



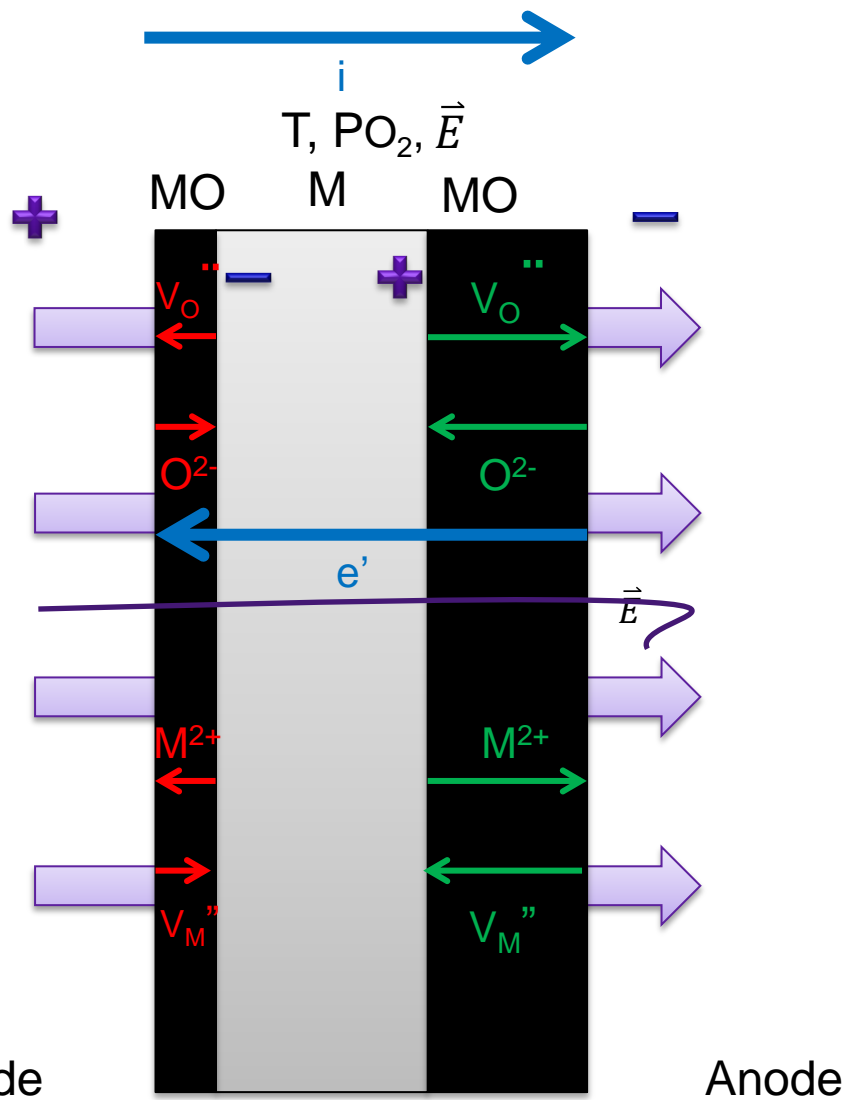
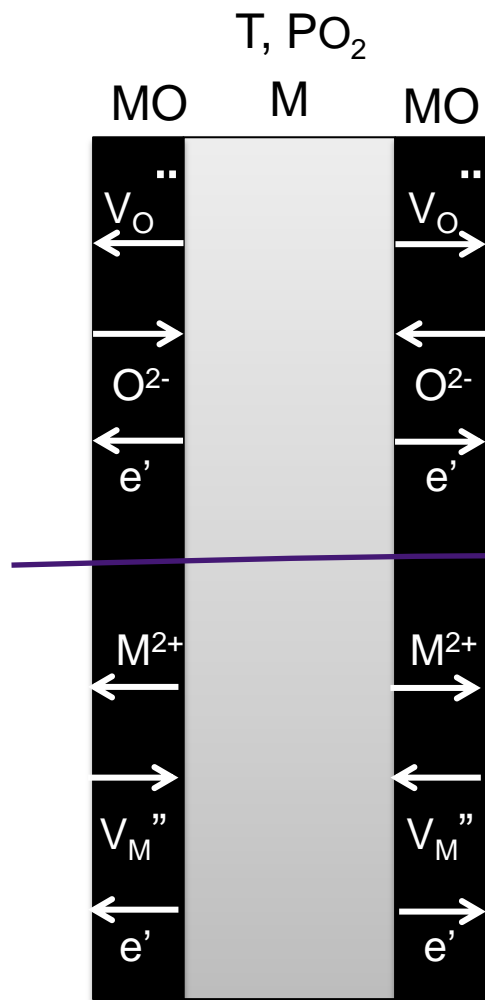
# Effet de l'application d'un champ électrique sur la cinétique de croissance de couches d'oxyde contrôlée par diffusion

JECH 48. 16 Mars 2017

***PEREIRA Juan Carlos***

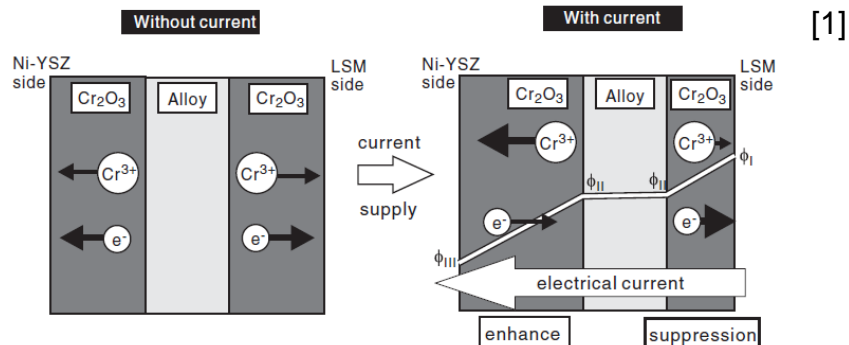
***Encadrante: PERES Véronique***

# Schéma de principe.

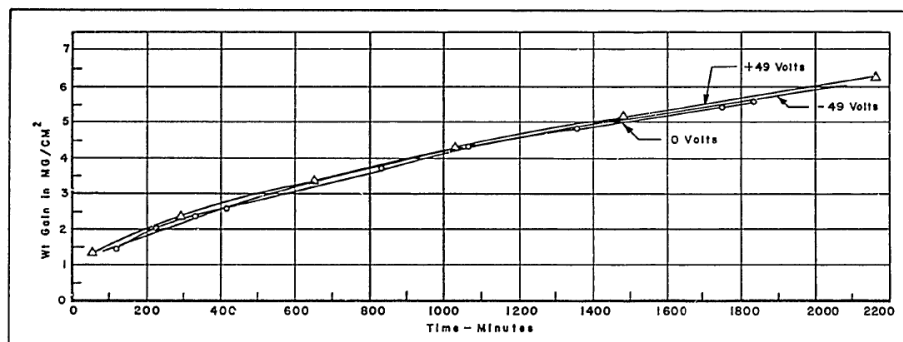


# Résumé Bibliographique.

Système	Température (°C)	Atmosphère	Tension (V)	Courant (mA)	Champ Electrique (V/cm)	Anode	Cathode
Fe-25Cr /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	Air/Ar-25% H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	variable	1125	indéterminé	↑ vitesse d'oxydation	↓ vitesse d'oxydation



Système	Température (°C)	Atmosphère	Tension (V)	Courant (mA)	Champ Electrique (V/cm)	Anode	Cathode
Ni/NiO	1095	Air	±49	-	indéterminé	Aucun effet	Aucun effet



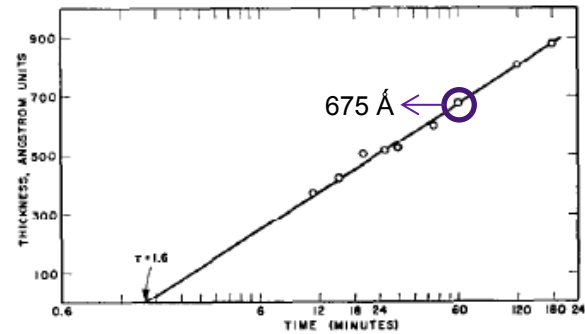
[1] K. Kawamura et al « Effect of Electric Current on Growth of Oxide Scale on Fe-25Cr Alloy for SOFC Interconnect at 1073 K », J. of The Elec. Soc. V. 159 p 259-264 (2012).

[2] G. Lawless et C. A. Lombard «The Effect of a Static Electric Field on the Oxidation of Certain Metals », Technical Report AFML-TR-65-412, US Air Force (1966)

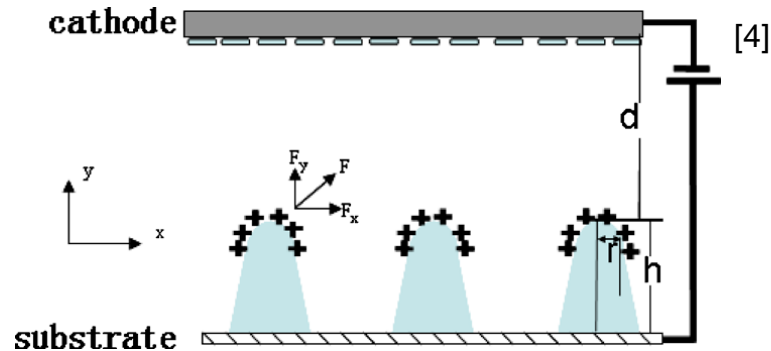
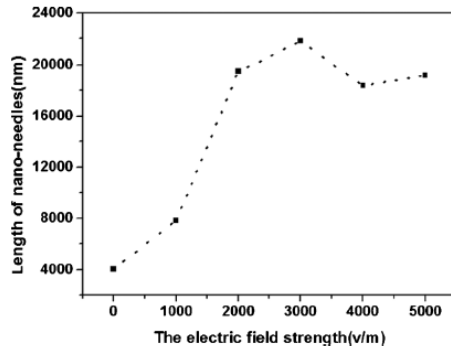
# Résumé Bibliographique.

Système	Température (°C)	Atmosphère	Tension (V)	Courant (mA)	Champ Electrique (V/cm)	Anode	Cathode
Cu/Cu <sub>2</sub> O	150	Air	Plusieurs centaines	-	9.000-15.500	Aucun effet	Aucun effet

Electric field (volts/cm)	Oxide thickness, Å	
	Specimen +	Specimen -
9000	660	—
9000	675	745
14,000	660	660
14,000	740	755
15,500	650	775
15,500	675	645
Average	660	716
Standard deviation	34	60



Température (°C)	Atmosphère	Tension (V)	Courant (mA)	Champ Electrique (V/cm)	Anode	Cathode
730	Air	50-250	-	10-50	↑ vitesse d'oxydation	-



[3] H. H. Uhlig and A. E. Brenner, « Effect of Electric Field on Oxidation of Copper », Acta Metallurgica. Vol 3, (1955) pp 108.

[4] Xiaozhu Li, et al. « Effect of electric field on CuO nanoneedle growth during thermal oxidation and its growth mechanism », J. of Applied Physics 024308, (2010) pp. 108

## Objectifs Généraux.

Effet de l'application d'un champ électrique sur la cinétique de croissance de couches d'oxyde contrôlée par diffusion.

➔ **Modélisation de la diffusion sous champ électrique.**  
**Diffusion chimique + diffusion électrochimique**

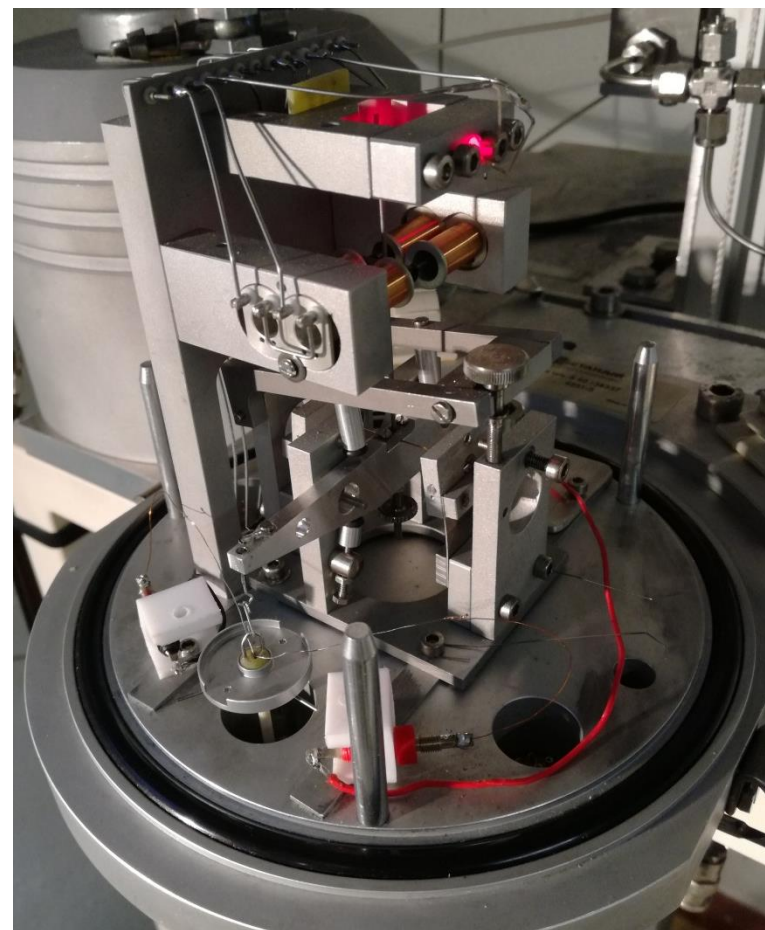
➤ Evaluation des effets du champ électrique sur l'oxydation de

- Alliage de zirconium (Zy4) :
- ✓ Croissance interne pour éviter interaction avec les électrodes.
- ✓ Cinétique contrôlée par diffusion des anions dans l'oxyde.

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

## Démarche et Conditions Expérimentales.

- Développement du couplage TG/CE:





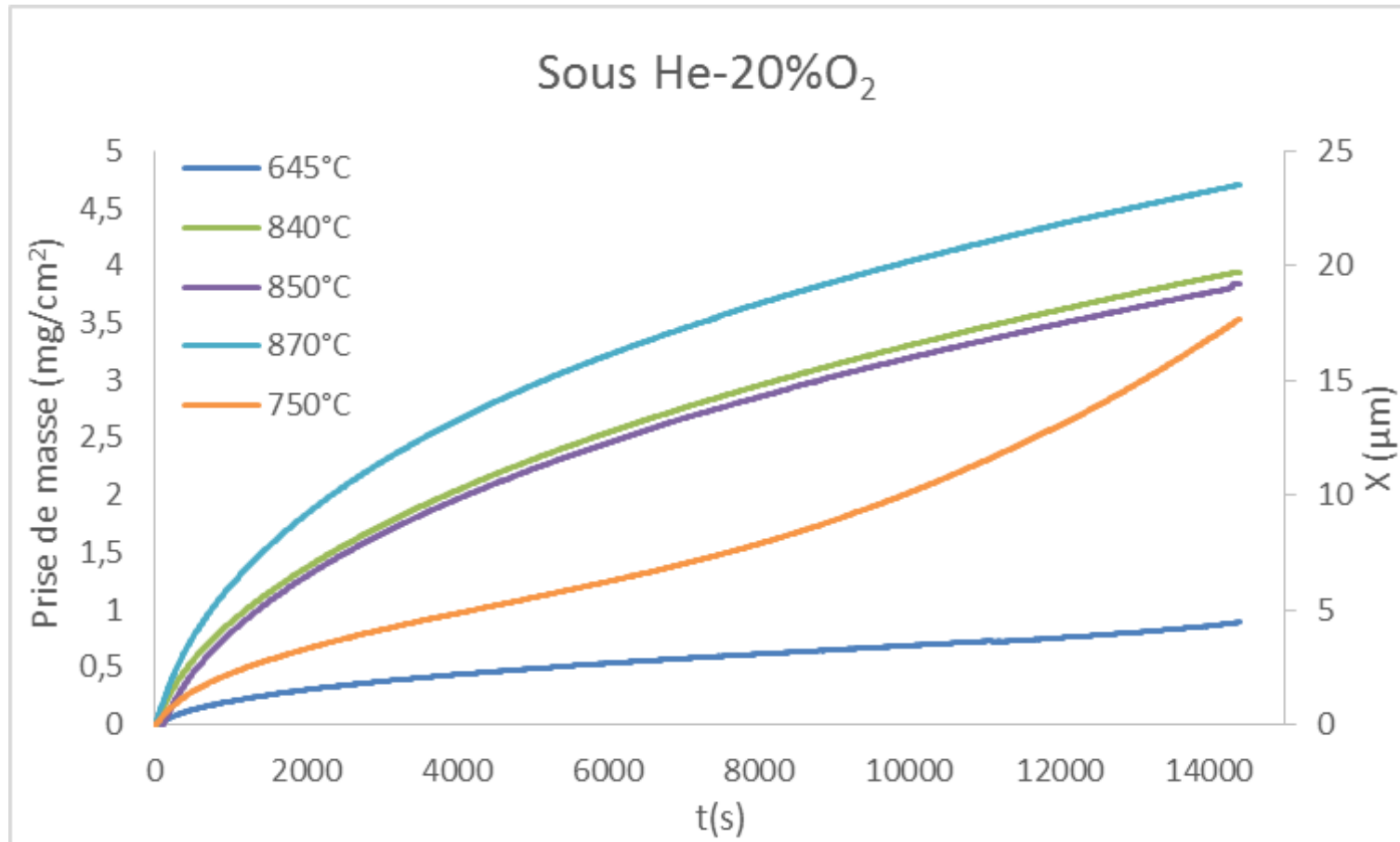
## Démarche et Conditions Expérimentales.

- Développement du couplage TG/CE:



## Démarche et Conditions Expérimentales

Oxydation du Zircaloy-4 sous 20% oxygène → recherche de la température de travail





## Démarche et Conditions Expérimentales

Oxydation du Zircaloy-4 sous 20% oxygène → recherche de la température de travail

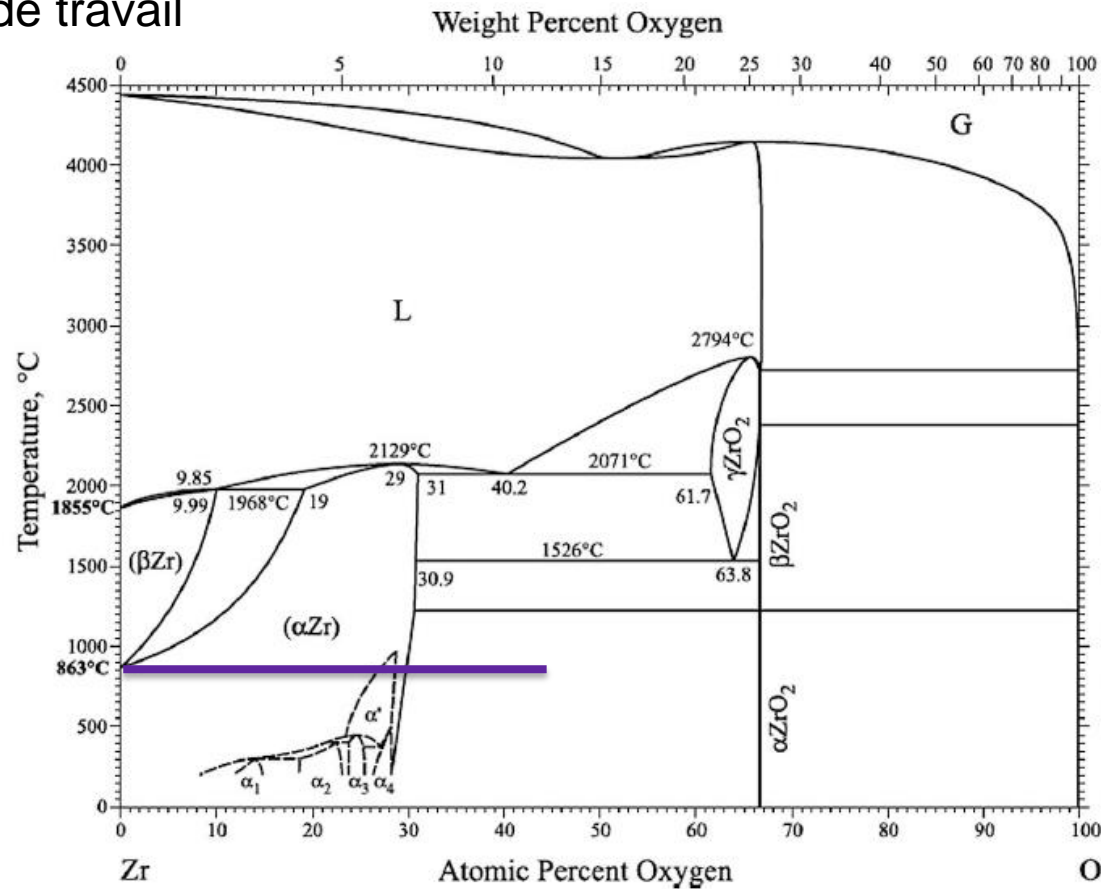
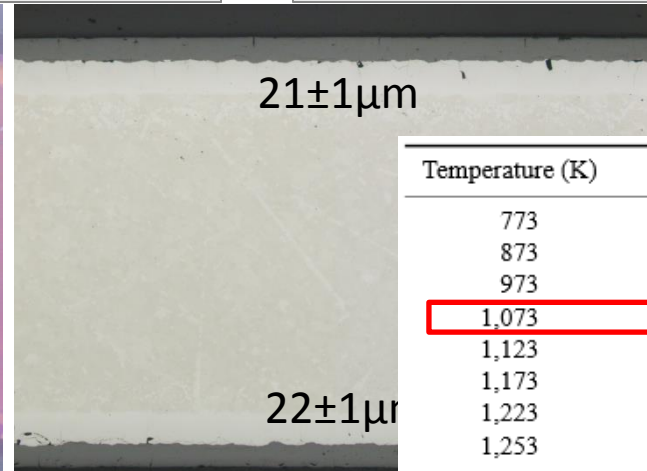
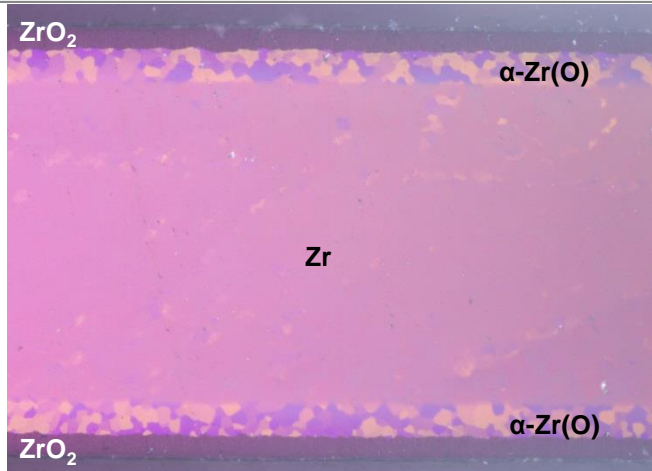
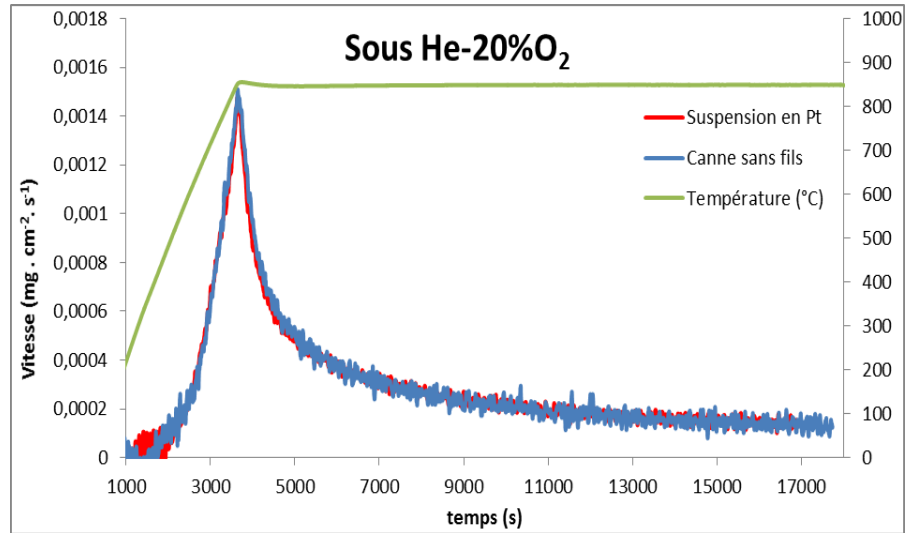
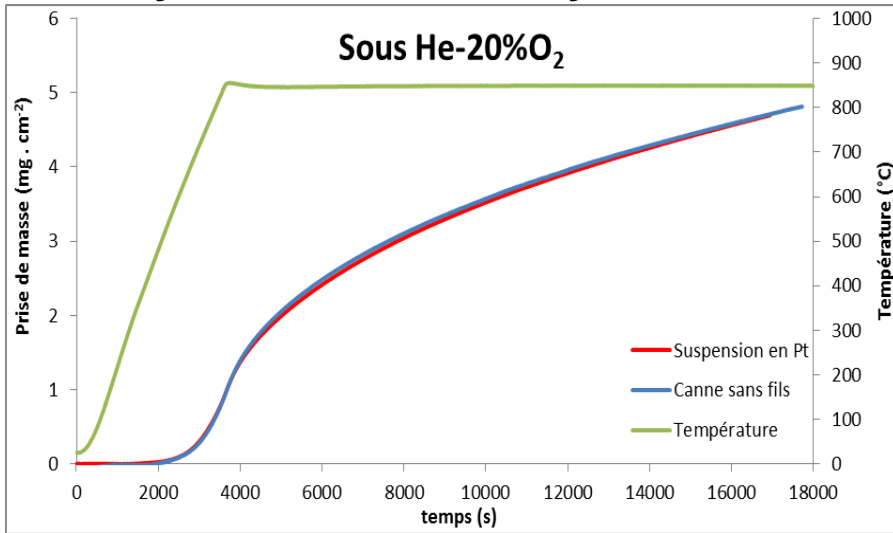


Diagramme du système Zr – O → Domaine  $\beta$

# Résultats.

## Oxydation du Zircaloy-4 sous He-20% O2 à 850°C.



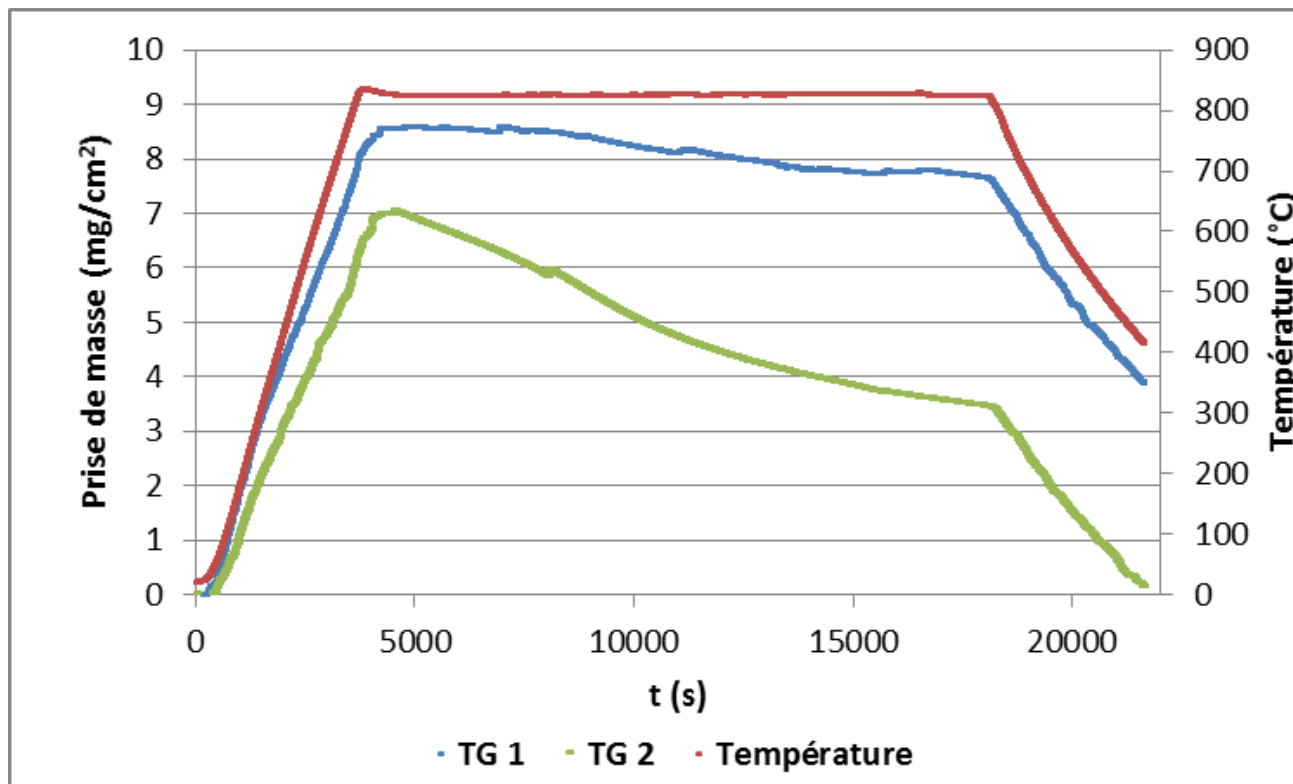
$$K_p = 0,116 \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$$

Temperature (K)	$K w ((\text{g}/\text{m}^2)^2/\text{s})$	Time range (s)
773	5.10E-04	
873	4.61E-03	
973	2.86E-02	
1,073	1.18E-01	1.20E+02-9.00E+02
1,123	2.37E-01	
1,173	5.41E-01	
1,223	1.29E+00	
1,253	2.43E+00	

[6] Jong H. B., Ki B. P. & Yong H. J.. Journal of Nuclear Materials 335 (2004) 443-45.

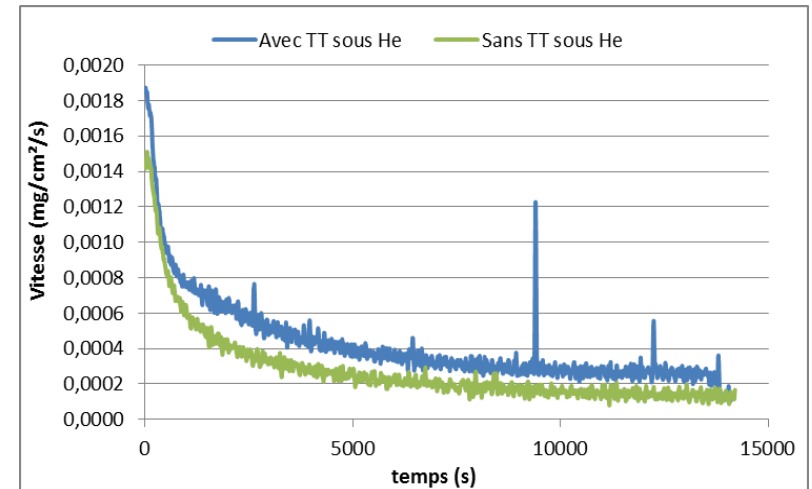
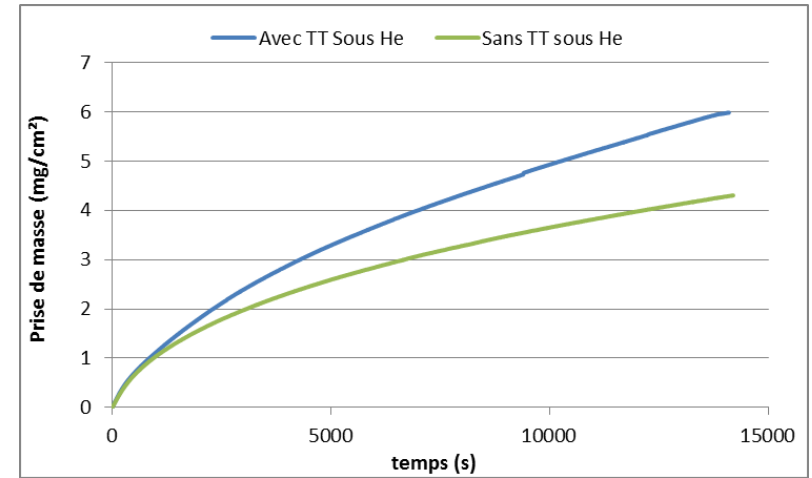
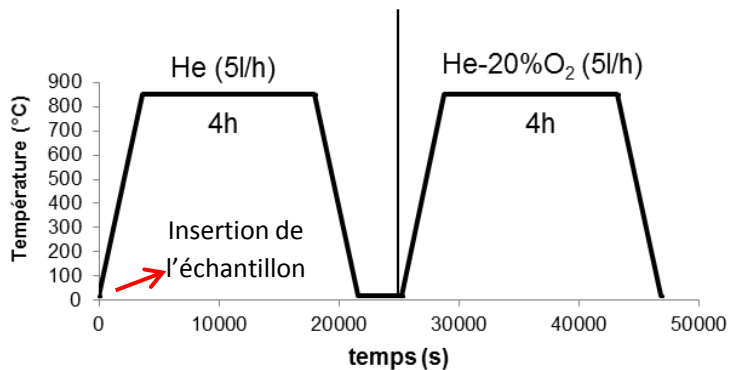
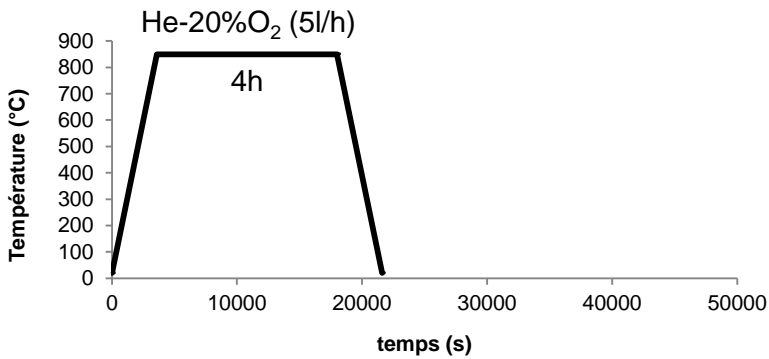
## Résultats Zy4.

- Blancs : dérive liée aux fils électriques



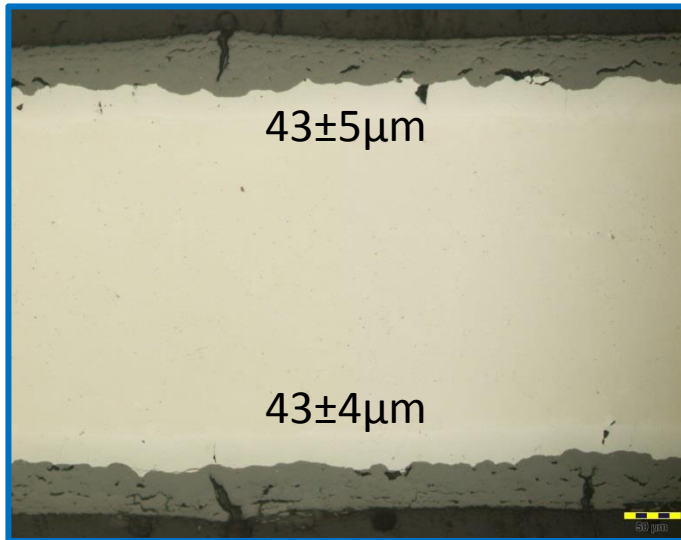
# Résultats.

## Prétraitement sous He

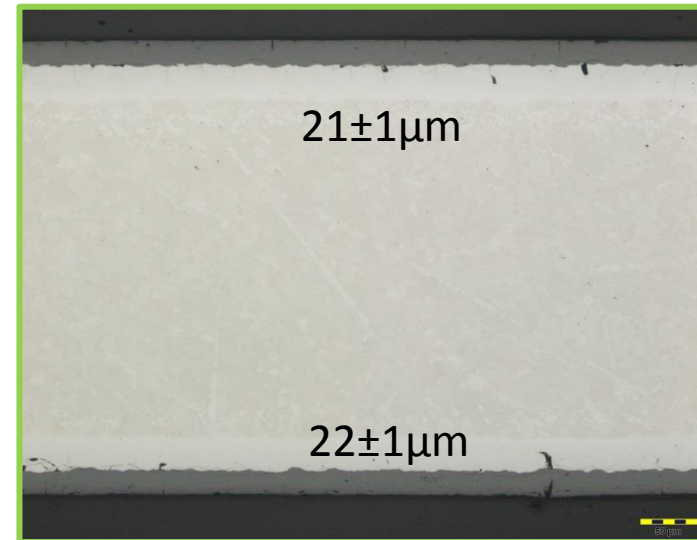


## Résultats.

- **Prétraitement sous He**

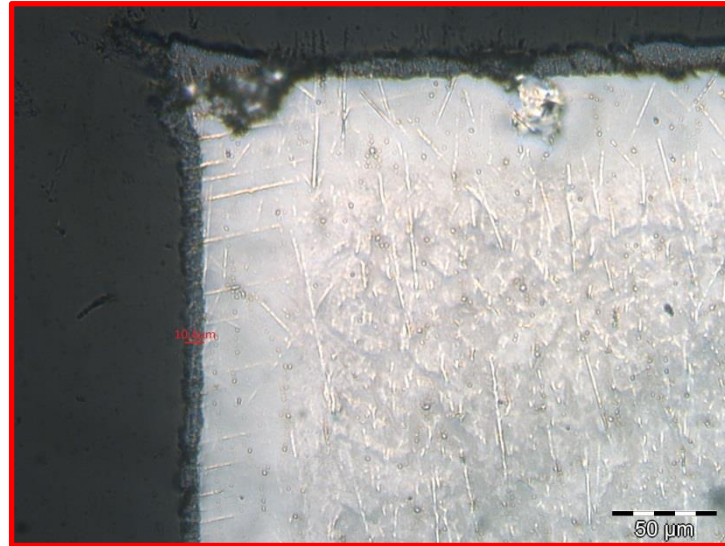
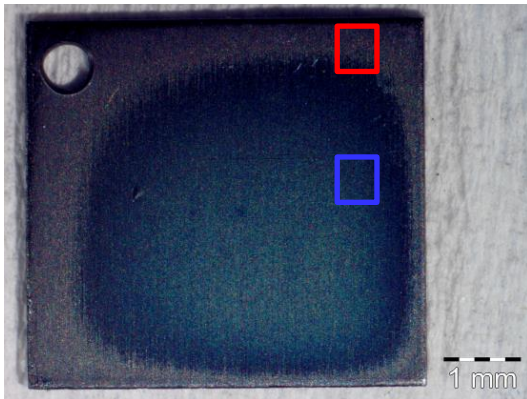


- **Sans prétraitement sous He**

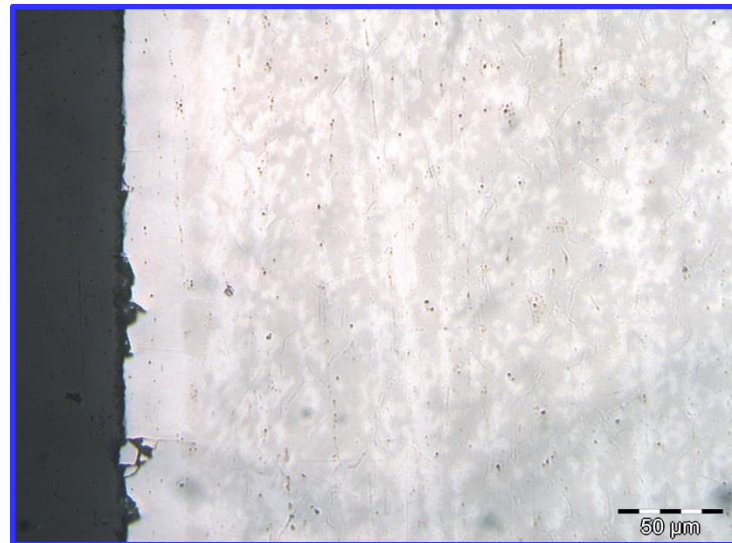
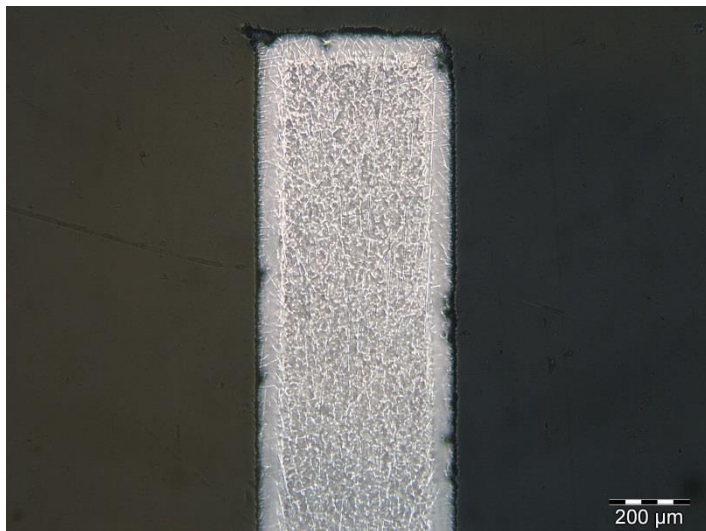


# Étude de l'effet du traitement thermique sous He:

- Sous He:



Microscopie optique



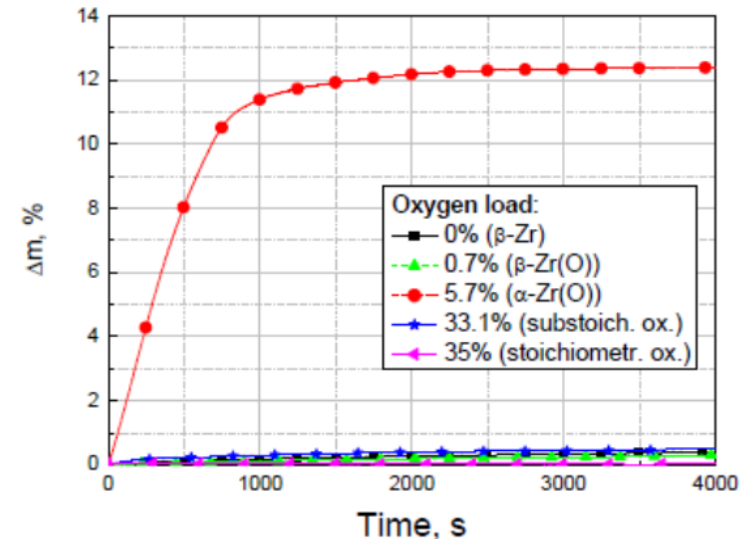
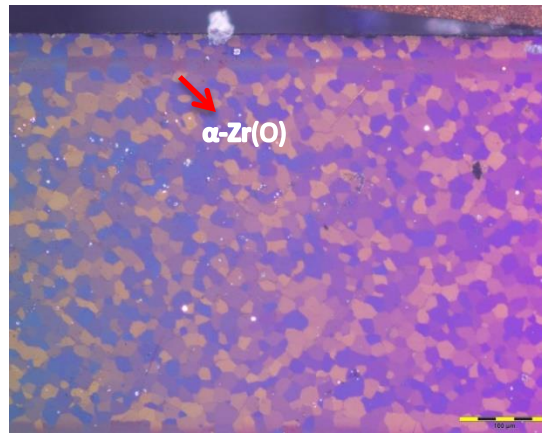
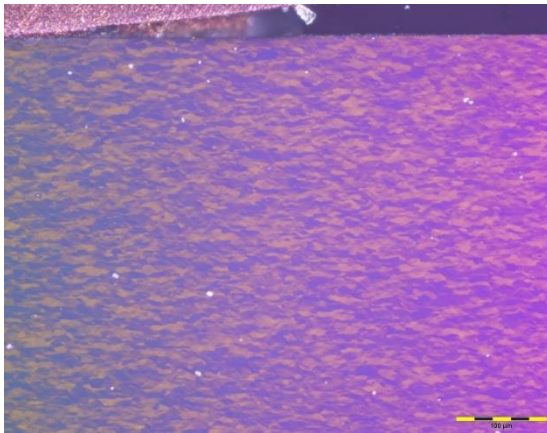


## Résultats.

### Prétraitement sous He

Zy4 vierge:

Zy4 après TT sous He



Réactivité des différentes phases du Zirconium avec l'azote.[5]

- Formation de la phase  $\alpha$ -Zr(O)
- Elimination de la texture
- Déformation du réseau [6]



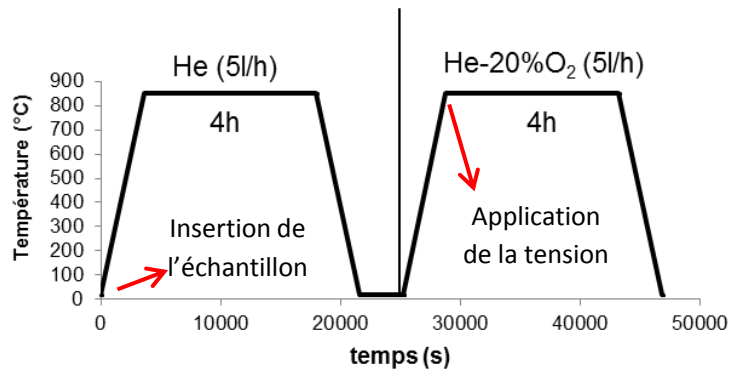
↑Vitesse d'oxydation initiale

[5]M. Steinbruck et M. Jung. High temperature reaction of  $\alpha$ -Zr(O) with nitrogen. Proceedings of ICAPP 2011 , paper 11395, Nice, 2-5 mai (2011)

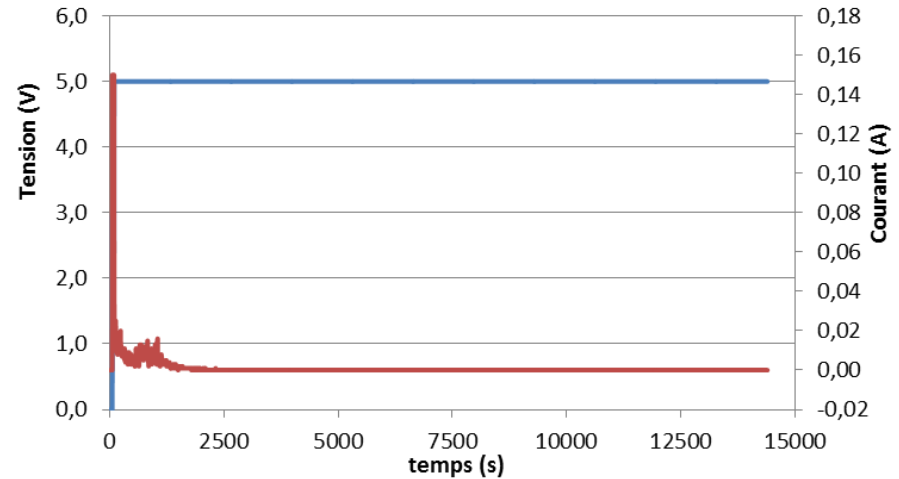
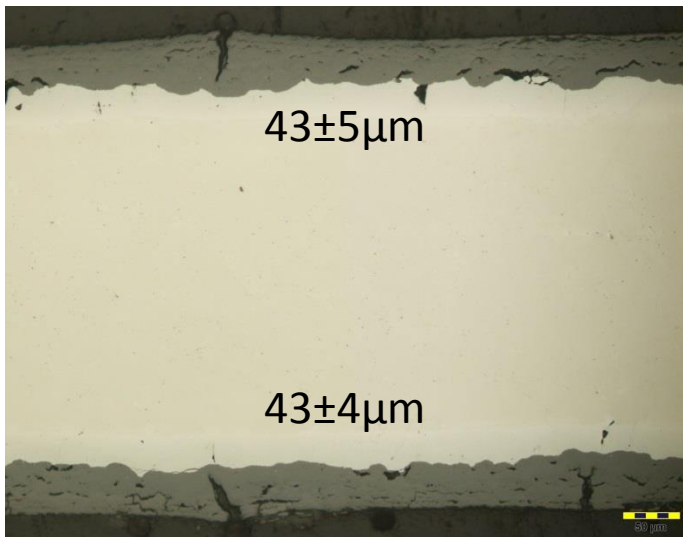
[6] Jianlong Lin Thèse « Effect of texture and Microstructure of Zirconium Alloys on Their Oxidation and Oxide Texture» McGill Univ., Montreal, Canada (2005)

# Résultats.

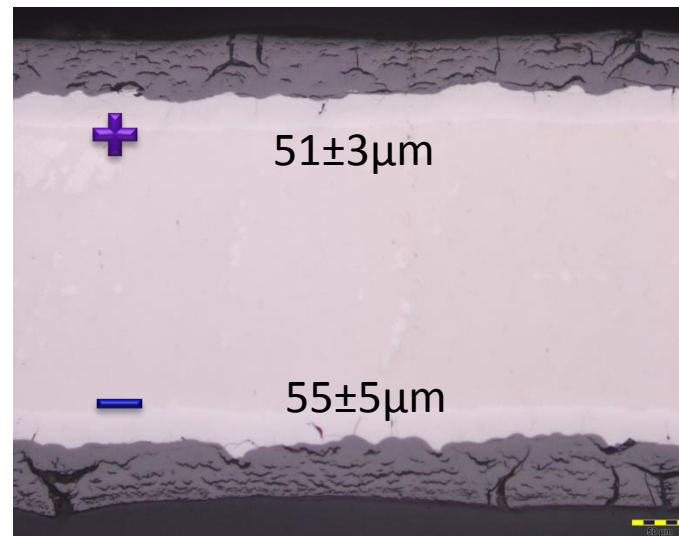
## Essais sous tension électrique.



U=0Volt

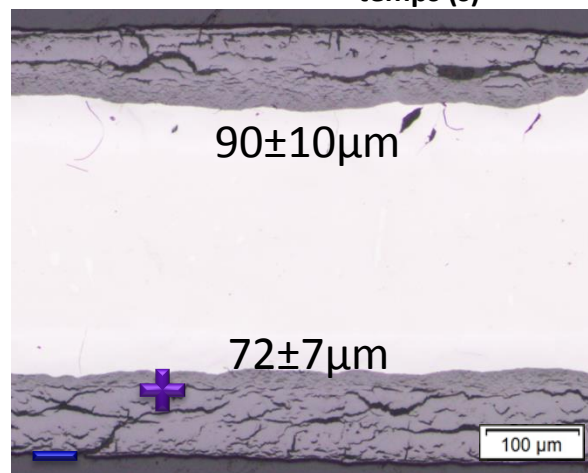
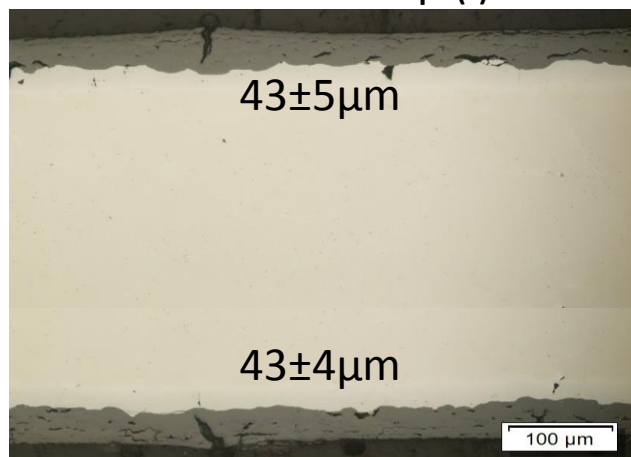
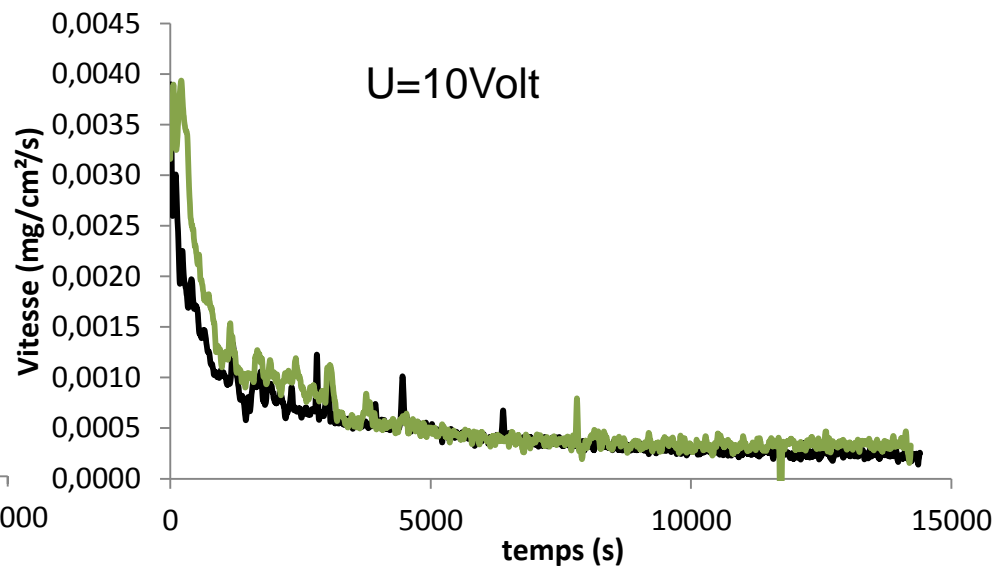
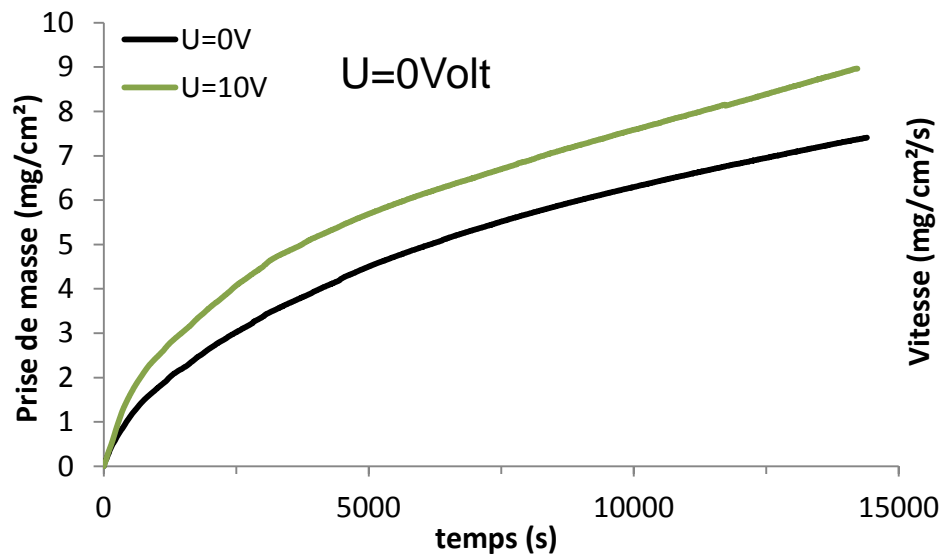


U=5Volt



## Résultats.

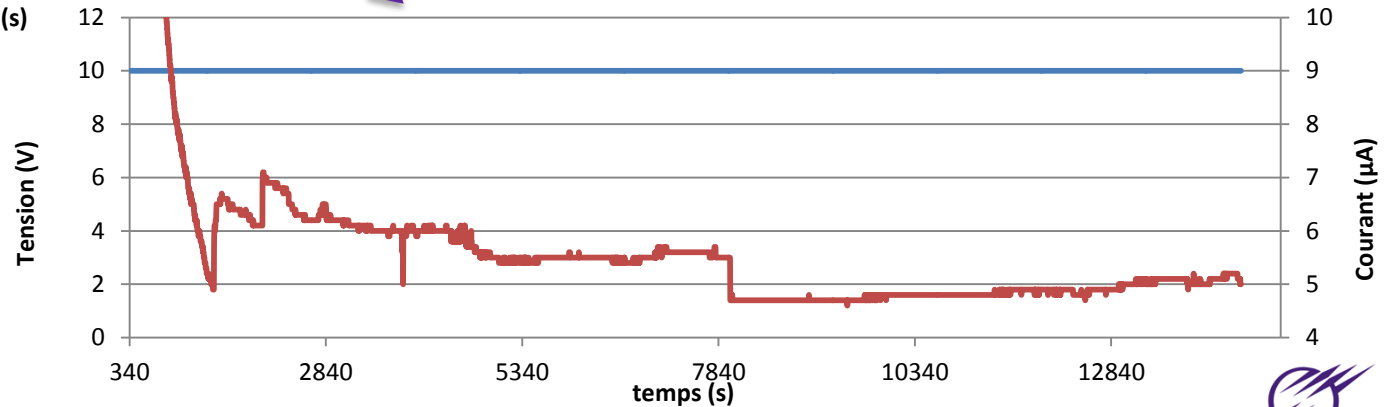
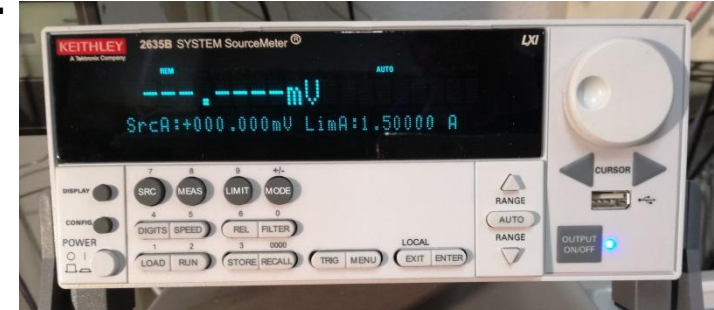
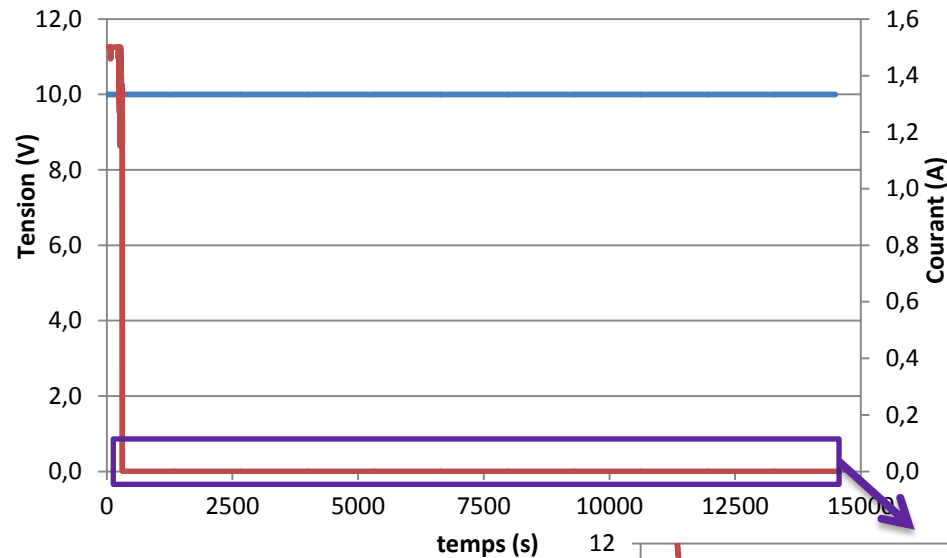
### Essais sous tension électrique.



## Résultats.

- Essais sous tension électrique.

### Mesure des faibles courants (Pico-ampèremètre):



## Conclusions.

- Littérature : pas d'accord sur l'effet d'un champ électrique sur la cinétique d'oxydation des métaux:
  - ✓ La température.
  - ✓ Système métal/oxyde.
  - ✓ La méthode d'application du champ électrique.
- Influence prétraitement He : accroissement cinétique de corrosion du Zy4 semble être du à:
  - ✓ La formation de la phase  $\alpha$ -Zr(O).
  - ✓ L'élimination de la texture.
- Influence application d'une tension de 10Volt accroissement cinétique de corrosion du Zy4 + dissymétrie (épaisseur anode > épaisseur cathode)

## Perspectives.

- ✓ Caractériser conductivité couche d'oxyde (expériences ScR Dijon)
- ✓ Influence alpha ZrO :
- ✓ Réalisation d'échantillons homogène puis test
- ✓ Influence des impureté : Zr pur
  
- ✓ → Modélisation de l'effet du champ et de la surstoéchiométrie.





# Merci de votre attention

[www.mines-stetienne.fr](http://www.mines-stetienne.fr)



Une école de l'Institut Mines-Télécom