



Effet de l'application d'un champ électrique sur la cinétique d'oxydation pré-transitoire du Zr et du ZrO_2 à haute température.

Jech49. 29 Mars 2018

PEREIRA Juan Carlos.

Directeur: VIRICELLE Jean-Paul.

PERES Véronique.

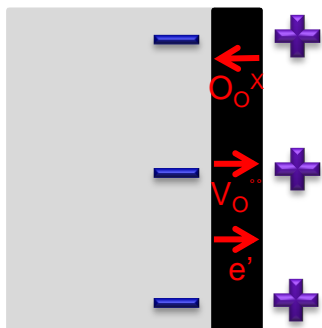
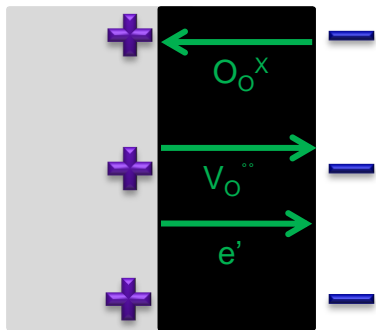
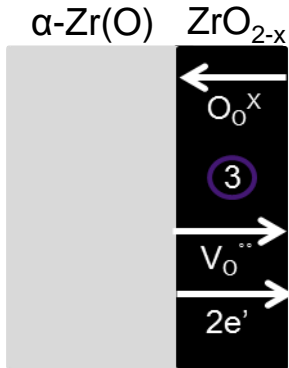
Encadrant: BREUIL Philippe.



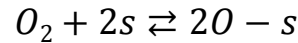
Sommaire

- **Contexte.**
- **Démarche et Conditions Expérimentales.**
- **Résultats et Interprétations.**
- **Conclusions et Perspectives.**

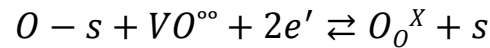
Contexte.



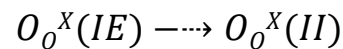
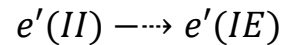
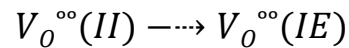
- ① Adsorption et dissociation de l'oxygène.



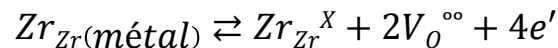
- ② Réaction entre l'oxygène adsorbé et les lacunes.



- ③ Diffusion d'oxygène à travers les lacunes.



- ④ Oxydation du Zr et formation de lacunes.



$$J_i = -Di \cdot \frac{\partial Ci}{\partial x} - \mu_i \cdot Ci \cdot E$$

$$J_i = -Di \cdot \frac{\partial Ci}{\partial x} + \mu_i \cdot Ci \cdot E$$

← **Etape limitante.** [1]

$$J_i = -Di \cdot \frac{\partial Ci}{\partial x} + \mu_i \cdot Ci \cdot E$$

$$\mu_i = \frac{Z_i \cdot e \cdot Di}{K_B \cdot T}$$

J_i [mol·m²/s]= Flux de l'espèce chargée i .
 D_i [m²/s]= Coefficient de diffusion de l'espèce chargée i .
 C_i [mol/m³]= Concentration de l'espèce chargée i .
 μ_i [m²/V·s]= Mobilité de l'espèce chargée i .
 E [V/m]= Champ électrique.
 T [K]= Température.
 Z_i = Valence de l'espèce chargée.
 K_B [J/K]= Constante de Boltzmann.

[1]G. R. Wallwork et al. "The Parabolic Oxidation Kinetics of Alpha-Zr at 850°C". Acta Metallurgica, vol12, 1964

Démarche et Conditions Expérimentales.

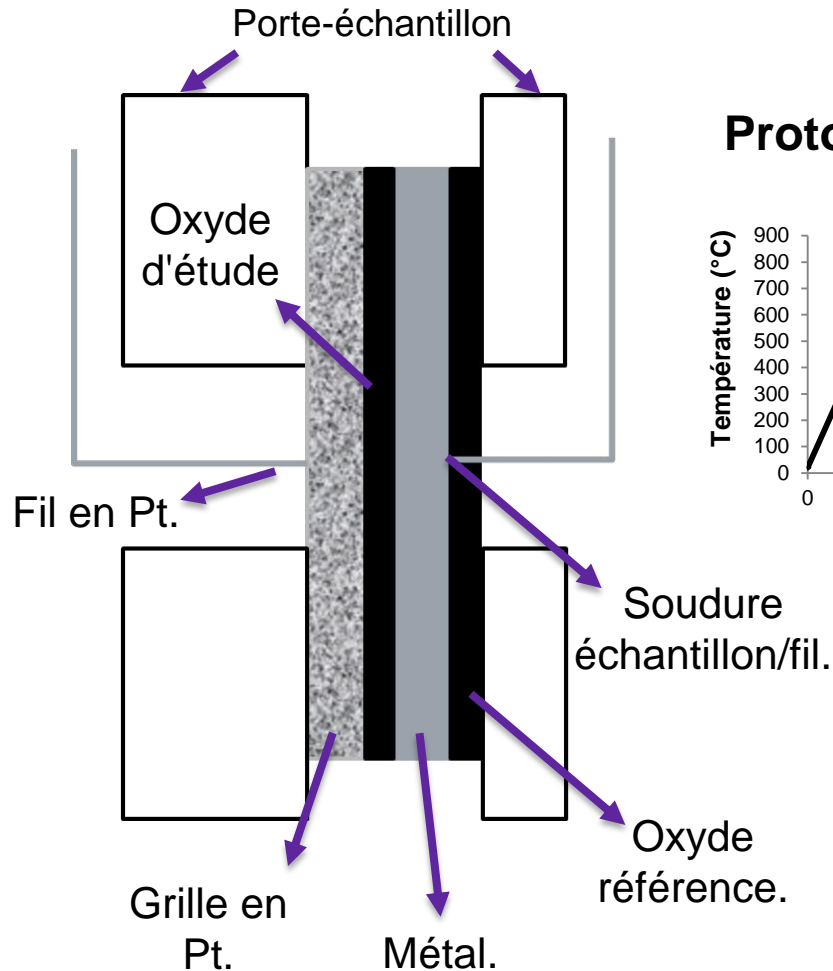


1. Thermobalance SETARAM non symétrique.

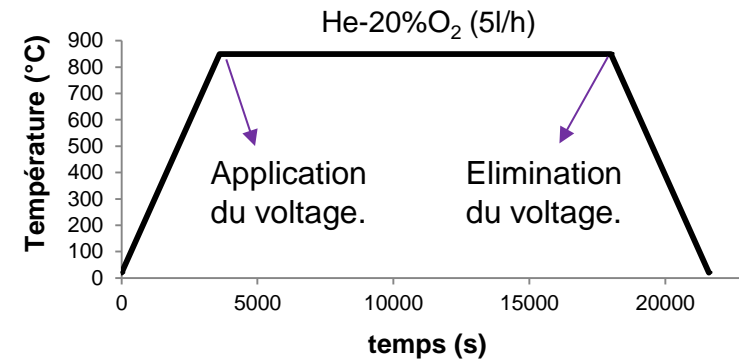
2. System Source/Mesure KEITHLEY 2635B.



Démarche et Conditions Expérimentales.



Protocole Expérimental.



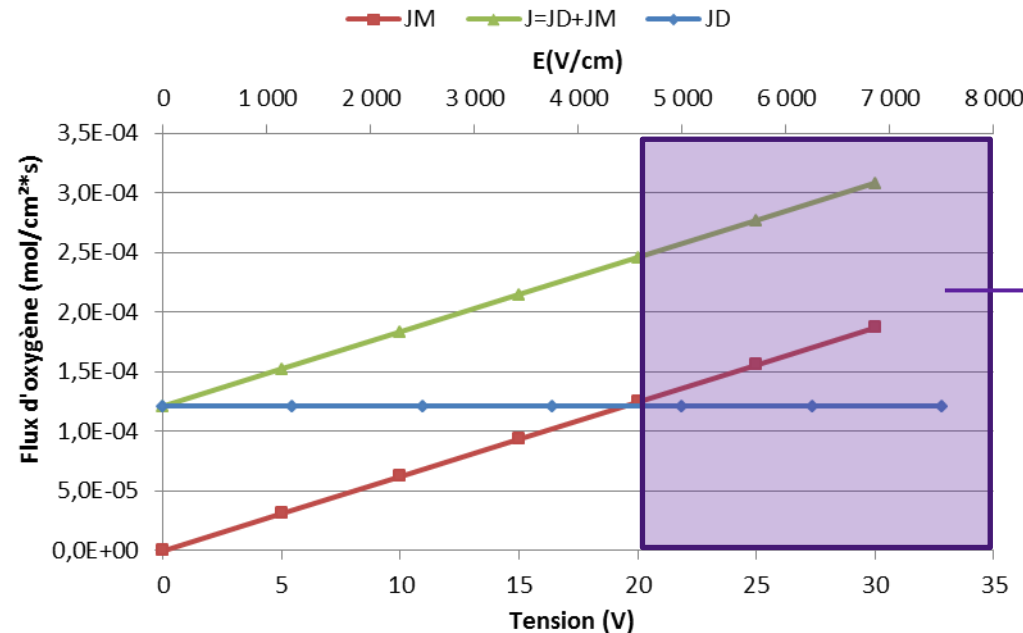
Résultats et Interprétations.

$$J_i = \underbrace{-D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x}}_{\text{Diffusion Chimique (J}_D\text{)}} - \underbrace{\frac{Z_i \cdot e \cdot D_i}{K_B T} \cdot C_i(x) \cdot E}_{\text{Migration Electrique (J}_M\text{)}}$$

Diffusion Chimique (J_D) Migration Electrique (J_M)

Hypothèses:

- Champ électrique uniforme et constant.
- Epaisseur de la couche d'oxyde 20 μ m.
- Profil de concentration linéaire. [2]
- $D_i[\text{cm}^2/\text{s}] = 2,4 \times 10^{-8}$ [2]



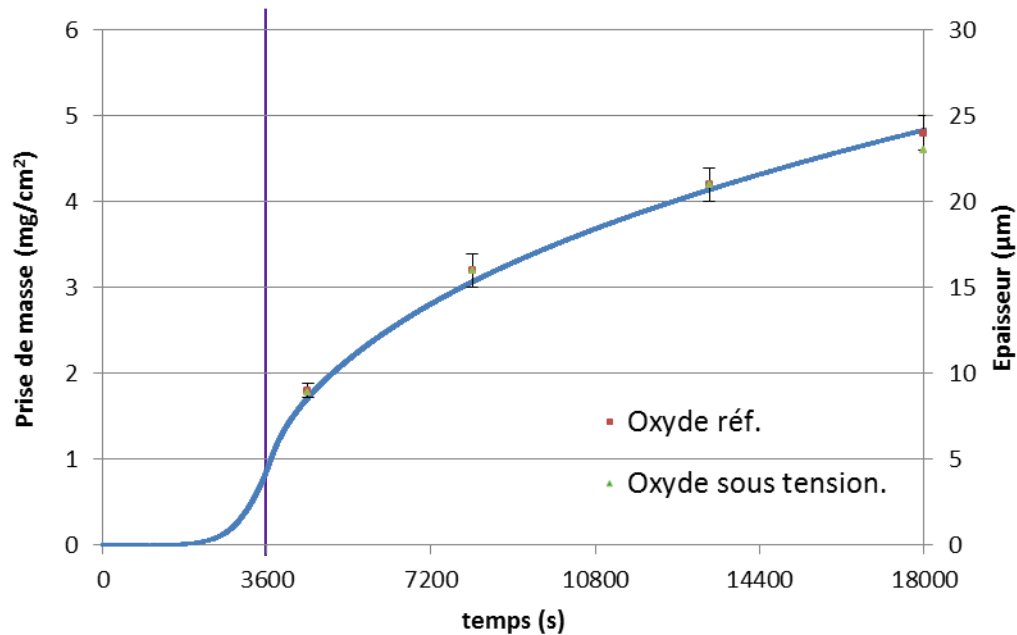
A partir de 20 volt un effet du champ électrique est attendu.

[2] Mazeres B. et al. «Experimental study and numerical simulation of high temperature (1100–1250 °C) oxidation of prior-oxidized zirconium alloy». Corrosion Science 103 (2016) 10–19

Résultats et Interprétations.

■ Oxydation du Zircaloy-4 sous O_2 à $850^\circ C$.

Zr- 1,32Sn- 0,21Fe- 0,125O- 0,11Cr



Courbe de prise de masse (sans tension électrique) vs. les épaisseurs des couche d'oxyde avec 200 volts pendant l'oxydation sous O_2 à $850^\circ C$.

- Aucun effet mesurable du champ électrique.

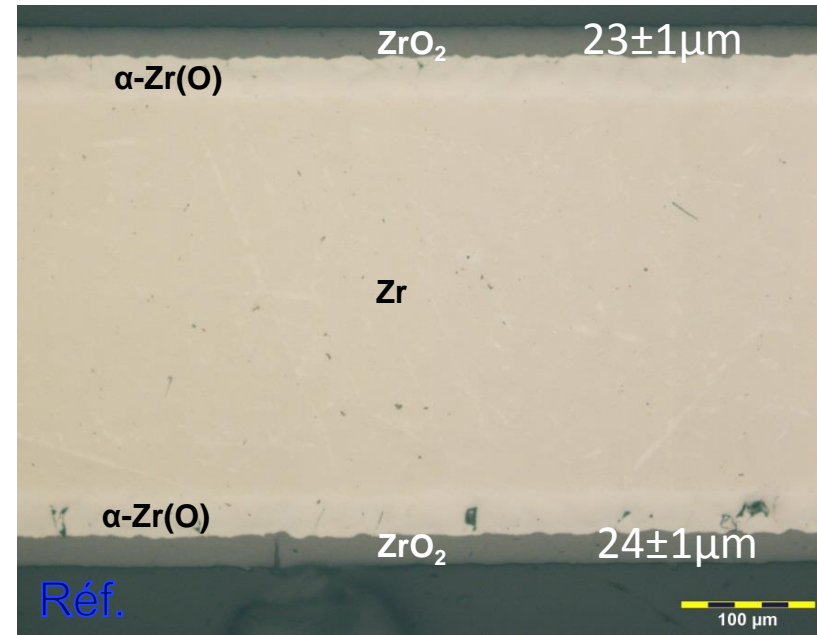
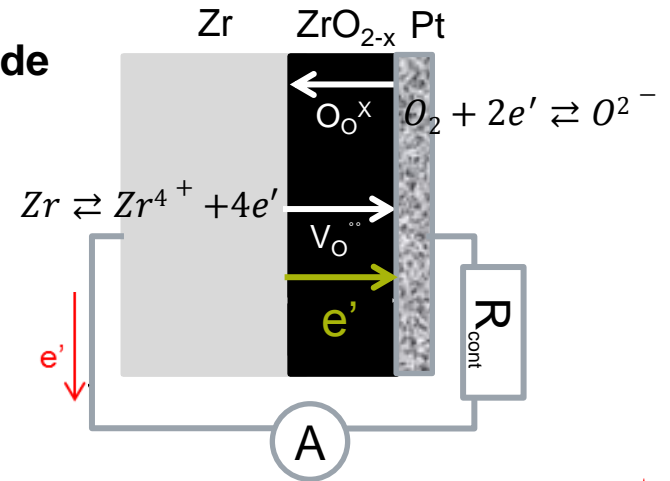


Image en microscopie optique du Zircaloy-4 oxydé sous O_2 à $850^\circ C$ pendant 4h sous 200 volts.

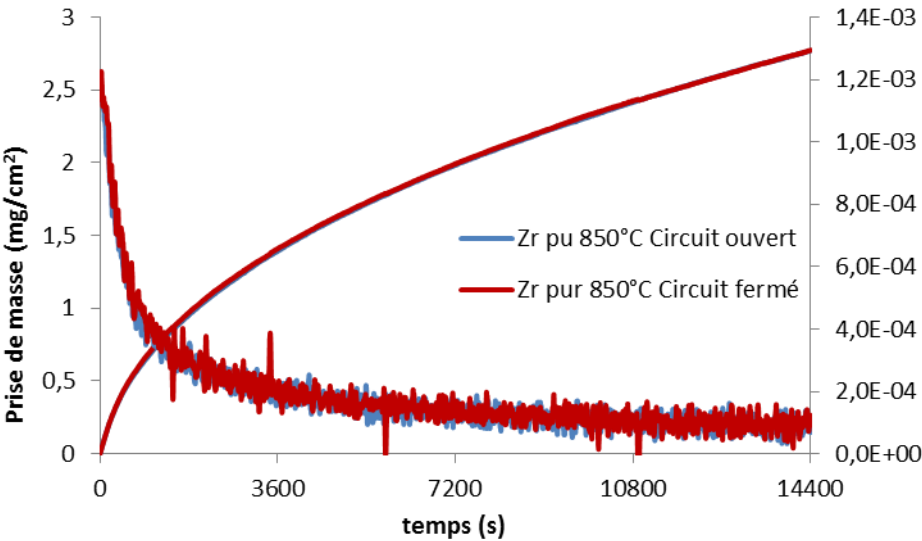
Résultats et Interprétations.

- Analogie avec une pile électrochimique: **Courant de corrosion (condition de court circuit).**

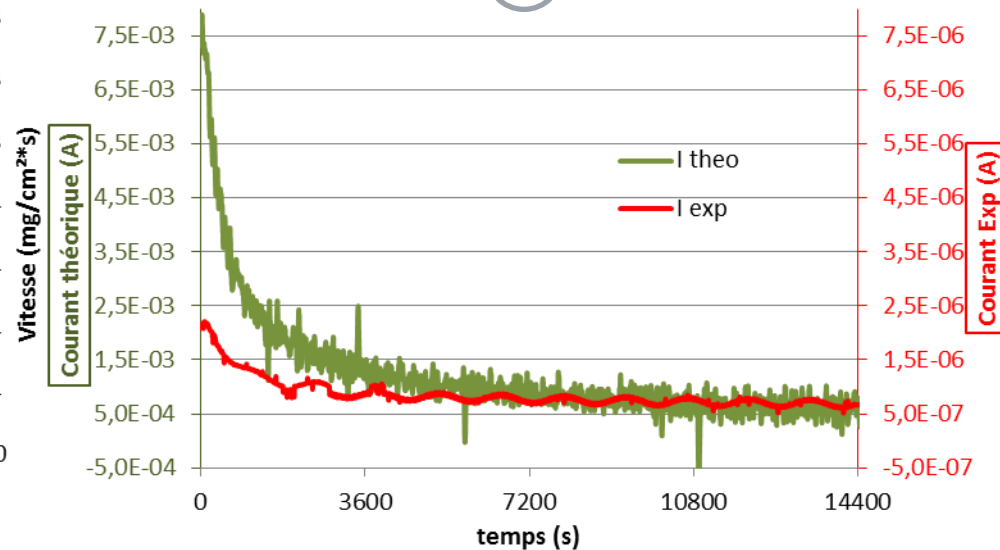
$$\left. \begin{array}{l} I_{\text{Théo}} \sim \text{mA} \\ I_{\text{Exp}} \sim \mu\text{A} \end{array} \right\} R_{\text{cont}} \gg R_{\text{ZrO}_2}$$



La chute de potentiel se produit majoritairement dans la R_{cont} et non dans l'oxyde



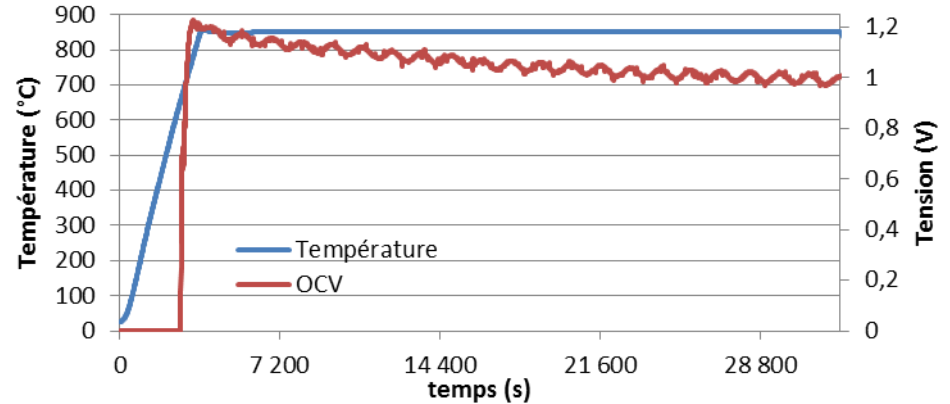
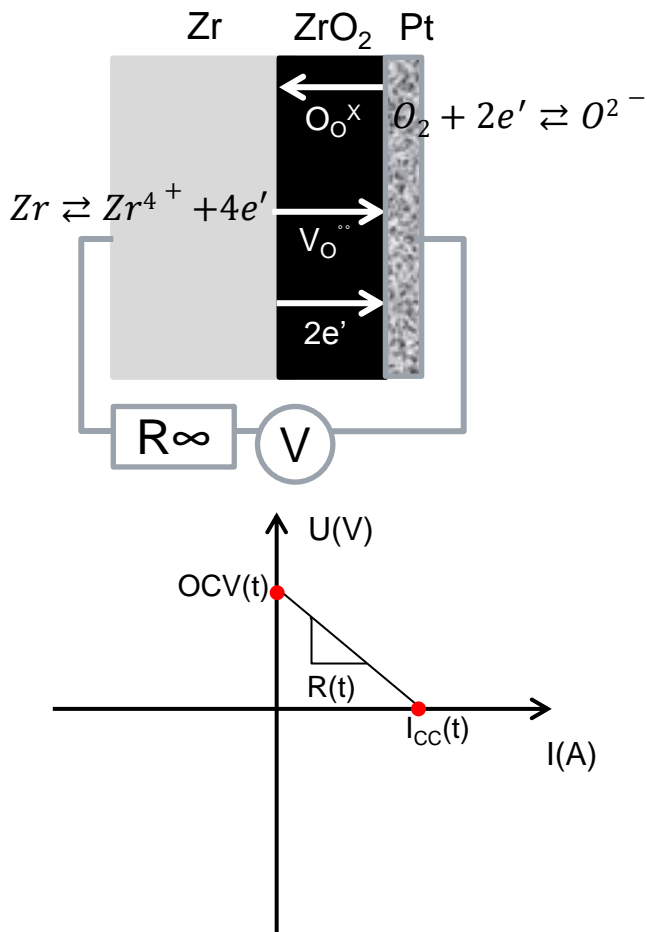
Comparaison de la cinétique d'oxydation du Zr pur sous O_2 à 850°C avec et sans le circuit externe fermé.



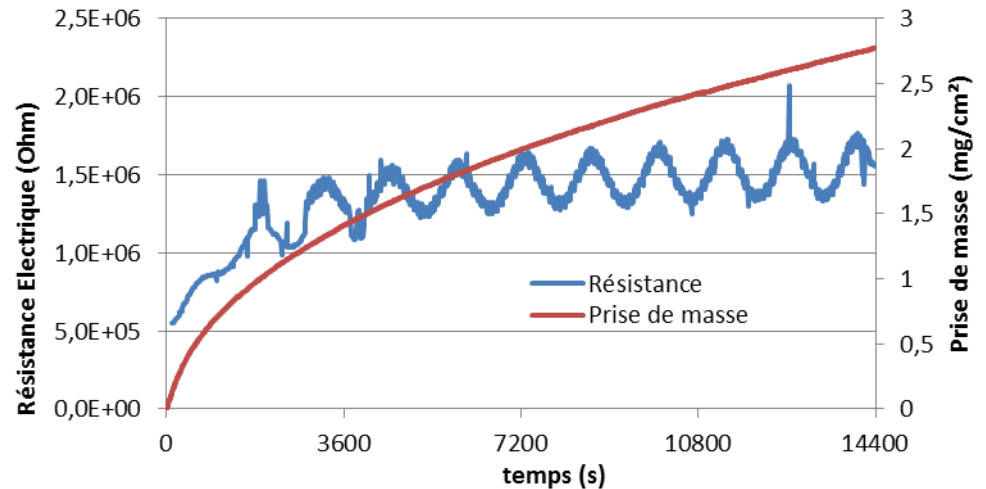
Comparaison du courant mesuré et le courant théorique issu de l'oxydation du Zr pur sous O_2 à 850°C .

Résultats et Interprétations.

- Analogie avec une pile électrochimique: Tension de circuit ouvert (OCV).



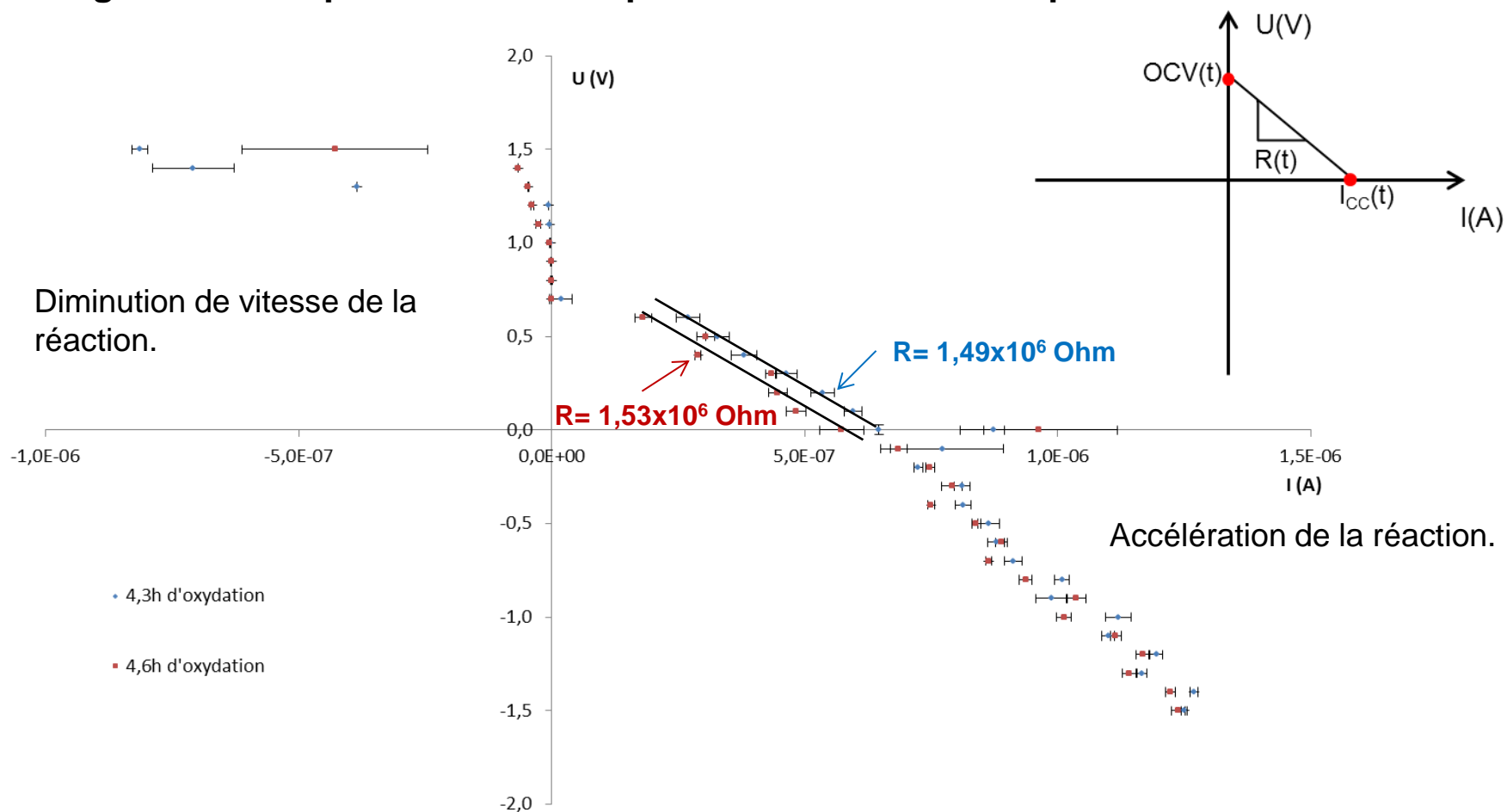
Mesure de l'OCV pendant l'oxydation du Zr pur sous O₂ à 850°C.



Résistance électrique pendant l'oxydation du Zr pur sous O₂ à 850°C.

Résultats et Interprétations.

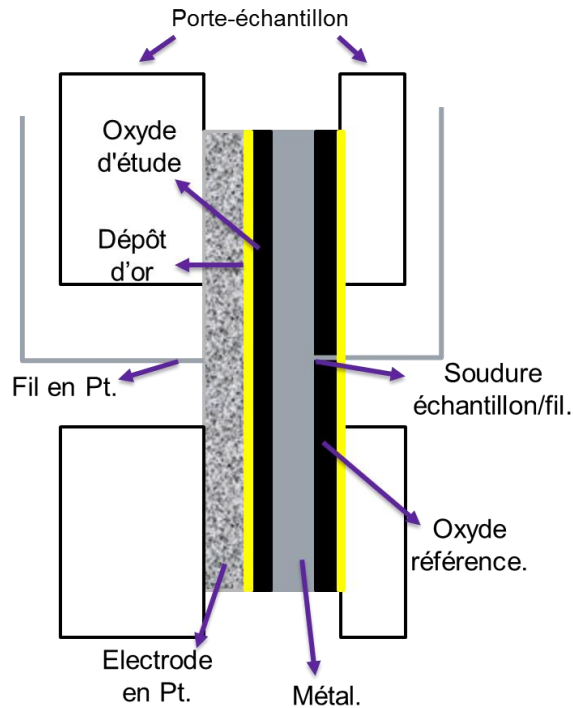
- Analogie avec une pile électrochimique: Courbe caractéristique.



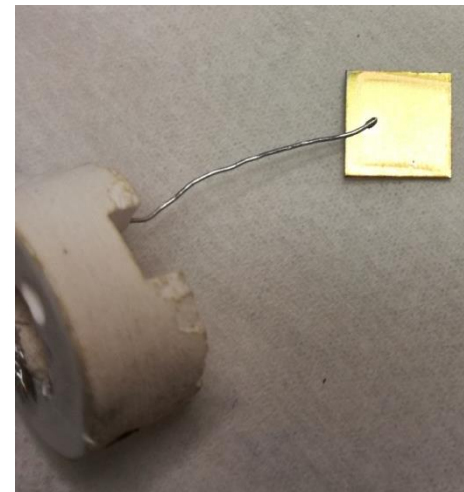
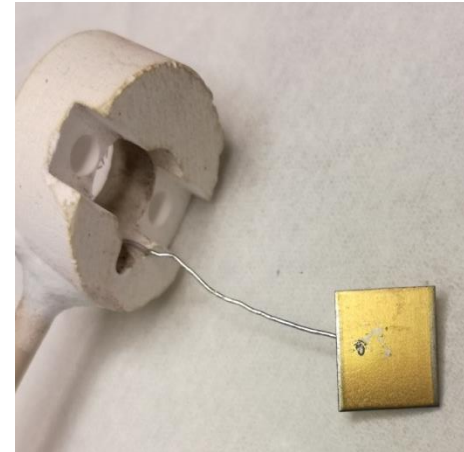
Courbe caractéristique de l'oxydation du Zr pur à 850°C sous O_2 pour deux temps différents.

Résultats et Interprétations.

- Dépôt d'une couche mince d'or.



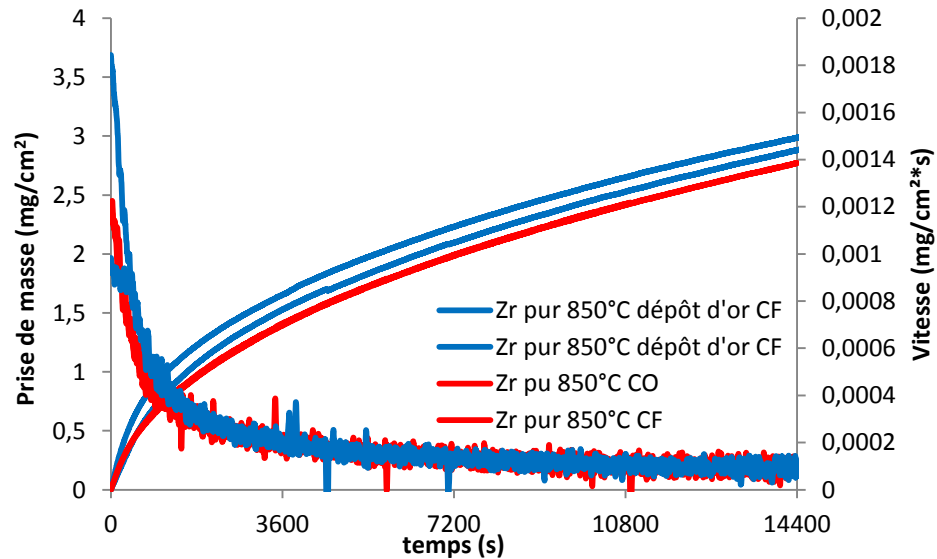
Couche d'or de ~400 nm d'épaisseur, déposée par pulvérisation cathodique (50mA, 900s)



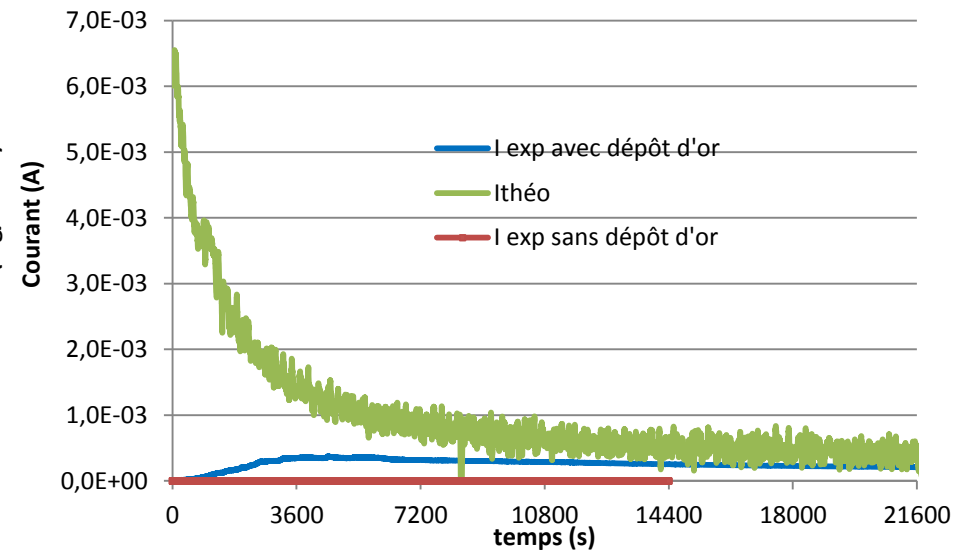
Dépôt d'or sur l'échantillon avant oxydation.

Résultats et Interprétations.

■ Dépôt d'une couche mince d'or.



Comparaison de la cinétique d'oxydation du Zr pur sous O₂ à 850°C avec et sans dépôt d'or.

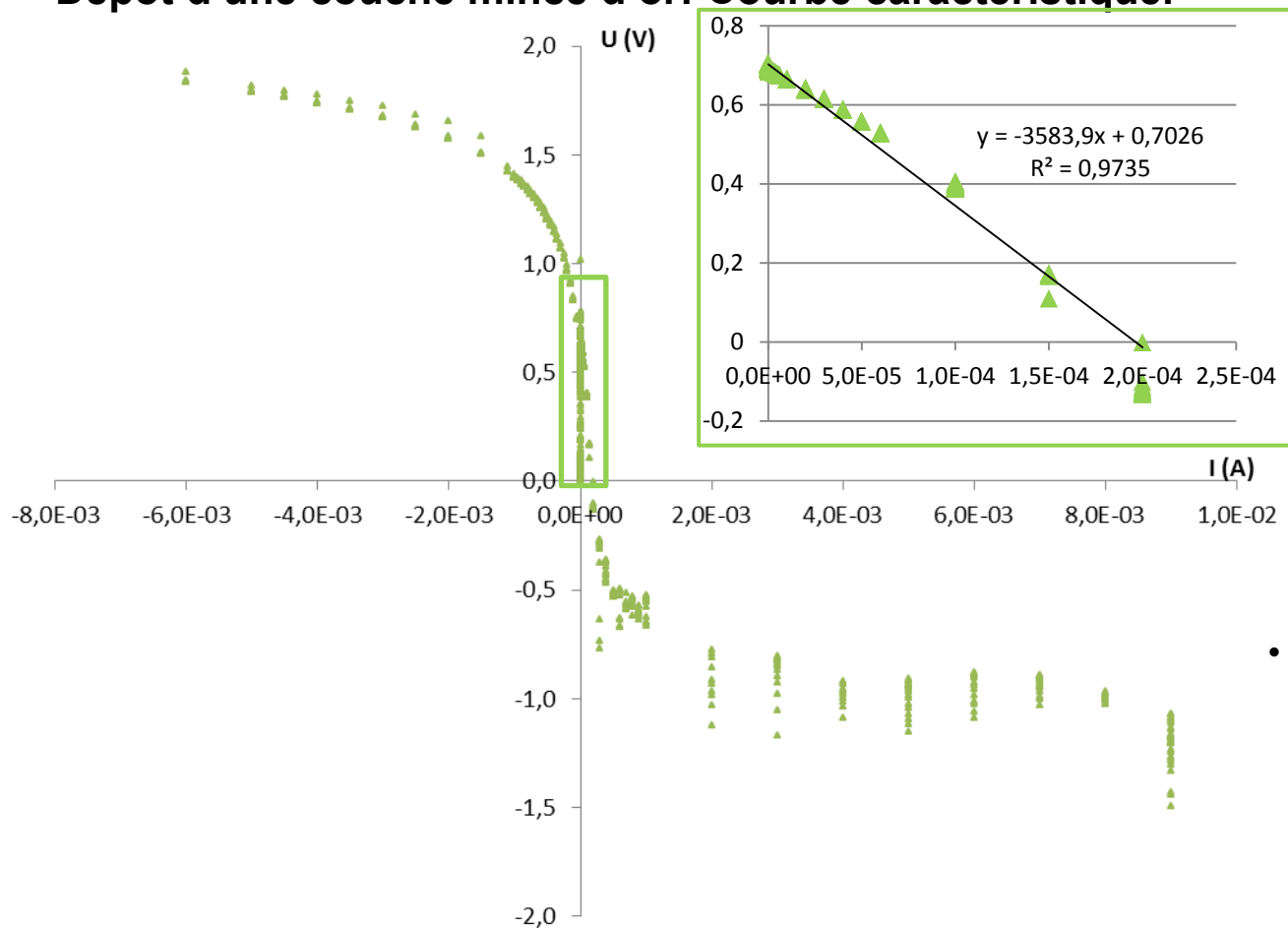


Mesure du courant avec et sans dépôt d'or en contraste avec le courant théorique.

- Diminution de la résistance de contact due au dépôt d'or.

Résultats et Interprétations.

■ Dépôt d'une couche mince d'or: Courbe caractéristique.

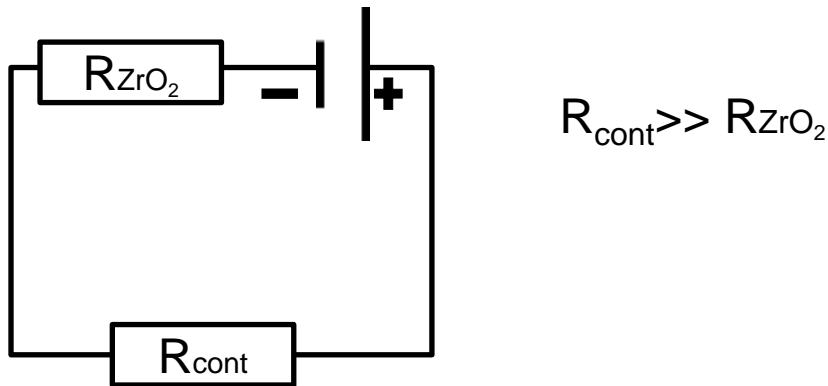


- Diminution de la résistance électrique avec l'application de la tension.

Courbe caractéristique après 4h d'oxydation du Zr pur avec un dépôt d'or de 400nm à 850°C sous O_2 .

Conclusion.

- L'application d'une tension électrique de ± 200 volt n'affecte pas la cinétique d'oxydation du Zr et du ZrO_2 sous O_2 à haute température.
- Ce phénomène est dû à la présence d'une résistance de contact entre l'électrode et l'oxyde, qui empêche l'application du champ électrique sur la zircone.



- La déposition d'une couche mince d'or sur l'échantillon permet de diminuer 100 fois la résistance de contact. Par contre, dans ce condition « la résistance » de la zircone diminue avec l'application de la tension.



Merci de votre attention

www.mines-stetienne.fr



Une école de l'Institut Mines-Télécom