarqué que cette résistance des surfaces des échantillons continue à augmenter avec l'augmentation du taux de fer pour enfin atteindre les 137.811( $k\Omega.cm^2$ ) pour une teneur de 0.5Poids%Fe.

### Discussion :

A partir de l'allure générale des courbes de polarisation on déduit ce qui suit :

- Au niveau de l'aire cathodique, nous n'avons qu'une seule réaction qui est la réduction des protons., tandis que du coté anodique on a une réaction d'oxydation ;
- L'augmentation continue du courant au niveau des branches anodiques des différentes courbes, laisse supposer que le film formé n'est pas stable et il ne protège pas le métal ;
- La présence de fluctuations sur les branches anodiques des échantillons (1) et (2) indique qu'ils subissent une corrosion par piqûration, alors que la surface de l'échantillon (3) subit une corrosion uniforme.

Des résultats de la ( $R_p$ ), on tire ce qui suit :

- du fait que La surface de l'échantillon (3) une corrosion uniforme, elle présente une meilleur résistance au transfère de charges sous l'effet de l'accumulation des produit de corrosion à sa surface que dans le cas des échantillons (1) et (2) qui subissent un corrosion localisée ;
- le caractère localisé de la corrosion dans le cas de l'échantillon (2) est plus important que celui dans le cas de l'échantillon (1).

| Ech | Nuances       | Ecorr<br>(mV /ECS) | icorr<br>(nA / cm <sup>2</sup> ) | Bc<br>(V/decade) | Ba<br>(V/decade) | Rp<br>( $k\Omega.cm^2$ ) |
|-----|---------------|--------------------|----------------------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| 1   | Zr-0.1Fe1.5Sn | 350                | 54971                            | 2.66             | 5.60             | 15.645                   |
| 2   | Zr0.25Fe1.5Sn | 238.9              | 2484.4                           | 0.588            | 0.824            | 59.240                   |
| 3   | Zr-0.5Fe1.5Sn | 298                | 28257                            | 4.712            | 4.625            | 137.811                  |

Tableau III.1: Paramètres électrochimiques des nuances 1, 2 et 3 déterminés dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol.

### II.1.1.2. Taux d'étain égal à 1.7 poids%

#### a. Courbes potentiel temps

Les courbes décrivant l'évolution du potentiel libre des échantillons de teneur en étain égale à 1.7poids% sont regroupées dans la figure (III.12). Comme précédemment, on peut constater que la courbe (6) propre à l'échantillon à fort taux de fer se situe à un niveau

plus bas que les deux autres courbes, en plus, le temps nécessaire pour la stabilisation du potentiel de cet alliage est inférieur à celui des deux autres. Puis vient la courbe de l'échantillon (5) avec un potentiel d'abondant supérieur à celui de l'échantillon (6) mais qui reste inférieur à celui de l'alliage (4).

A partir des observations faites sur les différentes courbes obtenues des deux séries d'échantillons, on peut supposer que les ajouts de fer exercent une influence non négligeable sur les cinétiques de corrosion en accélérant la formation de couches d'oxydes sur les surfaces immergés dans l'électrolyte.

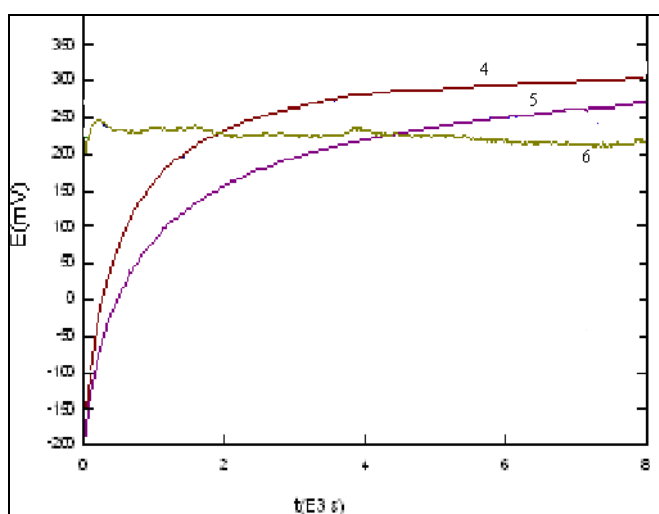


Figure III.12 : Courbes potentiel - temps des échantillons 4, 5 et 6 dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol.

### b. Courbes de polarisation

L'action des ajouts de fer sur le comportement électrochimique de nos échantillons dans la solution iodée, est mise en évidence par les différentes courbes représentées sur la figure (III.13).

La présence en teneur variable du fer au sein des échantillons ne modifie en rien la partie cathodique des courbes de polarisation, ce qui nous laisse supposer qu'au niveau de cette partie, nous n'avons qu'une seule réaction, qui est la réduction des protons. Mais ce qu'il faut noter, c'est que la vitesse de la réduction diminue avec la croissance du taux de fer. Par contre, l'allure des courbes dans les régions anodiques indique qu'on est en présence de réaction oxydation. Néanmoins, il faut noté que la variation des teneurs en éléments d'alliage (Fe) influe sur :

- les vitesses de réactions : ou on constate que le passage de la concentration en fer de la valeur 0.1 poids% à 0.25 poids%, fait diminuer les courants cathodiques et au même

temps augmente les courants anodiques. Alors que le passage du taux de fer à 0.5poids% fait diminuer simultanément les courants des deux.

- le mode de corrosion : la présence de fluctuations sur les parties anodiques des courbes des échantillons (4) et (5) indique qu'ils subissent une corrosion par picûration, tandis que l'absence de fluctuation sur la branche anodique de l'échantillon (6) indique que le mode de corrosion dans ce cas est uniforme.

Par ailleurs, les calculs des différents paramètres de corrosion déterminés à partir des droites de tafel et des courbes de la résistance de polarisation pour les différents teneurs en fer dans la solution de méthanol à 10g/l de iode donnent les résultats présentés dans le tableau (III.2).

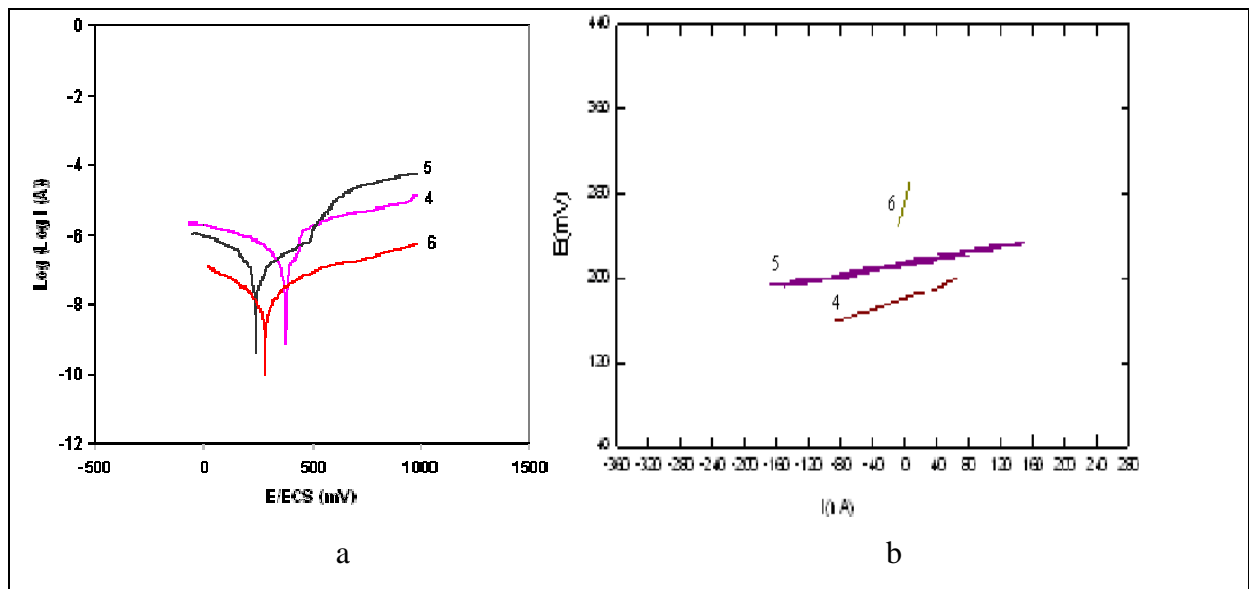


Figure III.13: Courbes de a) polarisations b) résistance de polarisation des nuances 4,5 et 6 dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol.

| Ech | Nuances         | Ecorr<br>(mV / ECS) | icorr<br>(nA / cm <sup>2</sup> ) | Bc<br>(V/decade) | Ba<br>(V/decade) | Rp<br>(kΩ.cm <sup>2</sup> ) |
|-----|-----------------|---------------------|----------------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| 4   | Zr-0.1Fe-1.7Sn  | 377.9               | 6313                             | 0.604            | 0.245            | 18.398                      |
| 5   | Zr-0.25Fe-1.7Sn | 245.5               | 11875                            | 0.717            | 108              | 9.742                       |
| 6   | Zr-0.5Fe-1.7Sn  | 282                 | 371.81                           | 0.319            | 0.402            | 227.896                     |

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques des nuances 4, 5 et 6 déterminés dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol.

- **Potentiel de corrosion**

Ce potentiel est situé à 377.9mV pour l'échantillon (4) qui possède un taux de fer égal à 0.1Poids%Fe, puis il voit sa valeur régresser vers des valeurs plus cathodiques jusqu'à atteindre les 245.5mV pour une teneur en fer de 0.25Poids%Fe, l'augmentation du taux de fer à 0.5Poids%Fe déplace ce potentiel vers des valeurs supérieures à 282 mV (valeurs plus anodiques) que celle de l'échantillon (5). On dit alors que l'échantillon (6) s'anoblit par rapport à l'échantillon (4).

- **Courant de corrosion**

Le passage de la teneur en fer de 0.1 à 0.25Poids%Fe fait augmenter considérablement le courant de corrosion puisque ce dernier passe de 6313 (nA / cm<sup>2</sup>) à 11875 (nA / cm<sup>2</sup>). Au-delà de cette teneur, le courant de corrosion commence à diminuer jusqu'à atteindre la valeur de 371.81 (nA / cm<sup>2</sup>) correspondant à l'échantillon (3) de teneur 0.5Poids%Fe.

- **Résistance de polarisation**

La variation de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est inversement proportionnelle à la variation du courant de corrosion, plus le courant  $I_{cor}$  diminue plus la résistance de polarisation augmente.

La valeur de cette résistance passe de 18.398 (k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>) pour l'échantillon (1) (teneur en fer égale à 0.1Poids%) à 9.742 (k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>) pour une concentration de 0.25Poids%Fe (échantillon 2). Mais le passage de la teneur en fer à 0.5Poids% influe d'une manière inverse sur le l'évolution de la ( $R_p$ ) que dans le premier cas, là on voit que la valeur de la résistance augmente jusqu'à atteindre les 227.896 (k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>).

### **Discussion :**

A partir de l'allure générale des courbes de polarisation on déduit ce qui suit :

- Au niveau de l'aire cathodique, nous n'avons qu'une seule réaction qui est la réduction des protons., tandis que du coté anodique on a une réaction d'oxydation ;
- L'augmentation continue du courant au niveau des branches anodiques des différentes courbes, laisse supposer que le film formé n'est pas stable et il ne protège pas le métal ;
- La présence de fluctuations sur les branches anodiques des échantillons (4) et (5) indique qu'ils subissent une corrosion par piqûration, alors que la surface de l'échantillon (6) subit une corrosion uniforme.

Des résultats de la ( $R_p$ ), on tire ce qui suit :

- du fait que La surface de l'échantillon (6) une corrosion uniforme, elle présente une meilleur résistance au transfère de charges sous l'effet de l'accumulation des produit de corrosion à sa surface que dans le cas des échantillons (4) et (5) qui subissent un corrosion localisée ;
- le caractère localisé de la corrosion dans le cas de l'échantillon (4) est plus important que celui dans le cas de l'échantillon (5).

### **I.1.1.3. Conclusion**

Ce que on peut tirer comme résultats de cette première partie qui concerne l'étude de l'influence de la variation du taux de fer dans nos alliages est que :

- Le potentiel d'abandon diminue avec l'augmentation du taux de fer dans les alliages, cette décroissance du potentiel libre est alors attribuée à une activation de la réaction anodique.
- La variation du taux de fer influe simultanément sur les vitesses des réactions anodiques et cathodiques.
- L'allure générale des parties cathodiques des courbes de polarisation nous laisse supposer qu'au niveau de l'aire cathodique, nous n'avons qu'une seule réaction qui est la réduction des protons.
- L'augmentation continue des courants anodiques laisse croire que la couche d'oxyde formé sur la surface des échantillons est instable, car elle ne participe pas dans la protection des surfaces immergées contre la corrosion.
- les fluctuations 'allure générale des parties anodiques des courbes de polarisation montre bien que les échantillons qui ont une teneur en fer égale à 0.5poids %, résistent mieux à la corrosion localisée (par piquation)
- La résistance de transfert des charges des surfaces des échantillons est améliorée dans le cas des échantillons qui ont une forte teneur on Fer.

### **II.1.2. Influence de la variation la teneur en étain**

L'action de variation du taux d'étain sur le comportement électrochimique des alliages à base de zirconium dans la solution corrosive iodée, est mise en évidence par les différentes courbes représentées ci-dessous.

#### **II.1.2.1. Potentiel libre**

Les courbes obtenues ont la même allure, donc après une période de forte évolution du potentiel vers des valeurs plus positives ; arrive une période de stabilité.

Si on compare les courbes des nuances (1) et (4), on remarque que la courbe qui représente l'échantillon (4) se trouve à un niveau inférieur de celle qui représente l'échantillon (1). Même chose pour le couple d'échantillons (2) et (5), où la courbe du potentiel d'abondant qui

représente l'échantillon (5) qui contient 1.7poids%Sn, se situe en dessous de celle qui représente l'échantillon (2), où le taux d'étain est évalué à 1.5poids%Sn.

Les courbes (3) et (6) n'échappent pas à cette règle, où on voit que le potentiel libre de l'échantillon (6) est inférieur à celui de l'échantillon (3) qui possède la plus faible teneur en étain (1.5poids%).

De ces différentes observations des courbes de potentiel libres propres aux différents alliages immergés dans la solution de méthanol iodée, on peut dire que l'ajout d'étain dans les alliages fait diminuer leur potentiel d'abondant, de tel sorte qu'au contact d'une solution corrosive, ils forment plus rapidement une couche d'oxyde qui peut être plus au moins protectrice.

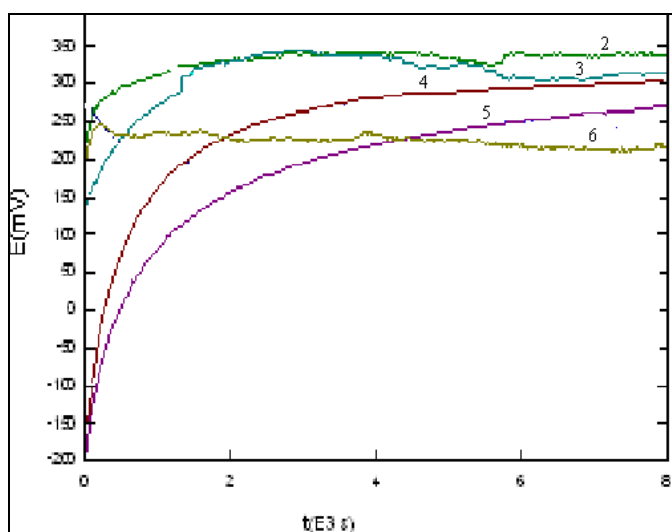


Figure III.14: Courbes potentiel - temps des nuances élaborées dans la solution 10grs d'iode/ 100ml de méthanol.

### II.1.2.2. Courbe de polarisation

Pour les échantillons (1) et (4) figure (III.15-a), la variation du taux d'étain ne modifie en rien la partie cathodique des courbes de polarisation ce qui montre qu'on est en présence d'une même réaction de réduction, en plus les vitesses sont très proches, par contre, si l'allure de la partie anodique ne change pas, elle est en général déplacée vers des valeurs plus élevées du courant de corrosion.

Les courbes de polarisation de la figure (III.16-a) relatives à l'effet de la variation du taux d'étain, sur le comportement des échantillons (2) et (5) dans le milieu corrosif montre que l'étain fait augmenter les courants cathodiques et aussi les courants anodiques.

La figure (III.17-a) représente le comportement électrochimique des échantillons (3) et (6) dans le milieu d'étude. Pour ces deux nuances l'ajout d'étain, diminue la vitesse de corrosion en agissant simultanément sur les branches anodiques et cathodiques sans toutefois modifier l'allure générale des courbes de polarisation.

Par ailleurs, les calculs des différents paramètres de corrosion déterminés à partir des droites de Tafel et des courbes de polarisations pour des teneurs en étain qui varient entre 1.5 et 1.7 poids% donnent les résultats suivants :

#### **a. Courant de corrosion**

La variation de la quantité d'étain présente dans les échantillons a pour effet de diminuer considérablement les courants de corrosion puisque ce dernier passe de 54971 (nA / cm<sup>2</sup>) à 6313 (nA / cm<sup>2</sup>) dans le cas des échantillons (1 et 4), et de 28257 (nA / cm<sup>2</sup>) vers 371.81 (nA / cm<sup>2</sup>) dans le cas du couple (3 et 6). Dans le cas des nuances (2 et 5) le courant de corrosion augmente de 2484.4 (nA / cm<sup>2</sup>) dans le cas de l'échantillon (3) jusqu'à 11875 (nA / cm<sup>2</sup>) cas de l'échantillon (5).

#### **b. Potentiel de corrosion**

L'augmentation du taux d'étain dans les alliages fait déplacer en général les potentiels de corrosion des échantillons vers des valeurs plus anodiques (plus nobles).

Pour le couple (1,4) la variation du potentiel est de l'ordre de 27.9 mV, tandis que pour les échantillons (2) et (5), ce déplacement vers la région noble est de l'ordre de 6.6 mV.

Mais par contre l'effet de l'étain sur l'évolution du potentiel de corrosion des nuances (3) et (6), et tous le contraire des cas précédents. Cet ajout fait déplacer les potentiels vers des valeurs plus cathodiques (moins nobles), ce déplacement est de l'ordre de 16 mV.

#### **c. Résistance de polarisation**

La variation de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est inversement proportionnelle à la variation du courant de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation des couples (1, 4), (2, 5) et (3, 6) sont représentées sur les figures respectives (III.15-b), (III.16-b) et (III.17-b).

Cette résistance de transfert de charge voit sa valeur augmentée pour les deux couples (1, 4) et (3, 6), et chutée dans le cas du couple (2, 5). Elle passe de 15.645(k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>) à 18.398(k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>), respectivement pour les échantillons (1) et (4), et de 137.811(k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>) dans le cas de l'échantillon (3), et vers 227.896 (k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>) pour l'échantillon (6). Mais dans le cas du doublet (2, 5) cette valeur de la  $R_p$  chute de 59.240 (k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>) cas de l'échantillon (2) pour finir à 9.742 (k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>) dans le cas de l'échantillon (5).

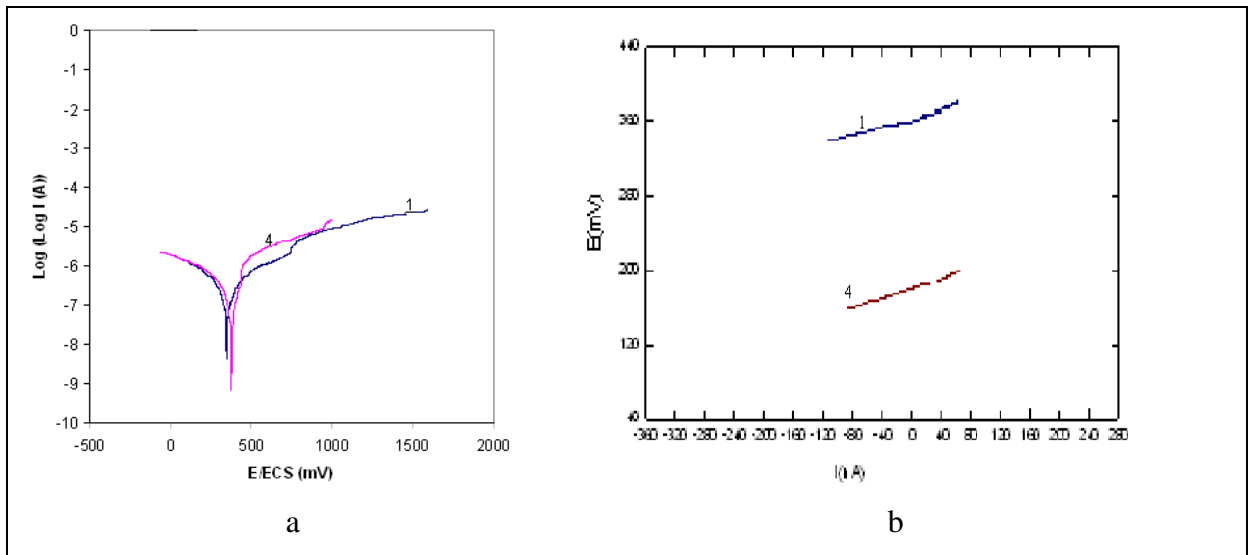


Figure III.15: a) courbes de polarisations b) courbes de résistance de polarisation des échantillons 1 et 4 dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol.

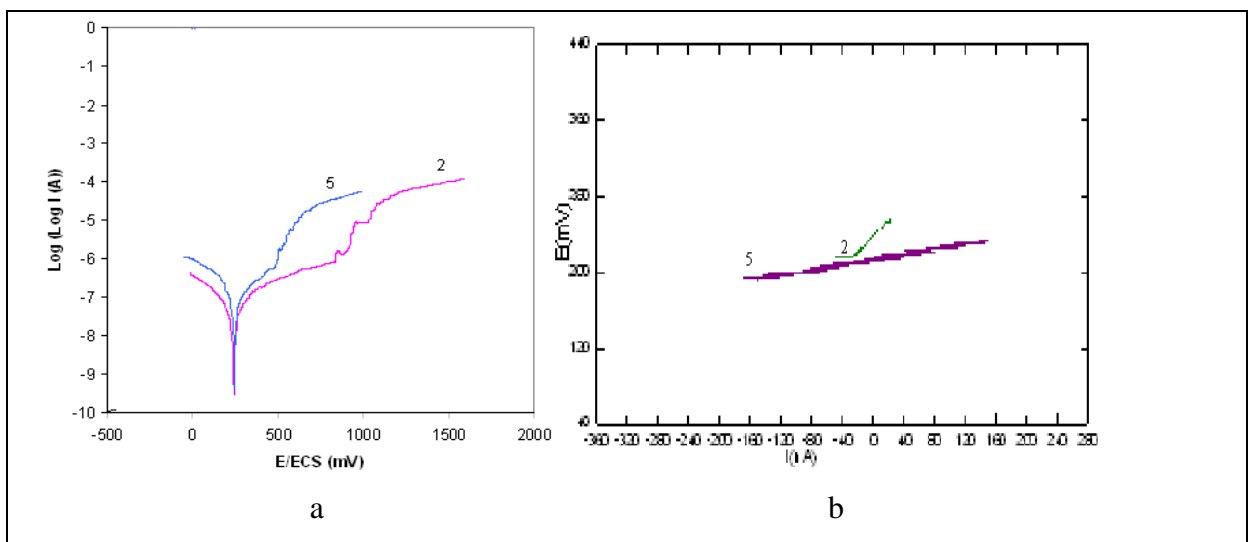


Figure III.16: a) courbes de polarisations b) courbes de résistances de polarisation des échantillons 2 et 5 dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol.

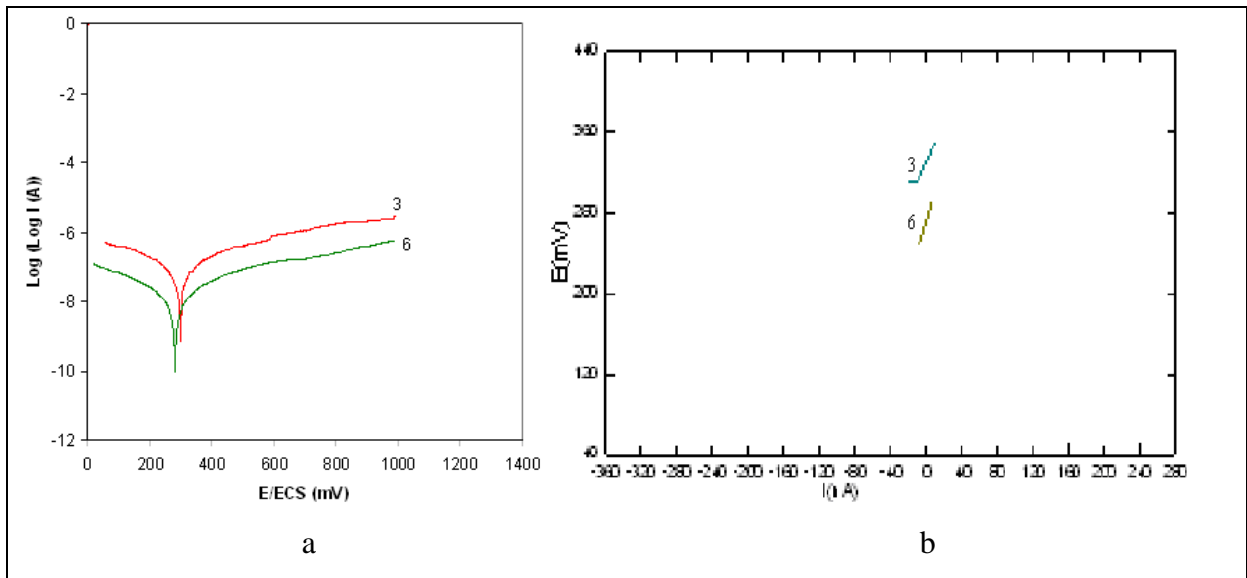


Figure III.17: a) courbes de polarisations b) courbes de résistances de polarisation des échantillons 3 et 6 dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol.

| Ech | Nuances         | E <sub>corr</sub><br>(mV / ECS) | i <sub>corr</sub><br>(nA / cm <sup>2</sup> ) | B <sub>c</sub><br>(V/decade) | B <sub>a</sub><br>(V/decade) | R <sub>p</sub><br>(kΩ.cm <sup>2</sup> ) |
|-----|-----------------|---------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|---|
| 1   | Zr-0.1Fe1.5Sn   | 350                             | 54971  | 2.66                         | 5.60                         | 15.645                                  |
| 2   | Zr0.25Fe1.5Sn   | 238.9                           | 2484.4                                       | 0.588                        | 0.824                        | 59.240                                  |
| 3   | Zr-0.5Fe1.5Sn   | 298                             | 28257  | 4.712                        | 4.625                        | 137.811                                 |
| 4   | Zr-0.1Fe-1.7Sn  | 377.9                           | 6313   | 0.604                        | 0.245                        | 18.398                                  |
| 5   | Zr-0.25Fe-1.7Sn | 245.5                           | 11875  | 0.717                        | 108                          | 9.742                                   |
| 6   | Zr-0.5Fe-1.7Sn  | 282                             | 371.81                                       | 0.319                        | 0.402                        | 227.896                                 |

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques des nuances élaborées déterminés dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol.

### Discussion :

Après cette série de mesures électrochimiques relatives à l'étude de l'influence de la variation du taux d'étain dans les alliages à base de zirconium immergés dans une solution de méthanol contenant 10g/l d'iode on peut déduire les conclusions suivantes :

- Malgré que l'allure des courbes de potentiel d'abondant reste à peu près la même, les ajouts d'étain font par contre diminuer les valeurs de ce potentiel. A partir des résultats précédents on voit que pour les alliages à 1.7poids%Sn le potentiel libre se déplace vers des valeurs inférieures (plus cathodique.) qu'à ceux qui ont un taux d'étain égal à 1.5poids% ;
- L'allure générale des courbes de polarisation nous laisse supposer qu'au niveau des aires cathodiques, nous n'avons qu'une seule réaction, qui est la réduction des protons,

avec un dégagement d'hydrogène. D'autre part, l'augmentation continue des courants au niveau des branches anodiques, laisse supposer que les films d'oxyde formés ne sont pas protecteurs, à cause de leurs instabilités ;

- Les ajouts d'étain agissent simultanément sur les aires cathodiques et anodiques des courbes de polarisation, où l'augmentation du taux d'étain provoque une élévation des valeurs de ces courants dans les échantillons qui ont une teneur en fer qui varie entre 0.1-0.25poids%, mais dans le cas du doublet (3, 6) où la teneur en fer égale à 0.5poids%, les courants diminuent avec l'augmentation de la concentration en étain ;
- L'étain a une très faible influence sur le potentiel de corrosion. En effet, la variation maximale du potentiel de corrosion durant les temps d'essai ne dépasse pas 48.5mV ;
- La variation du taux d'étain influe considérablement sur les valeurs des courants de corrosion. La meilleure valeur est celle obtenue pour l'échantillon (6) (1.7poids%Sn), où la valeur du courant de corrosion a chuté de 27885.19 (nA / cm<sup>2</sup>) pour atteindre 371.81 ;
- La résistance  $R_p$  du métal à la corrosion est aussi améliorée en utilisant les ajouts d'étain. La valeur la plus élevée est attribuée à l'échantillon (6) de teneur en étain égale à 1.7poids%Sn.

## II.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été appliquée avec succès pour l'étude des mécanismes de corrosion de nos alliages. Cette méthode permet de séparer les diverses contributions des mécanismes de corrosion par leurs cinétiques. Les phénomènes rapides sont observés en hautes fréquences tandis que les phénomènes les plus lents sont analysés aux plus faibles fréquences.

Les diagrammes de SIE en représentation de Nyquist obtenus pour les différents alliages sont présentés par les figures III.18, III.19 et III.20.

Les différents diagrammes présentent des boucles capacitatives bien définies, avec des diamètres différents. Ces diamètres sont proportionnels aux résistances de transfert des surfaces des échantillons dans le milieu corrosif.

### II.2.1. Influence de la variation de la teneur en fer

On constate que le diamètre des demis cercles est très sensible aux variations de la teneur en fer dans les échantillons. Pour les échantillons de teneur 1.5poids%Sn le diamètre le plus important est celui de la boucle (3), où la teneur en fer est de 0.5poids%Fe, tandis que le plus petit diamètre est propre à la boucle (1) représentant l'échantillon (1) de teneur

0.1poids%Fe. Ce qui veut dire que l'alliage (3) résiste mieux à la corrosion que les deux autres, et que l'échantillon (1) est le moins résistant des tous.

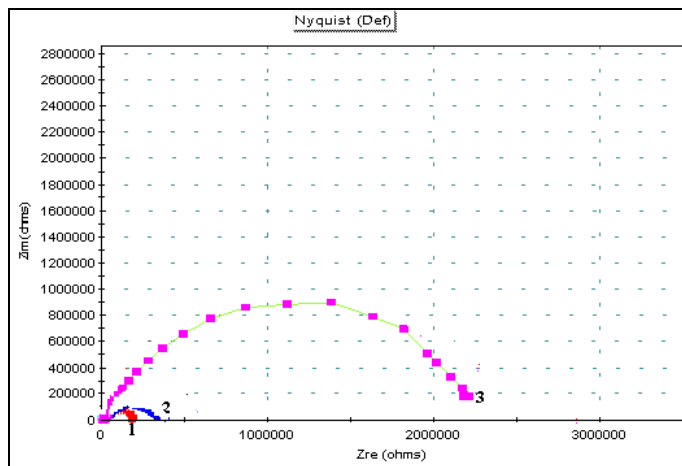


Figure III.18: Evolution des courbes SIE des différents échantillons de teneur 1.5poids%Sn immergés dans une solution de 10grs d'iode/100ml de méthanol.

Même chose pour les alliages ayant une teneur de 1.7poids%Sn, où la plus grande boucle capacitive appartient à l'échantillon (6) qui contient le taux le plus élevé en fer, et la petite boucle correspond à celui avec la plus faible teneur en fer (0.1poids%). Ces résultats nous illustre le rôle très appréciable que joue les additions de fer dans l'amélioration de la résistance de transfert de charge des surfaces étudiées, et ainsi l'amélioration du comportement à la corrosion des alliages à base de zirconium élaboré.

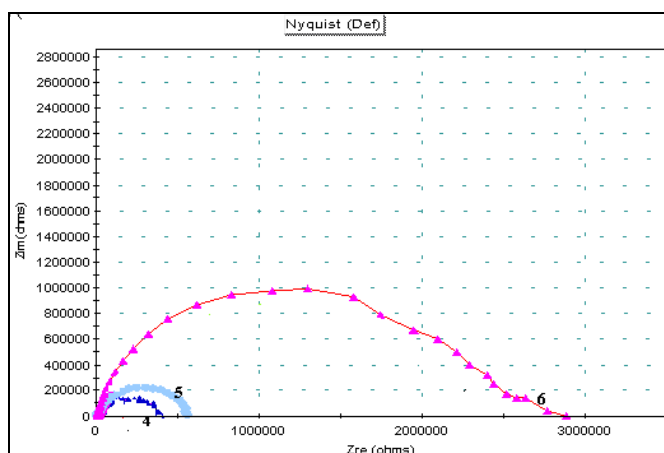


Figure III.19: Evolution des courbes SIE des différents échantillons de teneur 1.7 poids%Sn immergés dans une solution de 10grs d'iode/100ml de méthanol.

### II.2.2. Influence de la variation de la teneur en étain

Concernant le rôle que joue l'élément étain vis-à-vis de la résistance à la corrosion, la figure (11) nous regroupe l'ensemble des boucles obtenues à partir des essais d'impédance pour tous nos échantillons.

A partir de là, on voit clairement que les diamètres des boucles représentant les échantillons qui ont une teneur de 1.7poids%Sn sont plus importants que ceux des boucles qui représentent les alliages avec une teneur en étain égale à 1.5poids%, et ça en comparant les échantillons de même teneur en fer.

Ce qui signifie que la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation du taux d'étain au sein des alliages.

Le tableau (4) nous résume les différents résultats obtenus à partir des essais d'impédances.

### II.2.3. Conclusion

Les ajouts de fer jouent un rôle très important dans l'augmentation de la résistance de transfert des charges des surfaces immergées dans la solution iodée, et donc aide à améliorer la tenue à la corrosion de nos alliages, même remarque concernant l'influence des ajouts d'étain, où on peut voir à partir des différentes boucles capacitives que l'étain augmente la résistance à la corrosion des différents échantillons.

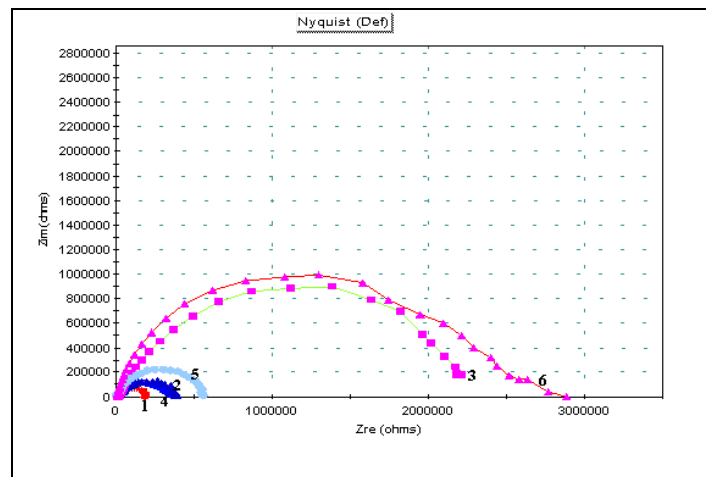


Figure III.20: Evolution des courbes SIE des différents échantillons immergés dans une solution de 10grs d'iode/100ml de méthanol.

|   | Compositions (at%) | Z <sub>Hf</sub> =Re (Kohms) | Ech  | R <sub>p</sub> =Rt-Re (Kohms) | Capacité (μF) |
|---|--------------------|-----------------------------|------|-------------------------------|---------------|
| 1 | Zr-0.1Fe-1.5Sn     | 6.959                       | 190  | 183.041                       | 1.886         |
| 2 | Zr-0.25Fe-1.5Sn    | 13.29                       | 390  | 335.041                       | 2.73          |
| 3 | Zr-0.5Fe-1.5Sn     | 20.48                       | 2209 | 2188.54                       | 4.184         |
| 4 | Zr-0.1Fe-1.7Sn     | 14.20                       | 350  | 383.52                        | 2.85          |
| 5 | Zr-0.25Fe-1.7Sn    | 5.84                        | 570  | 564.16                        | 4.241         |
| 6 | Zr-0.5Fe-1.7Sn     | 7.84                        | 3970 | 3962.16                       | 2.923         |

*Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques Re , Rp et C des nuances élaborées mesurés à partir des courbes d'impédances dans la solution 10grs d'iode/100ml de méthanol.*

## *CONCLUSION GENERALE*

## CONCLUSION GENERALE

La transparence aux neutrons, une bonne résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques acceptables ont fait des alliages de zirconium le matériau privilégié pour les assemblages de combustible des Réacteurs à Eau Pressurisée (R.E. P.). Sachant que le comportement de ces matériaux en conditions de service dépend fortement de leurs états microstructuraux, nous nous sommes proposés d'étudier la microstructure, ainsi que, le comportement électrochimique des alliages de zirconium de type Zr-Sn-Fe.

Après avoir élaboré ces alliages au moyen d'un four à arc sous vide avec un balayage d'hélium pur, on a entamé la première partie de notre travail, qui visait en premier lieu, la caractérisation métallurgique des différentes surfaces pour pouvoir déterminer l'influence de la variation en éléments d'addition (Fe et Sn) sur les microstructures élaborées.

Pour ce faire, on a opté pour deux méthodes de caractérisation à savoir la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS.

Cette première partie appuyée par ces deux techniques d'analyse nous a permis de confirmer un certain nombre de résultats :

- Les différentes micrographies confirment la nature martensitique de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ , obtenue par trempe.
- La variation du taux de fer (élément bêtagène) au sein des alliages influe sur la taille des lamelles de la structure de widmanstâten, où les longueurs les plus importantes sont obtenues pour les taux les plus élevés en fer.
- Dans le cas de la teneur de 0.5poids%Fe, on assiste à une diminution du taux de la structure en vannerier et à l'apparition d'une nouvelle phase de couleur blanche.
- La microstructure de la nouvelle phase est plus développée dans le cas des teneurs faibles en étain, où elle se présente sous une morphologie dendritique arborescente, tandis que dans le cas des teneurs élevées elle apparaît moins développée.

Par ailleurs, ce travail a été également complété par une étude électrochimique, qui visait à approfondir nos connaissances dans le domaine de la corrosion de ce genre d'alliage. La relation variation des éléments d'addition – comportement vis-à-vis de la corrosion a été ainsi étudiée.

Dans ce contexte nous nous sommes intéressé à la réalisation d'un certain nombre de tests électrochimiques, en commençant par les méthodes dites stationnaires et en concluant par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les différents résultats obtenus par les méthodes d'étude stationnaires de la corrosion permettent de mettre en évidence un certain nombre de points :

- La nature de l'évolution des différentes courbes du potentielle libre nous indique que, les différents échantillons ont subi une oxydation une fois immergé dans l'électrolyte.

Les différentes courbes, présentent au début de l'immersion une forte évolution du potentiel vers des valeurs plus nobles, et ça par formation d'une couche d'oxyde (l'accumulation des produits de corrosion sur la surface). Cette phase se termine par une étape de stabilité où les différentes courbes tendent à se stabiliser, ceci traduit un ralentissement des processus réactionnels (échange entre métal et électrolyte).

- L'augmentation du taux de fer à l'intérieur des échantillons diminue le potentiel de stabilisation (libre) grâce à la formation rapide de la couche d'oxyde protectrice.
- Le même phénomène concerne les ajouts d'étain, où, on peut voir d'après les différentes courbes, que celles appartenants à la deuxième série des échantillons (1.7poids%Sn) se trouve à des potentiels plus bas comparativement à celles qui représentent l'évolution des échantillons de la première série (1.5poids%Sn).

Concernant la résistance aux transferts des charges, les différentes courbes de résistance de polarisation indique que :

- L'évolution de la résistance ( $R_p$ ) ce fait dans le même sens que celui de la teneur en fer, où, les plus grandes valeurs sont obtenues pour une teneur en fer égale à 0.5poids%, ce qui en accord avec les résultats présentés dans la littérature.
- L'augmentation du taux d'étain a le même rôle bénéfique que le fer, il améliore d'une manière considérable la résistance des alliages à l'agressivité du milieu corrosif. Ceci se traduit par l'augmentation de la résistance de la couche d'oxyde au transfert des charges.

L'exploitation des données obtenues à partir des courbes de polarisation, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

-

---

- d'après l'allure des branches anodiques, on peut dire que les échantillons à 0.5poids%Fe résistent mieux à la corrosion localisée (par piqûration) et subissent une corrosion uniforme;
- pour des teneurs inférieures à 0.5poids%Fe les échantillons sont sujets à une corrosion par piqûration ;
- le meilleur potentiel de corrosion est obtenu pour les alliages qui possèdent un taux de fer égal à 0.1poids%Fe, par contre le plus faible courant de corrosion est obtenu dans le cas de la première série (1.5poids%Sn) pour une teneur en fer 0.25poids%Fe, alors que, dans le cas de la deuxième série (1.7poids%Sn), il est obtenu pour une teneur de 0.5poids % en fer.
- L'évolution du pourcentage d'étain au sein de nos alliages déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs plus nobles, et en même temps il diminue les courants de corrosion.

Les différentes remarques faites sur les courbes obtenues par la méthode des impédances électrochimiques nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- Tous les résultats des tests présentent une seule boucle de type capacitive, ce qui indique que le phénomène qui gère les échanges à travers la double couche est un phénomène de transfert de charge.
- La différence dans les diamètres des boucles traduit une différence de résistance de la double couche qui se forme entre le métal et l'électrolyte au transfert de charge. Cette résistance augmente avec l'augmentation du taux de fer et d'étain.

## Résumé

Dans ce travail, on se propose d'étudier l'effet des additions d'étain et du fer sur la microstructure et le comportement électrochimique des nuances élaborés.

L'élaboration de nos échantillons a été réalisée à partir d'un alliage mère de type Zr-Sn-Fe au moyen d'un four à arc sous vide avec un balayage à l'hélium pur. Notre étude a porté en premier lieu sur la caractérisation métallurgique des nuances obtenues. Pour se faire, on a opté pour les techniques de caractérisation par analyse métallographique optique et électronique à balayage couplé à l'EDS.

Les résultats obtenus, montrent que la microstructure présentée par l'ensemble des échantillons est de type widmanstätten favorisée par le refroidissement rapide de nos nuances. La taille des lamelles de martensite augmente avec l'augmentation du taux de fer, pour une teneur de 0.5 poids%Fe on assiste à l'apparition d'une nouvelle phase de type dendritique, alors que la variation du taux d'étain joue sur le degré de finesse des microstructures obtenus.

Enfin, la dernière partie de cette étude a été consacrée à l'étude du comportement électrochimique de nos échantillons immergés dans un électrolyte composé d'une solution d'iode dissolu dans du méthanol, et ça par l'utilisation en premier lieu, d'une méthode d'étude stationnaire, et en deuxième lieu, par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats de cette étude montrent que la résistance à la corrosion s'améliore avec l'augmentation du taux des éléments d'additions.

## Abstract

In this work is aimed at studying the effect of additions of tin and iron on the microstructure and electrochemical behavior nuances developed.

The development of our sample was made from an alloy mother type Zr-Sn-Fe using an electric arc furnace with a vacuum scanning pure helium. Our study scope primarily on the metallurgical characterization nuances obtained. To do so, we opted for characterization techniques by metallographic analysis and optical scanning electron coupled with EDS.

The results show that the microstructure by all samples is widmanstätten type favored by the rapid cooling of our nuances. The size strips of martensite increases with the increase in iron to a level of 0.5% Fe ^ weight on witnessing the emergence of a new phase of dendritic type, while the variation in the rate of tin plays on the degree of fineness of microstructures obtained.

The last part of this study was to explore the behavior electrochemistry of our samples immersed in an electrolyte composed a solution of iodine dissolved in methanol, and by using it first, of a method to study stationary, and secondly, by means of electrochemical impedance spectroscopy.

The results of this study show that the corrosion resistance improves with the increase of the additions.