



**HAL**  
open science

# Étude du phénomène de corrosion-érosion du zirconium : cas d'un jet de particules érosives

Vinicius Soares-Teixeira

► **To cite this version:**

Vinicius Soares-Teixeira. Étude du phénomène de corrosion-érosion du zirconium : cas d'un jet de particules érosives. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0361 . tel-04279213

**HAL Id: tel-04279213**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04279213>**

Submitted on 10 Nov 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)  
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**ED-608 SIMPPE  
LECNA (CEA Saclay)  
LRGP (Université de Lorraine)**

## Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

**Mention : Génie des Procédés et des Produits et des Molécules**

par

**M. Vinicius SOARES TEIXEIRA**

**sous la direction d'Eric SCHAEER et Sophie CHARTON**

---

# **Etude du phénomène de corrosion-érosion du zirconium : cas d'un jet de particules érosives**

---

11 mai 2022

### Membres du jury :

<b>Rapporteuses :</b>	<b>Mme Christine BLANC</b>	<b>Professeure, CIRIMAT (UMR 5085) ENSIAC-TNP, Toulouse</b>
	<b>Mme Caroline RICHARD</b>	<b>Professeure, GREMAN (UMR 7347) École Polytechnique de l'Université de Tours, Tours</b>
<b>Président du jury :</b>	<b>M. Bernard NORMAND</b>	<b>Professeur, MATEIS (UMR 5510) INSA Lyon, Lyon</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>Mme Delphine VEYS-RENAUX</b>	<b>Maîtresse de conférences, CP2S, IJL (UMR 7198) Université de Lorraine, Nancy</b>
	<b>M. Vincent VIVIER</b>	<b>Directeur de recherches, LRS Sorbonne Université, Paris</b>
<b>Membre invité :</b>	<b>M. Laurent JUNOD</b>	<b>Expert-senior Matériaux, ORANO Group</b>
<b>Directeurs de thèse :</b>	<b>M. Eric SCHAEER</b>	<b>Professeur, LRGP (UMR 7274) Université de Lorraine, Nancy</b>
	<b>Mme Sophie CHARTON</b>	<b>Directrice de recherches, CEA Marcoule (DES/ISEC/DMRC), Bagnols-sur-Cèze</b>
<b>Encadrant de thèse :</b>	<b>M. Benoît GWINNER</b>	<b>Dr., Ingénieur-chercheur, CEA Saclay (DES/ISAS/DPC/SCCME/LECNA) Gif-sur-Yvette</b>



# Années de pèlerinage

**Franz Liszt**

*DAJA – Scheint freilich wenig Sinn zu haben. - Doch  
Zuweilen ist des Sinns in einer Sache  
Auch mehr, als wir vermuten, und es wäre  
So unerhört doch nicht, dass uns der Heiland  
Auf Wegen zu sich zöge, die der Kluge  
Von selbst nicht leicht betreten würde.*

(LESSING, *Nathan der Weise*, GF Flammarion, 1997, acte III, scène 10, p. 256.)

Ce mémoire rend compte de travaux effectués, entre octobre 2018 et décembre 2021, au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non-Aqueuse du CEA de Saclay, sous la direction conjointe d'Éric SCHAER, professeur à l'École Nationale Supérieure d'Industries Chimiques de l'Université de Lorraine, et de Sophie CHARTON, directrice de recherches au CEA de Marcoule. Que chacun d'eux trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et de mon profond respect pour leurs apports respectifs à l'accomplissement de cette mission.

Merci à toi, Sophie, dont la capacité de travail est proprement impressionnante. La confiance que j'ai toujours eue dans la sûreté de tes jugements m'a conduit à attacher un grand prix à tes avis – et à toi-même en tant que ma codirectrice de thèse. Tu m'as appris à creuser, à pétrir la masse brute issue de mon travail pour la convertir en matière intellectuelle. Ton esprit de synthèse, ton sens aigu de la rigueur auront contribué à ce que ce travail avance de manière efficace, avec une part considérable de bonne humeur que tu as toujours su insuffler dans nos échanges.

A toi, Éric, j'adresse mes sincères remerciements d'avoir défendu, au sein de cet encadrement, l'existence d'une cohésion rendant justice à l'effort que nous faisons d'appréhender tous les domaines (scientifiques, technologiques) balayés durant ce long parcours. Aucun aspect n'était ignoré tant que des éléments suffisamment solides n'étaient proposés, au risque de mésinterpréter le rôle de ce même aspect dans un système aussi complexe. Pour ces raisons, ainsi que pour ta grande prévenance à mon égard, sois assuré de ma gratitude.

Benoît GWINNER, ingénieur de recherche au LECNA, a été à l'origine de ce projet de thèse et a assuré son suivi quotidien. Un seul paragraphe n'est assurément pas suffisant pour t'exprimer ne serait-ce qu'une fraction de ma reconnaissance pour toute l'aide fournie et générosité dont tu as fait preuve au cours de ces trois années. La formation que j'ai reçue est, pour une large part, ton œuvre. Le système de pensées et valeurs que tu m'as transmis est, bien entendu, présent dans ce travail, mais a également façonné ma personnalité. Quand bien même l'avenir y procurera des améliorations, il ne le remodelera pas. Et toutes mes sincères excuses quand, submergé par la fatigue ou démotivé par les efforts non aboutis, j'ai pu fléchir ou céder à la facilité.

Je sais gré à Mesdames Christine BLANC et Caroline RICHARD, rapportrices de ce manuscrit, pour le grand intérêt qu'elles ont porté à ce travail et pour la richesse de leurs propositions. J'adresse mes remerciements les plus vifs à Madame Delphine VEYS-RENAUX et Messieurs Bernard NORMAND (président du jury) et Vincent VIVIER de m'avoir fait l'honneur d'intégrer le jury, pour leurs questions fort judicieuses et l'apport de leurs compétences et points de vue à l'enrichissement de ce moment crucial de la thèse.

Laurent JUNOD, expert-senior chez ORANO, et Murielle BERTRAND, cheffe de service au CEA Marcoule (DES/ISEC/DMRC/SASP), ont participé à l'évolution du doctorat en intégrant le comité de suivi de thèse. Votre participation a été fondamentale pour le bon déroulement de ce projet et vos suggestions ont toujours été d'une grande pertinence. Votre expérience, expertise et vos nombreux conseils avisés m'ont permis de mener à bien cette étude. Qu'ils soient particulièrement remerciés pour leurs contributions.

Je tiens à remercier Madame Fanny BALBAUD-CÉLÉRIER, cheffe du Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, ainsi que Monsieur Pierre LAGHOUTARIS, chef du LECNA, de m'avoir accueilli et permis de réaliser mon travail dans des conditions exceptionnelles, en mettant à ma disposition tous les éléments nécessaires à l'entreprise d'un travail de qualité. Qu'ils sachent que je garde un excellent souvenir des contacts que nous avons entretenus.

Une partie importante du travail expérimental sur la boucle d'essais DECAN a été réalisée avec la participation active et efficace d'Yanis MEDJAHED, élève-ingénieur de l'ENSIC. Je garderai de l'année 2019-2020 un souvenir heureux grâce à ta présence joyeuse, à ton dévouement ainsi qu'à la rapidité avec laquelle tu accomplissais les tâches parfois ingrates qui t'étaient attribuées.

Aux techniciens, ingénieurs et chercheurs qui m'ont aidé à mettre au point les différents dispositifs d'essais et à exécuter les caractérisations présentées dans ce document, j'exprime ma sincère gratitude pour leur appui technique. Il m'est particulièrement agréable de remercier Nelly CAVALIÈRE, Olivier GENÈVE, Nathalie GRUET, Véronique LORENTZ, Beatriz PUGA-NIETO, Frédéric DATCHARRY, Matthias ROUSSEAU, Nadia BRIJOU-MOKRANI, Eric BOUARAVONG, Hélène ISNARD, Kevin OGLE et Xuejie LI de m'avoir fait bénéficier de leur immense savoir-faire. Vous faisiez preuve d'une grande générosité en me consacrant une part importante de votre temps, n'hésitant jamais à me procurer des éléments permettant de parfaire mon travail. Je ne puis pas passer sous silence la joie de partager les moments d'euphorie mais aussi ceux demandant plus de témérité avec mes collègues de parcours, tout particulièrement en compagnie de Cécile LALANNE et Pâmella VASCONCELOS.

Merci à ma famille qui de loin n'a cessé de me soutenir. Même quand j'ai pu retrouver démuni de toute énergie ou motivation, vous avez continué à alimenter mes premières sources d'inspiration, celles sans lesquelles on se retrouve dénaturé. Merci pour votre verve féroce, votre implacable notion du devoir et de la dignité.

*Essayez de comprendre que les fleurs, comme les heures qui nous réunissent, expriment les mêmes sentiments. Leur couleur peut changer. Leur vérité reste la même. Et la vérité qui m'habite n'est pas celle que vous craignez, mais celle qui vous aimez. Pardonnez mes différences et acceptez mon unité. Je vous donne ces fleurs; je vous dois leur beauté.* (François MITTERRAND, *Lettres à Anne 1962-1995*. Galimard, 2016, p. 96.)

An E.v.E., Quell der Freude und treue Unterstützung, der ich so viel verdanke, all meine Aufmerksamkeit und Liebe.

*Trahit sua quemque voluptas. A chacun sa pente : à chacun aussi son but, son ambition si l'on*

*veut, son goût le plus secret et son plus clair idéal. Le mien était enfermé dans ce mot de beauté, si difficile à définir en dépit de toutes les évidences des sens et des yeux. (...) Cet idéal, modeste en somme, serait assez souvent approché si les hommes mettaient à son service une partie de l'énergie qu'ils dépensent en travaux stupides ou féroces ; une chance heureuse m'a permis de le réaliser (...).*

(Marguerite YOURCENAR, « Mémoires d'Hadrien », Gallimard, 1974, p. 148.)





Vous demandez si vos vers sont bons. (...) Vous les comparez à d'autres poèmes et vous vous alarmez quand certaines rédactions écartent vos essais poétiques. Désormais (puisque vous m'avez permis de vous conseiller), je vous prie de renoncer à tout cela. Votre regard est tourné vers le dehors ; c'est cela surtout que maintenant vous ne devez plus faire. Il n'est qu'un seul chemin. Entrez en vous-mêmes, cherchez le besoin qui vous fait écrire : examinez s'il pousse ses racines au plus profond de votre cœur. Confessez-vous à vous même : mourriez-vous s'il vous était défendu d'écrire ? Ceci surtout : demandez-vous à l'heure la plus silencieuse de votre nuit : « Suis-je vraiment contraint d'écrire ? » ; Creusez en vous-même vers la plus profonde réponse. Si cette réponse est affirmative, si vous pouvez faire front à une aussi grave question par un fort et simple : « Je dois », alors construisez votre vie selon cette nécessité. Votre vie, jusque dans son heure la plus indifférente, la plus vide, doit devenir signe et témoin d'une telle poussée. (...) Votre personnalité se fortifiera, votre solitude se peuplera et vous deviendra comme une demeure aux heures incertaines du jour, fermée aux bruits du dehors. Et si de ce retour en vous-même, de cette plongée dans votre propre monde, des vers vous viennent, alors vous ne songerez pas à demander si ces vers sont bons. (...) Une œuvre d'art est bonne quand elle est née d'une nécessité. C'est la nature de son origine qui la juge.

(Rainer Maria RILKE, *Lettres à un jeune poète*, in Œuvre 1 - Prose, Seuil, 1972, p. 319.)





# Table des matières

<b>1</b>	<b>Contexte industriel &amp; problématique</b>	<b>22</b>
1.1	Introduction . . . . .	23
1.2	Caractéristiques du procédé PUREX . . . . .	23
1.3	Construction de l'atelier TCP . . . . .	24
1.4	Programme R&D conduit au LECNA (2014-2016) . . . . .	25
1.5	Objectifs de la thèse . . . . .	27
1.6	Organisation du manuscrit . . . . .	28
<b>2</b>	<b>Définition du phénomène de corrosion-érosion</b>	<b>31</b>
2.1	Introduction . . . . .	32
2.2	Terminologie . . . . .	32
2.3	Perte de matière par corrosion . . . . .	35
2.3.1	Quelques notions fondamentales . . . . .	35
2.3.2	Aspects thermodynamiques du système Zr-ZrO <sub>2</sub> . . . . .	35
2.3.3	Cinétique de corrosion du Zr en milieu HNO <sub>3</sub> . . . . .	37
2.3.4	Structure et propriétés physico-chimiques de la zircone . . . . .	40
2.3.5	Mécanisme et cinétique de croissance du ZrO <sub>2</sub> dans le domaine passif . . . . .	42
2.3.6	Bilan de la corrosion pure du Zr en milieu HNO <sub>3</sub> . . . . .	45
2.4	Perte de matière d'un matériau ductile par érosion-corrosion . . . . .	47
2.4.1	Introduction . . . . .	47
2.4.2	Retour de la littérature sur le comportement en corrosion-érosion du Zr . . . . .	48
2.4.3	Influence des conditions expérimentales sur le comportement en érosion des matériaux ductiles . . . . .	52
2.4.4	Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la corrosion-érosion . . . . .	53
2.4.5	Influence des caractéristiques du matériau-cible . . . . .	55
2.4.6	Influence des caractéristiques des particules . . . . .	60
2.4.7	Influence des conditions de transport . . . . .	67
2.4.8	Bilan de la partie érosion . . . . .	71
2.5	Modélisation du flux de matière perdue en corrosion-érosion . . . . .	73
<b>3</b>	<b>Stratégie &amp; méthodes expérimentales</b>	<b>77</b>
3.1	Introduction . . . . .	78
3.2	Etude de la corrosion pure, K <sub>CO</sub> . . . . .	78
3.2.1	Principe de l'AESEC . . . . .	79
3.2.2	Méthodologie . . . . .	81
3.3	Étude de l'érosion pure, K <sub>EO</sub> , et du terme de synergie global, ΔK <sub>EC</sub> . . . . .	82
3.3.1	Description de DECAN . . . . .	82

3.3.2	Techniques d'analyse . . . . .	84
3.3.3	Choix des variables expérimentales . . . . .	87
3.3.4	Etude du transport des particules dans le réacteur de corrosion-érosion . . . . .	90
3.4	Stratégie expérimentale permettant de découpler le terme de synergie . . . . .	97
3.4.1	Cellule à flux adaptée à la réalisation d'une rayure et DIRAC . . . . .	99
3.5	Synthèse du chapitre III . . . . .	102
<b>4</b>	<b>Estimation des variables additives, <math>K_{CO}</math> &amp; <math>K_{EO}</math></b>	<b>105</b>
4.1	Introduction . . . . .	106
4.2	Corrosion pure, $K_{CO}$ . . . . .	107
4.2.1	Étude de $K_{CO}$ à $E = E_{corr}$ . . . . .	107
4.2.2	Bilan des résultats obtenus à $E = E_{corr}$ . . . . .	113
4.2.3	Étude de $K_{CO}$ à $E > E_{corr}$ . . . . .	113
4.2.4	Bilan de l'étude de la corrosion pure . . . . .	124
4.3	Érosion pure, $K_{EO}$ . . . . .	126
4.3.1	Résultats . . . . .	127
4.3.2	Bilan de l'essai d'érosion pure . . . . .	132
4.4	Synthèse du chapitre 4 . . . . .	133
<b>5</b>	<b>Détermination du terme de synergie, <math>\Delta K_{EC}</math></b>	<b>135</b>
5.1	Introduction . . . . .	136
5.2	Essai de référence pour l'estimation de $\Delta K_{EC}$ . . . . .	136
5.2.1	Caractérisation des particules <i>post</i> -essai . . . . .	136
5.2.2	Topographie et morphologie de la surface impactée . . . . .	140
5.2.3	Quantification de la perte de matière en fonction du temps . . . . .	142
5.2.4	Conclusions de la partie 5.2 . . . . .	146
5.3	Dissolution/repassivation du Zr soumis à un endommagement localisé . . . . .	146
5.3.1	Introduction . . . . .	146
5.3.2	Dissolution/oxydation . . . . .	148
5.3.3	Cinétique de repassivation . . . . .	151
5.3.4	Bilan de la partie 5.3 . . . . .	155
5.4	Bilan du chapitre 5 . . . . .	156
<b>6</b>	<b>Sensibilité du Zr au changement des paramètres expérimentaux</b>	<b>157</b>
6.1	Introduction . . . . .	158
6.2	Influence de la taille des particules, $d_P$ , sur $K_{EC}$ . . . . .	158
6.2.1	Caractérisation des particules <i>post</i> -essai . . . . .	159
6.2.2	Topographie et morphologie de la surface impactée . . . . .	160
6.2.3	Quantification de la perte de matière en fonction du temps et de $d_P$ . . . . .	162
6.2.4	Conclusions sur l'influence de la taille des particules . . . . .	167
6.3	Influence de la vitesse du jet, $v_J$ , sur $K_{EC}$ . . . . .	168
6.3.1	Caractérisation des particules <i>post</i> -essai . . . . .	168
6.3.2	Topographie et morphologie de la surface impactée . . . . .	170
6.3.3	Quantification de la perte de matière en fonction du temps et de $v_J$ . . . . .	171
6.3.4	Conclusions sur l'influence de la vitesse du jet . . . . .	177
6.4	Influence de concentration en particules, $C_P$ , sur $K_{EC}$ . . . . .	178
6.4.1	Caractérisation des particules <i>post</i> -essai . . . . .	178
6.4.2	Topographie et morphologie de la surface impactée . . . . .	179

---

6.4.3	Quantification de la perte de matière en fonction du temps et de $C_P$ . . . . .	180
6.4.4	Conclusions sur l'influence de la concentration en particules . . . . .	186
6.5	Bilan du chapitre 6 . . . . .	187
<b>7</b>	<b>Considérations finales &amp; perspectives scientifiques</b>	<b>191</b>
<b>A</b>	<b>Paramètres optimisés du <i>High Field Model</i></b>	<b>211</b>



# Table des figures

1.1	Séquence des étapes présentes dans le traitement recyclage du combustible nucléaire usé. En vert sont indiquées celles déjà présentes ; en pourpre, celles envisagées lors de la construction de l'atelier TCP [5]. . . . .	25
1.2	Prototype original du digesteur exploité dans le Hall de Recherche de Beaumont-Hague par ORANO. . . . .	26
1.3	Schéma simplifié de DECAN (selon la configuration utilisée entre 2014 et 2016). . . . .	27
1.4	Détail de la zone d'intérêt reproduite lors des essais conduits sur le dispositif DECAN. . . . .	28
2.1	Évolution du nombre de publications consacrées à la corrosion-érosion depuis les vingt dernières années, d'après <a href="#">Wef of Science</a> . . . . .	32
2.2	Zones d'interaction entre différentes formes de dégradation selon le régime d'écoulement [15]. . . . .	33
2.3	Quelques caractéristiques de la digestion utilisées pour la préparation de la synthèse bibliographique. . . . .	34
2.4	Diagramme de Pourbaix du système Zr-H <sub>2</sub> O à 25 °C et 1 atm [9]. . . . .	36
2.5	$v_{\text{corr}}$ du zirconium en fonction de la concentration massique en HNO <sub>3</sub> et de la température [33] ; à droite, $v_{\text{corr}}$ pour différents matériaux [34]. . . . .	38
2.6	Évolution du potentiel de corrosion du zirconium en fonction du temps dans différents milieux à température ambiante [40]. . . . .	39
2.7	Courbes anodiques du Zr (commerciallement pur) dans HNO <sub>3</sub> à différentes concentrations à l'ébullition [41]. . . . .	39
2.8	Influence de la structure cristalline des grains de la surface d'un échantillon de zirconium polycristallin sur la structure de la zircone [46]. . . . .	40
2.9	A gauche, spectre XPS d'un échantillon du Zr non anodisé (substrat recouvert par sa couche native) [49] ; à droite, celui du Zr polarisé à différents potentiels dans HNO <sub>3</sub> 4 mol·L <sup>-1</sup> à 40 °C [50]. . . . .	41
2.10	Illustration du sens d'évolution de la croissance de la couche de zircone (vis-à-vis du substrat, de la couche d'oxyde et de l'électrolyte). . . . .	42
2.11	En (A), deux plans adjacents dans la couche d'oxyde, séparés par une distance, a. En (B), influence de la présence d'un champ électrique sur l'énergie d'activation caractéristique du saut d'ions mobiles. Adapté de [56]. . . . .	43
2.12	Énergie d'activation nécessaire au saut d'un ion mobile dans une couche de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction du champ électrique [56]. . . . .	44
2.13	Variation du logarithme de la densité de courant anodique associée à la croissance d'une couche de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , de l'épaisseur et de l'inverse de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du logarithme du temps de polarisation déterminés à partir de la résolution de l'équation 2.3.10. . . . .	45

2.14	Mots-clés utilisés dans la réalisation de la recherche bibliographique sur l'érosion. . .	48
2.15	Taux de perte de masse de différents matériaux accompagné des clichés la surface des échantillons après les essais [73]. . . . .	49
2.16	Comparaison des taux d'usure de l'acier 304L, zircaloy-4, Zr-702 et Ti-grade2 [74]. .	50
2.17	A gauche, aspect de la surface de zircaloy-4 après un essai d'usure par frottement. A droite, taux d'usure en fonction de la distance de glissement à différentes valeurs de force [75]. . . . .	50
2.18	A gauche, schéma représentant le dispositif d'essai utilisé par LI <i>et al.</i> A droite, cliché d'une portion de la surface du Zr exposé au milieu [76]. . . . .	51
2.19	Taux d'érosion de l'aluminium en fonction de l'angle d'impact en présence (a) d'une suspension d'eau + particules de SiO <sub>2</sub> (b) et d'un flux de particules entraîné par l'air [77]. . . . .	52
2.20	Vitesse de perte de matière d'un matériau ductile en fonction du temps d'érosion [83].	53
2.21	Schéma illustrant un slurry pot tester classique [79]. . . . .	54
2.22	Exemple d'un jet erosion tester [91]. . . . .	55
2.23	Comparaison entre les taux de perte de matière par érosion en fonction de l'angle d'impact de l'aluminium et de l'alumine en présence de particules de SiC (127 μm, 152 m·s <sup>-1</sup> ) dans l'air [95]. . . . .	56
2.24	Comparaison de la résistance à l'usure en fonction de la dureté de différents matériaux [99]. . . . .	56
2.25	Résistance à l'érosion en fonction de la dureté de différents matériaux avant d'être exposés aux essais d'érosion aéroportée (particules de SiC, 250 μm, 20°, 76 m·s <sup>-1</sup> [111].	58
2.26	Bilan énergétique lors de l'impact d'une particule dure sur une surface métallique ductile [116]. . . . .	60
2.27	Taux d'usure en fonction de la taille et de la vitesse des particules de SiC à 90° [118].	61
2.28	Évolution du courant (bruit électrochimique à $E_{\text{corr}}$ ) en fonction du temps de l'acier 316 dans NaCl 3,5% + particules de SiO <sub>2</sub> (7 m·s <sup>-1</sup> et 40 °C) [119]. . . . .	62
2.29	Taux d'érosion de l'acier 304 en présence de SiO <sub>2</sub> + eau à 30 m·s <sup>-1</sup> en fonction de la taille des particules [120]. . . . .	62
2.30	En haut, morphologie des particules anguleuses et sphériques d'acier avant les essais d'érosion (80 m·s <sup>-1</sup> , 30°, taille ≈ 100 μm). En bas, aspect post-essai de la surface de l'acier 1020 [117]. . . . .	64
2.31	A gauche, image des particules utilisées par WALKER & HAMBE avant les tests d'érosion ; à droite, taux d'usure (mm d'échantillon/temps d'essai) de l'alliage Fe-Cr en fonction de la circularité des particules, $C_F$ [123]. . . . .	64
2.32	Perte de volume totale de l'acier UNS3265 (à gauche) et 316 (à droite) en fonction de la quantité de solides (17 m·s <sup>-1</sup> et 90°) [126]. . . . .	65
2.33	Courbe de polarisation de l'acier inox duplex 2205 en présence d'eau de mer et de particules de SiO <sub>2</sub> à différentes concentrations en solide [127]. . . . .	66
2.34	Efficacité d'érosion en fonction de la concentration massique de particules de SiO <sub>2</sub> lors des essais d'érosion d'aluminium [128]. . . . .	66
2.35	Diagramme présentant les différentes forces susceptibles d'agir sur une particule immergée dans un fluide et en contact avec une surface solide horizontale [129]. . . . .	67
2.36	Taux d'érosion normalisé en fonction de la vitesse des particules : cas de l'acier API X42 en présence de particules de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à différents angles d'impact en érosion aéroportée [133]. . . . .	68
2.37	Courbe de polarisation de l'acier 316L en présence de H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> 10% + 10% particules de SiO <sub>2</sub> [134]. . . . .	68

2.38	Variation du taux d'érosion et du mécanisme d'érosion de l'acier 1017 en fonction de l'angle d'impact d'une suspension de particules de SiO <sub>2</sub> dans l'eau [64]. . . . .	69
2.39	Variation de l'efficacité de collision pour différentes tailles de billes de verre, en fonction de la viscosité d'un mélange eau + glycérine [87]. . . . .	70
2.40	Taux d'érosion en fonction de l'angle d'impact : comportement de l'acier 1018 en présence de particules de SiC dans du kérosène à différentes valeurs de vitesse et 25 °C [87]. . . . .	71
2.41	Schéma des évènements susceptibles de se produire en cas de corrosion et érosion pures et lors d'un essai où corrosion et érosion sont présentes (en bas). . . . .	75
3.1	Carte heuristique présentant les sujets d'intérêt ainsi que les approches explorées dans la thèse pour la description de la corrosion-érosion du zirconium. . . . .	78
3.2	Schéma de la cellule électrochimique à circulation utilisée lors des essais AESEC. Adapté de [151]. . . . .	79
3.3	Surface d'un échantillon du Zr-702 (après la réalisation d'une séquence de chronoampérométries en présence de HNO <sub>3</sub> 4 mol·L <sup>-1</sup> ). . . . .	81
3.4	Rampe de potentiels appliquée à l'échantillon lors des chronoampérométries pendant les essais AESEC. . . . .	82
3.5	Photographie du dispositif DECAN. En haut à droite, détail de l'intérieur du réacteur de corrosion-érosion. . . . .	83
3.6	Séquence d'étapes intégrant un essai complet réalisé sur DECAN et objectifs des analyses de caractérisation post-essai. . . . .	85
3.7	En A/ et B/, principe physique de la superposition d'ondes permettant l'apparition du phénomène d'interférence ; en C/, schéma simplifié des éléments intégrant un profilomètre confocal interférométrique. . . . .	86
3.8	Diagramme indiquant les paramètres qui ont été considérés pour la sélection des variables expérimentales des essais de corrosion-érosion. . . . .	88
3.9	En haut, images des particules à 75 µm (à gauche) et 360 µm (à droite) obtenues par microscopie électronique à balayage avant leur utilisation ; en bas, courbes de distribution relative et cumulée des deux populations de particules. . . . .	89
3.10	A gauche, vue du côté d'un échantillon du Zr-702 utilisé pour les essais d'érosion pure et corrosion-érosion ; à droite, vue du dessus. . . . .	90
3.11	Système considéré pour l'étude du transport des particules. . . . .	90
3.12	Zones d'un jet libre turbulent (Re > 2500) monophasique [161]. . . . .	91
3.13	Schéma global des forces pouvant exercer une influence sur le déplacement d'une particule dans un liquide en régime stationnaire sans accélération. $u_{FS}$ correspond à la vitesse relative entre le liquide et la particule. . . . .	93
3.14	Variation du coefficient de traînée en fonction du nombre de Reynolds de la particule [165]. . . . .	94
3.15	Schéma de principe de la décantation de particules solides au sein d'un clarificateur à flux horizontal. Une particule isolée en suspension arrivant à l'entrée de l'équipement décante avec une vitesse constante et la décantation est terminée à partir du moment où la particule se dépose au fond du décanteur. Image adaptée de [165]. . . . .	95
3.16	Forces agissant sur le déplacement d'une particule dans un fluide. . . . .	95
3.17	Schéma complété de l'équilibre des vitesses prises en compte dans l'estimation de la vitesse d'impact d'une particule mise en mouvement par l'action d'un jet liquide. . . . .	97
3.18	Évolution de la hauteur d'une particule de 75 et 366 µm dans un fluide à (A) $u_0 = 3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et (B) $5,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . . . . .	98

3.19	Variation de la vitesse horizontale en fonction de la distance séparant la sortie de la buse de la surface de l'échantillon. . . . .	99
3.20	Cellule à flux modifiée utilisée pour les essais de dissolution du Zr sous rayure. . . . .	100
3.21	Schéma du dispositif DIRAC. . . . .	102
4.1	Schéma illustrant l'organisation du chapitre 4. . . . .	106
4.2	Potentiel de corrosion du Zr-702, $E_{\text{corr}}$ [V vs. ENH] (en bleu), et potentiel redox, $E_{\text{redox}}$ [V vs. ENH] (en rouge), en fonction du temps, $t$ [s]. État de surface poli-miroir, surface de l'électrode : 18 cm <sup>2</sup> , milieu aéré et non agité. . . . .	107
4.3	Valeurs de potentiel libre de corrosion du zirconium dans HNO <sub>3</sub> à différentes concentrations à la température d'ébullition [13]. La valeur moyenne de $E_{\text{corr}}$ obtenue au cours des trois heures d'immersion (Figure 4.2) est représentée par le point bleu. . . . .	108
4.4	Comparaison entre les valeurs expérimentales (points en bleu) et calculées (à partir du modèle de SALOT et al. [169], en rose) du potentiel de corrosion du Zr dans HNO <sub>3</sub> 4 mol·L <sup>-1</sup> . . . . .	109
4.5	$\nu_{Zr}$ (en rouge) et $E_{\text{corr}}$ (en bleu) du Zr-702 en fonction de $t$ . . . . .	110
4.6	En (A), $E_{\text{corr}}$ (en bleu) et $E_{\text{redox}}$ en milieu HNO <sub>3</sub> 4 mol·L <sup>-1</sup> sans particules, en fonction de $t$ . En (B), détail de la variation de $E_{\text{corr}}$ et $E_{\text{redox}}$ durant les premières trois heures d'immersion. . . . .	111
4.7	Macrographie et topographie de l'échantillon utilisé dans l'essai de corrosion pure conduit sur DECAN, avant (à gauche) et après 96 h (à droite). . . . .	112
4.8	Évolution du volume perdu cumulé, $V_{\text{perdu}}$ [mm <sup>3</sup> ], en fonction du temps, $t$ [h], estimé lors de l'essai de corrosion pure réalisé sur DECAN. . . . .	112
4.9	Flux de matière perdue par corrosion pure, $K_{\text{CO}}$ [mg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ], en fonction du temps, $t$ [h], déterminé par gravimétrie. . . . .	113
4.10	Courbe de polarisation potentiodynamique du zirconium dans HNO <sub>3</sub> 4 mol·L <sup>-1</sup> à température ambiante à la suite de 24 h d'immersion dans ce milieu. $S = 18$ cm <sup>2</sup> , milieu aéré et non agité. . . . .	114
4.11	Comportement du zirconium en fonction du potentiel dans HNO <sub>3</sub> 3 mol·L <sup>-1</sup> à 100 °C [51]. . . . .	115
4.12	Comparaison entre les valeurs de $E_{\text{corr}}$ , $E_{\text{redox}}$ , $E_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}}^\circ$ , $E_{\text{mur}}$ et $E_{\text{trans}}$ . . . . .	115
4.13	Courbe de polarisation potentiodynamique du zirconium indiquant les valeurs de potentiel étudiées lors des essais de chronoampérométrie couplés à l'AESEC. . . . .	116
4.14	Évolution de $j_{Zr}^{4+}$ en fonction de $t$ pour toutes les valeurs de potentiel étudiées. . . . .	117
4.15	Évolution de $j_e$ et $j_{Zr}^{4+}$ [A·cm <sup>-2</sup> ] (en abscisse) en fonction de $t$ [s] (en ordonnée). . . . .	118
4.16	Logarithme de la densité de courant associée à la formation de couche, $\log j_{\text{ZrO}_2}$ [A·cm <sup>-2</sup> ], en fonction du logarithme du temps, $\log t$ [s], aux différentes valeurs de potentiel étudiées dans ce travail. . . . .	120
4.17	$n$ en fonction de $E_{\text{appl}}$ . Les traits pointillés indiquent les régimes de croissance des couches d'oxyde selon la valeur de $n$ (d'après [56]). . . . .	120
4.18	Procédure d'optimisation des valeurs des paramètres du modèle HFM. . . . .	122
4.19	Densité de courant en fonction de l'inverse de l'épaisseur de couche (lignes en trait plein : valeurs déterminées par l'équation 4.2.7 avec les paramètres optimisées ; points : données obtenues par chronoampérométrie. . . . .	123
4.20	Épaisseur cumulée de couche zircone (chronoampérométries : points ; <i>High Field Model</i> : traits pleins) en fonction du temps. . . . .	124
4.21	Schéma présentant la synthèse des conclusions de la partie 4.2. . . . .	125
4.22	Clichés des poudres d'acier (A) avant essai et (B) après essai d'érosion pure. . . . .	127

4.23	Courbe de distribution de volume en fonction de la taille des particules (traits continus : poudres avant essai ; pointillés : poudres après 4 h d'essai).	128
4.24	Aspect de la surface de l'échantillon, caractérisé par profilométrie confocale interférométrique.	129
4.25	Surface et profondeur maximale de l'empreinte formée sur le Zr lors de l'essai d'érosion pure.	129
4.26	Clichés de la surface de l'échantillon après 4 h d'essai d'érosion pure.	130
4.27	Aspect de la surface d'un échantillon érodé selon trois mécanismes d'enlèvement de matière [63].	130
4.28	Volume perdu, déterminé par gravimétrie, en fonction du temps.	131
4.29	Perte de volume instantanée, $V'_{\text{perdu}}$ [ $\text{mm}^3$ ], en fonction du temps, $t$ [h], du zirconium lors de la réalisation de l'essai d'érosion pure.	132
4.30	Caractéristiques du comportement en érosion pure du Zr.	133
5.1	Organisation du chapitre 5.	136
5.2	Comparaison entre les images MEB des poudres d'acier 316L (A) avant et (B) après l'essai « de référence ».	137
5.3	Courbe de distribution en volume en fonction de la taille des particules (traits continus : résultats des poudres initiales ; en pointillé : essai de référence).	137
5.4	Comparaison entre les images MEB des poudres d'acier 316L après les essais (A) d'érosion pure et (B) de référence.	138
5.5	Courbe de distribution en volume en fonction de la taille des particules (traits continus : résultats des poudres initiales ; en pointillé : essai de référence).	139
5.6	Rapport de la quantité d'éléments majeurs déterminée par ICP/MS et la quantité initiale (avant essai) dans les particules - essai de référence et d'érosion pure.	139
5.7	Topographie de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique à la suite des périodes de l'essai de référence.	140
5.8	Comparaison entre la profondeur maximale et la surface des empreintes des échantillons des essais d'érosion pure (bleu) et de référence (rose).	141
5.9	Morphologie de la surface du Zr touchée par le jet après 4 h de l'essai de référence.	141
5.10	Volume perdu cumulé déterminé par gravimétrie en fonction du temps lors de l'essai en à 366 $\mu\text{m}$ .	142
5.11	Comparaison entre les pentes ( $V_{\text{perdu}}$ vs. $t$ ) des essais de référence et d'érosion pure.	143
5.12	Volume perdu instantané en fonction du temps - essai de référence.	143
5.13	Flux de matière perdue en fonction du temps : essai de référence (en rose) et d'érosion pure (en bleu).	144
5.14	Comparaison entre la quantité totale de zirconium dissous (ICP/MS) et perdu (gravimétrie) à l'issue des essais de référence et d'influence de la vitesse.	145
5.15	Bilan des informations sur l'influence de la taille des particules sur le comportement en corrosion-érosion du Zr.	147
5.16	Aspect des rayures réalisées à (A) 0,9, (B) 1,2 et (C) 1,5 V vs. ENH.	148
5.17	Densité de courant électrochimique mesurée durant les essais de chronoampérométrie avec rayure en AESEC, en fonction du temps à (A) 0,9, (B) 1,2 et (C) 1,5 V vs. ENH.	149
5.18	Densité de courant électrochimique mesurée durant les essais de chronoampérométrie avec rayure en AESEC, en fonction du temps à (A) 0,9, (B) 1,2 et (C) 1,5 V vs. ENH.	150
5.19	Aspect de la surface des échantillons post-essais de repassivation à (A) 0,9 et (B) 1,1 V vs. ENH.	151
5.20	Aspect de la surface des échantillons post-essais de repassivation à (A) 0,9 et (B) 1,1 V vs. ENH.	152

5.21 Aspect de la surface des échantillons post-essais de repassivation à (A) 0,9 et (B) 1,1 V vs. ENH. . . . .	153
5.22 Densité de courant d'oxydation en fonction du temps avant et après rayure à 0,9 V vs. ENH. . . . .	153
5.23 Densité de courant d'oxydation en fonction du temps avant et après rayure à 0,9 V vs. ENH. . . . .	154
5.24 Schéma illustrant la pénétration d'une particule de rayon expérimental $r_P$ dans un substrat quelconque. . . . .	155
6.1 Architecture du chapitre 6. . . . .	158
6.2 Images MEB des poudres d'acier 316L (essai « influence de la taille ») (A) avant essai et (B) après 4 h. . . . .	159
6.3 Courbe de distribution de volume en fonction de la taille des particules - essai « influence de la taille ». . . . .	159
6.4 Rapport de la quantité d'éléments majeurs déterminée par ICP/MS et la quantité initiale (avant essai) dans les particules - essai à 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	160
6.5 Topographie de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique à la suite des périodes de l'essai à 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	161
6.6 Comparaison entre la profondeur maximale et la surface des empreintes des échantillons des essais à 75 $\mu\text{m}$ (rose) et 366 $\mu\text{m}$ (violet). . . . .	162
6.7 Morphologie de la surface touchée par le jet enrichi avec des poudres à 366 $\mu\text{m}$ après 4 h d'essai. . . . .	162
6.8 Volume perdu cumulé déterminé par gravimétrie en fonction du temps lors de l'essai en à 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	163
6.9 Comparaison entre les pentes ( $V_{\text{perdu}}$ vs. $t$ ) des essais à 75 $\mu\text{m}$ et 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	163
6.10 Volume perdu instantané en fonction du temps déterminé lors de l'essai à 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	164
6.11 Volume perdu instantané en fonction du temps déterminé lors de l'essai à 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	164
6.12 Comparaison entre la quantité totale de zirconium dissous (déterminée par ICP/MS) et perdu (gravimétrie) à l'issue des essais à 75 $\mu\text{m}$ et 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	165
6.13 Perte de matière du Zr par impact en fonction du temps lors des essais à 366 (violet) et 75 $\mu\text{m}$ (rose). . . . .	167
6.14 Bilan des informations sur l'influence de la taille des particules sur le comportement en corrosion-érosion du Zr. . . . .	168
6.15 Images MEB des poudres d'acier 316L (A) avant et (B) après l'essai à 5,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	169
6.16 Courbe de distribution de volume en fonction de la taille des particules - essai « influence de la vitesse ». . . . .	169
6.17 Proportion dissoute des principaux éléments d'alliage des poudres: en bleu, résultats de l'essai à 5,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , en rose, de l'essai à 3,5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	170
6.18 Images de la topographie de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique. . . . .	171
6.19 Comparaison entre la profondeur maximale et la surface des empreintes des échantillons des essais à 75 $\mu\text{m}$ (rose) et 366 $\mu\text{m}$ (violet). . . . .	172
6.20 Images MEB de la surface de l'échantillon touchée par le jet lors de l'essai à 5,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	172
6.21 Volume perdu en fonction du temps lors de l'essai à 5,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	173
6.22 Comparaison entre les pentes des courbes $V_{\text{perdu}}$ vs. $t$ des essais à 3,5 et 5,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	173
6.23 Volume perdu instantané en fonction du temps déterminé lors de l'essai à 5,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	174
6.24 Flux de matière perdue par corrosion-érosion de l'essai d'influence de la vitesse (en bleu) et de référence (en rose) en fonction du temps. . . . .	174

6.25	Comparaison entre la quantité totale de zirconium dissous (ICP/MS) et perdu (gravimétrie) à l'issue des essais de référence et d'influence de la vitesse. . . . .	175
6.26	Perte de matière du Zr cumulée par impact en fonction du temps d'essai – essais de référence (en rose) et d'influence de la taille (en bleu). . . . .	175
6.27	Répartition entre les différents événements sur la perte de masse du zirconium - influence de la vitesse. . . . .	176
6.28	Perte de matière du Zr cumulée par impact en fonction du temps d'essai – essais de référence (en rose) et d'influence de la taille (en bleu). . . . .	177
6.29	Images MEB des poudres d'acier 316L (A) avant et (B) après l'essai à $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	178
6.30	Courbe de distribution de volume en fonction de la taille des particules – essai influence de la concentration de particules. . . . .	179
6.31	Proportion dissoute des principaux éléments d'alliage des poudres: en gris, résultats de l'essai à $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , en rose, de l'essai à $22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . . . . .	180
6.32	Images de la topographie de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique. . . . .	181
6.33	Comparaison entre la profondeur maximale et la surface des empreintes des échantillons des essais à $75 \mu\text{m}$ (rose) et $366 \mu\text{m}$ (violet). . . . .	182
6.34	Images MEB de la surface de l'échantillon touchée par le jet lors de l'essai à $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	182
6.35	Volume perdu en fonction du temps lors de l'essai à $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	183
6.36	Comparaison entre les pentes des courbes $V_{\text{perdu}}$ vs. $t$ des essais à $22,4$ et $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . . . . .	183
6.37	Volume perdu instantané en fonction du temps déterminé lors de l'essai à $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . . . . .	184
6.38	Flux de matière perdue par corrosion-érosion de l'essai d'influence de la concentration de particules (en gris) et de référence (en rose) en fonction du temps. . . . .	184
6.39	Comparaison entre la quantité totale de zirconium dissous (ICP/MS) et perdu (gravimétrie) à l'issue des essais de référence et d'influence de la concentration de particules. . . . .	185
6.40	Perte de matière du Zr par impact en fonction du temps à $22,4$ (rose) et (B) $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (gris). . . . .	185
6.41	Possible mécanisme du comportement du Zr lors de l'expérience conduite à $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . . . . .	187
6.42	Bilan des essais - influence de l'énergie cinétique d'impact. . . . .	188
6.43	Bilan des essais - influence de l'intervalle de temps séparant deux impacts sur la masse perdue par unité d'énergie cinétique d'impact. . . . .	189
A.1	Évolution de (A) $j_0^{\text{moy}}$ [ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ] et du rapport $\Delta j_0 / j_0^{\text{moy}}$ [adimensionnel], (B) $\beta_0^{\text{moy}}$ [ $\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}$ ] et du rapport $\Delta\beta_0 / \beta_0^{\text{moy}}$ [adimensionnel] et (C) $U_0^{\text{moy}}$ vs. ENH [V] et du rapport $\Delta U_0 / U_0^{\text{moy}}$ [adimensionnel] en fonction de l'épaisseur initiale de couche, $\delta_0$ [nm]. . . . .	211



# Liste des tableaux

1.1	Conditions de dissolution mises en place à l'usine de La Hague selon la nature et la provenance du combustible irradié [1]. . . . .	24
1.2	Principaux paramètres pris en compte lors de l'étude, réalisée au LECNA (2014-2016). . . . .	27
2.1	Expressions du diagramme de Pourbaix Zr-H <sub>2</sub> O décrivant la formation de la zirconite à partir du Zr [9]. . . . .	36
2.2	Classification du comportement en corrosion des matériaux métalliques selon les valeurs de $v_{\text{corr}}$ [31]. . . . .	37
2.3	Principales caractéristiques du zirconium passivé pouvant avoir une influence sur son comportement dans un milieu similaire au digesteur. . . . .	46
2.4	Résultats obtenus par LI et collaborateurs des essais de corrosion et abrasion pures et de corrosion-abrasion du Zr [76]. . . . .	51
2.5	Synthèse des informations traitées dans le chapitre 2 à propos de l'érosion des matériaux ductiles. . . . .	72
3.1	Composition chimique (en pourcentage massique) du Zr-702 utilisé dans ce travail, déterminée par ICP-AES. . . . .	81
3.2	Composition chimique (en pourcentage atomique) des poudres d'acier 316L utilisées dans ce travail (donnée par le fournisseur). . . . .	88
4.1	Valeurs de capacité, $C$ [F·cm <sup>-2</sup> ], déterminées par régression linéaire, à partir des $j_e$ enregistrées au cours des chronoampérométries (cf. Figure 4.15). . . . .	119
4.2	Valeurs recensées dans la littérature des paramètres $j_0$ , $\beta$ , $U_0$ et $\delta_0$ . . . . .	121
4.3	Valeurs optimisées des variables $j_0$ , $\beta$ , $U_0$ et $\delta_0$ de l'équation 4.2.7. . . . .	123
4.4	Conditions expérimentales adoptées lors de la réalisation de l'essai d'érosion pure. . . . .	126
4.5	Diamètre moyen et sphéricité des poudres avant et après essais d'érosion pure. . . . .	127
5.1	Conditions expérimentales utilisées – essai « de référence ». . . . .	136
5.2	Diamètre moyen et sphéricité des poudres avant et après l'essai de référence. . . . .	138
5.3	Diamètre moyen et sphéricité des poudres après les essais d'érosion pure et de référence. . . . .	138
6.1	Conditions expérimentales utilisées – essai « influence de la taille ». . . . .	158
6.2	Diamètre moyen et sphéricité des poudres avant et après l'essai à 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	160
6.3	Valeurs théoriques, par période, du flux de particules impactant l'échantillon et d'énergie cinétique d'impact particulaire. . . . .	165
6.4	Puissance surfacique d'impact, $E_{k,i}^{\text{tot}}$ , par période, à 75 et 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	166
6.5	Conditions expérimentales utilisées – essai « influence de la taille ». . . . .	168
6.6	Diamètre moyen et sphéricité des poudres avant et après l'essai à 366 $\mu\text{m}$ . . . . .	169

---

6.7	Valeurs, par période, du flux de particules impactant l'échantillon et d'énergie cinétique d'impact particulaire des essais à 3,5 et 5,1 m·s <sup>-1</sup> . . . . .	176
6.8	Conditions expérimentales utilisées – essai « influence de la concentration des particules ». . . . .	178
6.9	Diamètre moyen et sphéricité des poudres avant et après l'essai à 89,4 g·L <sup>-1</sup> . . . . .	179
6.10	Valeurs, par période, du flux de particules impactant l'échantillon et d'énergie cinétique d'impact particulaire des essais à 22,4 et 89,4 g·L <sup>-1</sup> . . . . .	181



# Nomenclature

*N.B.* : eu égard au nombre important de variables utilisées (et également de la diversité des domaines balayés), certains symboles peuvent avoir plusieurs significations différentes. Le contexte permettant d'explicitier leur sens, nous avons opté pour conserver, dans ce manuscrit, les notations consacrées par l'usage.

## Constantes physiques

- $\mathfrak{F}$  Constante de Faraday [96 485 C·mol<sup>-1</sup>]  
 $R$  Constante universelle des gaz parfaits [8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]

## Lettres grecques

- $\alpha$  Angle d'impact [°]  
 $\beta$  Coefficient de force de champ [cm·V<sup>-1</sup>]  
 $\delta$  Épaisseur équivalente [nm]  
 $\mu$  Viscosité dynamique [Pa·s]  
 $\nu_M$  Flux de dissolution de l'espèce  $M$  [μg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>]  
 $\rho$  Masse volumique [kg·m<sup>-3</sup>]  
 $\phi$  Fraction volumique de particules [adimensionnel]

## Autres symboles

- $A_{th,e}$  Aire théorique de l'empreinte (cratère) formée par un impact particulaire [m<sup>2</sup>]  
 $C$  Capacité [F·cm<sup>-2</sup>]  
 $C_{3\sigma,M}$  Limite de détection de l'espèce  $M$  [μg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>]  
 $C_P$  Concentration de particules [g·L<sup>-1</sup>]  
 $d_P$  Diamètre d'une particule [μm]  
 $E$  Potentiel vs. ENH [V]  
 $E_{k,P}$  Énergie cinétique d'un seul impact particulaire [J]  
 $H_s$  Dureté de la cible [Pa]  
 $i$  Intensité de courant [A]

---

$j$	Densité de courant [ $A \cdot cm^{-2}$ ]
$j_0$	Facteur pré-exponentiel [ $A \cdot cm^{-2}$ ]
$j_e$	Densité de courant électrochimique [ $A \cdot cm^{-2}$ ]
$j_M$	Densité de courant de l'espèce $M$ (élémentaire) [ $A \cdot cm^{-2}$ ]
$J_P$	Flux de particules [ $m^{-1} \cdot s^{-1}$ ]
$K_{CO}$	Flux de perte de matière par corrosion pure [ $mg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]
$K_{EO}$	Flux de perte de matière par érosion pure [ $mg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]
$\Delta K_C$	Flux de perte de matière due à l'influence de l'érosion sur la corrosion [ $mg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]
$\Delta K_E$	Flux de perte de matière due à l'influence de la corrosion sur l'érosion [ $mg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]
$\Delta K_{EC}$	Flux de perte de matière par effet synergique (global) [ $mg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]
$m$	Masse [kg]
$M_M$	Masse molaire [ $g \cdot mol^{-1}$ ]
$Pr$	Profondeur [ $\mu m$ ]
$q_V$	Débit volumique [ $m^3 \cdot s^{-1}$ ]
$S$	Aire de la surface [ $m^2$ ]
$S_f$	Facteur de forme [adimensionnel]
$t$	Temps [s]
$t_{Rep}$	Temps de repassivation [s]
$\Delta t_i$	Intervalle de temps séparant deux impacts particulières [s]
$T$	Température [ $^{\circ}C$ ]
$U_0$	Potentiel de bande plate vs. ENH [V]
$v_J$	Vitesse du jet [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$V$	Volume [ $mm^3$ ]



# Chapitre 1

## Contexte industriel & problématique

Au lac de Wallenstadt.

*De l'horizon montait vers lui, fondu dans la brume des terrains bas, quelque chose d'innomé, de primordial, d'exaltant.*

*Pour la première fois de sa vie, [il] se sentit prêt à répondre à tout appel venu de l'inconnu. Il attendait, la tête levée vers les étoiles, retenant son souffle.*

(Paul MORAND, *Le Flagellant de Séville*. Gallimard, 2012, p. 47.)

*Le travail présenté dans ces pages s'inscrit dans le cadre d'une meilleure compréhension du vieillissement des matériaux de fabrication des équipements utilisés lors du multi-recyclage du plutonium issu des combustibles nucléaires mixtes irradiés. Il est connu, en effet, que, en raison des caractéristiques chimiques de la phase liquide et des propriétés structurales du combustible irradié, sa mise en solution dans l'acide nitrique concentré – dans des conditions représentatives de celles de l'usine de La Hague – peut aboutir à des taux d'indissous élevés qui peuvent avoir un impact négatif sur la suite du procédé.*

*Pour cette raison, et afin d'accroître la capacité de traitement de l'usine, de nouvelles étapes sont envisagées au niveau des opérations dites « de tête », dans le but de favoriser la dissolution des espèces riches en plutonium. Cette perspective nécessite de revoir le choix des matériaux de ces nouveaux équipements. C'est en particulier le cas du digesteur, équipement prévu pour la réalisation d'une étape complémentaire de dissolution, dans lequel un risque de corrosion-érosion est possible, à cause de la nature chimique du milieu et des conditions hydrodynamiques mises en œuvre (écoulement diphasique, voire triphasique, à forts gradients de vitesse).*

### Sommaire

---

1.1	Introduction . . . . .	23
1.2	Caractéristiques du procédé PUREX . . . . .	23
1.3	Construction de l'atelier TCP . . . . .	24
1.4	Programme R&D conduit au LECNA (2014-2016) . . . . .	25
1.5	Objectifs de la thèse . . . . .	27
1.6	Organisation du manuscrit . . . . .	28

---

## 1.1 Introduction

Mis au point à partir de 1945, le procédé PUREX (acronyme de *Plutonium Uranium Refining by EXtraction*) est, à ce jour, le seul qui a été exploité industriellement en France pour le traitement, le recyclage et le conditionnement du combustible nucléaire irradié. Son but vise l'économie et le recyclage de matière première nucléaire par la récupération, à des fins de réutilisation ultérieure, du plutonium et de l'uranium, présents dans les combustibles irradiés. Parallèlement, le conditionnement des différents déchets sous une forme compacte est réalisé, en cherchant à minimiser, autant que faire se peut, l'impact sur l'environnement [1].

## 1.2 Caractéristiques du procédé PUREX

Les principales étapes du procédé peuvent être regroupées en quatre catégories :

- Les opérations de tête qui permettent d'aboutir à une solution nitrique contenant la quasi-totalité de l'uranium résiduel et du plutonium, ainsi que des actinides mineurs présents dans le combustible irradié et la majeure partie des produits de fission ;
- Les opérations de cœur qui, à l'aide de cycles d'extraction liquide-liquide sélectives, conduisent à la récupération d'un flux d'uranium (sous forme de nitrate d'uranyle,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) et d'un flux de plutonium (sous forme de nitrate de Pu(IV) [2]), purifiés et distincts [3] ;
- Les opérations de conversion, limitées à la conversion du nitrate de plutonium (en solution) en oxyde de plutonium (sous forme solide) ;
- Des opérations annexes de traitement des différents effluents et déchets produits au cours des opérations précédentes, à partir notamment de la vitrification des produits de fission non valorisables, du recyclage du solvant et de l'acide nitrique et du compactage des déchets de structure [1].

La partie qui nous intéresse dans ce travail concerne la dissolution du combustible nucléaire irradié, étape propre aux opérations « de tête ». Après le cisailage permettant la séparation mécanique des constituants du combustible de la gaine métallique du crayon, leur mise en solution s'opère en milieu nitrique concentré et à chaud, en mode continu. L'oxyde d'uranium,  $\text{UO}_2$ , se dissout rapidement dans le  $\text{HNO}_3$ , selon les conditions indiquées dans la Table 1.1, en conduisant à la formation de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  et à un dégagement gazeux d'oxydes d'azote.

Le  $\text{PuO}_2$  est, par contre, très difficile à dissoudre en milieu nitrique seul. Même en présence d'un agent complexant, supposé favoriser la dissolution, sa cinétique de dissolution est tellement faible qu'elle a longtemps été considérée comme nulle [4]. Les solutions solides de Pu et U peuvent se dissoudre dans l'acide nitrique, mais avec une cinétique bien plus lente que celle de  $\text{UO}_2$  exempt de Pu. Par ailleurs, il est connu que la quantité de Pu pouvant être mise en solution est très dépendante, en plus de la teneur initiale en plutonium, des conditions d'irradiation et du mode de fabrication de l'oxyde [4]. Certaines voies de synthèse et conditions d'irradiation peuvent produire, lors de l'irradiation, des îlots où la teneur locale en Pu est supérieure au restant de la pastille combustible, rendant la dissolution encore plus difficile.

Des conditions chimiques de dissolution plus sévères ont donc été envisagées pour les MOx, notamment pour promouvoir la dissolution de  $\text{PuO}_2$  [5]. A l'heure actuelle, trois protocoles ont démontré être utilisables en milieu nitrique [6] :

**TABLE 1.1.** Conditions de dissolution mises en place à l'usine de La Hague selon la nature et la provenance du combustible irradié [1].  $t_d$  et  $[U]_f$  indiquent, respectivement, le temps de dissolution et la concentration finale d'uranium dans la solution de  $HNO_3$ . Le Pu non dissous est présent essentiellement dans les « fines de dissolution », c'est-à-dire sous forme de particules solides de faible granulométrie en suspension dans le jus de dissolution du combustible irradié.  $UO_x$  : oxyde d'uranium ;  $MO_x$  : oxydes mixtes ; LWR : réacteur à eau légère ; RNR : réacteur à neutrons rapides.

Combustible	T [°C]	[ $HNO_3$ ] [ $mol \cdot L^{-1}$ ]	$t_d$ [h]	[U] $_f$ [ $g \cdot L^{-1}$ ]	Pertes de Pu
$UO_x$	> 90	3-4	> 2	200-250	Très faible
$MO_x$ -LWR	> 90	4-5	4-6	200	$\leq 0,1\%$
$MO_x$ -RNR	Ebullition	> 5	> 6	150-200	$\geq 0,1\%$

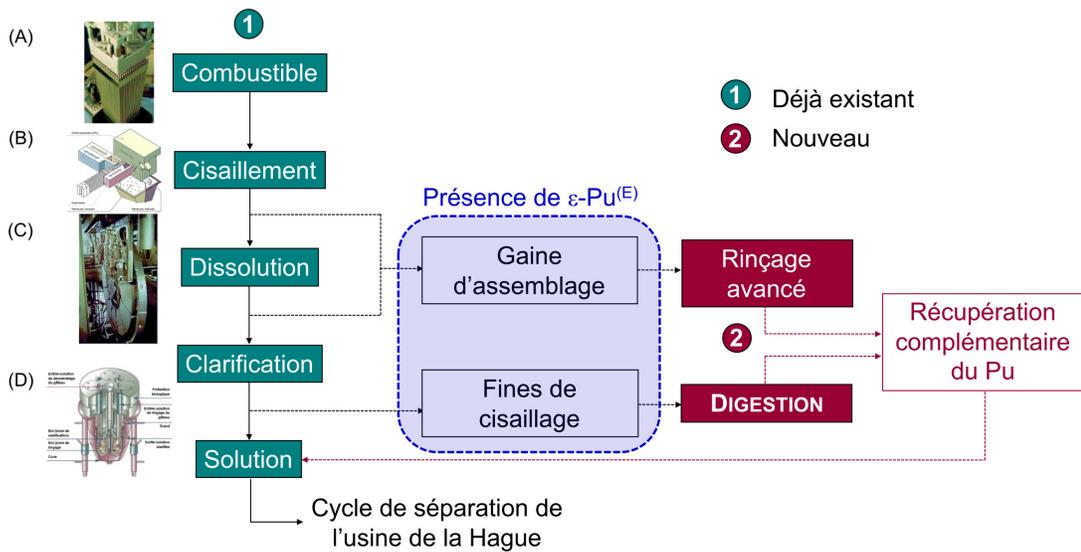
- L'ajout de solutions nitro-fluorhydriques, à leur température d'ébullition ; industriellement, cette alternative n'est pas envisageable du fait de la nature très corrosive de ce milieu ;
- L'utilisation de solutions réductrices avec ajout de chrome Cr(II), ce qui, en milieu nitrique, ne peut pas être fait à cause du caractère très réducteur de cet ion ;
- L'emploi d'oxydants puissants, avec un agent de transfert d'électrons rapide et réversible à un potentiel d'oxydation suffisamment élevé par rapport à celui du couple Pu(VI)/Pu (IV) (1,095 V vs. ENH) et pouvant être électro-régénérés en milieu nitrique. Les couples redox suivants sont visés : Ce(IV)/Ce(III) (1,715 V vs. ENH), Co(III)/Co(II) (1,808 V vs. ENH) et le Ag(II)/Ag(I) (1,98 V vs. ENH) [7–9].

C'est cette dernière option qui, en raison de sa faisabilité industrielle, a été choisie pour le traitement des indissous.

### 1.3 Construction de l'atelier TCP

Dans le but d'améliorer les performances du procédé de traitement-recyclage du Pu et d'augmenter non seulement la capacité de traitement mais également la sûreté des installations, l'une des voies entrevues par ORANO consiste à construire une nouvelle tête d'usine sur le site de La Hague. Elle intégrera un atelier consacré au traitement des combustibles dits « particuliers » (TCP), mettant en œuvre des opérations complémentaires à celles déjà utilisées, comme reporté sur la Figure 1.1.

Les étapes complémentaires prévues sont le rinçage avancé des coques et la digestion des indissous. Fondée sur le principe de dissolution oxydante, la digestion consiste à dissoudre les particules résiduelles issues de la dissolution primaire dans  $HNO_3$  4  $mol \cdot L^{-1}$ , à température ambiante, en présence d'ions très oxydants (par exemple Ce(IV) ou Ag(II) qui conduisent à l'oxydation de Pu(IV) en Pu(VI)) et sous agitation, grâce à la circulation de la suspension, prélevée en haut de réacteur et réinjectée en pied de digesteur par le biais d'une boucle de recirculation externe [10]. Ce procédé est actuellement en cours d'optimisation à l'échelle du laboratoire, pour une large gamme de tailles de particules et sur une grande variété de résidus plutonifères ( $PuO_2$ , (U, Pu) $O_2$ ,  $Pu_{(s)}$ , ...), avec une concentration plus ou moins importante de Pu. Le retour d'expérience montre que ce double traitement « dissolution/digestion » permet un rendement, en termes de récupération de Pu, proche



**FIGURE 1.1.** Séquence des étapes présentes dans le traitement recyclage du combustible nucléaire usé. En vert sont indiquées celles déjà présentes ; en pourpre, celles envisagées lors de la construction de l'atelier consacré au traitement des combustibles particuliers [5]. En (A) : image d'un assemblage combustible utilisé typiquement dans un REP (réacteur à eau pressurisée) ; (B) : schéma de la cisaille utilisée par ORANO pour le désassemblage mécanique du combustible ; (C) : photo d'un dissolvant rotatif à roue des usines UP3 et UP2-800 de La Hague, dans lequel l'étape de dissolution primaire est effectuée ; (D) : schéma d'une décanteuse centrifuge pendulaire, utilisée pour la clarification [1].

de 100%, avec un temps de réaction assez court (température ambiante, concentration initiale de Pu  $\approx 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), contre approximativement 55% pour le MOx avec une teneur de Pu d'environ 50% dans  $\text{HNO}_3$   $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à l'ébullition pendant 10 h [1, 5].

Parallèlement à la recherche d'optimisation des conditions de digestion oxydante, des études dédiées à la tenue du Zr, en tant que matériau de structure pour la fabrication du digesteur, ont été conduites au CEA de Saclay. Ce matériau est classiquement utilisé pour la construction des équipements exposés aux conditions corrosives les plus pénalisantes pouvant être rencontrées sur l'usine de La Hague, tels que le dissolvant ou les évaporateurs-concentrateurs d'acide nitrique [11–13] et a semblé être un excellent candidat pour cette finalité. Une campagne d'essais reproduisant les conditions représentatives de fonctionnement du digesteur a été conduite au LECNA, sur la base des scénarios identifiés par ORANO comme présentant un risque potentiel de corrosion-érosion, particulièrement au fond de l'équipement dans la zone en contact avec l'arrivée de la suspension.

## 1.4 Programme R&D conduit au LECNA (2014-2016)

Afin d'apporter des éléments quantifiant le processus de corrosion-érosion et à soulever les points de vigilance à prendre en compte lors du dimensionnement de l'équipement ou de sa mise en fonctionnement, un programme de Recherche et Développement intégrant une série d'essais en soutien à la qualification du zirconium comme matériau de construction du digesteur a été conduit entre 2014 et 2016 au LECNA.

L'étude bibliographique réalisée à l'époque a mis en évidence que la réponse d'un matériau à une



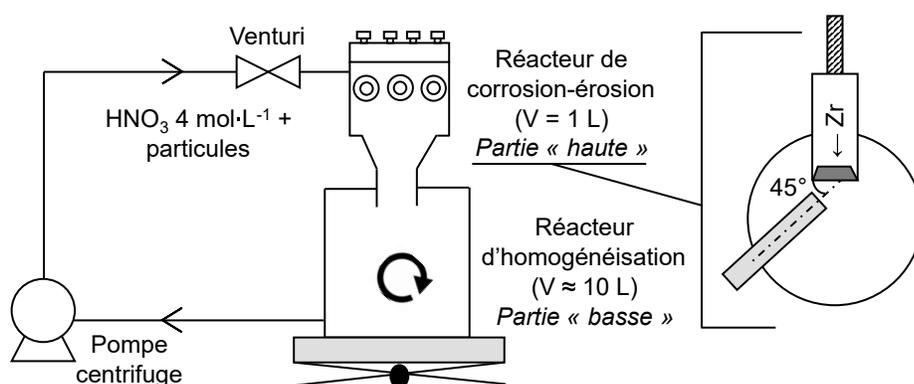
**FIGURE 1.2.** *Prototype original du digesteur exploité dans le Hall de Recherche de Beaumont-Hague par ORANO. Le programme d'essais réalisé au CEA s'est largement inspiré des caractéristiques de cette configuration pour mettre en place au laboratoire les expériences de corrosion-érosion.*

sollicitation tribologique et chimique est très spécifique à la configuration considérée. Cela a conduit aux deux actions suivantes : tout d'abord, la restriction volontaire de cette étude préliminaire à un nombre limité de configurations, et, ensuite, à la conception d'un dispositif expérimental, appelée DECAN (**D**ispositif pour l'étude de l'**E**rosion-**C**orrosion dans l'**A**cide **N**itrique, Figure 1.3), permettant de reproduire les conditions hydrodynamiques d'alimentation attendues en pied de digesteur, ainsi que l'angle et la vitesse d'impact des particules contre la paroi de l'équipement.

Lors des essais, des poudres d'acier inoxydable ont été utilisées pour simuler les fines de cisailage (particules provenant principalement de la découpe de la gaine d'assemblage) et des poudres de dioxyde d'hafnium,  $\text{HfO}_2$ , pour simuler les indissous de  $\text{PuO}_2$ . Le choix de  $\text{HfO}_2$  a été fait en considérant à la fois sa résistance à la dissolution en milieu nitrique et sa similitude avec les caractéristiques physiques de  $\text{PuO}_2$ , surtout en termes de densité (afin de reproduire au mieux les conditions de transport en solution et leur projection contre la paroi) et de dureté (reproduction des dommages provoqués par érosion).

Ce dispositif comprend, en partie haute, un réacteur de corrosion-érosion, dans lequel l'échantillon est placé face à la sortie de la buse d'alimentation, avec une inclinaison de  $45^\circ$  et, en partie basse, un réacteur d'homogénéisation, équipé d'un agitateur magnétique, afin d'éviter la sédimentation des particules en cours d'essai. Une pompe centrifuge assure la recirculation de la suspension. Les conditions de références adoptées à l'époque sont présentées dans la Table 1.2.

D'après les résultats des essais, la perte de matière cumulée du zirconium en fonction du temps suit une tendance linéaire, avec des valeurs de vitesse de perte d'épaisseur (sur la zone touchée par le jet érosif oxydant) variant d'un facteur 1 à 5 selon les conditions d'essai. Toutefois, l'identification des mécanismes régissant les processus de perte de matière n'a pas pu être établie, compte tenu du caractère multiphysique du phénomène et du nombre important de paramètres impliqués (propriétés physiques, mécaniques et hydrodynamiques des particules, nature du substrat, composition chimique du fluide, etc.). Il a également été montré, grâce à l'analyse de la littérature, que le couplage entre érosion et corrosion ne résulte pas d'un simple cumul des deux processus, mais d'une réelle synergie entre eux. Enfin, le comportement du Zr n'a été étudié que dans un nombre limité de conditions,



**FIGURE 1.3.** Schéma simplifié de DECAN (dans la configuration utilisée entre 2014 et 2016). À droite, détail de la position de l'échantillon par rapport à la buse d'alimentation dans le réacteur de corrosion-érosion. Le sens de l'écoulement est indiqué par les flèches sur les lignes droites représentant la tuyauterie.

**TABLE 1.2.** Principaux paramètres expérimentaux utilisés pour l'étude, réalisée au LECNA (2014-2016), du comportement du Zr en corrosion-érosion (diamètre de la buse d'alimentation = 6,4 mm).

<b>Solution</b>	$\text{HNO}_3$ 4 mol·L <sup>-1</sup>
<b>Température</b>	20 °C – 40°C
<b>Concentration en poudres</b>	304L (diamètre moyen : 325 μm) = 10 g·L <sup>-1</sup> HfO <sub>2</sub> (diamètre moyen : 60 μm) = 60 g·L <sup>-1</sup>
<b>Vitesse de la suspension</b>	2,1 m·s <sup>-1</sup> / 4,1 m·s <sup>-1</sup>
<b>Distance buse-échantillon</b>	6 cm / 1 cm

ce qui ne permet pas de quantifier la vitesse de corrosion-érosion en tout point du digesteur et dans tout le domaine de fonctionnement envisagé.

## 1.5 Objectifs de la thèse

Cette thèse a un double objectif : d'une part, étendre l'étude déjà réalisée et, d'autre part (et surtout), approfondir la compréhension des mécanismes de corrosion-érosion du zirconium sous l'effet de l'écoulement d'un fluide oxydant contenant des particules en suspension. La complexité de ce système réside dans le couplage et/ou l'enchaînement de processus électrochimiques, mécaniques et hydrodynamiques, dont les contributions respectives à la perte de masse de l'échantillon sont difficilement identifiables, quantifiables et donc prédictibles.

Dans ce contexte, une démarche spécifique a été proposée, reposant sur deux piliers :

- La mise au point de différents outils expérimentaux et méthodes de caractérisation permettant l'étude des phénomènes élémentaires impliqués dans le processus de corrosion-érosion et de leur couplage ;
- Une étude expérimentale de sensibilité, dans une gamme plus ample que celle entreprise entre

2014 et 2016, associée à une étude bibliographique ciblée, et qui doit permettre l'identification des paramètres régissant la perte de masse par corrosion-érosion, au même titre que sa description phénoménologique.

## 1.6 Organisation du manuscrit

Pour mener à bien ce travail, nous avons adopté une démarche consistant à décomposer l'étude globale, afin de mieux comprendre les aspects « corrosion », « érosion » et « hydrodynamique », puis leur couplage dans des conditions se rapprochant autant que possible de celles du fonctionnement du digesteur, selon le schéma de la Figure 1.4.

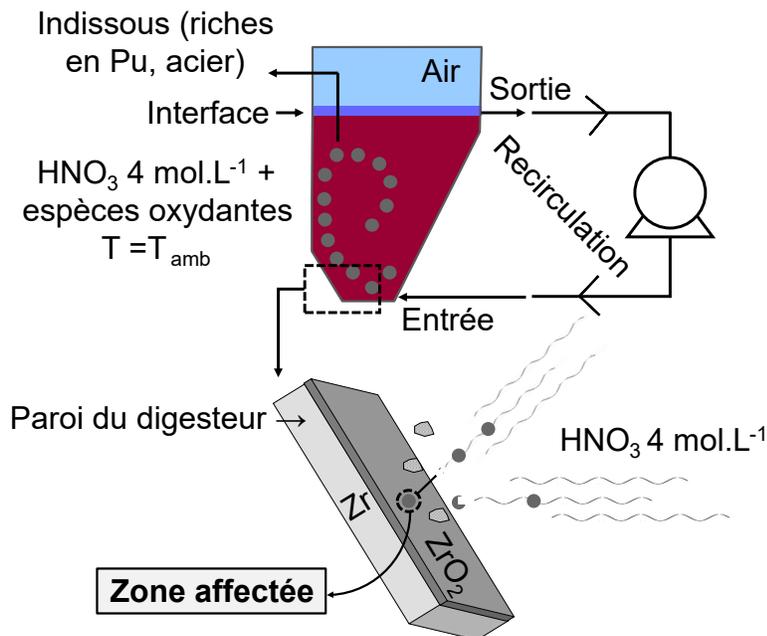


FIGURE 1.4. Schéma simplifié du principe de fonctionnement du digesteur et détail de la zone d'intérêt reproduite lors des essais conduits sur le dispositif DECAN.

L'exposé de ce travail, ainsi défini dans ses grandes lignes, est divisé en six parties, présentées ci-après :

- Le chapitre 2 présente un état de l'art dédié à la description du phénomène de corrosion-érosion, ainsi que la méthodologie conduisant à estimer la contribution des différentes variables pouvant intervenir dans le bilan global de quantité de matière perdue selon ce processus ;
- Le troisième chapitre est structuré autour de la stratégie scientifique, la présentation des méthodes expérimentales et l'étude hydrodynamique ;
- Dans le chapitre 4 est présentée la quantification des variables additives, à savoir les termes de corrosion et d'érosion « pures » (*i.e.*, la part attribuable à chacun de ces événements l'un en absence de l'autre) ;
- Le chapitre 5 est consacré à l'étude du terme de synergie, à partir des résultats de l'étude réalisée sur le dispositif DECAN dans les conditions de référence de la digestion, complétées

par l'estimation de la quantité de Zr dissous et du temps moyen de repassivation du zirconium à la suite d'un endommagement localisé de surface ;

- L'influence de la taille, de la vitesse et de la concentration des particules sur la tenue du zirconium en corrosion-érosion fera l'objet du sixième chapitre. Ces résultats seront comparés à ceux de la condition de référence et permettront de compléter la description du comportement du matériau ;
- Le dernier chapitre présente les conclusions de cette étude et les enseignements apportés au procédé industriel, ainsi que les perspectives scientifiques de la thèse.



## Chapitre 2

# Définition du phénomène de corrosion-érosion

Vallée d'Obermann.

*A l'heure où tout en moi était un « non » à l'époque, j'avais trouvé le moyen de me dire « oui » à moi-même.*  
Stefan ZWEIG, *Le monde d'hier*. Gallimard, 2013, p. 295.

*La dégradation des matériaux métalliques soumis à la corrosion-érosion est la conséquence de deux processus distincts. Il s'agit, d'une part, d'un endommagement purement mécanique du matériau, dû à l'impact des particules, et, d'autre part, de sa dissolution dans le milieu. On observe, de surcroît, la possible participation d'un terme hybride, relatif au couplage entre ces deux événements de natures différentes. Les équipements exposés à la corrosion-érosion dans l'industrie sont nombreux et variés (cuves, agitateurs, pompes, canalisations) et le manque d'information en permettant une description fine et détaillée se justifie facilement par sa complexité, relative au grand nombre de paramètres d'endommagement qui peuvent être identifiées dans ces systèmes. Cela conduit à une difficulté supplémentaire lors du choix des matériaux devant être utilisés dans ces conditions, ainsi que dans l'estimation de leur durée de vie.*

*Dans ce deuxième chapitre, nous proposons une synthèse bibliographique des études en lien avec la tribocorrosion de façon à décrire les processus intégrant le phénomène de corrosion-érosion d'un matériau ductile et passivable. Elle permettra d'évoquer et d'expliquer les possibles origines des événements physiques pris en compte dans l'approche que nous utilisons dans ce travail : la corrosion « pure », l'érosion « pure » et leur synergie.*

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>32</b>
<b>2.2</b>	<b>Terminologie</b>	<b>32</b>
<b>2.3</b>	<b>Perte de matière par corrosion</b>	<b>35</b>
<b>2.4</b>	<b>Perte de matière d'un matériau ductile par érosion-corrosion</b>	<b>47</b>
<b>2.5</b>	<b>Modélisation du flux de matière perdue en corrosion-érosion</b>	<b>73</b>

---

## 2.1 Introduction

Dans la mesure où elle impacte la durée vie utile des équipements, la corrosion-érosion des matériaux métalliques est un phénomène de corrosion localisée qui représente un enjeu majeur, tant du point de vue de la sûreté des installations industrielles qu'économique. Le nombre de publications dédiées à cette thématique, fruit des efforts conséquents de Recherche et Développement entrepris depuis plus de 20 ans, témoigne de l'intérêt que la communauté scientifique accorde à la corrosion-érosion, comme illustré ci-dessous.

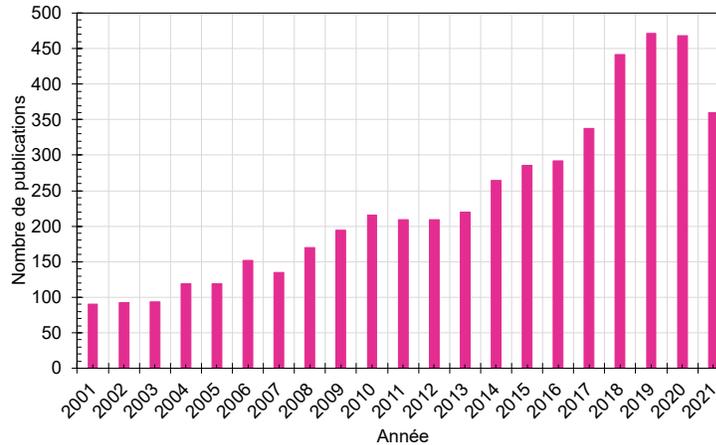


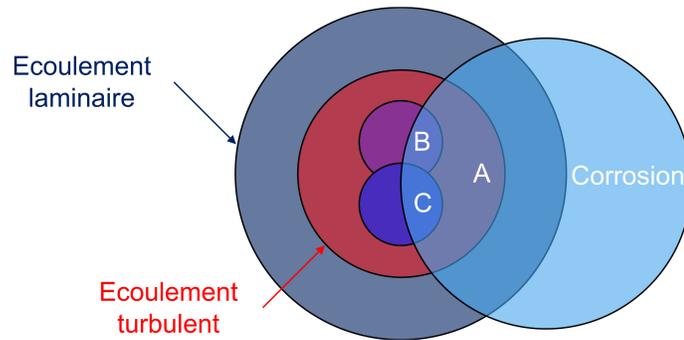
FIGURE 2.1. Évolution du nombre de publications consacrées à la corrosion-érosion depuis les vingt dernières années, d'après les informations disponibles sur *Wef of Science* (dernière mise à jour : novembre 2021).

La raison à l'origine de l'intérêt porté pour ce sujet est en lien étroit avec les coûts et risques que cette forme de dégradation peut représenter pour différents composants industriels, tels que les canalisations, les échangeurs de chaleur, les pompes et les condenseurs, qui peuvent, dans certaines conditions, se détériorer très rapidement [14]. La nature et l'amplitude des interactions qui pilotent la cinétique d'endommagement dépendent naturellement des propriétés du matériau, mais aussi des conditions chimiques, hydrodynamiques et mécaniques auxquelles ils sont exposés. Le domaine scientifique qui s'intéresse à la compréhension des phénomènes conduisant à l'endommagement d'un matériau sous action conjointe de la corrosion et d'un évènement de nature mécanique est la *tribocorrosion*.

## 2.2 Terminologie

Dans l'industrie, il est fréquent que les équipements utilisés soient en contact avec un fluide agressif (oxydant) en mouvement, pouvant contenir, éventuellement, une ou plusieurs phases sous forme dispersée (particules solides<sup>i</sup>, bulles). En plus des dégradations induites par la corrosion, en vertu de l'agressivité chimique du milieu, des dommages liés à la fois à la vitesse de circulation du fluide et aux interactions surface-phase dispersée peuvent se dérouler de façon concomitante, comme illustré sur la Figure 2.2.

i. Tout au long de ce travail, et sauf mention contraire, on considérera que les particules présentent une dispersion en taille suffisamment faible pour être considérées comme monodisperses.



**FIGURE 2.2.** Diagramme de Venn illustrant les zones d'interaction entre différentes formes de dégradation des matériaux en fonction des régimes d'écoulement : en (A) corrosion accélérée par l'écoulement, en (B) corrosion-cavitation et en (C) corrosion-érosion [15].

Dans le premier cas (A), connu sous le nom de *corrosion accélérée par l'écoulement*, la vitesse de déplacement du liquide est suffisante pour que l'adhérence et, *a fortiori*, l'intégrité du film passif, soient perturbées et que le transport d'espèces vers et depuis la surface métallique conduise à une intensification des réactions d'oxydo-réduction [16, 17]. L'écoulement turbulent du fluide est à l'origine de cette forme de dégradation.

Dans le second cas (B), on distingue les phénomènes où la phase dispersée est constituée de bulles et/ou gouttelettes (*corrosion-cavitation*) ou de particules solides (*corrosion-abrasion* et *corrosion-érosion*) [18]. La corrosion-cavitation correspond à la formation et la disparition (*collapse*) de cavités (gazeuses) dans un écoulement liquide, à cause des variations de pression créées au sein de l'écoulement par des fluctuations de vitesse (donc de pression) du fluide [19].

La corrosion-abrasion est caractérisée par le glissement et/ou le roulement des particules contre la surface du matériau, sous l'action soit d'une seconde surface solide (ou d'une seconde phase, par exemple liquide) en mouvement, soit par un lit de particules glissant [20].

Quant à la corrosion-érosion, très souvent confondue avec la corrosion-abrasion ou encore avec la corrosion accélérée par l'écoulement, elle est le résultat de l'impact d'une surface par des particules (appelées abrasives ou érodantes) animées d'une vitesse non nulle dans un environnement corrosif. D'un point de vue physique, la perte de matière attribuable à l'érosion se traduit sous la forme d'un endommagement lié à l'usure du matériau. Cet endommagement constitue un ensemble complexe de processus, caractérisés par l'émission de débris de matière, s'accompagnant de modifications des propriétés physico-chimiques et mécaniques de la surface impactée.

Dans le cas de cette dernière forme de dégradation, dont il sera uniquement question dans ce qui suit, quatre processus peuvent être à l'origine de son apparition :

- Les échanges de quantité de mouvement au sein de l'écoulement multiphasique (entre la phase dispersée et le fluide) et qui déterminent la vitesse relative de la particule ;
- L'érosion (ou l'usure érosive) du matériau par collision des particules contre sa surface ;
- La corrosion, due à l'interaction chimique entre la surface impactée et le milieu avec lequel elle est en contact ;
- L'accélération de la perte de matière du substrat en raison d'un possible couplage entre les deux derniers événements.

La sélection d'un matériau résistant à ce type de sollicitation est, a priori, difficile. La question se pose lors du choix entre un matériau à forte résistance à l'érosion ou à bonne tenue en corrosion, dans la mesure où les deux qualités sont généralement peu conciliables [21]. Une façon d'éluder cette difficulté consiste à optimiser la résistance du substrat vis-à-vis des dégâts provoqués par la combinaison des processus de détérioration, à travers, par exemple, l'application d'un revêtement aux caractéristiques mécano-chimiques renforcées.

Lors des premières tentatives de compréhension du mécanisme d'enlèvement de matière (au cours du temps) d'un matériau soumis à une sollicitation érosive, la quantité de matière perdue a été principalement corrélée à la vitesse de la particule et à son angle d'attaque (angle entre la surface du matériau et la trajectoire de la particule incidente). Aujourd'hui, il est admis que la nature du mécanisme, ainsi que la cinétique gouvernant la perte de masse d'un matériau par corrosion-érosion, dépendent très fortement des conditions de réalisation des essais. Ce constat explique le très grand nombre de modèles proposés dans la littérature pour exprimer la perte de masse du substrat en fonction des paramètres expérimentaux. Une seconde conséquence en est le besoin de concevoir un dispositif expérimental et de réaliser une étude paramétrique appropriée, afin de pouvoir relier, de façon plus générique, les paramètres opératoires d'intérêt aux performances du matériau étudié.

Comme évoqué au début de ce chapitre, l'une des raisons expliquant la complexité du processus de corrosion-érosion est en lien avec l'existence d'un possible couplage entre les processus chimique et mécanique. En effet, il a été reconnu que la perte réelle de matière dans un environnement corrosif et érosif est plus élevée que la somme des pertes assignées à la corrosion et à l'érosion « pures » [22]. Cette perte de masse « supplémentaire » ajoute un degré de complexité non négligeable à la compréhension et à la prédiction de la cinétique de dégradation globale de la cible métallique, étant donné le grand nombre de paramètres pouvant être impliqués. Faisant l'hypothèse que l'érosion et la corrosion sont associées à un processus de perte de masse spécifique selon deux mécanismes indépendants qui leur sont propres, la compréhension simultanée des dommages provoqués par corrosion-érosion ne peut être réellement appréhendée qu'à partir du moment où la contribution de chacun de ces événements est connue [23, 24].

L'étude bibliographique proposée dans ce chapitre recense les informations disponibles dans la littérature consacrée aux différents domaines qui constituent le périmètre scientifique de la thèse. Les critères de sélection des travaux mentionnés se sont très largement appuyés sur les caractéristiques connues de la digestion, comme schématisé sur l'image de la Figure 2.3.

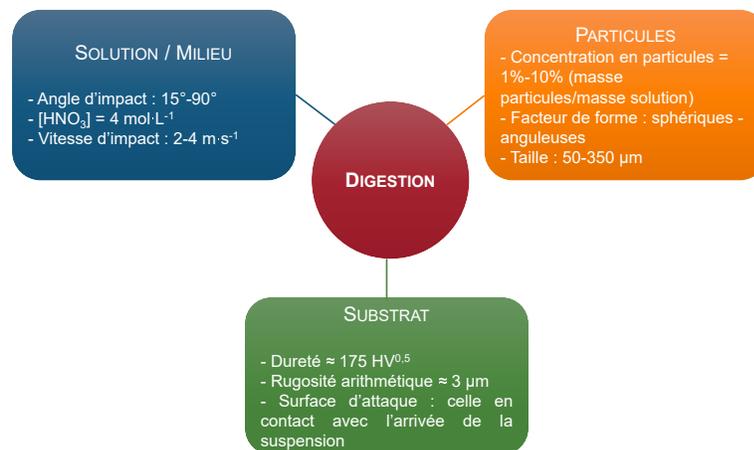


FIGURE 2.3. Schéma présentant quelques caractéristiques du procédé de digestion utilisées comme repères lors de la préparation de la synthèse bibliographique.

Des études réalisées dans des conditions bien différentes de celles indiquées dans cette Figure ont également été utilisées. Ce choix se justifie par la pertinence de leurs résultats vis-à-vis des considérations que nous souhaitons faire émerger.

La première partie de ce chapitre comportera un bilan bibliographique consacré au comportement du zirconium en corrosion pure dans  $\text{HNO}_3$ , avec, au préalable, la présentation de quelques notions fondamentales de la corrosion en milieu aqueux. Elle se veut synthétique car, comme mentionné par COX [25], le nombre de publications sur ce sujet est tellement important qu'une synthèse bibliographique ne peut être véritablement exhaustive.

## 2.3 Perte de matière par corrosion

### 2.3.1 Quelques notions fondamentales

En milieu aqueux, la corrosion résulte de deux événements distincts mais simultanés, représentés par les équations 2.3.1 et 2.3.2 : la réduction des espèces,  $Ox$ , présentes dans le milieu, et l'oxydation du substrat,  $M$ . Le premier (processus cathodique) est caractérisé par un courant qui, par convention, est considéré comme négatif, alors que le deuxième (processus anodique) est désigné par un courant positif. Le processus anodique peut conduire à la formation d'espèces dissoutes,  $M_{(aq)}^{z+}$ , engendrant la perte de matière du matériau et/ou à la formation d'une couche d'oxyde en surface (*i.e.*, produit de corrosion non soluble dans le milieu), qui provoque sa prise de masse :



La réduction de l'acide nitrique concentré peut mener à l'apparition de multiples espèces (par exemple de  $\text{HNO}_2$  en phase liquide ou  $\text{NO}_2/\text{NO}$  en phase gazeuse), et qui peuvent elles-mêmes se réduire. Dans certaines conditions, il est possible que le processus de réduction soit auto-catalysé par ses propres produits de réduction [26, 27]. Néanmoins, à titre de simplification, on considère usuellement que la réaction de réduction globale est celle de  $\text{HNO}_3$  en  $\text{HNO}_2$  [12] (équation 2.3.3) :



avec un potentiel standard de 0,934 V vs. ENH.

Concernant l'oxydation du zirconium, la littérature fait état, en milieu aqueux, d'un processus conduisant à la formation du Zr(IV), comme exprimé ci-dessous :



Cet aspect peut être mieux discuté à la lumière de quelques informations portant sur la thermodynamique de l'oxydation du Zr, détaillées dans la prochaine section.

### 2.3.2 Aspects thermodynamiques du système Zr-ZrO<sub>2</sub>

En milieu aqueux, la formation d'une couche de zircone aux dépens du métal peut être décrite selon les réactions issues du diagramme de Pourbaix du système Zr-H<sub>2</sub>O (Figure 2.4), sur lequel on constate que le ZrO<sub>2</sub> (seul oxyde du Zr dont la composition chimique, ainsi que les propriétés de protection contre la corrosion du Zr métallique, sont bien connues) est thermodynamiquement

stable sur une large plage de valeurs de pH et de potentiel, y compris aux bornes de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau [9].

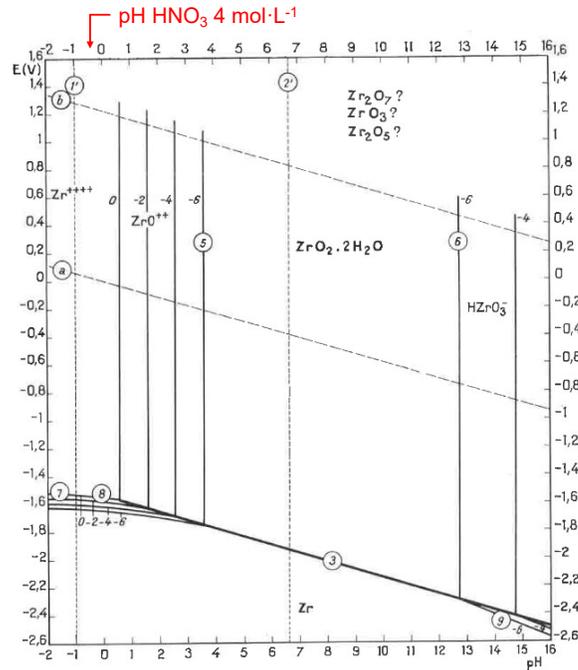


FIGURE 2.4. Diagramme de Pourbaix du système  $Zr-H_2O$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1\text{ atm}$  [9].

Les équations qui décrivent la formation de la zircone sont données dans la Table 2.1. Les valeurs de potentiel standard associées à la formation du  $ZrO_2$  confirment la grande réactivité de ce métal vis-à-vis de l'oxygène [28], en comparaison à d'autres métaux considérés comme moins « nobles ».

TABLE 2.1. Expressions, issues du diagramme d'équilibre du système  $Zr-H_2O$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$ ), décrivant la formation de la zircone à partir du Zr métallique en milieu aqueux [9].

Réaction	Equation	Dissolution ou précipitation
Oxydation Zr	$Zr \rightarrow Zr^{4+} + 4 e^-$	$E^\circ = -1,539 + 0,0148 \cdot \log([Zr^{4+}])$
$Zr^{4+}$ et $O^{2-}$	$Zr^{4+} + 2 H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4 H^+$	$\log([Zr^{4+}]) = 0,91 - 4 \cdot \text{pH}$
Réaction globale	$Zr + 2 H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4 H^+ + 4 e^-$	$E^\circ = -1,553 - 0,0059 \cdot \text{pH}$

Cependant, comme illustre la Figure 2.4, le zirconium n'est pas thermodynamiquement stable en milieu fortement acide ( $\text{pH} < 4$ ). Par conséquent, une fois plongé, par exemple, dans une solution de  $HNO_3$   $4\text{ mol} \cdot L^{-1}$ , il devrait se dissoudre, sous forme d'ions  $Zr^{4+}$ . Ce phénomène n'est pour autant pas observé puisque la cinétique de dissolution de la couche d'oxyde (selon la réaction théorique  $ZrO_2 + 4 H^+ \rightarrow Zr^{4+} + 2 H_2O$ ) est suffisamment lente pour qu'elle ne soit pas observable à partir des techniques électrochimiques classiques.

L'origine de la résistance du zirconium à l'action oxydante de l'acide nitrique est l'effet de la très forte affinité du Zr envers l'oxygène, grâce à laquelle il est recouvert quasi instantanément par une couche du  $ZrO_2$ , que l'on trouve à l'état naturel (baddeleyite) avec une structure monoclinique [29, 30]. Comme il est le seul oxyde reconnu comme conférant au substrat une protection à la

corrosion importante, on ne s'intéressera à aucun autre oxyde du Zr dans ce travail.

### 2.3.3 Cinétique de corrosion du Zr en milieu $\text{HNO}_3$

#### Quelques précisions préalables

Selon la portion de surface endommagée, deux types de corrosion peuvent être identifiés : *généralisée*, si toute la surface est atteinte, ou *localisée*, si seulement une petite portion est affectée. Si l'attaque corrosive est répartie uniformément sur la surface, on parle de corrosion *uniforme*. La vitesse d'amincissement du matériau sous corrosion uniforme (également appelée *vitesse de corrosion*) s'exprime à partir de la perte de masse globale (équation 2.3.5), sous réserve que les conditions environnantes soient connues et constantes :

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho S t} \quad (2.3.5)$$

avec :

- $v_{\text{corr}}$  : vitesse de corrosion [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ], plus souvent exprimée en mm ou  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  ;
- $\Delta m$  : perte de masse du matériau [kg] ;
- $\rho$  : masse volumique du matériau [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] ;
- $S$  : aire de la surface exposée [ $\text{m}^2$ ] ;
- $t$  : temps d'exposition à l'électrolyte [s].

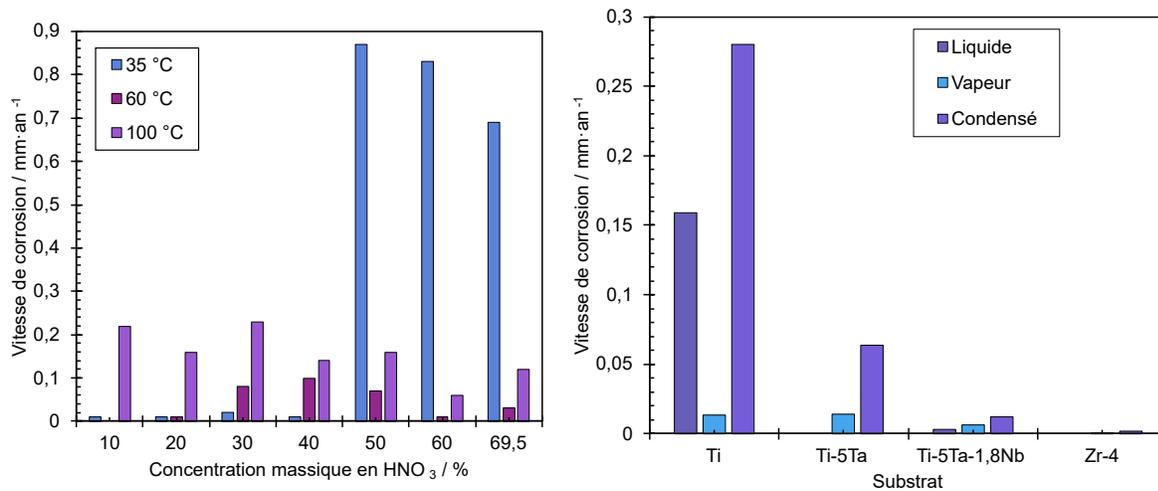
La Table 2.3 présente une classification, proposée par FONTANA [31], du comportement des matériaux métalliques selon leur vitesse de corrosion. Cette classification est très répandue, étant utilisée, par exemple, dans les industries pétrolière, gazière et chimique.

**TABLE 2.2.** Classification du comportement en corrosion des matériaux métalliques selon les valeurs de  $v_{\text{corr}}$  [31].

Comportement	$v_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ]
Excellent	< 25
Très bon	25-100
Bon	100-500
Moyen	500-1000
Mauvais	1000-5000
Inacceptable	> 5000

#### Comportement en corrosion du Zr

En milieu nitrique concentré seul, la littérature montre que le zirconium est le siège d'une corrosion de type généralisée uniforme. Sa vitesse de corrosion est inférieure, voire très inférieure, à  $0,025 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ , quelles que soient les conditions de concentration et de température de la solution (Figure 2.5), en le rendant l'un des matériaux de structure les mieux adaptés aux conditions les plus oxydantes pouvant être retrouvées à l'usine de retraitement de combustible nucléaire située à La Hague [32].



**FIGURE 2.5.** *A gauche, vitesse de corrosion du zirconium [mm·an<sup>-1</sup>] en fonction de la concentration massique en HNO<sub>3</sub> et de la température [33]; à droite, estimation de  $v_{\text{corr}}$  pour différents matériaux (Ti : titane commercialement pur, Zr-4 : zircaloy-4) en présence de différentes phases (liquide, vapeur et condensats de vapeur) dans HNO<sub>3</sub> 11,5 mol·L<sup>-1</sup> durant 240 h [34].*

D'autres études mettent en évidence la tenue remarquable du zirconium face à des situations bien plus nocives, comme, par exemple, à la concentration azéotrope (14,4 mol·L<sup>-1</sup>), où la vitesse de corrosion est de l'ordre de 0,7 (à 20 °C) et 0,5  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  (à 121 °C) [35]. Ce même comportement est relevé en présence d'ions oxydants, tel que le Cr(VI) (dans HNO<sub>3</sub> 8 mol·L<sup>-1</sup> à l'ébullition au bout de 500 h d'exposition,  $v_{\text{corr}} \approx 0,4 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ) [36], et sous flux thermique (HNO<sub>3</sub> 14 mol·L<sup>-1</sup>,  $v_{\text{corr}} < 6 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ) [37]. A l'inverse, la plupart des aciers inoxydables commerciaux manifestent, dans ces conditions, une corrosion intergranulaire sévère [38]. Le zirconium possède d'autres alliages (Zr-704 (Zr + Hf = 99,2-95,5%) et Zr-705 (avec une concentration maximale en Hf de 5%)) qui, en milieu nitrique, présentent des vitesses de corrosion généralisée du même ordre de grandeur : on les estime inférieures à 3  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  [39].

Une courbe classique d'évolution du potentiel de corrosion du Zr en fonction du temps en milieu nitrique présente une allure logarithmique, où la valeur de  $E_{\text{corr}}$  croît rapidement lors du démarrage de la mesure et ensuite augmente plus lentement (Figure 2.6). Cette augmentation de  $E_{\text{corr}}$  est associée à une prise d'épaisseur de la couche passive qui recouvre le matériau.

La passivité du zirconium est identifiable également à partir d'une courbe de polarisation anodique, où l'on observe la présence d'un domaine passif étendu, associé à une densité de courant résiduelle très faible (Figure 2.7). Traditionnellement, une courbe intensité-potential du Zr peut être divisée en, au moins, deux domaines (en fonction du potentiel) : le *domaine passif*, où la densité de courant est de l'ordre de  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et un *domaine transpassif*, dans lequel une rapide augmentation de la densité de courant avec le potentiel est constatée. La plage de potentiels séparant ces deux domaines est appelée *mur de dépassivation* et, comme l'on peut voir sur la courbe de la Figure 2.7, elle se rétrécit avec l'augmentation de la concentration de HNO<sub>3</sub>.

La courbe de la Figure 2.7 montre également que le comportement anodique de ce matériau dépend de la température et de la concentration en acide nitrique : plus les valeurs de ces deux paramètres sont élevées, plus le domaine passif est restreint. Ainsi, si l'étendue du domaine passif est fonction des conditions expérimentales, l'étude du comportement du zirconium passivé doit se

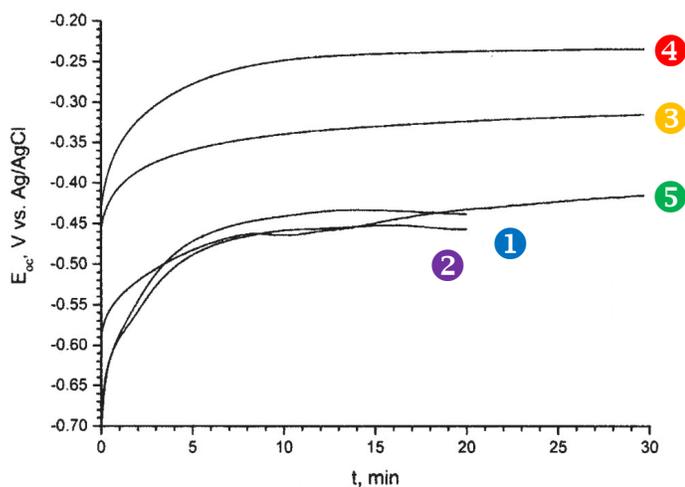


FIGURE 2.6. Évolution du potentiel de corrosion (noté ici  $E_{oc}$  vs. Ag/AgCl [V]) en fonction du temps [min] dans différents milieux à température ambiante. En (1) :  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ; (2) :  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ; (3) :  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ; (4) :  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ; (5) :  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  [40].

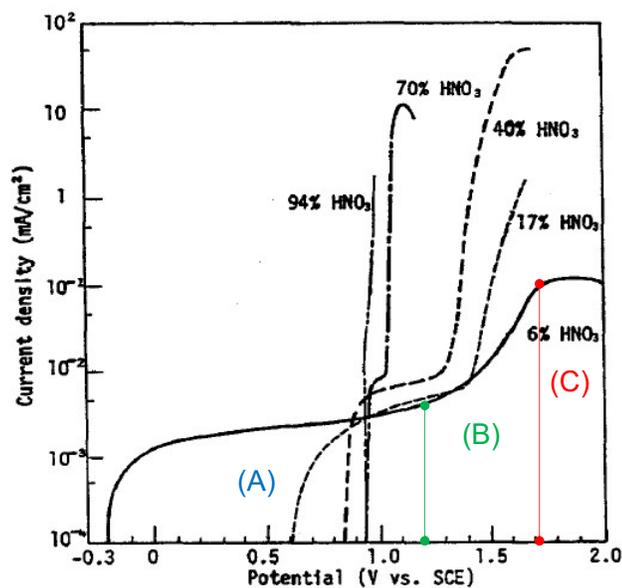


FIGURE 2.7. Courbes anodiques du Zr (commerciallement pur) dans  $\text{HNO}_3$  à différentes concentrations à l'ébullition. En (A) domaine passif, en (B) mur de dépassivation et en (C) domaine transpassif. Vitesse de balayage :  $0,33 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (échantillon poli-miroir prépassivé dans  $\text{HNO}_3$  17% (massique) à température d'ébullition pendant 1200 s) [41].

rapprocher autant que possible des caractéristiques du système réel d'intérêt, afin que la réponse obtenue soit représentative de celle du matériau dans des conditions de procédé. Par ailleurs, la bonne compréhension de l'effet protecteur conféré par la zircone au substrat métallique exige une connaissance fine des propriétés physico-chimiques de cette dernière. La prochaine section sera donc dédiée à la présentation des principales caractéristiques de la couche du  $\text{ZrO}_2$ .

### 2.3.4 Structure et propriétés physico-chimiques de la zirconite

#### Structure cristalline

Les couches de  $\text{ZrO}_2$  obtenues par croissance anodique en milieu aqueux sont généralement amorphes [42, 43]. Néanmoins, en fonction des paramètres chimiques adoptés (notamment le potentiel, la température et l'électrolyte), le  $\text{ZrO}_2$  peut présenter une structure monoclinique (comme lors d'une polarisation anodique en solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [44]) ou cubique (à l'issue d'une polarisation dans  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à température ambiante [45]); dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué, le film peut toutefois être amorphe, contenant quelques cristaux de  $\text{ZrO}_2$  cubique répartis de façon aléatoire [9].

En plus de l'influence des conditions expérimentales, il semblerait que la structure de la couche de  $\text{ZrO}_2$  dépende de l'orientation cristallographique des grains de la surface du substrat, comme schématisé sur la Figure 2.8. L'étude conduite par SCHWEINSBERG *et al.* sur des grains de Zr polycristallin a révélé la présence de films d'oxyde cristallins bien ordonnés, formés au cours d'une voltamétrie à balayage linéaire ( $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à température ambiante, dont l'épitaxie dépend fortement de l'orientation des grains du substrat. Des couches amorphes ont également été obtenues dans ce travail, mais uniquement sur des grains amorphes [46]. Ces considérations sont réitérées par le travail de MISCH & RUTHER portant sur l'oxydation du Zr en présence de différentes concentrations de  $\text{HNO}_3$  [47].

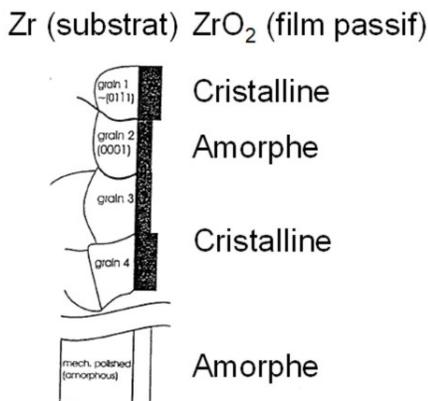


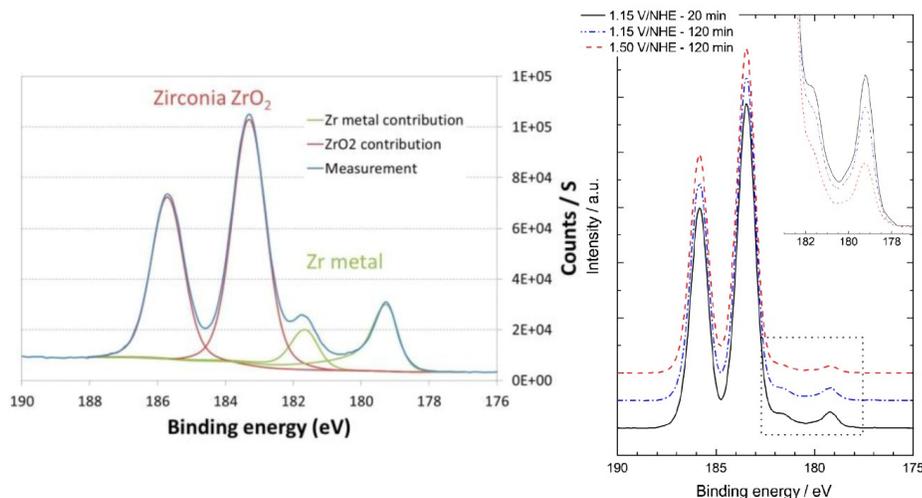
FIGURE 2.8. Schéma illustrant l'influence de la structure cristalline des grains de l'extrême surface d'un échantillon de zirconium polycristallin sur la structure de la couche de zirconite, déterminée par ellipsométrie micro-anisotropique [46].

KATO et collaborateurs ont étudié l'influence de la texture cristalline du substrat sur l'apparition de phénomènes de fissuration de la couche de  $\text{ZrO}_2$  en présence de  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à l'ébullition. Ils ont polarisé les échantillons à différents potentiels et durées (1,4, 1,6 (domaine passif, durée = 500 h) et 1,7 V vs. ENH (mur de dépassivation, durée = 100 h)). Les auteurs ont montré que la vitesse de croissance de la couche de  $\text{ZrO}_2$  ne dépend pas de la texture cristalline, dès lors que l'échantillon est polarisé à une valeur de potentiel appartenant à son domaine passif [48].

Ces différents résultats montrent qu'il est difficile, à l'heure actuelle, de prévoir la structure cristallographique d'une couche de zirconite obtenue par polarisation sans procéder à sa caractérisation. À cette contrainte s'ajoute la difficulté de caractérisation – par exemple par diffraction des rayons X – d'une couche d'oxyde très mince ( $< 5 \text{ nm}$ ).

## Composition chimique

La composition du film passif a déjà été étudiée dans le cadre d'autres travaux qui ont montré que la couche (native ou épaissie sous polarisation en milieu  $\text{HNO}_3$ ) est composée exclusivement de zirconium (Figure 2.9).



**FIGURE 2.9.** *A gauche, spectre XPS du niveau 3d d'un échantillon du Zr (grade 702) poli au poli-miroir non anodisé (substrat recouvert par sa couche native) [49]; à droite, celui du Zr polarisé à différents potentiels ( $E$  vs.  $\text{ENH} = 1,15$  et  $1,5$  V) et temps (20 et 120 min) dans  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$  [50]. Les pics observés sur les deux courbes se situent aux alentours des mêmes valeurs d'énergie de liaison, pouvant ainsi être attribués aux mêmes éléments/composés chimiques.*

Si l'on considère des films plus épais (quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), il a déjà été mis en évidence des variations de la stœchiométrie (proportion d'atomes de zirconium et d'oxygène dans l'oxyde), interprétées comme le résultat soit de modifications structurales, soit de l'incorporation d'impuretés provenant de la solution [51, 52].

Le film passif initial (formé au moment de l'immersion d'un échantillon du Zr dans un milieu aqueux ou nitrique) peut être considéré, au niveau de l'interface métal/oxyde, comme un oxyde « pur »,  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$ , alors qu'à l'interface oxyde/solution, il est probable que le film passif soit hydraté :  $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Celui-ci croît à l'interface métal/oxyde, car seuls les ions  $\text{O}^{2-}$  migrent, le transport cationique étant nul [53]. La croissance du film passif est donc « interne », se produisant dans le sens de la consommation du substrat, selon l'équation d'oxydation du zirconium présentée dans la Table 2.1 et le schéma ci-dessous.

L'épaisseur de la couche native du  $\text{ZrO}_2$  est souvent bien moins importante (autour de 3-4 nm) que celle obtenue par polarisation [49, 50]. Cette différence est justifiée, d'une part, par le fait que, en polarisation, on effectue un épaississement de la couche préexistante sur le substrat et, d'autre part, parce que, lors de la croissance potentiostatique, la variation de l'épaisseur est soumise à l'influence du potentiel appliqué et du temps de maintien de polarisation. De plus, la variation d'épaisseur de la couche passive sous polarisation dépend de la valeur de pH du milieu. En ce sens, il a déjà été mis en exergue que plus le potentiel est anodique, plus la couche est épaisse. Quant au pH, plus il est alcalin, plus l'épaisseur de la couche du  $\text{ZrO}_2$  est importante.

L'étude du mécanisme conduisant à la formation de la couche d'oxyde, présenté dans la prochaine section, permet de mieux comprendre la forte dépendance de son épaississement par rapport à

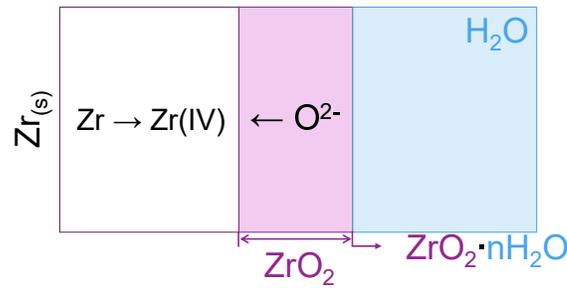


FIGURE 2.10. Illustration du sens d'évolution de la croissance de la couche de zircone (vis-à-vis du substrat, de la couche d'oxyde et de l'électrolyte).

certaines conditions expérimentales, notamment le potentiel.

### 2.3.5 Mécanisme et cinétique de croissance du $\text{ZrO}_2$ dans le domaine passif

Selon les conditions d'oxydation et les caractéristiques du matériau oxydé, différentes lois peuvent être utilisées pour décrire la croissance d'une couche d'oxyde. Dans cette partie, on s'intéresse aux équations proposées dans la littérature servant à la modélisation cinétique l'épaississement de la couche du  $\text{ZrO}_2$  au cours du temps.

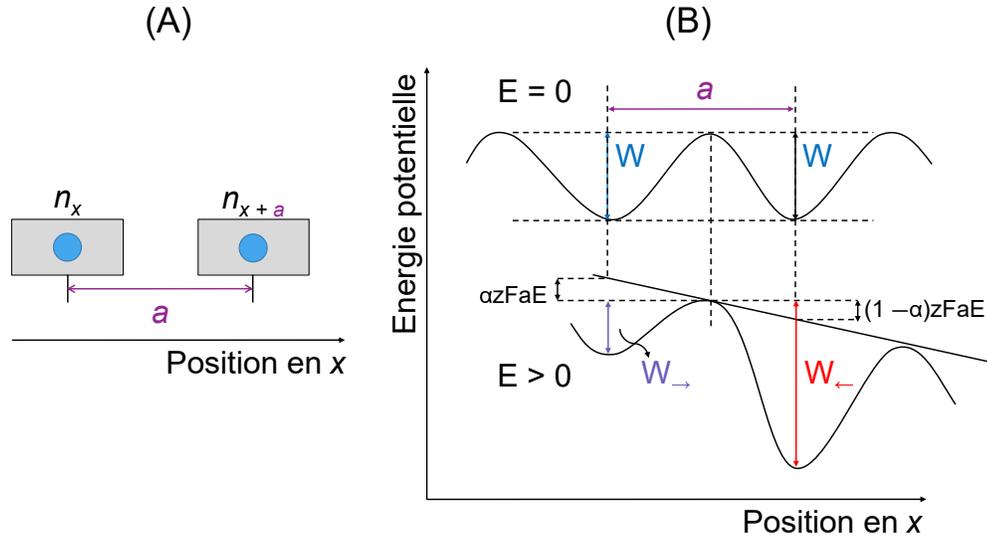
L'oxydation du zirconium, à l'instar de celle d'autres métaux appelés *valve* (comme l'aluminium et le tantale), se caractérise, entre autres, par trois aspects [54, 55] :

- Une fois atteintes les conditions nécessaires à la croissance de la couche, la réaction de formation de l'oxyde démarre et est prépondérante : l'effet des autres réactions d'oxydation (par exemple la dissolution métallique ou le dégagement d'oxygène par oxydation de l'eau) est négligeable ;
- Quand il est polarisé anodiquement dans son domaine passif, le Zr forme un film d'oxyde de stœchiométrie bien définie (1 :2) et d'épaisseur relativement uniforme sur l'ensemble de la surface polarisée ;
- La formation du film passif a lieu en présence d'un champ électrique élevé ( $10^8$ - $10^9 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Ces caractéristiques correspondent aux hypothèses fondatrices du modèle d'oxydation en présence d'un champ électrique élevé (*High Field Model*), proposé par différents auteurs [42, 46, 49, 56]. Il s'inspire du mécanisme de « saut » (*hopping mechanism*).

Ce modèle, expliqué en détail par LOHRENGEL [56] à partir du cas de la croissance de l'alumine, considère que, dans une couche d'oxyde, les ions sont placés à des positions (sites interstitiels ou vacants) bien définies. Afin qu'ils puissent changer de place, une énergie d'activation,  $W$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ], est requise. Cette énergie d'activation augmente avec la distance,  $a$  [m], et le saut entre deux sites différents ne peut s'effectuer que s'ils sont voisins. Les effets quantiques ne sont pas pris en compte, en raison de la masse élevée des ions. Si l'on considère deux plans séparés d'une distance  $a$ , occupés chacun par un atome et situés à des positions  $x$  et  $x + a$ , comme schématisé sur la Figure 2.11, la quantité (en mole) d'espèce mobile sur  $1 \text{ cm}^2$  du plan est, respectivement,  $n_x$  et  $n_{x+a}$ .

La quantité de matière transférée dans un intervalle de temps donné entre les deux sites,  $\frac{dn}{dt}$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ], équivaut à la différence entre le transfert du site  $n_x$  vers le site  $n_{x+1}$ , ou l'inverse, selon le sens du déplacement considéré. Ces valeurs peuvent être déterminées à partir du produit entre la probabilité de saut entre les deux sites,  $p$ , et le nombre de moles de l'espèce d'intérêt dans le plan (équation (2.3.6)) :



**FIGURE 2.11.** En (A), deux plans adjacents dans la couche d'oxyde, séparés par une distance,  $a$ . En (B), influence de la présence d'un champ électrique,  $E$  [ $V \cdot m^{-1}$ ], sur l'énergie d'activation,  $W$ , caractéristique du saut d'ions mobiles (on considère que chaque ion est placé dans un puits, où l'énergie potentielle est la plus faible) : en haut, le champ,  $E$ , est égal à 0 et la courbe est parfaitement symétrique entre les deux sites ; en bas,  $E$  n'est plus nul et une asymétrie est observée entre les deux positions. Adapté de [56].

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{\rightarrow}}{dt} - \frac{dn_{\leftarrow}}{dt} = (n_x p_{\rightarrow}) - (n_{x+a} p_{\leftarrow}) \quad (2.3.6)$$

La probabilité de saut,  $p$ , est donnée par :

$$p = \nu \exp\left(-\frac{W}{\Re T}\right) \quad (2.3.7)$$

où  $\nu$  est la fréquence de tentatives de l'ion d'effectuer le saut [ $s^{-1}$ ], traité comme un oscillateur harmonique. Dans cette configuration, l'énergie d'activation  $W$  est identique dans les deux sens ; autrement dit, le besoin énergétique pour que l'ion saute d'un site à l'autre est le même.

Quand un champ électrique,  $E$  [ $V \cdot m^{-1}$ ], est appliqué dans la couche d'oxyde, la forme de la courbe de l'énergie d'activation devient asymétrique (Figure 2.11 (B)), et elle va influencer le sens du saut (équation 2.3.9) : la barrière d'activation diminue dans le site où le champ électrique est appliqué, car il favorise la probabilité de saut vers ce même site ; en même temps, la barrière d'activation augmente dans l'autre direction :

$$\begin{aligned} W_{\rightarrow} &= W - (\alpha a z \Im E) \\ W_{\leftarrow} &= W - [(1 - \alpha) a z \Im E] \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

avec  $\alpha$  le coefficient de transfert qui décrit la symétrie de la barrière d'activation (adimensionnel),  $\alpha \cdot a$  la position du maximum d'énergie potentielle [m],  $z$  la charge de l'espèce mobile et  $\Im$  la constante de Faraday. La dépendance de  $W$  vis-à-vis de  $E$  est représentée sur la courbe de la Figure 2.12, sur laquelle on observe que, plus le champ électrique appliqué est élevé, plus la barrière d'énergie qui doit être dépassée afin que le déplacement ionique se produise est faible.

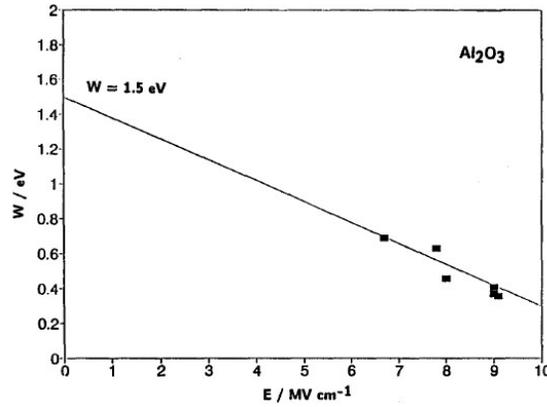


FIGURE 2.12. Énergie d'activation,  $W$  [eV], nécessaire au saut d'un ion mobile dans une couche de  $Al_2O_3$  (obtenue par polarisation) en fonction du champ électrique,  $E$  [ $MV \cdot cm^{-1}$ ] [56].

La valeur du champ électrique  $E$  peut être estimée à partir de l'équation 2.3.9 :

$$E = \frac{U - U_0}{\delta} \quad (2.3.9)$$

où  $U$  est le potentiel de l'électrode [V],  $U_0$  le potentiel de bande plate quand l'intensité de champ est nulle [V] et  $\delta$  l'épaisseur de la couche d'oxyde [m].

Les différentes étapes conduisant au calcul de l'épaisseur de couche d'oxyde en fonction du courant développé par l'échantillon sous polarisation sont présentées en détail dans la référence [56]. A partir de la loi de Faraday,  $\frac{d\delta}{dt}$  peut être exprimée, selon le mécanisme HFM, de la façon suivante :

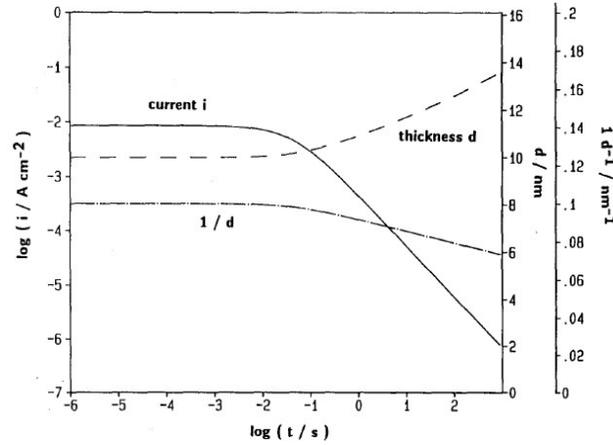
$$\frac{d\delta}{dt} = \left( \frac{M}{\rho z \mathfrak{F}} \right) j_0 \exp \left( \beta \frac{U - U_0}{\delta_0} \right) \quad (2.3.10)$$

où :

- $M$  : masse molaire de l'oxyde [ $kg \cdot mol^{-1}$ ];
- $\rho$  : masse volumique de l'oxyde [ $kg \cdot m^{-3}$ ];
- $z$  : quantité d'électrons nécessaire à la formation d'une mole d'oxyde;
- $\mathfrak{F}$  : constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C} \cdot mol^{-1}$ );
- $j_0$  : densité de courant [ $A \cdot cm^{-2}$ ];
- $\beta$  : coefficient de force de champ [ $m \cdot V^{-1}$ ];
- $\delta_0$  : épaisseur initiale de la couche d'oxyde [m].

Le résultat de la résolution numérique de l'équation 2.3.10 aboutit à une courbe comme celle de la Figure 2.13.

A l'aide du *High Field Model*, quelques travaux ont déjà modélisé avec succès la cinétique de croissance de la zircone dans différents milieux ( $H_3PO_4$  [57],  $H_2SO_4$  [42, 58, 59],  $Na_2SO_4$  [60]), y compris dans l'acide nitrique, mais à la température d'ébullition [49] et/ou en présence d'autres espèces chimiques (Fe(III)/Fe(II)) [50]. A notre connaissance, aucune étude ne s'est intéressée au cas de  $HNO_3$  4 mol·L<sup>-1</sup> à température ambiante.



**FIGURE 2.13.** Courbe théorique de la variation du logarithme de la densité de courant anodique (ici notée  $i$  [ $A \cdot cm^{-2}$ ]) associée à la croissance d'une couche de  $Al_2O_3$  et de l'épaisseur,  $d$  [nm], et de l'inverse de l'épaisseur,  $d^{-1}$  [ $nm^{-1}$ ], de la couche d'oxyde en fonction du logarithme du temps de polarisation,  $\log(t)$  [s], à potentiel constant, déterminés à partir de la résolution de l'équation 2.3.10. Paramètres :  $U$  vs.  $ENH = 5$  V,  $\frac{U_0}{\delta_0} = 3 \cdot 10^{-6}$   $cm \cdot V^{-1}$ ,  $E$  vs.  $ENH = 8$   $MV \cdot cm^{-1}$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $\rho(Al_2O_3) = 3\,950$   $kg \cdot m^{-3}$ ,  $M(Al_2O_3) = 101,96$   $g \cdot mol^{-1}$ ,  $z = 3$ ,  $a = 0,75$  nm,  $\nu \rho a \cdot \exp(-\frac{W}{RT}) = 4,42 \cdot 10^{-18}$   $A \cdot cm^{-2}$ .

### 2.3.6 Bilan de la corrosion pure du Zr en milieu $HNO_3$

La Table 2.3 présente une synthèse des principales informations fournies dans cette section concernant la passivité du zirconium en milieu  $HNO_3$  et qui seront utiles dans la suite du manuscrit.

La prochaine partie de ce chapitre sera dédiée à la description du comportement d'un matériau ductile en présence de conditions érosives et/ou corrosives-érosives.

**TABLE 2.3.** Principales caractéristiques du zirconium passivé pouvant avoir une influence sur son comportement dans un milieu similaire à celui rencontré dans le digesteur (hors irradiation).

Grandeur	Valeur typique et/ou caractéristique(s) principale(s)	Impact sur la réponse du matériau en corrosion dans $\text{HNO}_3$ 4 mol·L <sup>-1</sup> à température ambiante
Énergie de liaison entre les atomes	Fort; grande affinité des atomes du Zr envers ceux d'oxygène [28]	Bonne cohésion de la couche, même dans des conditions agressives à moyenne et longue durée d'immersion
Densité de courant	Domaine passif : faible ( $\approx \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); transpassif : importante ( $\geq 100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Vitesse de corrosion très faible; $v_{\text{corr}}$ élevée ( $\approx \text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$ )
Mécanisme de croissance	Domaine passif : HFM [56]; domaine transpassif : claquage de couche [52]	Couche fine ( $< 10 \text{ nm}$ ), bien adhérente au substrat, dense; couche épaisse ( $\mu\text{m}$ ), poreuse et friable
Structure cristalline	État minéral : monoclinique [29]; sous polarisation anodique : varie selon les conditions expérimentales [44, 45]	Pas de mise en évidence de l'influence de la structure cristalline sur le comportement en corrosion (du type généralisée) du zirconium
Composition chimique	ZrO <sub>2</sub> , éventuellement hydraté	Pas de risque de dissolution préférentielle
Épaisseur de la couche d'oxyde	A l'état natif : 3-5 nm [50]; sous polarisation anodique : dépend fortement du potentiel (quelques nm à quelques centaines de $\mu\text{m}$ )	Diminution significative de $v_{\text{corr}}$ , à condition que ZrO <sub>2</sub> ait les caractéristiques typiques de l'état passif
pH de l'électrolyte	Plus il est alcalin, plus la couche est épaisse [42]	Risque de diminution de la protection à la dissolution en contact avec le milieu

## 2.4 Perte de matière d'un matériau ductile par érosion-corrosion

### 2.4.1 Introduction

De très nombreuses études se sont concentrées sur la sélection des variables pouvant exercer une influence importante sur la cinétique de perte de masse par corrosion-érosion des métaux. Toutefois, force est d'admettre que la difficulté de compréhension du phénomène est d'autant plus considérable que le nombre de variables intervenant dans le système étudié est important. A titre d'exemple, MENG & LUDEMA [61] ont rapporté plus de 30 paramètres susceptibles d'affecter les taux d'usure dans des conditions peu oxydantes.

La classification proposée par CLARK & BURMEISTER [62] en quatre groupes permet d'avoir un panorama plus structurant de l'apport de chaque paramètre à l'évolution de la perte de masse d'un matériau selon les conditions auxquelles il est exposé. Pour ces auteurs, un aperçu suffisamment exhaustif devrait prendre en compte les caractéristiques :

- Du matériau-cible (dureté et structure métallurgique) ;
- Des particules incidentes (dureté, taille et forme) ;
- De leur mouvement au moment du choc (vitesse et angle d'impact) ;
- De la suspension liquide-solide (viscosité et masse volumique, toutes deux dépendantes de la fraction volumique de solides dans la suspension).

Cette classification n'est pas absolue, certains paramètres d'un groupe pouvant être influencés (par un ou plusieurs autres) d'un autre groupe (par exemple, l'angle d'attaque dépend de l'orientation du jet, de sa géométrie et du champ de vitesse à l'intérieur de celui-ci). De plus, un nombre limité de travaux expérimentaux ont étudié l'effet de plus d'un paramètre sur la réponse d'un matériau soumis aux phénomènes de corrosion-érosion. La plupart de ces études se limitent à l'effet du changement de la vitesse du jet et de l'angle d'impact des particules sur le comportement global de la cible. Pour cette raison, dans la suite de cette partie, nous détaillerons principalement l'influence des facteurs expérimentaux sur l'endommagement provoqué par érosion dans des conditions non (ou peu) oxydantes, en utilisant les mots-clés affichés sur la Figure 2.14. Selon la disponibilité (et la pertinence) des études où la part attribuée à la corrosion a été étudiée, l'influence des conditions oxydantes sera traitée. Les critères de recherche des sources consultées pour la préparation de cet état de l'art s'inspirent également des caractéristiques du procédé de digestion abordé dans le chapitre 1 (cf. section 1.3) et mentionnées au début du chapitre 2 (cf. Figure 2.3).

Comme dans la plupart des publications, la présentation des résultats obtenus en corrosion-érosion sera ici décrite en rapportant le taux d'érosion de la cible (généralement désigné  $E$ ) en fonction d'une autre variable d'intérêt. La difficulté que l'on peut rencontrer est de définir le taux d'érosion. Selon HUTCHINGS, il correspond à la masse perdue du substrat divisée par la masse de particules l'impactant [63, 64]. D'après la norme ASTM G40 et d'autres publications, le taux d'érosion équivaut à la quantité de matière perdue cumulée divisée par le temps d'exposition [65–67]. Cette norme définit aussi le taux d'érosion « rationalisé », similaire à la définition proposée par HUTCHINGS, estimé à partir du rapport entre le volume de matière perdue et le volume de liquide ou de particules impactant l'échantillon. Selon d'autres études, le taux d'érosion est égal à la masse d'échantillon perdue par unité de surface et de temps [62, 68, 69]. Face à autant de définitions, et afin de permettre une comparaison aisée des résultats, nous indiquerons, chaque fois que le taux d'érosion sera présenté, la manière selon laquelle il a été calculé.

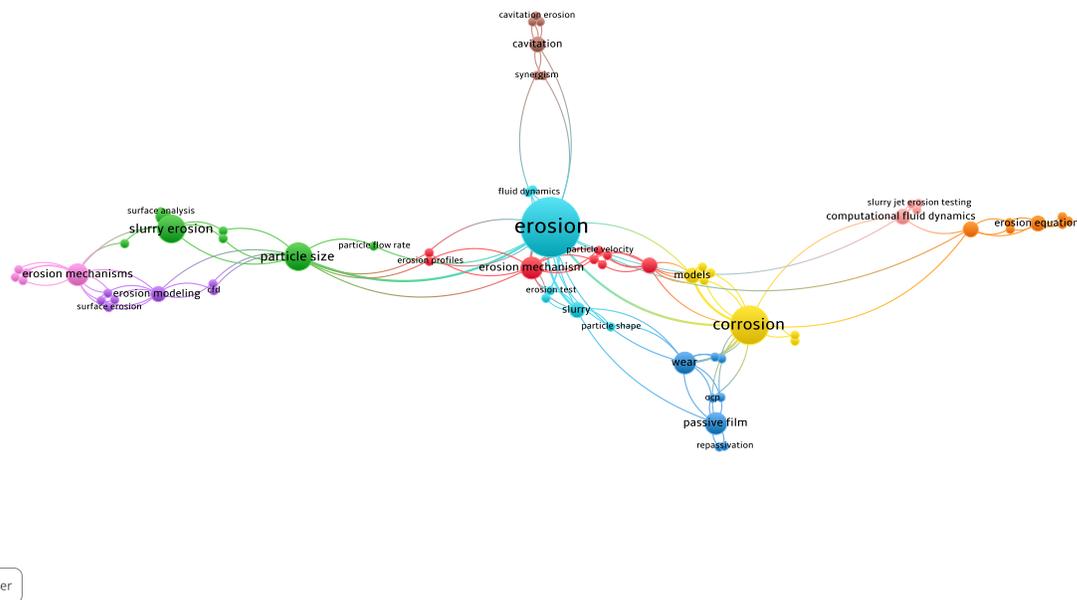


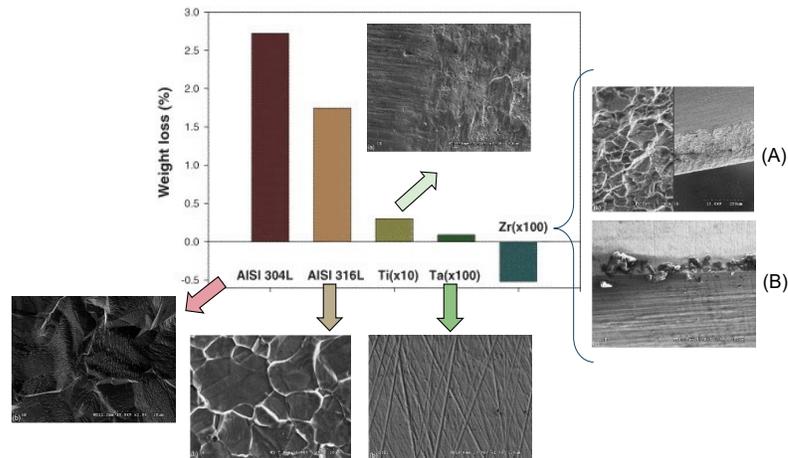
FIGURE 2.14. Mots-clés utilisés dans la préparation de l'état de l'art consacré à l'érosion des matériaux ductiles et passivables – données obtenues à partir de Web of Science et compilées sur VOSviewer.

### 2.4.2 Retour de la littérature sur le comportement en corrosion-érosion du Zr

A l'heure actuelle, très peu d'informations sont disponibles sur la corrosion-érosion/érosion pure du zirconium dans un environnement non (ou peu) oxydant. Différentes publications se sont intéressées au cas de revêtements [70] et d'alliages où le Zr est associé à un ou plusieurs autres éléments [71, 72], en présence d'un environnement corrosif-érosif (ou abrasif), mais elles ne permettent pas d'établir une comparaison pertinente avec le système qui fait l'objet de notre étude. Seuls les résultats des travaux publiés pouvant s'avérer utiles à la présente étude ont été analysés et sont présentés ci-dessous.

BERMUDEZ et collaborateurs [73] ont comparé la tenue à la corrosion-érosion de différents matériaux (aciers 304L et 316L et des alliages commercialement purs de Ti, Ta et Zr) en les immergeant dans une solution de HCl 10% enrichie avec  $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de particules de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  à température ambiante et agitée à 1 000 rpm pendant 168 h. La Figure 2.15 présente les valeurs de perte de matière pour chaque matériau, ainsi que l'aspect de la surface en contact avec ce milieu après les expériences.

Les deux aciers inoxydables étudiés présentent des pertes de masse de l'ordre de ou supérieures à 2%. La perte de matière observée pour le Ti est inférieure d'un ordre de grandeur à celles des aciers inox ; celles de Ta et Zr sont négligeables. Les auteurs n'ont pas déterminé la contribution individuelle de la corrosion, de l'abrasion ou du terme de synergie aux valeurs globales répertoriées sur la Figure ci-dessus, mais ont montré qu'en absence de poudres d'alumine, les aciers ont été le siège d'une forte attaque corrosive par la solution, phénomène qui n'a pas été observé pour les autres matériaux étudiés. Au niveau morphologique, on observe que le zirconium se comporte



**FIGURE 2.15.** Taux de perte de masse ( $\frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100$ ) des différents matériaux étudiés par BERMUDEZ *et al.*, accompagné des clichés obtenus au microscope électronique à balayage de la surface des échantillons après les essais [73].

différemment des autres matériaux (mis à part le Ta) : la zone exposée à l'écoulement (Figure 2.15 (A)) présente des marques d'abrasion. Une attaque sévère (Figure 2.15 (B)) et quelques dépôts d'oxyde de zirconium, identifiés par EDS, ont pu être observés.

Le comportement à l'usure de l'acier 304L, de zircaloy-4, du zirconium grade-702 et du titane grade-2 a été étudié dans le travail de PRIYA *et al.* [74], à partir d'essais sur un dispositif à pion-disque dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ils ont observé que le taux d'usure (volume de matière perdu par unité de temps) augmente avec la vitesse de glissement (Figure 2.16). L'influence de ce paramètre peut être expliquée de la façon suivante : à faible vitesse de glissement, la chaleur générée à l'interface par le contact établi entre la surface du pion et la surface de l'échantillon est rapidement évacuée, alors qu'à vitesse de glissement plus élevée, seule une conduction thermique très importante de la surface peut permettre à la chaleur créée d'être entièrement libérée. En raison de cette variation de température à l'interface, la réactivité chimique peut devenir plus importante, provoquant, dans le cas des matériaux étudiés et des températures qui peuvent être atteintes (non précisées dans l'article), une oxydation rapide de la surface. L'élimination de l'oxyde par frottement est à l'origine de « débris » d'usure (fragments de la couche d'oxyde de taille et forme variables). L'abrasion de ces particules d'oxyde, plus dures que le substrat, conduit à une usure « secondaire », contribuant à l'augmentation du taux d'usure total. De plus, les auteurs ont suggéré qu'une température interfaciale plus élevée peut influencer la résistance mécanique des aspérités (rugosité) de contact, en favorisant la perte de matière par abrasion.

D'après la Figure 2.16, la résistance à l'usure du Zr-702 et zircaloy-4 est inférieure à celle de l'acier inoxydable. Aux faibles vitesses de glissement, le zircaloy-4 présente une résistance à la corrosion-abrasion légèrement supérieure à celle du Zr-702. Ce résultat est attribué, d'après les auteurs, à sa dureté plus élevée. Lorsque la vitesse de glissement augmente, les taux d'usure de zircaloy-4 et du Zr-702 sont du même ordre de grandeur et ceci pourrait être dû à l'usure abrasive accélérée induite par la présence des débris de leurs couches d'oxyde : comme ils ont des taux d'oxydation similaires dans les conditions expérimentales adoptées, l'élimination des couches, à une même vitesse de glissement, entraîne des taux d'usure équivalents.

Le travail de SHARMA et collaborateurs [75], portant sur la résistance à l'usure par glissement de zircaloy-4 dans l'eau déminéralisée (pH 10,5) à température ambiante, a cherché à déterminer les mécanismes d'usure conduisant à sa perte de volume. Les essais ont été réalisés en faisant glisser

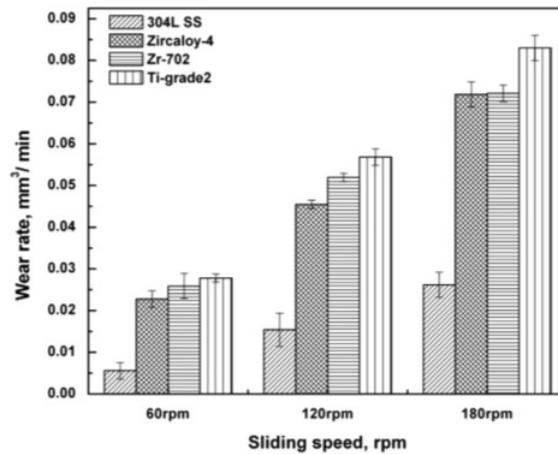


FIGURE 2.16. Comparaison des taux d'usure [ $\text{mm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ] de l'acier 304L, Zircaloy-4, Zr-702 et Ti-grade2 dans  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  [74].

une bille d'acier 316 (diamètre = 12,7 mm, dureté HV 160-180) sur les échantillons à différentes valeurs de fréquence (avec une amplitude de glissement constante) et de charge. Les débris d'usure (Figure 2.17) présentent des formes irrégulières et une grande hétérogénéité en taille. Plus la charge appliquée est élevée, plus les « cratères » résultants sont profonds (pour une même distance de glissement). Avec l'augmentation de la charge et de la distance de glissement, les déformations accumulées augmentent, conduisant à la formation de zones de morphologies différentes au niveau de l'endroit exposé au glissement.

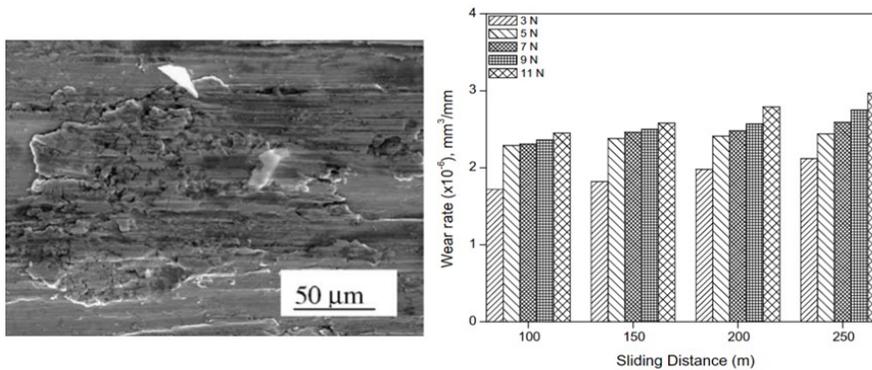
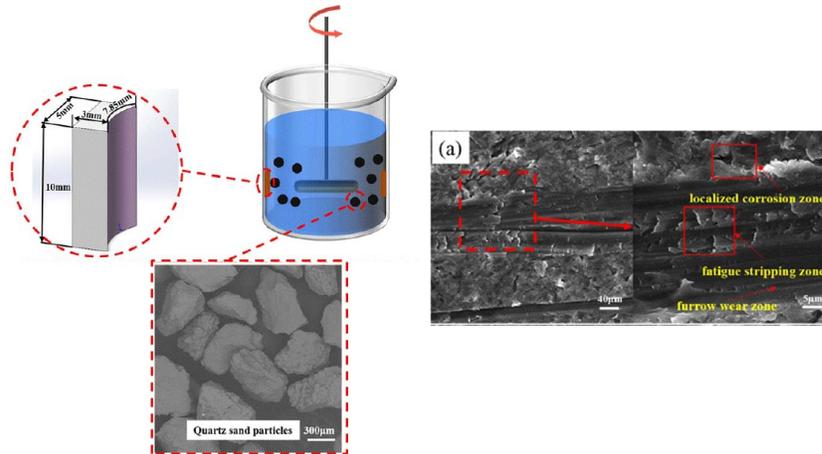


FIGURE 2.17. A gauche, aspect de la surface de Zircaloy-4 après un essai d'usure par frottement à 9 N (distance de glissement : 100 mm). A droite, taux d'usure (volume de matériau enlevé [ $\text{mm}^3$ ] par distance de glissement [ $\text{mm}$ ]) en fonction de la distance de glissement [ $\text{mm}$ ] à différentes valeurs de force appliquée [75].

L'étude de LI *et al.* [76] s'est intéressée au comportement en corrosion-abrasion du Zr commercial (utilisés dans la fabrication de réacteurs de production d'acide métastannique) dans  $\text{HNO}_3$  20% (v/v) + 20 g de particules de  $\text{SiO}_2$  (753  $\mu\text{m}$ ) à partir de l'utilisation du dispositif illustré sur la Figure 2.18. Des essais électrochimiques ont été conduits, suivant une période d'immersion de 21 jours dans l'électrolyte, afin de déterminer la part de perte de masse due à la corrosion pure. D'abord, la détermination du potentiel de circuit ouvert a été faite, suivie du tracé de courbes de polarisation (la méthode de Tafel a été appliquée pour la détermination du flux de matière perdu).

L'érosion pure a été estimée lors d'essais en eau déionisée durant 48 h, avec renouvellement de l'eau et des poudres toutes les 8 h. Le terme de synergie a été quantifié à partir d'essais en  $\text{HNO}_3$  20% contenant des particules, d'une durée totale de 48 h avec renouvellement de l'acide nitrique et des particules à chaque 8 h.



**FIGURE 2.18.** *A gauche, schéma représentant le dispositif d'essai utilisé par LI et al. A droite, cliché obtenu par microscopie électronique à balayage d'une portion de la surface du Zr exposé à l'acide nitrique 20% enrichi en particules. Vitesse de rotation : 100 rpm [76].*

Des analyses morphologiques de la surface par microscopie électronique à balayage ont également été réalisées. Les résultats obtenus sont présentés dans la Table 2.4 et corroborent le constat déjà fait par les études présentées jusqu'ici quant à la grande sensibilité du zirconium à l'endommagement mécanique provoqué par des particules. Ils mettent en évidence et quantifient la synergie, traduite par l'exacerbation de la perte de matière dès lors que corrosion et abrasion se déroulent concomitamment. Les analyses de surface ont permis de montrer la formation de débris caractéristiques d'un arrachement de matière induit par fatigue du substrat.

**TABLE 2.4.** *Résultats (exprimés en  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) obtenus par LI et collaborateurs lors des essais de corrosion et abrasion pures et de corrosion-abrasion du Zr en présence de  $\text{HNO}_3$  20% (v/v) + particules de  $\text{SiO}_2$  ( $V_C$  : corrosion pure,  $V_W$  : abrasion pure,  $V_{\text{tot}}$  : corrosion-abrasion,  $\Delta V$  : synergie) [76].*

$V_C$	$V_W$	$V_{\text{tot}}$	$\Delta V$
0,0265	252,23	477,7	225,4

D'après ces différentes études, le comportement du zirconium en présence d'une sollicitation mécanique dans un environnement oxydant (ou non) peut varier de manière très importante selon les conditions opératoires. Il en ressort néanmoins que, dans un même environnement et soumis à une sollicitation donnée :

- Sa perte de matière est comparable à celle d'autres matériaux ayant des caractéristiques en corrosion similaires (tels le Ta et le Ti) [73], ainsi qu'entre le zircaloy-4 et le Zr-702 [74] ;
- Plus la sollicitation mécanique est importante, plus la perte de matière du zirconium est élevée [74, 75] ;

- La somme des pertes de matière du Zr en corrosion et abrasion pures est inférieure à celle observée lorsque les deux évènements se produisent en même temps [76].

### 2.4.3 Influence des conditions expérimentales sur le comportement en érosion des matériaux ductiles

#### Introduction

Avant de présenter les principaux éléments concernant le comportement des matériaux soumis à la corrosion-érosion dans un système diphasique, il nous semble important de souligner la différence entre l'érosion dite « à sec », c'est-à-dire occasionnée par la convection (naturelle ou forcée) de particules en phase gazeuse, de celle observée en phase aqueuse. Ce type d'étude a été réalisée par ZU *et al.* [77], qui ont comparé la perte de masse de l'aluminium en présence d'une suspension d'eau contenant des particules de silice,  $\text{SiO}_2$ , avec celle provoquée par ces mêmes particules en suspension dans l'air. Les auteurs ont constaté que le taux d'érosion atteint dans la première configuration est bien plus important que celui obtenu en érosion aéroportée (Figure 2.19), et ce quel que soit l'angle d'impact. Ceci est expliqué par le fait que des particules de sable peuvent s'incruster dans la surface métallique lors de l'érosion à sec, en y formant une couche composite d'aluminium et de silice, jouant un rôle de barrière physique et provoquant une réduction significative du taux d'usure. Le jet aqueux a, quant à lui, empêché l'accumulation de fragments résultant de l'érosion du substrat et la stagnation à la surface des particules de  $\text{SiO}_2$ .

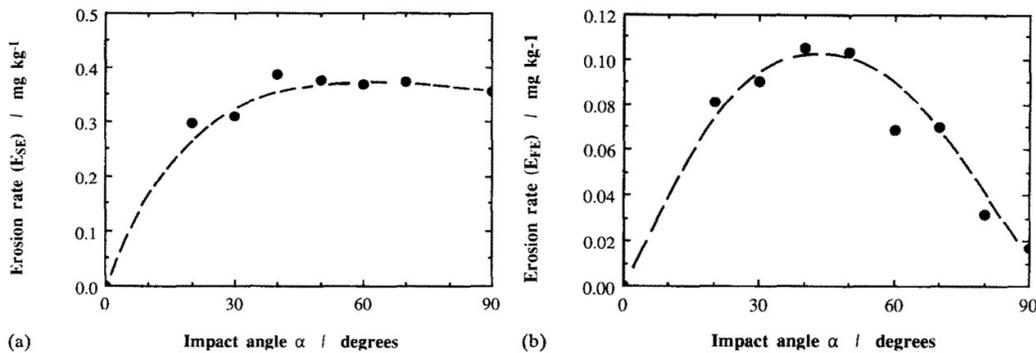


FIGURE 2.19. Taux d'érosion (masse perdue d'aluminium [mg] divisée par la masse de particules impactant l'échantillon [kg]),  $E$ , en fonction de l'angle d'impact,  $\alpha$ , en présence (a) d'une suspension d'eau + particules de  $\text{SiO}_2$  et (b) d'un flux de particules entraîné par l'air. Vitesse :  $4,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , taille des particules :  $600\text{-}850 \mu\text{m}$ , concentration en solides dans le jet eau- $\text{SiO}_2$  : 5% [77].

Malgré cette différence notable sur la perte de masse du substrat, les mécanismes conduisant à l'enlèvement de matière des matériaux ductiles exposés aussi bien à l'érosion à sec qu'en milieu aqueux sont fondamentalement similaires. Ils peuvent être classés en fonction à la fois du type d'interaction entre la particule et le matériau et des modifications du comportement mécanique du substrat lors du choc. Les trois principaux types de mécanisme susceptibles de se produire dans des conditions classiques d'érosion – coupe, fatigue et rupture fragile – peuvent être distingués et expliqués comme suit [78] :

- Le mécanisme de *coupe* se produit une fois que les particules frappent la surface à un angle d'attaque (par rapport à la surface) proche de  $45^\circ$ . Au moment de l'impact, la particule roule

ou glisse sur le matériau, provoquant l'érosion par frottement. La matière est enlevée par « égratignures », en laissant sur la surface des traces dont la forme ressemble à des cicatrices. ;

- L'enlèvement de matière par *fatigue* a lieu lorsque les particules frappent la surface à un angle d'impact important et à faible vitesse, sans produire de déformation plastique ; en revanche, cette surface est affaiblie, et des fissures, ainsi que quelques débris, apparaissent à la suite d'impacts répétés ;
- Le mécanisme d'enlèvement par *rupture fragile* se produit quand les particules impactent la surface d'un matériau fragile à un angle d'impact élevé.

Globalement, la vitesse de perte de matière par érosion est d'autant plus élevée que le temps d'exposition de la cible aux conditions érosives est important, jusqu'à ce qu'elle devienne constante [64, 79, 80]. D'un point de vue mécanistique, quelques travaux [81, 82] ont révélé que la dégradation d'un matériau ductile par érosion se produit selon trois périodes successives, comme montré sur la Figure 2.20.

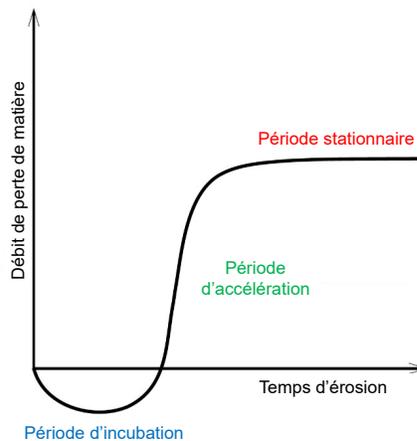


FIGURE 2.20. Vitesse de perte de matière d'un matériau ductile en fonction du temps d'érosion [83].

L'impact et la fragmentation des particules peuvent être à l'origine d'une période dite « d'incubation », pendant laquelle des fragments particulaires sont susceptibles de s'incruster dans la surface partiellement écrouie, entraînant un gain de masse initial de l'échantillon. La transition vers la période « d'accélération » se produit une fois que l'épaisseur de la couche incrustée ne varie plus, en raison d'une légère augmentation de l'écrouissage de la surface (capable de limiter l'effet d'encastrement des fragments), mais qui n'est pas suffisante pour empêcher l'enlèvement de matière par impacts multiples. Enfin, le régime « permanent » prend place lorsque le matériau atteint un équilibre entre encastrement des particules/écrouissage de la surface, ramollissement thermique (en raison des impacts) et enlèvement de matière [84].

Sachant que les résultats obtenus en corrosion-érosion sont très dépendants de la configuration expérimentale utilisée, la prochaine section présentera les principaux dispositifs considérés dans la littérature.

#### 2.4.4 Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la corrosion-érosion

En érosion, les dispositifs les plus couramment utilisés sont le *slurry pot tester* et le *slurry jet tester*. D'autres, tels que le disque rotatif (*rotating disc tester*) [85] et le dispositif sur lit coulissant

(*sliding bed erosion*) [86] ne seront pas présentés dans la suite de ce texte.

Le *slurry pot tester* [79, 84, 87–90], schématiquement représenté sur la Figure 2.21, est composé d'une chambre cylindrique, d'un arbre muni d'un agitateur, d'un ensemble de roulements, d'un moteur et d'au moins deux bras rotatifs. Une hélice mélangeuse est fixée en bas d'un arbre (généralement en acier), qui tourne à l'intérieur d'un réservoir cylindrique, afin de maintenir les particules en suspension dans la chambre (le plus souvent en aluminium ou en acier inoxydable). Légèrement au-dessus de l'hélice, un manchon est prévu pour le montage de bras latéraux plats, sur lesquels les échantillons sont solidement fixés. Des chicanes placées sur les parois du réservoir permettent de casser le vortex créé par le mouvement de l'hélice, de manière à assurer la mise en suspension uniforme des particules. L'arbre peut être animé de différentes vitesses de rotation par un moteur, entraînant la mise en mouvement des échantillons. Ce type de dispositif permet de contrôler la vitesse de rotation, l'angle d'impact des particules (à travers la position des échantillons) et la concentration de la suspension. Cependant, en raison de la nature particulière de l'écoulement, les résultats ne sont pas directement transposables à d'autres configurations, comme l'érosion dans des conduites ou en présence d'un jet.

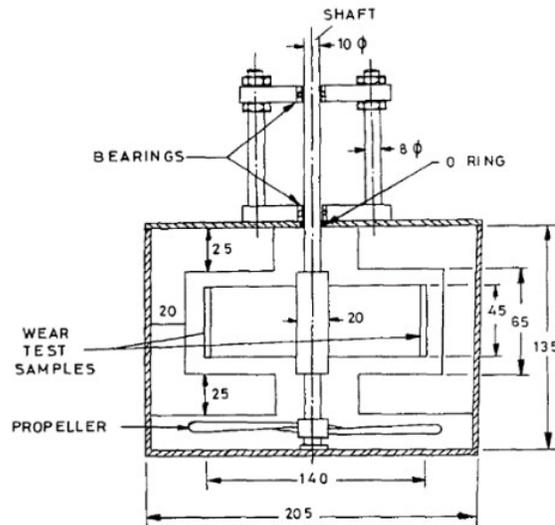
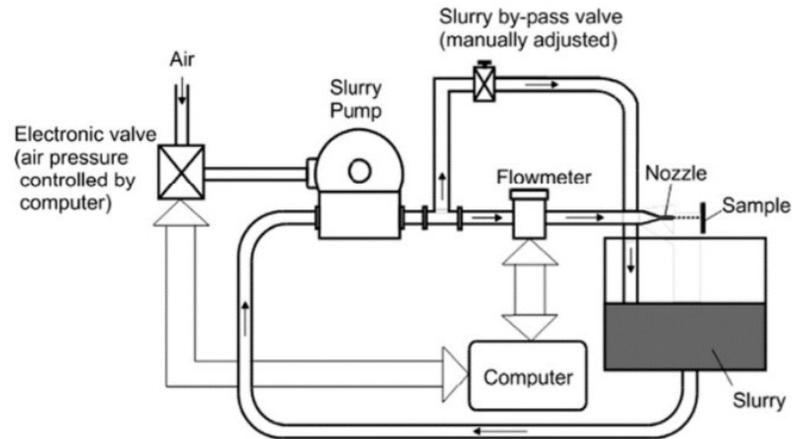


FIGURE 2.21. Schéma illustrant un *slurry pot tester* classique [79].

Le *slurry jet tester* (auss appelé *jet erosion tester*, Figure 2.22 [91]) est utilisé notamment pour le développement et la validation de modèles d'érosion, car il permet de mieux contrôler les paramètres hydrodynamiques (par rapport au *slurry pot tester*), améliorant la maîtrise de la vitesse des particules et de l'angle d'impact. Il permet ainsi de reproduire de façon plus réaliste le bombardement d'une surface par un jet de suspension érosive. Le dispositif comprend un réservoir, une pompe (ou, dans un essai aéroporté, un compresseur), une conduite extérieure, un porte-échantillon, une buse et, éventuellement, des équipements de contrôle (débitmètres, vannes d'air), comme illustré ci-dessous.

Finalement, les dispositifs à jet immergé (*impingement erosion device*) [80, 92–94], qui correspondent à une adaptation du *jet erosion tester* (comprenant une pompe, une conduite extérieure, un porte-échantillon, une buse d'alimentation et des équipements de contrôle), sont ceux qui sont le plus employés en corrosion-érosion. Contrairement au cas du *jet erosion tester*, un *impingement erosion device* permet que toute la surface de l'échantillon soit immergée dans la suspension, minimisant donc les difficultés opératoires en cas de manipulation de fluides oxydants. Ils peuvent être



**FIGURE 2.22.** Exemple d'un jet érosion tester. La pompe est reliée à une tuyauterie et le jet solide-liquide est orienté vers l'échantillon selon un angle d'impact prédéfini [91].

divisés en deux groupes : avec ou sans recirculation. Le choix de la configuration sans recirculation permet de réduire l'influence liée à l'évolution de la taille des particules après une (ou plusieurs) collision(s) avec l'échantillon. L'inconvénient majeur de ce dispositif, commun au *jet érosion tester*, est l'usure de la tuyauterie, entraînant la nécessité d'effectuer régulièrement l'étalonnage de la vitesse d'impact (si celle-ci est assimilée à la vitesse de sortie du fluide).

#### 2.4.5 Influence des caractéristiques du matériau-cible

Selon les mécanismes impliqués dans la perte de matière par érosion, les matériaux sont classiquement distingués en deux groupes : les matériaux ductiles et les matériaux fragiles (ces derniers ne seront pas traités dans ce manuscrit). La différence de comportement en érosion entre ces matériaux est constatée à partir de la courbe de la Figure 2.23, où l'aluminium (ductile) présente un angle d'érosion maximal estimé à  $15^\circ$ , alors que l'érosion de l'oxyde d'aluminium (fragile) est maximale pour un flux de particules perpendiculaire à l'échantillon (*i.e.*, à  $90^\circ$ ).

#### Microstructure

L'influence de la microstructure, définie comme l'ensemble des caractéristiques structurales d'un alliage (grains, phases, etc.) observables à l'aide d'un microscope [96], est plus fortement ressentie dans le cas des matériaux polyphasés (c'est-à-dire, formés par différentes phases, chacune ayant une structure cristalline et une composition chimique définies [97]) [98]. Si l'on considère, en première approximation, que le changement de microstructure conduit à des variations de la réponse mécanique du matériau, plus le nombre de phases présentes est élevé, plus sa réponse à une sollicitation érosive sera complexe. Une céramique et un acier peuvent présenter la même valeur de dureté et réagir différemment en termes de résistance à l'usure (dans les mêmes conditions). L'explication la plus acceptée repose sur les différences microstructurales entre ces deux matériaux, comme illustré sur la Figure 2.24.

En ce qui concerne les aciers, il semblerait qu'une haute teneur en chrome favorise la résistance à l'usure, résultat de la présence de phases possédant une fraction volumique élevée de carbures de type  $M_7C_3$  ( $M = Cr$ ), ou encore  $M_3C$ , dans une matrice de fer moins dure [100–102]. La combinaison des carbures, extrêmement durs, avec une matrice plus tendre permettrait à ces aciers d'avoir une meilleure performance que les alliages dont la teneur en Cr est faible [64]. La concentration

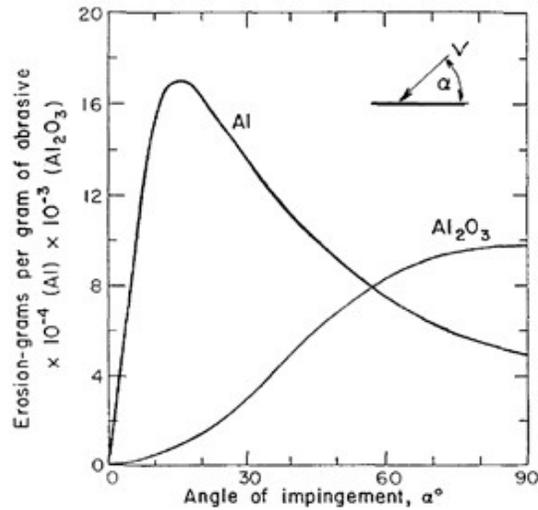


FIGURE 2.23. Comparaison entre les taux de perte de matière par érosion,  $E$  (g de matériau/g de particules), en fonction de l'angle d'impact,  $\alpha$ , de l'aluminium et de l'alumine en présence de particules de SiC (taille de particule :  $127 \mu\text{m}$ , vitesse d'impact :  $152 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dans l'air [95].

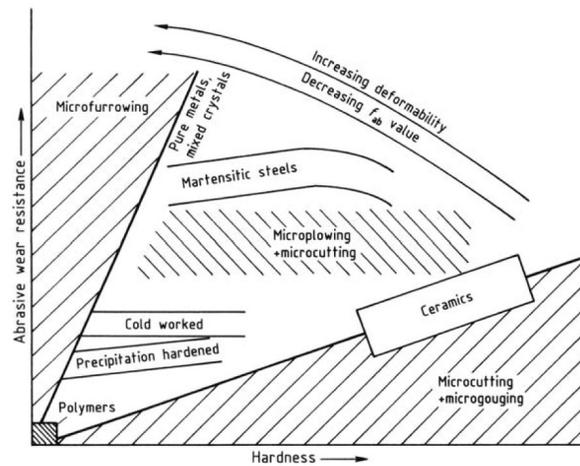


FIGURE 2.24. Comparaison de la résistance à l'usure, représentée en fonction de la dureté, de différents matériaux présentant diverses caractéristiques microstructurales [99].

importante en Cr présente dans les aciers inoxydables contribue également à une meilleure résistance à la corrosion, grâce à la présence de la chromine sur leur surface.

LINDGREN & PEROLAINEN [90] ont étudié la résistance à l'érosion de deux aciers austénitiques (316L (16,9% Cr, 10,7% Ni, 2,6% Mo) et 904L (25% Ni, 20% Cr, 4,3% Mo)) et de trois aciers duplex ferritiques-austénitiques (LDX 2101 (21% Cr, 1,5% Ni, 0,3% Mn), 2205 (22% Cr, 5,7% Ni, 3,1% Mo) et 2507 (25% Cr, 7% Ni, 4% Mo)) au moyen d'essais en *slurry pot* pour diverses conditions d'érosion, en présence de particules de quartz et de chromite (étudiées séparément) en suspension dans l'eau, avec une vitesse de jet de  $13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et différentes concentrations en particules. Leurs résultats ont montré que les nuances duplex ferritiques-austénitiques présentent une résistance à l'érosion plus élevée que les austénitiques. La meilleure résistance à l'érosion des microstructures duplex

est due à leur dureté et à leur limite d'élasticité supérieures, repoussant la valeur de leur limite de déformation plastique et nécessitant des conditions plus sévères pour qu'un endommagement similaire se produise. Dans le cas d'un acier duplex, la limite d'élasticité élevée peut être expliquée par l'orientation aléatoire des différentes phases entre elles, qui crée une incompatibilité des systèmes de glissement et induit une difficulté supplémentaire au mouvement des dislocations [103].

Dans leur publication traitant du cas de l'acier 316L, WOOD *et al.* [84] ont utilisé une suspension de SiO<sub>2</sub> (taille moyenne : 294 µm, concentration massique : 1%) dans l'eau et NaCl 3,5%, à 7 m·s<sup>-1</sup> durant une heure sur un dispositif de type *slurry pot*, à 40 °C et 30°. Indépendamment de la nature du fluide porteur, l'impact des particules en suspension a entraîné la formation, sur l'ensemble de la surface touchée par le jet, de cratères et de « lèvres » (c'est-à-dire, de portions du substrat résultant du déplacement/arrachement de matière mais qui n'en sont pas entièrement détachées), ainsi qu'une transformation de phase martensitique à la surface (due à la déformation de la surface par les impacts, couplée à l'instabilité de l'austénite à des températures proches ou inférieures à la température ambiante [104]). En présence de NaCl, les auteurs ont également observé une dissolution préférentielle de la phase martensitique, réduisant l'écaillage superficiel, témoignant d'un changement des propriétés mécaniques de la surface et conduisant à une élévation du taux d'érosion-corrosion.

### Propriétés mécaniques

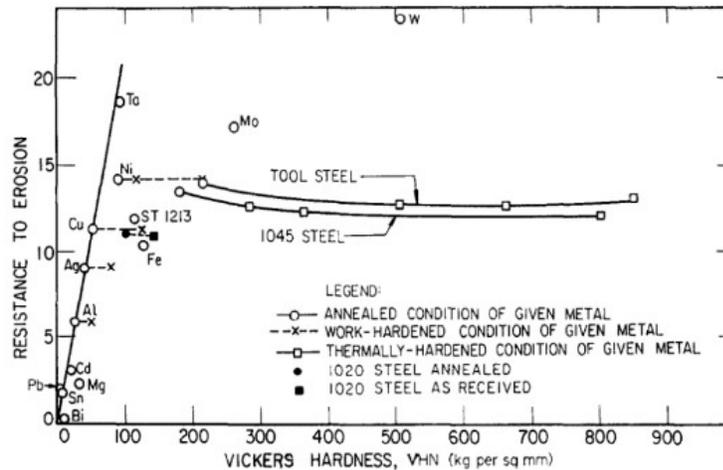
La ductilité est définie comme la capacité du matériau à subir une déformation plastique avant d'atteindre le point de rupture [96]. La ténacité correspond à la résistance d'un matériau à la propagation (brutale) de fissures [96, 105]. Différentes études indiquent qu'elles peuvent affecter de manière significative le taux d'érosion [99, 106, 107].

Avec une ductilité plus élevée, la surface peut subir une déformation plus importante sans que, pour autant, un enlèvement de matière plus prononcé soit observé. C'est ce que FOLEY & LEVY [108] ont pu constater en soumettant l'acier 304 (18% Cr, 10% Ni) à l'érosion par des particules d'alumine (140 µm) à 30, 60 et 90 m·s<sup>-1</sup>, en faisant varier la ductilité de l'acier par traitement thermique. En ce qui concerne la ténacité, plus elle est élevée, plus la dureté du matériau est importante. Cependant, si l'on augmente uniquement la dureté, une diminution de la ductilité peut être observée ; par conséquent, selon la diminution de sa ductilité, le matériau peut subir une perte de masse selon un mécanisme similaire à celui des matériaux fragiles [109].

Quant à l'écaillage (durcissement d'un matériau cristallin conduisant à une augmentation de la résistance à la déformation plastique [97, 105]), il semble qu'un coefficient d'écaillage (généralement noté  $n$ ) élevé soit bénéfique pour la résistance à l'érosion. En corrélant différentes valeurs de  $n$  de l'acier 304 recuit (0,45-0,55) et de l'acier AISI 1020 (0,7% Mn, 0,22% Si, 0,18% Ni,  $n$  compris entre 0,05 et 0,15) à leurs endommagements par érosion, FOLEY & LEVY [108] ont attribué le meilleur comportement sous érosion (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30°, 60 m·s<sup>-1</sup>) manifesté par l'acier 304 à un écaillage superficiel plus élevé, capable de donner naissance à une couche superficielle durcie et protectrice. L'écaillage peut également augmenter en cours d'essai et, dans ce cas, plus son augmentation est rapide, plus le taux d'érosion du matériau est faible. Cela a été souligné par SHAH et collaborateurs, dans le cas des aciers à haute teneur en Si (2,5% massique) en présence de particules de SiO<sub>2</sub> (125 µm) entraînées par un flux d'azote à 50 m·s<sup>-1</sup> et 30° [110]. Le renforcement de la résistance mécanique d'un matériau attribué à l'augmentation de son écaillage a été désigné par BROWNLIE *et al.* comme l'explication la plus probable pour expliquer la bonne résistance à la perte de matière par érosion de l'acier 304, étudié dans un dispositif à jet immergé (avec recirculation) en présence de NaCl 3,5% contenant 0,68 g·L<sup>-1</sup> de particules de SiO<sub>2</sub> (400 µm) à 18 m·s<sup>-1</sup> [94].

Cependant, d'autres travaux ont déjà montré que la dureté de certains matériaux, au-delà d'une

valeur seuil, n'assure pas une bonne résistance à l'érosion, et que d'autres propriétés mécaniques doivent être considérées. Selon WOLAK & FINNIE [111], tel est le cas, par exemple, des aciers au carbone traités thermiquement, pour lesquels le module et la limite d'élasticité sont supposés impacter de manière significative la sensibilité à l'endommagement causé par érosion (Figure 2.25). Ce constat est cohérent avec les conclusions des travaux ultérieurs de CHRISTMAN & SHEWMON [112] qui montrent qu'une dureté et une résistance à la rupture plus élevées n'améliorent pas la résistance à l'érosion de l'aluminium sujet à l'érosion par des billes d'acier trempé de 5 mm, transportées par l'air à 140-185 m·s<sup>-1</sup> et à différents angles d'impact.



**FIGURE 2.25.** Résistance à l'érosion ( $g$  de particules/ $mm^3$  de matériau enlevé) en fonction de la dureté déterminée lors d'un essai Vickers (charge appliquée divisée par la surface de l'empreinte formée lors de l'enfoncement d'un pénétrateur à géométrie pyramidale [97]) de différents matériaux avant d'être exposés aux essais d'érosion aéroportée en présence de particules de  $SiC$  ( $250 \mu m$ ) à  $20^\circ$  et  $76 m \cdot s^{-1}$  [111].

Différentes tentatives de modélisation du processus d'érosion en fonction des propriétés mécaniques ont été proposées, avec plus ou moins de succès. Selon O'FLYNN, les premières études consacrées au lien entre les propriétés mécaniques et l'érosion des métaux se sont orientées vers la détermination de la variation de la dureté par pénétration. Cela déterminerait la profondeur d'indentation d'une particule et servirait comme un outil de prédiction de la cinétique de perte de masse du matériau [85]. Toutefois, il existe peu de preuves d'une corrélation directe entre érosion et dureté lorsqu'un large éventail de métaux est considéré. C'est la raison pour laquelle les efforts pour modéliser l'évolution du taux d'usure en fonction des propriétés du matériau sont très souvent laborieux, voire infructueux.

Sur la base des résultats obtenus pour des échantillons d'aluminium, de cuivre, d'acier au carbone et d'acier inoxydable frappés à  $90^\circ$  par des particules de  $SiO_2$  et  $SiC$  ( $49-428 \mu m$ ), dans une gamme de vitesse de  $50-150 m \cdot s^{-1}$ , OKA et collaborateurs [113] ont proposé une équation semi-empirique reliant le taux d'érosion à différentes propriétés mécaniques du matériau. Dans leur approche, la dureté, les propriétés des particules et la vitesse d'impact constituent les principaux paramètres gouvernant l'endommagement par érosion. L'érosion totale,  $E_t(\alpha)$ , peut être estimée à partir de l'équation 2.4.1 :

$$E_t(\alpha) = K \cdot v_p^m \cdot d_p^n \cdot H_S^{K1} \cdot (\sin(\alpha))^{n1} \cdot [(1 + H_s) \cdot (1 - \sin(\alpha))]^{n2} \quad (2.4.1)$$

avec :

$E_t(\alpha)$  : taux d'érosion [ $\text{mm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ];  
 $\alpha$  : angle d'incidence des particules [°];  
 $v_P$  : vitesse d'impact [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ];  
 $d_P$  : diamètre des particules [m];  
 $H_S$  : dureté du substrat [Pa];  
 $M$ ,  $n$  et  $K_I$  : constantes déterminées expérimentalement;  
 $K$ ,  $n_1$  et  $n_2$  : constantes empiriques qui dépendent plus particulièrement de la dureté du matériau et de la géométrie des particules.

HUTCHINGS [63] a présenté un modèle de taux d'érosion,  $E$ , fondé sur l'usure érosive par déformation plastique. Dans ce modèle,  $E$  est inversement proportionnel à la dureté et fait apparaître un coefficient d'usure, noté  $K$ , qui, selon l'auteur, quantifie le « rendement » d'élimination de matière (équation 2.4.2) :

$$E(H_s) = K \frac{\rho v_P^2}{2H_s} \quad (2.4.2)$$

avec :

$E(H_S)$  : taux d'érosion [adimensionnel];  
 $K$  : coefficient d'usure [adimensionnel];  
 $\rho$  : masse volumique du matériau-cible [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ];  
 $v_P$  : vitesse d'impact [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ];  
 $H_S$  : dureté du matériau-cible [Pa].

On s'attend à ce que  $K$  soit lui-même dépendant du matériau, étant associé à une ou plusieurs propriétés mécaniques. Ainsi, le modèle de HUTCHINGS implique que le taux d'érosion dépend de la dureté combinée à, au moins, une autre propriété mécanique (la ténacité semble être, d'après l'auteur, la propriété la plus importante à prendre en compte). Par ailleurs, plus la valeur de  $K$  est élevée, plus le processus d'usure est du substrat est important [114]. Pour les métaux, le coefficient d'usure varie entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-1}$ .

Une expression du taux d'érosion,  $E(\alpha)$ , en fonction de la ténacité,  $U_T$ , et de la déformation uniforme du matériau,  $\epsilon_U$ , a été proposée par O'FLYNN *et al.* [85] 2.4.3 :

$$E(\alpha) = \frac{v_P^2}{\epsilon_U U_T} (a \cdot \cos^4 \alpha + b \cdot \sin^2 \alpha) \quad (2.4.3)$$

où :

$E(\alpha)$  : taux d'érosion [ $\text{mm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ];  
 $\alpha$  : angle d'impact;  
 $\epsilon_U$  : déformation longitudinale lors d'un essai de traction [adimensionnel];  
 $U_T$  : énergie requise pour éliminer une fraction du matériau fortement déformé [ $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ].

La validité de ce modèle a été examinée à partir d'une série d'essais menés avec deux aciers (un acier eutectoïde à 0,8% en C (EN42) et un acier faiblement allié à 0,4% en C (EN24)) soumis à différents traitements thermiques, dans le but d'obtenir un grand nombre de microstructures diverses, chacune ayant un comportement mécanique nettement différent. Les résultats ont montré que la résistance à l'érosion augmente avec l'augmentation du produit de la résistance à la traction et de la déformation uniforme,  $\epsilon_U \cdot U_T$  (mesurée à des températures élevées) [85].

Les conclusions issues des différents travaux mentionnés dans cette section montrent que le choix des propriétés mécaniques comme critère de sélection des matériaux (ou de prévision de leur perte de matière) n'est pas un critère suffisant : l'augmentation d'une seule caractéristique physique ne permet pas, systématiquement, l'amélioration de la résistance à l'érosion.

La section qui vient s'intéresse à l'influence des caractéristiques des particules sur l'endommagement des matériaux sous érosion.

### 2.4.6 Influence des caractéristiques des particules

Dans un souci de synthèse, seuls les facteurs jugés d'intérêt pour notre étude seront abordés dans cette section, à savoir la taille, la forme et la concentration des particules.

La capacité d'une particule à provoquer un arrachement de matière dépend, en premier lieu, de la quantité d'énergie qu'elle transfère à la surface de la cible – en supposant que cette quantité soit suffisante pour engendrer la pénétration de la particule dans le substrat. Ainsi, l'énergie cinétique dont sont animées les particules pilote la création d'un défaut, induisant la déformation de la cible et l'arrachement d'un certain volume de matière. Selon HUTCHINGS [115], environ 90% de l'énergie cinétique de la particule est convertie, lors du choc, en déformation plastique et en chaleur, comme illustré sur le schéma de la Figure 2.26, et cette conversion se produit dans le corps ayant la plus faible dureté [116]. C'est pourquoi dans tous les travaux portant sur l'influence des caractéristiques des particules sur l'érosion d'un substrat, elles sont plus dures que le matériau-cible.

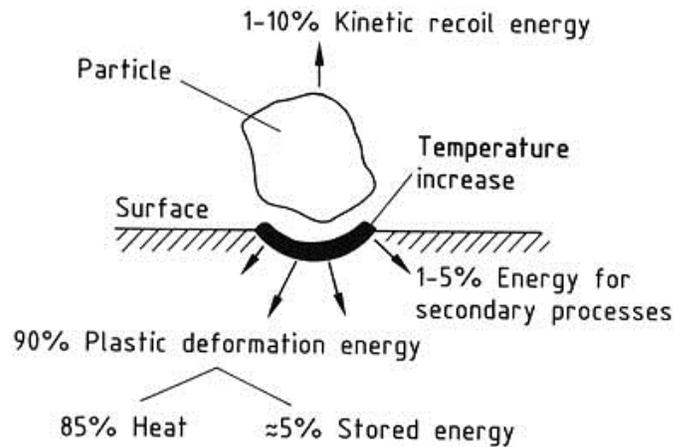


FIGURE 2.26. Bilan énergétique lors de l'impact d'une particule dure sur une surface métallique ductile [116].

Le premier facteur influant l'énergie cinétique d'impact d'une particule est sa masse, qui peut varier par l'intermédiaire de sa taille ou de sa masse volumique,  $\rho$ . Dans le cas de cette dernière, à titre d'exemple, l'augmentation du pouvoir érosif avec la valeur de  $\rho$  d'un matériau a été mise en évidence en comparant les pertes de masse de l'acier AISI 1020 soumis à l'érosion à vitesse, concentration et granulométrie similaires, provoquées par des particules de  $\text{SiO}_2$  ( $\rho = 2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $4,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $\text{SiC}$  ( $3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et d'acier ( $7,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Ces dernières ont démontré une plus grande érosivité, en provoquant un taux d'usure (à  $30^\circ$ ) presque deux fois plus important qu'en présence de particules de  $\text{SiO}_2$  [117].

## Taille

L'effet de la taille des particules, généralement comprise entre 5 et 500  $\mu\text{m}$  dans les études sur l'érosion des matériaux ductiles [63], peut se résumer à l'énoncé suivant : à vitesse identique, plus la particule est grosse, plus sa masse est élevée, ce qui conduit à une énergie cinétique et à des dommages plus conséquents.

Dans certains cas, le taux d'usure d'un matériau ductile en présence de particules de diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$  augmente de façon quasi-linéaire avec leur taille, jusqu'à l'atteinte d'un palier (Figure 2.27) traduisant une perte de masse constante. Différentes explications ont été proposées, et il est probable que plusieurs mécanismes puissent être à l'origine de ce résultat [63].

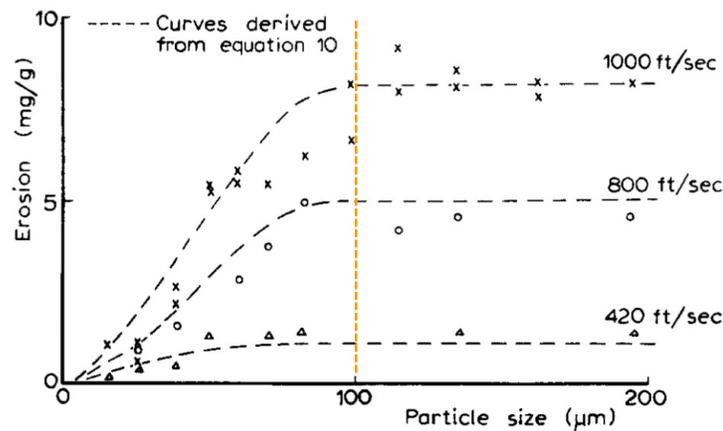


FIGURE 2.27. Taux d'usure (mg d'échantillon/g de particules) de l'acier H46 (11% Cr) en fonction de la taille et de la vitesse des particules de SiC à 90° [118].

En-dessous de 100  $\mu\text{m}$ , la pente observée peut être attribuée à la forte augmentation d'énergie cinétique transférée par les particules au substrat à mesure que leur taille croît. Au-delà de ce diamètre, l'origine des résultats obtenus est probablement due à une interdépendance complexe entre les quatre caractéristiques du flux de particules qui semblent influencer l'endommagement par érosion, à savoir la taille, le nombre de particules impactant la surface, leur énergie cinétique et les échanges d'énergie entre les particules incidentes et celles restant en suspension [118].

Les études de RAJAHRAM *et al.* [119] ont démontré l'influence de la taille des particules sur la tenue en corrosion-érosion de l'acier 316 par le biais de mesures de bruit électrochimique (fréquence d'acquisition : 10 Hz) dans un dispositif type *slurry pot erosion*. La Figure 2.28 montre l'évolution du courant enregistré en fonction du temps pour les trois tailles de particules étudiées (106, 294 et 665  $\mu\text{m}$ ). L'augmentation du courant est provoquée, dans tous les cas étudiés, par la dépassivation du substrat dès lors que le système est mis en rotation. Selon ces auteurs, pour une concentration de particules donnée, il devrait exister une équivalence, en termes d'endommagement global du matériau, entre un grand nombre d'impacts de petites particules et les dommages provoqués par un transfert d'énergie cinétique plus important imputable aux particules plus grosses qui, rencontrant plus de difficulté à atteindre la surface de l'échantillon, ont un nombre d'impacts moins élevé.

Dans le cas traité par NGUYEN *et al.*, s'intéressant au comportement de l'acier 304 impacté par des particules de SiO<sub>2</sub> de différentes tailles transportées par l'eau dans un dispositif type *test rig* [120], au-delà d'environ 150  $\mu\text{m}$ , le taux d'érosion du substrat chute linéairement avec la taille des particules (Figure 2.29). D'après les auteurs, les petites particules suivent plus facilement l'écoulement de l'eau; par conséquent, une atténuation au sein de la phase liquide et près de la surface de la cible des interactions particule-particule est attendue, ce qui conduit à plus

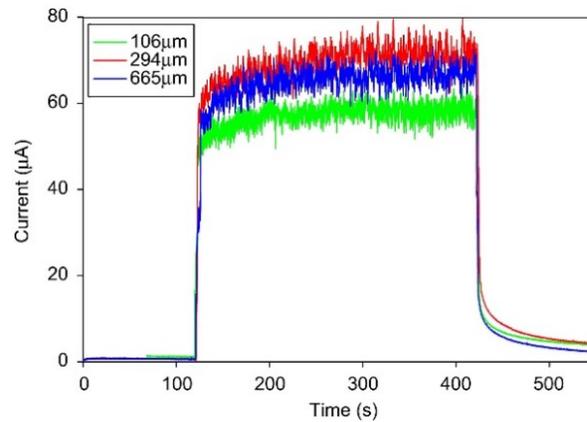


FIGURE 2.28. Évolution du courant (mesuré lors des acquisitions de bruit électrochimique au potentiel de corrosion) en fonction du temps de l'acier 316 en présence de NaCl 3,5% + 1% de SiO<sub>2</sub> à  $7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $40^\circ\text{C}$  [119].

d'impacts particule-substrat. La répétition des chocs au même endroit sur la cible est également moins fréquente, car les particules, uniformément réparties dans les lignes de courant, rencontrent une plus grande surface de l'échantillon. Les particules d'un diamètre supérieur à  $150 \mu\text{m}$ , en revanche, se concentrent davantage au centre du jet, et impactent la surface à un angle plus élevé. Elles rebondissent par collision avec les particules arrivantes, et leur vitesse, à la suite du choc, est affaiblie.

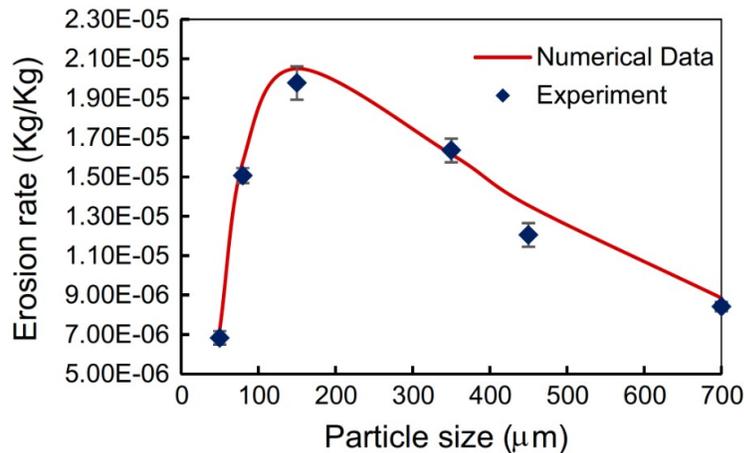


FIGURE 2.29. Taux d'érosion (kg de masse perdue/kg de particules arrivant à la surface) de l'acier 304 en présence d'une suspension de SiO<sub>2</sub> + eau à  $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  en fonction de la taille des particules [120].

L'hétérogénéité des résultats considérés ici témoignent de l'absence de consensus, d'un point de vue physique, à propos de l'influence de la taille des particules sur la quantité de matière perdue en érosion. Pour expliquer les résultats obtenus, les travaux que l'on rencontre dans la littérature mettent en exergue l'effet de la taille sur un autre paramètre physique (par exemple la masse (inertie) des particules, leur énergie cinétique et/ou le nombre d'impacts) [120]. Malgré ce manque d'univocité, certaines études, comme celle de DESALE et collaborateurs [89], ont montré que, dans les conditions expérimentales adoptées dans leur travail, le taux d'usure,  $E$ , varie, en fonction de la

taille des particules,  $d_P$ , selon une loi puissance (équation 2.4.7) :

$$E \propto d_P^n \quad (2.4.4)$$

$n$  est compris entre 0,3 et 2,0 et dépend des propriétés mécaniques du substrat, des caractéristiques des particules et de leur vitesse. JAVAHERI *et al.* [98] étendent cette plage de valeurs, en proposant que  $n$  peut valoir jusqu'à 4,0.

D'autres observations en lien avec l'influence de la taille des particules sur leur transport en phase liquide pouvant avoir une importance sur la réponse obtenue en érosion méritent d'être soulevées :

- Les particules plus petites sont généralement plus affectées par la turbulence, car l'échange de quantité de mouvement entre le fluide et la particule peut se faire plus facilement sur la totalité de sa surface, de sorte qu'elles sont plus sensibles aux fluctuations de débit ;
- En ce qui concerne la comparaison entre le pouvoir érosif de deux particules de tailles et de formes différentes, il est connu que les petites particules anguleuses (*i.e.*, avec des arêtes et portions plus acérées) peuvent être plus érosives que les grosses particules semi-arrondies ou arrondies [121] ;
- Dernièrement, il convient de souligner que les grosses particules, se déplaçant à grande vitesse, peuvent se briser lors de l'impact en particules plus petites. Les particules fragmentées peuvent rebondir à la surface, ou bien entrer en collision autour du site « primaire » (c'est-à-dire, celui créé lors du premier impact et qui peut devenir plus profond), en provoquant des dommages radiaux. En conséquence, le bilan global d'endommagement de la cible résulte d'un mécanisme associant deux étapes distinctes [118].

## Forme

Afin de déterminer l'influence de la forme des particules sur l'érosion, il est nécessaire, au préalable, de trouver un moyen d'estimer ce paramètre. Le plus souvent, on fait appel à la notion de « circularité », à travers le facteur de forme,  $S_F$ , calculé à partir de l'équation 2.4.5 :

$$S_F = \frac{4\pi A_P}{P_P^2} \quad (2.4.5)$$

où  $A_P$  est l'aire projetée de la particule [ $m^2$ ] et  $P_P$  est le périmètre global [ $m$ ] de projection de la particule. Cette dernière peut être calculée (équation 2.4.6) sur la base de sa longueur,  $L_P$  [ $m$ ], et de sa largeur,  $W_P$  (*width*) [ $m$ ] :

$$P_P = \frac{\pi}{2} \left[ \frac{3}{2} (L_P + W_P) - \sqrt{\frac{L_P}{W_P}} \right] \quad (2.4.6)$$

Une particule parfaitement sphérique a un facteur de forme égal à l'unité, et tout écart par rapport à l'unité indique un écart par rapport à la circularité. Ainsi, plus la valeur du facteur de forme est faible, plus la particule est géométriquement déformée [98]. Dans la pratique, les estimations du périmètre et de l'aire projetée peuvent s'avérer difficiles, notamment quand on travaille avec des particules micrométriques. Une autre manière d'estimer la circularité d'une particule consiste à déterminer son *particle aspect ratio*,  $\rho$ , c'est-à-dire le rapport entre la longueur et la largeur d'un ensemble de particules représentatif de la population [122].

On a mentionné dans le paragraphe précédent que, en comparant les dégâts provoqués par les particules sphériques et anguleuses, ces dernières seront plus érosives. Cette observation est confortée

par les résultats présentés par LEVY & CHIK dans leur travail sur l'érosion de l'acier 1020, où les particules anguleuses (en haut à gauche sur la Figure 2.30) ont provoqué une augmentation d'un facteur 4 de l'érosion de la cible par rapport aux particules sphériques de même taille [117].

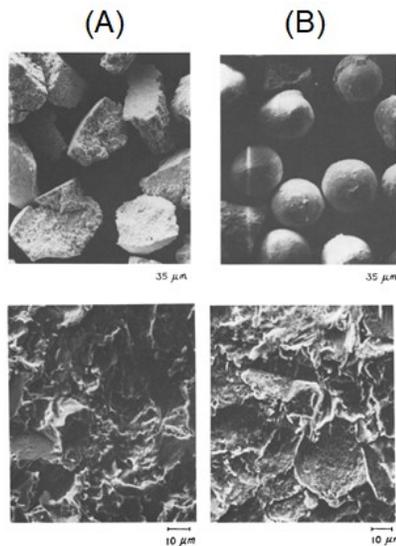


FIGURE 2.30. En haut, morphologie des particules anguleuses et sphériques d'acier avant les essais d'érosion ( $80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $30^\circ$ , taille  $\approx 100 \mu\text{m}$ ). En bas, aspect post-essai de la surface de l'acier 1020 [117].

WALKER & HAMBE [123] ont étudié l'influence de la circularité des particules sur la perte de masse d'un alliage Fe-27% Cr exposé à des particules de différents matériaux dans un dispositif d'usure Coriolis (équipement ressemblant à une centrifugeuse et qui simule le déplacement d'une suspension sujette à une force d'inertie perpendiculaire à la direction de son mouvement (force de Coriolis)) à 1800 rpm et concentration massique comprise entre 10 et 20%. La Figure 2.31 montre que les valeurs les plus élevées de perte de matière ont été obtenues en présence des particules les moins sphériques.

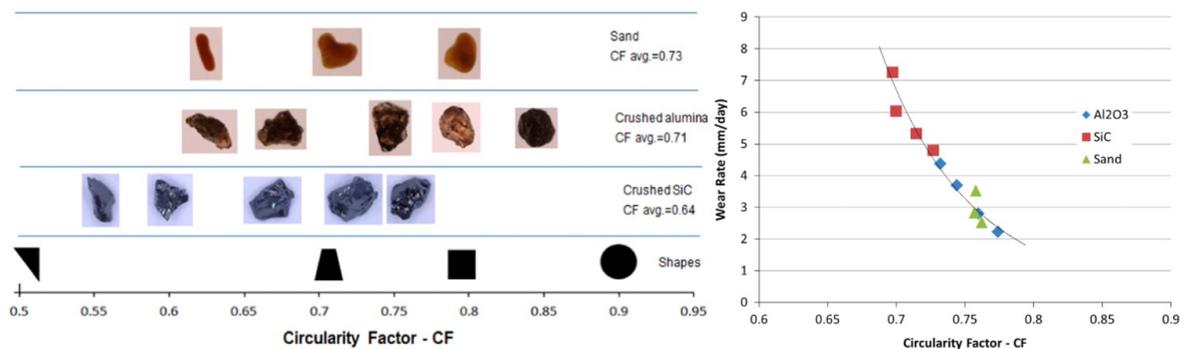


FIGURE 2.31. A gauche, image des particules utilisées par WALKER & HAMBE avant les tests d'érosion; à droite, taux d'usure (mm d'échantillon/temps d'essai) de l'alliage Fe-Cr en fonction de la circularité des particules,  $C_F$  [123].

### Concentration en particules

Différents travaux se sont intéressés à ce paramètre [62, 118, 124, 125]. HU & NEVILLE [126] ont proposé une méthodologie, développée sur un dispositif à jet immergé, permettant d'identifier les paramètres qui régissent la transition de la perte de masse par corrosion pure vers l'érosion-corrosion. Deux aciers inoxydables, un fortement allié (UNS3265, 24% Cr, 22% Ni, 7% Mo, 3,5% Mn) et un austénitique standard (316), ont été étudiés, à 18 et 50 °C, dans une solution de NaCl 3,5% avec une concentration en SiO<sub>2</sub> (taille 150-350 µm) allant de 10 à 6000 mg·L<sup>-1</sup>. A mesure que la concentration en particules a augmenté, les deux alliages ont présenté un accroissement de la perte de masse totale, en raison d'une énergie cinétique globale plus importante, favorisant l'élimination d'une plus grande quantité de matière (Figure 2.32).

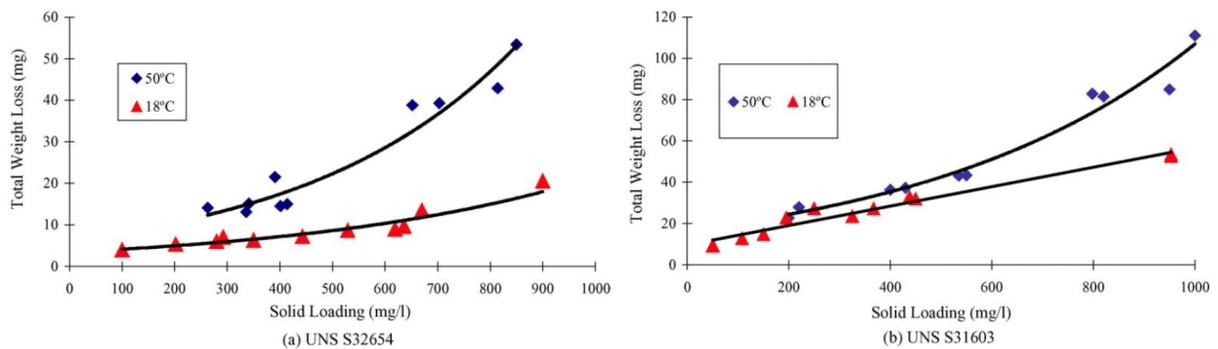


FIGURE 2.32. Perte de volume totale de l'acier UNS3265 (à gauche) et 316 (à droite) en fonction de la quantité de solides dans la suspension et de la température, à 17 m·s<sup>-1</sup> et 90° [126].

Au moyen de l'utilisation d'un dispositif à jet d'impact, HUSSAIN & ROBINSON ont analysé le comportement de l'acier duplex 2205 (dont la microstructure présente des proportions approximativement égales d'austénite et de ferrite, avec des grains allongés dans le sens du laminage) en présence d'eau de mer artificielle contenant des particules de SiO<sub>2</sub> (250-300 µm) à 8,5 m·s<sup>-1</sup> et 90°. L'un des résultats obtenus dans leur travail est présenté sur la Figure 2.33, montrant les courbes de polarisation de cet acier en présence de différentes concentrations en SiO<sub>2</sub>. La présence de particules a provoqué un accroissement systématique des densités de courant enregistrées, ainsi qu'un léger déplacement du potentiel de corrosion de l'échantillon vers des valeurs plus négatives. L'augmentation de la densité de courant en fonction de la concentration en particules peut être attribuée, selon les auteurs et comme dans le cadre du travail de HU & NEVILLE [126], à une quantité d'énergie cinétique plus importante lors des impacts : une relation linéaire a pu être établie entre ces deux grandeurs. En estimant le temps moyen entre deux impacts de particules (0,42 ms), les auteurs de l'étude ont montré que, bien que l'échantillon se repassive dans toutes les conditions étudiées, le temps entre impacts successifs est suffisamment bref pour empêcher le substrat de développer un film protecteur d'épaisseur identique à celle observée à l'état stationnaire sans particules.

Il est donc raisonnable de considérer qu'une augmentation de la concentration en solides a pour conséquence une recrudescence du taux d'érosion de la cible, en raison de la présence d'un plus grand nombre de particules frappant l'échantillon [67, 68]. Cependant, cette considération mérite d'être nuancée. TURENNE *et al.* [128] ont montré, en réalisant des essais sur un dispositif à jet immergé, qu'en augmentant la concentration de particules de SiO<sub>2</sub> dans l'eau, l'efficacité d'érosion de l'aluminium,  $W/C$  (c'est-à-dire, le rapport entre la perte de masse de l'échantillon,  $W$  [mg], et la concentration massique en particules,  $C$  [%]), diminuait selon une loi puissance en fonction de

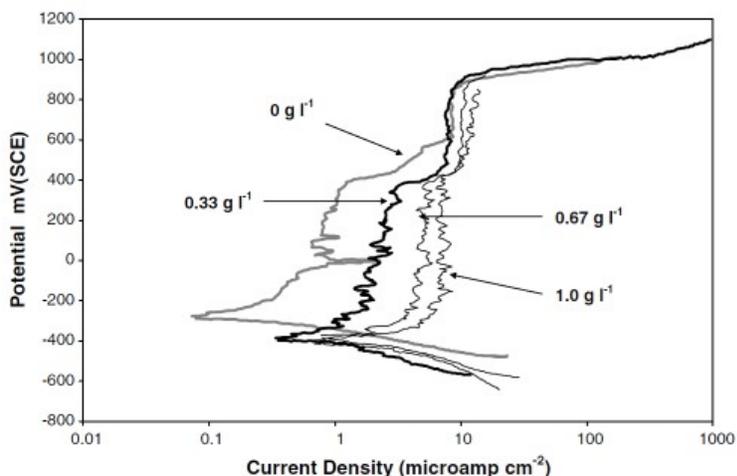


FIGURE 2.33. Courbe de polarisation de l'acier inox duplex 2205 en présence d'eau de mer et de particules de  $\text{SiO}_2$  à différentes concentrations en solide. Conditions d'acquisition :  $E_0$  vs. SCE = -600 mV,  $E_f$  vs. SCE = 1200 mV, vitesse de balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$  [127].

la concentration (Figure 2.34). Ils ont justifié leurs résultats en alléguant qu'une augmentation de ce paramètre entraînait une hausse de la quantité de particules rebondissant aux alentours de la surface, la protégeant ainsi des nouvelles particules incidentes.

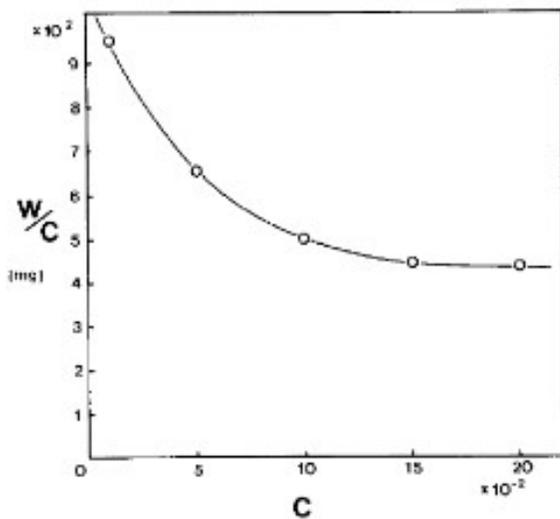


FIGURE 2.34. Efficacité d'érosion en fonction de la concentration massique de particules de  $\text{SiO}_2$  (taille comprise entre 200 et 300  $\mu\text{m}$ ), lors des essais d'érosion d'aluminium à  $17 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $90^\circ$  [128].

Cela conduit ainsi à une plus grande interaction particule-particule, qui provoque une baisse de leur énergie cinétique et réduit le nombre d'impacts capables d'engendrer une perte de masse du substrat. Cette explication sur l'amointrissement de la collision effective, due à la formation d'une barrière physique près de la surface, implique l'existence d'une concentration seuil de particules au-delà de laquelle ce phénomène jouerait un rôle significatif dans la diminution de la perte de masse

par érosion [21, 125].

### 2.4.7 Influence des conditions de transport

Une particule abandonnée au sein d'un liquide est influencée par plusieurs forces, comme l'illustre le schéma de la Figure 2.35. Son mouvement est dicté par l'équilibre de ces forces. Les particules accélèrent en raison de leur inertie et de l'énergie échangée avec le fluide environnant. Dans une suspension concentrée, elles sont, en outre, soumises à des interactions (forces de cohésion, choc) avec les autres particules. Toute modification de cet équilibre peut changer la trajectoire des particules et provoquer un impact pouvant conduire à l'usure du matériau.

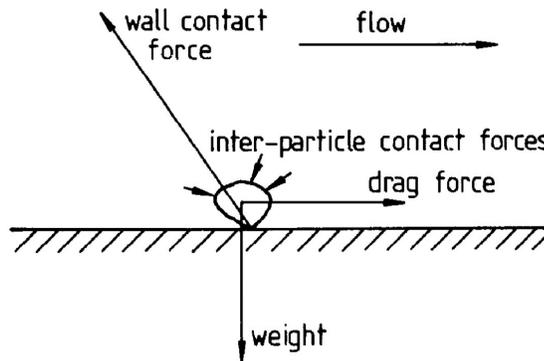


FIGURE 2.35. Diagramme présentant les différentes forces susceptibles d'agir sur une particule immergée dans un fluide et en contact avec une surface solide horizontale [129].

### Vitesse des particules

Compte-tenu de son influence prépondérante sur l'endommagement par érosion, la vitesse d'impact des particules est, avec l'angle d'incidence, le paramètre le plus étudié (et sans doute le mieux maîtrisé) dans la littérature [61]. La majorité des travaux s'accorde sur une corrélation reliant le taux d'usure à la norme de la vitesse d'impact selon une loi puissance (équation 2.4.7) :

$$E \propto v_p^m \quad (2.4.7)$$

comme montré par la courbe présentée ci-dessous. La valeur de l'exposant  $m$  est généralement voisine de 2, ceci pouvant être expliqué par le fait que la perte de matière par érosion est proportionnelle à l'énergie cinétique des particules, et donc au carré de leur vitesse [79, 88, 92]. En contrepartie, il existe de nombreux exemples où  $m$  n'est pas égal à 2, pouvant être inférieur (0,3-1,6 [121, 130]) ou largement au-dessus (4,0-4,5 [131, 132]).

L'influence de la vitesse des particules (considérée comme identique à celle du liquide) sur le comportement de l'acier 316L a été étudiée par ZHENG et collaborateurs [134] dans un dispositif type *slurry pot* modifié, en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% + 10% de particules de  $\text{SiO}_2$  (250-315  $\mu\text{m}$ ). A partir des courbes de polarisation présentées dans la Figure 2.37, on constate que la densité de courant de corrosion et celle du domaine passif ont augmenté avec le changement de la vitesse de 7,5 à 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ils ont également observé que le potentiel de corrosion s'est déplacé vers des valeurs plus positives avec la mise en circulation de la suspension, et ce à partir de la vitesse étudiée la plus faible.

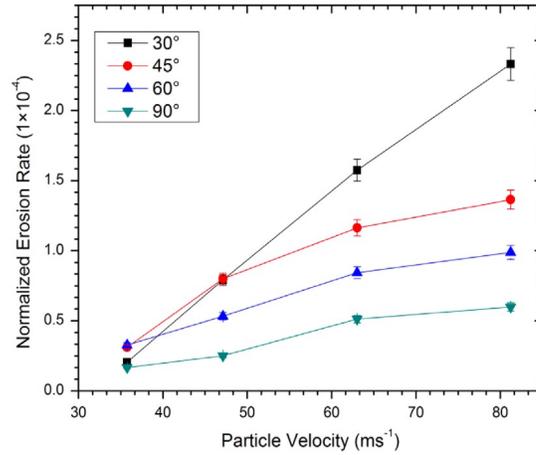


FIGURE 2.36. Taux d'érosion normalisé (pente de la courbe perte de masse de l'échantillon en fonction du temps [ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ] divisée par le débit massique de particules [ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ]) en fonction de la vitesse des particules [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] : cas de l'acier API X42 en présence de particules de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (taille moyenne :  $50\ \mu\text{m}$ ) à différents angles d'impact en érosion aéroportée [133].

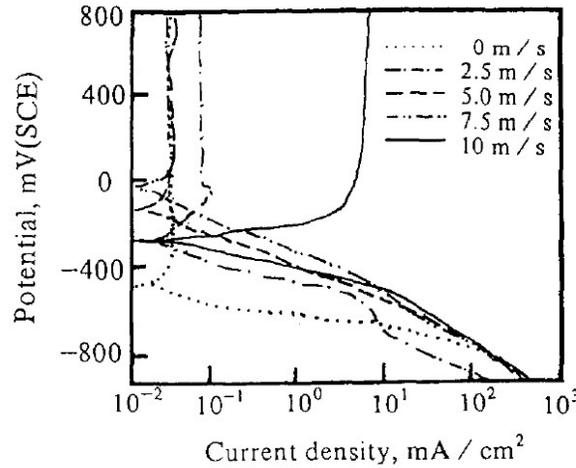


FIGURE 2.37. Courbe de polarisation de l'acier 316L en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_2$  10% + 10% particules de  $\text{SiO}_2$ . Conditions d'essai :  $E_0$  vs. SCE =  $-0,9\ \text{V}$ ,  $E_f$  vs. SCE =  $0,9\ \text{V}$ , vitesse de balayage :  $0,5\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  [134].

Une vitesse d'impact plus élevée engendre une énergie cinétique plus importante au moment de la collision, provoquant une perte de masse accrue. Si les particules sont supposées sphériques, avec un diamètre  $d_P$  [m], une masse volumique  $\rho_P$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] et se déplaçant à une vitesse  $v_P$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ], leur énergie cinétique,  $E_{k,i}$  [J], est donnée par l'équation 2.4.8 :

$$E_{k,i} = \frac{\pi\rho_P d_P^3 v_P^2}{12} \quad (2.4.8)$$

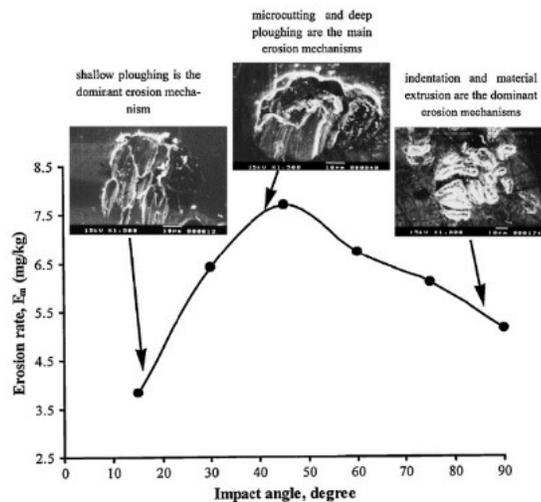
La connaissance de la vitesse réelle des particules dispersées dans un fluide en écoulement turbulent demeure toutefois difficile, notamment quand la suspension contient une concentration élevée de

solides. Très fréquemment, on se limite à la mesure du débit du fluide pour en déduire la vitesse lors du choc (ce qui reste valable pour les suspensions diluées). Seuls des calculs issus de la mécanique des fluides numérique, ou bien la mise en place de techniques expérimentales – telles la vélocimétrie laser Doppler [135, 136] ou la vélocimétrie par imagerie de particules [69, 137], qui ne seront pas détaillées dans ce mémoire – couplées aux dispositifs de mesure, peuvent fournir les valeurs réelles de la vitesse d'impact.

### Angle d'impact

Au même titre que la vitesse, l'influence de l'angle d'impact (souvent noté  $\alpha$  et défini comme l'angle entre la surface érodée et la trajectoire des particules juste avant l'impact [78, 98]) sur la perte de matière par érosion a été traitée dans différentes publications, et ce depuis les premiers travaux dédiés à cette forme de dégradation [95, 138].

Le comportement classiquement manifesté par une cible ductile est représenté sur la Figure 2.38. FINNIE rapporte, pour des cibles d'acier, de Al, Mg et Au, impactées à grande vitesse (76 à 168  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) par des particules de SiC (120  $\mu\text{m}$ ), une diminution prononcée du taux d'érosion dès lors que  $\alpha$  est supérieur à 30° [138]. Les matériaux fragiles présentent un comportement différent : la perte de matière est maximale sous incidence normale (cf. Figure 2.23).



**FIGURE 2.38.** Variation du taux d'érosion ( $\text{mg}$  d'échantillon/ $\text{kg}$  de particules) et du mécanisme d'érosion de l'acier 1017 (1,2% Mn, 0,9% Cr, 0,3% Si) en fonction de l'angle d'impact d'une suspension de particules de  $\text{SiO}_2$  (1%, diamètre moyen : 152  $\mu\text{m}$ , 15  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dans l'eau [64].

C'est pour cette raison qu'il est courant de désigner le mécanisme d'endommagement (« ductile » ou « fragile ») selon la valeur de l'angle d'impact pour laquelle on observe la plus grande perte de matière du substrat. Naturellement, la valeur précise de  $\alpha$  varie selon les configurations expérimentales, mais il est bien admis que, pour les matériaux ductiles, elle est comprise entre 20° et 45° [64, 93, 133].

Il est pertinent de rappeler que, comme dans le cas de la vitesse, l'angle d'impact des particules, souvent assimilé à celui du jet, peut être significativement différent dans le cas de suspensions concentrées, où l'effet des interactions entre les particules sur leurs vitesses et trajectoires est plus important que celui du liquide porteur. C'est également le cas des jets confinés (dans une conduite, par exemple), où les chocs contre les parois sont fréquents [16, 62].

### Viscosité du fluide

D'après le travail de CLARK & BURMEISTER [62], la vitesse des particules en suspension dans un liquide est très souvent inférieure à la vitesse d'écoulement. Cet effet peut être accentué en présence d'un liquide visqueux, en raison des forces de traînée plus importantes.

Particulièrement utile à cet égard est le concept d'efficacité de collision,  $\eta$  [adimensionnel], définie comme le rapport entre le flux de particules frappant l'échantillon et le flux total de particules. Plus  $\eta$  est élevé, plus la quantité de particules atteignant la surface est importante. Tel comportement est observé quand les forces de traînée n'interviennent pas sur déplacement des particules dans le fluide. Toutefois, si ces forces exercent une influence importante sur les particules, à une vitesse donnée,  $\eta$  diminue à cause du rôle de ralentisseur que le liquide porteur joue, diminuant la vitesse des particules dans la phase liquide. Ceci peut être vérifié sur les courbes de la Figure 2.39.

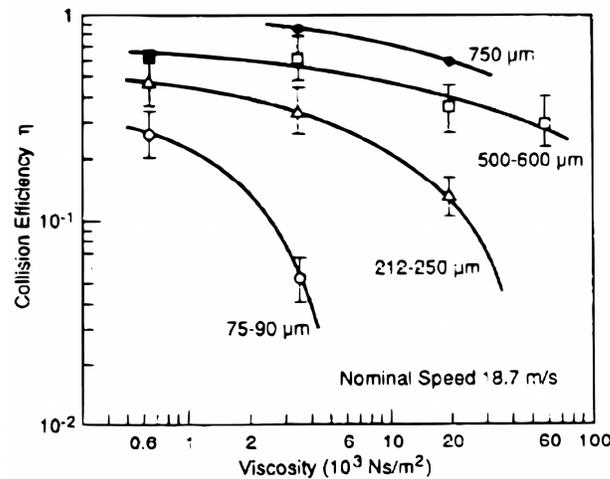
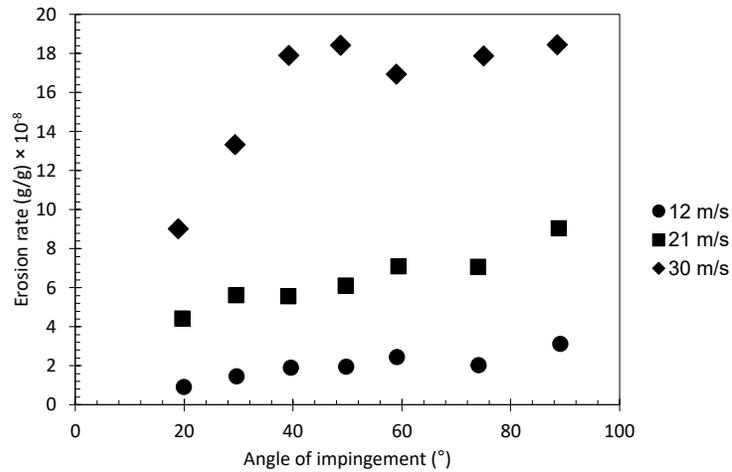


FIGURE 2.39. Variation de l'efficacité de collision,  $\eta$  (à  $18,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), pour différentes tailles de billes de verre, en fonction de la viscosité d'un mélange eau + glycérine [87].

Les travaux de OKITA et ses collaborateurs confortent cette observation : les taux d'érosion de l'aluminium 6061-T6, mesurés à la suite d'essais dans un dispositif à jet immergé et en présence d'une suspension de carboxyméthylcellulose + eau (dans une gamme de viscosités allant de  $10^{-3}$  à  $5\cdot 10^{-2}$  Pa·s) avec des particules de  $\text{SiO}_2$  de 20 à 150  $\mu\text{m}$  et à  $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , sont réduits à mesure que la viscosité augmente [136]. Les simulations présentées dans le travail de LIU *et al.* corroborent ce point [139].

La viscosité peut également décaler la valeur de l'angle d'impact pour laquelle l'érosion d'une cible ductile est maximale, comme le montre la Figure 2.40 : la dégradation de la cible (ductile) est d'autant plus élevée que la vitesse d'impact est importante et que l'angle est élevé (pour les vitesses de 12 et  $21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

L'explication fournie par les auteurs est qu'aux angles d'impact supérieurs à  $40^\circ$ , le rôle de lubrifiant du liquide, caractérisé par la formation d'une couche physiquement protectrice au niveau de la surface, est prépondérant vis-à-vis de l'érosivité des particules. A mesure que  $\alpha$  augmente, la composante normale du vecteur vitesse augmente elle-aussi, jusqu'à devenir maximale à  $90^\circ$ . La protection conférée par la lubrification de la surface devient moins importante à  $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  à cause de l'exacerbation de l'influence de la vitesse d'impact.



**FIGURE 2.40.** Taux d'érosion (g d'échantillon/g de particules) en fonction de l'angle d'impact : comportement de l'acier 1018 (0,6% Mn, 0,15% C) en présence de particules de SiC (concentration : 30%) dans du kérosène (viscosité dynamique :  $2,2 \cdot 10^{-3}$  Pa·s) à différentes valeurs de vitesse et 25 °C. Graphique obtenu à partir de la numérisation des données disponibles sur [87].

#### 2.4.8 Bilan de la partie érosion

La Table 2.5 présente un bilan des principales conclusions issues de l'étude bibliographique sur l'érosion des matériaux ductiles présentée dans ce chapitre.

TABLE 2.5. Synthèse des informations traitées dans le chapitre 2 à propos de l'érosion des matériaux ductiles.

Paramètre	Aspect	Probable réponse
Erosion aéroportée vs. érosion dans l'eau	Taux d'érosion en eau supérieur qu'en air	Jet aqueux empêche l'accumulation de fragments du substrat et son stagnation à la surface [77]
Dispositifs	<i>Slurry pot tester</i> [79]	Maîtrise de la vitesse de rotation, de l'angle (position de l'échantillon) et de la concentration de particules; résultats non directement transposables à certaines configurations ( <i>e.g.</i> , érosion en conduites ou par jet)
	<i>Jet erosion tester</i> [91]	Meilleur contrôle des paramètres hydrodynamiques (vitesse et angle d'impact); usure de la tuyauterie (besoin d'effectuer régulièrement l'étalement de la vitesse)
	<i>Impingement erosion device</i> [80]	Toute la surface de l'échantillon est en contact avec la suspension; minimisation de difficultés opératoires; usure de la tuyauterie
Substrat	Microstructure	Matériaux polyphasés : meilleure résistance à l'érosion que monophasés [98]; présence de carbures (durs) dans une matrice tendre ( <i>p.e.</i> , Fe) augmente la résistance aux chocs [64]; l'orientation aléatoire entre phases induit une difficulté supplémentaire au mouvement des dislocations [103]
	Propriétés mécaniques	Ductilité plus élevée permet une déformation plus importante avec un enlèvement moindre de matière [108]; ténacité élevée : dureté plus importante [107] et écrouissage supérieur (jusqu'à valeur seuil) améliorent la résistance à l'érosion [108, 111]
Particules	Taille, $d_p$	Jusqu'à une valeur seuil $\rightarrow$ Taille plus élevée : dommages plus conséquents. Au-delà de la taille critique : la perte de masse est constante [118] ou diminue [120]
	Forme (évaluée à partir de $S_F$ )	Les particules anguleuses sont plus érosives que les sphériques [117]
	Concentration, $C_p$	Si $C_p$ augmente, la perte de masse peut augmenter [126] ou diminuer [128]
	Vitesse, $v_p$	$v_p$ augmente : perte de matière plus importante (loi de puissance) [133]
Transport	Angle d'impact, $\alpha$	Érosion maximale d'un substrat ductile [92] : $20^\circ < \alpha < 45^\circ$ ; cibles fragiles : [138] $\alpha \approx 90^\circ$
	Viscosité du fluide	Plus la viscosité est importante, plus les forces de traînée sont élevées $\rightarrow$ Diminution de la vitesse des particules (perte de masse plus faible) [80]

## 2.5 Modélisation du flux de matière perdue en corrosion-érosion

La partie précédente a montré que la perte de matière par corrosion-érosion est gouvernée par un ensemble de mécanismes complexes. Ils incluent la corrosion par voie électrochimique, la part imputable à la sollicitation mécanique et un troisième terme de nature hybride. Ce constat est le résultat de maintes observations selon lesquelles la somme des pertes de masse par érosion et corrosion pures est inférieure à la quantité de matière perdue lorsque corrosion et érosion se déroulent simultanément.

L'origine de cette différence est attribuée à la synergie entre les deux premiers évènements. L'expression mathématique de la contribution synergique (ou *synergétique*, selon la traduction) peut être faite de deux manières. La plus classique [16, 23, 24, 84, 126, 140] s'écrit comme suit (équation 2.5.1) :

$$TWL = E + C + S \quad (2.5.1)$$

avec  $TWL$  (*Total Weight Loss*) la perte de matière totale,  $E$  la perte de masse provoquée par érosion pure,  $C$  par corrosion pure et  $S$  le terme de synergie, sans que l'on distingue qualitative ou quantitativement l'influence de la corrosion sur l'érosion et réciproquement. Au niveau expérimental,  $TWL$  est bien souvent estimée au potentiel libre de corrosion de l'échantillon, en réalisant un essai où corrosion et érosion se déroulent conjointement. Le terme  $E$  peut être déterminé en appliquant un potentiel suffisamment cathodique à l'échantillon, de sorte que toute forme de dissolution anodique puisse être considérée comme nulle. Quant au terme  $C$ , il peut être estimé à partir de la méthode d'extrapolation de Tafel, appliquée à une courbe de polarisation aux alentours de  $E_{\text{corr}}$  (sous réserve que les hypothèses fondatrices de cette méthode soient, d'un point de vue expérimental, respectées).

La deuxième méthode permettant d'exprimer la perte de matière par corrosion-érosion décompose le terme de synergie en deux variables (équation 2.5.2) [141, 142] :

$$TWL = E + C + dC_E + dE_C \quad (2.5.2)$$

où  $dC_E$  (pour *erosion enhanced by corrosion*) correspond à l'influence de la corrosion sur la perte de masse par érosion et  $dE_C$  (*corrosion enhanced by erosion*) est l'influence que peut avoir l'érosion sur la corrosion.

STACK et ses collaborateurs optent pour l'écriture de l'équation 2.5.2 de la manière suivante [143–145] :

$$K_{EC} = K_{CO} + K_{EO} + \Delta K_E + \Delta K_C \quad (2.5.3)$$

avec  $K_{EC}$  le flux total de matière perdue par corrosion-érosion [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $K_{CO} = C$ ,  $K_{EO} = E$ ,  $\Delta K_C = dE_C$  et  $\Delta K_E = dC_E$ .

Pour simplifier le texte, nous utiliserons dorénavant cette manière d'écrire l'équation de flux de matière perdu (et les termes qui l'intègrent) pour indiquer les origines de l'endommagement par corrosion-érosion.

Actuellement, différents mécanismes expliquent l'influence de l'érosion sur la quantité de matière perdue via corrosion,  $\Delta K_C$ . Ceux qui nous semblent être les plus représentatifs du cas que l'on pourra rencontrer dans le déroulement de ce travail de thèse sont décrits ci-dessous :

- Lorsque la vitesse de corrosion est partielle ou totalement contrôlée par le transfert de masse (des réactifs ou des produits), l'érosion peut exercer une influence sur la corrosion en modifiant le coefficient de transfert de masse de l'espèce considérée. Dans cette situation, le transfert de matière et le gradient de concentration des espèces actives seront fortement influencés par des

modifications de l'écoulement local de l'électrolyte et de la rugosité de la surface induites par l'impact des particules [15, 146, 147];

- L'acidification à l'intérieur des défauts de surface créés lors de l'impact peut conduire à la formation de piles locales et de zones où la corrosion est plus accentuée [17];
- L'élimination de films protecteurs d'oxyde ou de produits de corrosion peut exposer la surface métallique (très réactive) à l'électrolyte et augmenter significativement le taux de dissolution du substrat [148]. Des cellules galvaniques pourront être créées sur la surface - les zones endommagées (dépassivées) étant anodiques par rapport aux zones recouvertes par la couche d'oxyde (sites cathodiques) [15] -, contribuant à une perte de masse d'autant plus élevée que la quantité de sites anodiques et cathodiques est importante.

De même, la corrosion peut affecter le taux d'érosion,  $\Delta K_E$ , notamment via la dissolution d'espèces présentes dans des endroits où une forme de défaillance mécanique pourrait compromettre la performance du matériau une fois impacté, comme :

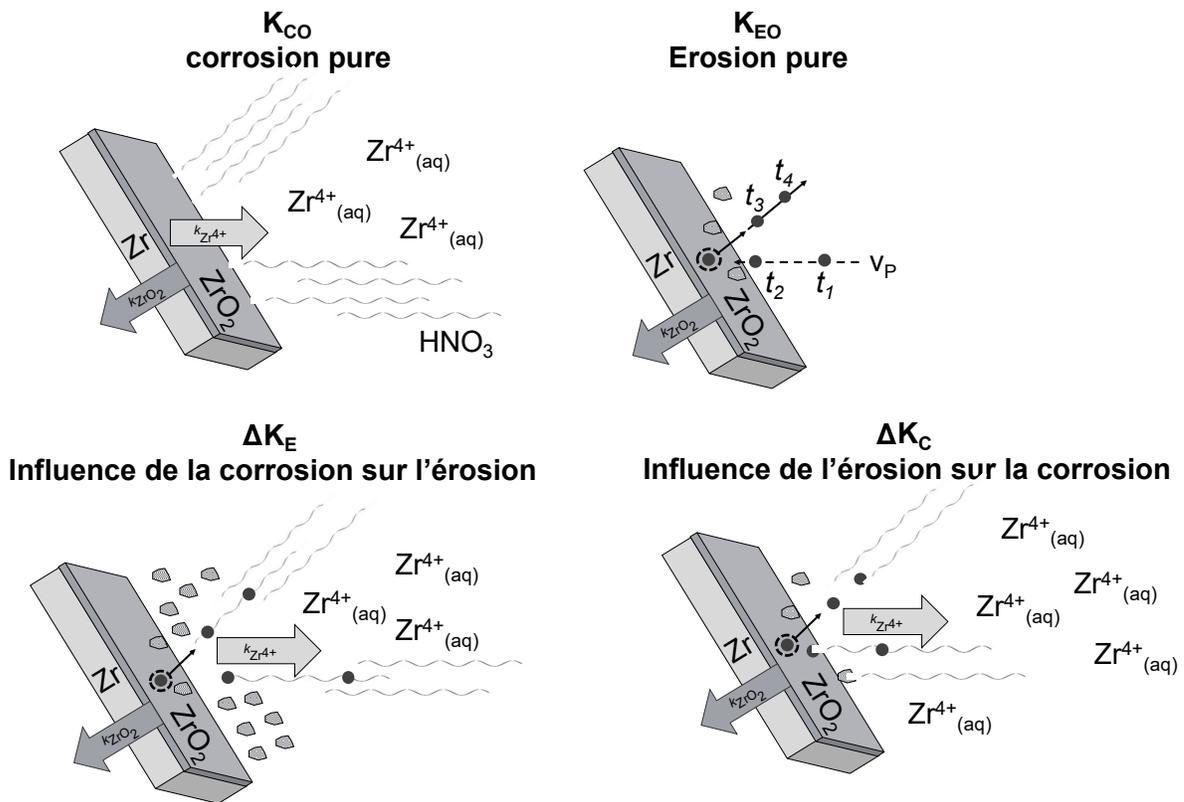
- La surface écaillée, au cas où celle-ci aurait une composition chimique et/ou serait enrichie en une phase métallurgique différente de celle du substrat [84, 102, 134];
- Les joints de grains (entraînant la formation de grains déchaussés) [141];
- En provoquant l'apparition de piqûres, qui agissent comme des défauts où la concentration de contraintes mécaniques est plus élevée, contribuant à une diminution de la résistance à la fatigue du matériau [16].

Dans ce travail, des hypothèses relatives au comportement du zirconium en corrosion-érosion doivent être formulées, afin de mettre en place un protocole expérimental à la fois pertinent et réaliste. Même si le nombre d'informations sur le comportement en érosion du Zr est très largement inférieur à la quantité de travaux s'intéressant à sa tenue en corrosion, il est nécessaire d'évoquer les possibles cas de figure qui pourront se présenter. Ces conjectures seront reprises tout au long du manuscrit et confrontées aux résultats obtenus dans ce travail. Elles sont schématisées sur la Figure 2.41 et ont vocation à introduire la démarche scientifique de la thèse.

Grâce à sa tenue remarquable face à l'action oxydante d'un électrolyte tel que l'acide nitrique, la corrosion pure du zirconium (au sens « élimination de matière ») est entendue comme le résultat de sa dissolution anodique, sous forme d'ions  $Zr^{4+}$ , et se produit uniquement quand sa passivité est perturbée, comme, par exemple, en présence d'ions fluorure ou bien sous l'action d'un potentiel très élevé à partir duquel la protection physico-chimique conférée par la couche passive n'est plus efficace (cf. Figure 2.7).  $K_{CO}$  devra donc prendre en compte, *a minima*, deux processus :

- Le passage en solution de l'espèce  $Zr^{4+}$ ;
- La formation de la couche du  $ZrO_2$  grâce à laquelle la dissolution peut être limitée.

Le zirconium ciblé pour la construction du digesteur est celui du grade 702 monophasé (structure  $\alpha$ ), présentant une très grande pureté chimique (supérieure à 99% en Zr), de sorte que les effets microstructuraux et/ou mécaniques induits par la présence initiale d'autres phases ou de précipités ne devraient pas exercer une influence considérable sur sa performance mécanique en érosion pure. Il est donc légitime de supposer que sa valeur de  $K_{EO}$  dépendra, sinon exclusivement, du moins en grande partie des conditions érosives.



**FIGURE 2.41.** Schéma des évènements susceptibles de se produire en cas de corrosion et érosion pures (l'une en absence de l'autre, en haut) et lors d'un essai où corrosion et érosion sont présentes (en bas). En corrosion pure,  $k_{ZrO_2}$  est la constante de vitesse caractéristique de l'épaississement de la couche passive, alors que  $k_{Zr^{4+}}$  décrit la cinétique de dissolution du substrat métallique. En érosion pure, on schématise l'endommagement provoqué par un impact unitaire sur un échantillon passivé du Zr.

L'influence de l'érosion sur la corrosion,  $\Delta K_C$ , semble être importante dans la mesure où la résistance à la dissolution du Zr métallique est intrinsèquement dépendante de la couche passive. Un travail d'investigation sur l'influence de la dépassivation localisée du Zr par la réalisation d'une rayure a déjà été conduit. KIM *et al.* [149] ont étudié les processus de dépassivation et repassivation d'un alliage du Zr (Zr-2,5Nb) dans une solution  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiOH}$  à  $80^\circ\text{C}$  sous contrôle potentiostatique. Leurs résultats montrent que la densité de courant augmente brusquement lorsque le film passif est rompu, conséquence de la mise à nu de l'échantillon, puis diminue progressivement avec le temps, en raison de la repassivation de la surface. D'après les auteurs, cette dernière se produit en différentes étapes consécutives, dont les cinétiques peuvent être modélisées à partir d'expressions issues du modèle à champ élevé (*High Field Model*, cf. section 2.3.5). Ainsi, connaître la nature du mécanisme d'enlèvement de matière, la fréquence avec laquelle il se produit et la cinétique de régénération de la zircone à la suite d'une dépassivation locale dans les conditions auxquelles notre travail s'intéresse s'avère indispensable pour établir le bilan de perte de matière en corrosion-érosion pertinent.

L'apparition de l'influence de la corrosion sur l'érosion,  $\Delta K_E$ , peut advenir dans les circonstances suivantes : sous contrôle potentiostatique (à un potentiel supérieur au potentiel de corrosion), il est bien accepté que le courant anodique développé par le Zr conduit surtout à la formation de la

couche du  $ZrO_2$ . Celle-ci est plus dure que le Zr métallique et, selon son épaisseur, peut procurer une protection physique au substrat. Néanmoins, dans le cas où la couche de zircone serait trop importante, il est possible que, à la suite d'un impact particulaire, elle se fragmente, en donnant origine à des débris d'oxyde. S'ajoutant aux particules projetées par le jet, ils peuvent augmenter la concentration totale de solides et sont ainsi susceptibles de conduire à une perte de masse accrue par impact particulaire.

Au regard des multiples événements susceptibles d'intervenir dans la corrosion-érosion du Zr, la stratégie expérimentale que nous avons retenue consiste, dans un premier temps, à découpler les processus de corrosion et d'érosion, afin de les quantifier et de les caractériser individuellement au moyen de différentes techniques expérimentales. Avec ces essais, on cherchera à se rapprocher autant que possible des conditions du cas où corrosion et érosion seront réunies.

Le prochain chapitre détaillera la stratégie expérimentale utilisée dans ce travail, à partir de la description des méthodes et techniques ici exploitées et des étapes des études réalisées sur les différents dispositifs de mesure utilisés durant la thèse.



## Chapitre 3

# Stratégie & méthodes expérimentales

Canzonetta del Salvator Rosa.

*Un jour quelqu'un m'a dit : « Tu penses avec tes mains et par elles seules tu crées.*

*Par elles, tu atteins le champ immense de l'indéfinissable ».* (...)

*Cette phrase me revient toujours. Et c'est vrai, n'est-ce pas ? Qu'y a-t-il de plus révélateur ?*

*Une main n'apprend pas à sourire. Une main ne se farde pas. (...) La main ne ment pas.*

(Edmonde CHARLES-ROUX, *Elle, Adrienne*. Grasset, 1971, p. 252.)

*Dans le chapitre 2, nous avons identifié, à partir d'une étude bibliographique, un grand nombre de variables ayant une influence considérable sur la corrosion-érosion des matériaux ductiles et passivables. Cette revue, utile à la démarcation du périmètre scientifique de la thèse, est appliquée dans ce travail à la préparation d'un programme d'essais dont les méthodologies permettront l'identification des mécanismes observés en corrosion-érosion, grâce au développement et la mise en œuvre de différents dispositifs expérimentaux.*

*La première partie de ce chapitre servira à introduire et présenter la technique AESEC (acronyme de **A**tomique **E**mission **S**pectroel**E**ctrochemistry) et le dispositif DECAN (**D**ispositif pour l'**E**tude de la **C**orrosion-érosion dans l'**A**cide **N**itrique). Les techniques de caractérisation post-essai seront ensuite décrites. Enfin, une approche hydrodynamique permettant d'estimer la vitesse d'impact d'une particule contre la surface de l'échantillon dans des conditions se rapprochant du fonctionnement de DECAN sera présentée. La dernière partie sera consacrée à la description de deux montages utilisés pour l'étude électrochimique de l'endommagement local de la surface passivée du Zr : DIRAC (**D**ispositif **A** Rayure) et la cellule à flux modifiée.*

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>78</b>
<b>3.2</b>	<b>Etude de la corrosion pure, <math>K_{CO}</math></b>	<b>78</b>
<b>3.3</b>	<b>Étude de l'érosion pure, <math>K_{EO}</math>, et du terme de synergie global, <math>\Delta K_{EC}</math></b>	<b>82</b>
<b>3.4</b>	<b>Stratégie expérimentale permettant de découpler le terme de synergie</b>	<b>97</b>
<b>3.5</b>	<b>Synthèse du chapitre III</b>	<b>102</b>

---

### 3.1 Introduction

Comme mentionné à la fin du chapitre 2, la stratégie expérimentale développée dans le cadre de ce travail de thèse cherche à déterminer la part attribuable à la corrosion et à l'érosion pures ainsi que celle du terme de synergie sur la perte de masse globale du zirconium par corrosion-érosion. Cette stratégie (Figure 3.1) a été proposée de manière à étudier individuelle et collectivement ces différents événements, à partir de l'exploitation des résultats d'expériences menées sur, au moins, un dispositif expérimental, afin de quantifier la variable recherchée. La complémentarité entre ces différentes techniques a été assurée par l'utilisation d'un protocole expérimental à effet séparé, avec l'instrumentation la plus adaptée et d'expériences *operando* représentatives du procédé et couplant l'ensemble des phénomènes.

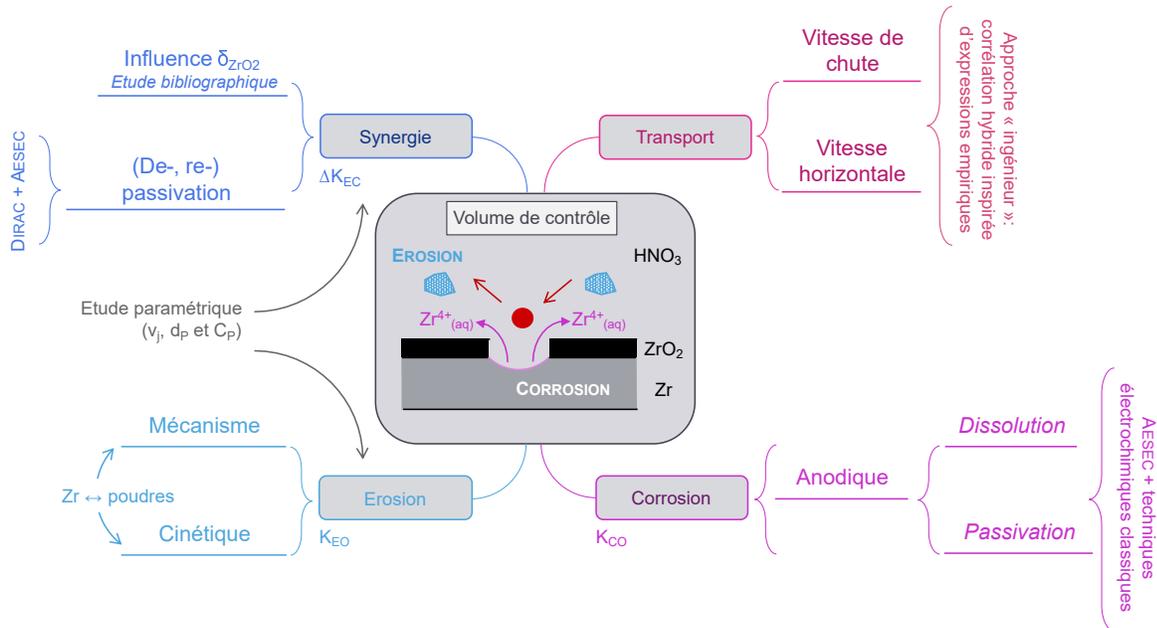


FIGURE 3.1. Carte heuristique présentant les sujets d'intérêt ainsi que les approches explorées dans la thèse pour la description de la corrosion-érosion du zirconium.

### 3.2 Etude de la corrosion pure, $K_{CO}$

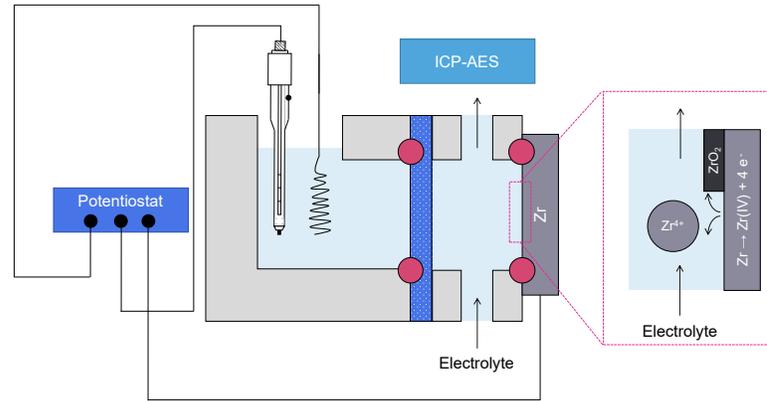
L'oxydation du Zr peut être appréhendée comme le résultat de deux processus distincts – la croissance de la couche de  $ZrO_2$  et la dissolution du substrat sous forme ionique. Toutefois, les informations à notre disposition ne nous permettent pas d'affirmer formellement que, une fois dans son domaine passif, le Zr (ou la couche de zircone) n'est sujet à aucune forme de dissolution, ni, *a fortiori*, de déterminer finement à partir de quel potentiel la dissolution, le cas échéant, peut devenir pénalisante vis-à-vis de sa tenue à l'acide nitrique.

Jusqu'à présent, en raison des limitations imposées par les techniques électrochimiques classiques, il a été admis que tout le courant mesuré, dès lors que le Zr était polarisé à un potentiel appartenant à son domaine passif, conduisait à une prise d'épaisseur de sa couche passive. La séparation de la contribution du passage du  $Zr^{4+}$  en solution de celle entraînant la croissance du  $ZrO_2$  peut aujourd'hui être effectuée grâce à la spectroélectrochimie d'émission atomique, technique analytique mise au point par Kevin OGLE dès la fin des années 1980 [150]. Elle permet de

suivre concomitamment l'évolution de la concentration des espèces en solution en cours d'essais et la mesure d'un paramètre électrochimique d'intérêt. Il devient possible de savoir, en connaissant les réactions pouvant prendre place à l'interface substrat-électrolyte, quelle est la part du courant total imputable à la formation de produits de corrosion insolubles et celle de la dissolution du matériau.

### 3.2.1 Principe de l'AESEC

Le principe de la technique peut être plus facilement décrit à l'aide du schéma du dispositif expérimental utilisé, présenté sur la Figure 3.2.



**FIGURE 3.2.** Schéma de la cellule électrochimique à circulation utilisée lors des essais AESEC. À droite, possibles phénomènes en jeu au moment du passage de l'électrolyte au niveau de la surface de l'échantillon. Adapté de [151].

Dans la cellule à flux, l'échantillon est placé verticalement dans un porte-échantillon. Ce dernier consiste en un compartiment contenant un orifice, permettant l'exposition d'une surface connue de l'échantillon à l'électrolyte. Un deuxième compartiment, avec une ouverture servant à l'immersion de l'électrode de référence et de la contre-électrode dans un faible volume d'électrolyte, est vissé au porte-échantillon. Entre ces deux compartiments, une membrane échangeuse d'ions est placée, de façon à éviter le mélange entre les espèces chimiques, tout en assurant la conductivité ionique entre les deux compartiments. L'électrolyte, provenant d'un réservoir, est transporté dans un capillaire sous l'action d'une première pompe péristaltique ; il balaye la surface de l'échantillon et ensuite est conduit vers l'ICP sous l'action d'une seconde pompe. La solution est finalement injectée dans une chambre de nébulisation et, par l'intermédiaire d'un plasma à couplage inductif (à base d'argon), les espèces dissoutes sont atomisées et excitées par des collisions avec des électrons et ions argon. La relaxation des atomes excités donne lieu à l'émission d'un rayonnement, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques des éléments analysés. À l'aide d'un étalonnage préliminaire, l'intensité d'émission d'une espèce (à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée),  $I_\lambda$ , peut être convertie en concentration élémentaire dans l'électrolyte,  $C_M$  [ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] [152] :

$$C_M = \frac{I_\lambda - I_\lambda^\circ}{k_{\lambda,M}} \quad (3.2.1)$$

où  $I_\lambda^\circ$  [u.a.] est l'intensité de la ligne de base (*i.e.*, celle enregistrée lors du passage de l'électrolyte exempt de l'espèce chimique d'intérêt  $M$ ) et  $k_{\lambda,M}$  est le facteur de sensibilité de l'élément  $M$  [u.a. $\cdot\text{cm}^{-3}$ ], dont la valeur correspond à la pente de la courbe d'étalonnage de l'ICP.

La limite de détection de l'espèce  $M$ ,  $C_{3\sigma,M}$ , est estimée à partir de l'équation 3.2.2 [153] :

$$C_{3\sigma, M} = 3 \frac{\sigma^{I\lambda^\circ}}{k_{\lambda, M}} \quad (3.2.2)$$

$\sigma^{I\lambda^\circ}$  correspondant à l'écart-type de l'intensité de la ligne de base [u.a.].

La concentration élémentaire peut ensuite être convertie en flux de l'espèce  $M$  dissoute,  $\nu_M$  [ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ] (équation 3.2.3) :

$$\nu_M = \frac{fC_M}{S} \quad (3.2.3)$$

où :

- $f$  : flux de l'électrolyte [ $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ], [adimensionnel] ;
- $C_M$  : concentration de l'espèce  $M$  [ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] ;
- $S$  : surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte [ $\text{cm}^2$ ].

Dans l'objectif de pouvoir le comparer à la densité de courant totale mesurée, le flux de dissolution élémentaire peut être traduit en densité de courant élémentaire,  $j_M$  [ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ] (équation 3.2.4) :

$$j_M = 10^{-6} \frac{z\mathfrak{F}\nu_M}{M_M} \quad (3.2.4)$$

avec :

- $z$  : nombre supposé d'électrons échangés lors de la dissolution de l'espèce métallique ( $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ ) ( $z_{Zr} = 4$ ) ;
- $\mathfrak{F}$  : constante de Faraday [ $96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] ;
- $M_M$  : masse molaire de l'espèce  $M$  [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] [ $M_{Zr} = 91,224\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ].

Simultanément à la mesure du flux de dissolution par l'ICP, le potentiostat (en mode potentiostatique ou potentiodynamique) permet le suivi de la densité de courant totale traversant la cellule, appelée densité de courant électrochimique,  $j_e$ . Néanmoins, en raison des échelles de temps différentes entre les phénomènes électrocinétique et chimique, les valeurs de  $j_e$  et  $j_M$  ne sont pas enregistrées exactement au même moment : le transitoire de courant électrochimique est très rapide (pouvant être inférieur à la milliseconde) sur l'échelle de temps des expériences conduites dans ce travail, alors que les transitoires de flux de dissolution sont élargis par différents phénomènes physiques complexes (diffusion des espèces ioniques dans l'électrolyte depuis la surface, leur mélange dans la cellule, l'étalement de l'électrolyte dans les capillaires reliant la cellule au spectromètre, ...) [151, 152]. En raison de la différence de résolution temporelle entre les mesures électrochimique et spectrométrique, une correction doit être apportée à la première.

À cette fin, une méthode de convolution entre les deux mesures les rendant comparables a été proposée par OGLE [154]. Le principe est de convoluer le courant électrique mesuré par le potentiostat à l'aide d'une fonction de transfert,  $h(t)$ , qui représente la distribution des temps de séjour (ou *Residence Time Distribution*, RTD) dans la cellule, déterminée expérimentalement [155], et d'obtenir la densité de courant électrochimique convoluée,  $j_e^*$ , selon l'équation 3.2.5 :

$$j_e^* = \int_0^t j_e(\tau)h(t-\tau)d\tau \quad (3.2.5)$$

avec  $\tau$  égale à une constante de temps. C'est cette valeur qui est autorisée à être comparée à la densité de courant élémentaire,  $j_M$ .

### 3.2.2 Méthodologie

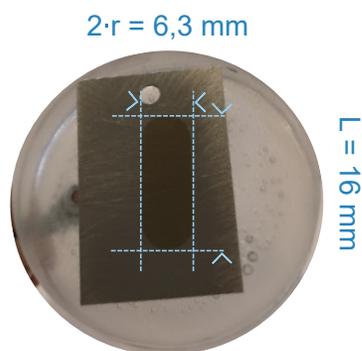
Les essais ont été réalisés à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, en collaboration avec l'équipe du Pr. Ogle (Interfaces, Electrochimie-Energie). Les échantillons ont été fabriqués à partir d'une tôle de zirconium grade 702, recristallisé  $\alpha$  (structure hexagonale compacte,  $\rho = 6520 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), provenant d'une coulée (n° 233-062) fournie par la société CEZUS<sup>i</sup>. Sa composition chimique, détaillée dans la Table 3.1, est en conformité avec la spécification de la norme ASTM B551/B551M-12 [156] et met en évidence une grande pureté chimique vis-à-vis d'autres grades du Zr pouvant présenter un intérêt d'utilisation.

**TABLE 3.1.** *Composition chimique (en pourcentage massique) du Zr-702 utilisé dans ce travail, déterminée par ICP-AES.*

Élément	Zr + Hf	Hf	Fe + Cr	O
<b>Pourcentage massique</b>	99,2	1,0	0,177-0,123	0,117-0,126

L'élaboration de ce matériau comprend 3 étapes : à partir du sable, le zircon est transformé en éponge de Zr. Au cours de cette étape, le Zr est séparé du hafnium par distillation extractive des chlorures. Ensuite, l'éponge de Zr est obtenue par réduction (procédé Kroll puis distillation sous vide). L'éponge est compactée en secteurs. Ceux-ci sont soudés pour former une électrode. Elle est alors fondue en lingot dans un four sous vide. Des largets sont ensuite élaborés par forgeage à partir du lingot. Les tôles sont obtenues par laminage de ces largets.

Les échantillons ont été polis (état de surface poli-miroir,  $R_a \approx 1,055 \text{ }\mu\text{m}$ ) et enrobés à l'aide d'une résine polymère avant utilisation pour un meilleur maintien dans le dispositif (Figure 3.3), avec une surface exposée à l'électrolyte de  $1 \text{ cm}^2$ . L'électrolyte ( $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a été transporté dans un capillaire Tygon<sup>®</sup> et analysé par un ICP/AES (marque Horiba, modèle Ultima 2C<sup>™</sup>). Les trois électrodes (Zr, au calomel saturé en KCl et Pt) ont été branchées à un potentiostat Gamry (modèle Reference 600).



**FIGURE 3.3.** *Surface d'un échantillon du Zr-702 (après la réalisation d'une séquence de chronoampérométries en présence de  $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) calculée à l'aide de l'équation :  $A = (\pi \cdot r^2) + (L - 2r) \cdot 2r$ , où  $L$  et  $2r$  sont la longueur et la largeur de la surface, délimitées par la bague d'étanchéité du porte-échantillon.*

Le protocole expérimental utilisé a été défini à partir de la courbe de polarisation du Zr, présentée sur la Figure 2.7. Étant donné que, dans les conditions d'opération du digesteur, le potentiel du

i. Tous les échantillons en Zr utilisés dans ce travail ont été fabriqués à partir de cette coulée.

zirconium devrait rester borné par les limites de son domaine de passivité, ceux étudiés ici sont compris dans cette gamme de valeurs. Au préalable, un suivi de potentiel libre de corrosion d'une durée de 10 minutes a été conduit. Ensuite, une série de chronoampérométries successives, d'une durée de 10 minutes chacune, a été faite, comme illustré sur le motif de potentiel affiché sur la Figure 3.4, en enregistrant parallèlement la densité de courant électrochimique et celle de dissolution.

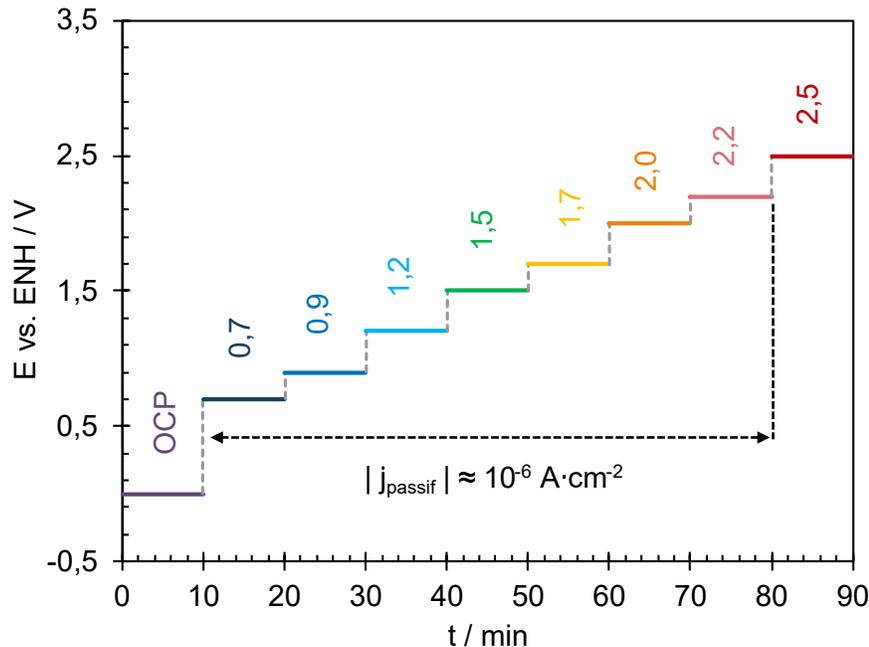


FIGURE 3.4. Rampe de potentiels appliquée à l'échantillon lors des chronoampérométries pendant les essais AESEC.

Un même échantillon a été utilisé pour chaque séquence de chronoampérométries, afin d'étudier les cinétiques de dissolution du Zr et de prise d'épaisseur du  $ZrO_2$  à partir d'une surface préalablement passivée et dont l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde peut être estimé. Les résultats de ces essais seront présentés dans le chapitre 4.

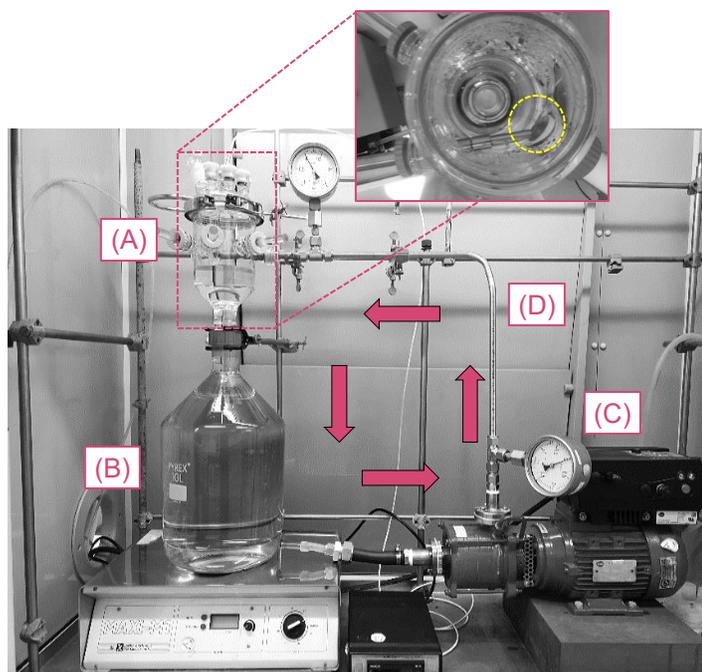
### 3.3 Étude de l'érosion pure, $K_{EO}$ , et du terme de synergie global, $\Delta K_{EC}$

La méthodologie adoptée pour les essais d'érosion pure et de synergie globale a été élaborée dans l'intention de reproduire les conditions physiques supposées à l'arrivée de la suspension en fond de cuve (selon la configuration schématisée sur la Figure 1.4). Ceci nous a conduit à respecter quelques contraintes géométriques (lors du dimensionnement du dispositif) et expérimentales (au moment de la réalisation des essais) qui seront précisées dans cette partie.

#### 3.3.1 Description de DECAN

Le dispositif d'essais, fonctionnant sur le principe du jet immergé (cf. section 2.4.4), est illustré sur la Figure 3.5. Il consiste en une boucle de recirculation d'un liquide (potentiellement) chargé en particules et projeté, par l'intermédiaire d'une buse, à la surface de l'échantillon. Chaque élément

de DECAN identifié sur la photo de la Figure ci-dessous est brièvement décrit dans la suite de cette section.



**FIGURE 3.5.** Photographie du dispositif DECAN. En (A), le réacteur de corrosion-érosion, en (B) le réacteur d'homogénéisation, en (C) la pompe centrifuge et en (D) la tuyauterie permettant de véhiculer la suspension. En haut à droite, détail de l'intérieur du réacteur de corrosion-érosion, indiquant la buse d'alimentation et la position de l'échantillon vis-à-vis de la sortie du jet. La distance séparant la buse de l'échantillon de la plaque du Zr ne correspond pas à celle utilisée dans les essais.

### Réacteur de corrosion-érosion

Placé en partie haute du dispositif, le réacteur contient 4 entrées, permettant de moduler l'angle et la distance d'impact par rapport à la plaque du Zr. A travers le couvercle du réacteur, il est possible d'immerger les sondes nécessaires, par exemple, à la réalisation d'un suivi électrochimique (électrode de référence, contre-électrode) ou au suivi de la température de la suspension (réalisée dans cette étude avec un thermocouple calibré immergé dans un doigt de gant rempli en huile de silicone et branché à un afficheur digital).

### Réacteur d'homogénéisation

Depuis le fond du réacteur de corrosion-érosion, un rétrécissement conduit au passage de la suspension (après avoir impacté la surface de l'échantillon) vers le réacteur d'homogénéisation. Cette cuve à géométrie cylindrique, destinée à assurer la dispersion continue des poudres dans le fluide, est munie de 4 chicanes en verre, servant à la fois à homogénéiser la suspension et à minimiser le phénomène de rotation des solides (*swirling*) dans la suspension et à casser le vortex entraîné par la mise en rotation d'un barreau aimanté à géométrie triangulaire (revêtu en PTFE, marque VWR®) qui est placé en fond de réacteur. Le mouvement du barreau – qui couvre environ 70% de la surface du fond de la cuve – produit un écoulement orienté majoritairement le long de l'axe d'agitation et

un profil montrant une boucle simple de circulation. Les chicanes ont été dimensionnées de façon à respecter les contraintes géométriques et mécaniques du matériau de fabrication et des conditions d'utilisation du réacteur. Le réacteur d'homogénéisation est positionné sur un agitateur magnétique (marque Janke & Kunkel, modèle MAXI-M1). La rotation moyenne du barreau lors des essais a été ajustée en fonction de la vitesse du fluide et de la concentration en solides, étant choisie au cas par cas afin d'assurer une mise en suspension visuellement complète des particules, tout en assurant l'intégrité du réacteur.

### Pompe et tuyauterie

La circulation du fluide à travers la boucle est assurée par une pompe centrifuge monobloc (marque Grosclaude, modèle MX109), dont les composants en contact avec la suspension – buse d'aspiration, pales du rotor, roue de la turbine – ont été fabriqués en acier 316L. Le circuit fluide est composé d'une tuyauterie de 6,4 mm de diamètre, également en acier 316L, comportant deux manomètres (l'un placé à environ 10 cm au-dessus de l'orifice de refoulement de la pompe et l'autre à 10 cm en amont de la sortie de la buse). Le calcul de la vitesse de la suspension en sortie de buse a été fait en prenant en compte la courbe d'étalonnage de la pompe (qui fournit une valeur de vitesse en fonction de la puissance de pompage) et la perte de charge dans la conduite, à partir de la corrélation de Blasius (équation 3.3.1) [157]<sup>ii</sup> :

$$\Delta P = \Lambda \frac{L}{D_h} \frac{\rho_{SL} v^2}{2} \quad (3.3.1)$$

où  $\Delta P$  est la perte de pression mesurée expérimentalement [Pa],  $L$  est la longueur du tube [m],  $D_h$  le diamètre de la section transversale [m],  $\rho_{SL}$  la masse volumique du mélange [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] (équation 3.3.2),

$$\rho_{SL} = (\rho_S \phi_S) + (\rho_L \phi_L) \quad (3.3.2)$$

où  $\rho_S$  et  $\phi_S$  sont les masse et fraction volumiques de la phase solide et  $\rho_L$  et  $\phi_L$  de la phase liquide,  $v$  la vitesse au long de la conduite déterminée par la courbe d'étalonnage [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] et  $\Lambda$  le coefficient de perte de charge, calculable à partir de l'équation 3.3.3 :

$$\Lambda = 0,3164 Re^{-0,25} \quad (3.3.3)$$

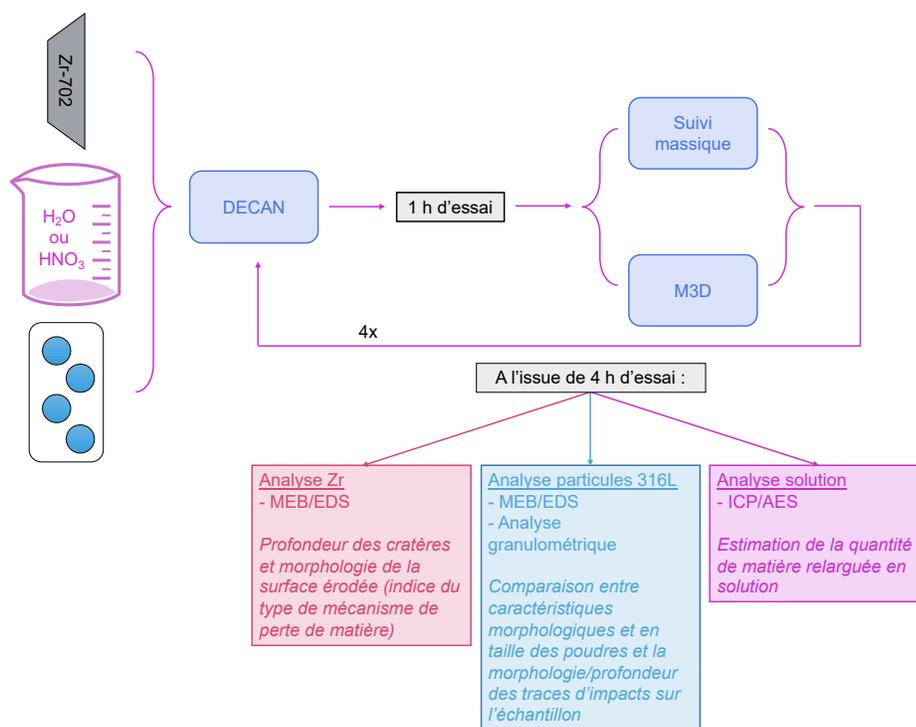
Le choix de l'acier 316L comme matériau de fabrication peut être justifié par la minimisation du risque de corrosion par couplage galvanique entre les différents composants le long du chemin parcouru par le  $\text{HNO}_3$ . Le volume total de la solution dans le dispositif est de 13 L.

### 3.3.2 Techniques d'analyse

Dans le but d'analyser et exploiter les résultats issus des expériences conduites sur DECAN de la même manière, nous avons mis en place une séquence d'étapes comprenant un nombre délibérément limité de techniques de caractérisation *post*-essai, choisies à partir des informations qu'elles étaient en mesure de fournir et pouvant être conduites systématiquement à chaque essai. Ceci est illustré sur le schéma de la Figure 3.6.

Un essai-type est composé de quatre périodes. Chaque période a une durée d'une heure. A la fin de chaque période, l'échantillon du Zr a d'abord été nettoyé par dégraissage aux ultra-sons

ii. Cette corrélation ne prend pas en compte l'effet de la rugosité de la conduite et est valable jusque  $Re \approx 10^6$  [157].



**FIGURE 3.6.** Séquence d'étapes intégrant un essai complet réalisé sur DECAN et objectifs des analyses de caractérisation post-essai.

(15 min) dans un faible volume d'éthanol et séché à l'air comprimé. Après (au moins) deux heures d'acclimatation dans une salle à température et humidité contrôlées, il a été pesé (balance analytique Metler Toledo, modèle XP205, précision de l'ordre de 0,1 mg). La moyenne arithmétique d'au moins quatre pesées a été employée pour la détermination de la perte de masse totale et de l'incertitude de la mesure à 95%.

### Profilométrie confocale interférométrique

Après pesage, la surface de l'échantillon a été caractérisée par profilométrie confocale interférométrique, en utilisant un microscope Bruker, modèle Contour GTK-A, piloté à l'aide du logiciel Vision64<sup>®</sup>. L'appareillage est inspiré d'un microscope de Michelson, couplé à un système d'analyse optique, grâce auquel l'obtention d'une image topographique de la surface en 3 dimensions est possible. Le principe de la technique (Figure 3.7 A/ et B/) repose sur la superposition de deux ondes lumineuses cohérentes (de même fréquence) provenant d'une source lumineuse monochromatique qu'une lame séparatrice (Figure 3.7 C/) scinde en deux faisceaux de même amplitude : le premier est réfléchi sur un miroir de référence intégré à l'objectif et le second est dirigé vers l'échantillon, placé à 90° par rapport au plan de référence.

Les résultats de l'interférence entre deux signaux réfléchis (l'un par le miroir, l'autre par la surface de l'échantillon) sont des franges d'interférence qui s'alternent entre franges blanches (pour lesquelles l'intensité est maximale, résultat d'une interférence dite constructive) et noires (intensité minimale, interférence destructive) qui peuvent être captées quand l'objectif est placé sur la surface de l'échantillon. En faisant varier la distance de l'objectif selon la hauteur  $z$  au niveau de la surface de l'échantillon, il est possible de trouver la valeur de  $z$  pour laquelle il y a interférence maximale. A partir d'un balayage vertical, effectué à l'aide d'un système de translation piézoélectrique intégré

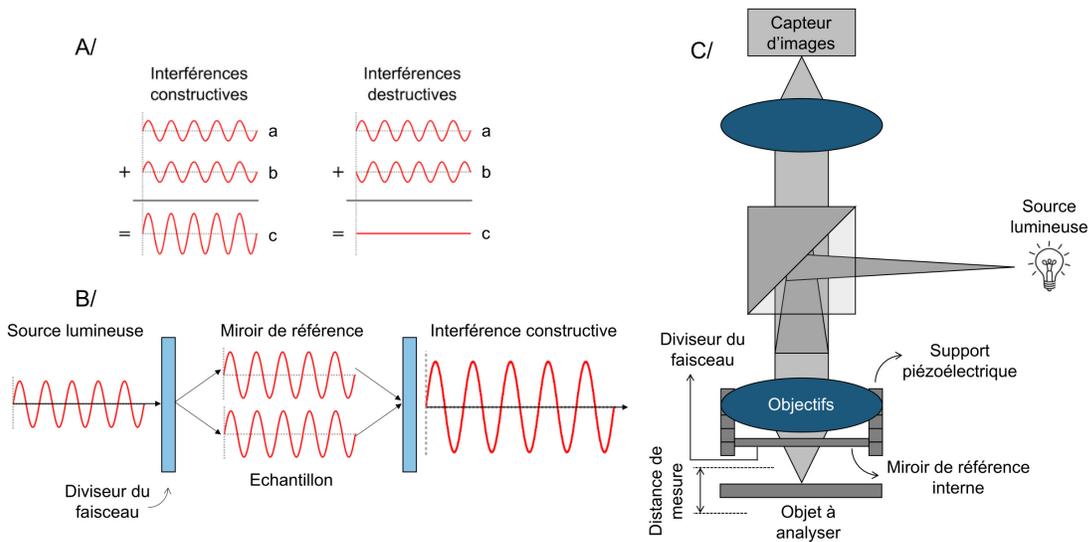


FIGURE 3.7. En A/ et B/, principe physique de la superposition d'ondes permettant l'apparition du phénomène d'interférence; en C/, schéma simplifié des éléments intégrant un profilomètre confocal interférométrique.

à l'appareil, on peut procéder à la reconstitution de la topographie de toute la surface. Sachant que cette technique est d'autant plus performante que la surface à analyser est plane et sa rugosité faible, le temps d'acquisition peut être relativement long. Elle permet, entre autres, l'estimation de la profondeur maximale ainsi que de la surface d'un défaut dans le matériau, à travers la réalisation d'une série de traitements d'images obtenues par la reconstruction (*stitching*) de la surface de l'échantillon analysé.

### Microscopie électronique à balayage

En fin d'essai (c'est-à-dire, après les quatre périodes d'une heure), l'échantillon et les poudres (préalablement rincées à l'eau permutée et séchées à 50 °C pendant 5 heures) ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. Le but a été de remonter à leur aspect morphologique. Placé dans une enceinte sous vide ( $\approx 10^{-4}$  mbar), l'échantillon est balayé spatialement par un faisceau d'électrons primaires, générés par un filament de tungstène. Après pénétration dans le volume du matériau, les électrons primaires interagissent à la fois avec celui-ci et entre eux, provoquant l'apparition de diverses émissions d'électrons et de photons. Ceux conduisant au résultat que l'on cherche à obtenir sont les électrons secondaires, issus de l'interaction inélastique des électrons primaires (*i.e.*, entraînant un transfert d'énergie des électrons incidents à la cible et l'émission de particules secondaires) avec les électrons orbitaux et dont le signal obtenu est caractéristique de la topographie de la surface. Les appareils utilisés sont deux microscopes à effet de champ marque Zeiss® (LEO 1450VP ou FEG Gemini Ultra55), choisis selon les besoins d'analyse. Les paramètres de fonctionnement, définis de manière à permettre l'analyse aussi bien des échantillons massifs en Zr que des poudres, sont compris entre 100 et 500 pA (intensité de courant) et entre 10 et 15 kV (tension d'accélération des électrons). Les échantillons du Zr n'ont subi aucun traitement de surface avant les analyses; les particules ont été dispersées, à l'aide d'un pinceau et après séchage, sur un support de platine enrobé avec un scotch au carbone isolant, capable de les maintenir adhérentes au support tout au long des analyses. Le facteur de forme des particules,  $S_F$ , a été calculé à partir de l'équation du *particle aspect ratio* (cf. section 2.4.6), appliqué aux clichés MEB numérisés des

particules via le logiciel analySIS<sup>®</sup>.

### Analyse granulométrique

Les techniques d'analyse granulométrique ont pour objectif la mesure de la taille et de la répartition statistique des particules constituant un ensemble. Il n'existe pas de granulomètre universel, mais différentes méthodes de mesure peuvent convenir, selon la taille moyenne des particules. Dans ce travail, la taille des solides a été estimée par distribution granulométrique en utilisant un granulomètre Horiba<sup>®</sup> (modèle LA 950-V1), disponible au Laboratoire des Technologies des Matériaux Extrêmes du CEA de Saclay et fonctionnant selon la théorie de Mie. Dans cette technique, utilisée classiquement pour des tailles comprises entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 3 mm, les particules (dans un courant d'air) dévient la lumière émise par un faisceau laser de son axe principal. La variation angulaire de l'intensité lumineuse diffusée permet d'estimer la taille des particules : les grandes particules dévient des quantités plus importantes de lumière sur des angles faibles, alors que les petites particules dévient des quantités plus faibles de lumière sur des angles plus larges. Les intensités reçues aux différents angles par le détecteur sont numérisées puis analysées. Le résultat du calcul est présenté sous forme d'une courbe de distribution en nombre, en surface ou en volume (méthode de représentation utilisée ici) des particules en fonction de leur taille. Les poudres ont été dispersées dans une goulotte vibrante (type venturi) employant de l'air comprimé pour leur transport. Après aspiration, les résultats sont fournis à partir d'au moins 5 000 acquisitions. La pression d'air utilisée a été de 0,5 MPa et l'indice de réfraction communiqué au système d'acquisition celui du fer (élément chimique majoritaire,  $n_{\text{Fe}} = 3,50$ ). Divers paramètres statistiques peuvent être récupérés à partir d'une courbe de distribution de taille de particules, comme le mode (valeur de taille pour laquelle la distribution est maximale, égale au pic de la distribution), la médiane (ou taille  $d_{50}$ , pour laquelle la fonction cumulative est égale à 50%, séparant la distribution en deux groupes de même effectif), la moyenne et l'écart-type (mesure de la largeur de la distribution autour de sa moyenne, étant égal à la racine carrée de la variance de la distribution) [158, 159].

### Analyse chimique des solutions

La détermination de la composition chimique des solutions issues des essais a été faite par ICP-MS quadripolaire (marque Thermo Fischer<sup>®</sup> Xseries). L'analyse, constituée d'au moins trois répétitions, a été faite après dilution des échantillons dans une solution de  $\text{HNO}_3$  0,5 mol·L<sup>-1</sup> de haute pureté.

#### 3.3.3 Choix des variables expérimentales

Le choix des variables expérimentales est un point important dans une démarche empirique souhaitant reproduire, à l'échelle du laboratoire, les conditions d'opération d'un équipement industriel. En ce qui concerne la digestion, la Figure 3.8 schématise les caractéristiques d'intérêt du procédé prises en compte pour la réalisation des essais au LECNA.

Les propriétés physiques (dureté et masse volumique, principalement) des particules présentes dans le flux arrivant au digesteur peuvent être approchées selon les proportions des matières qui seront dissoutes dans l'acide nitrique lors de l'étape de dissolution primaire. Il est clair que celles reproduisant les caractéristiques de  $\text{PuO}_2$  non dissous seraient les plus idoines à utiliser dans ce travail.

Lors des essais conduits au LECNA entre 2014 et 2016, le critère élu pour la sélection d'un simulant chimiquement inerte de  $\text{PuO}_2$  a été sa résistance à la dissolution en milieu nitrique, sa masse volumique et sa dureté, conduisant à l'utilisation de particules de  $\text{HfO}_2$ . Cependant, il a été

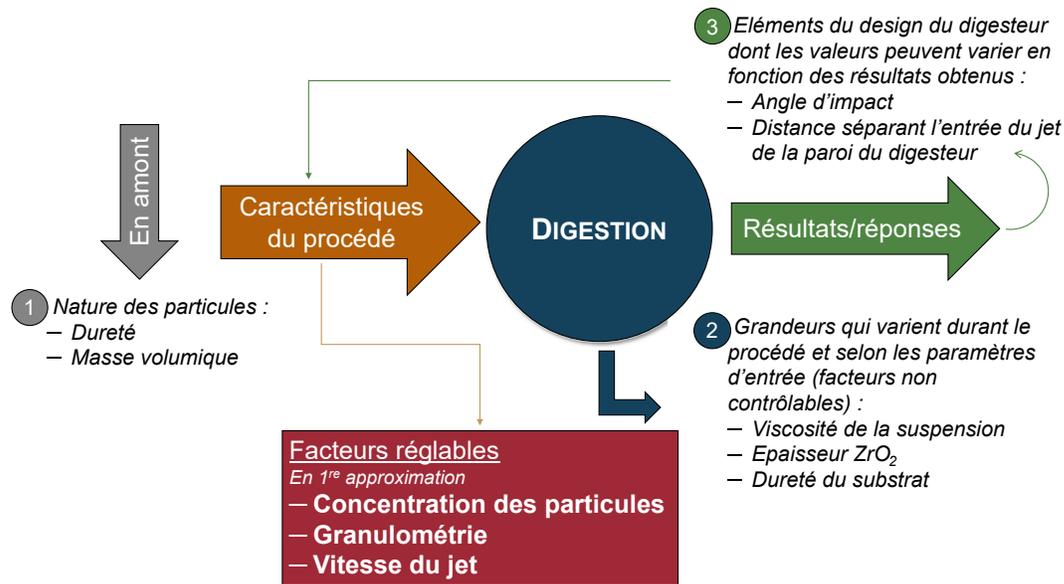


FIGURE 3.8. Diagramme représentant les paramètres qui ont été considérés pour la sélection des variables à faire intervenir dans les essais de corrosion-érosion en fonction des caractéristiques du système. Ce choix résulte de l'analyse de l'ensemble des caractéristiques du procédé : en (1), celles qui sont imposées par les spécificités du combustible à traiter (propriétés des particules) ; en (2), celles qui peuvent évoluer durant la digestion ; en (3), celles qui peuvent être optimisées.

observé que, une fois mises en recirculation, ces particules s'aggloméraient, engendrant l'apparition d'une double difficulté expérimentale : la non-connaissance de la taille réelle des solides impactant l'échantillon et la présence d'agglomérats à l'intérieur de la conduite, pouvant occasionner une élévation de la perte de charge de la suspension et une diminution de la vitesse d'arrivée du jet.

Pour cette raison, dans cette thèse, seuls les simulants des résidus des gaines d'assemblage du combustible ont été utilisés, le choix s'orientant d'abord vers l'acier 304L. En raison de la difficulté d'approvisionnement en particules élaborées en cet acier, nous avons opté pour en utiliser un autre, aux caractéristiques physico-chimiques (en présence de  $HNO_3$ ) et mécaniques semblables, à savoir l'acier 316L. Elles ont été approvisionnées chez Höganäs<sup>®</sup> et fabriquées par atomisation gazeuse (solidification de gouttelettes obtenues par pulvérisation d'un filet d'acier en fusion grâce à un jet de gaz sous haute pression). Leur composition chimique est détaillée dans la Table 3.2.

TABLE 3.2. Composition chimique (en pourcentage atomique) des poudres d'acier 316L utilisées dans ce travail (donnée par le fournisseur).

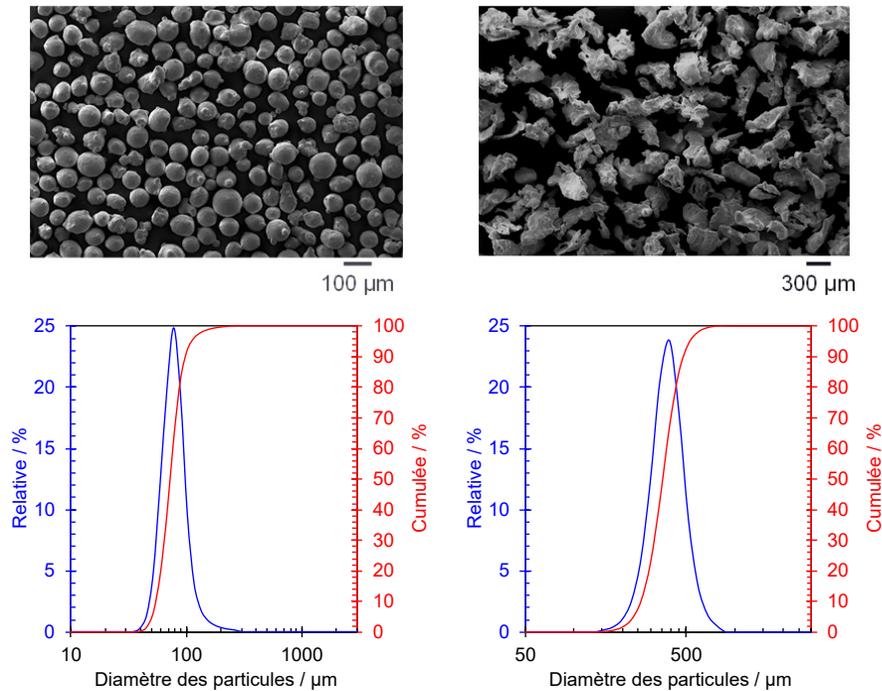
Élément	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	C	S
Pourcentage massique	Bal.	16,0-18,0	12,0-14,0	2,0-3,0	0,5-1,0	0,03	0,015

D'autres caractéristiques, telles que la viscosité de la phase liquide, l'épaisseur de la couche de zircon et la dureté du substrat, peuvent être facilement influencées par les autres paramètres expérimentaux en cours de procédé, si bien que leur incidence sur la réponse du matériau devient particulièrement complexe.

L'angle d'impact et la distance entre l'arrivée de la solution et la paroi de l'équipement peuvent, quant à eux, faire l'objet d'une optimisation au niveau industriel et ont été contrôlés durant les expériences. En ce qui concerne l'angle d'impact, nous avons choisi de travailler dans des conditions qui maximisent le taux de perte de matière pour un matériau ductile, c'est-à-dire une valeur voisine de  $45^\circ$  [17]. A propos de la distance buse-échantillon, il est nécessaire de l'optimiser afin d'assurer que toutes les particules atteignent leur cible avant qu'elles n'en soient déviées par gravité. Ce point sera développé dans la prochaine section de ce chapitre.

Les derniers paramètres d'étude pouvant être maîtrisés sont la vitesse d'impact du fluide, la concentration en particules ainsi que leur diamètre. Le choix des valeurs a été fait à partir des conditions les plus similaires à celles pouvant être adoptées au cours de la digestion, à savoir :

- Vitesse du jet,  $v_J$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] : 4,4 et 8,2 ;
- Concentration en particules,  $C_P$  [ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ] : 22,4 et 103 ;
- Diamètre moyen théorique des particules,  $d_P$  [ $\mu\text{m}$ ] : 75 et 366, dont la morphologie et les courbes de distribution de volume en fonction de la taille sont affichées sur la Figure 3.9.



**FIGURE 3.9.** *En haut, images des particules à 75  $\mu\text{m}$  (à gauche) et 360  $\mu\text{m}$  (à droite) obtenues par microscopie électronique à balayage avant leur utilisation ; en bas, courbes de distribution relative et cumulée des deux populations de particules.*

Les échantillons en Zr (aux caractéristiques décrites dans section 3.2.2), usinés par tournage mécanique, ont été découpés et usinés dans le sens du laminage de la coulée. Ils ont une géométrie type cône-tronqué, avec une surface exposée d'environ  $7 \text{ cm}^2$  (Figure 3.10). Ils n'ont subi aucune forme de préparation préalable de leur surface, étant utilisés tel que livrés après dégraissage aux ultrasons dans de l'éthanol commercial pendant 15 min à température ambiante.

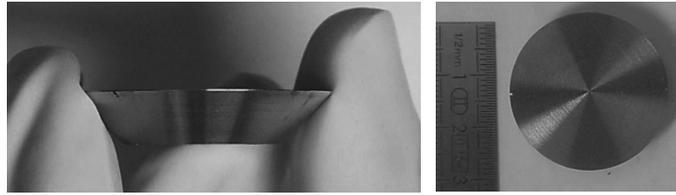


FIGURE 3.10. *A gauche, vue du côté d'un échantillon du Zr-702 utilisé pour les essais d'érosion pure et corrosion-érosion ; à droite, vue du dessus.*

Les essais d'érosion pure ont été réalisés dans de l'eau ultra pure (qualité Milli-Q<sup>®</sup>, conductivité électrique =  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) et ceux de corrosion-érosion dans une solution de  $\text{HNO}_3$   $4,0 \pm 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (masse volumique :  $1131 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , viscosité cinématique :  $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) préparée à partir de la dilution de l'acide nitrique concentré 52,5% (VWR Solutions) dans de l'eau Milli-Q<sup>®</sup>. Des mesures de l'acidité de la solution ont été réalisées avant, pendant et après les essais par le biais de dosages acido-basiques.

### 3.3.4 Etude du transport des particules dans le réacteur de corrosion-érosion

Dans cette section est étudié le transport des particules entre la sortie la buse d'alimentation et la plaque en Zr. L'objectif est d'estimer la vitesse des particules arrivant à l'échantillon, et ce en fonction de la distance les séparant. Comme introduit dans la section 2.4.7 du chapitre 2, la trajectoire d'une particule peut être considérée comme la résultante de l'inertie donnée par le fluide à la particule et sa sédimentation provoquée par la gravité (Figure 3.11). A titre d'information, la distance de travail maximale autorisée dans le réacteur de corrosion-érosion est de 6 cm.

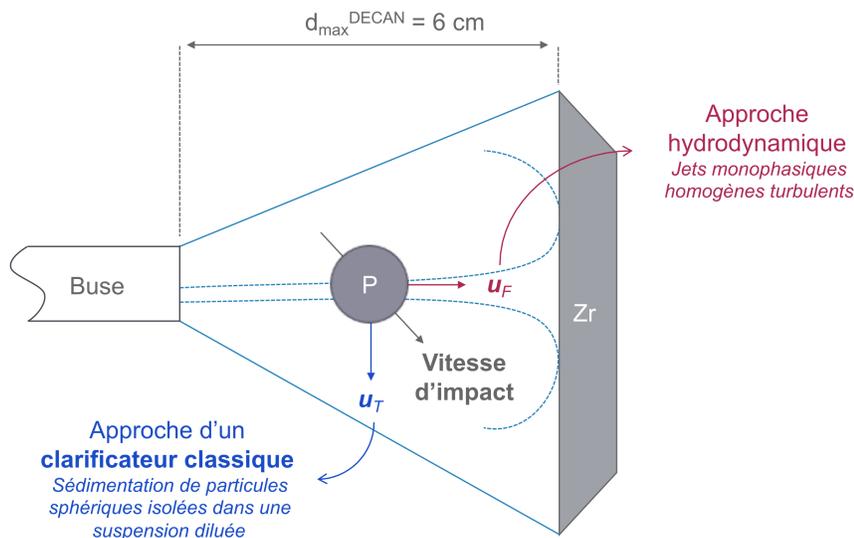


FIGURE 3.11. *Système d'intérêt considéré pour l'étude du transport des particules.  $u_T$  correspond à la vitesse de chute de la particule dans le jet et  $u_F$  à celle engendrée par le mouvement du fluide. La vitesse résultante est considérée comme celle lors de l'impact contre la surface de la plaque plane.*

Tout d'abord, une description de l'évolution de la vitesse d'un jet turbulent monophasique selon sa géométrie sera présentée. Ensuite, le comportement d'une particule rigide isolée dans un milieu liquide sera décrit et discuté. Pour des raisons de simplification, les particules seront considérées

comme parfaitement sphériques ( $S_F = 1$ ) et dirigées à  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon. Les concepts et équations utilisés à la fois pour les jets homogènes et pour la décantation de particules selon un schéma de décantation classique seront adaptés au cas qui nous intéresse.

### Comportement théorique simplifié d'un jet turbulent circulaire monophasique

Un jet contracté qui se forme à travers le passage d'un orifice est le siège d'une turbulence intense. Sa description peut être ramenée à sa délimitation en différentes zones, soit le long de l'axe, soit du centre (appelé centre hydrodynamique) vers la périphérie. Différentes descriptions sont disponibles dans la littérature (notamment en raison du choix entre les limites des zones). Celle qui nous retenons ici est le résultat des travaux de DAVIES [160] et MIDOUX [161] et est représentée sur la Figure 3.12.

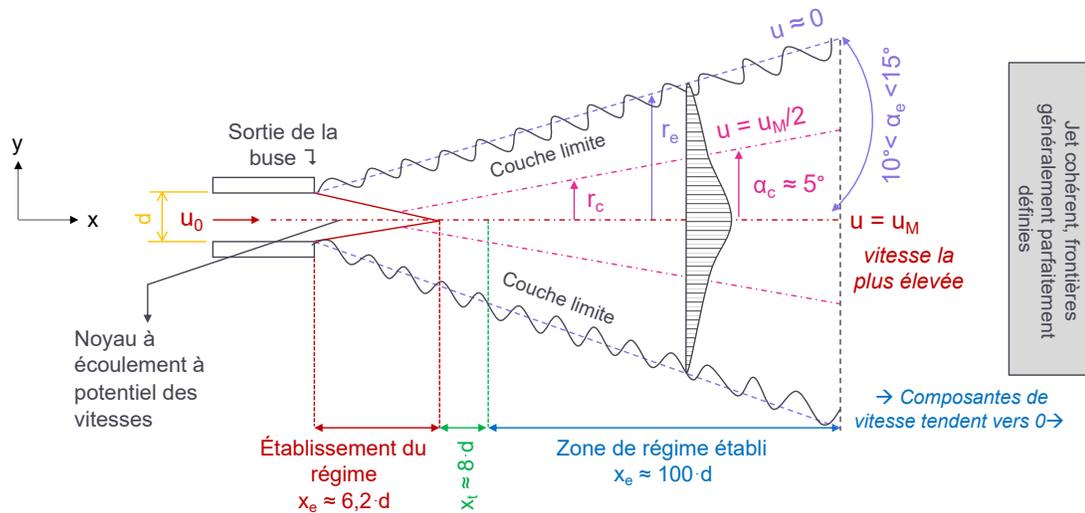


FIGURE 3.12. Schéma des zones faisant partie d'un jet libre turbulent ( $Re > 2500$ ) monophasique. On considère que le jet émerge d'un fluide stationnaire.  $d$  représente le diamètre de la buse d'alimentation. Image adaptée de [161].

Le jet comprend trois zones selon la position axiale,  $x$  [m], et le diamètre de la sortie de la buse,  $d$  [m] :

- La zone d'*établissement du régime*, où l'on retrouve un noyau potentiel triangulaire, entouré d'une couche annulaire turbulente, à l'intérieur duquel la vitesse,  $u(x)$ , est considérée égale à la vitesse à la sortie de la buse,  $u_0$  ;
- La zone comprise entre  $6,2d < x < 8d$  (*zone de transition*), qui correspond à une zone intermédiaire au comportement hydrodynamique mal défini et qui ne sera pas prise en compte dans la suite de notre analyse ;
- La région entre  $x_e \approx 8d$  jusque  $100d$ , où l'écoulement est *pleinement établi*, c'est-à-dire qu'il a atteint le régime permanent et la vitesse à un point  $x$  ne dépend que de la position considérée.

En raison de la présence du noyau potentiel, on est amené à choisir une origine « virtuelle » du jet,  $x_0$ , à partir de laquelle la vitesse au centre du jet,  $u_M$ , commence à décroître. Cette origine est

communément placée à  $x_0 = x_e = 6,2d$ , en supposant que la vitesse axiale (c'est-à-dire au centre du jet) diminue avec la distance,  $x$ , selon l'équation 3.3.4 :

$$\frac{u_M}{u_0} = \frac{x_e}{x} \quad (3.3.4)$$

pour  $x > x_e$ . Alternativement, puisque  $x_e = 6,2d$ , l'équation 3.3.4 peut être réécrite de la façon suivante :

$$\frac{u_M}{u_0} = \frac{6,2d}{x} \quad (3.3.5)$$

Le rayon caractéristique du jet,  $r_c$ , mesuré depuis le centre du jet jusqu'au point où la vitesse du jet est égale à la moitié de la vitesse maximale,  $u(x) = 0,5u_M$ , augmente selon l'équation 3.3.7 :

$$\frac{2r_c}{d} = \frac{x}{x_e}; x_e = 6,2d \quad (3.3.6)$$

$$r_c = 0,08x \quad (3.3.7)$$

L'angle caractéristique du jet,  $\alpha$ , dépend de la valeur de  $r_c$ , car il est défini comme le demi-angle du cône formé entre le centre du jet et la position à partir de laquelle  $u(x) = \frac{u_M}{2}$ ; autrement dit (équation 3.3.8) :

$$\alpha_c = \tan^{-1}(r_c) \quad (3.3.8)$$

La zone définie par l'angle caractéristique du jet correspond à approximativement 45% du débit volumétrique total du jet. Ses limites extérieures sont moins bien définies, mais forment un cône dont l'ouverture est d'environ 10°-15°.

La distribution radiale de la vitesse longitudinale  $u(x)$  est approchée, à partir d'observations expérimentales [161], par une distribution selon une loi normale (équation 3.3.9) :

$$\log_{10} \frac{u_M}{u(x)} = 40 \left( \frac{r}{x} \right)^2 \quad (3.3.9)$$

où  $u(x)$  est la vitesse longitudinale moyenne à la distance  $r$  mesurée à partir du centre du jet.

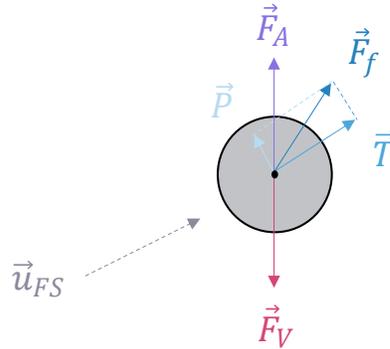
Cette relation est applicable lorsque  $7 < x/d < 100$ , *i.e.*, quand le jet est considéré pleinement établi. Ainsi, la valeur de la vitesse en n'importe quelle position du jet,  $u(x)$ , peut être calculée à partir de l'équation 3.3.10 :

$$u(x, r) = \frac{u_M}{10^{40 \left( \frac{r}{x} \right)^2}} \quad (3.3.10)$$

Au moyen de ces équations, il est possible de déterminer le champ de vitesse horizontal d'un écoulement type jet immergé en tout point de sa trajectoire. Néanmoins, certains ajustements s'imposent en raison de la présence des particules, car les considérations présentées ci-dessus s'appliquent uniquement aux cas des jets monophasiques. Afin d'y parvenir, on considérera que la vitesse des particules, selon l'axe  $x$ , est égale à celle du fluide. Il reste à calculer la vitesse selon l'axe  $y$ , dépendante de la sédimentation provoquée par la gravité. C'est l'objectif du prochain paragraphe.

### Bilan de forces sur une particule sphérique rigide dans un liquide et estimation de sa vitesse de chute

D'après le principe fondamental de la mécanique, appliqué à une particule solide sphérique placée dans un fluide, sa quantité de mouvement évolue sous l'effet de forces extérieures. Deux types de forces<sup>iii</sup> sont à prendre en compte dans notre étude (Figure 3.13) [163–165], les forces de volume, représentées ici par<sup>iv</sup> :



**FIGURE 3.13.** Schéma global des forces pouvant exercer une influence sur le déplacement d'une particule dans un liquide en régime stationnaire sans accélération.  $u_{FS}$  correspond à la vitesse relative entre le liquide et la particule.

- Le champ de force gravitationnel,  $\vec{F}_V$ , selon l'équation 3.3.11 :

$$\vec{F}_V = \rho_S V_P \vec{g} \quad (3.3.11)$$

- La poussée d'Archimède,  $\vec{F}_A$  (équation 3.3.12) :

$$\vec{F}_A = -\rho_F V_P \vec{g} \quad (3.3.12)$$

et les forces de surface, représentée par la force de frottement,  $\vec{F}_f$ , formée par deux composantes perpendiculaires :

- La traînée (force qui s'oppose au mouvement d'un corps dans un fluide),  $\vec{T}$  ;
- La portance,  $\vec{P}$  (projection de la résultante des forces dans la direction perpendiculaire à la traînée).

Comme ces forces sont normales, et dans la mesure où nous ne faisons pas d'analyse tensorielle dans ce travail, nous ne chercherons pas à les détailler davantage. La seule information pertinente à considérer est que, habituellement,  $\vec{T}$  est présentée sous forme adimensionnelle, à travers le coefficient de traînée,  $C_x$ , qui peut être calculé à partir de l'équation 3.3.14 :

iii. Le bilan des forces exerçant une influence sur une particule dans un système liquide-solide peut être bien plus compliqué, quand on prend en compte, par exemple, l'influence de la vorticité du fluide sur la particule (force de Saffman), la résistance du fluide au mouvement de celle-ci (force de Magnus), ou encore la force exerc e par les gradients de pression et de cisaillement visqueux sur la particule (force de *stress*) [162–164]. Elles ne seront pas consid r es ici en raison de la nature de notre démarche qui consiste, en une première approche, à connaître les ordres de grandeur de la vitesse d'arrivée de la particule. En conséquence, notre description restera assez simplifi e.

iv. La résultante de ces deux forces est appel e force de flottabilité.

$$C_x = \frac{2T}{A_P \rho_F u_{FS}^2} \quad (3.3.13)$$

Différentes corrélations sont proposées dans la littérature de manière à estimer la valeur de  $C_x$ . La courbe de la Figure 3.14 présente l'évolution du coefficient de traînée en fonction du nombre de Reynolds d'une particule sphérique,  $Re_P$ , calculée comme indiqué par l'équation 3.3.14 :

$$Re_P = \frac{\rho_F u_{SF} d_P}{\mu_F} \quad (3.3.14)$$

où :

- $\rho_F$  : masse volumique du fluide [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ];
- $u_{SF}$  : vitesse relative entre le fluide et le solide [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ];
- $d_P$  : diamètre de la particule [m];
- $\mu_F$  : viscosité dynamique du fluide [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ].

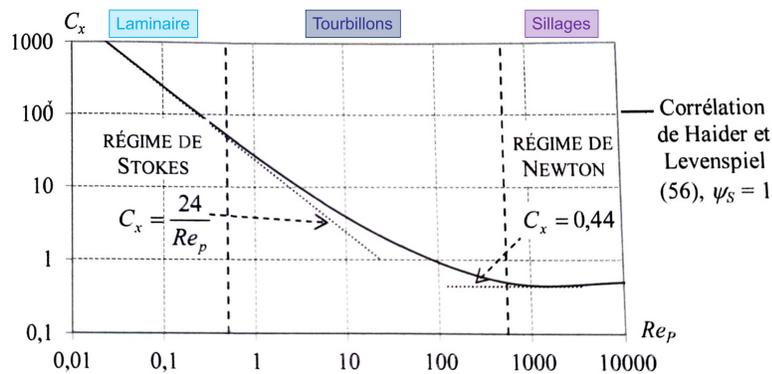


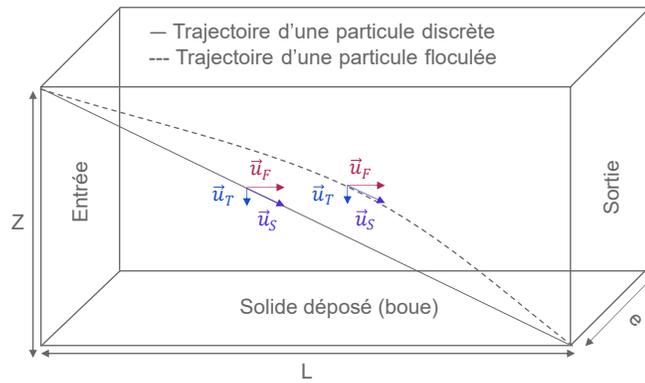
FIGURE 3.14. Variation du coefficient de traînée,  $C_x$ , en fonction du nombre de Reynolds de la particule,  $Re_P$  [165].

Aux faibles valeurs de  $Re_P$  ( $< 10$ ), la force de frottement est liée aux forces visqueuses et  $C_x$  est inversement proportionnel à  $Re_P$ . Au-delà de  $Re_P \approx 10^3$ ,  $\vec{F}_f$  est proportionnelle à l'inertie du fluide et  $C_x$  devient constant.

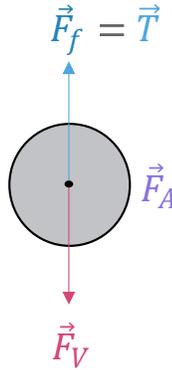
La simplification du bilan de forces présentée sur la Figure 3.13 peut être réalisée en considérant le cas d'un clarificateur à flux horizontal, dont le principe est schématisé sur la Figure 3.15. Les particules sont entraînées par le liquide (qui s'écoule horizontalement) et décantent sous l'effet de la gravité. Si le but recherché est la séparation complète de toutes les particules, la vitesse du liquide doit être suffisamment petite (ou la cuve suffisamment longue) pour permettre aux solides entrant en haut du décanteur de se déposer, sous action gravitaire, au fond de l'équipement, avant d'avoir atteint la section de sortie.

Dans un écoulement uniforme et en absence de poussée latérale, la force d'interaction entre le fluide et la particule correspond à la résultante des forces de traînée et de flottabilité. La particule atteint un régime permanent quand la résultante entre ces deux forces est nulle (c'est-à-dire, que la force de frottement est égale au poids apparent de la particule, Figure 3.16); sa vitesse relative, par rapport au fluide, est alors appelée vitesse terminale de chute,  $u_T$ .

Ainsi, les équations intégrant le bilan de forces s'écrivent :



**FIGURE 3.15.** Schéma de principe de la décantation de particules solides au sein d'un clarificateur à flux horizontal. Une particule isolée en suspension arrivant à l'entrée de l'équipement décante avec une vitesse constante et la décantation est terminée à partir du moment où la particule se dépose au fond du décanteur. Image adaptée de [165].



**FIGURE 3.16.** Forces agissant sur le déplacement d'une particule dans un fluide.

$$\vec{F}_V + \vec{F}_A + \vec{T} = 0 \quad (3.3.15)$$

$$(\rho_s V_P g) + (\rho_F V_P g) + \left(-\frac{C_x A_P \rho_F u_{SF}^2}{2}\right) = \quad (3.3.16)$$

$$= \left(\frac{\rho_s \pi d_P^3 g}{6}\right) - \left(\frac{\rho_F \pi d_P^3 g}{6}\right) - \left(\frac{C_x \pi d_P^2 \rho_F u_{SF}^2}{8}\right) \quad (3.3.17)$$

Afin de simplifier l'écriture des équations et rendre leur manipulation moins laborieuse, les termes physiques intervenant sur un bilan de forces sont souvent convertis en leur forme adimensionnelle. Selon les forces présentes dans le schéma à modéliser, différentes combinaisons de nombres adimensionnels sont possibles. Dans le cas de la sédimentation, on souhaite adimensionnaliser l'équation-bilan 3.3.17 à partir de la combinaison des variables  $\rho_F$ ,  $u_T$ ,  $d_P$ ,  $\mu_F$  et  $\Delta\rho_S \vec{g}$ .

Les critères adimensionnels pertinents sont le nombre d'Archimède de la particule,  $Ar_P$  (équation 3.3.18) :

$$Ar_P = \frac{Re_P}{Fr_{P,mod}^2} \quad (3.3.18)$$

où  $Fr_{P,mod}$  est le nombre de Froude modifié de la particule, calculé comme indiqué dans l'équation :

$$Fr_{P,mod} = Fr_P^2 \frac{\rho_F u_{SF}^2}{\Delta \rho g d_P} \quad (3.3.19)$$

avec  $Fr_P$  le nombre de Froude (qui rend compte du rapport des forces d'inertie aux forces de gravité) de la particule.

Le deuxième nombre adimensionnel est le diamètre adimensionnel de la particule,  $d_P^+$ , estimé à partir de l'équation 3.3.20 :

$$d_P^+ = \sqrt[3]{Ar_P} = d_P \sqrt[3]{\frac{g \rho_F \Delta \rho}{\mu_F^2}} \quad (3.3.20)$$

Dans le cas des particules sphériques, la relation de TURTON & CLARK [166] pour le calcul de  $u_T$ , résultat de la combinaison des lois de Stokes et Newton, présente un intérêt d'utilisation car elle s'applique à un domaine très large de nombre de Reynolds (équation 3.3.21) :

$$u_T = u_T^+ \sqrt[3]{\frac{\mu_F \Delta \rho g}{\rho_F^2}} \quad (3.3.21)$$

et la vitesse terminale de chute adimensionnelle,  $u_T^+$ , est calculée comme suit (équation 3.3.22) :

$$u_T^+ = \left[ \left( \frac{18}{(d_P^+)^2} \right)^{0,824} + \left( \frac{0,567}{(d_P^+)^{0,5}} \right)^{0,824} \right]^{1,214} \quad (3.3.22)$$

La vitesse terminale de chute de la particule, telle qu'elle a été calculée jusqu'à présent, ne prend en compte que le cas d'une particule isolée. L'effet des autres particules ne peut être négligé du moment où la fraction volumique de solide,  $\phi_S$ , est significative, c'est-à-dire au-delà de 1% [162]. Dans ce cas, elle doit être corrigée par l'utilisation de la corrélation de RICHARDSON & ZAKI [167] (équation 3.3.23) :

$$u_{TC} = u_T (1 - \phi_S)^n \quad (3.3.23)$$

avec  $n$  variant de 4,65 (dans le cas où  $Ar_P < 5$ ) à 2,4 ( $Ar_P > 5,0 \cdot 10^4$ ). Entre ces extrêmes, une valeur approchée de  $n$  peut être déterminée grâce à l'équation 3.3.24 :

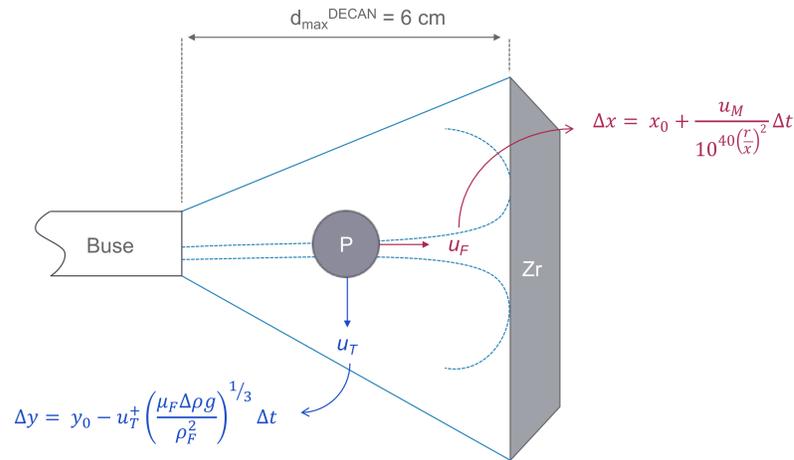
$$n = 2,4 + 1,4 \left[ \frac{\pi}{2} - \operatorname{atan} \left( \frac{Ar}{300} \right) \right] \quad (3.3.24)$$

## Résultats

En possession de ces différentes équations, il est possible de déterminer la vitesse résultante de la particule en fonction du temps,  $t$ , et de la distance,  $x$ , séparant la sortie de la buse de la surface de la cible :  $u_F$ , la vitesse horizontale du fluide (équation 3.3.10), est assimilée comme la vitesse selon l'axe  $x$  de la particule, et  $u_T$ , la vitesse terminale de chute (équation 3.3.21), correspond à la vitesse selon l'axe  $y$ . En reprenant le schéma de la Figure 3.11 et en le complétant avec ces nouvelles informations (Figure 3.17) :

Les courbes de la Figure 3.18 présentent la trajectoire calculée des particules, à partir de la variation de la hauteur,  $\Delta z$ , en fonction de la distance séparant la sortie de la buse de la surface de l'échantillon,  $x$ , pour différentes configurations pouvant être adoptées sur DECAN.

D'après cette Figure, indépendamment de la taille et de la vitesse initiales, la particule atteint la surface de l'échantillon une fois sortie de la buse d'alimentation, et ce même en considérant la



**FIGURE 3.17.** Schéma complété de l'équilibre des vitesses prises en compte dans l'estimation de la vitesse d'impact d'une particule mise en mouvement par l'action d'un jet liquide.  $(x_0, y_0)$  sont les coordonnées du point situé en sortie de buse.

distance la plus longue pouvant être utilisée sur le dispositif expérimental (6 cm). Afin de poursuivre la démarche, il est nécessaire de s'assurer qu'elle atteigne la paroi à une vitesse assimilable à celle du fluide. Le long du trajet, quelle que soit la vitesse, la particule de 366  $\mu\text{m}$  subit davantage l'effet exercé par la force gravitationnelle, avec une déflexion qui augmente dans la mesure où la particule s'éloigne de la buse. En fin de parcours, on observe que cette déflexion est environ 11 fois plus importante que celle subie par la particule de 75  $\mu\text{m}$ . Cette différence peut être expliquée par le fait que les forces de surface, traduisant le rapport des forces de gravité aux forces résultant de la chute et/ou ascension de la particule dans un liquide visqueux, sont proportionnelles à  $d^3_P$ . L'écart entre le centre hydrodynamique du jet (perpendiculaire à la fois au centre de la sortie de la buse et au centre de l'échantillon dans notre approche) et les trajectoires décrites par les particules est néanmoins atténué une fois que la vitesse initiale est plus importante, mais il demeure présent et se fait ressentir davantage par la particule à 366  $\mu\text{m}$  une fois qu'elle est éjectée de la buse.

La courbe présentée sur la Figure 3.19 présente l'évolution de la valeur de la vitesse horizontale,  $u_F$ , en fonction de la distance séparant la sortie de la buse de la cible,  $x$ . Il est clair, d'après cette courbe, que la diminution de la vitesse de la particule se manifeste uniquement à partir du moment où celle-ci rentre dans la zone de régime établi ( $x \geq 0,043$  m). Si l'on place l'échantillon à une position inférieure à cette distance seuil, il est possible d'assurer que la vitesse d'impact corresponde à la valeur de vitesse initiale, indépendamment de la taille de la particule ou de la valeur de  $u_0$ . Pour cette raison, la distance de 1 cm a été retenue comme distance de travail de tous les essais menés sur DECAN.

### 3.4 Stratégie expérimentale permettant de découpler le terme de synergie

Comme discuté à la fin du chapitre 2, le terme de synergie,  $\Delta K_{EC}$ , correspond à l'influence de la corrosion sur l'érosion,  $\Delta K_E$ , et de cette dernière sur la corrosion,  $\Delta K_C$ .

Dans le premier cas, l'exacerbation de la perte de matière peut être expliquée par l'une des deux hypothèses suivantes (voire par les deux) :

- Soit par une possible participation des fragments d'une couche passive plus épaisse, résultat de

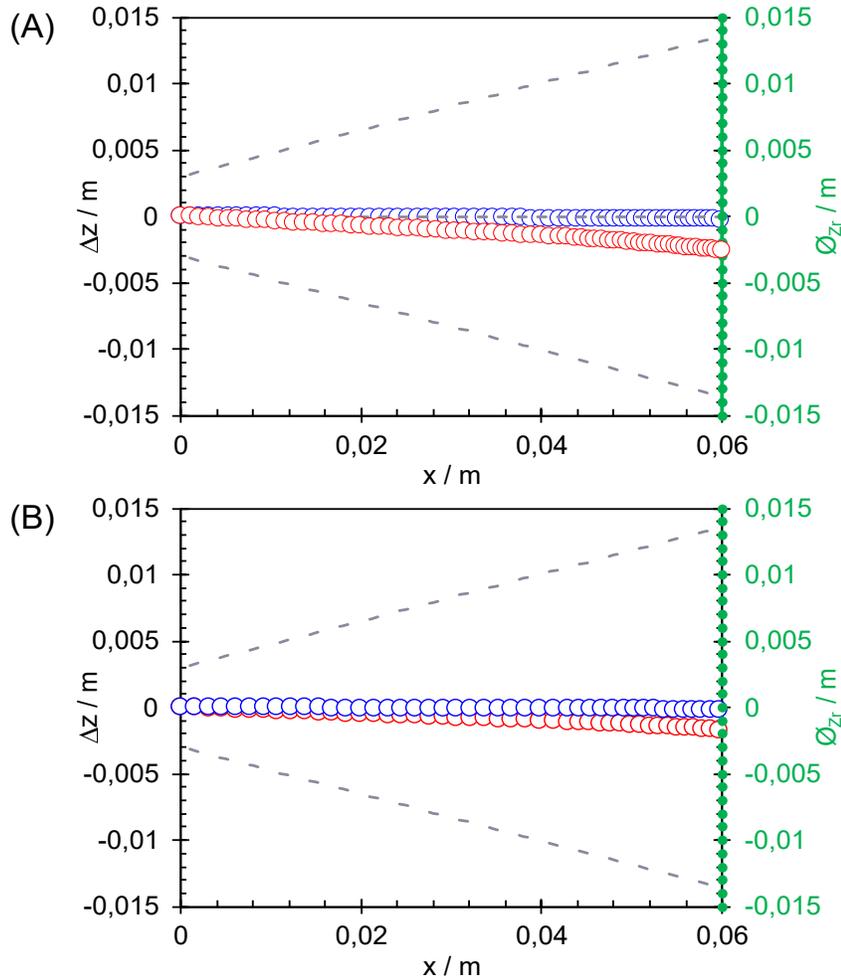


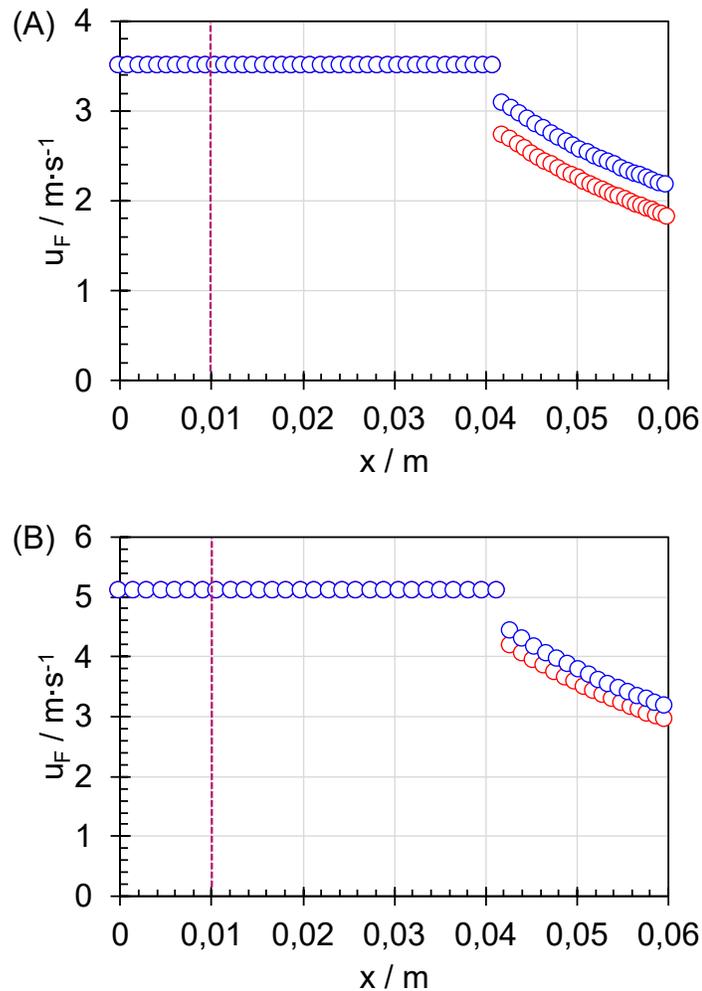
FIGURE 3.18. Évolution de la hauteur,  $\Delta z$ , d'une particule de 75 (en bleu) et 355  $\mu\text{m}$  (en rouge) dans un fluide depuis sa sortie de la buse d'alimentation jusqu'à l'échantillon du Zr à (A)  $u_0 = 3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et (B)  $5,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les courbes en traits pointillés gris correspondent aux limites basse et haute du jet dans l'espace et celle au centre, le centre hydrodynamique du jet ( $u = u_M$ ). En axe secondaire est représenté le diamètre de l'échantillon du Zr,  $\varnothing_{Zr}$  [m].

l'oxydation du substrat, qui augmentent la concentration en particules une fois que la couche superficielle est éclatée par les impacts ;

- Soit par la présence d'une couche d'oxyde plus dure en surface, jouant un rôle de barrière physique, dont l'épaisseur serait suffisante pour conduire au changement de la réponse du matériau face aux chocs.

Compte-tenu de la faible épaisseur de la couche de zircon dans le domaine passif du Zr en milieu nitrique (quelques nanomètres), il est peu vraisemblable qu'elle intervienne de manière significative sur l'augmentation de la perte de masse par érosion.

Dans le second cas, la dépassivation mécanique du substrat pourrait augmenter la perte de matière par corrosion. Différentes voies autorisant l'étude de l'influence de l'érosion sur la corrosion peuvent être envisagées. Une manière de quantifier ce terme consiste à réaliser un endommagement



**FIGURE 3.19.** Variation de la vitesse horizontale,  $u_F$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ], en fonction de la distance séparant la sortie de la buse de la surface de l'échantillon,  $x$  [ $\text{m}$ ]. Le trait en pointillé violet indique  $x = 1$  cm.

mécanique sur la surface d'un échantillon, tout en assurant son suivi électrochimique. C'est cette démarche qui a été adoptée dans ce travail et qui sera présentée dans la prochaine section.

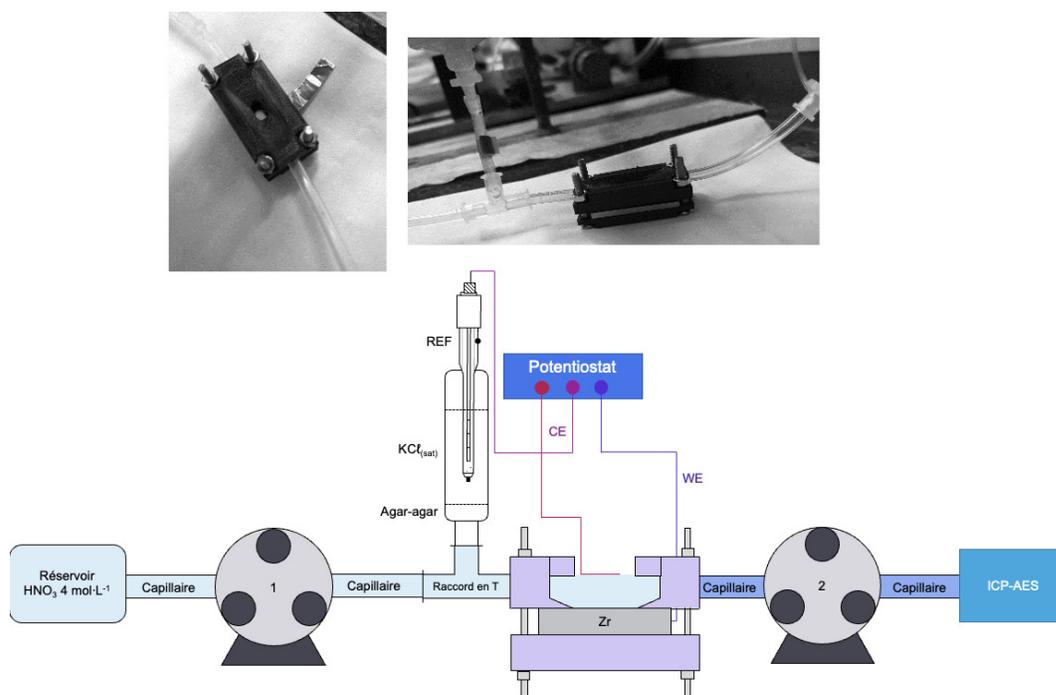
### 3.4.1 Cellule à flux adaptée à la réalisation d'une rayure et DIRAC

#### Cellule à flux modifiée : estimation du flux de dissolution du Zr

La cellule à flux modifiée, illustrée sur la Figure 3.20, a été conçue pour reproduire les mêmes conditions de fonctionnement de la cellule classiquement utilisée en AESEC (cf. Figure 3.2). Néanmoins, pour la réalisation de la rayure, elle est placée horizontalement, de manière à permettre l'utilisation de l'outil mécanique au niveau de la surface de l'échantillon, en même temps que l'électrolyte s'y écoule.

Le design initial de cette cellule trouve son origine dans le travail de YAN *et al.* [168] et a été repris et légèrement adapté ici, de manière à optimiser différents paramètres, tels que la surface exposée de l'échantillon et le flux d'électrolyte traversant la cellule.

Deux pompes péristaltiques ont été utilisées, la première servant à alimenter la cellule à rayure



**FIGURE 3.20.** Cellule à flux modifiée utilisée pour les essais de dissolution du Zr sous rayure. En haut à gauche, vue du dessus ; à droite, vue du côté ; en bas, schéma représentant le dispositif complet. L'ouverture près de la surface de l'échantillon mesure 8 mm x 1 mm.

en  $\text{HNO}_3$  4 mol·L<sup>-1</sup> depuis un réservoir et la deuxième conduisant la solution vers l'ICP-AES. Le débit moyen de l'électrolyte a été de 0,046 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>, mais a pu présenter une certaine variabilité (pour éviter l'accumulation ou l'épuisement de la solution sur la surface de l'échantillon). L'électrode de référence (au calomel saturé en KCl) a été placée dans un pont salin contenant de l'agar-agar. Le contact électrique entre ce récipient et la cellule à flux a été assuré par l'utilisation d'un capillaire garni en agar-agar, positionné légèrement avant l'entrée de la solution. La contre-électrode en platine a été placée à l'intérieur d'une fente, située entre la surface de l'échantillon et la bague d'étanchéité de la partie supérieure de la cellule.

Pour la réalisation des rayures, une broche rotative Yepling<sup>®</sup> avec une tête fraisée à revêtement diamanté a été utilisée. L'endommagement a été réalisé en manipulant manuellement l'outil, avec un temps de contact entre la tête fraisée et l'échantillon d'environ 1 s.

Le protocole d'essais adopté est très similaire à celui utilisée pour l'étude du terme  $K_{\text{CO}}$  : réalisation, au préalable, d'un suivi de potentiel libre de corrosion (10 min), suivi d'une chronoampérométrie d'une durée de 10 min. Pendant les 5 premières minutes de polarisation, aucune perturbation n'a été faite sur la surface de l'échantillon, le but étant d'obtenir une densité de courant caractérisant uniquement les événements de croissance de couche et/ou de dissolution du substrat par action oxydante. Au bout de quelques secondes, à partir de 5 min de polarisation, la surface a été rayée avec la broche rotative.

Contrairement à ce qui a été fait en corrosion pure, un nouvel échantillon est utilisé à chaque nouvelle séquence d'essais (suivi de potentiel libre de corrosion / chronoampérométrie sans rayure / chronoampérométrie avec rayure), afin d'étudier la réponse de l'échantillon face à un seul et unique endommagement sur une surface n'ayant connu aucun dommage mécanique précédent. A la fin des

essais, les échantillons ont été analysés par profilométrie confocale interférométrique (détermination de la surface du défaut).

### **DIRAC (Dispositif à Rayure Contrôlée) : cinétique de dépassivation et régénération de la couche du $ZrO_2$**

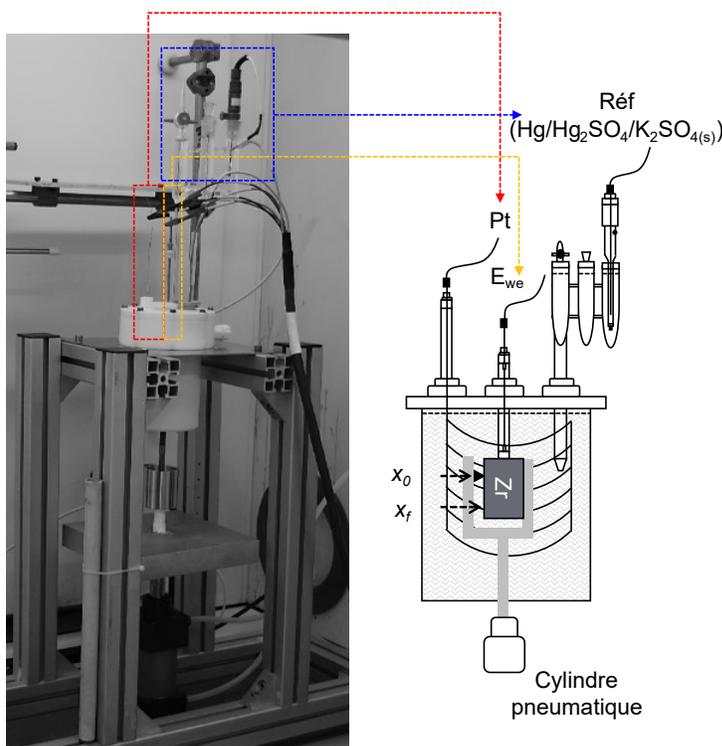
Le but du dispositif DIRAC, représenté sur la Figure 3.21, est d'étudier, d'un point de vue cinétique, les événements se déroulant lors de la dépassivation mécanique du Zr à la suite d'un endommagement localisé. Il comprend différents éléments assurant le fonctionnement d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes et de réaliser une rayure sur la surface de l'échantillon :

- Un réacteur en PTFE ( $V \approx 450$  mL), qui contient la solution de  $HNO_3$   $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et dans laquelle toutes les électrodes sont plongées ;
- L'échantillon du Zr, raccordé au potentiostat par une tige du même matériau, elle-même isolée de la solution par une tige de verre. L'étanchéité de l'éprouvette dans la tige de verre est assurée par l'utilisation d'un joint couteau sur une partie intermédiaire en PTFE/PFA ;
- Une électrode de référence (au sulfate mercurieux saturée en  $K_2SO_4$ ), placée dans un pont électrolytique à trois compartiments contenant, respectivement, la solution d'essai, une solution saturée en  $KNO_3$  et une solution saturée de  $K_2SO_4$  dans laquelle l'électrode de référence est plongée ;
- Une contre-électrode en Pt en forme de panier, entourant l'électrode de travail et le pont électrolytique de l'électrode de référence ;
- Un poinçon en Zr, servant à rayer l'échantillon, vissé sur un support en PTFE, lui-même rattaché à un cylindre pneumatique.

Le protocole expérimental adopté s'est décomposé en quatre parties :

1. Suivi du potentiel libre de corrosion pendant trois heures ;
2. Chronoampérométrie (aux potentiels de 0,9, 1,1 et 1,3 V vs. ENH) durant 14 heures. Pendant ces deux premières étapes, le poinçon en Zr est resté maintenu en position « haute », tenu par le support en téflon grâce au maintien d'air comprimé à l'intérieur du cylindre pneumatique ;
3. Réalisation de la rayure ;
4. Enregistrement du courant à la suite de la rayure pendant environ deux heures.

Les échantillons, usinés selon une géométrie rectangulaire (3 cm x 2 cm x 1 cm), ont été polis mécaniquement jusqu'à une finition poli-miroir. Durant toute la durée de l'essai, le poinçon en Zr reste en contact avec la surface de l'échantillon. Pour cette raison, la durée de toutes les mesures précédant l'endommagement a été relativement longue, de manière à rendre le signal électrochimique le plus stable possible, malgré la présence de cette perturbation au niveau de la surface. Tel qu'il a été conçu et utilisé, le dispositif DIRAC permet la réalisation d'un endommagement rapide (supposé instantané), avec un temps de déplacement du poinçon estimé à  $0,17 \pm 0,003$  s. A la fin des essais, les échantillons ont été analysés par profilométrie confocale interférométrique.



**FIGURE 3.21.** *Au centre, schéma du montage expérimental DIRAC. Lors des essais de rayure, seul le poinçon en contact avec l'éprouvette se déplace, grâce à l'entrée d'air comprimé dans le cylindre pneumatique qui permet au support en téflon (en gris clair sur le schéma) de se déplacer (de haut en bas), l'échantillon restant statique.*

### 3.5 Synthèse du chapitre III

Ce troisième chapitre a présenté la stratégie et les méthodologies expérimentales adoptées pour la détermination des différentes variables pouvant intégrer le bilan de perte de matière par corrosion-érosion du zirconium.

La première partie de ce chapitre a été dédiée à la description du principe de la technique AESEC et de la méthodologie conduisant à l'estimation du terme de corrosion pure. Ensuite, nous sommes revenus en détail sur les caractéristiques du dispositif DECAN, utilisé pour l'étude de l'érosion pure et du terme de synergie. Par le biais d'une approche fondée sur le principe de l'hydrodynamique des jets turbulents associée à la description de la chute d'une particule sphérique dans un liquide, nous avons pu fixer la distance à imposer entre la sortie du jet et la surface de l'échantillon, en conciliant le critère théorique imposé (vitesse de la particule la plus proche possible de celle du fluide porteur) à la réalisabilité de son exploitation (connaissance et reproduction de la même distance enjointe à la buse d'alimentation et l'échantillon au long de tous les essais). Les autres variables expérimentales ont été fixées selon les possibles conditions de fonctionnement du digesteur. Les techniques de caractérisation *post*-essai ont été décrites et les raisons amenant à leur choix ont été explicitées. En parallèle, nous avons décrit les caractéristiques et la méthodologie adoptées lors de l'utilisation du dispositif DIRAC et l'adaptation d'une cellule électrochimique à flux couplée à un ICP-AES, de manière à la rendre compatible avec la réalisation d'une rayure, ceci dans l'intention d'étudier plus finement les processus de dépassivation, de dissolution du zirconium une fois endommagé et de repassivation.

Le prochain chapitre de ce manuscrit servira à la présentation des résultats obtenus en corrosion et érosion pures.



## Chapitre 4

# Estimation des variables additives, $K_{CO}$ & $K_{EO}$

Après une lecture de Dante.

„Claire Zachanassian – Wozu auch. Ich kenne die Welt.

Ill – Weil du immer reisen konntest.

Claire Zachanassian – Weil sie mir gehört.“

(Friedrich DÜRRENMATT, *Der Besuch der alten Dame : eine tragische Komödie.*

Diogenes Verlag, 1985.)

*Nous commencerons ce chapitre par la présentation et la discussion des résultats obtenus en corrosion pure. L'objectif est d'étudier le comportement du zirconium sous l'action oxydante du milieu nitrique dans les conditions d'intérêt ( $HNO_3$  4 mol·L<sup>-1</sup> à température ambiante), en l'absence de sollicitation mécanique (érosion). Pour cela, nous avons réalisé différentes expérimentations de spectroélectrochimie d'émission atomique et sur le dispositif DECAN.*

*La deuxième partie de ce chapitre va s'intéresser aux événements provoquant un arrachement de matière par érosion sans dissolution chimique significative, à partir d'un essai conduit sur DECAN en présence d'eau ultra-pure enrichie en particules d'acier 316L. Outre la cinétique de perte de masse du zirconium dans des conditions hydro-érosives, nous nous intéresserons à l'identification du mécanisme associé à son endommagement dans ces mêmes conditions.*

### Sommaire

---

4.1	Introduction . . . . .	106
4.2	Corrosion pure, $K_{CO}$ . . . . .	107
4.3	Érosion pure, $K_{EO}$ . . . . .	126
4.4	Synthèse du chapitre 4 . . . . .	133

---

## 4.1 Introduction

Dans la section 2.3 du chapitre 2, nous avons présenté un grand nombre d'informations à propos de la passivation du zirconium, grâce à laquelle il présente un excellent comportement en corrosion en milieu  $\text{HNO}_3$ . Le Zr se recouvre d'une couche nanométrique du  $\text{ZrO}_2$  qui croît selon une cinétique logarithmique, dont les caractéristiques dépendent, entre autres, du potentiel, de la température et de la concentration en acide nitrique. Ainsi, lorsque ces paramètres changent, la protection conférée au substrat par cette couche d'oxyde peut être modifiée, en raison du changement de ses propriétés physico-chimiques.

Afin de fournir une description qualitative et quantitative robuste du comportement du Zr passif au cours de la digestion, il est nécessaire d'étudier son comportement à potentiel libre ( $E = E_{\text{corr}}$ ) dans des conditions opératoires proches de celles du procédé, à savoir  $\text{HNO}_3$  4 mol·L<sup>-1</sup> à température ambiante. Cependant, le milieu de digestion est susceptible de contenir des ions (par exemple Ce(IV) ou Ag(II)) pouvant augmenter le pouvoir oxydant de la solution. Il est donc également nécessaire d'étudier le comportement du zirconium à plus haut potentiel, de façon à déterminer, en particulier, l'évolution de la protection fournie par la couche d'oxyde dès lors que  $E$  augmente par rapport à  $E_{\text{corr}}$ .

L'objectif de ce quatrième chapitre, dont la structure est schématisée ci-dessous, est d'étudier le mode de corrosion du Zr (oxydation, dissolution, passivation) en fonction des paramètres expérimentaux. Il a pour ambition d'estimer quantitativement leurs cinétiques (et, par conséquent, de déterminer la valeur de  $K_{\text{CO}}$ ) et de décrire les différentes étapes rentrant en jeu au long de l'immersion du Zr dans les conditions de référence.

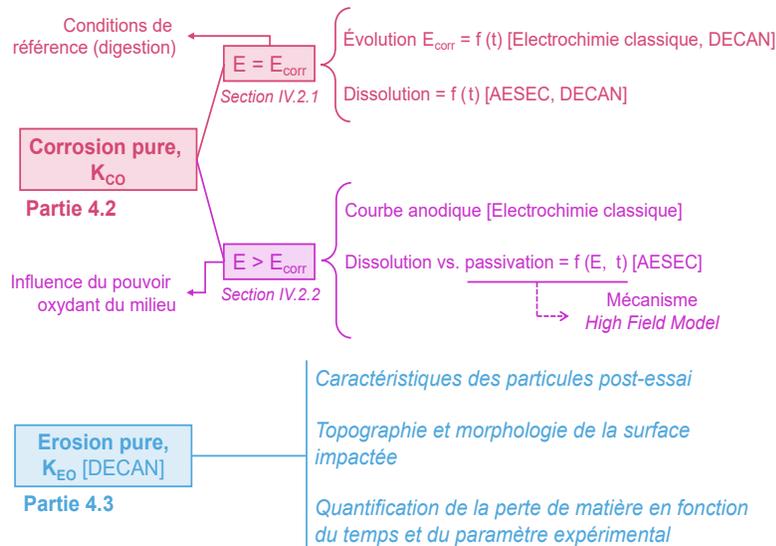


FIGURE 4.1. Schéma illustrant l'organisation du chapitre 4.

Dans un souci de clarté, nous avons fait le choix de présenter les résultats, dans la première partie de ce chapitre, en deux sections, l'une consacrée à l'étude conduite à  $E = E_{\text{corr}}$  (dans le but d'étudier le système en reproduisant les conditions en l'absence d'ions oxydants) et l'autre dédiée au travail réalisé à  $E > E_{\text{corr}}$  (afin de simuler l'effet de la présence potentielle d'ions oxydants). Au début de chaque section, les résultats d'électrochimie classique seront présentés et confrontés à ceux de la littérature. Ensuite, les résultats des essais de dissolution (AESEC) feront l'objet d'une analyse et discussion. A la fin de cette première section, seront présentés les résultats d'un essai

conduit sur DECAN dans  $\text{HNO}_3$  4 mol·L<sup>-1</sup> sans particules. Il servira à déterminer la perte de masse du zirconium sous l'influence d'un jet d'impact. A partir du bilan des cinétiques de dissolution et passivation étudiées séparément, nous proposerons, à la fin de cette première partie, un mécanisme expliquant le comportement en corrosion du zirconium, ainsi qu'une quantification de  $K_{CO}$  dans les conditions de travail adoptées.

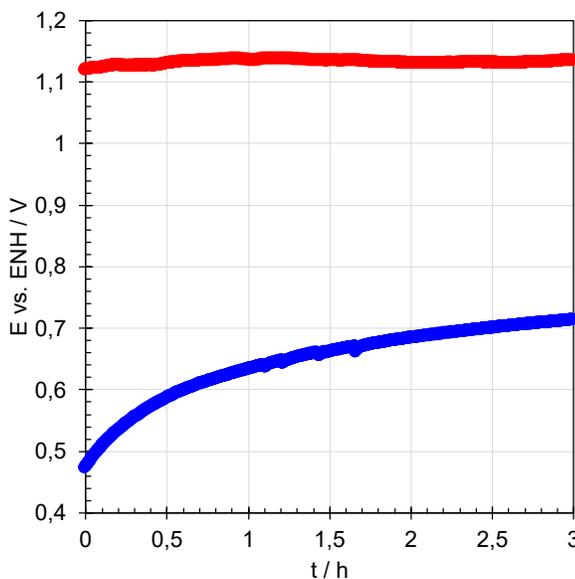
La deuxième partie de ce chapitre portera sur l'étude de l'érosion pure, dans des conditions telles que la corrosion induite par le fluide porteur est minimisée pour être négligée, en choisissant un liquide moins oxydant que l'acide nitrique (eau ultra-pure). Le programme expérimental s'est attaché à reproduire les conditions de référence de la digestion en termes d'usure érosive. L'objectif est de pouvoir estimer le flux de matière perdue dans ces conditions (*i.e.*,  $K_{EO}$ ) qui pourra être comparé à celui de la corrosion pure ( $K_{CO}$ ) et de nous appuyer sur les éléments disponibles dans la bibliographie pour expliquer le mécanisme de perte de matière du zirconium.

## 4.2 Corrosion pure, $K_{CO}$

### 4.2.1 Étude de $K_{CO}$ à $E = E_{corr}$

#### Évolution de $E_{corr}$ avec le temps d'immersion

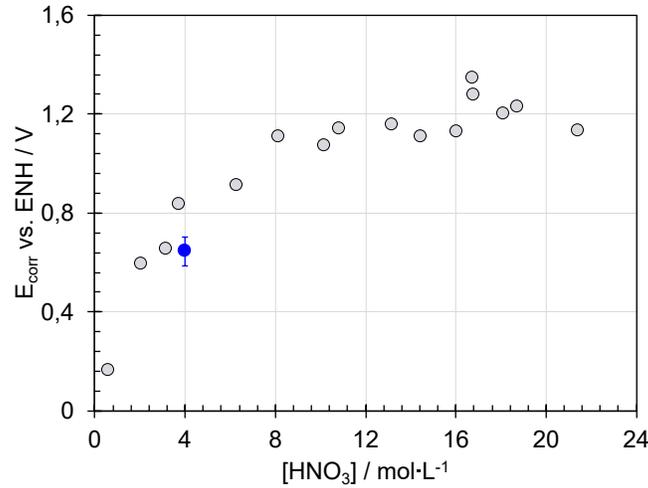
La courbe présentée sur la Figure 4.2 présente le suivi du potentiel libre (ou de corrosion) du Zr,  $E_{corr}$ , et du potentiel redox,  $E_{redox}$ , au cours d'une immersion de 3 heures en milieu nitrique.



**FIGURE 4.2.** Potentiel de corrosion du Zr-702,  $E_{corr}$  [V vs. ENH] (en bleu), et potentiel redox,  $E_{redox}$  [V vs. ENH] (en rouge), en fonction du temps,  $t$  [s]. État de surface poli-miroir, surface de l'électrode : 18 cm<sup>2</sup>, milieu aéré et non agité.

Il peut être observé sur la Figure 4.2 que la valeur du potentiel de corrosion est comprise entre 0,4 V et 0,8 vs. ENH, inférieure à  $E_{redox}$  imposé par les réactions d'oxydo-réduction prenant place dans le milieu. De plus,  $E_{corr}$  augmente avec le temps, en particulier au démarrage de l'essai. L'augmentation du potentiel de corrosion devient progressivement moins importante ; à  $t = 3$  h,  $E_{corr}$  se situe aux alentours de 0,7 V vs. ENH. Cet ordre de grandeur est en accord qualitatif avec

les résultats d'un autre travail [13] dans des conditions d'acidité similaires (Figure 4.3), bien que les températures soient différentes (température ambiante/ébullition).



**FIGURE 4.3.** Valeurs de potentiel libre de corrosion du zirconium dans  $HNO_3$  à différentes concentrations à la température d'ébullition [13]. La valeur moyenne de  $E_{corr}$  obtenue au cours des trois heures d'immersion (Figure 4.2) est représentée par le point bleu.

Le fait que  $E_{corr}$  augmente progressivement avec le temps peut être attribué à l'accroissement de l'épaisseur de la couche passive de zirconium (cf. section 2.3.3), dont la cinétique d'évolution sera étudiée spécifiquement plus loin dans ce rapport.

Dans la littérature, la variation du potentiel de corrosion du zirconium en fonction du temps a été déterminée principalement par voie empirique, à l'aide de tests électrochimiques. A notre connaissance, une seule tentative de modélisation de l'évolution de  $E_{corr}$  du zirconium (en l'occurrence de Zircaloy-4) a été réalisée par SALOT et collaborateurs [169]. Elle repose sur une régression linéaire des valeurs de potentiel à l'abandon, mesurées dans une solution désaérée de  $Na_2SO_4$  1 mol·L<sup>-1</sup>. Selon ces auteurs,  $E_{corr}$  évoluerait selon un régime logarithmique aux temps courts (environ 2 h), suivi d'un régime de croissance linéaire, caractéristique des temps d'immersion plus longs. Dans leur publication,  $E_{corr}$ , aux temps courts, est modélisé à l'aide de l'équation 4.2.1 :

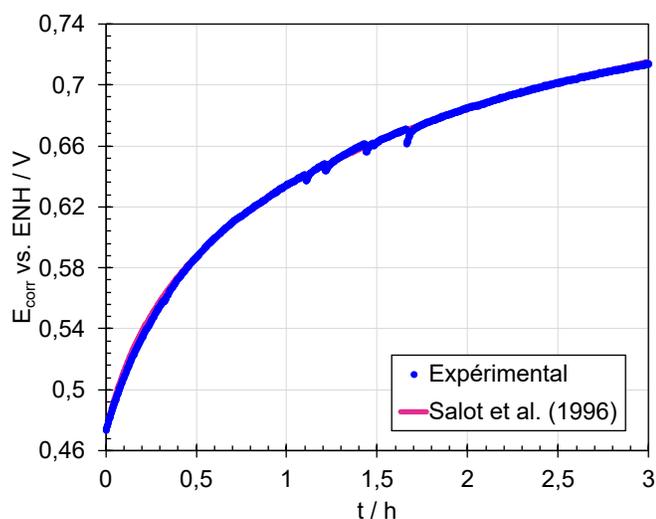
$$E_{corr}(t) = E_{corr}^0 + A \cdot \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right) \quad (4.2.1)$$

où :

$E_{corr}^0$  vs. ENH : potentiel de corrosion en début d'essai [V] ;  
 $A$  et  $\tau$  : constantes, avec  $A$  en V vs. ENH et  $\tau$  en s.

La variation de  $E_{corr}$  avec le temps, présentée sur la Figure 4.2, est cohérente avec cette évolution logarithmique initiale, comme illustré sur la Figure 4.2.1. Les valeurs de  $A$  et  $\tau$ , obtenues par ajustement de l'équation 4.4 sur les résultats expérimentaux, sont égales à 0,08 V vs. ENH et 591 s, respectivement.

On remarque, néanmoins, que la relation 4.2.1 n'est *a priori* applicable qu'aux temps courts. En effet, le modèle de SALOT et collaborateurs indique que, dès lors que  $t$  tend vers l'infini,  $E_{corr}$



**FIGURE 4.4.** Comparaison entre les valeurs expérimentales (points en bleu) et calculées (à partir du modèle de SALOT et al. [169], en rose) du potentiel de corrosion du Zr dans  $HNO_3$   $4 \text{ mol}\cdot L^{-1}$ .

augmente indéfiniment. Or, ceci n'est pas représentatif de la réalité, puisque  $E_{CORR}$  est théoriquement limité par le potentiel redox du milieu. Cette relation n'est donc pas en mesure de prédire les valeurs de potentiel de corrosion mesurées sur des temps d'immersion très longs. Pour ce faire, il est nécessaire d'identifier les phénomènes limitants, afin d'établir le bilan le plus exhaustif possible des événements physico-chimiques pouvant impacter la valeur de  $E_{CORR}$  et ensuite identifier l'approche théorique la plus adaptée à sa modélisation. Une possibilité consisterait à modéliser les densités de courant anodique,  $j_a$ , et cathodique,  $j_c$ , en valeur absolue égales à  $E = E_{CORR}$  et ainsi l'exprimer en fonction de la densité de courant globale. La réaction anodique, caractérisée par  $j_a$ , correspond à l'oxydation du substrat, donnant origine soit à des espèces qui peuvent passer en solution, soit à des produits de corrosion non solubles pouvant former une couche d'oxyde en surface. Ces aspects seront étudiés plus particulièrement dans la suite de ce chapitre. Quant à la réaction cathodique, elle peut être le résultat d'un ensemble complexe de phénomènes se déroulant aussi bien au niveau de la surface du substrat (avec notamment la présence d'espèces gazeuses absorbées) qu'en phase liquide et qui dépendent du potentiel, de la composition et de la concentration de l'électrolyte (cf. section 2.3.3). Ainsi, une modélisation appropriée de l'évolution de  $E_{CORR}$  nécessiterait une étude spécifique et conséquente des réactions cathodiques - ce qui ne rentre pas dans les objectifs scientifiques fixés dans ce travail de thèse. L'étude de la corrosion ne concernera donc que les processus anodiques, avec, en premier lieu, l'étude de la dissolution.

### Dissolution du Zr par AESEC

Dans ce paragraphe, on étudie la dissolution du zirconium à potentiel libre à travers la technique AESEC (cf. section 3.2.1). La Figure 4.5 illustre l'évolution du potentiel de corrosion et du flux de dissolution mesurés durant 10 min d'immersion.

En ce qui concerne le potentiel de corrosion, la valeur de  $E_{CORR}$  est inférieure à celle obtenue lors de l'essai précédent (Figure 4.2). Une explication probable vient de la différence de protocole expérimental entre les deux essais. Pour l'essai AESEC, la mesure du potentiel de corrosion a débuté à l'exact instant où l'électrolyte a commencé à s'écouler sur la surface. Nous avons ainsi une mesure des premiers instants de la corrosion. En revanche, pour l'essai électrochimique présenté dans le

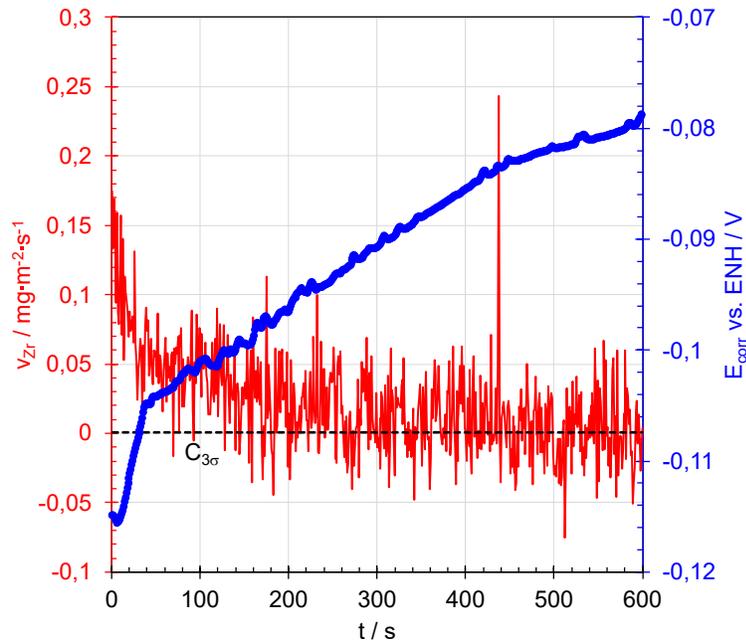


FIGURE 4.5. Flux de dissolution,  $\nu_{Zr}$  [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ] (en rouge), et potentiel de corrosion,  $E_{corr}$  vs. ENH [V] (en bleu), du Zr-702 en fonction du temps,  $t$  [s].  $f = 0,046 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $C_{3\sigma} = 6,4\cdot 10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

paragraphe antérieur, l'échantillon a été immergé dans la solution un certain temps avant que la mesure de potentiel ne démarre. Ainsi, nous n'avons pas accès à la mesure de potentiel aux premiers instants de la corrosion. Étant donné que  $E_{corr}$  croît avec le temps, il est logique d'avoir des valeurs mesurées en AESEC inférieures à celle présentées dans le paragraphe précédent.

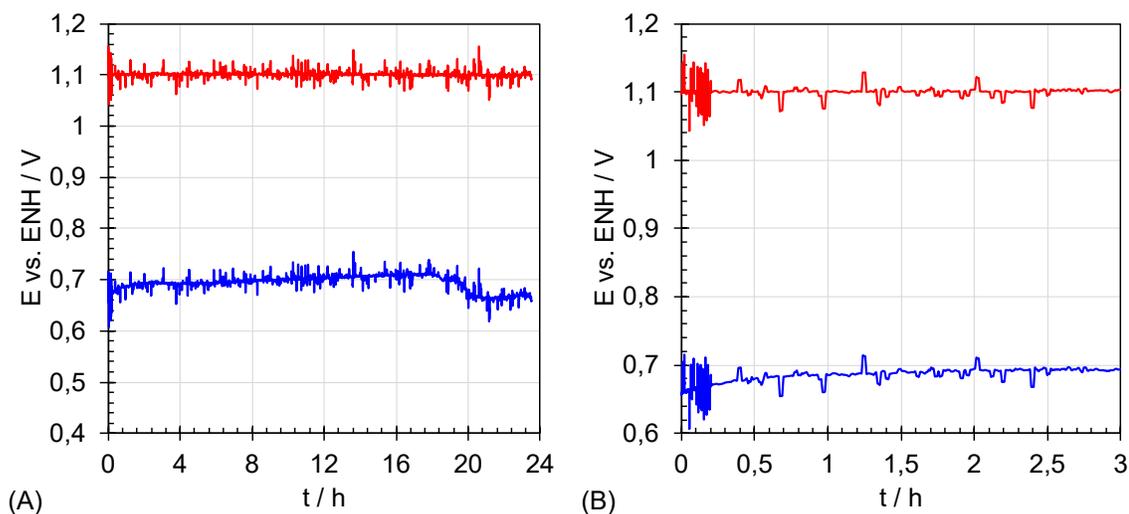
Quant à la dissolution, on observe sur la Figure 4.5 une diminution progressive de  $\nu_{Zr}$  qui tend vers la limite de détection au bout d'environ 200 secondes d'immersion. Le pic observé à 437 s est considéré comme un artefact de mesure, attribuable à une instabilité momentanée du plasma. A partir de l'intégration de la courbe  $\nu_{Zr}$  vs.  $t$ , il a été possible de déterminer la masse du Zr dissous par unité de surface :  $1,27 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ceci correspond à une épaisseur moyenne équivalente du Zr dissous de 2 nm. Si l'on se rapporte à la littérature, cette épaisseur est inférieure à celle de la couche d'oxyde recouvrant l'échantillon dans des conditions chimiques proches [49, 50]. La dissolution du zirconium se résume donc en une dissolution très transitoire (quelques centaines de secondes) et relativement faible (égale ou inférieure à 2 nm). L'allure de la courbe de dissolution est probablement à mettre en lien avec l'augmentation associée du potentiel de corrosion du matériau, qui traduit une croissance et renforcement progressifs de la couche passive.

### Perte de masse du Zr estimée sur DECAN ( $\text{HNO}_3$ $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sans particules)

Une expérience en présence de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  exempt de particules a été conduite sur le dispositif DECAN, dans le but de compléter les résultats présentés jusqu'ici. Les conditions expérimentales sont similaires à celles retenues pour les essais de corrosion-érosion (hormis la présence de poudres) : 4 périodes de 24 heures et vitesse du jet d'impact de  $4,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , dans un réacteur non-chicané et non homogénéisé.

Au cours des premières 24 h d'essai, un suivi des potentiels de corrosion du zirconium et redox

a été réalisé. Le résultat obtenu est présenté sur la courbe (A) de la Figure 4.6.



**FIGURE 4.6.** En (A), suivi du potentiel libre de corrosion (en bleu) et du potentiel redox (en rouge) [V vs. ENH] lors de la première période (24 h) de l'essai en milieu  $HNO_3$   $4 \text{ mol}\cdot L^{-1}$  sans particules, en fonction du temps,  $t$  [h]. En (B), détail de la variation de  $E_{corr}$  et  $E_{redox}$  durant les premières trois heures d'immersion.  $S = 7 \text{ cm}^2$ .

Tout d'abord, on constate que  $E_{redox}$  est constant tout au long de la mesure, attestant des conditions chimiques stationnaires du milieu. Deuxièmement, on observe que le potentiel de corrosion augmente très légèrement avec le temps (jusqu'à 18 h) de manière similaire, même si pas totalement identique, à celle observée sur la Figure 4.2. La petite différence observée entre ces deux résultats peut être liée à la différence d'état de surface (celui utilisé pour le tracé de la courbe de la Figure 4.2 avait été poli jusqu'à l'obtention d'un état poli-miroir, alors que tous les échantillons des essais sur DECAN ont été utilisés tels que livrés par l'usineur), mais également au temps d'immersion de l'échantillon avant le démarrage de la mesure de  $E_{corr}$ .

L'aspect de l'échantillon avant et après essai est présenté sur la Figure 4.7. Aucune forme d'endommagement n'est observée sur la surface (en particulier celle touchée par le jet d'acide nitrique), que ce soit visuellement ou sur les clichés de profilométrie confocale interférométrique.

L'exploitation quantitative (non présentée ici) des résultats obtenus par profilométrie confocale interférométrique ne montre pas d'évolution significative de l'aspect de la surface (au regard de la précision et de la dispersion des mesures). On peut en conclure que la présence du jet monophasique (et des écoulements secondaires associés) ne provoque pas d'endommagement du matériau aux échelles d'observations considérées.

La courbe de la Figure 4.8 présente l'évolution du volume perdu cumulé, estimé par gravimétrie, en fonction du temps. En prenant en compte l'incertitude associée à chaque mesure et la dispersion entre elles, il est difficile de conclure sur une tendance particulière. On retiendra que l'ordre de grandeur de la perte de volume est très faible, autour de  $0,01 \text{ mm}^3$ .

A partir de ces résultats, le flux de matière perdue peut être déterminé pour chaque période. Son évolution est présentée sur la Figure 4.9.  $K_{CO}$  est calculé (équation 4.2.2) en prenant en compte la perte de masse du substrat entre chaque période,  $\Delta m$  [mg], la surface de l'échantillon<sup>i</sup>,  $S$  [ $\text{m}^2$ ], et la durée de chaque période,  $t$  [s] :

i. Il n'a pas été mis en évidence d'effet particulier du jet sur la dissolution de l'échantillon ; nous considérons ainsi que l'ensemble de sa surface participe à la perte de masse mesurée.

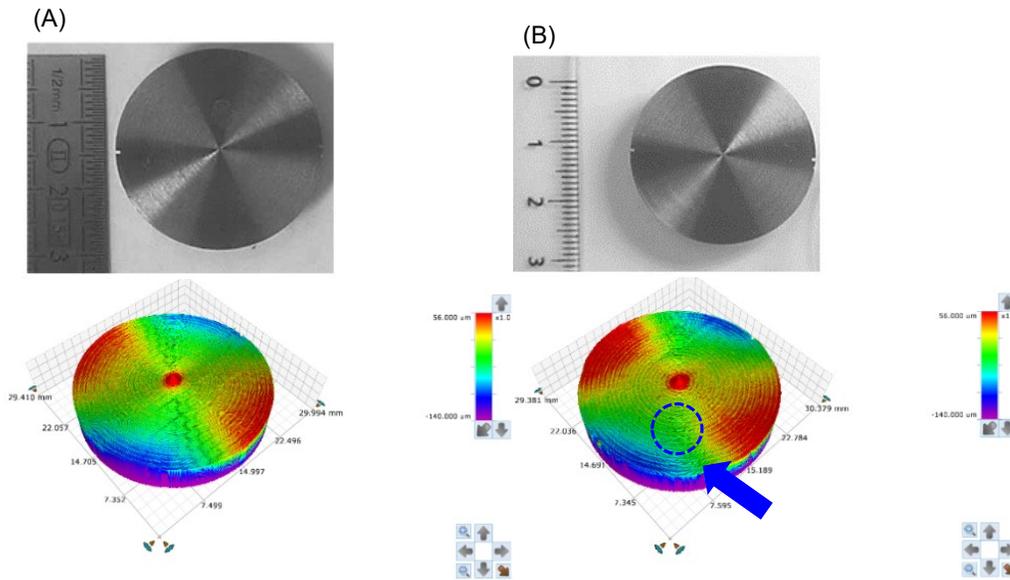


FIGURE 4.7. Macrographie et topographie (obtenues par profilométrie confocale interférométrique) de l'échantillon utilisé dans l'essai de corrosion pure conduit sur DECAN, avant (à gauche) et après 96 h (à droite). La flèche et le cercle bleus indiquent la direction du jet et l'endroit de la surface touchée par la solution ( $S \approx 3,2 \text{ cm}^2$ ), respectivement.

$$K_{CO} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (4.2.2)$$

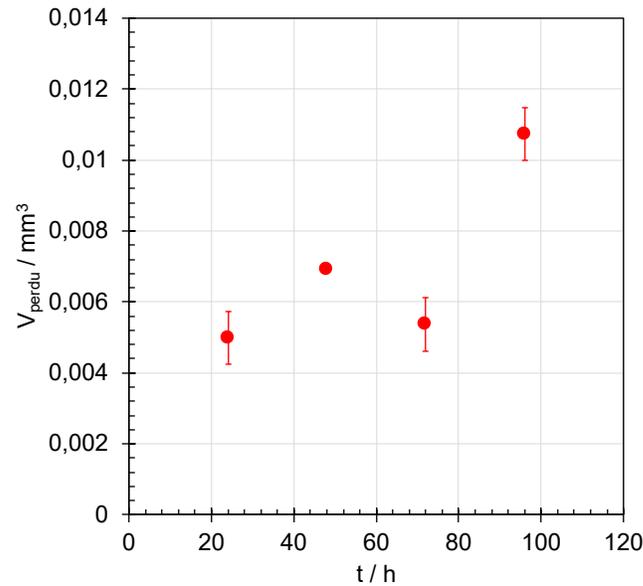


FIGURE 4.8. Évolution du volume perdu cumulé,  $V_{perdu} [\text{mm}^3]$ , en fonction du temps,  $t [h]$ , estimé lors de l'essai de corrosion pure réalisé sur DECAN.

La courbe de Figure 4.9 montre que, en moyenne, la valeur du flux de matière perdue est faible, de l'ordre de  $10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est à confronter avec celle déterminée par

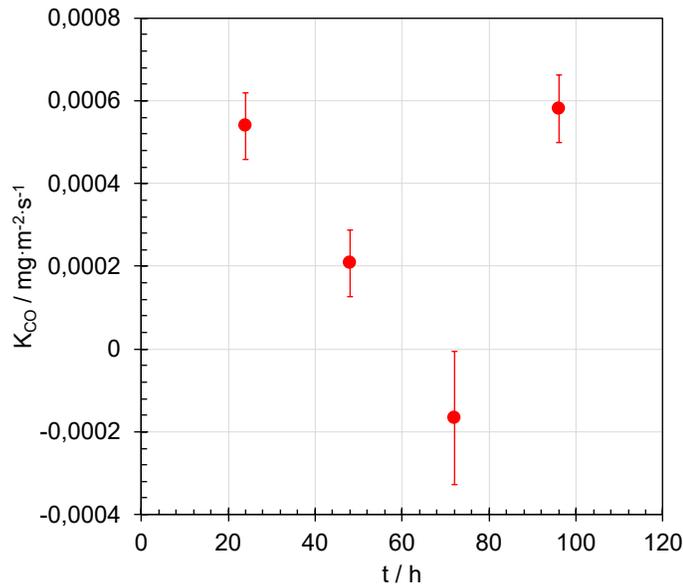


FIGURE 4.9. Flux de matière perdue par corrosion pure,  $K_{CO}$  [ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ], en fonction du temps,  $t$  [h], déterminé par gravimétrie.

AESEC (cf. Figure 4.5), qui montre un pic de dissolution initial (compris dans les premières 200 s d'immersion) de l'ordre de  $10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  qui décroît pour ensuite tendre vers une valeur proche de  $10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . On retrouve des ordres de grandeur comparables entre ces deux essais qui nous autorisent à supposer qu'une partie non négligeable de la perte de masse déterminée par gravimétrie lors de l'essai sur DECAN résulte du pic initial de dissolution, comme observé en AESEC. Par ailleurs, le flux de matière perdu quantifié par ces deux méthodes est proche de celui estimé par LI *et al.* [76] (de l'ordre de  $0,03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), ce qui nous amène à une même conclusion : la perte de masse du zirconium, en présence d'un milieu nitrique (projeté contre ou écoulant sur sa surface), est extrêmement faible.

#### 4.2.2 Bilan des résultats obtenus à $E = E_{\text{corr}}$

Les résultats de cette première section montrent que le zirconium présente, globalement, une très bonne tenue à la corrosion dans les conditions d'intérêt. La dissolution est extrêmement lente : le flux de dissolution,  $K_{CO}$ , est, en moyenne, de l'ordre  $10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les résultats démontrent également que le Zr présente un comportement transitoire, résultat de son adaptation progressive à l'environnement, observé principalement au travers de l'augmentation graduelle du potentiel de corrosion, accompagnée d'une faible dissolution transitoire (quelques nm) et qui diminue avec le temps. L'explication physique de ce comportement est l'épaississement et l'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la couche native du  $\text{ZrO}_2$  vers une couche plus protectrice. Les résultats issus des tests conduits sur DECAN font ressortir que la présence du jet et des écoulements associés ne modifie pas ce bon comportement en corrosion du Zr en milieu nitrique.

#### 4.2.3 Étude de $K_{CO}$ à $E > E_{\text{corr}}$

Dans cette section, nous étudions le comportement en corrosion du Zr au-delà de son potentiel de corrosion. Un des objectifs est d'analyser le possible impact de la présence d'ions oxydants

capables de polariser le Zr à ces potentiels. Premièrement, nous identifions, par voltamétrie à balayage linéaire, les différents domaines du comportement global en oxydation du zirconium (passif, transpassif) dans les conditions d'intérêt. Ensuite, nous étudions séparément les deux composantes de cette oxydation du Zr (à savoir la dissolution et la formation de couche d'oxyde) par des essais dédiés.

### Courbe anodique du Zr

Une courbe de polarisation linéaire anodique a été réalisée depuis la valeur de  $E_{corr}$  du matériau, de manière à étudier le comportement en oxydation du zirconium en fonction du potentiel. Sur la courbe de la Figure 4.10 on observe la présence de trois domaines distincts (Figure 4.11) :

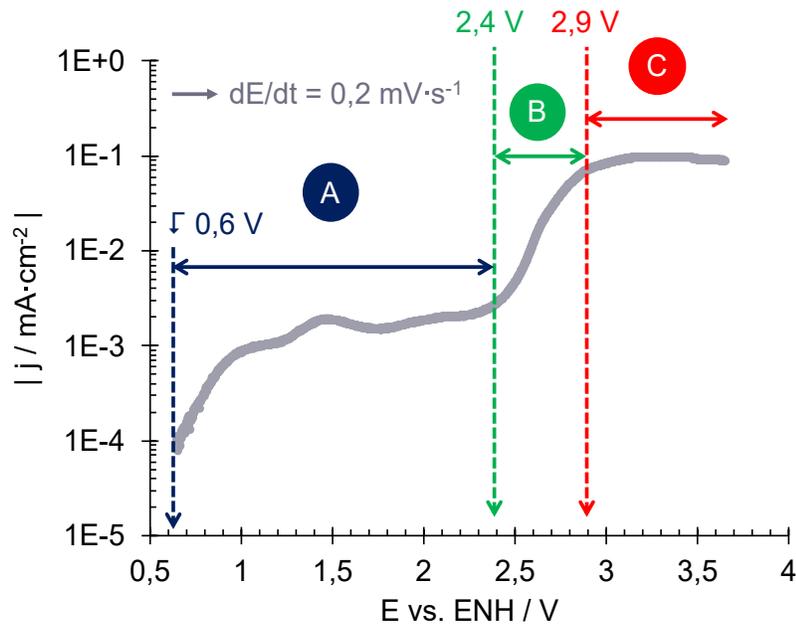


FIGURE 4.10. Courbe de polarisation potentiodynamique du zirconium dans  $HNO_3$   $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à température ambiante à la suite de 24 h d'immersion dans ce milieu.  $S = 18 \text{ cm}^2$ , milieu aéré et non agité.

- Le premier domaine, (A), qui commence au potentiel de corrosion ( $\approx 0,6 \text{ V vs. ENH}$ ) et termine à environ  $2,4 \text{ V vs. ENH}$ , et pour lequel la densité de courant demeure très faible (de l'ordre de  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ ), correspond au palier de passivité. Ici, un mince film de quelques nanomètres d'épaisseur, dense et adhérent, se forme. Dans ces conditions, les vitesses de corrosion dans l'acide nitrique (avec ou sans ajout d'autres espèces oxydantes que  $HNO_3$  [36, 39, 170]) sont très faibles ;
- Couramment appelé mur de dépassivation, le deuxième domaine, (B), correspond à la transition (rapide) entre l'état passif et l'état transpassif du zirconium (entre  $2,4$  et  $2,9 \text{ V vs. ENH}$ ). Il est caractérisé par une augmentation rapide et importante de la vitesse de corrosion du matériau ;
- Le troisième domaine, (C), est le domaine transpassif (à partir de  $2,9 \text{ V vs. ENH}$ ), où la densité de courant atteint un second palier, associé à l'existence d'un film de zircone plus

épais (quelques  $\mu\text{m}$ ), poreux, friable et qui se desquame. Ce film se forme selon un mécanisme différent de celui amenant à la formation de la couche passive du premier domaine. En effet, au-delà d'une certaine valeur de potentiel et d'épaisseur, la couche d'oxyde croît à partir d'un mécanisme gouverné par l'équilibre entre les contraintes mécaniques internes et le claquage diélectrique, mettant en jeu des phénomènes de conduction électronique, dont l'étape limitante est le transfert d'électrons au travers de courts-circuits dans la couche d'oxyde [52].

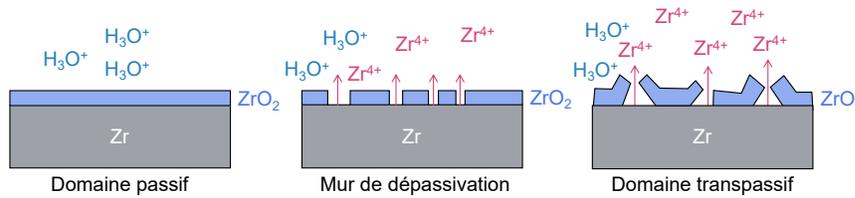


FIGURE 4.11. Schéma illustrant le comportement de l'extrême surface du zirconium en fonction du potentiel à partir des résultats obtenus par KAJIMURA & NAGANO dans  $\text{HNO}_3$   $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$  [51].

Si nous reprenons la courbe de la Figure 4.2 et ajoutons les informations relatives aux différents domaines existant sur le diagramme d'Evans du Zr et les caractéristiques thermodynamiques du système  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$ , nous obtenons la courbe présentée sur la Figure 4.12 qui fait ressortir que, dans les conditions de référence de la digestion ( $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à température ambiante), le zirconium est dans son domaine passif. Il existe, de plus, une marge importante de potentiels (plus de 1,5 V vs. ENH) jusqu'à la transition passive/transpassive. Cette marge est suffisante pour que, quelle que soit la nature des éléments oxydants présents durant l'étape de digestion ( $\text{Ag(II)}$ ,  $\text{Ce(IV)}$  ou  $\text{Pu(VI)}$ ), dont les couples associés ont un potentiel standard qui ne dépasse pas 2,0 V vs. ENH (cf. section 1.2), le zirconium demeure dans son domaine passif.

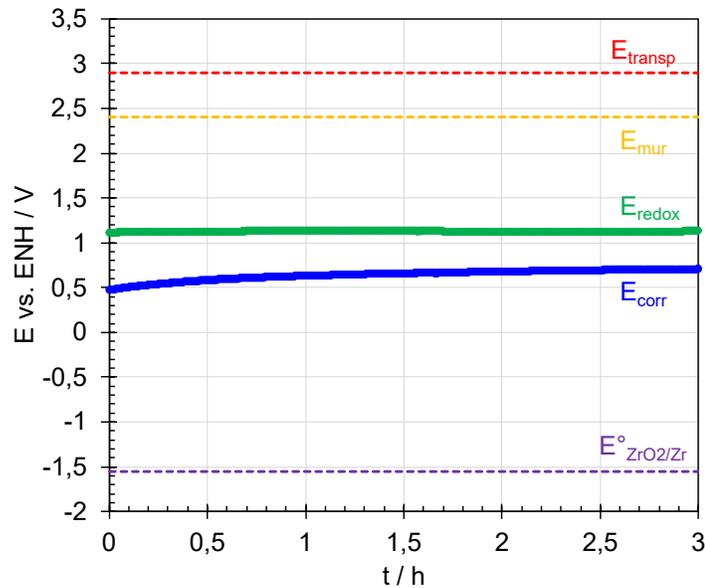
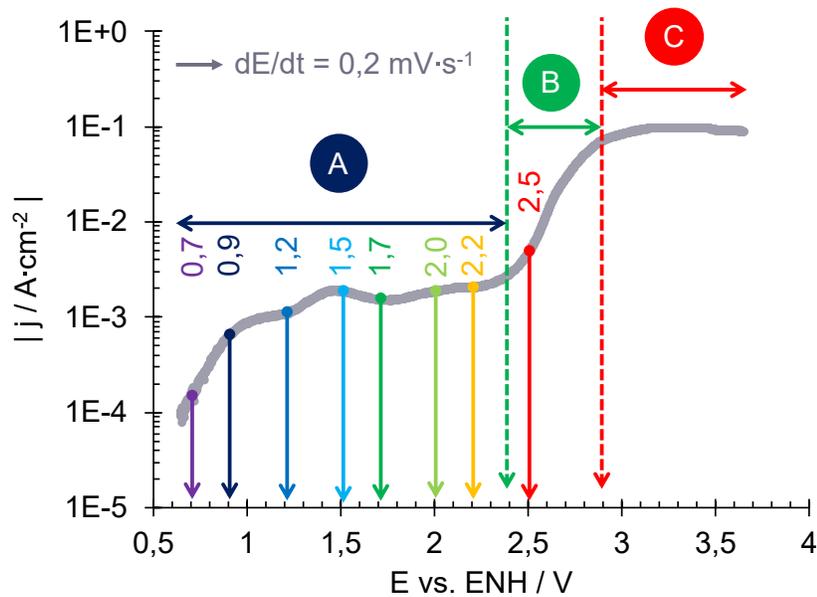


FIGURE 4.12. Comparaison entre les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{redox}}$  avec le potentiel standard du couple  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}$  (potentiel thermodynamique de formation de la couche de zircone),  $E^\circ_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}}$ , celui du mur de dépassivation,  $E_{\text{mur}}$ , et de transpassivation,  $E_{\text{transp}}$ .

### Dissolution du Zr

Dans le paragraphe précédent, le comportement global du zirconium en oxydation en fonction du potentiel a été étudié. Dans ce paragraphe, nous déterminons quelle proportion du Zr oxydé se retrouve sous forme dissoute ( $Zr^{4+}$ ). De manière complémentaire, cela nous permettra d'estimer la proportion du Zr oxydé servant à la formation de la couche d'oxyde ( $ZrO_2$ ).

Des mesures de chronoampérométrie, couplées à la détermination de zirconium dissous, ont été réalisées dans les conditions de référence, après le suivi de potentiel de corrosion (cf. section 4.2.1). La courbe de la Figure 4.13 indique les valeurs de potentiel étudiées par rapport au comportement en oxydation du Zr dans ce même milieu. On illustre ainsi le fait qu'on étudie la dissolution Zr essentiellement dans son domaine passif. Ces potentiels ont été imposés successivement par ordre croissant, sur une période de 10 min chacun.



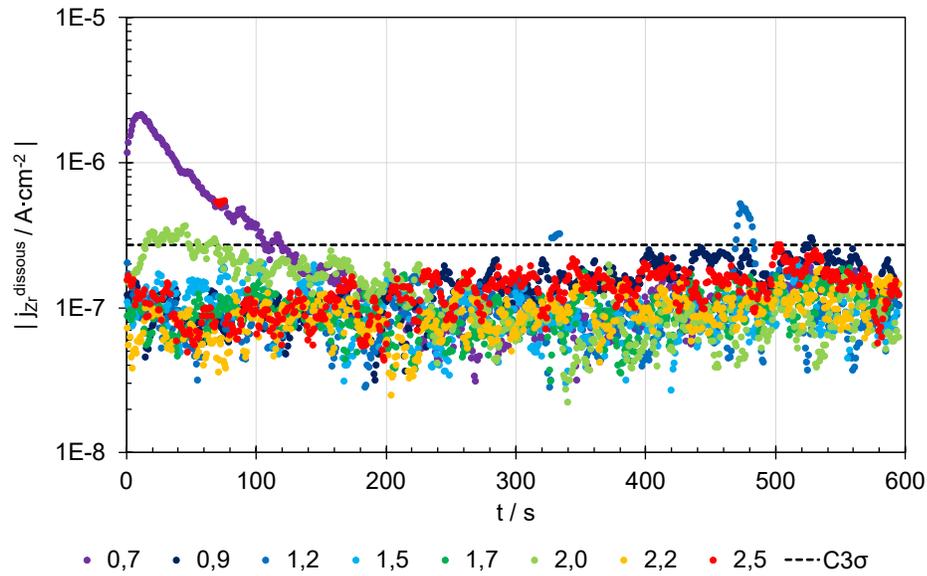
**FIGURE 4.13.** Courbe de polarisation potentiodynamique du zirconium indiquant les valeurs de potentiel étudiées lors des essais de chronoampérométrie couplés à l'AESEC.

La Figure 4.14 présente l'évolution de la densité de courant de dissolution,  $j_{Zr^{4+}}$ , pour chacun des potentiels. Ces mêmes résultats sont comparés, sur la Figure 4.15, à la densité de courant électrochimique,  $j_e^{ii}$ , en fonction du temps pour tous les potentiels étudiés.

Sur la Figure 4.14, la dissolution semble être significative uniquement durant un transitoire compris entre 0 et 100 s lors de la polarisation à 0,7 V vs. ENH. Ce résultat peut être possiblement expliqué par le fait que cette polarisation intervient après une petite durée (10 min) de suivi de  $E_{corr}$ . Cette durée n'est certainement pas suffisante pour que le système atteigne les caractéristiques typiques de celles rencontrées dans le cas d'une couche véritablement protectrice. Ainsi, en polarisant brusquement l'échantillon à 0,7 V vs. ENH, la dissolution (faible) est rendue possible, le temps que la couche d'oxyde se renforce/croisse à nouveau (au regard des nouvelles conditions imposées par la polarisation).

La Figure 4.15 montre que la densité de courant de dissolution est extrêmement faible (voir négligeable) devant la densité de courant électrochimique. Rappelons que la densité de courant

ii. Les valeurs de  $j_e^*$  (déterminées par convolution) et  $j_e$  étant très proches, nous avons préféré présenter dans ce mémoire uniquement les valeurs de densité de courant électrochimique.



**FIGURE 4.14.** Courbe semi-logarithmique de l'évolution de la densité de courant de dissolution,  $j_{Zr^{4+}}$  [ $A \cdot cm^{-2}$ ], en fonction du temps,  $t$  [s], pour toutes les valeurs de potentiel étudiées.  $C_{3\sigma} = 2,12 \cdot 10^{-7} A \cdot cm^{-2}$ . Ces chronoampérométries ont été précédées d'un suivi de potentiel de corrosion d'une durée de 10 min. Une densité de courant de l'ordre de  $10^{-7} A \cdot cm^{-2}$  équivaut à une perte d'épaisseur d'environ  $1 \mu m \cdot an^{-1}$ .

total traversant la surface d'un échantillon est la somme des densités de courant cathodique et anodique (équation 4.2.3) :

$$j_e = j_c + j_a \quad (4.2.3)$$

Pour une surtension anodique ( $E - E_{corr}$ ) appliquée à l'échantillon suffisante (comme celles utilisées dans ce travail), il est possible de considérer que la contribution de  $j_c$  est suffisamment faible pour être négligée. Ainsi, la densité de courant totale est caractérisée exclusivement par les réactions anodiques :

$$j_e \approx j_a \quad (4.2.4)$$

Dans notre cas, la densité de courant anodique  $j_a$  est elle-même le résultat de deux contributions, issues de l'oxydation du substrat : sa dissolution dans le milieu ( $Zr^{4+}$ ) et la formation d'un oxyde insoluble ( $ZrO_2$ ), de sorte que l'expression de  $j_e$  peut être écrite comme indiqué par l'équation 4.2.5 :

$$j_e \approx j_a = j_{ZrO_2} + j_{Zr^{4+}} \quad (4.2.5)$$

Les résultats présentés ci-dessous montrent que les valeurs de  $j_{Zr^{4+}}$  déterminées par AESEC sont extrêmement faibles par rapport à  $j_e$ . En négligeant tout autre processus anodique, nous pouvons conclure que les densités de courant mesurées dans ce travail sont majoritairement caractéristiques de la formation de la couche du  $ZrO_2$  :

$$j_e \approx j_{ZrO_2} \quad (4.2.6)$$

On peut ainsi considérer que le courant d'oxydation mesuré sert entièrement à la croissance de la couche. Sur cette considération, le prochain paragraphe reprendra les résultats affichés sur la

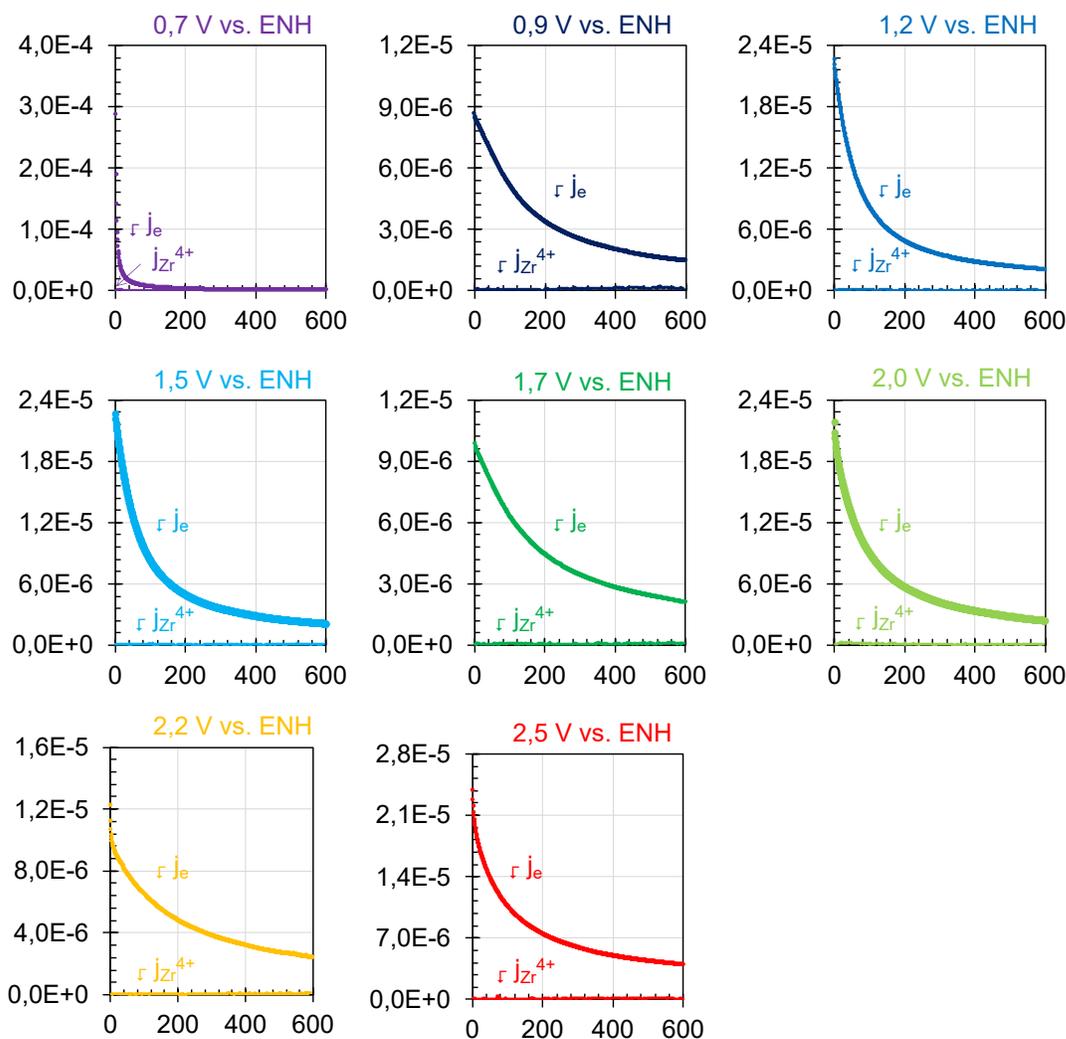


FIGURE 4.15. Évolution de  $j_e$  et  $j_{Zr^{4+}}$  [ $A \cdot cm^{-2}$ ] (en abscisse) en fonction de  $t$  [s] (en ordonnée).

courbe de la Figure 4.15, afin de préciser la cinétique du processus de passivation du Zr en fonction du potentiel.

### Passivation du Zr

Les allures des courbes de la Figure 4.15 sont typiques de la passivation des matériaux dits *valves*, avec une rapide diminution de la densité de courant anodique avec le temps. Ce comportement est caractéristique d'un renforcement du caractère protecteur de la couche d'oxyde qui s'épaissit avec le temps. Nous nous sommes néanmoins demandés si ces résultats ne pouvaient pas être le fruit d'un comportement capacitif prenant origine dans les sauts de potentiel successifs appliqués à l'échantillon. En effet, un courant traversant un système électrochimique peut résulter de deux contributions : le courant faradique, lié aux phénomènes réactifs avec des espèces consommées et produites aux électrodes, et le courant capacitif, associé aux accumulations de charge aux interfaces. Ce dernier n'implique ni échange électronique ni transformation chimique : on observe uniquement une structuration électrostatique à l'interface électrode/solution. Il est traditionnellement représenté par un modèle simplifié de condensateur plan.

Afin de vérifier que le courant électrochimique mesuré ici correspond à un courant de formation de couche, et non à un(e) chargement/accumulation de charge à l'interface électrode passive/solution, nous avons conduit l'analyse suivante. Nous avons supposé que les courants mesurés correspondent uniquement à un courant capacitif (chargement d'un condensateur soumis à une différence de potentiel) et déterminé les valeurs de capacité associée, affichées sur la Table 4.1.

**TABLE 4.1.** Valeurs de capacité,  $C$  [ $F \cdot cm^{-2}$ ], déterminées par régression linéaire, à partir des  $j_e$  enregistrées au cours des chronoampérométries (cf. Figure 4.15).

$E_{appl.}$ vs. ENH [V]	$C$ [ $F \cdot cm^{-2}$ ]	$E_{appl.}$ vs. ENH [V]	$C$ [ $F \cdot cm^{-2}$ ]
0,7	$3,7 \cdot 10^{-3}$	1,7	$1,6 \cdot 10^{-2}$
0,9	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$
1,2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,2	$1,8 \cdot 10^{-2}$
1,5	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,5	$1,9 \cdot 10^{-2}$

Selon différents auteurs, le comportement capacitif d'un matériau passif dans son environnement peut résulter de la présence de la double couche électrochimique en solution et de l'oxyde de surface. Les valeurs de  $C$  pour la double couche électrochimique en milieu nitrique sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu F \cdot cm^{-2}$  [171] et celle de l'oxyde de quelques  $\mu F \cdot cm^{-2}$  [53]. Or, les valeurs présentées dans la Table ci-dessus, comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$   $F \cdot cm^{-2}$ , sont bien supérieures à celles représentatives de ce type de système. De ce fait, nous considérons pour la suite que le courant mesuré est majoritairement d'origine faradique.

La courbe de la Figure 4.16 présente l'évolution, en représentation bi-logarithmique, de  $j_{ZrO_2}$  en fonction du temps, aux différentes valeurs de potentiel. Pour les temps longs (au-delà de 30 s), les résultats prennent la forme d'une droite. La valeur de la pente de cette droite,  $n$ , renseigne sur le mécanisme de formation de couche [56]. Une valeur de  $n$  proche de :

- 0 est caractéristique d'un phénomène de dissolution ;
- 0,5 peut être représentative d'un mécanisme de croissance limité par la diffusion ;
- -1 est caractéristique d'un mécanisme de croissance de couche d'oxyde sous champ fort qui peut être décrit par le *High Field Model*.

La Figure 4.17 présente les valeurs des pentes déterminées pour les données de la Figure 4.16 à partir de 30 s (soit  $\log(t/s) = 1,5$ ). Ces résultats ont été confirmés à l'aide d'autres expériences identiques (non illustrées ici).

Les valeurs de pente qui s'accordent le mieux avec le HFM sont celles des potentiels les plus bas (0,7, 0,9, 1,2, 1,5 et 2,0 V vs. ENH). La valeur de pente semble progressivement augmenter avec le potentiel. Ces écarts par rapport au *High Field Model* pourraient être expliquées par l'existence d'un autre régime de croissance, comme suggéré par LOHRENGEL [56], ou d'un régime mixte, en raison de l'approche des valeurs de  $E_{appl.}$  du domaine transpassif, pour laquelle un autre mécanisme de formation de couche est présent [49].

La densité de courant,  $j$ , caractéristique de la formation de la couche passive en présence d'un champ électrique élevé évolue en fonction du temps et du potentiel, d'après le HFM, selon l'équation 4.2.7 (cf. section 2.3.5) :

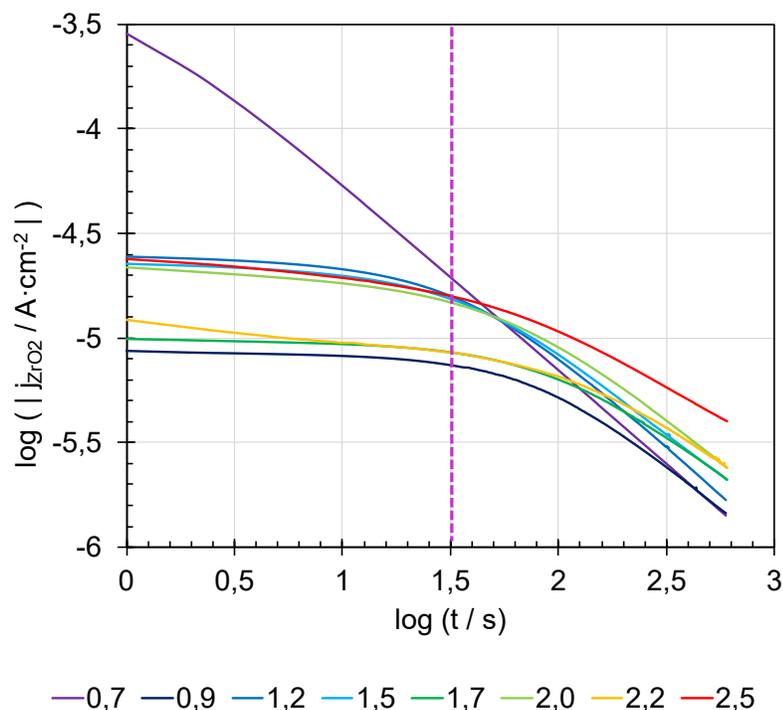


FIGURE 4.16. Logarithme de la densité de courant associée à la formation de couche,  $\log j_{ZrO_2}$  [ $A \cdot cm^{-2}$ ], en fonction du logarithme du temps,  $\log t$  [s], aux différentes valeurs de potentiel étudiées dans ce travail.

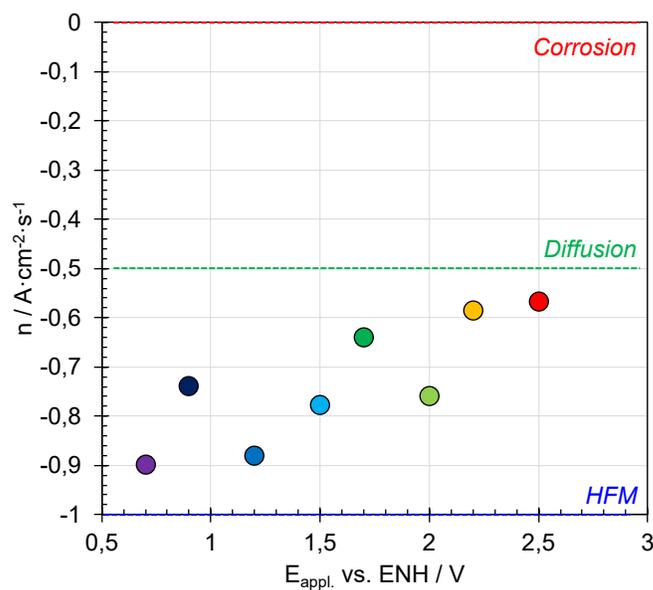


FIGURE 4.17. Valeurs des pentes,  $n$  [ $A \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ] (déterminées à partir de régressions linéaires réalisées sur les points expérimentaux des courbes de la Figure 4.16), en fonction du potentiel appliqué,  $E_{appl.}$  vs.  $ENH$  [V]. Les traits pointillés indiquent les régimes de croissance des couches d'oxyde des métaux valve selon la valeur de  $n$  (d'après [56]).

$$j = j_0 \exp\left(\beta \frac{U - U_0}{\delta_0}\right) \quad (4.2.7)$$

Pour un système matériau/solution/température donné, les paramètres gouvernant la cinétique de formation de couche sont  $j_0$ ,  $\beta$ ,  $U_0$  et  $\delta_0$ . Différents travaux se sont intéressés à leur estimation dans le cas du zirconium ; leurs résultats sont présentés dans la Table 4.2. On observe des différences pouvant être relativement importantes, vraisemblablement du fait que leur détermination a été réalisée à partir d'essais expérimentaux dans des conditions variées.

**TABLE 4.2.** Valeurs recensées dans la littérature des paramètres  $j_0$  (facteur pré-exponentiel),  $\beta$  (coefficient de force de champ),  $U_0$  (potentiel de bande plate) et  $\delta_0$  (épaisseur initiale de couche d'oxyde) de l'équation 4.2.7.

Paramètre	Conditions expérimentales	Valeur	Référence
$j_0$ [ $A \cdot cm^{-2}$ ]	Non détaillées	$3,0 \cdot 10^{-11}$	[172]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol·L <sup>-1</sup> , 20±2 °C	$7,0 \cdot 10^{-9}$	[59]
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol·L <sup>-1</sup> , 30±1 °C	$1,0 \cdot 10^{-12}$	[173]
	Non détaillées	$1,0 \cdot 10^{-11}$	[56]
	Na <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,01 mol·L <sup>-1</sup> , 17 °C	$1,0 \cdot 10^{-13}$	[174]
$\beta$ [ $cm \cdot V^{-1}$ ]	Non détaillées	$4,6 \cdot 10^{-6}$	[172]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol·L <sup>-1</sup> , 20±2 °C	$2,7 \cdot 10^{-6}$	[59]
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol·L <sup>-1</sup> , 30±1 °C	$7,4 \cdot 10^{-6}$	[173]
$U_0$ vs. ENH [V]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol·L <sup>-1</sup> , 25 °C	-1,4	[42]
$\delta_0$ [nm]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol·L <sup>-1</sup> , 25 °C	5	[42]
	Non détaillées	1,7	[56]

Dans les conditions d'intérêt (HNO<sub>3</sub> 4 mol·L<sup>-1</sup> à température ambiante), nous avons décidé de déterminer les valeurs de ces paramètres par ajustement de l'équation 4.2.7 sur nos résultats expérimentaux. A ce titre, nous avons utilisés les chronoampérométries dont les pentes sont les plus proches de -1, c'est-à-dire aux potentiels de 0,7, 1,2, 1,7 et 2,0 V vs. ENH.

Cet ajustement est réalisé en considérant une gamme de variation possible de chaque paramètre, délimitée par les valeurs de la littérature. Les bornes **minimale** et **maximale** adoptées sont les suivantes :

- Pour le facteur pré-exponentiel,  $j_0$  :  $1,0 \cdot 10^{-13}$  et  $7,0 \cdot 10^{-9}$  A·cm<sup>-2</sup> ;
- Pour le coefficient de force de champ,  $\beta$  :  $2,7 \cdot 10^{-6}$  et  $7,4 \cdot 10^{-6}$  cm·V<sup>-1</sup> ;
- Pour l'épaisseur initiale de couche d'oxyde,  $\delta_0$  : 1,0 et 5,0 nm.
- Pour le potentiel de bande plate, une seule valeur a été utilisée : 0,51 V vs. ENH.

La procédure d'optimisation est composée de 8 étapes, selon le schéma affiché sur la Figure 4.18.

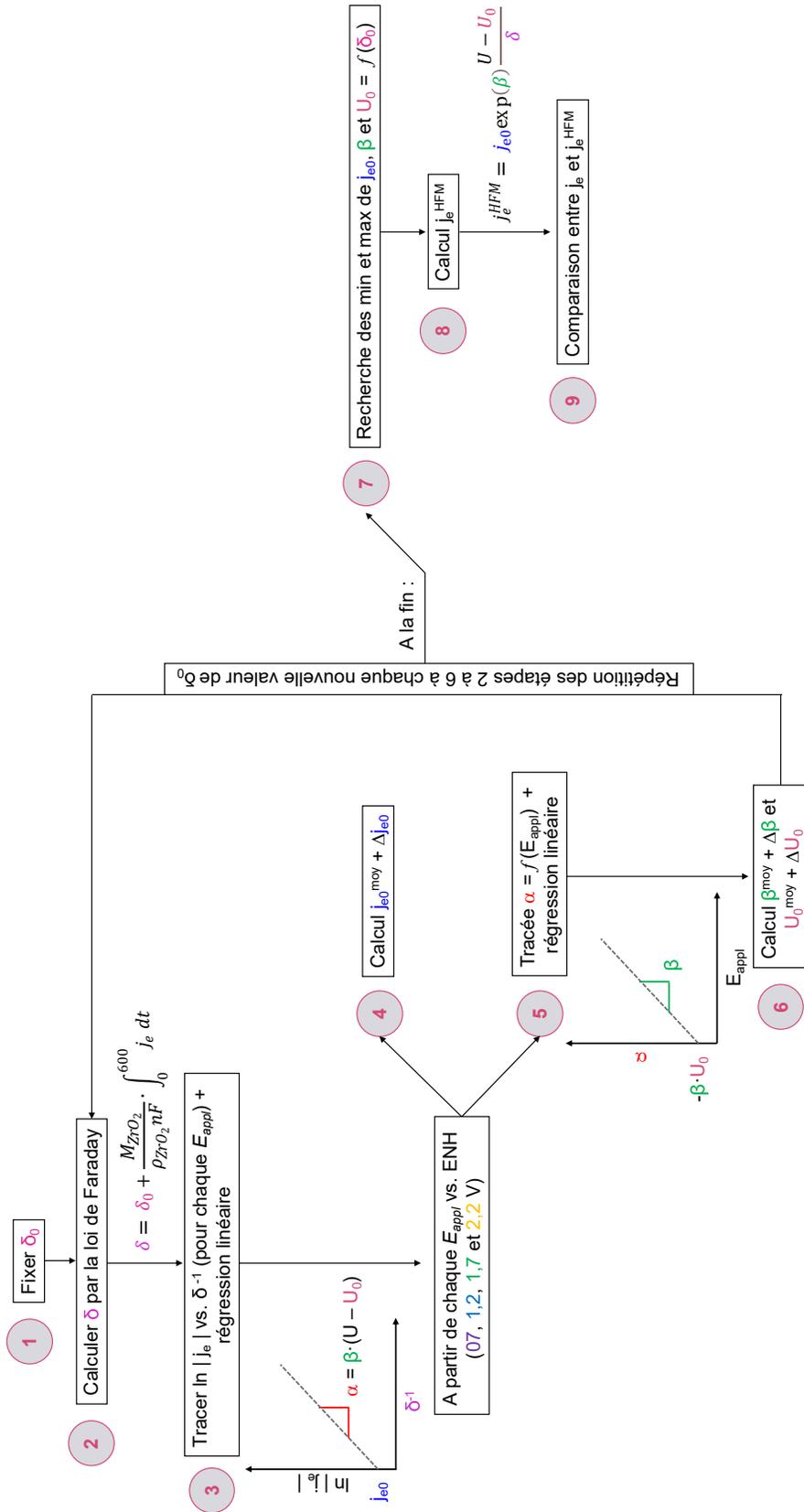


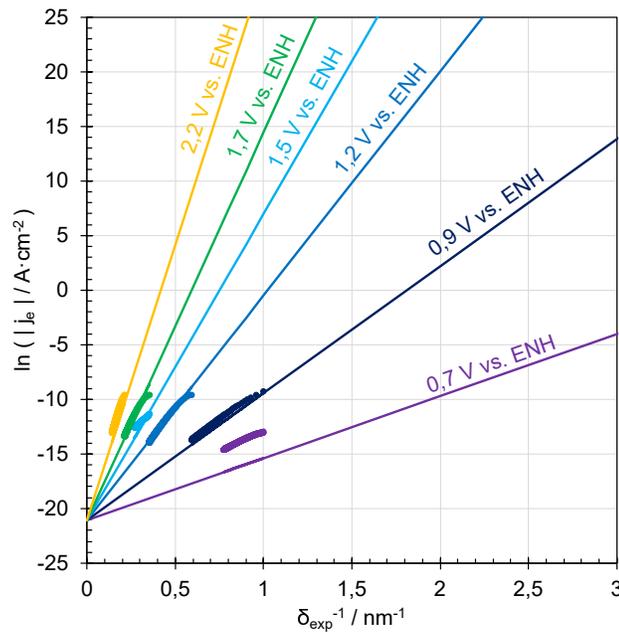
FIGURE 4.18. Procédure d'optimisation des valeurs des paramètres du modèle HFM. Le critère statistique utilisé pour comparer  $j_e$  (i.e.,  $j_{ZrO_2}$ ) et  $j_e^{HFM}$  a été l'écart-type quadratique entre ces deux grandeurs. Les « min » et « max » des paramètres sont présentés en Annexe A.1.

Les valeurs ajustées des variables d'intérêt sont présentées dans la Table 4.3.

**TABLE 4.3.** Valeurs optimisées des variables  $j_0$ ,  $\beta$ ,  $U_0$  et  $\delta_0$  de l'équation 4.2.7.

Paramètre	$j_0$ [ $A \cdot cm^{-2}$ ]	$\beta$ [ $cm \cdot V^{-1}$ ]	$\delta_0$ [nm]
Valeur optimisée	$7,2 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	1,0

Le résultat de l'application des valeurs présentées dans la Table 4.3 à l'équation 4.2.7 et la comparaison entre les résultats du modèle ajusté et expérimentaux sont présentés sur la courbe de la Figure 4.19.



**FIGURE 4.19.** Densité de courant,  $j_e$  [ $A \cdot cm^{-2}$ ], en fonction de l'inverse de l'épaisseur de couche,  $\delta^{-1}$  [ $nm^{-1}$ ]. Les lignes en trait plein représentent les valeurs déterminées à partir de l'équation 4.2.7 avec les paramètres  $j_0$ ,  $\beta$  et  $\delta_0$  optimisés ; les points représentent les données obtenues dans ce travail par chronoampérométrie.

D'après la Figure 4.19, un bon ajustement des données expérimentales aux courbes HFM est observé pour la plupart des potentiels (en particulier 1,2, 1,7 et 2,2 V vs. ENH). Tel n'est pas le cas de l'ajustement à 0,7 V vs. ENH, probablement eu égard à la contribution des phénomènes cathodiques. Pour les autres valeurs, on conclut que, avec ce jeu de paramètres, le *High Field Model* est capable de décrire correctement le comportement en oxydation du zirconium dans les conditions d'intérêt de ce travail.

Finalement, les courbes reportées sur la Figure 4.20 montrent la comparaison entre les valeurs d'épaisseur cumulée du  $ZrO_2$  en fonction du temps déterminées expérimentalement et obtenues à partir de l'exploitation du modèle HFM. On y observe une allure logarithmique à toutes les valeurs de potentiel étudiées, ce qui est cohérent avec le comportement rapporté dans la littérature pour la zircone [40, 170, 173, 175]. Ce résultat exprime le fait qu'avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche, sa vitesse de croissance diminue. Le modèle HFM ajusté est capable de reproduire ce comportement de manière précise - hormis pour le potentiel de 0,7 V vs. ENH, pour les mêmes raisons discutées ci-dessus.

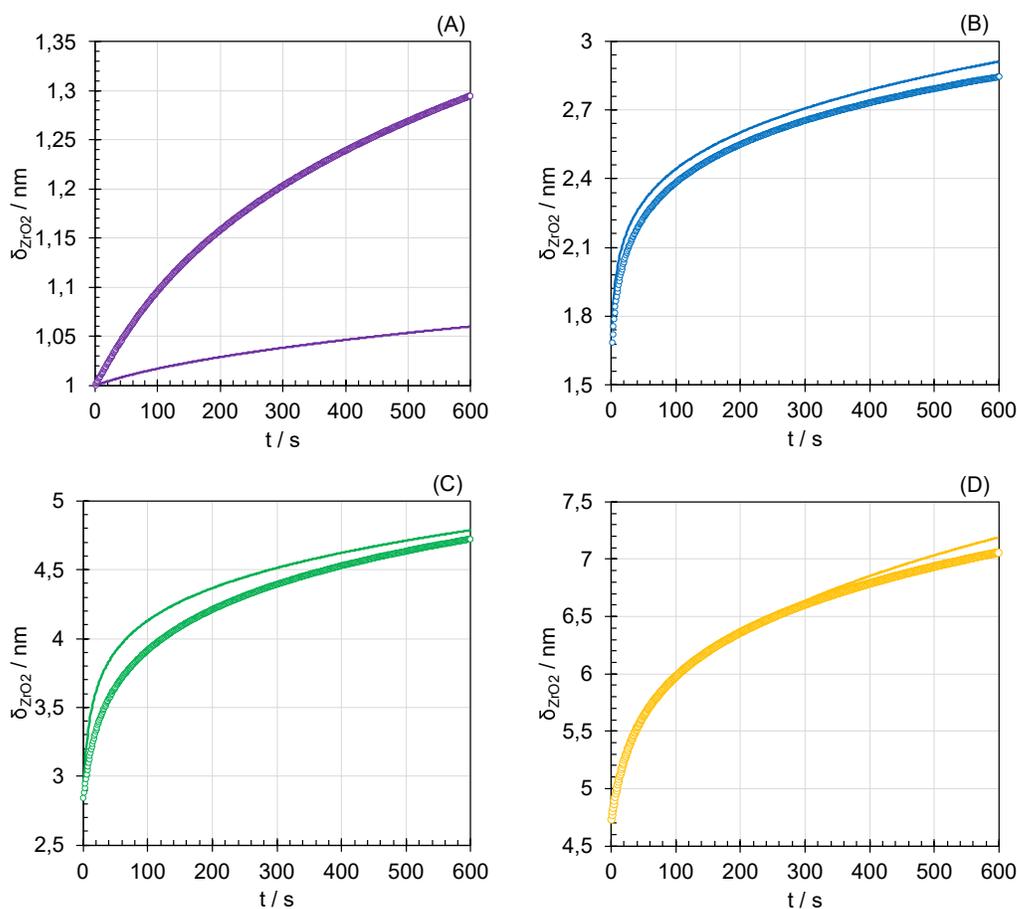


FIGURE 4.20. Épaisseur cumulée de couche zircone,  $\delta_{ZrO_2}$  [nm], déterminée par les chronoampérométries (points) et à partir du High Field Model (traits pleins) à (A) 0,7, (B) 1,2 et (C) 1,7 V vs. ENH, en fonction du temps,  $t$  [s].

#### 4.2.4 Bilan de l'étude de la corrosion pure

Le schéma de la Figure 4.21 présente les principales conclusions issues des essais présentés dans cette première partie. Dans  $HNO_3$   $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à température ambiante, le zirconium présente un large domaine de passivité (0,65 – 2,5 V vs. ENH, Figure 4.10). Ceci implique que la densité de courant d'oxydation du Zr sera relative faible, même en présence d'ions oxydants forts pouvant être attendus dans le procédé comme Ce(IV) ou Ag(II).

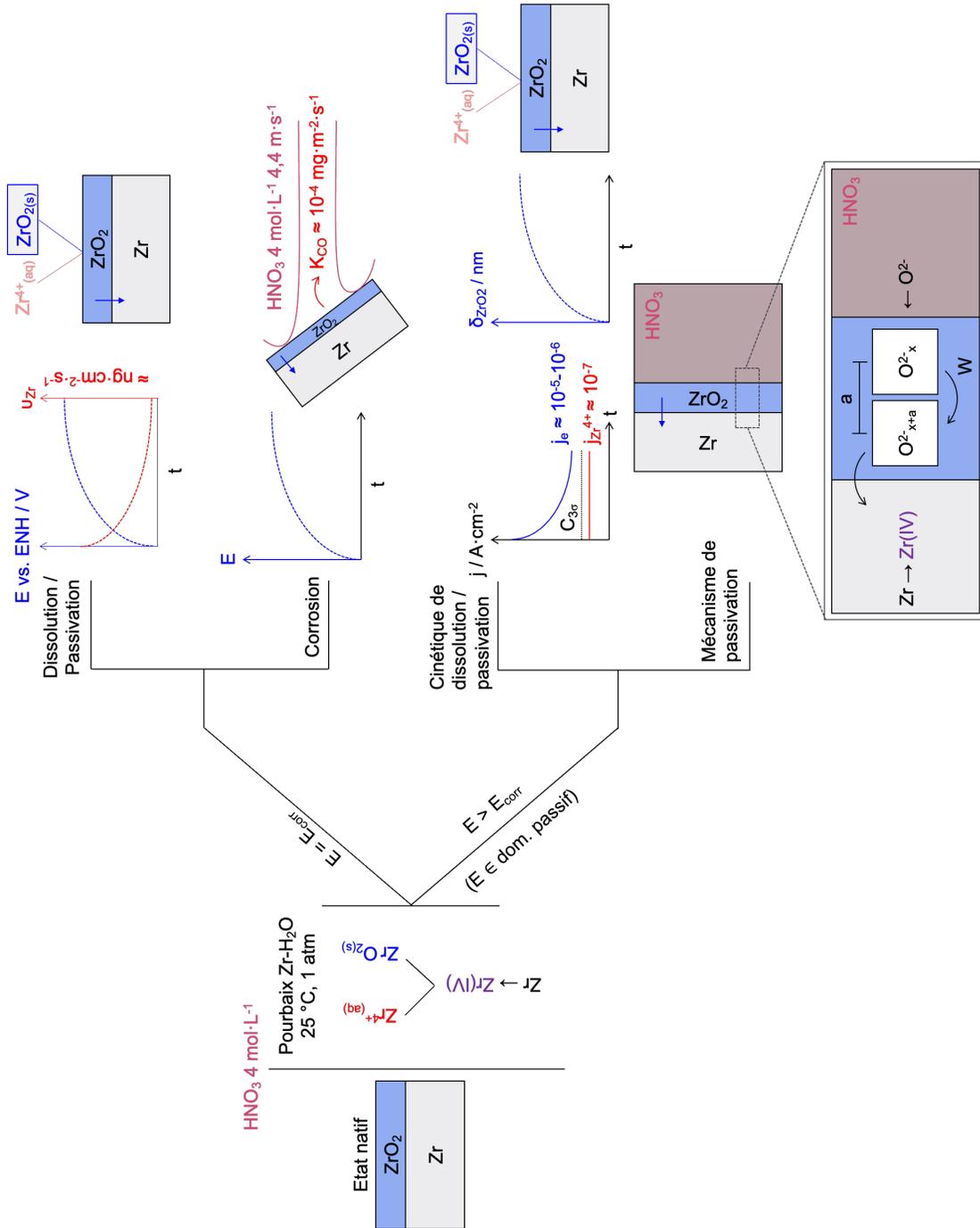


FIGURE 4.21. Schéma présentant la synthèse des conclusions de la partie 4.2.

Parmi les deux contributions possibles à la densité de courant d'oxydation (dissolution et formation de la couche de  $ZrO_2$ ), la composante dissolution est très largement minoritaire devant la composante formation de couche d'oxyde. Ceci est vérifié à la fois en milieu statique (cf. sections 4.2.1 et 4.2.3) et sous un jet de solution (essai DECAN sans particules, cf. section 4.2.1). La densité de courant d'oxydation sous polarisation anodique correspond donc principalement au courant associé à la formation de zirconium.

L'évolution de cette dernière a été quantifiée en fonction du temps et du potentiel (cf. §4.2.3). Cette évolution est cohérente avec celle décrite par le modèle de croissance *High Field Model*. Les paramètres caractéristiques de ce modèle ont été ajustés pour décrire le comportement expérimental observé dans les conditions d'intérêt. Ce modèle ajusté permet ainsi de décrire la cinétique d'oxydation (donc  $K_{CO}$ ) sur l'ensemble du domaine passif du zirconium à partir de l'équation 4.2.8 :

$$K_{CO} = K_{CO}^{Zr^{4+}} + K_{CO}^{ZrO_2} \quad (4.2.8)$$

avec  $K_{CO}^{Zr^{4+}}$  de l'ordre de  $10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (tous potentiels confondus) et  $K_{CO}^{ZrO_2}$  (en  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pouvant être décrit au travers du modèle HFM (équation 4.2.11) :

$$K_{CO}^{ZrO_2} = f(j_{ZrO_2}) \quad (4.2.9)$$

$$\log(j_{ZrO_2}) = \log j_{0ZrO_2} + \left( \beta \frac{U - U_0}{\delta} \right) \quad (4.2.10)$$

$$K_{CO}^{ZrO_2} = \frac{M_{Zr} - M_{ZrO_2}}{z\mathfrak{S}} \cdot j_{ZrO_2} \quad (4.2.11)$$

### 4.3 Érosion pure, $K_{EO}$

Les éléments bibliographiques concernant l'érosion du zirconium, présentées dans la section 2.4.2 du chapitre 2, mettent en avant une grande sensibilité de ce matériau à l'action mécanique. Elle est très dépendante des conditions opératoires, variant de manière significative selon la nature (frottement ou abrasion) et la fréquence de la sollicitation. Il est donc difficile de décrire la cinétique de dégradation du zirconium dans les conditions d'intérêt par extrapolation des résultats de la littérature. Pour étudier le comportement en érosion pure du zirconium, il est nécessaire de le faire au travers d'une expérimentation dédiée reproduisant ces conditions spécifiques.

Le milieu d'essai (eau déminéralisée) est choisi beaucoup moins oxydant que l'acide nitrique de façon à minimiser la dissolution du zirconium (déjà faible en milieu nitrique). Pour la suite, nous considérerons que, pour cet essai, la dissolution est négligeable devant l'érosion. Les conditions expérimentales utilisées sont, à titre de rappel, présentées dans la Table 4.4.

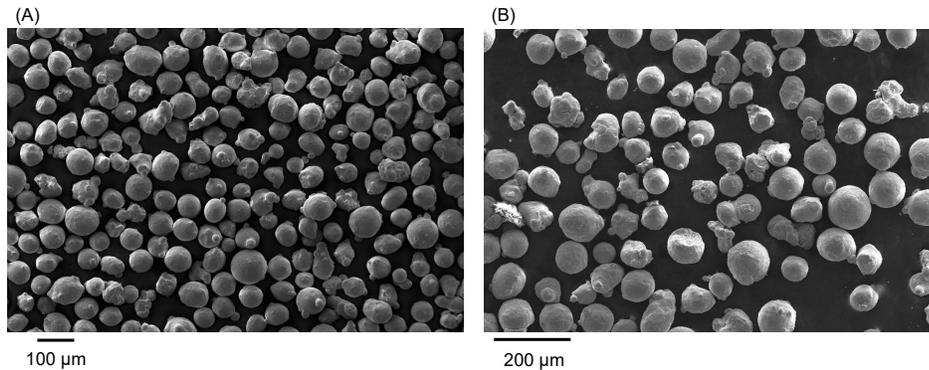
TABLE 4.4. Conditions expérimentales adoptées lors de la réalisation de l'essai d'érosion pure.

$C_P$ [ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$d_P$ [ $\mu\text{m}$ ]	$v_J$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$q_V$ [ $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Rotation [ $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
22,4	$75\pm 22$	$3,5\pm 1,4$	$0,11\pm 0,012$	$292\pm 12$

### 4.3.1 Résultats

#### Caractérisation des particules avant et après essai

L'aspect des particules après 4 h d'essai est présenté sur les images de la Figure 4.22. D'après cette Figure, la morphologie des particules est pratiquement inchangée, à ceci près que quelques particules, pour la plupart ressemblant à des fragments de plus petite taille, sont apparues.



**FIGURE 4.22.** Clichés obtenus au microscope électronique à balayage (à 100x) des poudres d'acier 316L 75  $\mu\text{m}$  (A) avant essai et (B) après 4 h d'essai d'érosion pure.

On peut constater, d'après ces images, que l'effet de l'impact des particules contre la surface du zirconium n'a pas entraîné de changement notable de leur morphologie. La courbe de la Figure 4.23, présentant la distribution en volume des particules déterminée par analyse granulométrique avant et après 4 h essai en condition d'érosion, montre que leur taille moyenne est sensiblement identique à celle des poudres initiales. On note cependant que la largeur de la distribution de taille, caractérisée par l'écart-type associé à la valeur de fréquence relative, n'est pas tout à fait identique entre les deux cas. Cette différence pourrait être liée à la dispersion des résultats (échantillonnage de poudres, analyse) et n'est pas jugée significative.

Le diamètre moyen et les facteurs de forme des deux populations de particules sont présentés dans la Table 4.5. On observe une différence d'environ 6% en termes de diamètre moyen et de 4% par rapport à  $S_F$  entre les poudres initiales et celles utilisées lors de l'essai d'érosion pure, valeurs qui ne sont pas considérées significatives à l'égard de la dispersion en volume.

**TABLE 4.5.** Valeurs de diamètre moyen et de sphéricité,  $S_F$ , des poudres avant et après essais d'érosion pure.

Période [h]	Diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	$S_F$ [/]
0	75 $\pm$ 22	0,97 $\pm$ 0,06
4	71 $\pm$ 8	0,93 $\pm$ 0,06

Ces résultats permettent de conclure que le fait que les particules aient été maintenues en recirculation et soient rentrées en collision avec le zirconium n'a pas provoqué leur propre érosion de façon importante. En conséquence, les conditions d'érosion auxquelles le substrat a été soumis, d'un point de vue des propriétés morfo-physiques des particules, peuvent être considérées comme constantes sur toute la durée de l'essai.

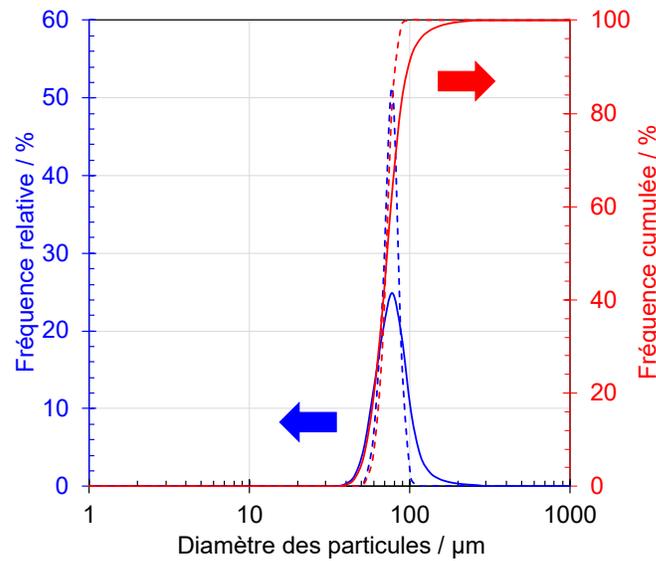


FIGURE 4.23. Courbe de distribution de volume [%] en fonction de la taille des particules [ $\mu\text{m}$ ]. Les traits continus représentent les résultats des poudres initiales et ceux en en pointillés les résultats après 4 h d'essai.

### Topographie et morphologie de la surface impactée

Les cartographies obtenues via profilométrie confocale interférométrique à différentes périodes sont présentées sur la Figure 4.24. Elles montrent un léger endommagement macroscopique sur la surface touchée par le jet diphasique, caractérisé par un aspect visuel plus rugueux par rapport au reste de la surface.

Les courbes de la Figure 4.25 présentent l'évolution de la profondeur maximale et de la surface de l'empreinte formée sur l'échantillon. On observe une augmentation linéaire des deux paramètres en fonction du temps d'exposition au jet hydro-érosif.

Les images affichées sur la Figure 4.26 présentent l'aspect morphologique de la zone touchée par le jet diphasique après 4 heures d'essai. Elles montrent la formation de « débris » de matière, pouvant être caractéristiques du mode d'érosion selon lequel l'enlèvement de matière s'est produit. Sur l'ensemble de la surface du zirconium touchée par le jet diphasique, on observe une répartition assez homogène des débris. La Figure 4.26 (A) montre la présence de zones bien marquées, séparées par des « vallées » à différents niveaux de hauteurs (entourées par des lignes pointillées). Certains débris, comme l'on peut voir sur la Figure 4.26 (B), semblent être relativement détachés du substrat (zone encadrée), alors que d'autres sont bien adhérents à la surface (zone encerclée). Enfin, sur le cliché (C), on observe la présence de fragments bien adhérents au substrat et qui sont plus petits que ceux observés sur les images (A) et (B) (zones encadrées), ainsi que des quelques trous (zones encerclées).

Différents modèles décrivant le mécanisme d'érosion des matériaux ont été proposés dans la littérature. Pour les matériaux ductiles, BITTER [176, 177] a reporté qu'à un angle d'impact oblique, l'érosion provoque la détérioration de la cible par l'action de coupe par les particules, quelles que soient leur forme et taille. HUTCHINGS, en revanche, propose que la coupe se déroule selon trois mécanismes différents, dépendant de la taille et l'orientation des projectiles, conduisant aux aspects de surface schématisés sur la Figure 4.27 :

- Pour l'érosion à un angle oblique provoquée par des particules sphériques (l'auteur ne définit pas de valeur seuil du facteur de forme ou de sphéricité à partir de laquelle une particule peut

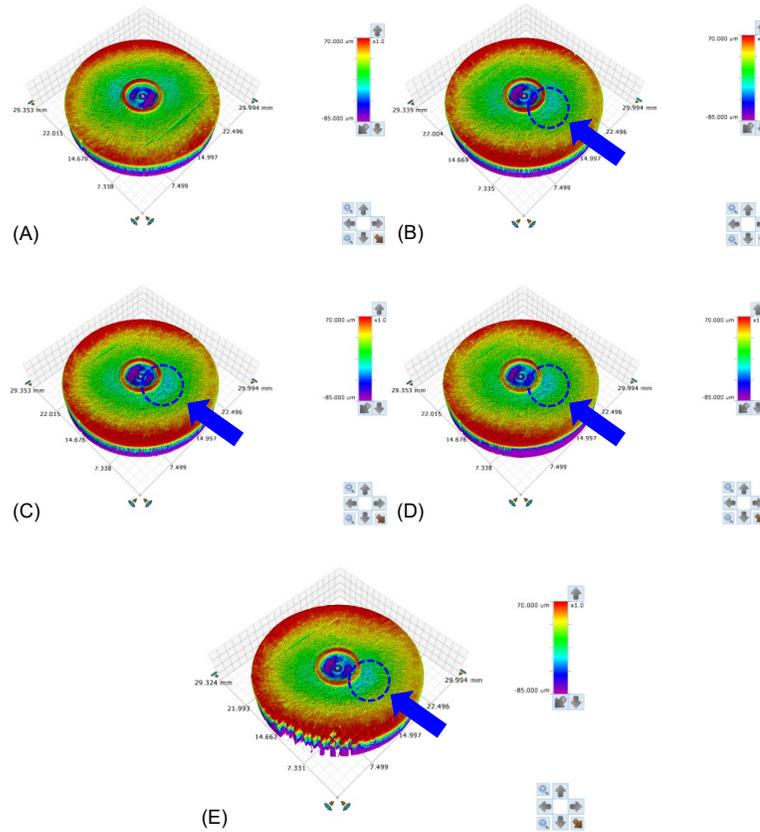


FIGURE 4.24. Aspect de la surface de l'échantillon, caractérisé par profilométrie confocale interférométrique, à (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 3 h et (E) 4 h.

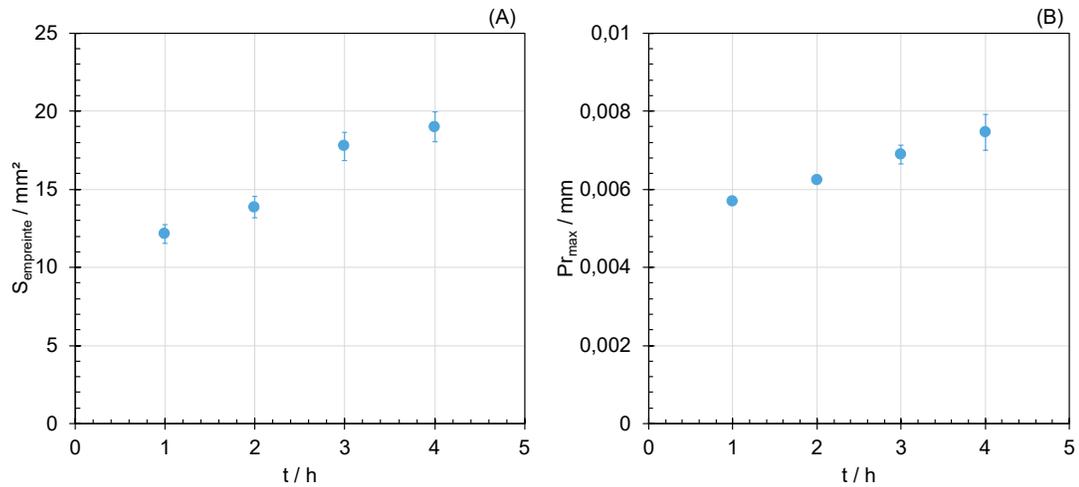


FIGURE 4.25. Surface,  $S_{empreinte} [\text{mm}^2]$ , et profondeur maximale,  $Pr_{max} [\text{mm}]$ , de l'empreinte formée sur le Zr en présence d'un jet d'eau ultra pure enrichi en particules d'acier 316L.

être considérée comme telle), le matériau subit une action abrasive par « labourage » (*ploughing action*), avec le déplacement de masse (du substrat) à l'avant et sur le côté de la particule,

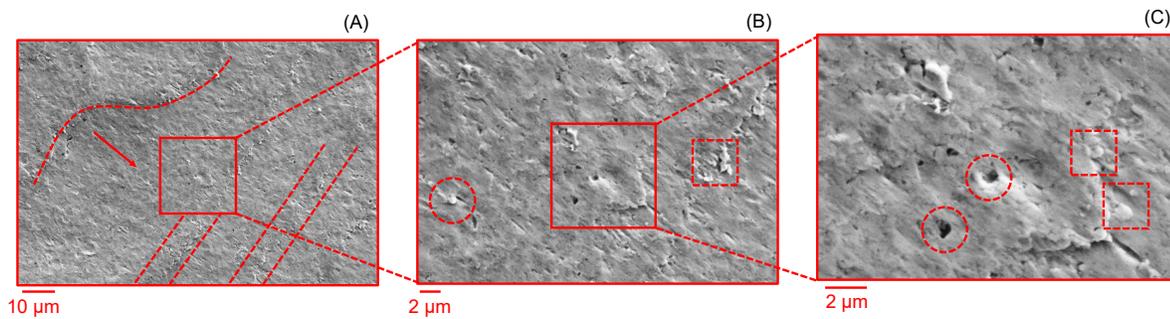


FIGURE 4.26. Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage de la surface de l'échantillon après 4 h d'essai d'érosion pure à (A) 1 000x, (B) 3 000x, (C) 7 000x.

avec la formation de « lèvres » (*lip*);

- En ce qui concerne les particules anguleuses, HUTCHINGS a proposé un mécanisme similaire à celui de BITTER, bien que l'action de coupe soit reconnue comme étant de deux types différents, selon l'orientation de la particule abrasive lorsqu'elle frappe la surface-cible, ainsi que si la particule roule (en avant ou en arrière) lors du contact :
  - Aux faibles angles d'impact ( $\alpha \leq 45^\circ$ ) et si la particule roule vers l'avant, le substrat se déforme pour donner origine à une lèvre proéminente lors des premiers impacts; ce mécanisme est appelé coupe de type I. Selon AGUIRRE *et al.* [178], dans ce mode d'arrachement, des impacts ultérieurs aplatissent les « cratères » associés aux lèvres – formés par le glissement des particules sur la surface –, générant des débris du substrat et en les fracturant. Selon la fréquence de sollicitation et la quantité d'énergie cinétique transmise, ces débris peuvent être plus ou moins clairsemés sur la surface à la fin d'un essai.

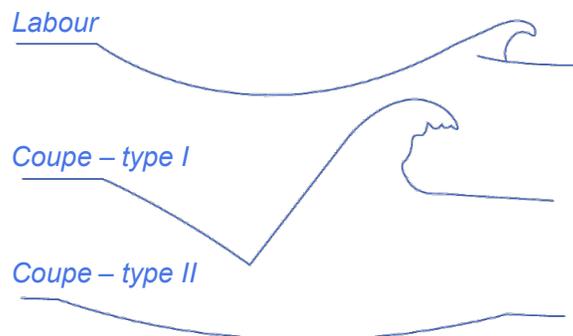


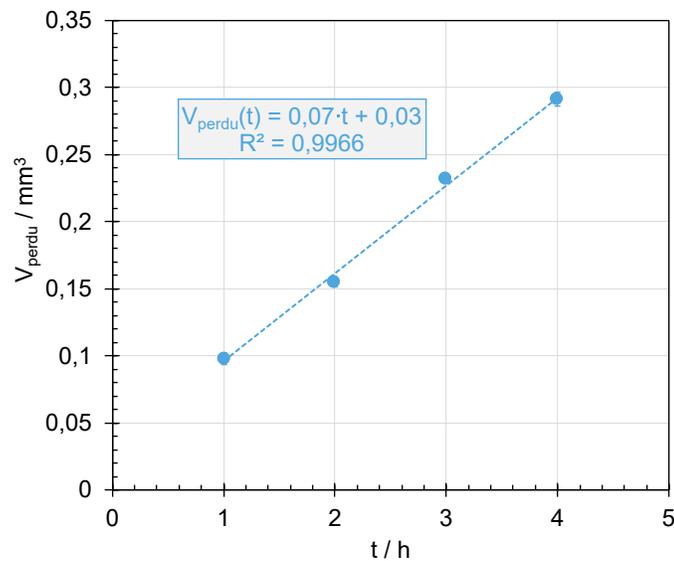
FIGURE 4.27. Aspect de la surface d'un échantillon (ductile) érodé par l'impact de particules selon trois mécanismes d'enlèvement de matière proposées par HUTCHINGS [63].

Ainsi, si l'on prend en compte l'aspect visuel de l'échantillon à partir des images obtenues par microscopie électronique et les conditions expérimentales adoptées, on peut considérer que la part du Zr perdue par érosion pure ait été enlevée (principalement) par un mécanisme de labourage, dont témoignent les lèvres repérées sur la Figure 4.26 (B) et (C). L'aspect des particules *post*-essai semble corroborer également cette hypothèse. Les lèvres, étant plus fragiles (en termes d'adhésion) que le substrat massif, pourraient en être prélevées par l'action (combinée ou non) des forces hydrodynamiques et/ou des impacts postérieurs, grâce auxquels un épatement de la surface se produit.

L'hypothèse d'extraction des lèvres semble être encore plus plausible si l'on considère que, dans le cas contraire (accumulation des lèvres sur la surface), une densité plus importante de fragments surfaciques serait présente et les cratères plus profonds.

### Quantification de la perte de matière en fonction du temps

La Figure 4.28 montre la perte de volume cumulée en fonction du temps d'essai déterminée par gravimétrie. On remarque qu'elle évolue de manière linéaire avec le temps. Ceci semble indiquer que le processus d'érosion est stationnaire à l'échelle de la durée de l'essai. La vitesse d'érosion stationnaire peut ainsi être estimée à partir de la pente de la courbe  $V_{\text{perdu}}$  vs.  $t$  :  $0,07 \pm 0,03 \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . L'estimation de la perte de volume instantanée associée est tracée sur la Figure 4.29 pour chaque période.



**FIGURE 4.28.** Volume perdu,  $V_{\text{perdu}}$  [ $\text{mm}^3$ ], déterminé par gravimétrie, en fonction du temps,  $t$  [s].

A partir de la courbe de la Figure 4.29, on observe une vitesse d'érosion instantanée un peu plus élevée (environ  $1 \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) lors de la première période (par rapport aux périodes suivantes). Tel comportement pourrait être expliqué par un renforcement de la résistance mécanique par écrouissage de la surface sous l'impact des poudres. L'érosion se déroulerait ainsi sur une surface plus ductile durant la première heure d'érosion, conduisant à une vitesse d'érosion plus importante.

Par ICP/MS, la quantité du Zr présente dans un échantillon de solution issue de 4 h de l'essai d'érosion pure a été estimée inférieure à la limite de détection – ce qui correspond à moins de  $0,1 \text{ mm}^3$  du Zr sous forme dissoute –, montrant qu'une minorité du zirconium perdu par l'échantillon, au long des 4 h d'essai, se retrouve en solution. On peut donc supposer que la majorité du zirconium perdu par l'échantillon se retrouve sous forme de débris résultant des impacts. On conforte ainsi l'hypothèse initiale selon laquelle, lors de l'essai en eau, il n'y a qu'une très faible contribution de la corrosion (dissolution) à la dégradation globale du matériau. En première approximation, on considérera donc que la vitesse de perte de masse estimée dans cet essai correspond surtout à l'influence de l'érosion seule.

$K_{EO}$  peut être estimé à partir des informations de la Figure 4.28. Comme les résultats en érosion pure suivent une tendance linéaire, la contribution de l'érosion à la perte de matière peut être calculée à partir de la pente,  $m$  (et son incertitude à 95%), de la courbe  $V_{\text{perdu}}$  vs.  $t$ , de

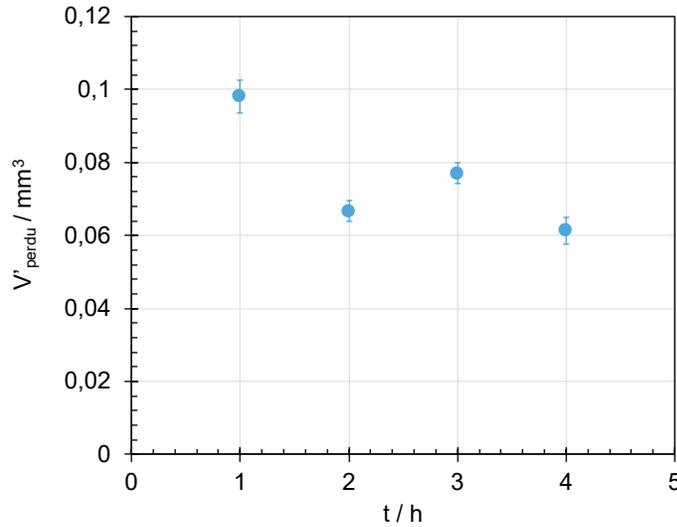


FIGURE 4.29. Perte de volume instantanée,  $V'_{perdu}$  [mm<sup>3</sup>], en fonction du temps,  $t$  [h], du zirconium lors de la réalisation de l'essai d'érosion pure.

la surface de la buse d'alimentation,  $S_{buse}$  [m<sup>2</sup>], et la masse volumique du Zr,  $\rho_{Zr}$  [kg·m<sup>-3</sup>], selon l'équation 4.3.1 :

$$K_{EO} = \frac{m}{S_{buse}} \cdot \rho_{Zr} \quad (4.3.1)$$

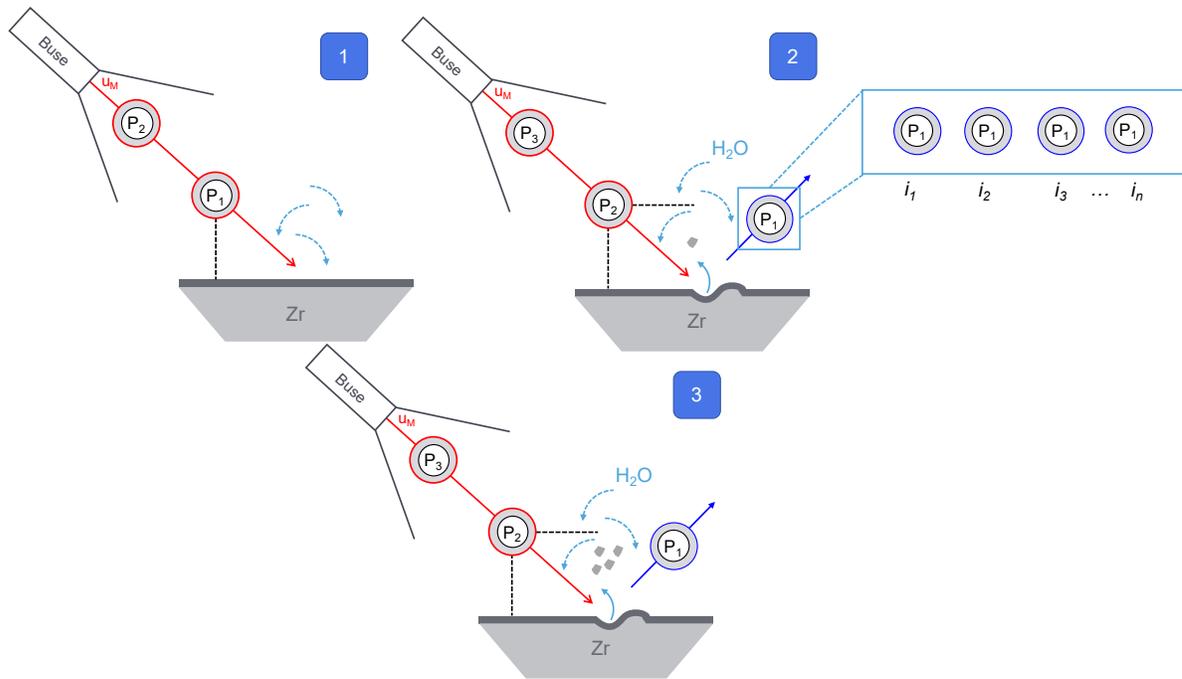
D'après cette équation,  $K_{EO}$ , sur l'ensemble de l'essai, vaut  $3,7 \pm 0,3$  mg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>. Cette valeur est  $10^4$  fois plus élevée que celle de  $K_{CO}$  ( $\approx 10^{-4}$  mg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>). Ce résultat démontre la très forte influence que la sollicitation érosive peut avoir sur la perte de masse du zirconium par rapport à l'effet de la chimie du milieu (sans particules).

### 4.3.2 Bilan de l'essai d'érosion pure

Un schéma résumant les principaux résultats présentés dans cette seconde partie est présenté sur la Figure 4.30.

Les particules utilisées présentent pratiquement la même taille et forme qu'avant l'essai, ce qui permet de s'assurer que les conditions d'érosion sont stationnaires dans le temps. L'observation de la topographie de la surface impactée révèle une empreinte d'environ 2 cm<sup>2</sup> de surface et quelques  $\mu$ m de profondeur. Celle-ci s'élargit et s'approfondit de manière linéaire avec le temps. A plus petite échelle, l'examen morphologique indique la présence d'un endommagement caractéristique des matériaux subissant un enlèvement de matière provoqué par un mécanisme de type labourage qui résulte du déplacement de matière engendré par les chocs des particules.

Le volume perdu cumulé augmente linéairement avec le temps d'exposition au jet, en indiquant un état stationnaire de perte de masse par érosion à partir de la deuxième période. Le flux de perte de matière en érosion pure est environ  $10^4$  fois plus élevé qu'en corrosion-pure. Ainsi, dans les conditions de digestion, le principal mode de dégradation (hors synergie) est l'érosion du zirconium par les particules.



**FIGURE 4.30.** Caractéristiques du comportement en érosion pure du Zr. En ①, le système avant le début des collisions; en ②, après la première collision de la  $P_1$ , la formation d'une lèvre occasionnée par le déplacement de matière est observée. L'aspect morphologique de la particule n'évolue pas avec le temps d'essai. En ③, le choc provoqué par la particule  $P_2$  génère le l'aplatissement de la lèvre formée en ②, avec une possible fragmentation de celle-ci.

## 4.4 Synthèse du chapitre 4

### Corrosion pure, $K_{CO}$

Nous avons utilisé différentes techniques complémentaires (électrochimie classique, analyse en solution et de surface, suivi massique) pour étudier la corrosion du Zr. Son comportement en oxydation a été décrit et nous avons montré qu'il possède un domaine passif sur un large domaine de potentiel. Le Zr possède ainsi une excellente résistance à la corrosion dans les conditions d'intérêt, en présence ou non d'ions oxydants.

Ensuite, les deux composantes résultant de cette oxydation, en particulier dans le domaine passif, ont été quantifiées :

- La **dissolution** : faible et transitoire, étant, dans la plupart des cas, de l'ordre de (voire inférieure à) la limite de détection.  $K_{CO}^{Zr^{4+}}$  est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- La **formation de couche d'oxyde** : à un potentiel donné, la couche s'épaissit selon une loi logarithmique. Le régime de croissance est cohérent avec celui du décrit par le modèle HFM. Par ajustement sur les résultats expérimentaux, un modèle numérique décrivant la croissance de la couche d'oxyde sur l'ensemble du domaine passif a été proposé.

En possession de ces informations, une relation décrivant  $K_{CO}$  comme la somme du terme relatif à la dissolution,  $K_{CO}^{Zr^{4+}}$ , et à la passivation,  $K_{CO}^{ZrO_2}$  a été proposée.

**Érosion pure,  $K_{EO}$** 

Un essai conduit sur DECAN en eau pure contenant des particules d'acier 316L a permis de déterminer la part de matière perdue dans une configuration expérimentale où le pouvoir oxydant du milieu est très inférieur à celui de l'acide nitrique. Le système a été finement caractérisé à l'aide de différentes techniques (suivi massique, profilométrie confocale interférométrie, analyse granulométrique, analyse chimique de la phase liquide). La majeure partie du Zr perdu par l'échantillon ne se retrouve pas sous forme dissoute. Ainsi, dans ces conditions, la composante corrosion est négligeable et l'évènement majoritaire responsable pour la perte de masse du zirconium est l'érosion. Son mécanisme est dicté par un déplacement de matière (labourage). La cinétique de perte de masse (cumulée) par érosion est linéaire, ce qui indique que le processus d'érosion est, sur la durée de l'essai, stationnaire. Cela nous a permis d'estimer un flux moyen de perte de matière par érosion,  $K_{EO}$ , de l'ordre de  $3-4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  qui est plus de  $10^4$  fois plus élevé que  $K_{CO}$  et confirme la grande sensibilité de ce matériau à l'usure érosive.



## Chapitre 5

# Détermination du terme de synergie, $\Delta K_{EC}$

Angelus!

*Se fixer soi-même un but  
Et errer délicieusement avant de l'atteindre  
Tel est, messieurs qui êtes âgés, votre devoir  
Et nous ne vous en honorons pas moins.  
L'âge ne rend pas puéril, comme on l'affirme :  
Il retrouve en nous de véritables enfants.*

(J. W. von GOETHE, *Faust I*. In : *Faust, Urfaust, Faust I, Faust II*.  
Traduction de Jacques LE RIDER et Jean LACOSTE. Bartillat, 2019, p. 194.)

*Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2, l'occurrence d'une synergie entre la corrosion et l'érosion intervenant à la surface des matériaux passivables est l'un des éléments à l'origine de toute la complexité du phénomène global. La prévision du comportement d'un matériau soumis à de telles conditions passe par la réalisation de différents essais qui permettent de distinguer plus nettement les contributions dues aux événements individuels ; tel a été l'objet du chapitre 4.*

*Dans le chapitre 5, nous chercherons à progresser davantage dans la compréhension du phénomène, en essayant de mieux cerner l'aspect synergique de la corrosion-érosion. La première partie sera ainsi dédiée à la présentation de l'étude du comportement du Zr sous action érosive en milieu oxydant (sur DECAN) dans les conditions de référence de la digestion. Ces résultats seront confrontés à ceux des contributions additives,  $K_{CO}$  et  $K_{EO}$ . S'ensuivra la présentation des résultats des essais conduits sur un dispositif à rayure couplé à des mesures électrochimiques, utiles à la compréhension de la réponse du matériau sous un endommagement mécanique localisé en milieu oxydant.*

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>136</b>
<b>5.2</b>	<b>Essai de référence pour l'estimation de <math>\Delta K_{EC}</math></b>	<b>136</b>
<b>5.3</b>	<b>Dissolution/repassivation du Zr soumis à un endommagement localisé</b>	<b>146</b>
<b>5.4</b>	<b>Bilan du chapitre 5</b>	<b>156</b>

---

## 5.1 Introduction

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré que la perte de matière du zirconium par corrosion pure est extrêmement faible, de sorte qu'elle peut être négligée. L'érosion pure, quant à elle, conduit à une perte de masse de ce matériau qui augmente avec le temps, démontrant la sensibilité du zirconium au terme d'arrachement mécanique de matière.

L'objectif de ce chapitre, dont la structure est schématisée sur la Figure 5.1, est d'étudier le comportement du Zr dès lors qu'il est impacté par des poudres d'acier 316L en milieu nitrique et de, dans un premier moment, comparer les résultats à ceux de l'essai d'érosion pure. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous apporterons des précisions quant aux événements à l'origine de la réponse du zirconium en milieu oxydant sujet à un endommagement mécanique.

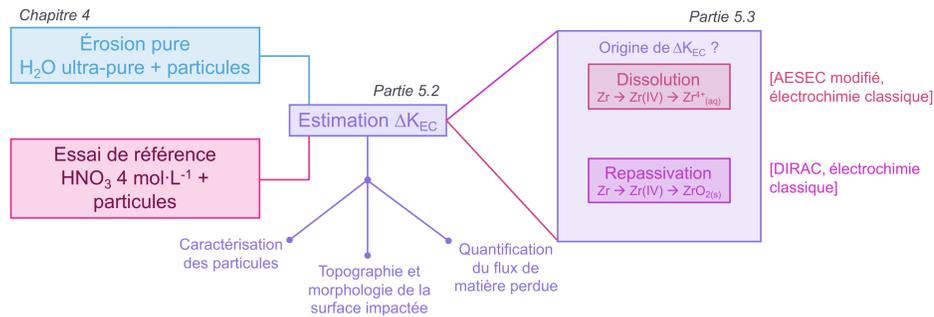


FIGURE 5.1. Organisation du chapitre 5.

## 5.2 Essai de référence pour l'estimation de $\Delta K_{EC}$

A titre de rappel, la Table 5.1 présente les conditions opératoires utilisées pour la réalisation de l'essai de référence.

TABLE 5.1. Conditions expérimentales de l'essai de référence.

$C_P$ [ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$d_P$ [ $\mu\text{m}$ ]	$v_J$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$q_V$ [ $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Rotation [ $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
22,4	75±22	3,5±1,1	0,115±0,008	245±1

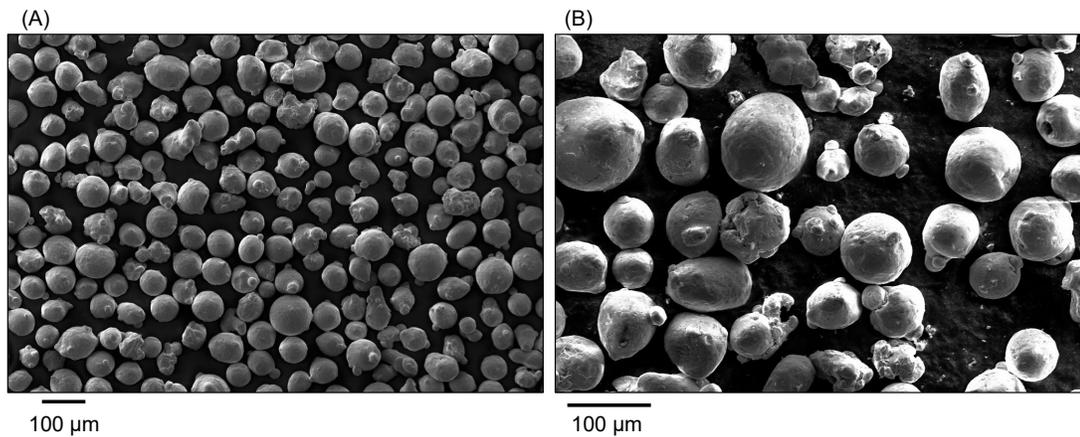
### 5.2.1 Caractérisation des particules *post*-essai

Tout d'abord, les caractéristiques des poudres après l'essai de référence seront comparées à leur aspect initial. Ensuite, ces caractéristiques seront confrontées à celles de l'essai d'érosion pure.

#### Comparaison des poudres avant et après essai

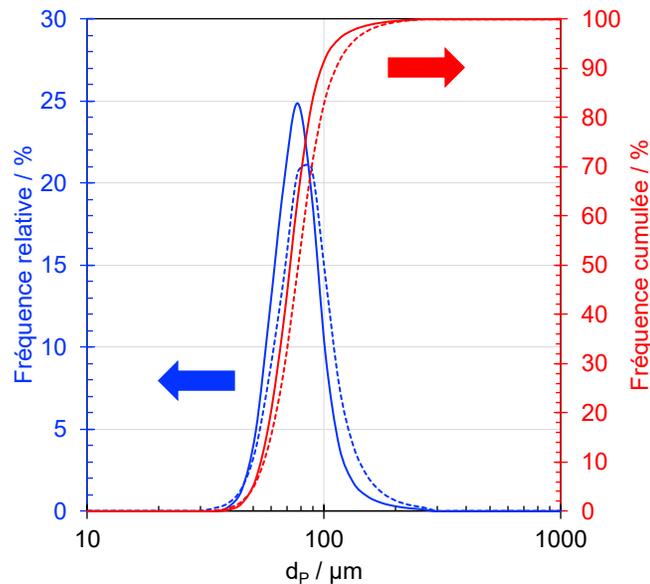
La Figure 5.2 présente les images de la morphologie des poudres avant et après essai. Leur utilisation au cours des tests de corrosion-érosion ne paraît pas avoir provoqué de changements majeurs, ni dans leur morphologie, ni dans leur aspect de surface (rugosité). Après essai, la présence de satellites, ainsi que de quelques fragments de plus petite taille, est toujours observée.

La courbe de la Figure 5.3 présente les distributions en volume des particules avant et après essai. Les valeurs de diamètre moyen ont pu être déterminées et sont présentées dans la Table 5.2.



**FIGURE 5.2.** Clichés obtenus au microscope électronique à balayage des poudres d'acier 316L 75  $\mu\text{m}$  (A) avant essai (100x) et (B) après 4 h de l'essai de référence (200x).

Elles mettent en évidence une légère augmentation de  $d_{\text{moyen}}$ , de l'ordre de 9%. Le facteur de forme des particules n'a pas significativement changé, avec une légère diminution d'environ 3% par rapport aux poudres avant essai.



**FIGURE 5.3.** Courbe de distribution en volume [%] en fonction de la taille des particules [ $\mu\text{m}$ ]. Les traits continus représentent les résultats des poudres initiales et ceux en pointillé les résultats à l'issue de l'essai de référence.

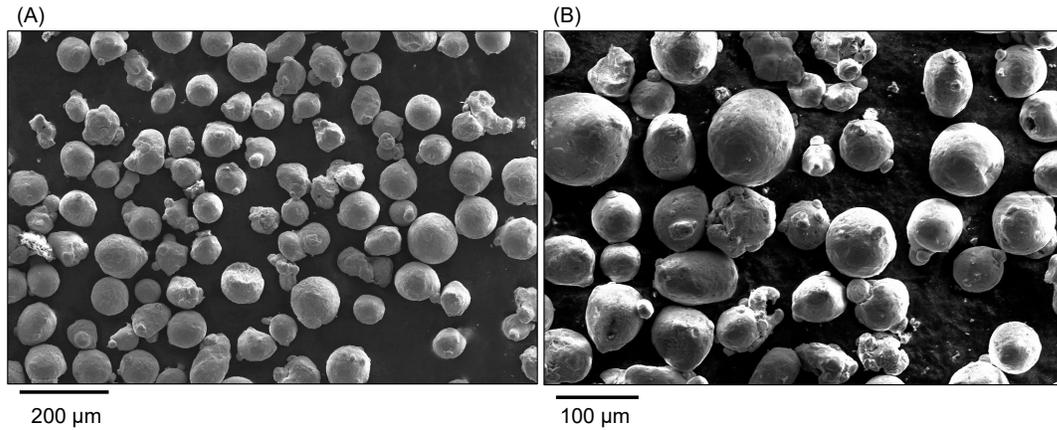
La dispersion des mesures granulométriques, représentée par les écart-types associés aux moyennes présentées dans la Table 5.2, aussi bien pour les particules avant qu'après essai, est suffisamment importante pour considérer que, d'un point de vue statistique, les différences observées à 0 et 4 h ne soient pas considérées comme significatives. De ce fait, on peut en conclure que les caractéristiques physiques des particules demeurent sensiblement constantes durant toute la durée de l'essai.

**TABLE 5.2.** Valeurs de diamètre moyen et de sphéricité,  $S_F$ , des poudres avant et après l'essai de référence.

Période [h]	Diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	$S_F$ [/]
0	$76 \pm 22$	$0,97 \pm 0,06$
4	$82 \pm 26$	$0,94 \pm 0,06$

### Comparaison avec les poudres de l'essai d'érosion pure

Les clichés présentés dans la Figure 5.4 permettent de comparer les poudres utilisées lors des essais d'érosion pure et de référence. Ils ne montrent pas de différence morphologique significative entre les deux populations de particules : leur aspect arrondi est prédominant – ce qui est confirmé par les valeurs de  $S_F$  indiquées dans la Table 5.3. Quant à leur taille (Figure 5.5), l'écart entre les deux échantillons de particules est de l'ordre de 16%.



**FIGURE 5.4.** Clichés obtenus au microscope électronique à balayage des poudres d'acier 316L  $75 \mu\text{m}$  après les essais (A) d'érosion pure (100x) et (B) de référence (200x).

**TABLE 5.3.** Valeurs de diamètre moyen et de sphéricité,  $S_F$ , des poudres après les essais d'érosion pure,  $K_{EO}$ , et de référence,  $\Delta K_{EC}$ .

Essai	Diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	$S_F$ [/]
$K_{EO}$	$71 \pm 8$	$0,93 \pm 0,06$
$\Delta K_{EC}$	$82 \pm 26$	$0,94 \pm 0,06$

Des analyses chimiques d'un échantillon de la solution issue de la 4<sup>e</sup> période des deux essais ont été faites, afin d'estimer la quantité des éléments majeurs rentrant dans la composition de l'acier 316L. Les résultats obtenus sont présentés sur l'histogramme de la Figure 5.6. Quel que soit l'élément considéré, on constate que sa quantité en solution est du même ordre de grandeur dans les deux milieux, mais est plus importante dans l'acide nitrique que dans l'eau, ce qui est cohérent avec la nature oxydante des solutions (avec un potentiel redox plus élevé, une corrosion/dissolution plus importante en milieu nitrique est attendue). Néanmoins, on constate également que seulement une très faible quantité de ces éléments (moins de 1%) s'y trouve dissoute.

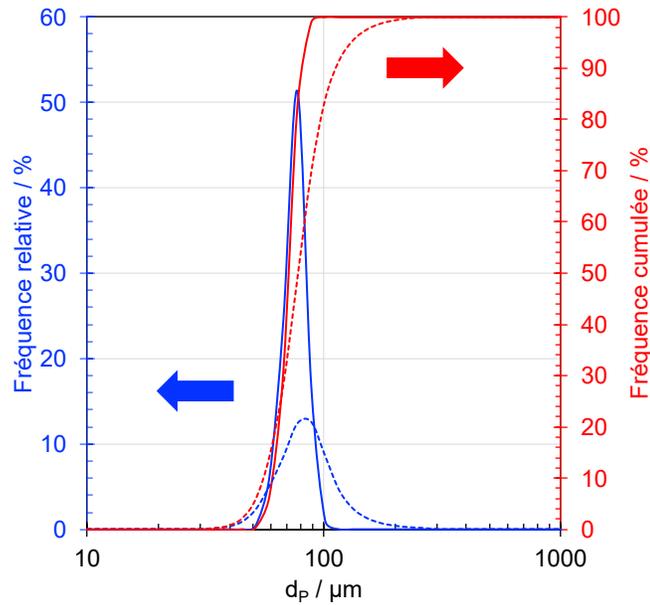


FIGURE 5.5. Courbe de distribution en volume [%] en fonction de la taille des particules [ $\mu\text{m}$ ]. Les traits continus représentent les résultats des poudres après l'essai d'érosion pure,  $K_{EO}$ , et ceux en pointillé les résultats de l'essai de référence,  $\Delta K_{EC}$ .

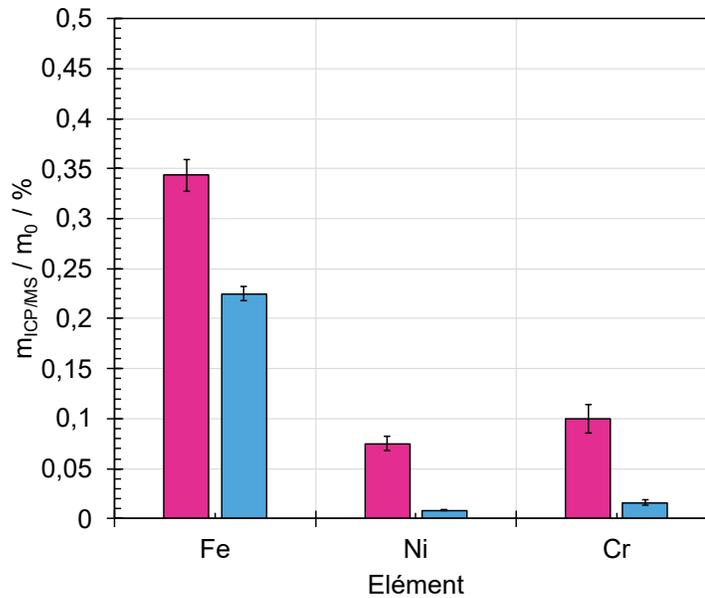


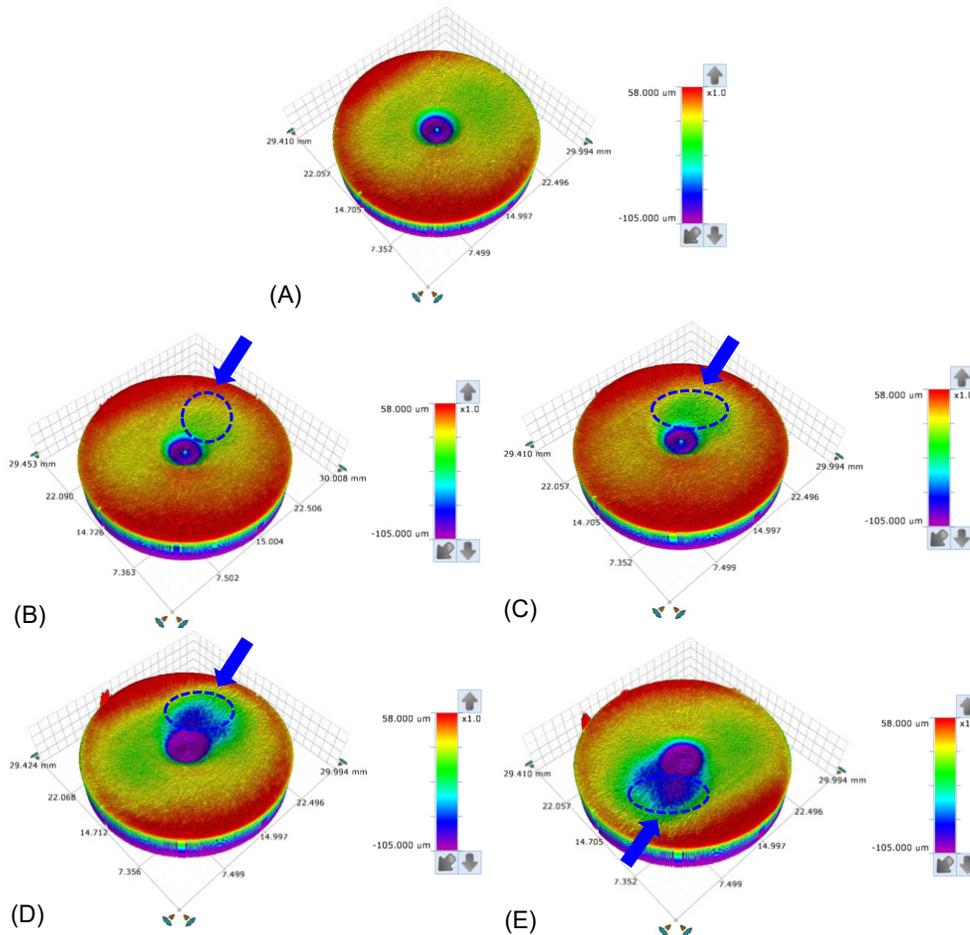
FIGURE 5.6. Rapport de la quantité d'éléments majeurs déterminée par ICP/MS,  $m_{ICP/MS}$  [g], et la quantité initiale (avant essai) dans les particules,  $m_0$  [g] : en rose, résultat issu de l'essai de référence ; en bleu, de l'essai d'érosion pure.

Grâce à ces résultats, il est possible de conclure que le changement de milieu n'a pratiquement pas d'effet sur l'aspect physique des particules. Les conditions d'érosion sont donc, de ce point de vue, les mêmes dans les deux milieux. Au niveau chimique, malgré une quantité (en masse) un peu plus

importante d'éléments majeurs en milieu nitrique en fin d'essai, le résultat obtenu témoigne d'une dissolution très faible des particules ; la chimie du milieu est ainsi peu impactée par la dissolution des poudres. Par conséquent, en prenant en compte le fait que les conditions opératoires ont été pratiquement identiques entre les deux essais, les changements que l'on pourra observer, en termes de perte de masse du substrat, seront dus uniquement au changement des caractéristiques chimiques de l'environnement C'est ce qui sera présenté dans la prochaine section.

### 5.2.2 Topographie et morphologie de la surface impactée

La Figure 5.7 présente les images de la topographie de la surface de l'échantillon à la suite des différentes périodes de l'essai de référence. On observe une empreinte avec une géométrie ovoïde et des contours irréguliers. On constate également qu'à une zone donnée (en violet sur les reconstitutions de surface), la profondeur de l'empreinte est plus importante. Elle correspond probablement à l'endroit touché par le centre du jet diphasique, région où la vitesse de la suspension est la plus importante (cf. section 3.3.4).



**FIGURE 5.7.** Images de la topographie de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique après (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 3 h et (E) 4 h de l'essai de référence.

L'empreinte formée sur l'échantillon devient plus profonde et plus large dans la mesure où le temps d'exposition à la corrosion-érosion augmente (Figure 5.8). L'évolution de ces deux paramètres

est sensiblement linéaire, ce qui est indicateur d'un processus stationnaire sur la durée de l'essai. Leur évolution est aussi plus rapide dans l'acide nitrique que dans l'eau pure (d'un facteur 10 sur la profondeur et 2 sur la surface).

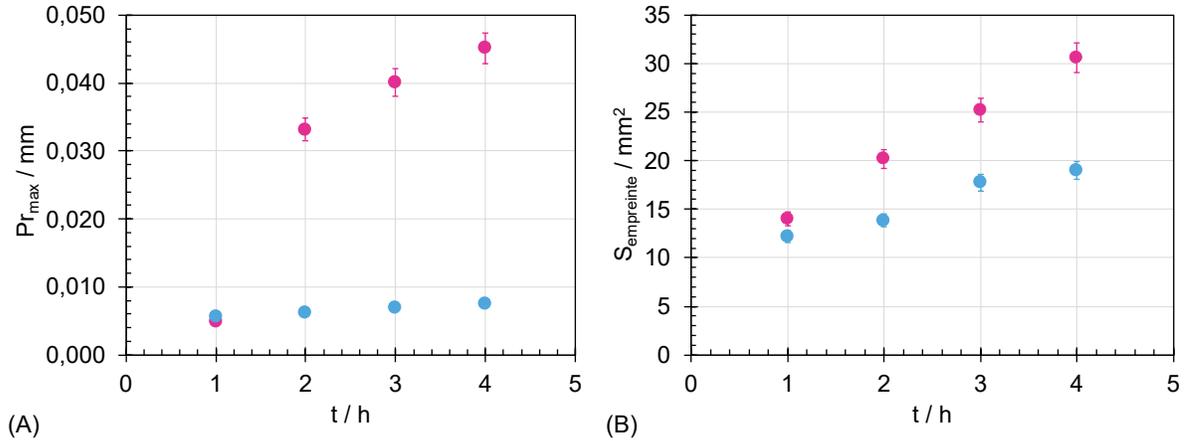


FIGURE 5.8. Comparaison entre la profondeur maximale,  $Pr_{max}$  [ $\mu m$ ], et la surface des empreintes,  $S_{empreinte}$  [ $mm^2$ ], déterminées sur les échantillons soumis aux essais de référence (rose) et d'érosion pure (bleu), en fonction du temps,  $t$  [h].

La Figure 5.9 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage de la surface de l'échantillon touchée par le jet durant l'essai de référence. La même morphologie observée à l'issue de l'essai d'érosion pure est retrouvée ici. La surface présente un aspect pulvérulent (Figure 5.9 (A)) qui, observé de plus près, révèle la présence de lèvres du Zr (Figure 5.9 (A) et 5.9 (B), entourées d'un cercle). D'autres débris (entourés d'un carré sur les images), également clairsemés de façon régulière, qui possèdent des formes et tailles différentes, y sont observés. Attachés au substrat, ils ne présentent pas la même morphologie que les lèvres, ayant un aspect plus arrondi et moins aplati. Un endommagement ressemblant à une entaille peut y être remarqué (Figure 5.9 (C), encadré par un rectangle), probablement stigmate d'une attaque particulaire unitaire.

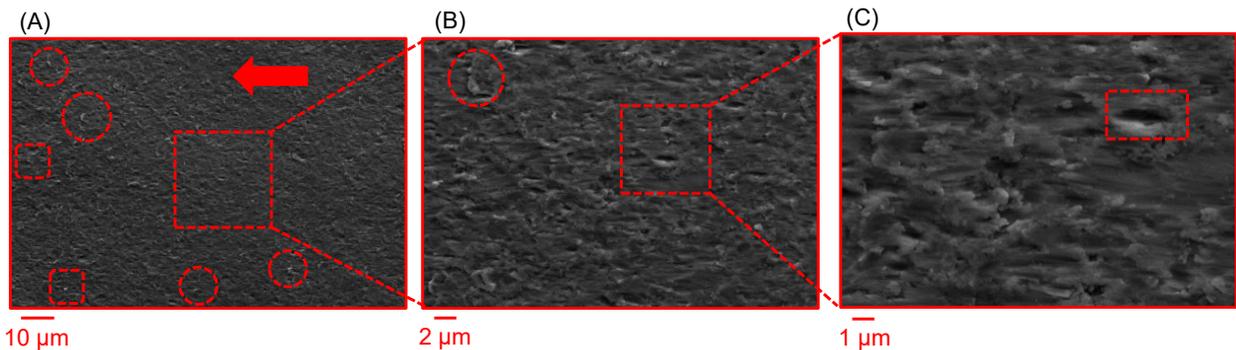


FIGURE 5.9. Cliché MEB de la surface de l'échantillon touchée par le jet après 4 h d'essai de référence ((A) 1 000x, (B) 3 000x et (C) 7 000x). La flèche rouge indique le sens de la de projection du jet.

PRIYA et collaborateurs [74], dans leur travail portant sur la corrosion-abrasion du Zr, indiquent la formation d'une surface déformée plastiquement et d'une zone de déplacement de matière par abrasion entre deux corps selon le mécanisme de labourage. L'aspect de la surface étudiée par ces auteurs ressemble à celui de la Figure 5.9 (B), confortant les observations faites dans le chapitre

4 selon lesquelles ce mécanisme serait à l'origine de la formation des lèvres et des cratères des empreintes.

Les résultants présentés ci-dessus montrent que, à l'échelle de nos observations, le changement de la nature du milieu (acide nitrique/eau) n'entraîne pas de modification du mécanisme d'enlèvement de matière. La morphologie de la surface attaquée et les dimensions des débris de matière formés en cours d'essai sont très similaires dans les deux cas. Les observations réalisées confirment ainsi qu'un mécanisme d'enlèvement par labourage est à l'origine de l'érosion de la surface dans les conditions étudiées.

### 5.2.3 Quantification de la perte de matière en fonction du temps

Le volume perdu par l'échantillon en Zr est présenté sur la courbe de la Figure 5.10 en fonction du temps d'essai. Comme lors de l'essai d'érosion pure, la perte de volume cumulée suit une évolution linéaire, ce qui indique que le processus d'érosion est globalement stationnaire sur l'ensemble de l'essai.

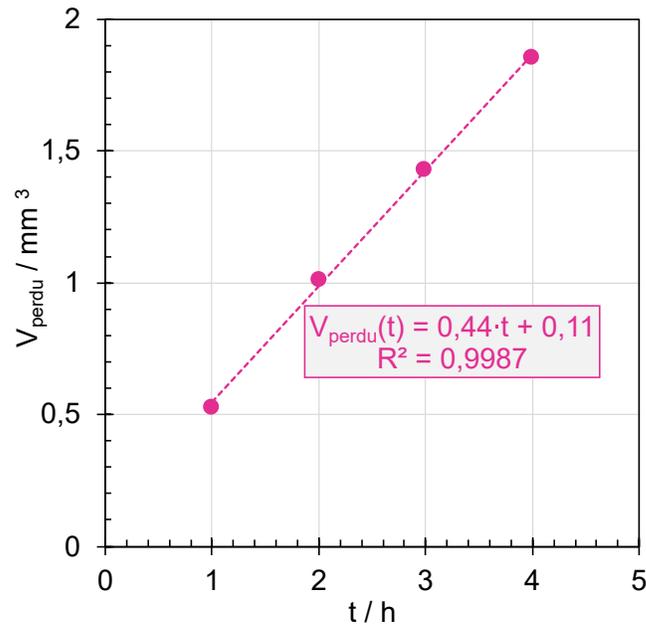


FIGURE 5.10. Volume perdu cumulé,  $V_{perdu}$  [ $mm^3$ ], déterminé par gravimétrie, en fonction du temps,  $t$  [h] - essai de référence.

La pente de la droite de régression de la courbe  $V_{perdu}$  vs.  $t$  de la Figure 5.10 permet d'estimer une vitesse de corrosion-érosion ; quand comparée à celle estimée pour l'essai érosion pure, on s'aperçoit qu'en acide nitrique, la perte de masse du zirconium est 7 fois plus importante qu'en eau déminéralisée (Figure 5.11).

Pour confirmer la tendance linéaire observée sur la Figure 5.10, le volume perdu instantané est représenté en fonction du temps sur la courbe de la Figure 5.12. On constate une légère diminution de la valeur de la perte de volume entre chaque période, comme observé en érosion pure. Cette diminution progressive pourrait être expliquée par l'évolution du comportement mécanique du substrat avec l'érosion provoquée par les particules. En effet, un écrouissage de la surface avec les impacts répétés pourrait avoir lieu au cours des premières périodes, rendant le zirconium plus dur en surface. Ceci pourrait rendre l'arrachement de matière de plus en plus difficile et donc justifier

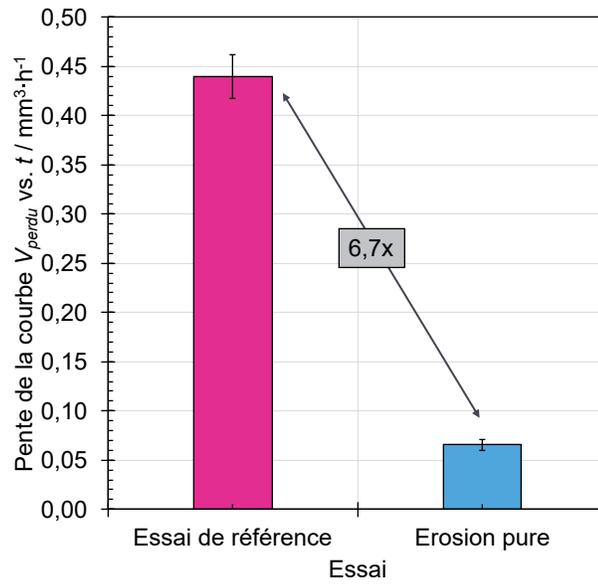


FIGURE 5.11. Valeurs des pentes des courbes  $V_{perdu}$  vs.  $t$  [ $\text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ] des essais de référence et d'érosion pure.

la légère diminution de  $V'_{perdu}$ .

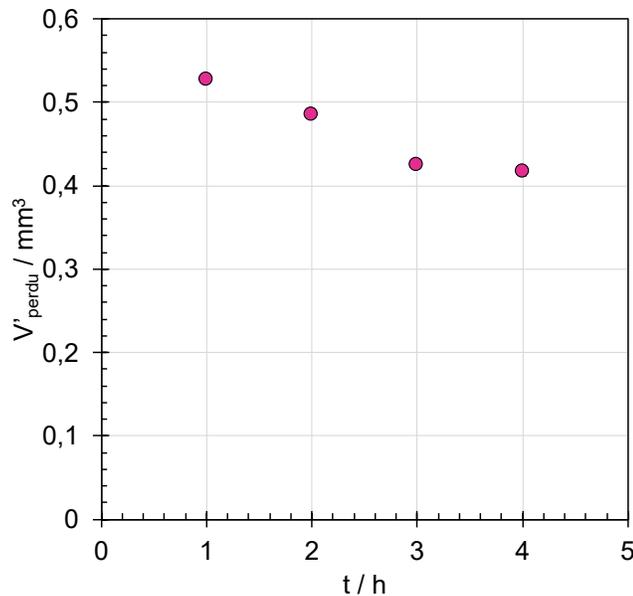


FIGURE 5.12. Volume perdu instantané,  $V'_{perdu}$  [ $\text{mm}^3$ ], en fonction du temps,  $t$  [h], déterminé lors de l'essai de référence.

A titre comparatif, l'évolution du flux de matière perdue au cours des différentes périodes, calculé à partir de l'équation 4.2.2, est affichée sur la Figure 5.13 et révèle une différence d'un facteur 6 entre l'essai de référence et celui d'érosion pure. La valeur moyenne de  $K_{EC}$ , estimée à partir de la pente de la courbe de la Figure 5.10, est de  $24,7 \pm 1,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La courbe de la Figure 5.14 présente la comparaison entre la quantité du Zr dissoute, déterminée

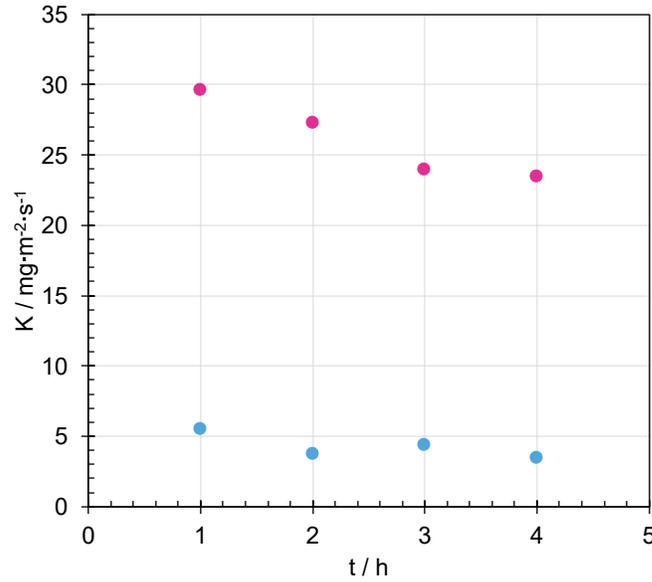


FIGURE 5.13. Flux de matière perdue,  $K$  [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ], en fonction du temps,  $t$  [h], de l'essai de référence (en rose) et d'érosion pure (en bleu).

par ICP/MS, et celle perdue en cours d'essai estimée par gravimétrie lors des essais de référence et d'érosion pure. Aussi bien par ICP/MS que par gravimétrie, la quantité du Zr perdue la plus importante est observée pour l'essai de référence (8,6 fois plus élevée qu'en érosion pure par ICP/MS, 6,3 fois par gravimétrie). De plus, la masse mesurée par gravimétrie est, dans les deux cas, supérieure à celle estimée par ICP/MS (d'un facteur 2,0 pour l'essai de référence et 2,6 pour l'essai d'érosion pure).

Les essais présentés jusqu'à présent permettent d'estimer le terme de synergie. Désormais, l'objectif est de discuter les contributions respectives de  $\Delta K_C$  et  $K_{EO}$  dans le terme  $K_{EC}$ . Rappelons que l'équation-bilan qui indique les endommagements pouvant être présents en corrosion-érosion (équation 5.2.1) s'écrit de la manière suivante :

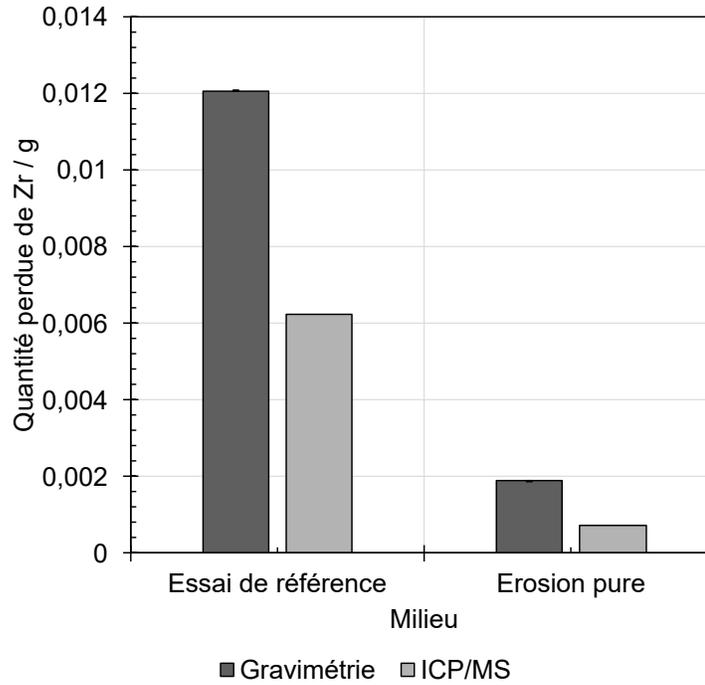
$$K_{EC} = K_{CO} + K_{EO} + \Delta K_E + \Delta K_C \quad (5.2.1)$$

Nous avons montré dans le chapitre 4 que la contribution de la dissolution du zirconium en milieu nitrique exempt de particules est suffisamment faible pour être négligée ; ainsi,  $K_{CO}$  peut être considéré comme nul. Sachant que dans le domaine passif du Zr l'épaisseur de la couche d'oxyde est de quelques nanomètres (cf. section 4.2.3), il est peu probable que cette couche d'oxyde ait un impact considérable sur la résistance mécanique de l'extrême surface du zirconium, ni sur une possible augmentation de la quantité de fragments (générés par la fracture de l'oxyde) dans le jet. Il en découle que  $\Delta K_E$  peut donc être également négligé. Ces informations conduisent à une simplification de l'équation 5.2.1 qui, au potentiel de corrosion du zirconium, prend la forme (équation 5.2.2) :

$$K_{EC} = K_{EO} + \Delta K_C \quad (5.2.2)$$

$\Delta K_C$  correspondant à la perte de matière due à l'influence de l'érosion sur la corrosion.  $K_{EC}$  pouvant être connu à partir de l'essai de référence et  $K_{EO}$  ayant été déterminé lors de l'essai d'érosion pure, il est possible de déterminer la valeur du terme  $\Delta K_C$ .

STACK et collaborateurs [144, 145, 179] proposent des corrélations pour la détermination des limites entre les différents événements se produisant en corrosion-érosion. Adaptées au contexte de



**FIGURE 5.14.** Comparaison entre la quantité totale de zirconium présente en solution, déterminée par ICP/MS, et estimée par gravimétrie à l'issue des essais de référence et d'érosion pure.

ce travail, ces corrélations deviennent :

$$\frac{\Delta K_C}{K_{EO}} < 0,1 : \text{Érosion} \quad (5.2.3)$$

$$0,1 \leq \frac{\Delta K_C}{K_{EO}} < 1 : \text{Érosion - synergie} \quad (5.2.4)$$

$$1 \leq \frac{\Delta K_C}{K_{EO}} < 10 : \text{Synergie - érosion} \quad (5.2.5)$$

$$\frac{\Delta K_C}{K_{EO}} \geq 10 : \text{Synergie} \quad (5.2.6)$$

$$(5.2.7)$$

Dans notre cas, le rapport de pentes de la Figure 5.11 nous donne une valeur de  $\frac{\Delta K_C}{K_{EO}}$  d'environ 6,3, ce qui indique que nous sommes dans le domaine de prédominance de l'influence de l'érosion sur la corrosion-érosion. Reprenons l'histogramme de la Figure 5.14. Dans le cas de l'essai de référence, si l'on fait l'hypothèse que la quantité du Zr estimée par ICP/MS correspond majoritairement à la fraction de zirconium perdu par dissolution ( $\Delta K_C$ ) et que la masse déterminée par gravimétrie équivaut à quantité totale ( $K_{EO} + \Delta K_C$ ) du Zr perdu, il est possible de connaître  $K_{EO}$  intervenant en cours d'essai. En ce qui concerne l'érosion pure, la part de matière quantifiée par gravimétrie ( $\approx 0,0019$  g) est plus de trois fois supérieure à celle mesurée par l'ICP/MS ( $\approx 0,00073$  g), de sorte que la perte de masse par arrachement de matière est clairement majoritaire quand le milieu est peu oxydant. Quand nous appliquons cette analyse à l'essai de référence, il en ressort que  $\Delta K_C$  est de

l'ordre de 0,00625 g et  $K_{EO}$  de 0,00585 g, en révélant que l'influence de l'érosion sur la corrosion est environ 1,1 fois plus élevée que la contribution de l'érosion pure. Nous montrons ainsi que le terme synergique,  $\Delta K_C$ , est prédominant vis-à-vis du terme additif,  $K_{EO}$ , dans les conditions de référence.

### 5.2.4 Conclusions de la partie 5.2

Dans cette partie, nous avons comparé les résultats de l'essai de référence à ceux d'érosion pure. Une synthèse des principales conclusions sur un schéma reproduisant le système d'intérêt est présentée sur la Figure 5.15. La morphologie des surfaces impactées par le jet érosif peu (eau) et très oxydant (acide nitrique) présente les mêmes caractéristiques (lèvres, cratères et débris de matière à l'intérieur des empreintes formées sur la surface endommagée), indiquant que le mécanisme à l'origine de l'arrachement mécanique de matière est similaire entre l'érosion pure et la corrosion-érosion. Les caractérisations des particules utilisées lors des deux essais ont montré qu'elles n'ont été impactées ni par le processus d'érosion, ni par l'action oxydante du milieu nitrique, assurant des conditions d'érosion pratiquement identiques au long des 4 heures d'érosion et de corrosion-érosion.

La perte de matière en fonction du temps, déterminée par régression linéaire, fournit une valeur de  $K_{EC}$  entre 6 et 7 fois plus importante pour l'essai de référence par rapport à l'essai d'érosion pure. De plus, la quantité du Zr dissous dans  $\text{HNO}_3$  4 mol·L<sup>-1</sup> est presque 9 fois plus élevée qu'en eau ultra-pure. Cette différence peut s'expliquer par l'influence de l'érosion sur la corrosion, à l'origine de la dépassivation du matériau et de l'exposition de zones de substrat métallique à la dissolution provoquée par l'acide nitrique. Cette dissolution, dans les conditions de référence, serait d'autant plus importante que le temps d'exposition de la surface dépassivée à l'électrolyte est long. Ce temps peut être limité par la reconstitution de la couche passive, cette dernière pouvant, à nouveau, être rompue/endommagée par un nouvel impact particulaire. La seconde partie de ce chapitre a pour objectif d'étudier cette hypothèse à l'aide d'expérimentations spécifiques.

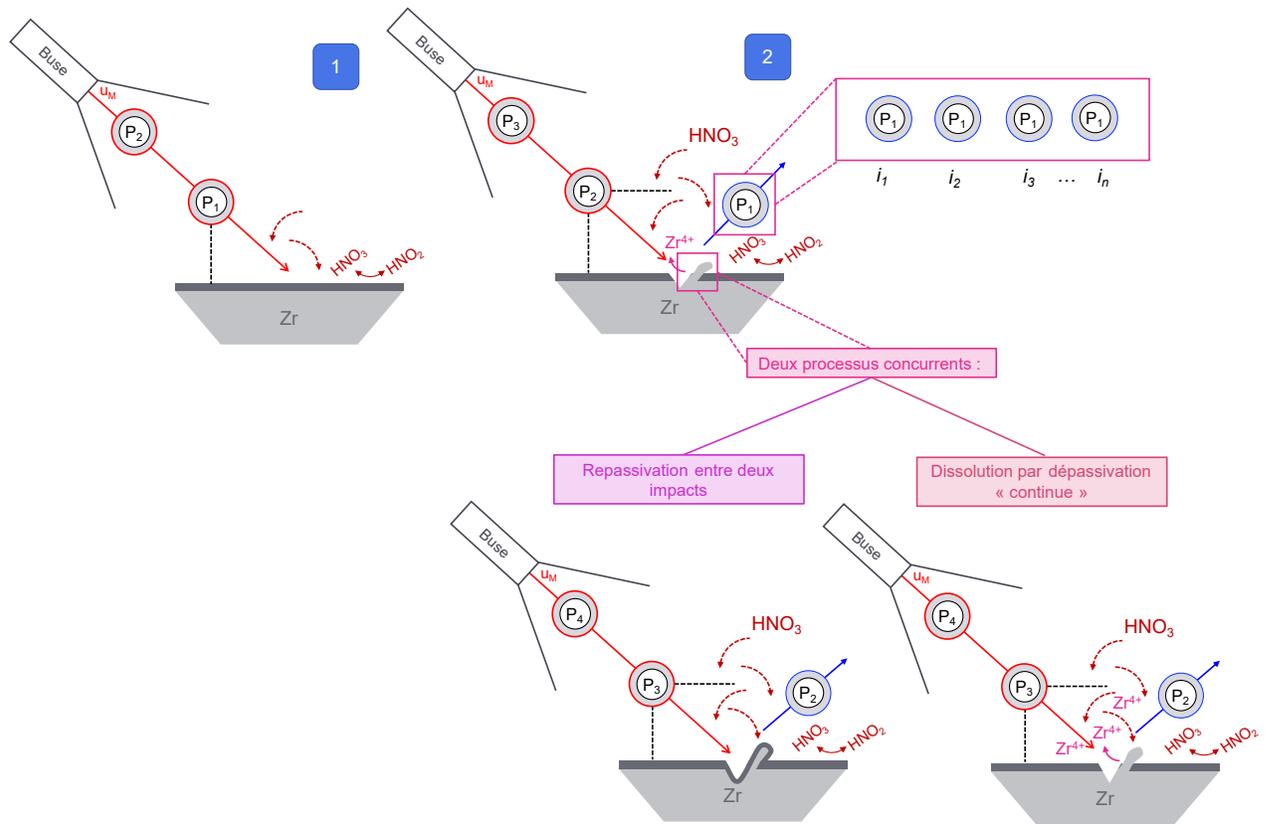
## 5.3 Dissolution/repassivation du Zr soumis à un endommagement localisé

### 5.3.1 Introduction

L'hypothèse sur la dépassivation du Zr par action des particules, conduisant à une dissolution localisée, a été évoquée dans la première partie de ce chapitre pour justifier la perte de masse accrue observée en comparant l'essai de référence à celui d'érosion pure. Afin de la valider, nous avons volontairement simplifié le système précédent (qui engendre de multiples impacts en différents endroits de la surface), en proposant des expérimentations qui étudient les conséquences d'une dépassivation unique et parfaitement localisée sur la surface (sous forme d'une rayure). Cette dépassivation a été réalisée sous contrôle potentiostatique dans le domaine passif du zirconium. Ce choix est justifié par le fait que, proche du potentiel de corrosion, la contribution cathodique n'est pas nulle. Pour pouvoir la négliger, il est préférable de polariser le matériau dans le domaine anodique, tout en choisissant des potentiels pas trop importants pour que le Zr garde un comportement passif.

Deux dispositifs ont été utilisés :

- La cellule à flux classiquement utilisée en AESEC, modifiée dans le but de pouvoir réaliser la rayure. Cette configuration permet de mesurer simultanément les courants d'oxydation et de dissolution du Zr. L'objectif est ainsi de pouvoir quantifier les parts respectives de la



**FIGURE 5.15.** Comportement du Zr lors de l'essai de référence. La bordure rouge entourant les particules avant essai représente leur énergie cinétique ; celle en bleu, l'énergie de rebond. En ①, le système avant le début des collisions ; en ②, la collision de particule  $P_1$  (dont la taille et la morphologie restent les mêmes après ce premier impact, et à la suite des autres pouvant se produire en cours d'essai) crée une première lèvre, dépassivant le substrat. L'évolution du comportement du substrat à compter de l'impact de la particule  $P_2$  dépendra de la fréquence de dépassivation provoquée par les chocs particulaires ultérieurs et du temps nécessaire à ce qu'il se repassive entre chaque impact dépassivant.

dissolution et de la formation de la couche d'oxyde dans le courant d'oxydation total mesuré suite à une rayure (section 5.3.2) ;

- Le dispositif précédent ne permettant pas de réaliser une rayure suffisamment instantanée, la cinétique d'oxydation a été plus précisément étudiée à l'aide du dispositif DIRAC (section 5.3.3).

Un protocole expérimental comparable a été utilisé sur les deux dispositifs. Avant les polarisations, une étape préliminaire de suivi de potentiel de corrosion a été conduite, d'une durée de 10 min, afin d'assurer une passivation préliminaire du matériau et de vérifier que le comportement typique du Zr en HNO<sub>3</sub> 4 mol·L<sup>-1</sup> est retrouvé, malgré les configurations d'essais différentes de celle utilisées en corrosion pure (cf. section 4.2.1). Ensuite, des chronoampérométries à 0,9, 1,2 et 1,5 V vs. ENH (pour les essais de dissolution) et à 0,9 et 1,1 V vs. ENH (pour les essais de repassivation) sans aucun endommagement de la surface ont été réalisées ; puis, les échantillons ont été endommagés (toujours sous polarisation) selon la méthodologie présentée dans la partie 3.4.

### 5.3.2 Dissolution/oxydation

Sur la Figure 5.16 sont présentées les images et les profils de surface de la zone endommagée des trois échantillons polarisés à 0,9, 1,2 et 1,5 V vs. ENH. La surface rayée en contact avec la solution,  $S_{\text{rayure}}$  [cm<sup>2</sup>], a été calculée en supposant une forme de rayure cylindrique (équation 5.3.1) :

$$S_{\text{rayure}} = \frac{L\ell\pi}{2} \quad (5.3.1)$$

où  $L$  est la longueur et  $\ell$  le diamètre du cylindre [cm]. Dans les trois cas, les défauts se ressemblent suffisamment (y compris en termes de surface) pour permettre une comparaison pertinente entre les résultats.

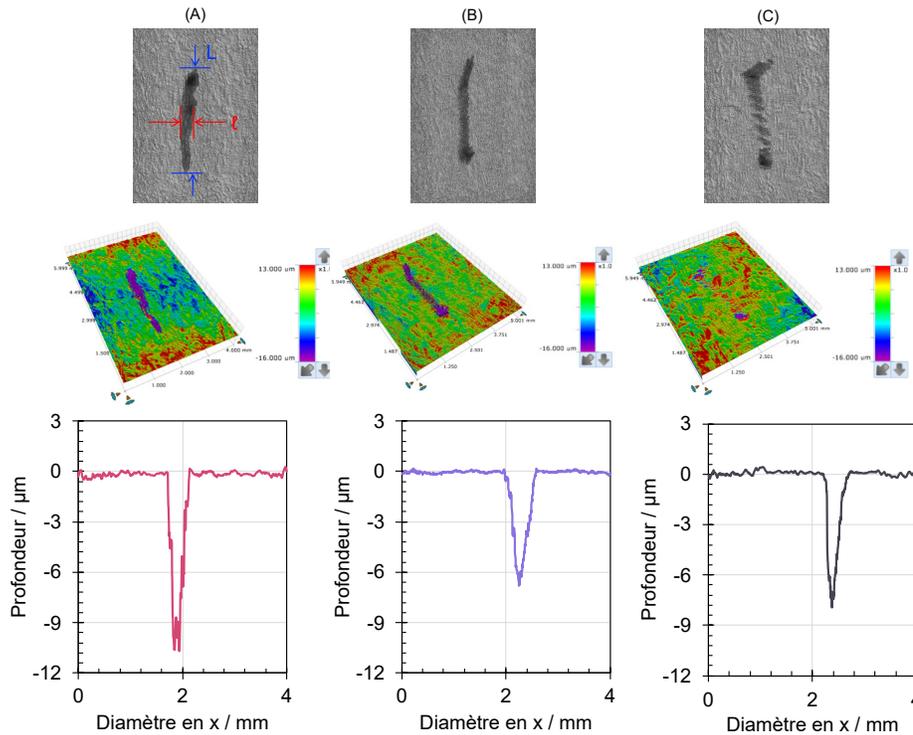
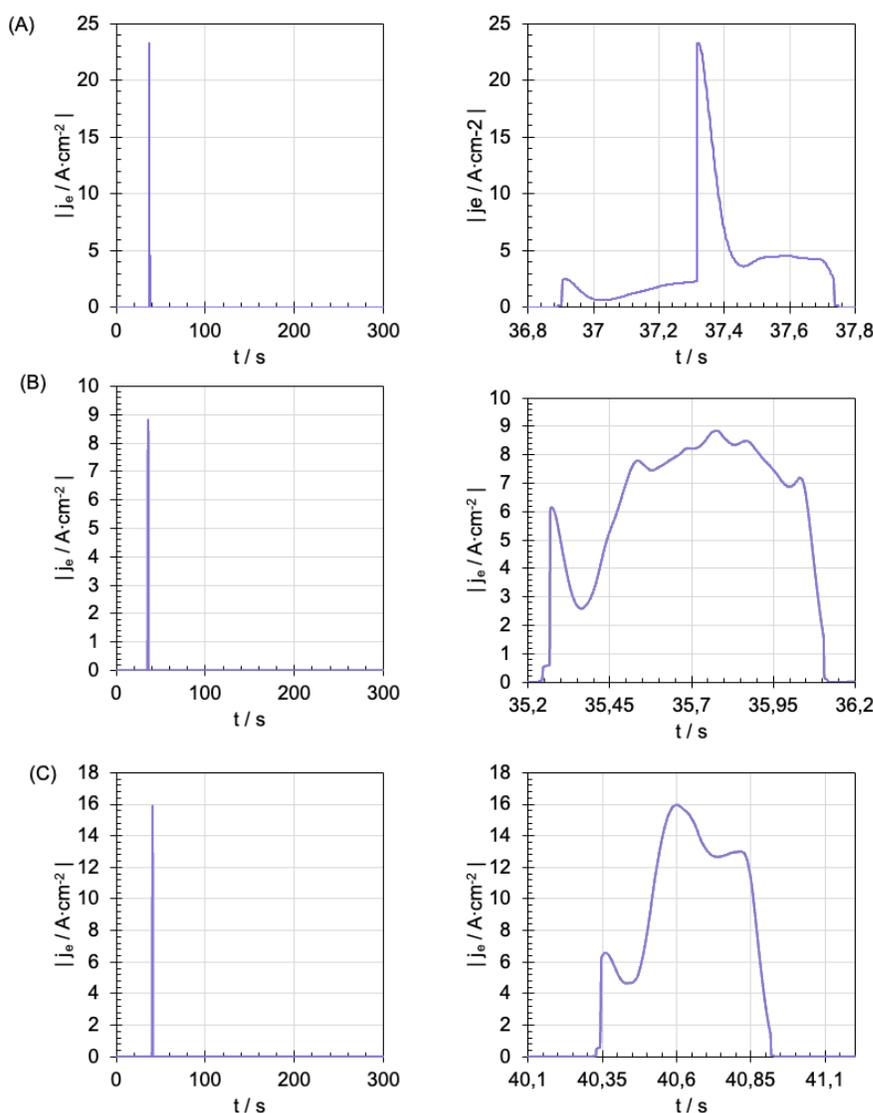


FIGURE 5.16. Aspect des rayures réalisées à (A) 0,9 ( $S_{\text{rayure}} = 0,020 \pm 0,004 \text{ cm}^2$ ), (B) 1,2 ( $0,028 \pm 0,006 \text{ cm}^2$ ) et (C) 1,5 V vs. ENH ( $0,032 \pm 0,011 \text{ cm}^2$ ).

La Figure 5.17 présente l'évolution des densités de courant d'oxydation,  $j_e$ , au cours des rayures pour les différents potentiels de polarisation. Pour chaque potentiel,  $j_e$  se présente sous la forme d'un pic de quelques  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ce pic est à associer à une brusque dépassivation du Zr sous l'effet de la rayure, suivie d'une rapide repassivation. La largeur du pic (de l'ordre de la seconde) correspond au temps de contact entre la broche rotative et l'échantillon. Ainsi, la réalisation de la rayure n'est pas suffisamment instantanée pour en extraire des informations concernant la cinétique de repassivation. Ce point sera repris et étudié à l'aide d'un dispositif plus adapté (DIRAC) dans la section suivante.

Les courbes de la Figure 5.18 présentent les densités de courant de dissolution du Zr associées à la rayure. On note la présence de pics où l'oxydation du zirconium est accompagnée d'une dissolution. Ces pics sont néanmoins beaucoup moins hauts (inférieurs à  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et beaucoup plus larges (quelques dizaines de secondes) que les pics d'oxydation de la Figure 5.17. La mesure ICP-AES étant déportée, cet élargissement des pics est associé à la distribution des temps de séjour entre la cellule et l'ICP-AES. Dans le cas de cette cellule modifiée, la fonction de transfert,  $h(t)$  (cf. section 3.2.1),



**FIGURE 5.17.** Densité de courant électrochimique,  $j_e$  [ $A \cdot cm^{-2}$ ], mesurée durant les essais de chronoampérométrie avec rayure en AESEC, en fonction du temps,  $t$  [s], à (A) 0,9, (B) 1,2 et (C) 1,5 V vs. ENH. La surface prise en compte pour le calcul de la densité de courant avant la rayure a été celle de l'échantillon exposée à la solution ( $1 \text{ cm}^2$ ); durant le transitoire de dissolution, celle de la rayure.

n'a pas été estimée. Il n'est donc pas possible ici de convoluer la densité de courant d'oxydation mesurée (pour comparaison à  $j_{Zr^{4+}}$ ), comme cela a pu être réalisé dans le chapitre 4 (cf. section 4.2.3). On note également sur les larges pics de la Figure 5.18 la superposition de pics beaucoup plus étroits. Vraisemblablement, ils résultent de la présence de fragments du Zr dans la solution, dus au contact avec l'outil de rayure. Ces fragments, s'ils sont transférés à l'ICP-AES, contribueraient au signal global du Zr et, ainsi, à la surestimation de la quantité du Zr dissous.

En intégrant les pics des Figures 5.17 et 5.18 par rapport au temps, il est possible d'estimer la charge électrique associée, respectivement, à l'oxydation et à la dissolution suite à la rayure. En comparant ces valeurs, on constate que les valeurs de  $Q_e$  (variant de 0,07 à  $0,2 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) sont

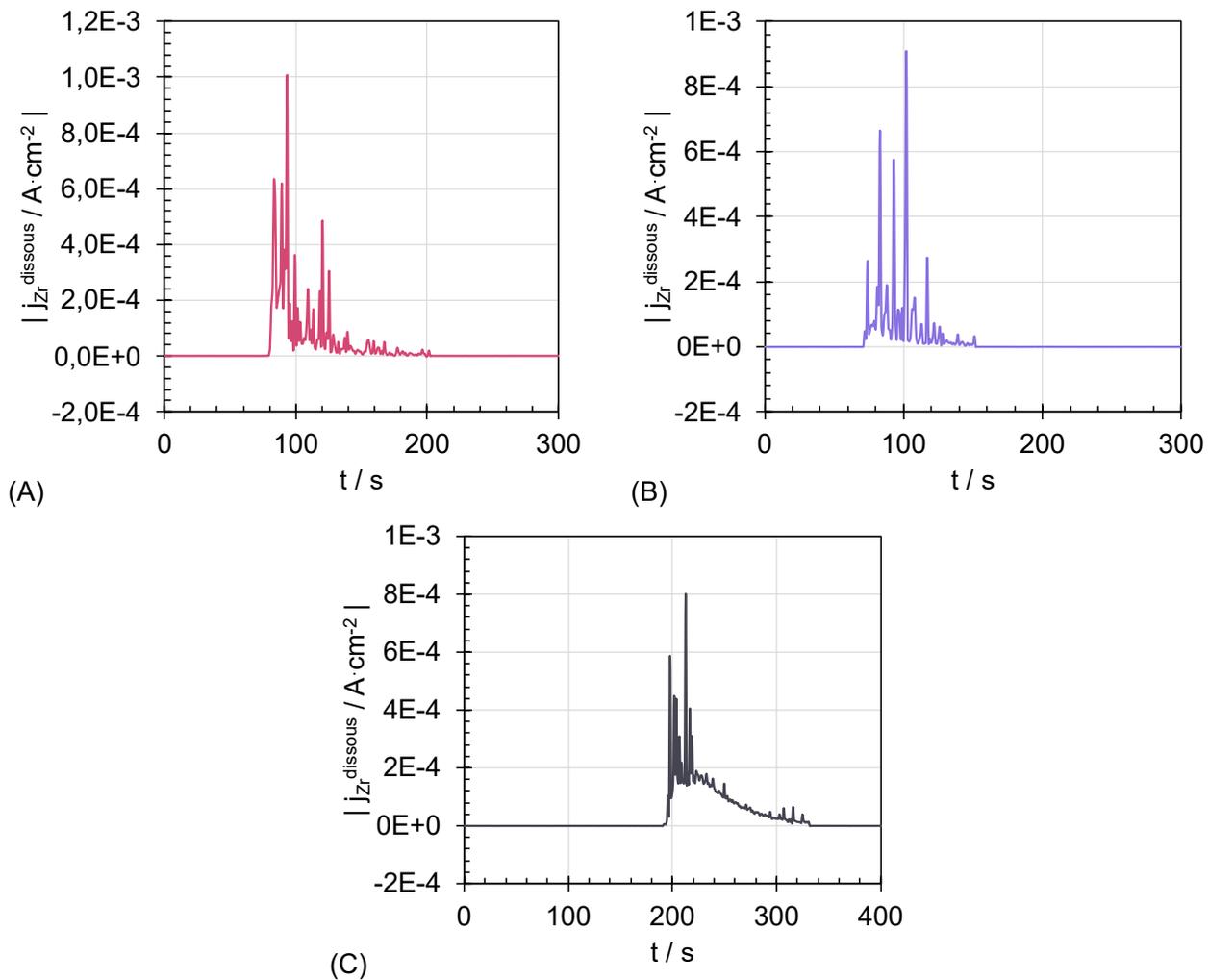
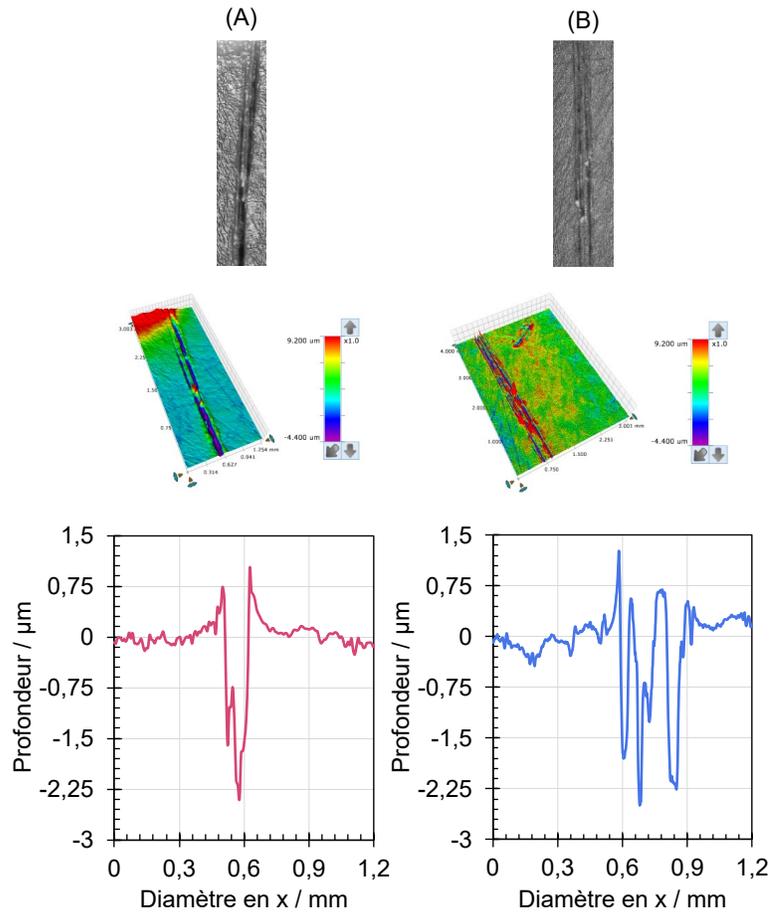


FIGURE 5.18. Densité de courant de dissolution,  $j_{Zr}^{4+}$  [ $A \cdot cm^{-2}$ ], en fonction du temps,  $t$  [s], à (A) 0,9, (B) 1,2 et (C) 1,5 V vs. ENH.

bien supérieures à celle de  $Q_{Zr}^{dissous}$  (0,005 à 0,009  $C \cdot cm^{-2}$ ). Ces résultats montrent que le courant d'oxydation, mesuré à la suite de la rayure, sert principalement à la régénération de la couche d'oxyde et, pour une plus faible partie, à former du zirconium dissous. On note que ce comportement semble sensiblement indépendant des potentiels choisis dans le domaine passif. On peut donc conclure qu'un endommagement mécanique de la surface peut occasionner une dépassivation transitoire du Zr, au cours de laquelle la dissolution a lieu, suivie d'une repassivation rapide. Les hypothèses émises dans les chapitres et parties précédents, selon lesquelles l'impact des particules sur le Zr engendre sa dépassivation et sa dissolution partielle, se trouvent ainsi confortées. Néanmoins, la méthode utilisée pour réaliser la rayure (broche rotative) n'a pas permis d'aboutir à un défaut suffisamment rapide (en raison de son aspect manuel) et maîtrisé (à cause du mouvement rotatif, capable de provoquer une dépassivation continue de la surface) grâce auquel une exploitation plus quantitative de la cinétique de repassivation pourrait être conduite. Cet aspect va être traité dans la section suivante à l'aide d'un dispositif plus adapté au contrôle du temps de dépassivation.

### 5.3.3 Cinétique de repassivation

La cinétique de repassivation du zirconium après rayure a été étudiée sous polarisation à 0,9 et 1,1 V vs. ENH à l'aide du dispositif DIRAC. L'aspect visuel des rayures, observées au profilomètre confocal interférométrique, est présenté sur la Figure 5.19. Même si leurs conditions de réalisation diffèrent de celles utilisées dans les essais de dissolution, on constate qu'elles présentent, globalement, la même apparence. Les surfaces sont plus petites car la hauteur de déplacement de l'échantillon était relativement réduite dans le réacteur. De plus, on remarque que certaines portions de la surface n'ont pas été parfaitement rayées. Ceci se justifie par la difficulté de glissement du poinçon sur la surface, une fois que l'air comprimé quittait le cylindre pneumatique.



**FIGURE 5.19.** Aspect de la surface des échantillons post-essais de repassivation à (A) 0,9 ( $S_{rayure} = 0,009 \pm 0,003 \text{ cm}^2$ ) et (B) 1,1 V vs. ENH ( $0,014 \pm 0,010 \text{ cm}^2$ ).

La Figure 5.20 regroupe les chronoampérogrammes du Zr polarisé à différentes valeurs de potentiel anodique, mesurés avant, pendant et après la rayure. Sur les deux courbes, on identifie quatre zones distinctes :

- Zone ① : du début de la chronoampérométrie jusqu'au moment où la rayure est réalisée,  $j$  est très faible et lentement décroissant, à cause à la croissance de la couche d'oxyde au potentiel choisi. Le comportement est similaire à celui étudié dans le chapitre 4 et modélisé à l'aide du HFM (cf. section 4.2.3) ;

- Zone ② : à l'instant où la rayure est réalisée, un pic de densité de courant relatif à la mise à nu (dépassivation) du substrat est observé ;
- Zone ③ : en fonction du potentiel appliqué, une chute plus ou moins rapide de la densité de courant est observée à la suite de la rayure. Comme discuté dans la section précédente, cette chute de  $j$  correspond à la repassivation du zirconium suite à la rayure. On note qu'à 1,1 V vs. ENH, la chute de  $j$  présente une allure particulière en raison de la présence d'une « bosse », attribuée à une rayure pas tout à fait instantanée. La présence de cet artefact rend difficile son exploitation quantitative. Pour cette raison, la suite de l'analyse se concentrera uniquement sur l'essai à 0,9 V vs. ENH ;
- Zone ④ : pour les temps longs, la densité de courant anodique mesurée redevient très faible et comparable à celle enregistrée avant l'endommagement de la surface.

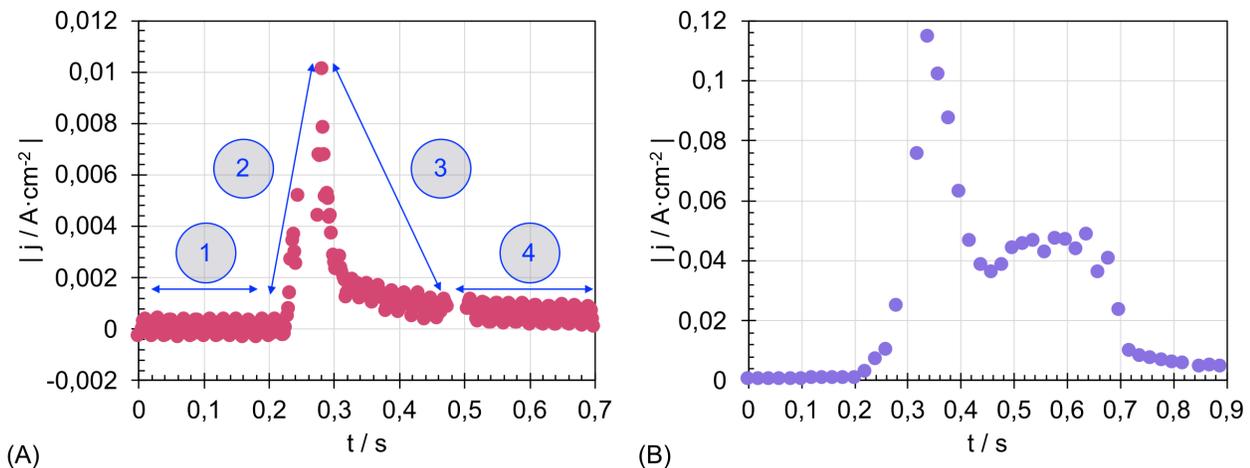


FIGURE 5.20. Densité de courant d'oxydation,  $j$  [ $A \cdot cm^{-2}$ ], en fonction du temps,  $t$  [s], à (A) 0,9 V et (B) 1,1 V vs. ENH.

Il a déjà été indiqué que la densité de courant obtenue sous polarisation est, théoriquement, la somme de la contribution de la dissolution du matériau et celle de la repassivation de la zone dépassivée. Les essais de la section précédente ont montré que la contribution de la dissolution au courant d'oxydation existe, mais reste minoritaire. Un schéma de principe illustrant le comportement à la suite de la rayure est proposé sur la Figure 5.21. Pour poursuivre l'exploitation quantitative de la cinétique de repassivation après rayure, nous ferons donc l'approximation que l'ensemble de la densité courant d'oxydation mesurée correspond à celle nécessaire à la formation/croissance de la couche d'oxyde.

L'évolution linéaire, en échelle log-log, observée sur la Figure 5.22 s'apparente à celle observée pour la croissance de la couche d'oxyde sur un échantillon du Zr (sans rayure) soumis à une polarisation anodique et modélisée à l'aide du HFM dans le chapitre 4. Pour une comparaison directe, la densité de courant mesurée au cours de la repassivation (étape ③ de la Figure 5.20) est superposée à celle enregistrée avant la rayure (correspondant à l'étape ① de la Figure 5.20) sur la Figure 5.22. On observe un comportement cohérent des deux cas considérés : celui à court terme en repassivation suite à la rayure paraît pouvoir être extrapolé à partir du comportement à plus long terme, décrit par la croissance de couche sans endommagement, et inversement. En d'autres termes, le HFM est capable de décrire le mécanisme à long terme de la croissance de couche, ainsi que celui au moment de la repassivation.

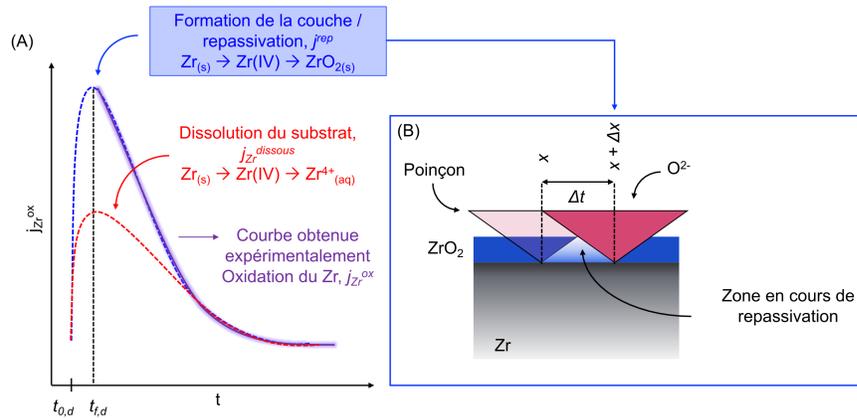


FIGURE 5.21. En (A), contributions de la densité de courant caractéristique de la repassivation de la zone dépassivée,  $j_{rep}$  (en bleu), et de la dissolution du substrat,  $j_{Zr}^{dissous}$  (en rouge) sur la courbe globale  $j_{Zr}^{Ox} = f(t)$  (en violet) enregistrée lors de la rayure du Zr préalablement passivé. En (B), repassivation immédiate du zirconium : schéma de la régénération de la couche passive en fonction du déplacement du poinçon d'une position  $x$  vers une position  $x + \Delta x$  sur la surface de l'échantillon.

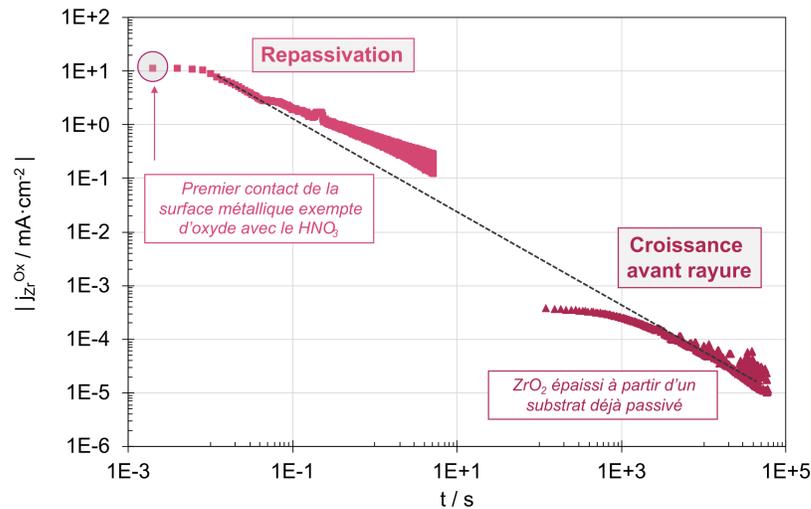


FIGURE 5.22. Densité de courant d'oxydation,  $j_{Zr}^{Ox}$  [ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ], en fonction du temps,  $t$  [s], avant rayure (la surface considérée est celle de l'ensemble l'échantillon) et après rayure (surface de la rayure) du zirconium : résultat de l'essai conduit à 0,9 V vs. ENH.

En négligeant la contribution minoritaire de la dissolution dans la densité de courant d'oxydation, on peut estimer l'épaisseur de couche d'oxyde formée à partir de  $j_{Zr}^{Ox}$ . La courbe de la Figure 5.23 présente l'évolution de l'épaisseur cumulée de zircone formée au cours de la repassivation. On constate une même tendance logarithmique, comme celle prévue par le HFM (cf. Figure 4.20). On remarque que le temps nécessaire pour former l'équivalent d'une couche atomique d'oxyde (d'épaisseur proche à 0,34 nm selon LOHRENGEL [56]) est de l'ordre de 200 ms. Ce temps constitue donc un ordre de grandeur (probablement majorant car la mesure ne permet de d'accéder aux informations sur les temps très courts) du temps nécessaire à former la première couche atomique

d'oxyde en surface.

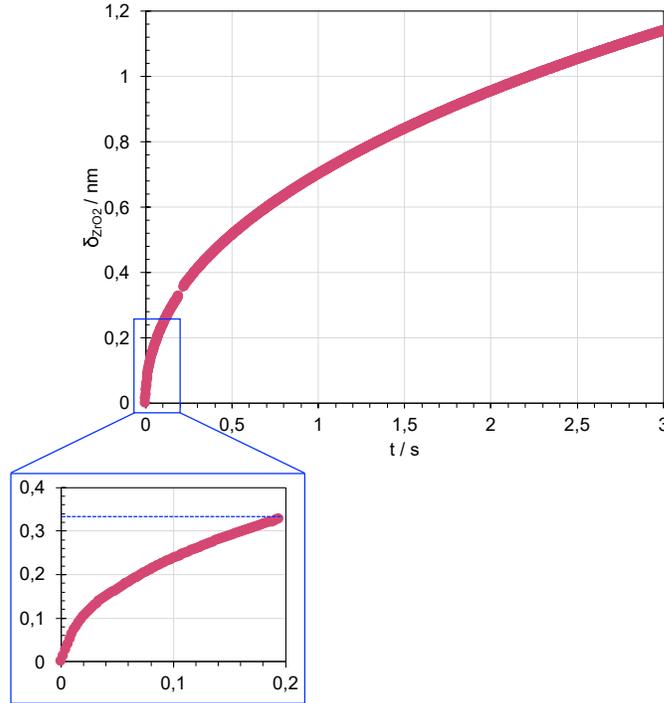


FIGURE 5.23. Épaisseur cumulée de zircone,  $\delta_{ZrO_2}$  [nm], en fonction du temps,  $t$  [s], à la suite de la rayure de l'échantillon polarisé à 0,9 V vs. ENH.

Reprenons maintenant les considérations faites dans la première partie de ce chapitre concernant la dépassivation du zirconium. Nous y avons évoqué qu'une dépassivation continue pourrait se produire à la condition que l'intervalle entre deux impacts se produisant à un même endroit,  $\Delta t_i$ , était inférieur au temps nécessaire à ce que la couche passive se reconstitue et empêche l'électrolyte de dissoudre localement le matériau.  $\Delta t_i$  [s] peut être calculé à partir de l'inverse du produit du flux de particules impactant l'échantillon par l'aire théorique d'impact d'une particule au niveau de la surface,  $A_{th,e}$  [m<sup>2</sup>] :

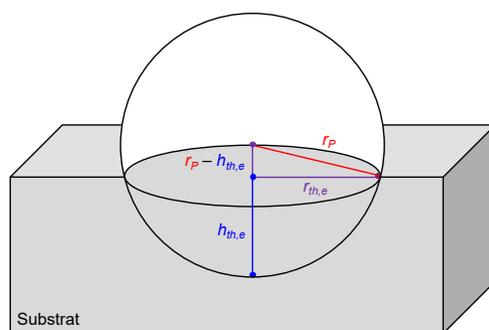
$$\Delta t_i = \frac{1}{J_P A_{th,e}} \quad (5.3.2)$$

Pour que  $A_{th,e}$  puisse être estimée, il est nécessaire de faire quelques considérations géométriques à partir d'un système-modèle, où l'on considère la pénétration d'une particule d'acier 316L dans un substrat métallique (Figure 5.24) :

Le rayon théorique d'une empreinte formée par l'impact d'une particule,  $r_{th,e}$ , peut être déterminé à partir de l'équation 5.3.3 :

$$r_{th,e} = \frac{1,28 r_P v_J^{0,5} \rho_P^{0,25}}{H_S^{0,25}} \quad (5.3.3)$$

avec  $r_{th,e}$  le rayon théorique de l'empreinte formée par un impact particulaire [m],  $r_P$  le rayon expérimental de la particule [m],  $v_J$  la vitesse du jet [m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>],  $\rho_P$  la masse volumique de la particule [kg.m<sup>-3</sup>] et  $H_S$  la dureté du substrat [Pa]. La calotte sphérique représentée sur la Figure 5.24 est supposée être une bonne approximation de la portion de la particule provoquant la dépassivation.



**FIGURE 5.24.** Schéma illustrant la pénétration d'une particule de rayon expérimental  $r_P$  dans un substrat quelconque.

Finalement, l'aire théorique de la surface de l'empreinte en contact avec la solution (c'est-à-dire, celle du disque de l'empreinte),  $A_{th,e}$ , peut être obtenue à partir de l'équation 5.3.4 :

$$A_{th,e} = 2\pi r_{th,e}^2 \quad (5.3.4)$$

La valeur moyenne de  $\Delta t_i$  (à  $v_J = 3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $C_P = 22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $d_P = 75 \text{ }\mu\text{m}$ ) est de 0,38 s. En reportant cette valeur sur la Figure 5.23, on constate que si l'impact d'une particule dépassive totalement le Zr (comme cela est fait dans le cas d'une rayure), la couche passive n'aura que partiellement le temps de se reformer, à hauteur d'environ 0,5 nm.

### 5.3.4 Bilan de la partie 5.3

Cette seconde partie avait pour objectif d'évaluer le comportement, d'un point de vue électrochimique, du zirconium suite à un endommagement mécanique (sous la forme d'une rayure) en le polarisant anodiquement de manière à pouvoir mesurer la densité de courant d'oxydation résultante de la dépassivation. Une première série d'essais a été réalisée à l'aide de la technique AESEC, dont la cellule a été adaptée pour autoriser la rayure de l'échantillon. Nous avons pu quantifier la proportion de la densité de courant d'oxydation servant à former la couche d'oxyde et celle menant à la dissolution. En réponse à la rayure, un pic d'oxydation correspondant à la dépassivation du matériau est observé, suivi d'une rapide repassivation spontanée. Cette oxydation sert très majoritairement à la régénération de la couche d'oxyde au niveau de la zone rayée ; néanmoins, la dissolution a pu être détectée dans toutes les conditions étudiées. Ceci montre que le Zr se dissout (bien que partiellement) en milieu nitrique suite à un endommagement de type rayure. Ce résultat est à rapprocher des résultats de corrosion-érosion (cf. section 5.2) qui montrent que l'érosion du zirconium par les particules engendre sa dissolution en milieu nitrique. On peut ainsi supposer qu'à l'instar de la rayure, l'impact des particules mène à une dépassivation (au moins partielle) du Zr.

Toutefois, la configuration d'essai retenue pour les mesures de dissolution n'a pas permis de quantifier la cinétique de repassivation. A cette fin, un dispositif plus adapté (DIRAC) a été exploité et les résultats obtenus à 0,9 V vs. ENH ont permis d'étudier plus finement ce processus. La réformation de la couche d'oxyde est très rapide : après environ 200 ms, l'équivalent d'une couche atomique d'oxyde est formée et l'épaisseur de cette dernière atteint environ 1 nm après 1 s. Les résultats montrent également que la couche régénérée après la rayure croît de manière similaire à une couche qui s'épaissit selon le mécanisme HFM. Il en découle donc que ce modèle de croissance de couche sous champs fort peut également décrire le comportement en repassivation immédiatement (tout au moins à partir de quelques dizaines de ms) après la rayure.

## 5.4 Bilan du chapitre 5

A l'aide de différents outils expérimentaux, nous avons étudié le comportement du zirconium en corrosion-érosion dans les conditions dites de référence, censées reproduire les conditions d'arrivée du jet enrichi en particules au niveau de la paroi du digesteur. Dans deux systèmes où les caractéristiques physiques (concentration, taille et forme des particules, vitesse d'écoulement, angle d'impact) sont similaires, le seul changement du pouvoir oxydant du milieu entraîne une augmentation importante du flux de zirconium perdu. Le mécanisme d'arrachement de matière demeure le même (labourage), ce qui est cohérent avec le fait que les caractéristiques morpho-chimiques des particules *post*-essais ont été pratiquement les mêmes entre les deux essais, en dépit du changement de la nature de la solution. L'accroissement de la masse perdue du Zr dans l'acide nitrique a été attribué à la synergie entre les processus de corrosion et d'érosion. Nous avons émis l'hypothèse qu'elle résulte, au moins en partie, de la dépassivation/dissolution du substrat sous les impacts des particules.

Cette hypothèse sur le rôle prééminent de la dépassivation du matériau par impact particulaire sur sa perte de masse nous a conduit à étudier le comportement du Zr à la suite d'une rayure sur deux dispositifs séparés, où l'effet de la mise à nu du substrat a pu être analysé à la fois sur sa dissolution (cellule AESEC modifiée) et la régénération de la couche d'oxyde (DIRAC). Par le biais de la technique AESEC, nous avons montré que l'enlèvement de la couche passive sur une portion de la surface du matériau engendre une dissolution transitoire, bien que celle-ci reste minoritaire devant la très importante densité de courant d'oxydation enregistrée au cours de la rayure. Ainsi, sous l'effet d'un seul endommagement, le processus de régénération du  $ZrO_2$  est non seulement prédominant mais aussi très rapide : au bout d'environ 200 ms, la première couche atomique de zircon se forme. De plus, il semblerait que le mécanisme à l'origine de cette prise d'épaisseur après les premiers instants de régénération de la couche soit le *High Field Model*, identique à celui utilisé pour la modélisation de la croissance de couche dans le chapitre 4.

La cinétique de repassivation étant caractérisée, nous avons comparé la valeur du temps de repassivation du zirconium à une estimation de l'intervalle de temps entre deux chocs particuliers consécutifs,  $\Delta t_i$ . Nous avons montré que ces deux variables sont, dans les conditions de travail adoptées ici, du même ordre de grandeur ( $t_{Rep} \approx 0,2$  et  $\Delta t_i \approx 0,38$  s). Dans le cas où  $t_{Rep} < \Delta t_i$ , le zirconium peut se repassiver avant qu'un nouvel impact le dépasse ; l'effet de sa dissolution par dépassivation ( $\Delta K_C$ ) sur sa perte de masse globale est amoindri et probablement l'érosion seule ( $K_{EO}$ ) aura un rôle majeur dans la perte de matière ; si, au contraire,  $t_{Rep} > \Delta t_i$ , la dissolution du matériau se produira de manière plus « continue » et contribuera à une perte de masse plus significative. Le rapport entre l'endommagement par effet synergique et additif est ainsi conditionné par la compétition entre ces deux variables et explique l'exacerbation de la perte de matière dans les conditions de référence de ce travail.

Désormais en possession de ces informations, nous nous intéresserons, dans le chapitre suivant, au cas où un changement de l'une des caractéristiques physiques d'intérêt du système (taille, vitesse et concentration des particules) se produirait. Les résultats obtenus seront comparés à l'essai de référence et serviront à alimenter les connaissances sur la performance globale du zirconium en corrosion-érosion dans des conditions représentatives du fonctionnement du digesteur.



## Chapitre 6

# Sensibilité du Zr au changement des paramètres expérimentaux

*Les jeux d'eaux à la Villa d'Este*

*Et mon aujourd'hui est si différent de chacun de mes hier, avec mes périodes ascendantes et mes chutes brutales, qu'il le semble parfois que j'ai vécu non pas une mais plusieurs existences absolument différentes les unes des autres. Car il m'arrive souvent, quand je dis sans y penser « ma vie », de me demander involontairement : « Quelle vie ? ».*  
(Stefan Zweig, *Le monde d'hier*, traduction de Dominique Tassel. Gallimard, 2013, p. 12.)

*Dans les deux chapitres précédents, le phénomène de corrosion-érosion (avec toutes les contributions associées) a été étudié dans une condition particulière dite « de référence » (une granulométrie et une concentration de poudre données, un fonctionnement hydrodynamique particulier), reproduisant les caractéristiques les plus proches de celles pouvant être rencontrées lors de la mise en fonctionnement du digesteur. Par rapport à cette condition de référence, l'objectif de ce chapitre est d'analyser l'influence que les paramètres expérimentaux (taille des particules, leur concentration dans la suspension et vitesse d'écoulement) peut avoir sur la perte de matière du zirconium en corrosion-érosion en milieu nitrique.*

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>158</b>
<b>6.2</b>	<b>Influence de la taille des particules, <math>d_P</math>, sur <math>K_{EC}</math></b>	<b>158</b>
<b>6.3</b>	<b>Influence de la vitesse du jet, <math>v_J</math>, sur <math>K_{EC}</math></b>	<b>168</b>
<b>6.4</b>	<b>Influence de concentration en particules, <math>C_P</math>, sur <math>K_{EC}</math></b>	<b>178</b>
<b>6.5</b>	<b>Bilan du chapitre 6</b>	<b>187</b>

---

## 6.1 Introduction

Les résultats présentés dans le chapitre 4 ont montré que la perte de matière du Zr par corrosion pure est extrêmement faible, pouvant être, dans les conditions de référence, négligée. L'érosion pure a provoqué une perte de volume du matériau qui croît avec le temps, mettant en lumière la sensibilité du zirconium à l'arrachement mécanique de matière, entraîné par les impacts des particules d'une suspension. La contribution mécanique, associée à l'action oxydante de l'acide nitrique, engendre une perte de masse encore plus importante, à cause du couplage entre dépassivation mécanique et dissolution, comme discuté dans le chapitre 5.

Dans ce chapitre, dont la structure est schématisée sur la Figure 6.1, nous étudierons le comportement du zirconium sous corrosion-érosion à chimie constante du milieu en faisant varier la taille, la vitesse et la concentration des particules.

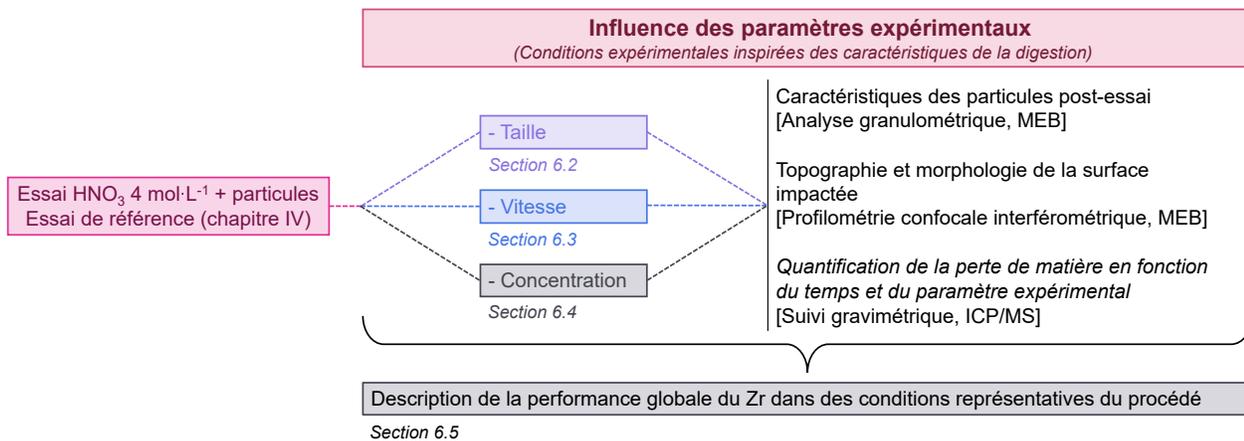


FIGURE 6.1. Architecture du chapitre 6.

L'objectif est de recenser une quantité importante d'informations sur le comportement de ce matériau (dans des conditions expérimentales suffisamment proches entre les essais), afin d'esquisser un schéma se rapprochant autant que possible des conditions industrielles de digestion et réalisables à l'échelle du laboratoire.

## 6.2 Influence de la taille des particules, $d_P$ , sur $K_{EC}$

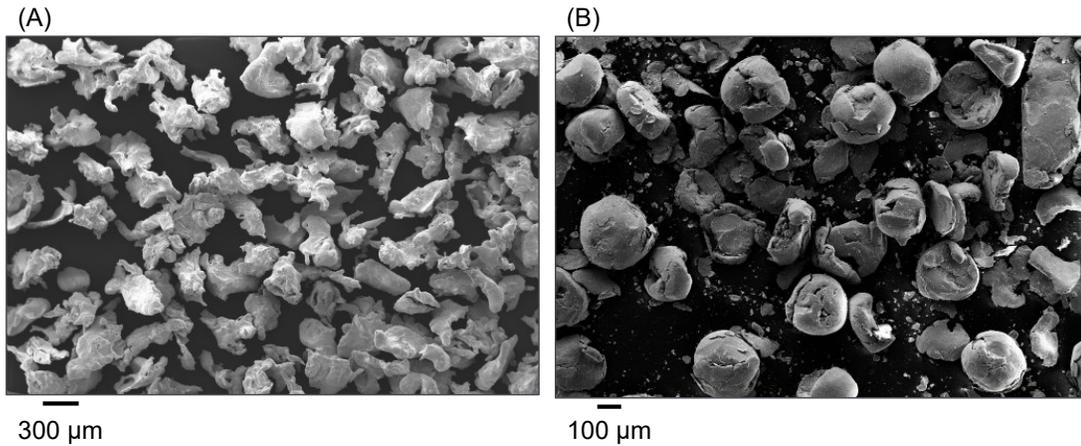
Pour étudier l'influence de la taille des particules sur la corrosion-érosion du zirconium, un essai a été réalisé dans des conditions similaires à l'essai de référence, mais avec une taille de particules plus importante. La Table 6.1 affiche les conditions expérimentales utilisées.

TABLE 6.1. Conditions expérimentales utilisées – essai « influence de la taille ».  $d_P^{ref}$  correspond à la taille des particules de l'essai dans référence (75  $\mu\text{m}$ ).

$C_P$ [ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$d_P$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_P/d_P^{ref}$	$v_J$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$q_V$ [ $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Rotation [ $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
22,3	366±91	4,9	3,4±0,5	0,11±0,002	269±5

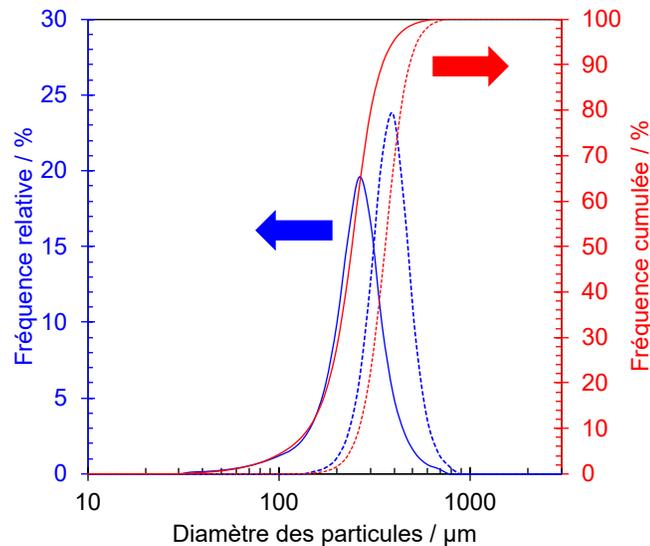
### 6.2.1 Caractérisation des particules *post*-essai

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage des particules de 366  $\mu\text{m}$  avant leur utilisation et après 4 h d'essai sont présentés sur la Figure 6.2. Avant essai, elles présentaient un aspect moins sphérique que les poudres initiales de 75  $\mu\text{m}$  et, au bout de 4 h d'essai de corrosion-érosion, elles sont devenues plus arrondies.



**FIGURE 6.2.** Images des poudres d'acier 316L 366  $\mu\text{m}$  (A) avant essai (25x) et (B) après 4 h de l'essai « influence de la taille » (50x) obtenues par MEB.

La sphéroïdisation des particules, démontrée par une augmentation de  $S_F$  d'environ 20% (Table 6.2), a été accompagnée d'une nette diminution de leur diamètre moyen ( $\approx 33\%$ , Figure 6.3). Cette réduction du diamètre moyen résulte probablement de la fragmentation partielle et/ou de l'érosion des particules, observée sur la Figure 6.2. Il est également possible que le changement de forme des particules entre le début et la fin de l'essai puisse influencer la mesure granulométrique.

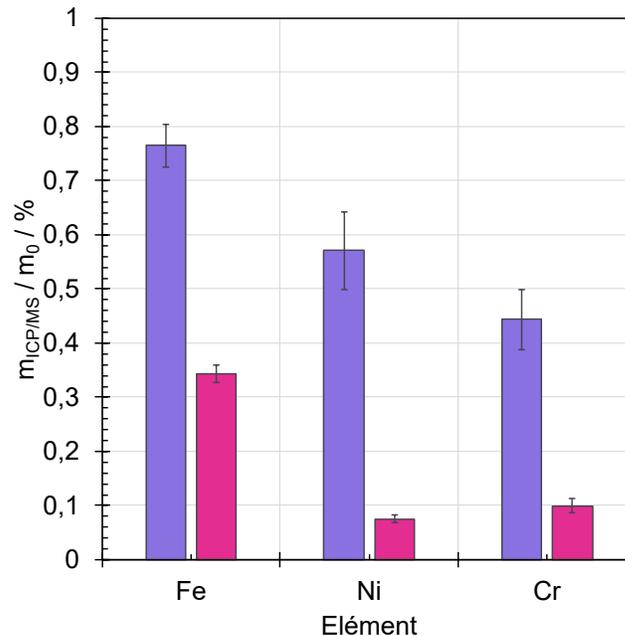


**FIGURE 6.3.** Courbe de distribution de volume [%] en fonction de la taille des particules [ $\mu\text{m}$ ]. Les traits continus représentent les résultats des poudres avant essai et ceux en pointillé les résultats de l'essai « influence de la taille » après 4 heures.

**TABLE 6.2.** Valeurs de diamètre moyen et de sphéricité,  $S_F$ , des poudres avant et après l'essai de corrosion-érosion à 366  $\mu\text{m}$ .

Période [h]	Diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	$S_F$ [/]
0	367 $\pm$ 91	0,76 $\pm$ 0,14
4	244 $\pm$ 88	0,91 $\pm$ 0,13

L'histogramme de la Figure 6.4 présente le rapport entre la quantité d'éléments majeurs en solution et leur quantité initiale dans les particules (avant essai). Comme dans le cas de l'essai de référence, la dissolution des particules durant l'essai est extrêmement faible ( $< 1\%$ ).



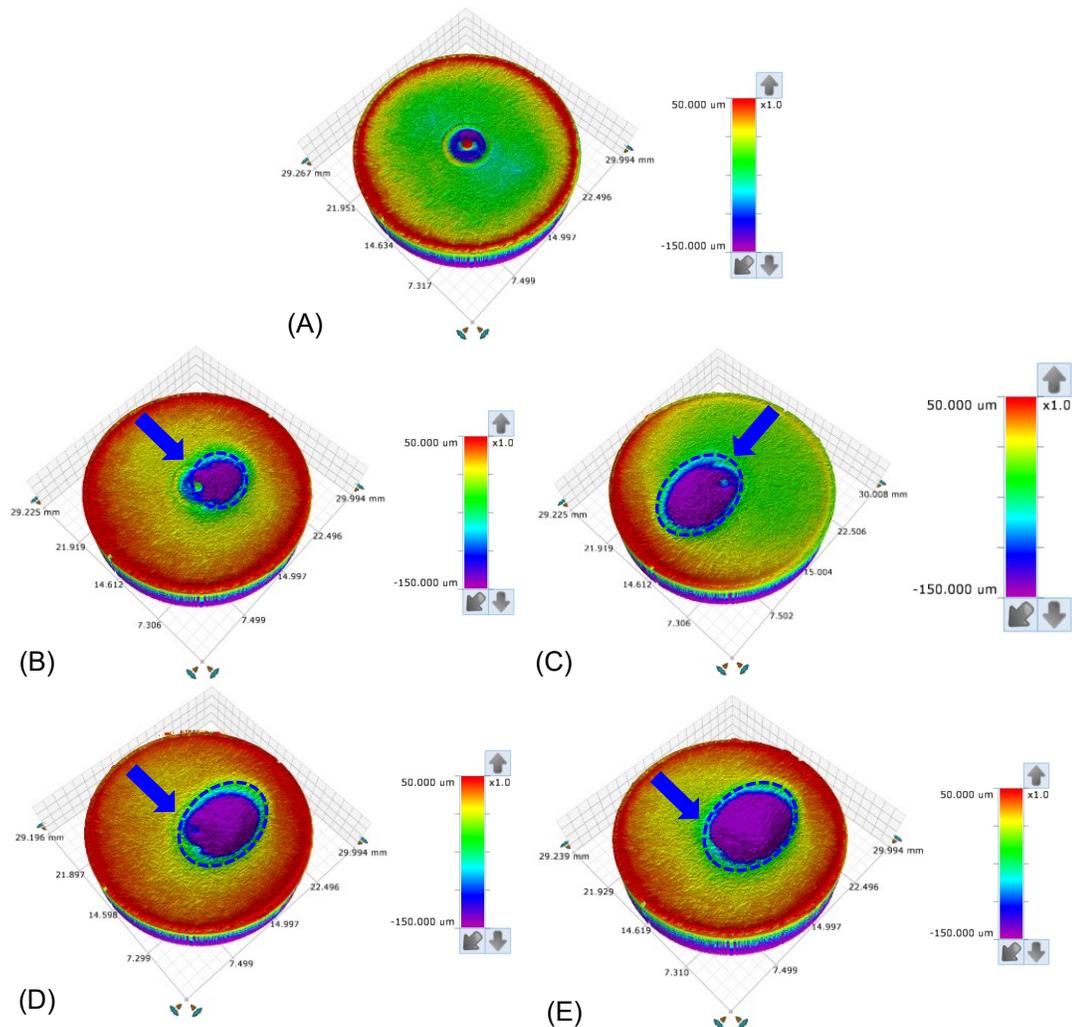
**FIGURE 6.4.** Rapport de la quantité d'éléments majeurs déterminée par ICP/MS,  $m_{ICP/MS}$  [g], et la quantité initiale (avant essai) dans les particules,  $m_0$  [g] : en rose, résultat issu de l'essai de référence ; en violet, de l'essai à 366  $\mu\text{m}$ .

Ces résultats nous permettent de conclure que, pour l'essai de l'influence de la taille, la masse totale de particules est sensiblement constante sur la durée de l'essai. On peut donc considérer que, sur ce critère, l'essai est réalisé dans des conditions physico-chimiques constantes. Cependant, on note une fragmentation partielle des particules et un changement de leur morphologie (arrondissement) qu'il faudra prendre en compte lors de l'analyse des résultats de corrosion-érosion dans les sections suivantes.

### 6.2.2 Topographie et morphologie de la surface impactée

L'aspect de la surface de l'échantillon avant et à la suite de chaque période de l'essai est présenté sur la Figure 6.5. Comme pour l'essai de référence, la surface de l'échantillon utilisé en présence de particules de 366  $\mu\text{m}$  a subi la formation d'une empreinte à géométrie ellipsoïdale, dont la surface augmente uniformément avec le temps. Il est intéressant d'observer que, par rapport à l'essai de référence, les surfaces de l'empreinte formées en présence de particules de 366  $\mu\text{m}$  sont

sensiblement similaires et présentent une même évolution temporelle. Ceci semble refléter le fait que, malgré l'ajout de poudres plus grosses dans le jet, la surface de l'empreinte dépend avant tout des caractéristiques du jet diphasique (diamètre, orientation par rapport à la surface de la cible) : tant qu'il n'est pas modifié par les conditions expérimentales, les dimensions de la surface demeurent proches.



**FIGURE 6.5.** Images de la topographie de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique à la suite des périodes de l'essai en présence de particules de  $366\ \mu\text{m}$  : (A) 0 h, (B) 1 h, (C) 2 h, (D) 3 h et (E) 4 h.

Les profondeurs, néanmoins, sont en moyenne 4 fois plus élevées, comme le montre la courbe (A) de la Figure 6.6. La combinaison entre la masse plus élevée et la morphologie moins sphérique des particules de  $366\ \mu\text{m}$  provoque des endommagements plus nuisibles dans le volume de l'échantillon que ceux des particules de  $75\ \mu\text{m}$ . Ce point sera rediscuté dans la section 6.2.3.

La morphologie de la surface touchée par le jet diphasique à l'issue de l'essai d'influence de la taille est affichée sur la Figure 6.7. Un faciès d'endommagement assez similaire, mais plus prononcé qu'en présence de particules de  $75\ \mu\text{m}$ , y est observé. La morphologie des débris adhérents à la surface ressemble aussi à celle des lèvres (zone encadrée sur la Figure 6.7 (B)), mais ils possèdent un aspect de bourrelets plus accentué que pour l'essai de référence (Figure 6.7 (C)). On identifie les mêmes

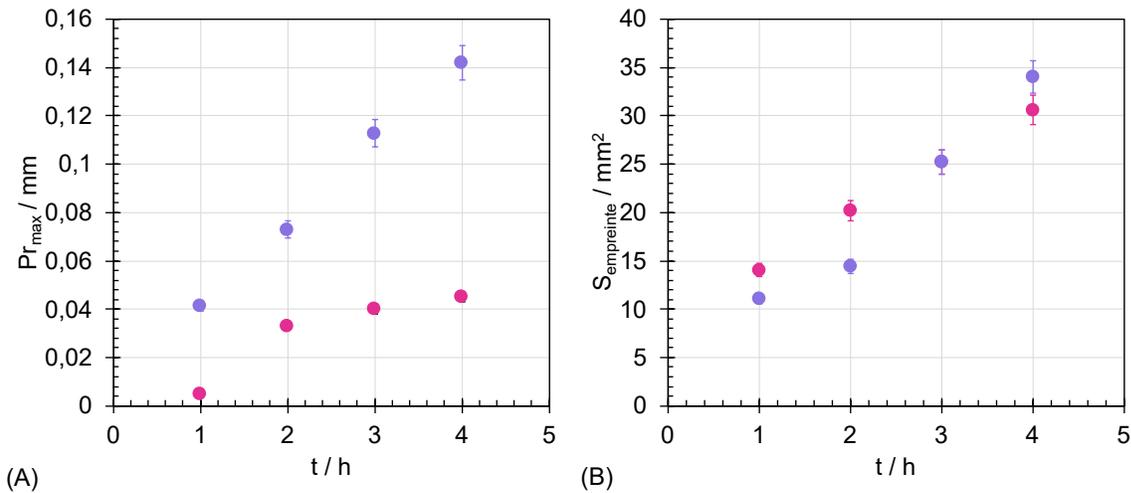


FIGURE 6.6. Comparaison entre la profondeur maximale,  $Pr_{max}$  [ $\mu m$ ], et la surface des empreintes,  $S_{empreinte}$  [ $mm^2$ ], déterminées sur les échantillons soumis aux essais en présence de poudres de 75  $\mu m$  (rose) et 366  $\mu m$  (violet), en fonction du temps,  $t$  [h].

éléments, mais de taille plus importante, que pour l'essai de référence (lèvres, cratères, débris aux formes et quantités variables). Nous pouvons donc conclure que le même mécanisme d'érosion est à l'origine de l'arrachement de matière en présence de particules plus grosses.

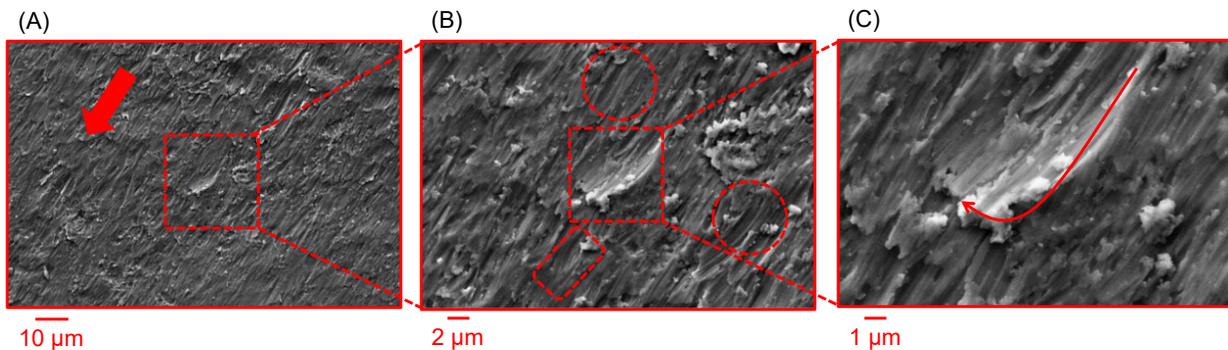


FIGURE 6.7. Cliché MEB de la surface de l'échantillon touchée par le jet lors de l'essai en présence de particules de 366  $\mu m$  après 4 h ((A) 1 000x, (B) 3 000x et (C) 7 000x). La flèche rouge indique le sens de la de projection du jet.

### 6.2.3 Quantification de la perte de matière en fonction du temps et de $d_p$

La courbe de la Figure 6.8 présente la perte de volume du zirconium en fonction du temps, déterminée par gravimétrie. En plus de l'évolution linéaire de  $V_{perdu}$ , on constate que la perte de matière subie par l'échantillon soumis à l'impact de particules de 366  $\mu m$  est plus importante que dans les conditions de l'essai de référence. De manière à percevoir plus clairement l'écart entre les deux essais, la Figure 6.9 compare les valeurs des pentes des courbes  $V_{perdu}$  vs  $t$  (c'est-à-dire, la vitesse de corrosion-érosion) : une différence d'un facteur 4 est observée - ce qui est en accord avec l'écart observé en termes de profondeur des empreintes de corrosion-érosion.

La perte de volume instantanée, répertoriée sur la courbe de la Figure 6.10, montre que, glo-

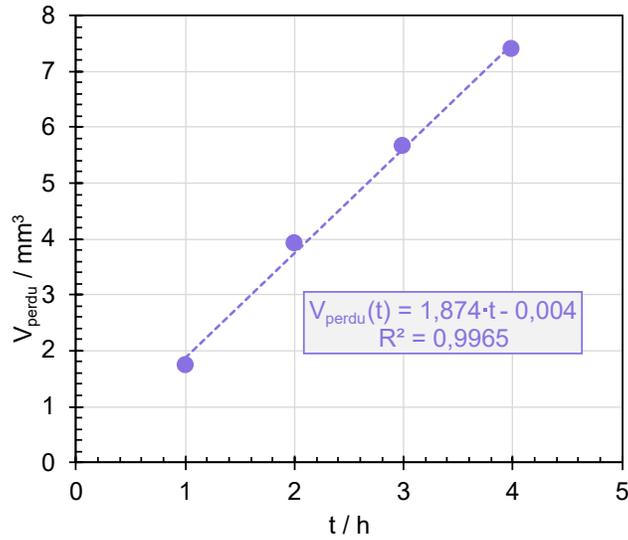


FIGURE 6.8. Volume perdu cumulé,  $V_{\text{perdu}} [\text{mm}^3]$ , déterminé par gravimétrie, en fonction du temps,  $t [\text{h}]$ , lors des périodes de l'essai en présence de poudres de  $366 \mu\text{m}$ .

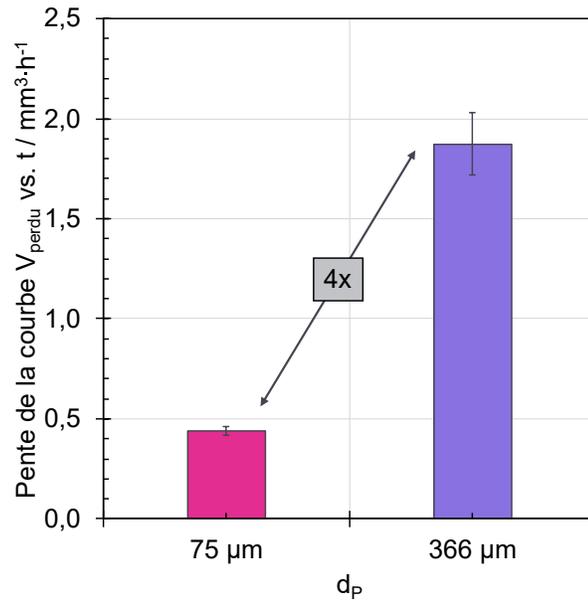


FIGURE 6.9. Comparaison entre les pentes des courbes  $V_{\text{perdu}} \text{ vs. } t [\text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$  des essais à  $75 \mu\text{m}$  et  $366 \mu\text{m}$ .

balement, l'évolution de  $V'_{\text{perdu}}$  avec le temps est proche de celle observée dans les conditions de référence : elle est constante dans le temps, ce qui indique que la corrosion-érosion est dans un régime stationnaire à l'échelle de l'essai. On peut donc en déduire que la fragmentation des particules (cf. section 6.2.1) n'influe pas de façon significative sur la cinétique de corrosion-érosion.

En rendant compte de la surface de la buse d'alimentation et de la durée des périodes, l'évolution du flux de matière perdue par corrosion-érosion, présenté Figure 6.11, montre que  $K_{EC}$  à  $366 \mu\text{m}$

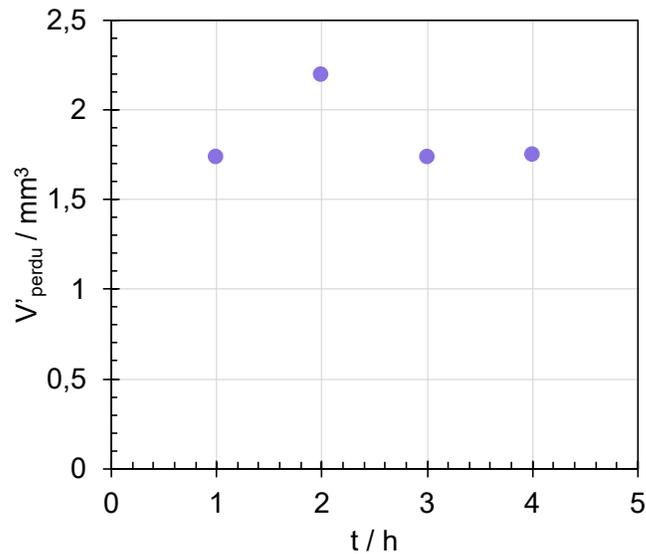


FIGURE 6.10. Volume perdu instantané,  $V'_{perdu} [\text{mm}^3]$ , en fonction du temps,  $t [h]$ , déterminé lors de l'essai à  $366 \mu\text{m}$ .

est, comme la pente de la courbe  $V_{perdu}$  vs.  $t$ , environ 4 fois supérieur à celui obtenu à  $75 \mu\text{m}$ ; sa valeur moyenne, déterminée à partir de la pente de la courbe  $V_{perdu}$  vs.  $t$  (cf. Figure 6.8), est de  $105,5 \pm 8,8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

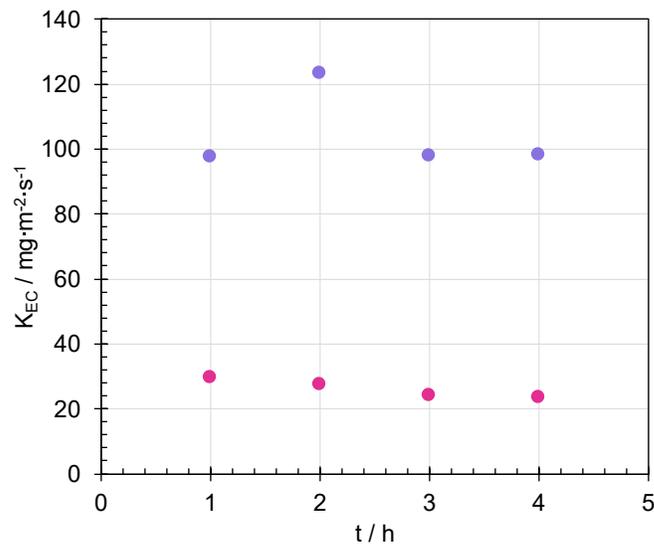
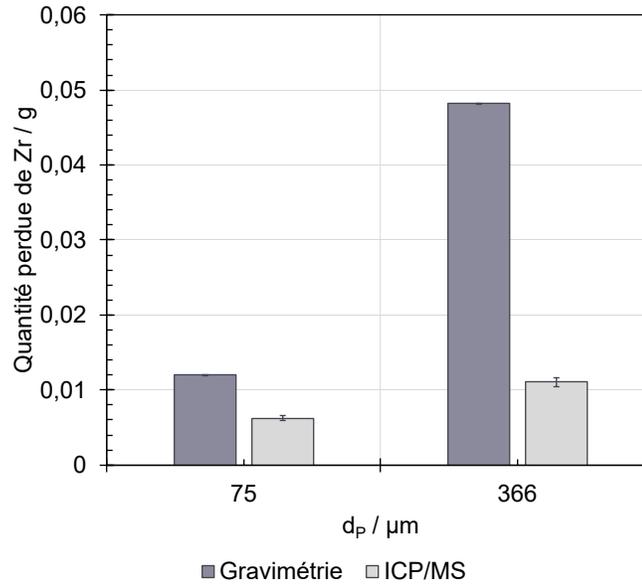


FIGURE 6.11. Flux de matière perdue par corrosion-érosion,  $K_{EC} [\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ , en fonction du temps,  $t [h]$ , de l'essai d'influence de la taille (en violet) et de référence (en rose).

La courbe de la Figure 6.12 présente la quantité totale du Zr dissous (déterminée par ICP/MS) et perdu (estimée par gravimétrie) pour les essais de référence et à  $366 \mu\text{m}$ . Ainsi comme pour l'essai de référence, la quantité du Zr déterminée par gravimétrie est supérieure à celle quantifiée par ICP/MS, à ceci près que, à  $366 \mu\text{m}$ , la différence entre ces deux techniques de quantification est plus importante qu'à  $75 \mu\text{m}$ . Aucune trace du Zr sous forme fragmentaire n'a cependant été détectée par

les analyses EDX (non présentées ici) réalisées sur les particules après essai. La différence entre ces résultats est très certainement liée à la perte de zirconium sous forme de fragments tellement petits (probablement de taille proche de celle des lèvres, c'est-à-dire inférieure au  $\mu\text{m}$ ) et peu nombreux (cela représente quelques mg à quelques dizaines de mg) par rapport aux poudres (plusieurs dizaines à centaines de g) qu'ils n'ont pas pu être identifiés sur l'échantillon.



**FIGURE 6.12.** Comparaison entre la quantité totale de zirconium,  $m_{\text{Zr}}$  [g], dissous (déterminée par ICP/MS) et perdu (déterminée par suivi gravimétrique) à l'issue des essais de référence (75  $\mu\text{m}$ ) et d'influence de la taille (366  $\mu\text{m}$ ).

Comme indiqué dans la Table 6.1, le diamètre moyen des poudres de 366  $\mu\text{m}$  (avant utilisation) est environ 5 fois plus grand que celui des particules de 75  $\mu\text{m}$ . Cette différence conduit à deux changements au niveau des conditions théoriques initiales d'impact : le flux de particules,  $J_P$ , qui dépend du nombre et du volume d'une particule, et le flux d'énergie cinétique d'impact,  $E_{k,i}$  (calculé comme indiqué dans l'équation 2.4.8), qui dépend de la masse de la particule. Les valeurs de  $J_P$  et de  $E_{k,i}$  des essais de référence et à 366  $\mu\text{m}$  sont affichées sur la Table 6.3.

**TABLE 6.3.** Valeurs, par période, du flux de particules impactant l'échantillon,  $J_P$  [ $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ], et d'énergie cinétique d'impact particulaire,  $E_{k,i}$  [J] : comparaison entre l'essai de référence et d'influence de la taille des particules.

Période [h]	$J_P$ [ $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ]		$E_{k,i}$ [J]	
	75 $\mu\text{m}$	366 $\mu\text{m}$	75 $\mu\text{m}$	366 $\mu\text{m}$
1	$4,1\cdot 10^{10}$	$3,8\cdot 10^8$	$9,0\cdot 10^{-9}$	$1,2\cdot 10^{-6}$
2	$4,7\cdot 10^{10}$	$3,6\cdot 10^8$	$1,2\cdot 10^{-8}$	$1,1\cdot 10^{-6}$
3	$4,7\cdot 10^{10}$	$3,6\cdot 10^8$	$1,2\cdot 10^{-8}$	$1,1\cdot 10^{-6}$
4	$4,7\cdot 10^{10}$	$3,8\cdot 10^8$	$1,2\cdot 10^{-8}$	$1,2\cdot 10^{-6}$
<b>Valeur moyenne</b>	$4,6\cdot 10^{10}$	$3,7\cdot 10^8$	$1,2\cdot 10^{-8}$	$1,1\cdot 10^{-6}$

Si l'on compare les valeurs moyennes de  $J_P$  et de  $E_{k,i}$ , on constate que le flux de particules impactant l'échantillon à 75  $\mu\text{m}$  est plus de 100 fois plus élevé qu'à 366  $\mu\text{m}$ , alors que l'énergie

cinétique d'impact par particule est plus de 100 fois plus faible. En multipliant les valeurs de  $E_{k,i}$  présentées dans la Table 6.3 par  $J_P$ , afin d'estimer l'énergie cinétique totale des particules impactant l'échantillon (ou la puissance surfacique d'impact,  $E_{k,i}^{tot}$  [ $W \cdot m^{-2}$ ]), nous obtenons les résultats affichés sur la Table 6.4. La valeur d'énergie cinétique des particules impactantes est supérieure pour l'essai de référence car, pour une masse donnée, un volume plus petit de particule conduit à l'augmentation de leur nombre dans le système. Ainsi, pour expliquer la différence, en termes de volume perdu de zirconium, entre les essais de référence et d'influence de la taille, il est nécessaire de se rapporter non pas au transfert d'énergie associé à toute la population de particules, mais à l'énergie cinétique d'impact unitaire.

**TABLE 6.4.** Puissance surfacique d'impact,  $E_{k,i}^{tot}$ , par période, à 75 et 366  $\mu m$ .

Période [h]	$E_{k,i}^{tot}$ [ $W \cdot m^{-2}$ ]	
	75 $\mu m$	366 $\mu m$
1	$3,7 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^2$
2	$5,7 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$
3	$5,7 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$
4	$5,7 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^2$
<b>Valeur moyenne</b>	$5,2 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^2$

La courbe de la Figure 6.13 présente la comparaison entre la masse de zirconium perdue par impact lors de l'essai à 366  $\mu m$  et à 75  $\mu m$ . On constate que  $m_{Zr}$  est environ 6 fois plus importante en présence des particules de 366  $\mu m$ . Chaque impact provoqué par une particule de 366  $\mu m$  transmet à la surface de la cible une quantité d'énergie bien plus importante que celle fournie par une particule de 75  $\mu m$ . Ainsi, si l'on considère la masse perdue par l'impact de chaque particule de la population utilisée, on retrouve l'effet de taille (5x plus importante) différenciant les résultats. En plus de la dépassivation que l'impact d'une particule de ce diamètre peut provoquer, facilitée par une géométrie plus tranchante, le transfert d'énergie qui peut donner origine à l'enlèvement d'une portion de matière est lui-aussi favorisé par ces caractéristiques physiques. Étant donné que des variations de taille et de forme se sont produites en cours d'essai, des fluctuations de la quantité d'énergie transférée ont pu avoir lieu et servent, dans cette première approche, à justifier les écarts entre les ordres de grandeur des variables quantifiées.

Les explications fournies jusqu'ici sont orientées exclusivement vers une approche mécanique-énergétique de l'interaction particule-substrat. Pour progresser davantage dans la compréhension de ces résultats, il est nécessaire de tenir compte de la dépassivation localisée du Zr. En première approximation, on peut s'attendre à ce que la surface d'impact à 366  $\mu m$  soit supérieure à celle à 75  $\mu m$ , entraînant la formation d'une surface dépassivée plus élevée. C'est ce qui a été montré dans le travail de QUESADA [21] sur la réponse en émission acoustique de l'acier 304L en milieu  $H_2SO_4$  1 mol·L<sup>-1</sup> sous l'impact unitaire d'une particule de SiC et d'une bille de verre de différentes tailles. Toutefois, dans les cas d'une expérience multi-impacts, où la taille et la forme des particules changent en même temps que s'opère le processus de dépassivation, il n'est pas possible de prédire avec exactitude la surface dépassivée provoquée par un seul impact.

Si l'on cherche uniquement à se représenter un ordre de grandeur de la surface de l'empreinte formée par un seul impact dans les conditions adoptées dans notre travail, on constate, grâce à l'utilisation du schéma géométrique illustré sur la Figure 5.24, que les valeurs de  $A_{th,e}$  sont de  $2,0 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup> pour une particule de 75  $\mu m$  et  $4,7 \cdot 10^{-8}$  m<sup>2</sup> pour les particules de 366  $\mu m$ . Cette différence considérable devrait soutenir l'idée d'une surface dépassivée plus importante en présence des particules plus grosses, à partir desquelles une quantité plus élevée de zirconium dissous passerait

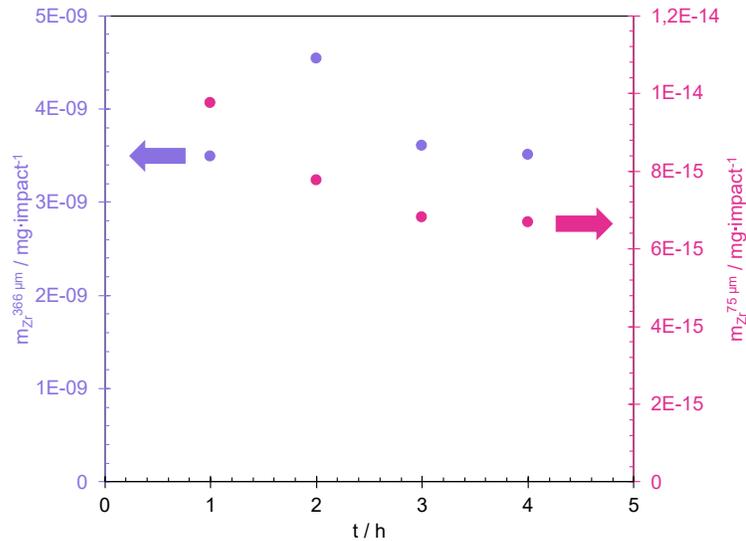


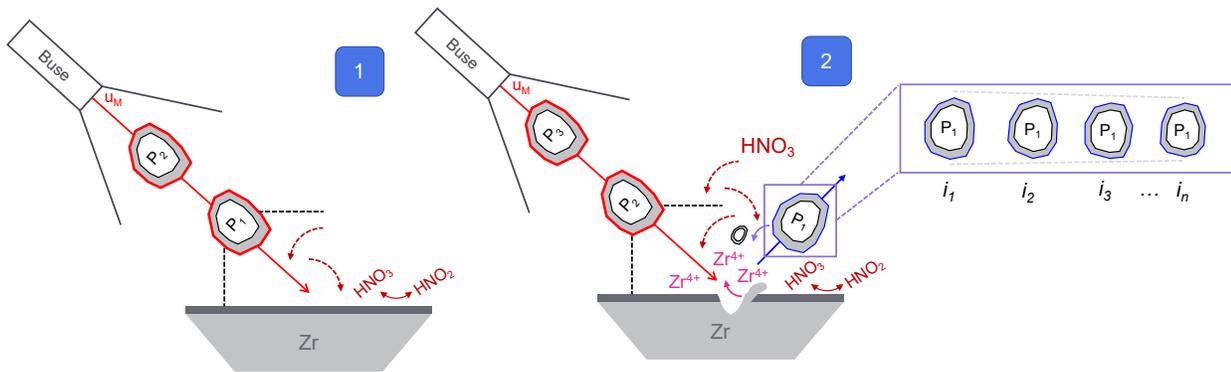
FIGURE 6.13. Perte de matière du Zr par impact,  $m_{Zr}$  [mg·impact<sup>-1</sup>] en fonction du temps d'essai,  $t$  [h], lors des essais à 366  $\mu m$  (en violet) et à 75  $\mu m$  (en rose).

en solution et donnerait origine à une perte de matière qui ne se justifie pas exclusivement par les contributions physiques explicitées plus haut dans cette section. Il est tout de même important de souligner que, grâce à cette approche mécanique, et si l'on considère que la hauteur théorique de la calotte correspond à la profondeur maximale de l'empreinte, la valeur théorique de la profondeur maximale (0,365 mm) est relativement proche de la valeur de  $Pr_{max}$  à 4 h d'essai, de l'ordre de  $0,142 \pm 0,007$  mm (cf. Figure 6.6).

#### 6.2.4 Conclusions sur l'influence de la taille des particules

Les résultats présentés dans cette première partie indiquent une augmentation importante de la perte de volume du matériau en présence de particules plus grosses (4x) et plus anguleuses (24%). L'évolution du comportement du Zr et des particules dans ces conditions est schématisée sur l'illustration présentée sur la Figure 6.14.

Le mécanisme gouvernant l'enlèvement de matière est, d'après les images de la surface endommagée obtenues par microscopie électronique à balayage, le même à celui provoqué par des particules de 75  $\mu m$ . Les particules de 366  $\mu m$  subissent un changement de taille (33%) et de forme (20%) plus important que les particules de l'essai de référence. La quantité d'éléments majeurs présente en solution *post*-essai est également plus élevée (mais cet écart reste modéré par rapport au changement de taille des particules). L'explication de cette différence réside dans une possible quantité de fragments solides et/ou une dissolution par action oxydante plus importante par rapport à l'essai de référence. La comparaison entre les rapports des cinétiques de perte de volume et des tailles des particules montre qu'ils sont assez proches (4 et 4,9, respectivement) et met en évidence que la perte de masse du zirconium, dans les conditions de travail utilisées, est relativement proportionnelle à la taille des particules. En se référant à la quantité de matière perdue par impact particulaire, on retrouve un effet « combiné » de la taille et de l'énergie cinétique d'impact, capable de justifier, bien que partiellement, l'écart de la valeur de  $m_{Zr}$  observée entre l'essai de référence et l'essai d'influence de la taille des particules.



**FIGURE 6.14.** Comportement du Zr et des particules de  $366\ \mu\text{m}$  au cours du temps, d'après les résultats de l'essai d'influence de la taille. En ①, le système avant le début des collisions ; en ②, après la première collision de la  $P_1$ , la profondeur de l'empreinte est plus importante que dans l'essai de référence, du fait de sa taille et sa forme plus nuisibles et d'une énergie cinétique d'impact supérieure, capable de provoquer un dommage mécanique plus sévère. Il en résulte également une quantité plus importante du Zr dissous. Un possible fragment de la  $P_1$  — plus anguleuse que la  $P_1$  de l'essai à  $75\ \mu\text{m}$  — est formé. Au cours du temps, la taille et la forme de cette particule changent, en devenant plus arrondie et plus petite, notamment par impact physique.

### 6.3 Influence de la vitesse du jet, $v_J$ , sur $K_{EC}$

Afin d'étudier l'influence de la vitesse du jet sur la corrosion-érosion du zirconium, un essai a été réalisé dans des conditions similaires à l'essai de référence, mais avec un débit plus important. La Table 6.5 présente un récapitulatif des conditions expérimentales utilisées lors de cet essai.

**TABLE 6.5.** Conditions expérimentales utilisées – essai influence de la vitesse du jet.  $v_J^{ref}$  correspond à la vitesse de l'essai dans référence ( $3,5\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

$C_P$ [ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$d_P$ [ $\mu\text{m}$ ]	$v_J$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$v_J/v_J^{ref}$	$q_V$ [ $\text{L}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Rotation [ $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
22,6	$75\pm 22$	$5,1\pm 0,7$	1,5	$0,16\pm 0,002$	$271\pm 3$

#### 6.3.1 Caractérisation des particules *post*-essai

Sont présentées sur la Figure 6.15 les clichés des particules *post*-essai obtenus par MEB. Ils montrent que les particules présentent, globalement, une morphologie analogue à celle des poudres avant essai : aspect arrondi, avec une distribution irrégulière de satellites.

Comme montré sur la courbe de la Figure 6.16 et par les valeurs de la Table 6.6, la taille des poudres, au même titre que le facteur de forme, est restée inchangée, par rapport à leurs caractéristiques initiales, après utilisation dans l'essai d'influence de la vitesse d'impact.

Ces deux résultats permettent de conclure que l'augmentation de la vitesse du fluide n'engendre pas de modifications physiques conséquentes des taille et forme de particules au cours du temps.

La courbe de la Figure 6.17 montre que, en se rapportant à la quantité initiale de Fe, Ni et Cr dans les particules, la quantité de ces mêmes éléments dans la solution *post*-essai à  $5,1\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  reste assez faible (inférieure à 1%). Animées d'une vitesse plus importante, les interactions avec les autres particules et les éléments du dispositif expérimental peuvent être plus dommageables, en

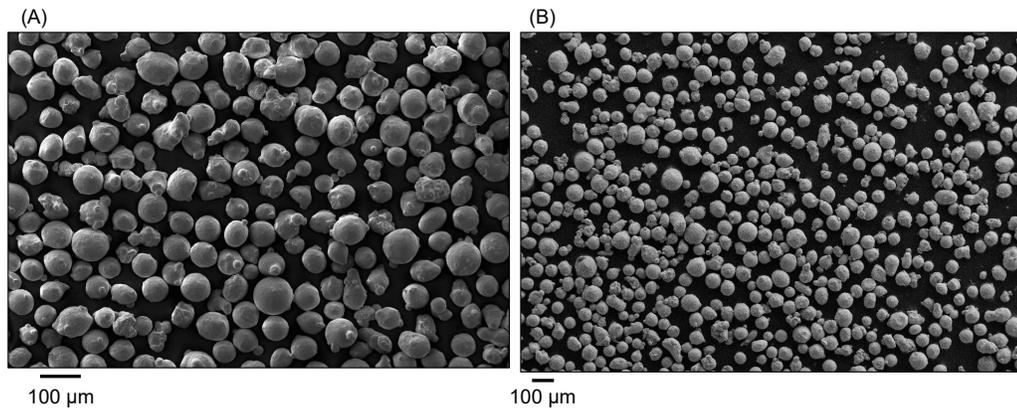


FIGURE 6.15. Images obtenues au microscope électronique à balayage des poudres d'acier 316L (A) avant essai (25x) et (B) après 4 h de l'essai à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (50x).

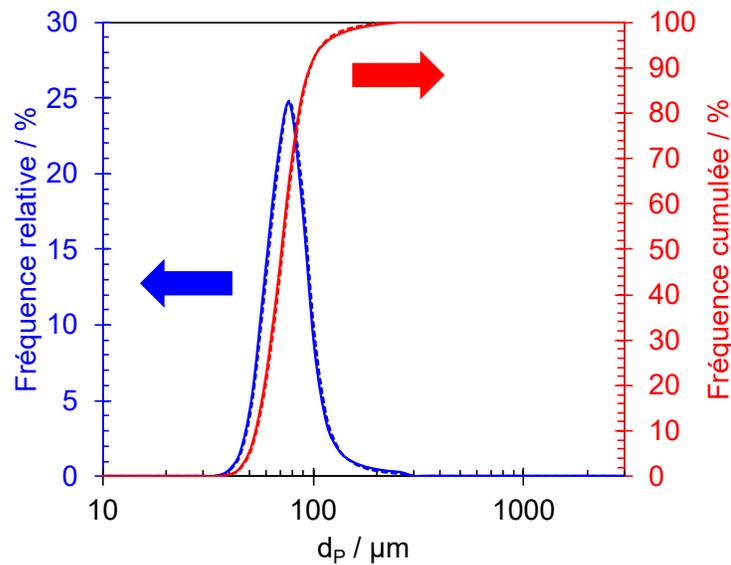


FIGURE 6.16. Courbe de distribution de volume [%] en fonction de la taille des particules,  $d_P$  [ $\mu\text{m}$ ]. Les traits continus représentent les résultats des poudres initiales et ceux en pointillé les résultats de l'essai à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  au bout de 4 h.

TABLE 6.6. Valeurs de diamètre moyen et de sphéricité,  $S_F$ , des poudres avant et après l'essai de corrosion-érosion à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Période [h]	Diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	$S_F$ [/]
0	$75 \pm 22$	$0,97 \pm 0,06$
4	$75 \pm 24$	$0,92 \pm 0,13$

terme d'intégrité physique des poudres, se caractérisant par une quantité de matière dissoute un peu plus élevée (vis-à-vis de la vitesse de référence). Cependant, les différences entre les résultats de l'essai de l'influence de la vitesse et à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  restent modérées, corroborant le fait que, de manière globale, le comportement en solution des particules, indépendamment de la vitesse d'impact, demeure assez proche de celui vérifié dans les conditions de référence.

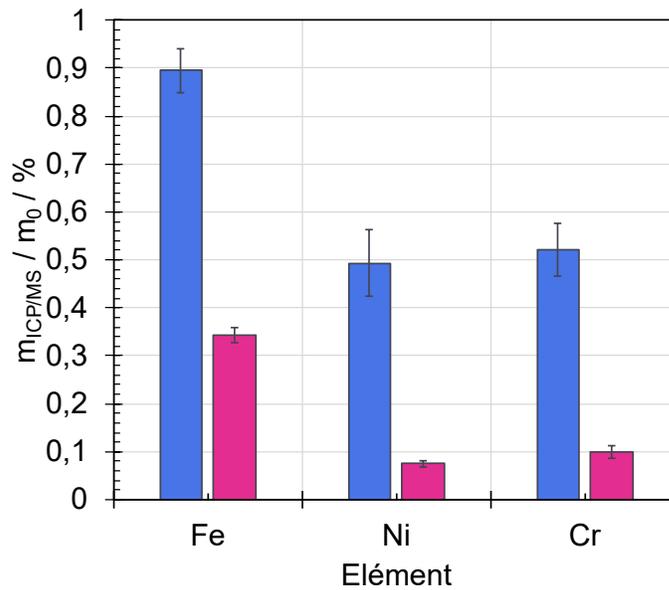


FIGURE 6.17. Proportion dissoute des principaux éléments d'alliage des poudres : en bleu, résultats de l'essai à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , en rose, de l'essai à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 6.3.2 Topographie et morphologie de la surface impactée

Sur la Figure 6.18 sont présentées les images de la topographie de la surface à l'issue des différentes périodes. On y observe la formation d'une empreinte ovale qui ne change pas de géométrie dans le temps, mais dont la surface n'est pas parfaitement uniforme au sein du matériau, présentant un aspect plus diffus que celui de l'essai de référence (cf. Figure 5.7).

Les courbes de la Figure 6.19 montrent l'évolution des profondeurs maximales et de la surface impactée pour les deux essais. Pour ces deux paramètres, on note un décalage des points (en translation verticale) entre les deux essais. Ce résultat est vraisemblablement dû à des biais de référence de surface sur les images (c'est-à-dire, le 0 en  $z$ ), qui est différente dans les deux cas. Ainsi,  $Pr_{\max}$  et  $S_{\text{empreinte}}$  seront analysés en termes de tendance plutôt qu'en valeur absolue. Concernant la surface de l'empreinte, elle évolue linéairement avec le temps, avec une pente pratiquement identique entre les deux essais (à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  :  $5,48 \pm 0,32 \text{ mm}^2\cdot\text{h}^{-1}$  ; à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  :  $4,5 \pm 1,5 \text{ mm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ), suggérant que la vitesse du jet ne modifie pas significativement l'évolution de la surface de l'empreinte. Quant à la profondeur maximale, on observe également une évolution linéaire (avec, néanmoins, un premier point légèrement hors tendance pour l'essai à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). La comparaison des pentes (à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  :  $0,006 \pm 0,0005 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$  ; à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  :  $0,015 \pm 0,0004 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ ) montre néanmoins une vitesse d'enlèvement de matière environ 2,5 fois plus rapide à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  qu'à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ce point sera repris et approfondi dans la section suivante.

L'aspect de la surface de l'échantillon après 4 h d'essai est présenté sur les clichés de la Figure 6.20. Il est assez similaire à celui de l'essai de référence (aspect rugueux) ; cependant, on observe une quantité moins importante de lèvres et cratères qu'à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La présence de quelques défauts ressemblant à une entaille est relevée (encadré en rouge sur Figure 6.20 (C)). On note aussi quelques fentes de dimensions variables (encadrées sur la Figure 6.20 (C)), retrouvées sur d'autres endroits de la surface. Cette morphologie – en grande partie aplatie – suggère un endommagement se rapprochant davantage de l'entassement que de l'enlèvement de matière, remarqué lors de l'essai de référence.

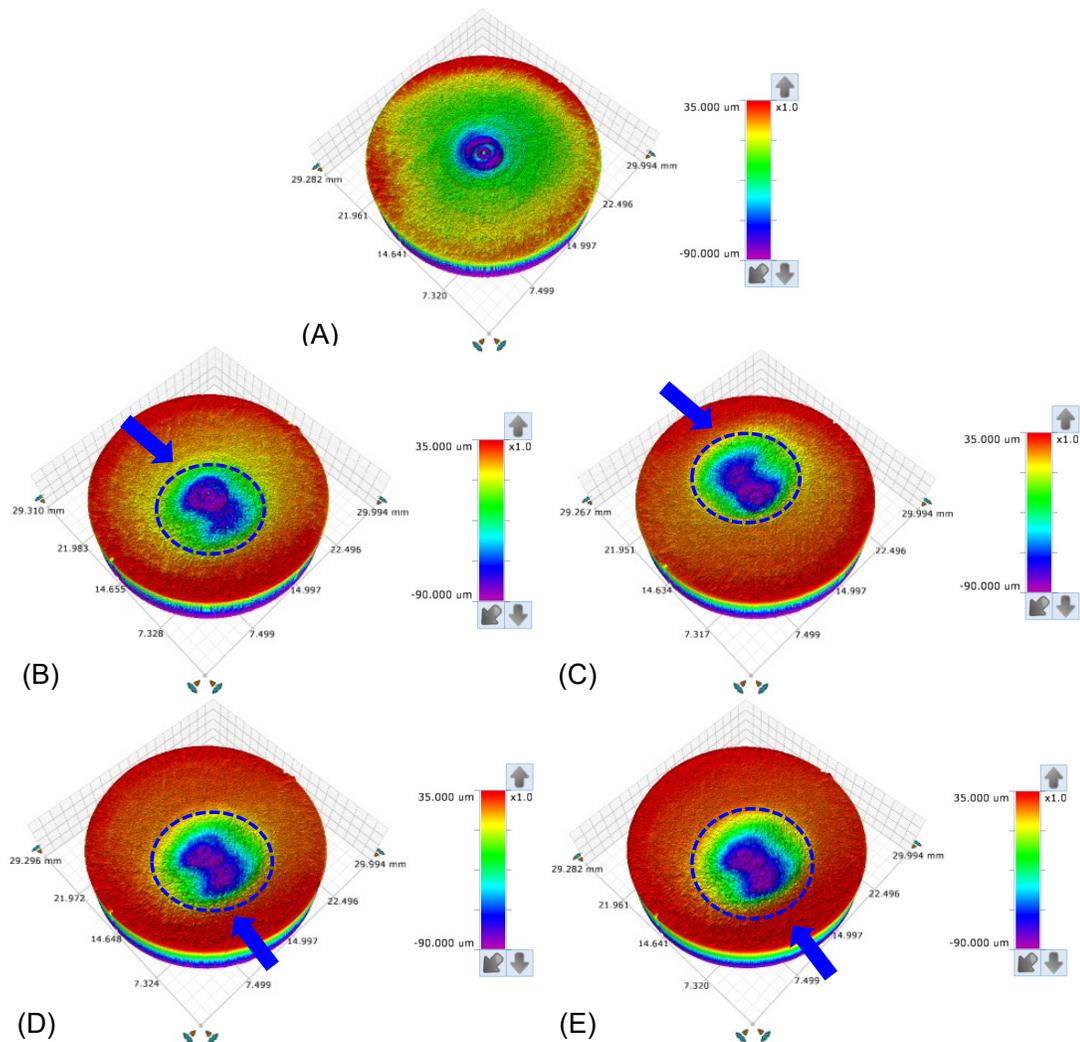


FIGURE 6.18. Images de la topographie de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique. (A) 0 h; (B) 1 h; (C) 2 h; (D) 3 h; (E) 4 h.

D'après le travail de BURSTEIN & SASAKI [180] sur la corrosion-érosion de l'acier 304 en présence de  $\text{NaCl}$   $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  + 13% de particules de  $\text{SiO}_2$  ( $400\text{-}650 \text{ }\mu\text{m}$ ) à  $3,5\text{-}4,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , les particules qui impactent l'échantillon à un angle oblique peuvent aussi bien provoquer des endommagements qui s'étendent sur la surface (similaires à des rayures) que des pénétrations (comme le défaut présenté sur la Figure 6.20 (C)), occasionnant l'apparition de dommages avec l'aspect d'une cicatrice allongée dans la direction du mouvement de la particule ou des défauts caractéristiques d'un mécanisme de coupe type I (cf. section 4.3.1). L'origine exacte de la différence que l'on peut observer en termes de morphologie reste spéculative, mais devrait être fortement influencée par l'état des particules peu avant l'attaque, tels que l'angle d'impact et/ou l'interaction avec les particules voisines au niveau de la surface de la cible.

### 6.3.3 Quantification de la perte de matière en fonction du temps et de $v_J$

La courbe de la Figure 6.21 affiche l'évolution du volume perdu du zirconium en fonction du temps. Comme lors des essais de corrosion-érosion présentés jusqu'ici, à une plus grande vitesse,

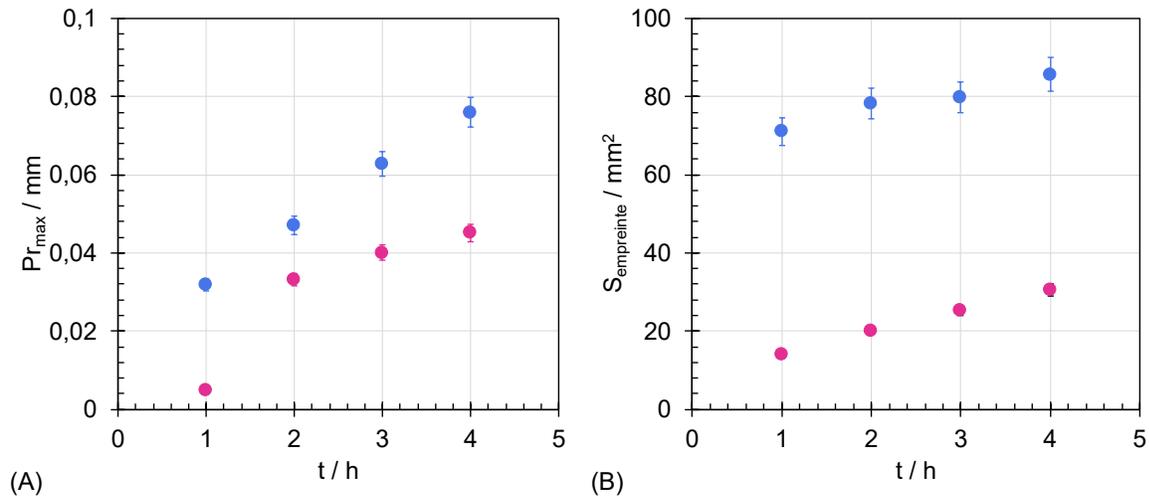


FIGURE 6.19. Comparaison entre la profondeur maximale,  $Pr_{max}$  [ $\mu\text{m}$ ], et la surface des empreintes,  $S_{empreinte}$  [ $\text{mm}^2$ ], déterminées sur les échantillons soumis aux essais réalisés à 3,5 (rose) et 5,1  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (bleu), en fonction du temps,  $t$  [h].

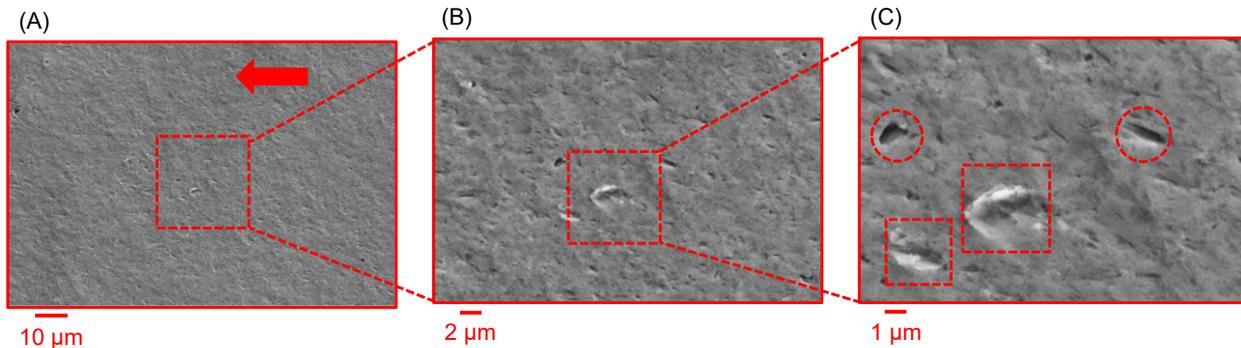


FIGURE 6.20. Clichés MEB de la surface de l'échantillon touchée par le jet lors de l'essai à 5,1  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  après 4 h à (A) 1 000x, (B) 3 000x et (C) 7 000x.

$V_{perdu}$  suit une tendance linéaire.

La comparaison entre les pentes des courbes de  $V_{perdu}$  vs.  $t$  obtenues par suivi gravimétrique des essais de référence et d'influence de la vitesse montre que la cinétique de perte de volume à 5,1  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  est approximativement 4 fois supérieure à celle à 3,5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure 6.22).

La perte de volume instantanée est reportée en fonction du temps sur la Figure 6.23. Une allure proche de celle de  $V'_{perdu}$  vs.  $t$  de l'essai de référence (cf. Figure 5.12) est observée, avec une petite diminution du volume perdu instantané avec le temps d'exposition. Aux troisième et quatrième périodes, les valeurs de  $V'_{perdu}$  sont pratiquement identiques :  $1,62 \pm 0,000745$  et  $1,602 \pm 0,00223$   $\text{mm}^3$ , respectivement. Comme à 3,5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , ce résultat est indicateur du commencement d'une réponse stationnaire du matériau face aux conditions environnantes.

Le flux de matière perdu en fonction du temps présente la même tendance ainsi que le même écart moyen entre les valeurs obtenues à 5,1 et 3,5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure 6.24). La valeur moyenne de  $K_{EC}$  à plus grande vitesse est de  $96,2 \pm 6,6$   $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Sur la Figure 6.25 est présenté la comparaison entre la masse totale du Zr dissous (déterminée par ICP/MS) et perdu (estimée par gravimétrie) pour l'essai de référence et d'influence de la vitesse

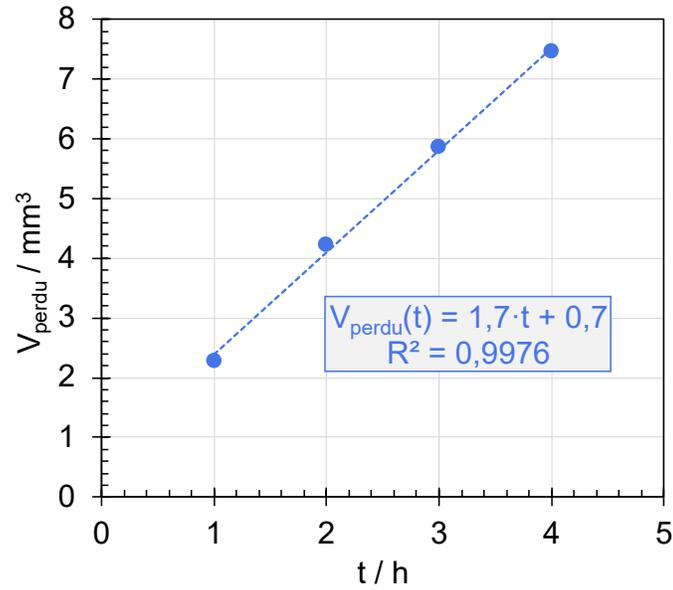


FIGURE 6.21. Volume perdu,  $V_{\text{perdu}} [\text{mm}^3]$ , déterminé par gravimétrie, en fonction du temps,  $t [\text{h}]$ , lors de l'essai à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

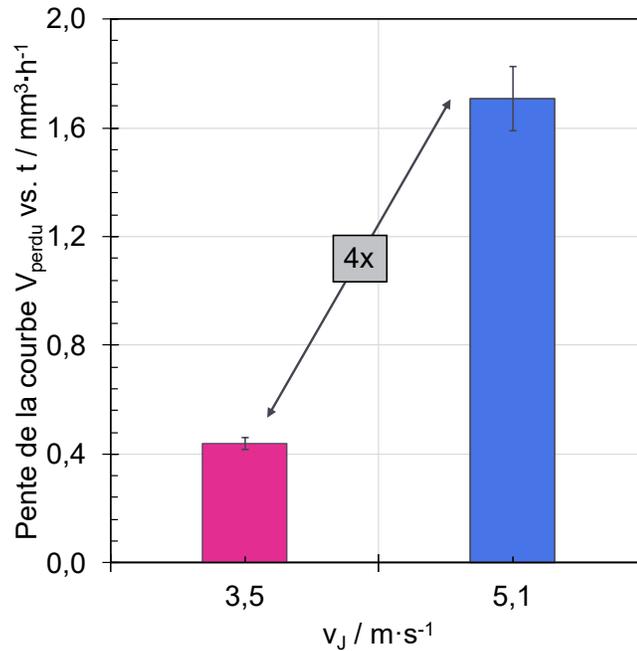


FIGURE 6.22. Comparaison entre les pentes des courbes  $V_{\text{perdu}} \text{ vs. } t$ , déterminées par gravimétrie, lors des essais à  $3,5$  (en rose) et  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (en bleu).

des particules. Cette dernière est supérieure à la masse du Zr dissous d'un facteur 2 pour les deux essais. L'augmentation de la vitesse d'un facteur 1,5 accroît la perte de masse totale, mais également la masse dissoute, et ce dans les mêmes proportions (facteur 4).

En normalisant la perte de masse par rapport au nombre d'impacts (Figure 6.26, on constate

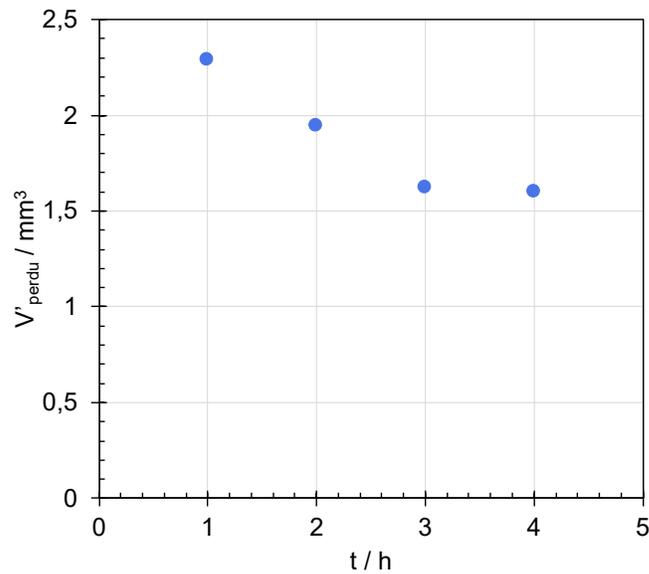


FIGURE 6.23. Volume perdu instantané,  $V'_{perdu}$  [ $\text{mm}^3$ ], en fonction du temps,  $t$ , déterminé lors de l'essai à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

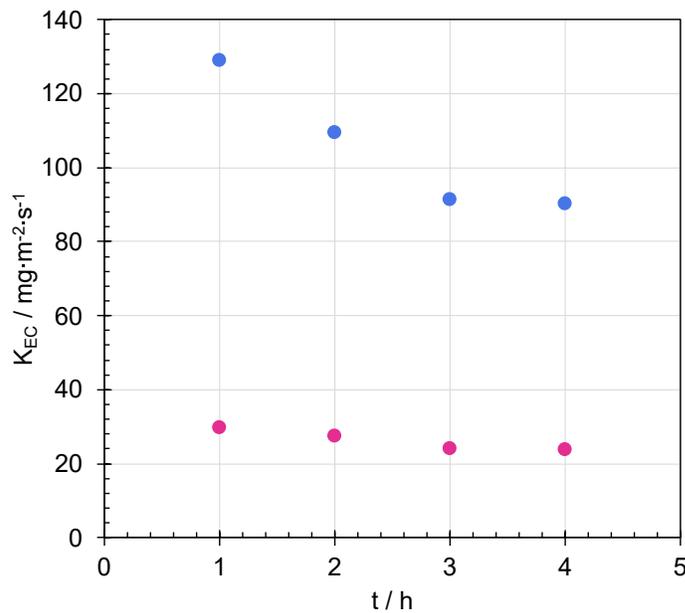
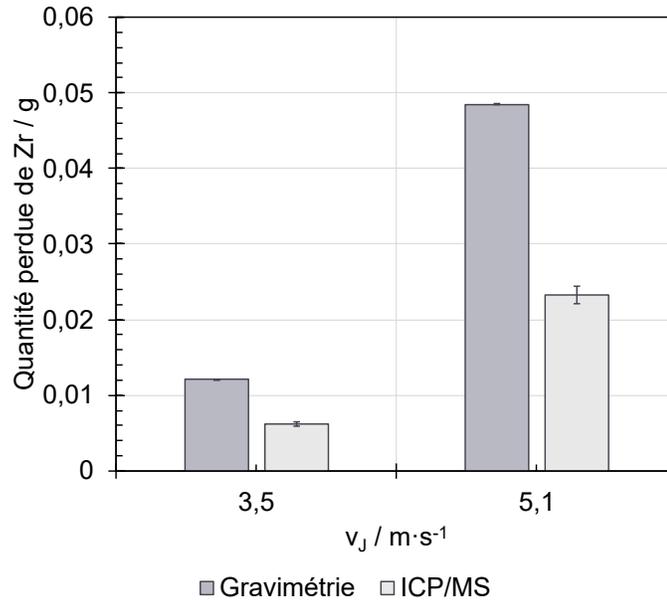


FIGURE 6.24. Flux de matière perdue par corrosion-érosion,  $K_{EC}$  [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ], en fonction du temps,  $t$  [h], de l'essai d'influence de la vitesse (en bleu) et de référence (en rose).

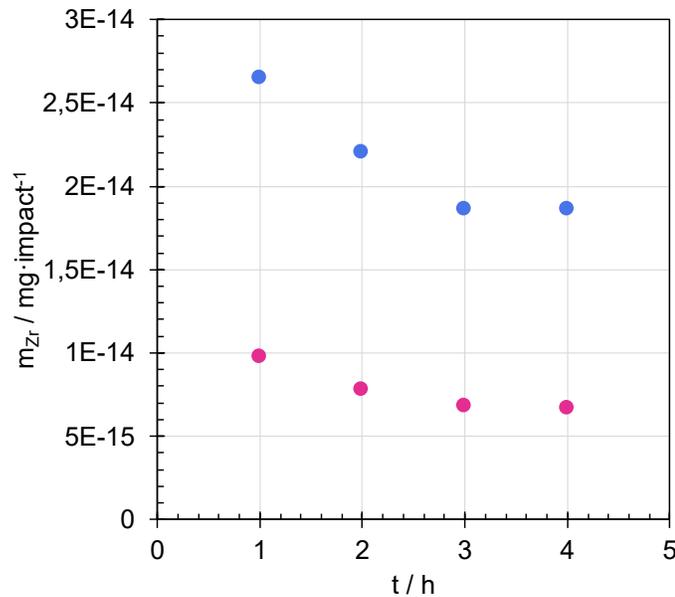
que la valeur de  $m_{Zr}$  pour l'essai à plus grande vitesse est, en moyenne, trois fois supérieure à celle de l'essai de référence.

Dans le chapitre 2, il a été montré que différents travaux s'intéressant à l'influence de la vitesse des particules sur la perte de masse par corrosion-érosion relient le taux d'usure,  $E$ , à la vitesse d'impact,  $v_P$ , selon une loi puissance (équation 6.3.1) :

$$E \propto v_P^m \quad (6.3.1)$$



**FIGURE 6.25.** Comparaison entre la quantité totale de zirconium dissous, déterminée par ICP/MS, et perdue, mesurée par gravimétrie, à l'issue des essais de référence ( $3,5 m \cdot s^{-1}$ ) et d'influence de la vitesse ( $5,1 m \cdot s^{-1}$ ).



**FIGURE 6.26.** Perte de matière du Zr cumulée par impact,  $m_{Zr}$  [ $mg \cdot impact^{-1}$ ], en fonction du temps d'essai,  $t$  [h], lors des essais à  $3,5 m \cdot s^{-1}$  (en rose) et à  $5,1 m \cdot s^{-1}$  (en bleu).

où la valeur de l'exposant  $m$  varie entre 0,3 et 4,5. Dans notre travail, à une vitesse 1,5 fois supérieure à la valeur de  $v_j$  de référence, la perte de masse est environ 4 fois supérieure à celle de l'essai de référence.

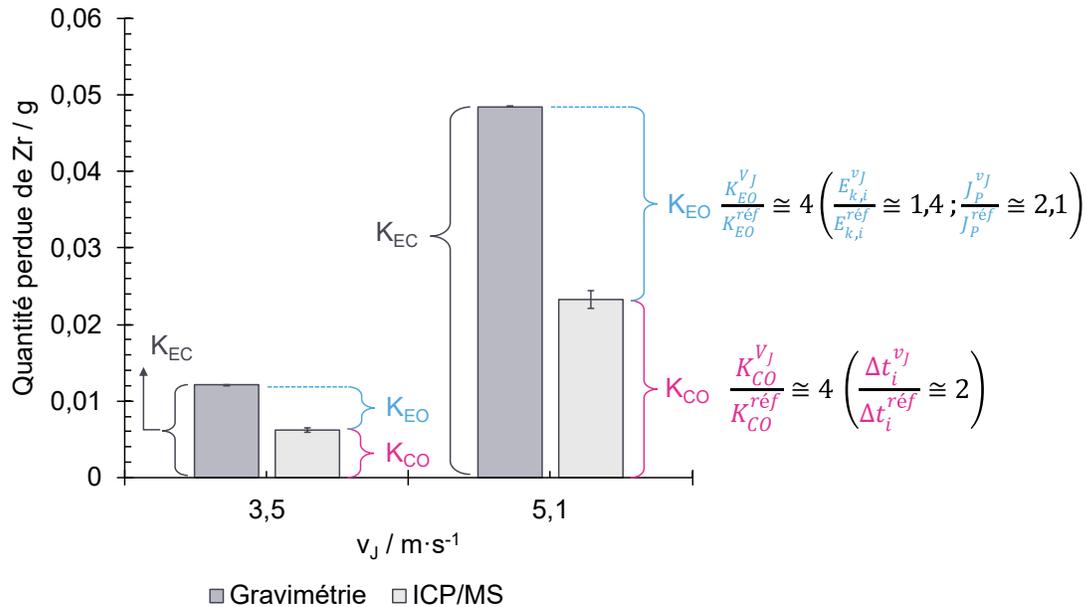
Outre les différences concernant le protocole expérimental et le dispositif de mesure utilisés, une explication de ce résultat réside dans le fait qu'à une plus grande vitesse, l'énergie cinétique d'impact

des particules est plus élevée et que le flux de particules est plus important. Les valeurs présentées dans la Table 6.7 soutiennent ce constat : une augmentation d'un facteur 1,5 sur  $v_J$  provoque un accroissement de  $J_P$  et de  $E_{k,i}$  d'un facteur 1,4 et 2,1, respectivement. L'énergie cinétique globale que reçoit l'échantillon ( $J_P \times E_{k,i}$ ) est ainsi augmentée d'un facteur 3. Ainsi, la majeure partie de l'effet de la vitesse du jet observé sur la réponse du zirconium (facteur 4 sur la vitesse de corrosion-érosion) s'explique par ces aspects mécaniques liés à l'érosion.

**TABLE 6.7.** Valeurs, par période, du flux de particules impactant l'échantillon,  $J_P$  [ $m \cdot s^{-1}$ ], et d'énergie cinétique d'impact particulaire,  $E_{k,i}$  [J], des essais à 3,5 et 5,1  $m \cdot s^{-1}$ .

Période [h]	$J_P$ [ $m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]		$E_{k,i}$ [J]	
	3,5 $m \cdot s^{-1}$	5,1 $m \cdot s^{-1}$	3,5 $m \cdot s^{-1}$	5,1 $m \cdot s^{-1}$
1	$4,1 \cdot 10^{10}$	$6,5 \cdot 10^{10}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
2	$4,7 \cdot 10^{10}$	$6,7 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
3	$4,7 \cdot 10^{10}$	$6,6 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
4	$4,7 \cdot 10^{10}$	$6,5 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
<b>Valeur moyenne</b>	$4,6 \cdot 10^{10}$	$6,55 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$

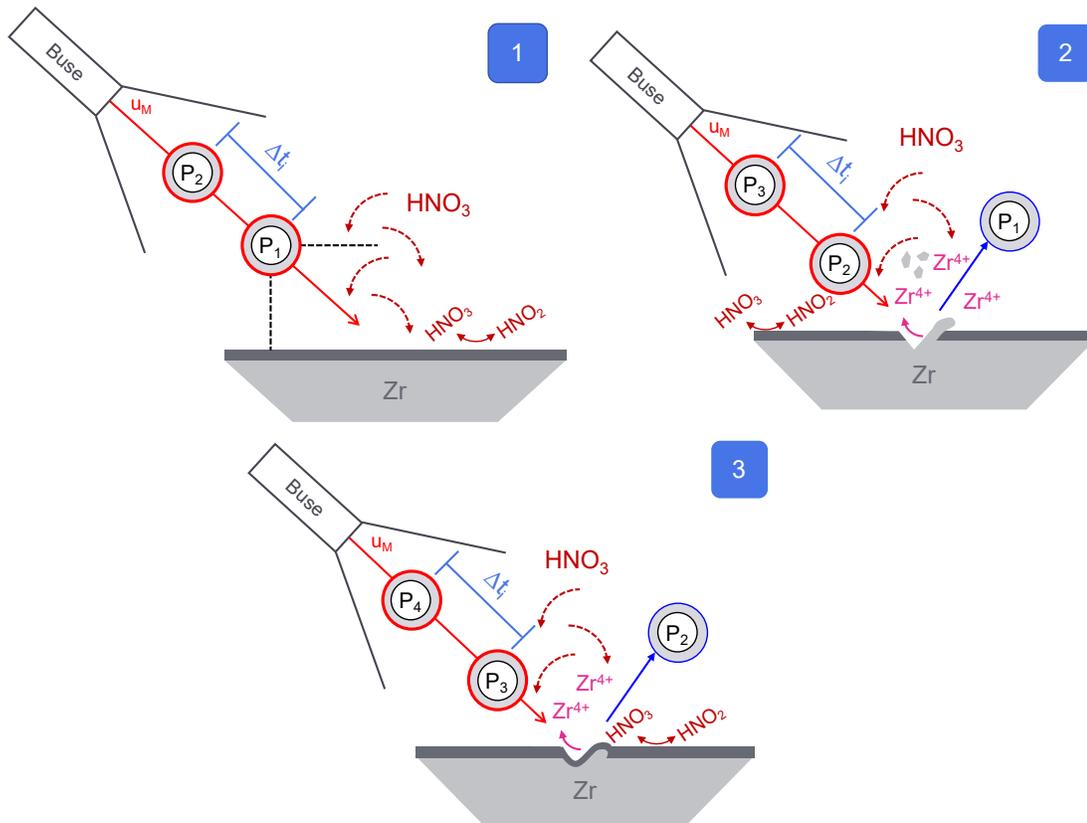
Il est également possible que la vitesse du jet influence le comportement en corrosion. En effet, l'intervalle de temps séparant deux impacts successifs,  $\Delta t_i$ , pour un même temps d'exposition au jet diphasique, peut jouer un rôle important sur la réponse du matériau. Les valeurs moyennes de  $\Delta t_i$ , à 3,5 et 5,1  $m \cdot s^{-1}$  sont respectivement 0,38 et 0,18 s. L'essai de référence est ainsi caractérisé par une fréquence d'impact un peu plus de deux fois inférieure à celle de l'essai d'influence de la vitesse. Cette différence explique très certainement une partie de l'augmentation de la perte de masse observée (en termes de dissolution du substrat) lorsque que la vitesse du jet augmente.



**FIGURE 6.27.** Répartition entre les contributions de la dissolution, de l'érosion, de l'énergie cinétique d'impact et du temps de repassivation sur les résultats de l'essai d'influence de la vitesse et de référence.

### 6.3.4 Conclusions sur l'influence de la vitesse du jet

Dans cette section, les différences entre les résultats de l'essai de référence ( $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et celui conduit à une vitesse de  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ont été présentées et discutées; une synthèse des principales conclusions est schématisée sur la Figure 6.28.



**FIGURE 6.28.** Schéma du comportement du Zr lors de l'expérience conduite à  $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . En ①, le système avant le début des collisions; en ②, la particule  $P_1$  impacte l'échantillon et crée une première lèvre, dépassant le substrat. En ③, le choc de la particule  $P_2$  contre la lèvre formée par le choc de  $P_1$  (déjà repassivée) engendre son aplatissement;  $P_1$ , après rebondissement et formation d'une deuxième lèvre (dont la profondeur est plus petite que la première) est évacuée de la surface de l'échantillon. La dissolution se voit favorisée par une valeur de  $\Delta t_i$  plus petite qu'à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A partir des clichés MEB de la surface du zirconium, le mécanisme d'enlèvement de matière semble être similaire (voire identique) à celui observé à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , à ceci près que, à plus grande vitesse (selon la littérature et l'aspect morphologique de la surface), l'enlèvement se produit par le déplacement et détachement des fragments formés lors des chocs et, en plus, un possible entassement de matière, expliqué par une énergie cinétique et une fréquence d'impact plus importantes que celles observées à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les caractéristiques physiques (taille, forme) et chimique (composition) des particules n'ont pas été significativement affectées par l'augmentation de la vitesse du jet, assurant une sollicitation érosive globalement constante tout au long de l'essai et comparable aux résultats de la condition de référence.

En termes de cinétique de corrosion-érosion, le flux de matière perdue est approximativement 4 fois plus élevée à  $5,1$  qu'à  $3,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pour les deux vitesses, le Zr se trouve pour moitié sous forme

dissoute dans le milieu. Cette augmentation de la cinétique de corrosion-érosion avec la vitesse du jet semble s'expliquer par une influence de  $v_J$  sur l'érosion,  $K_{EO}$  et sur la dissolution par dépassivation,  $\Delta K_C$ , comme suit :

- Au niveau de l'érosion, l'augmentation de la vitesse a pour conséquence de faire croître le flux de particules d'un facteur 1,5 et l'énergie cinétique d'une particule d'un facteur 2, soit une augmentation de l'énergie cinétique globale d'un facteur 3 ;
- Sur le plan de la dissolution par dépassivation, l'augmentation de la vitesse du jet diminue l'intervalle de temps séparant deux impacts successifs et augmentant d'autant le risque de dépassivation/dissolution associé.

## 6.4 Influence de concentration en particules, $C_P$ , sur $K_{EC}$

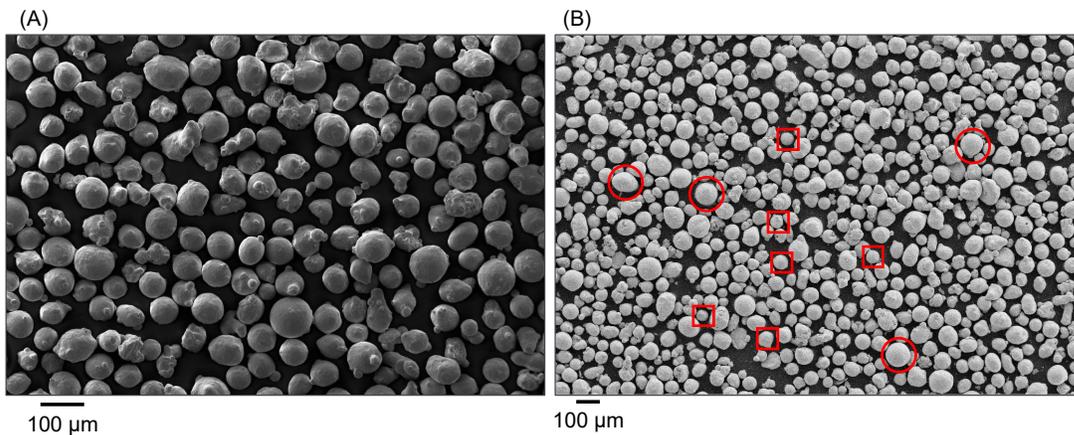
L'influence de concentration en particules sur la corrosion-érosion du zirconium a été étudiée lors d'un essai conduit dans des conditions similaires à celles de l'essai de référence, mais avec une concentration en particules plus élevée. Dans la Table 6.8 sont indiquées les conditions expérimentales employées pour la réalisation de cet essai.

**TABLE 6.8.** Conditions expérimentales utilisées – essai « influence de la concentration des particules ».  $C_P^{réf}$  correspond à la concentration des particules de référence ( $22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

$C_P \text{ [kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	$C_P/C_P^{réf}$	$d_P \text{ [}\mu\text{m}]$	$v_J \text{ [m}\cdot\text{s}^{-1}]$	$q_V \text{ [L}\cdot\text{s}^{-1}]$	Rotation $\text{[tr}\cdot\text{min}^{-1}]$
89,4	4	$75\pm 22$	$3,4\pm 0,9$	$0,11\pm 0,005$	$294\pm 10$

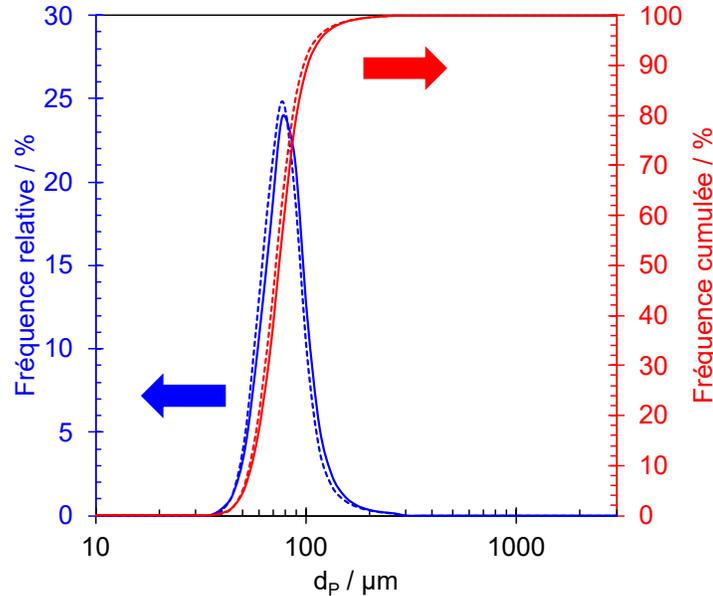
### 6.4.1 Caractérisation des particules *post*-essai

Les clichés des particules obtenus au MEB avant et au bout de 4 heures d'essai sont présentés sur la Figure 6.29. Malgré la différence d'échelle, on constate que les particules, à la fin de l'essai, présentent un faciès assez proche des particules à  $t = 0 \text{ h}$ .



**FIGURE 6.29.** Clichés obtenus au microscope électronique à balayage des poudres d'acier 316L (A) avant essai (25x) et (B) après 4 h de l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (50x).

La comparaison entre leurs tailles initiale et à l'issue de cet essai montre que leur diamètre moyen est très proche. En ce qui concerne la forme des poudres (Table 6.9), le même constat peut être fait, avec une différence de l'ordre de 6,4%.



**FIGURE 6.30.** Courbe de distribution de volume [%] en fonction de la taille des particules,  $d_P$  [ $\mu\text{m}$ ]. Les traits continus représentent les résultats des poudres initiales et ceux en pointillé les résultats de l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  au bout de 4 h.

**TABLE 6.9.** Valeurs de diamètre moyen et de sphéricité,  $S_F$ , avant et après l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Période [h]	Diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	$S_F$ [/]
0	$75 \pm 22$	$0,97 \pm 0,06$
4	$78 \pm 23$	$0,91 \pm 0,10$

Les résultats de l'analyse chimique de la solution, présentés sur la Figure 6.31, indiquent que, vis-à-vis de la quantité initiale des éléments majeurs dans les particules, la proportion de Fe, Ni et Cr présente en solution demeure très faible ; elle est même plus faible que le rapport  $m_{\text{ICP/MS}}/m_0$  de l'essai de référence, illustrant que, de manière globale, les quantités de matière dissoute sont équivalentes entre les deux essais.

#### 6.4.2 Topographie et morphologie de la surface impactée

Sur la Figure 6.32 sont présentées les images de la surface de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique aux différentes périodes de l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'empreinte formée par l'impact du jet présente un aspect moins régulier que celle de l'essai de référence.

Les profondeurs maximales et surfaces de l'empreinte mesurées à la fin de chaque période sont présentées sur les courbes de la Figure 6.33. De manière générale, les variations observées à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , surtout en termes de profondeur maximale, sont plus faibles que pour l'essai de référence.

Les images de la Figure 6.34 illustrent l'aspect de la surface du Zr après 4 h d'essai. On y retrouve quelques caractéristiques de l'endommagement par usure érosive déjà observées lors de l'essai de référence, tels que des lèvres (zones encadrées sur la Figure 6.34 (C)) et cratères. Des dommages à

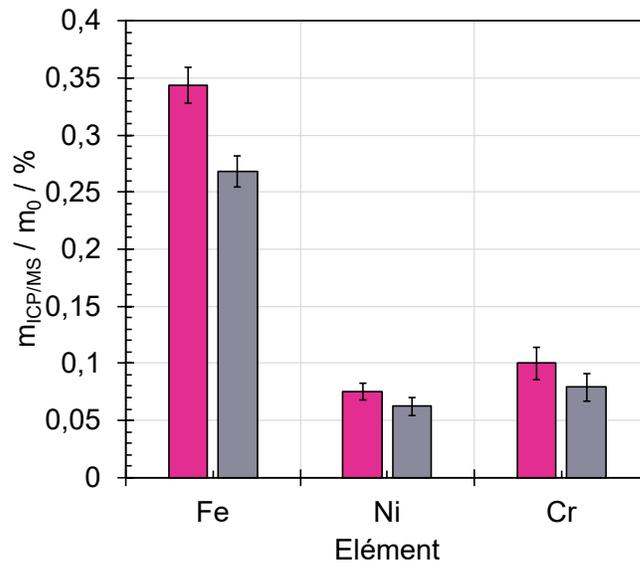


FIGURE 6.31. Proportion dissoute des principaux éléments d'alliage des poudres : en gris, résultats de l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , en rose, de l'essai à  $22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

l'aspect de rainures (zones encerclées et entourées par une ellipse, respectivement, Figure 6.34 (B)) y sont également observés.

### 6.4.3 Quantification de la perte de matière en fonction du temps et de $C_P$

La Figure 6.35 affiche les valeurs de volume perdu cumulé du Zr, quantifié par gravimétrie. La tendance linéaire de  $V_{\text{perdu}}$  avec le temps est toujours constatée, ce qui indique qu'un régime stationnaire est atteint sur la durée de l'essai.

En comparant la pente de la courbe  $V_{\text{perdu}}$  vs.  $t$  de l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  avec celle de l'essai à  $22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Figure 6.36), on s'aperçoit que la cinétique de perte de volume en présence d'une quantité plus importante de particules est plus faible que celle de l'essai de référence.

Sur la courbe de la Figure 6.37 est présentée la perte de volume instantanée, estimée par gravimétrie, en fonction du temps. On constate que  $V'_{\text{perdu}}$  est sensiblement constant, avec néanmoins une forte variabilité entre les différentes périodes.

La tendance déjà observée en termes de volume perdu instantané est retrouvée dans le flux de matière perdue (Figure 6.38), selon laquelle la perte de masse à  $22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  est environ deux fois plus importante qu'à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $K_{EC}$  moyen de l'ordre de  $13,85 \pm 2,75 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

La courbe de la Figure 6.39 présente la quantité totale du Zr dissous déterminée par ICP/MS pour les essais de référence et d'influence de la concentration en particules, comparée à la perte de masse totale estimée par gravimétrie. Dans les deux cas, la quantité du Zr estimée par gravimétrie est supérieure à celle déterminée par ICP/MS d'un facteur 2 pour l'essai  $22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et 1,3 pour l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'augmentation de la concentration en particules semble ainsi modifier également la proportion du Zr dissous par rapport au zirconium total perdu par l'échantillon.

La perte de masse du Zr par impact à  $22,4$  et  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en fonction du temps d'essai est affichée sur la courbe de la Figure 6.40. Les valeurs de  $m_{Zr}$  dans les conditions de référence sont, en moyenne, presque 6 fois plus importantes qu'en présence d'une quantité plus élevée de particules.

Toutes les quantifications réalisées dans cette section montrent que l'augmentation de la concentration des particules dans le système a engendré une diminution de la quantité du Zr perdu. La

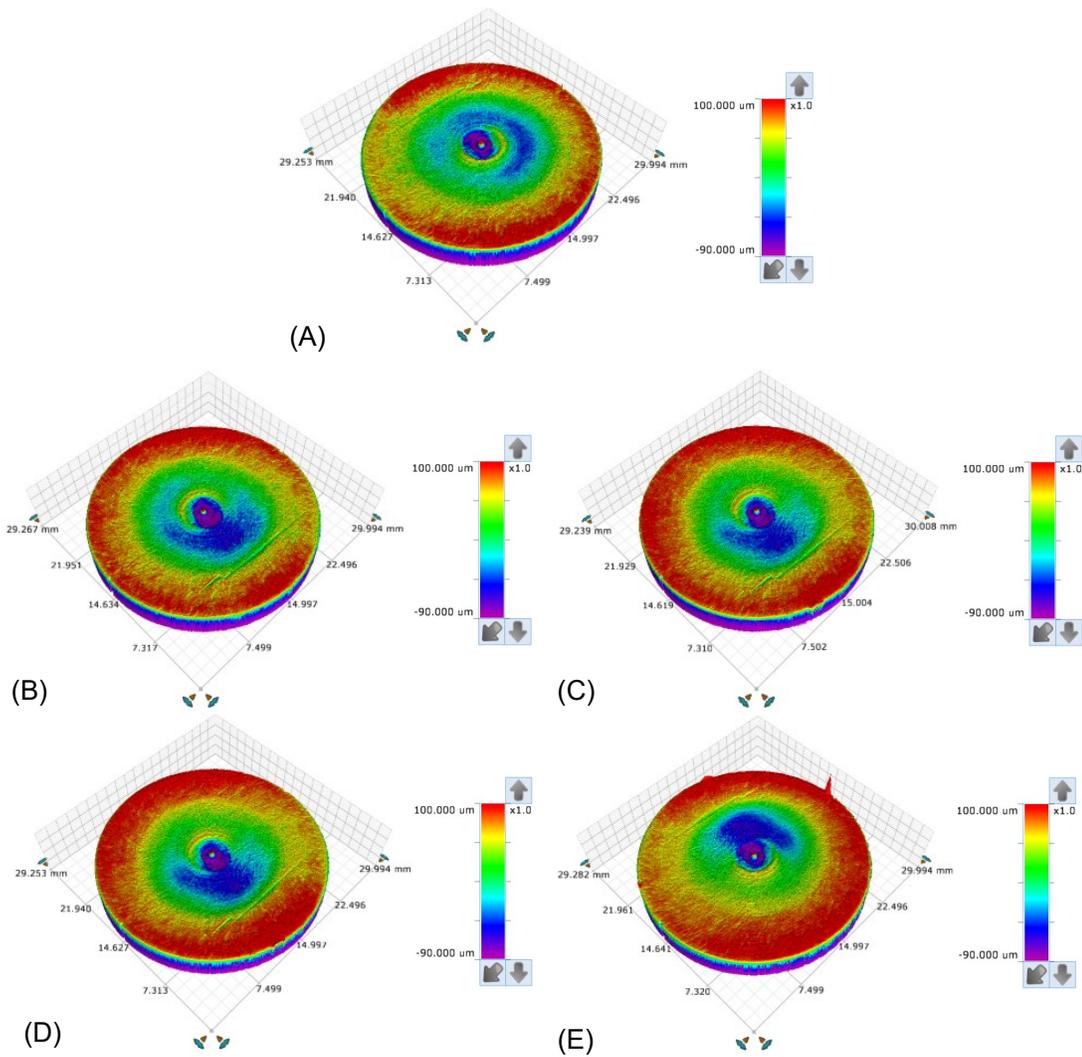


FIGURE 6.32. Images de la topographie de l'échantillon obtenues par profilométrie confocale interférométrique. (A) 0 h ; (B) 1 h ; (C) 2 h ; (D) 3 h ; (E) 4 h.

Table 6.10 montre les valeurs de flux de particules et d'énergie cinétique d'impact pour cet essai.

TABLE 6.10. Valeurs théoriques, par période, du flux de particules impactant l'échantillon,  $J_P$  [ $m \cdot s^{-1}$ ], et d'énergie cinétique d'impact particulaire,  $E_{k,i}$  [J], des essais à 22,4 et 89,4  $m \cdot s^{-1}$ .

Période [h]	$J_P$ [ $m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]		$E_{k,i}$ [J]	
	22,4 $g \cdot L^{-1}$	89,4 $g \cdot L^{-1}$	22,4 $g \cdot L^{-1}$	89,4 $g \cdot L^{-1}$
1	$4,1 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
2	$4,7 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-9}$
3	$4,7 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$9,2 \cdot 10^{-9}$
4	$4,7 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
<b>Valeur moyenne</b>	$4,6 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-9}$

On observe que les valeurs de  $J_P$  sont, en moyenne, environ 4 fois plus élevées à 89,4  $g \cdot L^{-1}$ , alors

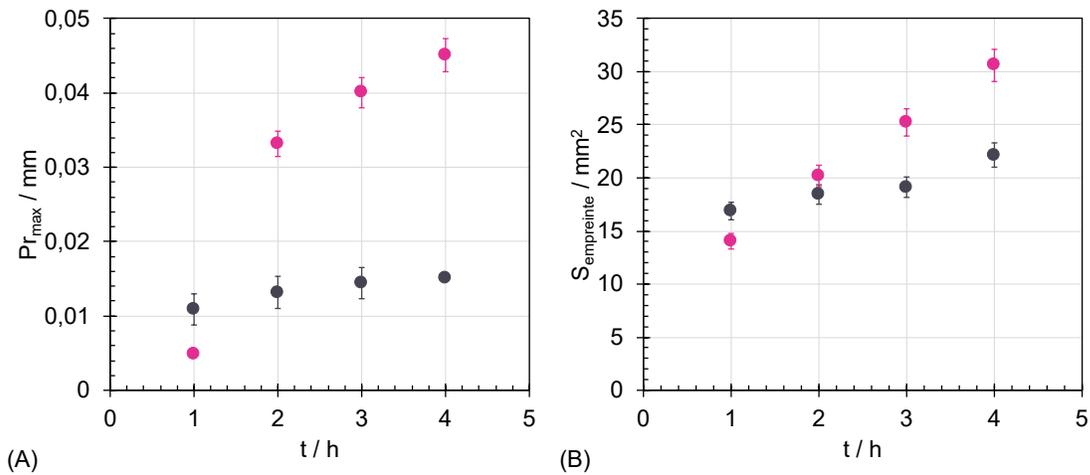


FIGURE 6.33. Comparaison entre la profondeur maximale,  $Pr_{max}$  [ $\mu\text{m}$ ], et la surface des empreintes,  $S_{empreinte}$  [ $\text{mm}^2$ ], déterminées sur les échantillons soumis aux essais conduits à 22,4 (rose) et 89,4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (violet), en fonction du temps,  $t$  [h].

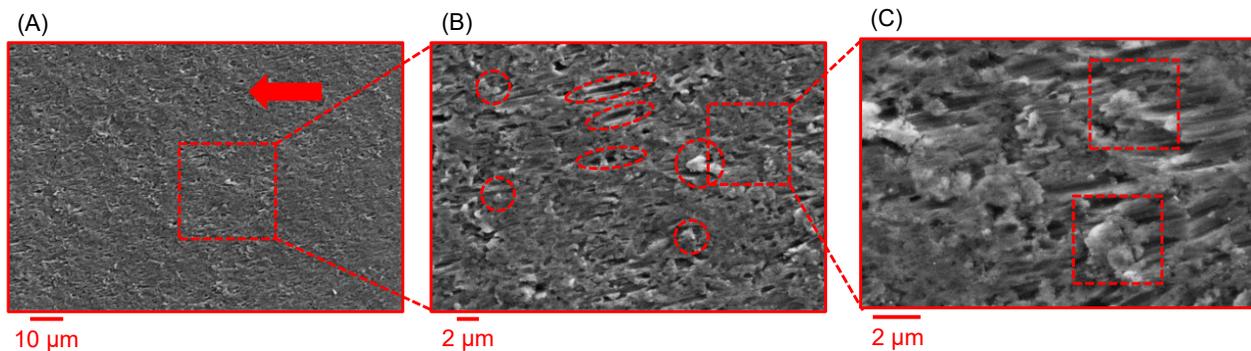


FIGURE 6.34. Clichés MEB de la surface de l'échantillon touchée par le jet lors de l'essai à 89,4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  après 4 h à (A) 1 000x, (B) 3 000x et (C) 7 000x.

que celles de  $E_{k,i}$  à 22,4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  sont 1,1 fois plus importantes. Toutefois, la valeur moyenne d'intervalle de temps entre deux impacts à plus grande concentration en particules est d'environ 0,1 s, alors qu'elle est estimée à 0,38 s pour l'essai de référence. De toute évidence, si la majorité des impacts se produisant à une concentration particulière plus élevée provoquaient la dépassivation (suivie de la dissolution) du substrat, on devrait obtenir des pertes de masse du Zr (totale et dissoute) supérieures à celles de l'essai de référence. Il est donc difficile d'expliquer l'origine des résultats obtenus à une concentration en particules plus importante par un effet de la dépassivation/dissolution, comme ce fut le cas pour l'essai d'influence de la vitesse.

Il a déjà été rapporté qu'en contact avec une fraction volumique de particules importante, le comportement hydrodynamique de la phase continue peut être modifié [125, 181]. Dans une première approche, cette influence peut être due à deux différents phénomènes :

- L'augmentation de la viscosité de la suspension (avec, pour conséquence, la perte d'énergie cinétique des particules lors des chocs entre-elles) ;
- Une possible « protection » de la surface de l'échantillon par effet barrière (blindage).

Pour étudier le premier point, il est important de considérer que, dans un système diphasique

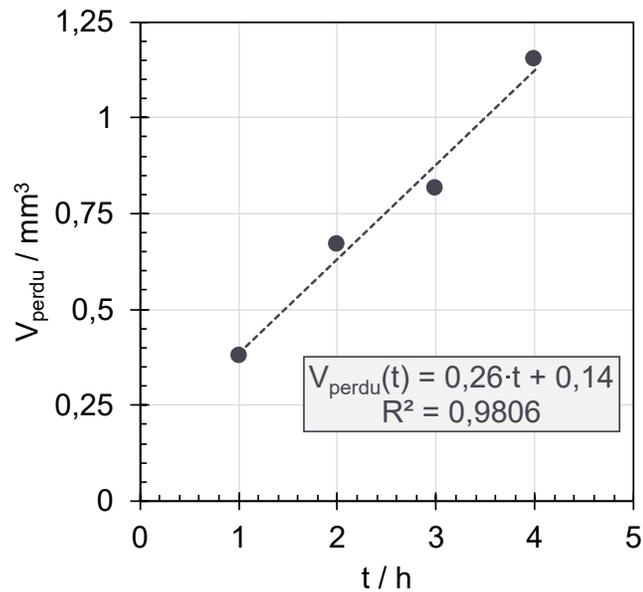


FIGURE 6.35. Volume perdu,  $V_{perdu}$  [mm<sup>3</sup>], déterminé par gravimétrie, en fonction du temps,  $t$  [h], lors de l'essai à 89,4 g·L<sup>-1</sup>.

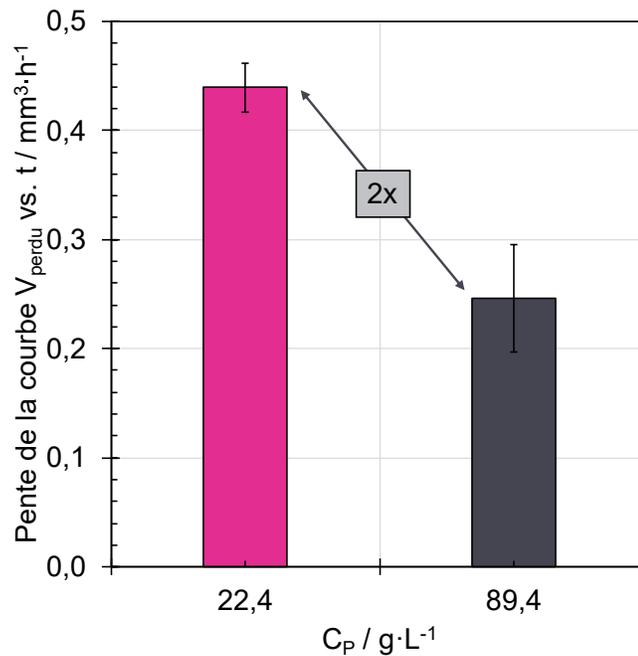


FIGURE 6.36. Comparaison entre les pentes des courbes  $V_{perdu}$  vs.  $t$ , déterminées par gravimétrie, des essais à 22,4 (en rose) et 89,4 g·L<sup>-1</sup> (en gris).

liquide-solide, les propriétés macroscopiques de la suspension dépendent à la fois des propriétés individuelles des constituants et de leurs proportions relatives. Dès lors que la concentration particulaire augmente, on observe une hausse de la viscosité du système. Le cas le plus simple a été étudié par EINSTEIN [182], à propos de la dissipation visqueuse produite par l'écoulement d'un fluide newtonien autour d'une sphère. Il a déterminé une expression empirique (équation 6.4.1) de la viscosité pour

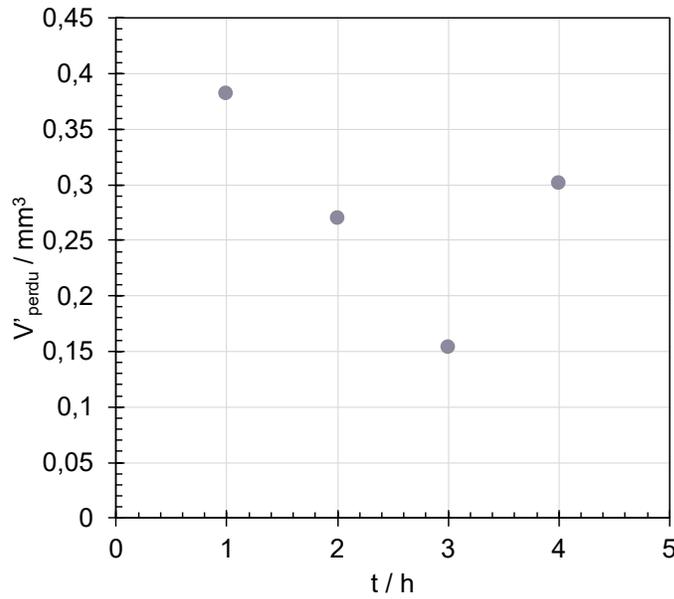


FIGURE 6.37. Volume perdu instantané,  $V'_{perdu} [\text{mm}^3]$ , en fonction du temps,  $t$ , déterminé lors de l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

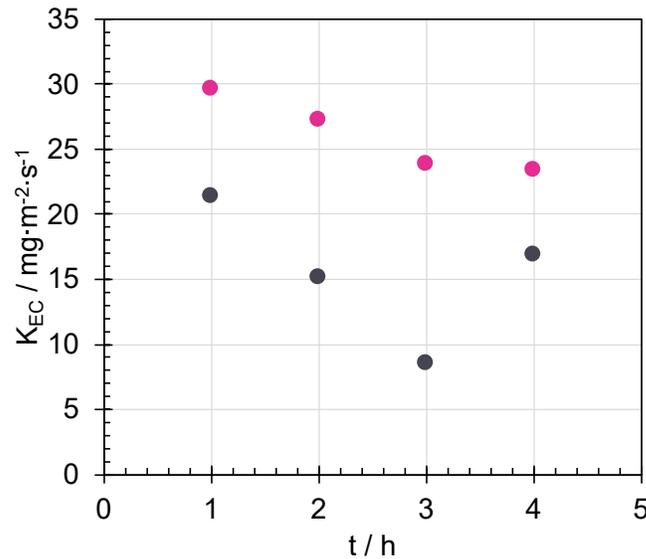


FIGURE 6.38. Flux de matière perdue par corrosion-érosion,  $K_{EC} [\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ , en fonction du temps,  $t$  [h], de l'essai d'influence de la concentration des particules (en gris) et de référence (en rose).

une suspension très diluée ( $\phi < 0,02\%$ ) aux particules monodisperses, où les interactions hydrodynamiques (*i.e.*, la modification de l'écoulement du fluide autour d'une particule provoquée par la présence d'une autre particule) entre elles sont nulles car considérées comme isolées :

$$\mu(\phi) = \mu_0(1 + 2,5\phi) \quad (6.4.1)$$

où  $\mu$  est la viscosité de la suspension [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ],  $\mu_0$  est la viscosité du fluide entre les particules (fluide

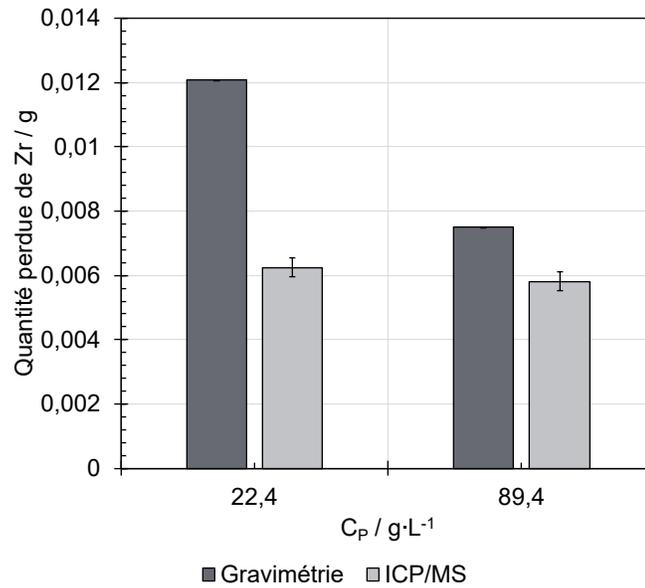


FIGURE 6.39. Comparaison entre la quantité totale de zirconium dissous, déterminée par ICP/MS, et perdue, mesurée par gravimétrie, des essais de référence (22,4 g·L<sup>-1</sup>) et d'influence de la concentration des particules (89,4 g·L<sup>-1</sup>).

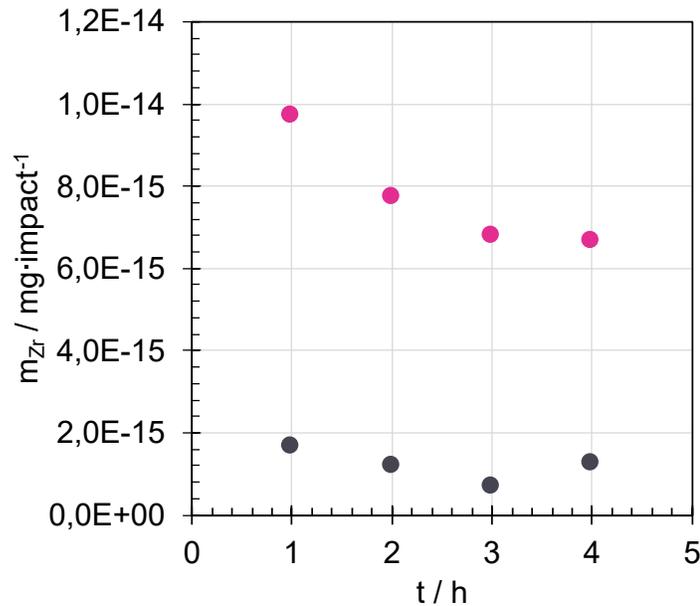


FIGURE 6.40. Perte de matière du Zr par impact,  $m_{Zr}$  [mg·impact<sup>-1</sup>], en fonction du temps,  $t$  [h], à 22,4 (en rose) et (B) 89,4 g·L<sup>-1</sup> (en gris).

interstitiel) [Pa·s] et  $\phi$  est la fraction volumique de grains [adimensionnel].

Le modèle semi-empirique le plus répandu considérant le cas des suspensions avec une fraction volumique plus importante et l'interaction hydrodynamique entre les particules est celui de KRIEGER & DOUGHERTY [183]. Selon ce modèle (équation 6.4.2), la viscosité de la suspension, exprimée en fonction de la fraction volumique, est donnée sous la forme :

$$\mu(\phi) = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-p} \quad (6.4.2)$$

pour laquelle  $\phi_m = 0,68$  et  $p = 1,82$ .

Dans ce travail, la fraction volumique de particules,  $\phi$ , a été estimée à partir du volume total de particules dans le système,  $V_{\text{tot}}^P$ , et de la somme du volume total de liquide,  $V_{\text{tot}}^L$ , et de  $V_{\text{tot}}^P$  (équation 6.4.3) :

$$\phi = \frac{V_{\text{tot}}^P}{V_{\text{tot}}^L + V_{\text{tot}}^P} \quad (6.4.3)$$

La valeur de  $\phi$  de l'essai d'influence de la concentration est de 1,1%, contre 0,3% pour l'essai de référence, soit une augmentation d'un facteur 4. Bien que la fraction volumique de particules de l'essai à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ne soit pas très élevée, nous avons utilisé le modèle de KRIEGER & DOUGHERTY (utilisé principalement pour  $\phi > 3\%$  [184]), en raison de la prise en compte des effets d'interaction hydrodynamique, négligés dans le modèle d'EINSTEIN.

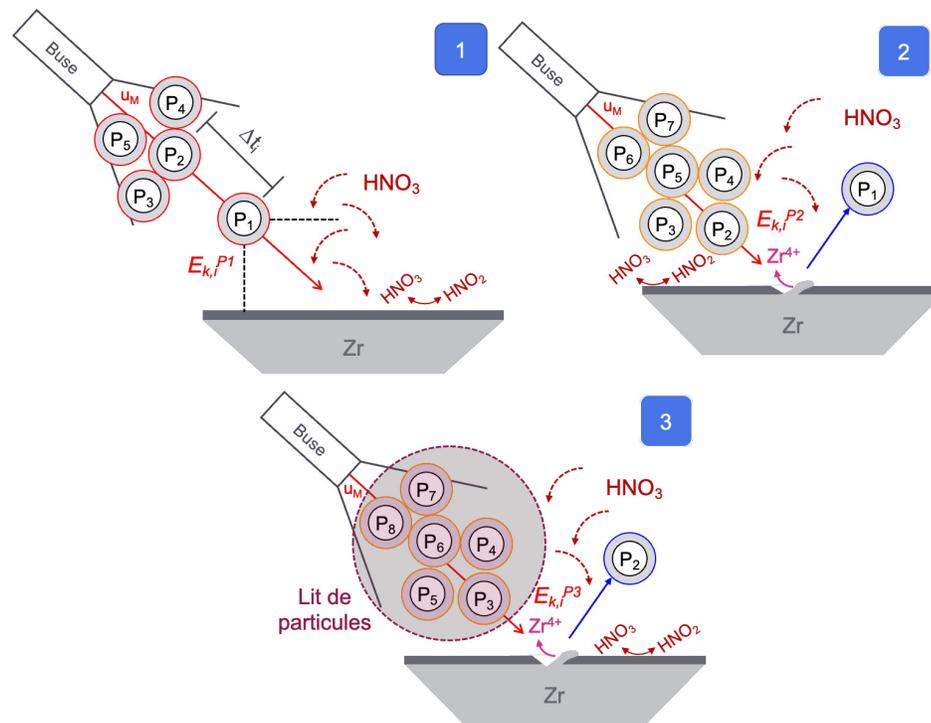
La viscosité de  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $25 \text{ C}$  est égale  $1,1\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Le résultat de l'utilisation de l'équation 6.4.2 fournit une valeur de  $\mu$  égale à  $1,13\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . L'augmentation de la viscosité par la présence des particules est donc négligeable et n'explique pas la baisse de l'érosion avec l'augmentation de la concentration en particules.

La seconde hypothèse est fondée sur l'effet de blindage (*shielding effect*, aussi appelé effet de « couverture », *blanketing effect*) [92, 128]. Il peut être dû à la formation de boucliers de particules près de la surface de la cible. En présence de ces obstacles interposés entre la sortie des particules et l'échantillon, l'intensité des collisions intra-particulaires augmente, provoquant une diminution de l'énergie cinétique des particules arrivant à la surface de l'échantillon, animées d'une quantité d'énergie moindre, dont les conséquences, en termes d'usure, sont moins pénalisantes – c'est pourquoi TURENNE *et al.*, dans leur travail sur l'érosion de l'aluminium, parlent d'une forme de « protection » physique limitée [128]. Selon ces mêmes auteurs, cependant, il existerait un compromis entre concentration, taille et vitesse des particules pour que la perte de masse diminue avec l'augmentation de leur concentration. Ce domaine correspond à une des valeurs seuils à partir desquelles le lit de particules, formé près de la surface, conduit à la diminution de l'efficacité d'érosion (rapport entre le flux de particules frappant l'échantillon et le flux total de particules, cf. section 2.4.6) et, ainsi, de perte de masse de la cible; dans le cas contraire, l'augmentation de la concentration en érodents engendre une augmentation du flux de matière perdue.

La mise en évidence expérimentale de cet effet de blindage n'est pas aisée : elle demanderait l'utilisation d'outils d'acquisition d'images grâce auxquels l'accumulation des particules, au niveau de la surface de l'échantillon, pourrait être observée. Ceci ne put pas être réalisé au cours de ce travail. Une autre perspective intéressante consisterait à réaliser différents essais avec d'autres concentrations en particules, afin de préciser la tendance observée et de déterminer si cette diminution de la masse du Zr perdue avec l'augmentation de la concentration se produit à partir d'une concentration seuil.

#### 6.4.4 Conclusions sur l'influence de la concentration en particules

Les résultats de l'essai de référence ( $22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et celui conduit à une concentration de  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ont été comparés dans cette section, consacrée à l'influence de la concentration en particules sur la perte de masse en corrosion-érosion du Zr; une synthèse des principales conclusions est schématisée sur la Figure 6.41.



**FIGURE 6.41.** Possible mécanisme du comportement du Zr lors de l'expérience conduite à  $89,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . En ①, le système immédiatement avant le début des collisions : la particule  $P_1$  possède une énergie cinétique d'impact,  $E_{k,i}^{P1}$  ; en ②, la particule  $P_1$  crée un défaut dans le matériau, dont les dimensions sont moins importantes que dans les conditions de référence ; la particule  $P_2$ , quant à elle, possède une énergie cinétique d'impact plus faible que  $P_1$ , en raison de son interaction avec d'autres particules avant son arrivée à la surface. En ③, la particule  $P_3$  subit le même phénomène que  $P_2$ , ayant une  $E_{k,i}$  probablement inférieure à celle de  $P_2$ .

Pour tous les paramètres étudiés, l'augmentation de la concentration en particules a provoqué une dégradation moins prononcée (environ un facteur 2) que dans les conditions de référence. Le mécanisme d'enlèvement de matière s'avère être très similaire à celui observé à  $22,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Leur diamètre moyen et la quantité d'éléments majeurs présents dans la solution après 4 h d'essai restent proches de ceux quantifiés pour les poudres de l'essai de référence. L'explication la plus probable de tels résultats repose sur de plus nombreux chocs entre les particules entre elles, dès lors que leur concentration dans le système augmente d'un facteur 4. Une possible barrière physique pourrait se créer près de la surface de l'échantillon : les particules joueraient le rôle d'obstacle face aux particules arrivantes, et les collisions minimiseraient leur énergie cinétique d'impact quand finalement elles parviendraient à atteindre l'échantillon. Les dégâts, bien que présents, sont moins considérables que ceux observés dans les autres conditions étudiées dans ce travail.

## 6.5 Bilan du chapitre 6

La tenue du zirconium face au changement de la taille, de la vitesse et de la concentration des particules en milieu nitrique a fait l'objet des discussions présentées dans ce chapitre. Afin de permettre une meilleure compréhension de l'apport de ces informations au contexte d'intérêt, nous

avons fait le choix de comparer les résultats de chacun de ces essais d'influence de  $d_P$  (taille de la particule),  $v_J$  (vitesse du jet) et  $C_P$  (concentration des particules) à l'essai de référence,  $\Delta K_{EC}$  (synergie globale), présenté dans le chapitre 5. Nous avons montré que les dommages les plus pénalisants pour le zirconium sont provoqués en présence d'une taille de particule plus grosse, suivie d'une vitesse d'écoulement plus importante, et que l'augmentation de la quantité de particules dans le système, au lieu d'accroître la perte de masse, la diminuait vis-à-vis de la concentration de référence. Pour chacun de ces essais, nous avons proposé des éléments d'explication principalement basés sur l'énergie cinétique des particules incidentes (moteur de l'érosion) et du temps caractéristique entre chaque impact (afin de le comparer au temps de repassivation).

La discussion qui suit a pour objectif de discuter ces mêmes résultats de manière plus globale. Nous comparons les résultats entre les différents essais sur la Figure 6.42, en termes de masse du Zr perdue,  $m_{Zr}$ , en fonction de l'énergie cinétique d'impact,  $E_{k,i}$  (en échelle bi-logarithmique). Pour ces deux paramètres, nous les avons estimés pour un impact individuel, de manière à nous affranchir des variations du nombre d'impacts entre les essais. La valeur de  $K_{EC}$  est considérée comme celle estimée à partir du suivi massique. Nous avons fait l'hypothèse que la masse de zirconium dissous (mesurée par ICP-AES) correspond à  $\Delta K_C$ ; la différence entre les deux correspond à  $K_{EO}$ .

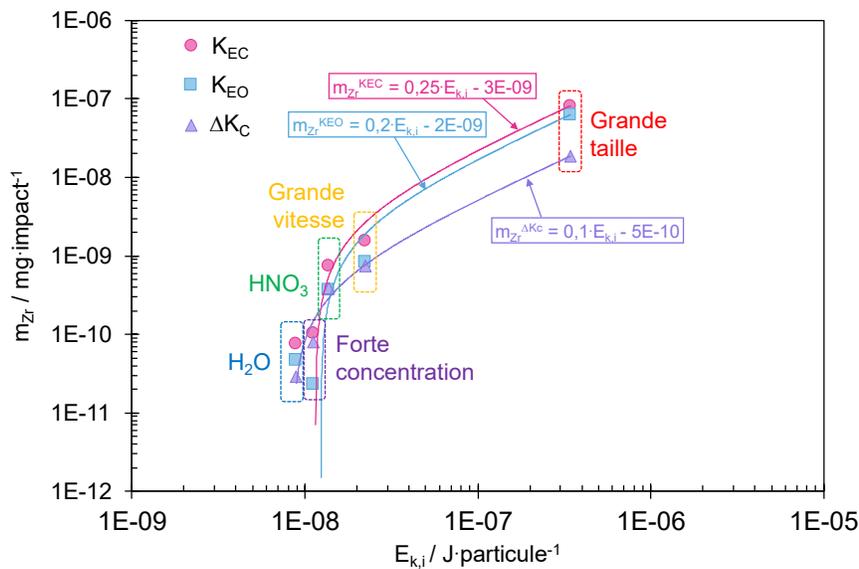
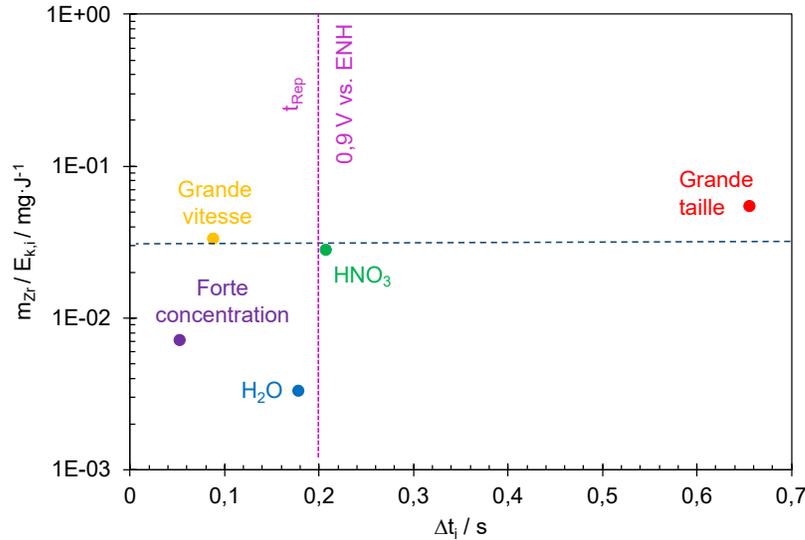


FIGURE 6.42. Variation de la masse du Zr perdue par impact,  $m_{Zr}$  [ $mg \cdot impact^{-1}$ ], en fonction de l'énergie cinétique d'impact,  $E_{k,i}$  [ $J$ ], de tous les essais réalisés sur DECAN.

On peut constater que  $K_{EO}$  et  $\Delta K_C$  présentent globalement une tendance croissante linéaire en fonction de  $E_{k,i}$ . Il en découle ainsi que  $K_{EC}$  suit cette même tendance. On note que l'essai à forte concentration en particules est un peu hors tendance pour les raisons déjà évoquées. La relation linéaire entre  $K_{EO}$  et  $E_{k,i}$  indique que l'érosion du zirconium est directement proportionnelle à l'énergie cinétique des particules incidentes. On apporte ainsi un résultat plutôt intuitif : la dégradation par érosion sera d'autant plus importante que l'énergie cinétique des particules sera importante. La relation quantitative ainsi déterminée pourra permettre d'estimer, *a priori*, la cinétique d'érosion du zirconium à partir de la connaissance de l'énergie cinétique des particules incidentes. On remarque que la relation linéaire ne passe pas strictement par 0. Cela pourrait être indicateur d'une valeur seuil, en deçà de laquelle les particules n'auront pas suffisamment d'énergie pour engendrer

une érosion importante du zirconium.



**FIGURE 6.43.** Évolution de la masse du Zr perdue par unité d'énergie cinétique d'impact,  $\frac{m_{Zr}}{E_{k,i}}$  [ $mg \cdot J^{-1}$ ], en fonction de l'intervalle séparant deux impacts consécutifs,  $\Delta t_i$  [s], de tous les essais réalisés sur DECAN.  $t_{Rep}$  correspond au temps de repassivation estimé à 0,9 V vs. ENH par l'exploitation du dispositif DIRAC.

La relation linéaire entre  $\Delta K_C$  et  $E_{k,i}$  semble indiquer que la dissolution du Zr (supposée résulter de sa dépassivation sous les impacts) est elle-même influencée par l'énergie cinétique des particules. Il apparaît ainsi que la dépassivation (et la dissolution qui en résulte) sera d'autant plus importante que l'énergie dont la particule est animée au moment de l'impact sera élevée.

La Figure 6.43 permet maintenant de discuter à propos de l'influence du temps entre deux impacts,  $\Delta t_i$ , sur la quantité de matière dissoute. Celle-ci a été rapportée à l'énergie cinétique de la particule incidente,  $\frac{m_{Zr}}{E_{k,i}}$ , de manière à niveler l'effet discuté sur la Figure 6.42. Comparant l'essai en  $H_2O$  (érosion pure) à celui en  $HNO_3$  (référence), on constate que, à un temps entre deux impacts similaire, la dissolution est moins importante dans l'eau qu'en acide nitrique. Cette tendance peut être expliquée par le caractère beaucoup plus oxydant de  $HNO_3$  que  $H_2O$ , qui peut ainsi augmenter la dissolution lors de la dépassivation par les impacts. À plus grande vitesse et en présence de particules plus grosses (l'essai à forte concentration est considéré hors tendance), il est intéressant d'observer que la masse dissoute rapportée à l'énergie cinétique d'impact est relativement indépendante de  $\Delta t_i$ . Il apparaît ainsi que, dans cette gamme de temps caractéristique entre impacts, la dissolution n'est pas influencée par celui-ci. Ceci voudrait dire que le temps caractéristique de dissolution suite à un impact lors de ces deux essais serait inférieur au temps minimum observé ici (environ 50 ms) ; dans le cas contraire, on aurait pu s'attendre à un effet plus prononcé du temps caractéristique entre impacts sur la dissolution (comme discuté plus haut). On rappelle que ce temps caractéristique de dissolution n'a pas pu être déterminé à l'aide des essais de rayure avec AESEC, car trop rapide pour cette technique. Il semblerait néanmoins cohérent que cette valeur maximale de 50 ms pour le temps caractéristique soit inférieure au temps de repassivation (estimé à 100-200 ms).



## Chapitre 7

# Considérations finales & perspectives scientifiques

Sunt lacrymæ rerum.

*Vielleicht hatte er genug gesagt, aber er wußte es nicht.  
Denn es kommt nicht auf die Worte an, sondern auf einen Ton, einen Blick.*  
(Hugo von HOFMANNSTHAL, *Andreas*. Folio, 1994, p. 216.)

Le zirconium est le matériau de référence pour la fabrication des équipements exposés aux conditions les plus oxydantes de l'usine de retraitement de combustible nucléaire irradié située à La Hague. Pour cette raison, il a été identifié comme un candidat potentiel pour la fabrication d'un réacteur de dissolution poussée, dit « digesteur », devant intégrer le nouvel atelier dédié au Traitement des Combustibles Particuliers (TCP). Cet équipement doit servir à la réalisation d'une étape supplémentaire de mise en solution des résidus des combustibles récalcitrants à la dissolution classique. A ce titre, les particules d'indissous sont mises en contact avec l'acide nitrique pouvant contenir des ions oxydants (Ce(IV), Ag(II)) et sont mises en suspension par recirculation de la solution. Des événements de différentes natures peuvent contribuer à l'endommagement du matériau de construction de l'équipement et réduire sa durée de vie utile : la corrosion par le milieu acide et oxydant, l'érosion par les particules en suspension en mouvement et éventuellement par un troisième événement, de nature hybride, fruit de la combinaison des deux premiers.

L'objectif de ce travail a été d'étendre la compréhension des processus de corrosion-érosion du zirconium dans ces conditions, à travers une étude essentiellement expérimentale. Celle-ci a été structurée de manière à reproduire les conditions représentatives du fonctionnement du digesteur pour étudier, d'une part, les différents processus mis en jeu (la corrosion seule,  $K_{CO}$ , et l'érosion seule,  $K_{EO}$ , présentées dans le chapitre 4) et, d'autre part, leur couplage,  $\Delta K_{EC}$  (chapitre 5), résultant de la somme de l'influence de la corrosion sur l'érosion,  $\Delta K_E$ , et de sa réciproque,  $\Delta K_C$ . Dans le chapitre 6, des essais de sensibilité ont été réalisés, destinés à étudier la sensibilité du matériau en corrosion-érosion vis-à-vis des paramètres expérimentaux jugés d'intérêt.

La complexité du problème posé nous a conduit à déployer un effort important d'exploitation et adaptation de différents dispositifs expérimentaux (DECAN, DIRAC, cellule AESEC « classique » et modifiée), recoupant différents protocoles d'endommagement (rayures, jets) originaux et complémentaires entre eux et à ceux de la littérature, en faisant appel à diverses techniques *in-situ* et *post-essai* (électrochimiques (OCP, LSV, CA), analytiques (ICP) et de caractérisation (MEB, analyse granulométrique, profilométrie confocale interférométrique)).

L'étude portant sur la corrosion pure a été réalisée à l'aide de différentes techniques complémentaires (techniques électrochimiques classiques, suivi gravimétrique, AESEC), grâce auxquelles une quantification précise des cinétiques d'oxydation, de dissolution et de formation de la couche d'oxyde ont été faites. Dans les conditions de référence, le zirconium est dans son domaine passif ; il le restera également en présence d'ions oxydants tels que Ce(IV) ou Ag(II). Dans son domaine passif, sa cinétique de dissolution est, par rapport à la cinétique d'oxydation, transitoire et lente, de l'ordre de  $10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . La majorité de la densité de courant d'oxydation sert ainsi à former la couche passive. Elle croît avec le temps et le potentiel, ce qui a pour conséquence de renforcer son caractère protecteur, tout en ralentissant le flux de dissolution du substrat dans le milieu. La croissance de la zircone peut être modélisée à l'aide du *High Field Model*, dont les paramètres ont été déterminés par ajustement dans les conditions d'intérêt.

Nous pouvons donc considérer que, dans les conditions d'opération du digesteur, le zirconium est très résistant à la corrosion et que sa cinétique de corrosion est lente.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la quantification du flux de perte de matière par érosion pure. Pour cela, nous avons réalisé un essai dans un milieu significativement moins oxydant que l'acide nitrique, de manière à minimiser la contribution de la corrosion du matériau sur sa réponse globale. Cet essai a été conduit sur le dispositif DECAN selon un protocole reproduisant les conditions d'arrivée du jet diphasique au niveau de la paroi du digesteur. La distance séparant la sortie de la buse d'alimentation de l'échantillon a été fixée, afin que les particules suivent l'écoulement et impactent l'échantillon à une vitesse aussi proche que possible de celle du liquide. Nous avons

également vérifié que les caractéristiques physiques de la solution et des particules n'évoluent pas de manière importante au cours de l'essai, assurant des conditions stationnaires en termes de corrosion-érosion. En érosion pure, le Zr présente une perte de masse pratiquement constante dans le temps (légèrement supérieure lors des deux premières heures d'essai). Elle est le résultat principalement de l'arrachement de matière, décrit par un mécanisme de type labourage. Une faible quantité du Zr dissous (censé résulter de la corrosion) est présente, montrant ainsi un léger effet de corrosion par l'eau, mais qui reste en-dessous de la perte de masse totale. On note que les fragments du Zr, présumés résulter de l'érosion, semblent être trop petits par rapport aux particules pour être identifiés par des observations de microscopie électronique à balayage. Le flux de perte de matière en érosion pure est de  $3\text{-}4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , soit plus de  $10^4$  fois supérieur à  $K_{\text{CO}}$ .

Nous montrons ainsi la très grande sensibilité du zirconium aux impacts particulaires en comparaison à la corrosion seule ( $K_{\text{CO}}$ ), corroborant les informations déjà disponibles dans la littérature en présence de formes d'endommagement similaires (frottement, abrasion). Ce point montre le besoin de vigilance quant à la tenue de ce matériau à l'érosion, au cas où cette source de dégradation serait présente dans le digesteur.

Fortes des informations sur les variables additives ( $K_{\text{CO}}$  et  $K_{\text{EO}}$ ), nous avons procédé à la réalisation d'un essai (désigné « de référence ») similaire à l'essai d'érosion pure, mais en milieu nitrique associant la corrosion, par le milieu oxydant, et l'érosion (par les particules). Il permet de déterminer la vitesse de corrosion-érosion globale,  $K_{\text{EC}}$ , et, par différence avec les variables additives, d'estimer la contribution de la synergie globale,  $\Delta K_{\text{EC}}$ . Malgré la présence d'un environnement plus oxydant, les caractéristiques physico-chimiques des particules ont été maintenues constantes tout au long de l'essai. D'un point de vue mécanique, l'aspect morphologique du zirconium sur la zone endommagée nous autorise à considérer qu'un mécanisme d'érosion similaire à celui de l'érosion pure (labourage) a lieu. Toutefois, le flux de perte de matière estimé par gravimétrie, de l'ordre de  $25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , est environ 7 fois plus important en acide nitrique qu'en eau pure. Il a ainsi été mis en évidence que la perte de masse du zirconium en corrosion-érosion ne peut être décrite par une simple loi d'additivité des endommagements liés, respectivement, à l'usure érosive et au processus de corrosion seul, étant due au terme de synergie entre ces deux évènements.

Ce résultat indique que, dans les conditions d'intérêt, le terme de synergie  $\Delta K_{\text{EC}}$  représente une part très importante de la perte de masse du zirconium.

Pour tenter d'expliquer l'origine du terme de synergie  $\Delta K_{\text{EC}}$ , nous avons simplifié l'expression du bilan global de  $K_{\text{EC}}$ , en considérant que l'effet synergique est dû uniquement à l'impact des particules provoquant la rupture (au moins partielle) de la couche passive, exposant la surface dépassivée du métal au milieu nitrique (influence de l'érosion sur la corrosion,  $\Delta K_{\text{C}}$ ). Afin de tester cette hypothèse, des essais de rayure du Zr ont été réalisés dans deux configurations distinctes : l'une en couplant une cellule à flux modifiée à un ICP/AES pour l'estimation de la quantité du Zr dissous à la suite d'une rayure, et l'autre sur le dispositif DIRAC, ayant pour but de déterminer le temps de repassivation et la quantité du  $\text{ZrO}_2$  régénéré après une rayure. Nous avons pu montrer qu'un flux de dissolution du Zr est engendré par la rayure (bien supérieur à celui mesuré sans endommagement en corrosion pure). Néanmoins, la densité de courant équivalente de dissolution reste très minoritaire devant la densité de courant associée à la repassivation du matériau. Le temps nécessaire à la reformation de la première couche atomique de la couche passive,  $t_{\text{Rep}}$ , est très court et a été estimé inférieur à 0,3 s. Ainsi, on peut penser que l'influence de l'érosion sur la corrosion ( $\Delta K_{\text{C}}$ ) sera d'autant plus importante que l'intervalle de temps séparant deux impacts dépassivants,

$\Delta t_i$ , sera inférieur à  $t_{\text{Rep}}$  (ce qui pourrait être observé, par exemple, dans le cas d'une forte vitesse de recirculation).

A l'aide des essais sous rayure, nous avons pu montrer que le terme de synergie  $\Delta K_{\text{EC}}$  est expliqué (au moins en partie) par la dépassivation/dissolution sous les impacts des particules ( $\Delta K_{\text{C}}$ ). Nous avons également pu proposer un ordre de grandeur du temps caractéristique de repassivation. On peut ainsi s'attendre à un impact de l'érosion sur la corrosion *a fortiori* plus accentué que le temps moyen entre deux impacts sera petit par rapport à ce temps caractéristique.

L'influence du changement des conditions expérimentales (taille, vitesse et concentration des particules) sur la perte de masse du Zr a permis de compléter notre analyse et de fournir une étude de sensibilité de  $K_{\text{EC}}$  dans le domaine de fonctionnement du digesteur.

**L'utilisation de particules  $\approx 5$  fois plus grosses** a pour conséquence une augmentation d'un facteur 4 du flux de matière perdu par corrosion-érosion (de l'ordre de  $105 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Nous avons pu présenter quelques pistes d'explication en se reposant sur l'effet individuel des impacts :

- L'énergie cinétique est proportionnelle à la masse des particules. Ainsi, pour les particules les plus grosses, une énergie plus importante est transmise à l'échantillon, ce qui conduit à un endommagement mécanique plus prononcé que dans les conditions de référence ;
- Une particule plus grosse est capable de provoquer l'apparition d'un défaut dont la surface est plus importante, ce qui conduit à une aire dépassivée plus élevée et une quantité de matière dissoute plus conséquente.

**A plus grande vitesse (facteur 1,5)**,  $K_{\text{EC}}$  est environ 4 fois plus important que dans les conditions de référence ( $\approx 96 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ). La composante érosive est exacerbée par un flux de particules plus important (1,5 fois plus grand) et une énergie cinétique d'impact plus élevée (2 fois plus importante). D'un point de vue chimique, une vitesse d'impact plus élevée réduit l'intervalle de temps séparant deux impacts successifs. Le temps de repassivation étant moindre, la quantité du Zr dissous s'en trouve ainsi augmentée.

**En augmentant la concentration en particules d'un facteur 4**, nous avons mesuré un flux de perte de matière ( $\approx 14 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) environ 2 fois plus petit par rapport à la concentration de référence. Ce résultat paraît contre-intuitif, mais a déjà été obtenu dans une configuration expérimentale (jet immergé) similaire à celle exploitée dans ce travail. Si l'on prend en compte la très petite distance entre la sortie de la buse et l'échantillon, on peut expliquer cette perte de masse plus faible par la possible formation d'un lit de particules près de la surface de l'échantillon conduisant, par rapport au cas dilué, à une augmentation des collisions intra-particulaires et à la diminution de l'énergie cinétique des particules au moment de l'impact contre la cible.

Cette étude de sensibilité a permis de montrer que l'augmentation de la taille et de la vitesse des particules contribuent à accroître la vitesse de corrosion-érosion. Elle montre également qu'une augmentation de la concentration des particules n'augmente pas forcément la cinétique de dégradation.

Le résultat le plus important apporté par ce travail de thèse est la mise en évidence de l'existence du lien entre dépassivation mécanique et dissolution oxydante locale d'un matériau à la fois très sensible aux chocs particulaires et très réactif une fois mis à nu. De plus, l'apparition d'un équilibre

entre la perte de masse entraînée par le seul transfert d'énergie cinétique et la compétition entre temps de repassivation et la fréquence d'impact a pu être démontrée.

Grâce à la complémentarité des outils exploités et à la méthodologie incrémentale utilisée, nous avons pu avancer sur la compréhension des mécanismes de corrosion-érosion du Zr, en décorrélant les contributions électrochimiques, chimiques et hydrodynamiques de façon à pouvoir transposer ces connaissances aux conditions de mise en œuvre industrielles. Il nous semblerait donc intéressant de poursuivre ce travail dans la perspective de parfaire les connaissances déjà obtenues sur la corrosion-érosion du Zr.

- **Perspectives pour  $K_{CO}$  (corrosion pure)** : La réalisation des suivis gravimétriques des échantillons étudiés en AESEC sous polarisation anodique permettrait l'établissement d'un bilan de masse, grâce auquel la formation de la zircone seule (hydratée ou non) pourrait être précisée. Parallèlement, des analyses structurales complémentaires (TEM, XPS) pour mieux caractériser le  $ZrO_2$  formé contribueraient à une meilleure compréhension du comportement de la couche d'oxyde dans les conditions de travail d'intérêt. Afin d'aller jusqu'au bout de la démarche de modélisation entreprise dans cette thèse, il reste à prendre en compte l'influence des phénomènes cathodiques pour les coupler au modèle d'oxydation proposé (HFM) pour décrire la corrosion du zirconium en milieu nitrique dans l'ensemble des valeurs de potentiel qu'il peut prendre.
- **Perspectives pour  $K_{EO}$  (érosion pure)** : L'analyse de la dureté sur coupe de l'échantillon par des techniques telle la nanoindentation serait pertinente, afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle la perte de volume stationnaire, observée à partir d'environ deux heures d'essai, est due à un écrouissage de surface sous les impacts. L'effet de la dureté initiale du matériau, en travaillant sur des échantillons pré-écrouis, pourrait fournir des informations complémentaires pertinentes. Par ailleurs, nous avons montré que l'eau reste oxydant vis-à-vis du zirconium (même si dans une bien moindre mesure que l'acide nitrique) et provoque une petite dissolution du substrat. Par conséquent, il serait d'intérêt de préciser cette composante à l'aide d'essais de rayure sur la cellule AESEC modifiée en eau.
- **Perspectives pour  $K_{EC}$  (synergie globale) sur DECAN** : La mise en œuvre d'essais dans des conditions opératoires différentes de celles retenues dans ce travail devrait permettre de préciser les tendances obtenues ici (points intermédiaires et/ou des conditions au-delà du domaine étudié, afin d'accentuer les différences de comportement). La réalisation de mesures électrochimiques lors des essais DECAN serait également utile dans l'idée de conforter les résultats sur les contributions respectives corrosion/érosion apportées dans ce travail.
  - **Perspectives pour  $\Delta K_C$  (influence de l'érosion sur la corrosion)** : Il nous paraît important de conduire une étude plus poussée consacrée à la cinétique de repassivation, à l'aide notamment de modèles de régénération de couche (inspirés du *High Field Model*) déjà existants dans la littérature mais qui, jusqu'à présent, ont été appliqués surtout aux aciers.
  - **Perspectives pour  $\Delta K_E$  (influence de la corrosion sur l'érosion)** : Ce terme a été négligé tout au long de ce travail en raison de la (supposée) très faible épaisseur du  $ZrO_2$  aux alentours de  $E_{CORR}$ . La réalisation d'une étude sur DECAN avec des échantillons pré-oxydés (possédant différentes épaisseurs de couche) devrait permettre d'étudier si la couche d'oxyde peut influencer la cinétique d'érosion (fragmentation de la couche participant à l'érosion et/ou résistance à l'érosion de par sa dureté).

- Le couplage avec un outil de simulation hydrodynamique serait un atout majeur qui permettrait :
  - D'investiguer davantage le changement de régime supposé entre suspension dense et diluée (effet conjoint de la fréquence des chocs sur la cible et de l'énergie cinétique incidente).
  - de faire le lien entre les résultats obtenus selon différents modes opératoires et notamment ceux considérés dans la littérature.
  - Enfin de sécuriser la transposition vers les conditions industrielles

Ces propositions devraient conduire à une meilleure approche de ce phénomène, dans l'objectif de proposer un modèle phénoménologique de la corrosion-érosion, prenant en compte et couplant les paramètres d'intérêt. Le couplage de cette loi avec un outil de simulation hydrodynamique devrait *in fine* permettre de prédire la corrosion-érosion dans différents types d'appareils et à l'échelle de l'équipement industriel.



# Bibliographie

- [1] M. LECOMTE et B. BONIN. : Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé. CEA Saclay ; Groupe Moniteur, 2008.
- [2] S. de SIO : Modélisation de l'extraction de Pu (IV) et spéciation de HNO<sub>3</sub> dans le traitement du combustible irradié. Thèse de doctorat, Montpellier 2, 2012.
- [3] R. BERLEMONT : Etude cinétique d'extraction de l'uranium (VI) et du plutonium (IV) par des extractants monoamides. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2015.
- [4] S. FOURNIER : Étude de la dissolution des oxydes mixtes (U, Pu) O<sub>2</sub> a forte teneur en plutonium. Thèse de doctorat, Montpellier 2, 2000.
- [5] S. GRANDJEAN, N. REYNIER-TRONCHE, E. BURAVAND, S. LALLEMAN, G. LETURCQ, X. MACHURON-MANDARD et M. BERTRAND : New insights into the head-end treatment process of spent fast neutron reactor mox fuels for improved plutonium dissolution. In 12th International Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycle and Related Nuclear Systems (GLOBAL-2017). 12th International Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycle and Related ... , 2017.
- [6] E. BURAVAND, N. REYNIER-TRONCHE, B. CATANESE, P. HUOT, E. ESBELIN, S. GRANDJEAN, M. CROZET et X. MACHURON-MANDARD : First assessment of a digestion method applied to recovery of plutonium from refractory residues after dissolving spent sfr mox fuel in nitric acid. In International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles : Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17). International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles : Next ... , 2017.
- [7] C. MADIC, P. BERGER et X. MACHURON-MANDARD : Mechanisms of the rapid dissolution of plutonium dioxide in acidic media under oxidizing or reducing conditions. Rapport technique, CEA Centre d'Etudes de la Vallée du Rhone, 1990.
- [8] J. BOURGES, C. MADIC, G. KOEHLI et M. LECOMTE : Dissolution du bioxyde de plutonium en milieu nitrique par l'argent (ii) électrogénéré. Journal of the Less Common Metals, 122:303–311, 1986.
- [9] M. POURBAIX : Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars (Editeur-Imprimeur-Libraire), Paris, pages 256–271, 1963.
- [10] M. BERTRAND, A. SALVATORES, S. GRANDJEAN, S. LALLEMAN, E. BURAVAND, N. REYNIER-TRONCHE, B. ARAB-CHAPELET, C. BOUYER, E. TRONCHE, S. CHARTON et al. : Study of irradiated and non-irradiated mox fuel reprocessing. In TOP FUEL 2019. TOP FUEL 2019, 2019.

- [11] F. BALBAUD-CÉLÉRIER, N. GRUET, B. GWINNER et P. LAGHOUTARIS : Corrosion behavior of stainless steels in nitric acid in the context of nuclear fuel reprocessing plants. In Nuclear Corrosion, pages 301–340. Elsevier, 2020.
- [12] P. FAUVET, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, R. ROBIN, Q.-T. TRAN, A. MUGNIER et D. ESPINOUX : Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants. Journal of Nuclear Materials, 375(1):52–64, 2008.
- [13] P. FAUVET et P. MUR : Investigation on the corrosion resistance of zirconium in nitric acid. RT-SCECF-210 – CEA (Centre d’Etudes de Fontenay-aux-Roses, pages 1–28, 1990.
- [14] L. RANDRIANARIVO : Phénomène d’érosion-corrosion dans les pompes alimentaires et préalimentaires des générateurs de vapeur. La Houille Blanche, (1-2):133–139, 1980.
- [15] R.J.K. WOOD : Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials. Wear, 261(9):1012–1023, 2006.
- [16] S. K. SHRESTHA : Corrosion and erosion-corrosion of High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) sprayed NiCrSiB coatings. Thèse de doctorat, University of Glasgow, 2000.
- [17] F. DABOSI : Corrosion localisée. EDP Sciences, 2012.
- [18] D. LANDOLT : Corrosion et chimie de surfaces des métaux, volume 12. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [19] R.T. KNAPP : Cavitation mechanics and its relation to the design of hydraulic equipment. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 166(1):150–163, 1952.
- [20] I.M. HUTCHINGS : Mechanisms of wear in powder technology : a review. Powder Technology, 76(1):3–13, 1993.
- [21] O. QUESADA : Etude des phénomènes d’abrasion-corrosion des aciers inoxydables : vers un guide de choix de matériaux. Thèse de doctorat, Dijon, 1997.
- [22] B. CHAPEY : Phénomènes de synergie entre endommagements mécanique et corrosif dans le cas d’abrasion-corrosion des aciers inoxydables. Mise au point d’une technique de quantification de l’endommagement mécanique reposant sur l’émission acoustique(E. A.). Thèse de doctorat, 1993.
- [23] R.J.K. WOOD : Erosion-corrosion synergism for multi-phase flowline materials. La Houille Blanche, (7-8):605–610, 1992.
- [24] S. ZHOU, M.M. STACK et R.C. NEWMAN : Characterization of synergistic effects between erosion and corrosion in an aqueous environment using electrochemical techniques. Corrosion, 52(12):934–946, 1996.
- [25] B. COX : Oxidation of zirconium and its alloys. In Advances in corrosion science and technology, pages 173–391. Springer, 1976.
- [26] F. BALBAUD, G. SANCHEZ, Gérard SANTARINI et G. PICARD : Cathodic reactions involved in corrosion processes occurring in concentrated nitric acid at 100 c. European Journal of Inorganic Chemistry, 2000(4):665–674, 2000.

- [27] D. SICSIC, F. BALBAUD-CÉLÉRIER et B. TRIBOLLET : Mechanism of nitric acid reduction and kinetic modelling. European Journal of Inorganic Chemistry, 2014(36):6174–6184, 2014.
- [28] F. HLAJKA : Reactivite de la surface du zirconium en milieu nitrofluorhydrique. Thèse de doctorat, Strasbourg 1, 1990.
- [29] J.D. McCULLOUGH et K.N. TRUEBLOOD : The crystal structure of baddeleyite (monoclinic zro2). Acta Crystallographica, 12(7):507–511, 1959.
- [30] Y. DALI : Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [31] M. G. FONTANA : Corrosion Engineering. McGraw-Hill Boston, 1986.
- [32] L. PINARD et al. : Corrosion resistance of zirconium : general mechanisms, behaviour in nitric acid. Rapport technique, CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1990.
- [33] L.B. GOLDEN, I.R. LANE et W.L. ACHERMAN : Corrosion resistance of titanium, zirconium, and stainless steel. Industrial & Engineering Chemistry, 44(8):1930–1939, 1952.
- [34] A.R. SHANKAR, V.R. RAJU, M.N. RAO, U.K. MUDALI, H.S. KHATAK et B. RAJ : Corrosion of zircaloy-4 and its welds in nitric acid medium. Corrosion Science, 49(9):3527–3538, 2007.
- [35] W. KLAS, U. HERPERS, M. REICH, R. MICHEL, R. DROSTE, R. HOLM, E.-M. HORN et G. MÜLLER : Bestimmung der abtragungsraten von zirconium, tantal und der legierung tantal-40niob in fluoridhaltiger azeotroper salpetersäure mit hilfe der radiotracer-methode. Materials and Corrosion, 42(11):570–575, 1991.
- [36] T. FUJII et H. BABA : The effect of oxidizing ions on the passivity of the valve metals in boiling nitric acid solutions. Corrosion science, 31:275–280, 1990.
- [37] C. KATO, M. YANO, K. KIUCHI et K. SUGIMOTO : Effects of a heat-transfer on corrosion of zirconium in a boiling nitric acid solution. Zairyo-to-Kankyo, 52(1):35–43, 2003.
- [38] P. FAUVET : Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants. In Nuclear Corrosion science and engineering, pages 679–728. Elsevier, 2012.
- [39] M. LEDUC, M. PELRAS, J. SANNIER, G. TURLUER et R. DEMAY : Corrosion studies on materials used in a reprocessing plant. In RECOD 87. 1987.
- [40] A. C. MANEA et L. ANICAI : Studies on the formation of zirconia films in some aqueous acidic solutions. Rev. Chim.(Bucharest), 66:1680, 2015.
- [41] H. KAJIMURA et H. NAGANO : Stress corrosion cracking of zirconium in hot nitric acid. Corrosion, 48(5):391–397, 1992.
- [42] P. MEISTERJAHN, H.W. HOPPE et J.W. SCHULTZE : Electrochemical and xps measurements on thin oxide films on zirconium. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 217(1):159–185, 1987.
- [43] A. GOOSSENS, M. VAZQUEZ et D.D. MACDONALD : The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films part 1 : The potential distribution. Electrochimica acta, 41(1):35–45, 1996.

- [44] W.G. BURGERS, A. CLAASSEN et J. ZERNIKE : Über die chemische natur der oxydschichten, welche sich bei anodischer polarisation auf den metallen aluminium, zirkon, titan und tantal bilden. Zeitschrift für Physik, 74(9):593–603, 1932.
- [45] A. CHARLESBY : Ionic currents in thin films of zirconium oxide. Acta Metallurgica, 1(3):340–347, 1953.
- [46] M. SCHWEINSBERG, A. MICHAELIS et J.W. SCHULTZE : Growth of oriented anodic films on single grains of zirconium : structure and epitaxy from anisotropy-micro-ellipsometry. Electrochimica acta, 42(20-22):3303–3310, 1997.
- [47] R.D. MISCH et W.E. RUTHER : The anodizing of zirconium and other transition metals in nitric acid. Journal of the Electrochemical Society, 100(12):531, 1953.
- [48] C. KATO, Y. ISHIJIMA, F. UENO et M. YAMAMOTO : The effect of crystal textures on the anodic oxidization of zirconium in a boiling nitric acid solution. Journal of Nuclear Science and Technology, 53(9):1371–1379, 2016.
- [49] B. GWINNER, H. BADJI, M. BENOIT, N. BRIJOU-MOKRANI, P. FAUVET, N. GRUET, P. LA-GHOUTARIS, F. MISERQUE, R. ROBIN et M. TABARANT : Corrosion of zirconium in the context of the spent nuclear fuel reprocessing plant. Proceeding Global, 2015.
- [50] M. BENOIT, C. BATAILLON, B. GWINNER, F. MISERQUE, M. E ORAZEM, C. M SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, B. TRIBOLLET et V. VIVIER : Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. Electrochimica Acta, 201:340–347, 2016.
- [51] H. KAJIMURA et H. NAGANO : Passivity and its breakdown on zirconium in high temperature nitric acid. Corrosion science, 31:261–266, 1990.
- [52] L. ABIVEN, F. DALARD, J.J. RAMEAU, C. COCHAUD et P. FUENTES : Etude du claquage de la couche de zircone par oxydation anodique. application à la décontamination. Revue de Métallurgie, 95(2):219–228, 1998.
- [53] M. BENOIT : Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L. Thèse de doctorat, Paris 6, 2016.
- [54] L. YOUNG : Anodic oxide films. London ; New York : Academic Press, 1961.
- [55] R.E. WHITE, J.O. BOCKRIS, B.E. CONWAY et E. YEAGER : Comprehensive treatise of electrochemistry. Vol. 8 : experimental methods in electrochemistry. Plenum Press, New York, NY, 1984.
- [56] M.M. LOHRENGEL : Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals : high field regime. Materials Science and Engineering : R : Reports, 11(6):243–294, 1993.
- [57] E.M. PATRITO, R.M. TORRESI, E.P.M. LEIVA et V.A. MACAGNO : Potentiodynamic and ac impedance investigation of anodic zirconium oxide films. Journal of the electrochemical society, 137(2):524, 1990.
- [58] J.C. BANTER : Incorporation of ions in anodic oxide films on zirconium and their effect on film behavior. Journal of The Electrochemical Society, 114(5):508, 1967.
- [59] F. di QUARTO, S. PIAZZA et C. SUNSERI : Space charge effects on the growth of anodic oxide films on zirconium metal. Journal of The Electrochemical Society, 130(5):1014, 1983.

- [60] G.T. ROGERS, P.H.G. DRAPER et S.S. WOOD : Anion impurities in anodic oxide films on zirconium. Electrochimica Acta, 13(2):251–261, 1968.
- [61] H.C. MENG et K.C. LUDEMA : Wear models and predictive equations : their form and content. Wear, 181:443–457, 1995.
- [62] H. McI. CLARK et L.C. BURMEISTER : The influence of the squeeze film on particle impact velocities in erosion. International journal of impact engineering, 12(3):415–426, 1992.
- [63] I. HUTCHINGS et P. SHIPWAY : Tribology : friction and wear of engineering materials. Butterworth-Heinemann, 2017.
- [64] M.A. AL-BUKHAITI, S.M. AHMED, F.M.F. BADRAN et K.M. EMARA : Effect of impingement angle on slurry erosion behaviour and mechanisms of 1017 steel and high-chromium white cast iron. Wear, 262(9-10):1187–1198, 2007.
- [65] ASTM : Standard terminology relating to wear and erosion. G40, 2013.
- [66] T.J. HARVEY, J.A. WHARTON et R.J.K. WOOD : Development of synergy model for erosion–corrosion of carbon steel in a slurry pot. Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces, 1(1):33–47, 2007.
- [67] S.S. RAJAHRAM, T.J. HARVEY et R.J.K. WOOD : Erosion–corrosion resistance of engineering materials in various test conditions. Wear, 267(1-4):244–254, 2009.
- [68] Benedetto BOZZINI, Marco E RICOTTI, Marco BONIARDI et Claudio MELE : Evaluation of erosion–corrosion in multiphase flow via cfd and experimental analysis. Wear, 255(1-6):237–245, 2003.
- [69] H ARABNEJAD, A MANSOURI, SA SHIRAZI et BS McLAURY : Development of mechanistic erosion equation for solid particles. Wear, 332:1044–1050, 2015.
- [70] C.S. RAMACHANDRAN, V. BALASUBRAMANIAN et P.V. ANANTHAPADMANABHAN : Erosion of atmospheric plasma sprayed rare earth oxide coatings under air suspended corundum particles. Ceramics International, 39(1):649–672, 2013.
- [71] Z. ZHENG, J. LONG, S. WANG, H. LI, J. WANG et K. ZHENG : Cavitation erosion-corrosion behaviour of fe-10cr martensitic steel microalloyed with zr in 3.5% nacl solution. Corrosion Science, 184:109382, 2021.
- [72] P. HU, R. SONG, J. DENG, Z.-y. CHEN, Q.-w. LI, B.-l. HU, K.-s. WANG, W.-c. CAO, D.-x. LIU et H.-l. YU : Electrochemical corrosion behavior of platinum-coated lanthanum doped titanium-zirconium-molybdenum alloy. Journal of Alloys and Compounds, 706:305–311, 2017.
- [73] M.-D. BERMÚDEZ, F. J. CARRION, G. MARTÍNEZ-NICOLÁS et R. LÓPEZ : Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium. Wear, 258(1-4):693–700, 2005.
- [74] R. PRIYA, C. MALLIKA et U. K. MUDALI : Wear and tribocorrosion behaviour of 304l ss, zr-702, zircaloy-4 and ti-grade2. Wear, 310(1-2):90–100, 2014.
- [75] G. SHARMA, P. K. LIMAYE et D. T. JADHAV : Sliding wear and friction behaviour of zircaloy-4 in water. Journal of nuclear materials, 394(2-3):151–154, 2009.

- [76] Z. LI, L. WU, R. GE, F. ZHANG, Q. SHAN, Y. HUANG et R. SU : Erosion corrosion of ti and zr in acidic metastannic acid synthesis. Materials Research Express, 8(4):046528, 2021.
- [77] J.B. ZU, G.T. BURSTEIN et I.M. HUTCHINGS : A comparative study of the slurry erosion and free-fall particle erosion of aluminium. Wear, 149(1-2):73–84, 1991.
- [78] A. ALHUSSEIN : Transport et stockage des dérivés pétroliers : problématique d'endommagement des pipes par érosion de sable et par hydrogène. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, 2010.
- [79] R. GUPTA, S. N. SINGH et V. SEHADRI : Prediction of uneven wear in a slurry pipeline on the basis of measurements in a pot tester. Wear, 184(2):169–178, 1995.
- [80] A. V LEVY, N. JEE et P. YAU : Erosion of steels in coal-solvent slurries. Wear, 117(2):115–127, 1987.
- [81] S. HATTORI, B.-H. SUN, F. G. HAMMITT et T. OKADA : An application of bubble collapse pulse height spectra to venturi cavitation erosion of 1100-o aluminum. Wear, 103(2):119–131, 1985.
- [82] S. HATTORI et E. NAKAO : Cavitation erosion mechanisms and quantitative evaluation based on erosion particles. Wear, 249(10-11):839–845, 2001.
- [83] M. ZAKI : Modélisation et simulation numérique du procédé de perçage non débouchant par jet d'eau abrasif. Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [84] R. J. K. WOOD, J. C. WALKER, T. J. HARVEY, S. WANG et S. S. RAJAHRAM : Influence of microstructure on the erosion and erosion–corrosion characteristics of 316 stainless steel. Wear, 306(1-2):254–262, 2013.
- [85] D. J. O'FLYNN, M. S. BINGLEY, M. S. A. BRADLEY et A. J. BURNETT : A model to predict the solid particle erosion rate of metals and its assessment using heat-treated steels. Wear, 248(1-2):162–177, 2001.
- [86] L. J. W. GRAHAM, J. WU, G. SHORT, C. B. SOLNORDAL, C. Y. WONG, G. BROWN, O. CELLIERS et D. WHYTE : Laboratory modelling of erosion damage by vortices in slurry flow. Hydrometallurgy, 170:43–50, 2017.
- [87] H. McI. CLARK : On the impact rate and impact energy of particles in a slurry pot erosion tester. Wear, 147(1):165–183, 1991.
- [88] F. Y. LIN et H. S. SHAO : Effect of impact velocity on slurry erosion and a new design of a slurry erosion tester. Wear, 143(2):231–240, 1991.
- [89] G. R. DESALE, B. K. GANDHI et S. C. JAIN : Particle size effects on the slurry erosion of aluminium alloy (aa 6063). Wear, 266(11-12):1066–1071, 2009.
- [90] M. LINDGREN et J. PEROLAINEN : Slurry pot investigation of the influence of erodent characteristics on the erosion resistance of austenitic and duplex stainless steel grades. Wear, 319(1-2):38–48, 2014.
- [91] L. MA, C. HUANG, Y. XIE, J. JIANG, K. Y. TUFA, R. HUI et Z.-S. LIU : Modeling of erodent particle trajectories in slurry flow. Wear, 334:49–55, 2015.

- [92] A. V. LEVY, J. YAN et V. D. ARORA : Sand-water slurry erosion of carburized aisi 8620 steel. Wear, 101(2):117–126, 1985.
- [93] N. ANDREWS, L. GIOURNTAS, A.M. GALLOWAY et A. PEARSON : Effect of impact angle on the slurry erosion-corrosion of stellite 6 and ss316. Wear, 320:143–151, 2014.
- [94] F. BROWNLIE, T. HODGKIESS, A. PEARSON et A. M. GALLOWAY : A study on the erosion-corrosion behaviour of engineering materials used in the geothermal industry. Wear, page 203821, 2021.
- [95] I. FINNIE : The mechanism of erosion of ductile metals. In 3rd US national congress of applied mechanics, 1958.
- [96] W. D. CALLISTER : Science et génie des matériaux. Dunod, 2001.
- [97] G. MURRY : Métaux• Alliages• Propriétés - Métallurgie, Aide-mémoire. Dunod, 2004.
- [98] V. JAVAHERI, D. PORTER et V.-T. KUOKKALA : Slurry erosion of steel—review of tests, mechanisms and materials. Wear, 408:248–273, 2018.
- [99] E. HORNBOGEN : The role of fracture toughness in the wear of metals. Wear, 33(2):251–259, 1975.
- [100] A. N. J. STEVENSON et I. M. HUTCHINGS : Wear of hardfacing white cast irons by solid particle erosion. Wear, 186:150–158, 1995.
- [101] T. A ADLER et Ö. N. DOĞAN : Erosive wear and impact damage of high-chromium white cast irons. Wear, 225:174–180, 1999.
- [102] X. H. TANG, R. CHUNG, D. Y. LI, B. HINCKLEY et K. DOLMAN : Variations in microstructure of high chromium cast irons and resultant changes in resistance to wear, corrosion and corrosive wear. Wear, 267(1-4):116–121, 2009.
- [103] W. ZIELIŃSKI, W. ŚWIATNICKI, M. BARSTCH et U. MESSERSCHMIDT : Non-uniform distribution of plastic strain in duplex steel during tem in situ deformation. Materials chemistry and physics, 81(2-3):476–479, 2003.
- [104] C. P. LIVITSANOS et P. F. THOMSON : The effect of temperature and deformation rate on transformation-dependent ductility of a metastable austenitic stainless steel. Materials Science and Engineering, 30(2):93–98, 1977.
- [105] M. DUPEUX : Aide Mémoire-Science des Matériaux, Dunod. 2004.
- [106] P. H. SHIPWAY et I. M. HUTCHINGS : The role of particle properties in the erosion of brittle materials. Wear, 193(1):105–113, 1996.
- [107] D. AQUARO : Erosion due to the impact of solid particles of materials resistant at high temperature. Meccanica, 41(5):539–551, 2006.
- [108] T. FOLEY et A. LEVY : The erosion of heat-treated steels. Wear, 91(1):45–64, 1983.
- [109] R. TARODIYA et A. LEVY : Surface erosion due to particle-surface interactions—a review. Powder Technology, 2021.

- [110] S. M. SHAH, J. D. VERHOEVEN et S. BAHADUR : Erosion behavior of high silicon bainitic structures : I : Austempered ductile cast iron. Wear, 113(2):267–278, 1986.
- [111] J. WOLAK et I. FINNIE : A comparison of stress-strain behavior in cutting and high strain-rate compression tests. In Advances in Machine Tool Design and Research 1967, pages 233–246. Elsevier, 1968.
- [112] T. CHRISTMAN et P. G. SHEWMON : Erosion of a strong aluminum alloy. Wear, 52(1):57–70, 1979.
- [113] Y. I. OKA, K. OKAMURA et T. YOSHIDA : Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact : Part 1 : Effects of impact parameters on a predictive equation. Wear, 259(1-6):95–101, 2005.
- [114] I. M. HUTCHINGS : The challenge of wear. Wear : Materials, Mechanisms and Practice, pages 1–7, 2005.
- [115] I. M. HUTCHINGS : Some comments on the theoretical treatment of erosive particle impacts. 1979.
- [116] K. SCHNEEMANN : Abrasion and erosion. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
- [117] A. V. LEVY et P. CHIK : The effects of erodent composition and shape on the erosion of steel. Wear, 89(2):151–162, 1983.
- [118] G. P. TILLY : A two stage mechanism of ductile erosion. Wear, 23(1):87–96, 1973.
- [119] S. S. RAJAHRAM, T. J. HARVEY et R. J. KK WOOD : Electrochemical investigation of erosion–corrosion using a slurry pot erosion tester. Tribology International, 44(3):232–240, 2011.
- [120] V. B. NGUYEN, Q. B. NGUYEN, Y. W. ZHANG, C. Y. H. LIM et B. C. KHOO : Effect of particle size on erosion characteristics. Wear, 348:126–137, 2016.
- [121] M. PARSI, K. NAJMI, F. NAJAFIFARD, S. HASSANI, B. S MCLAURY et S. A. SHIRAZI : A comprehensive review of solid particle erosion modeling for oil and gas wells and pipelines applications. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 21:850–873, 2014.
- [122] D. GANTENBEIN, J. SCHOELKOPF, G. P. MATTHEWS et P. A. C. GANE : Determining the size distribution-defined aspect ratio of rod-like particles. Applied clay science, 53(4):538–543, 2011.
- [123] C. I. WALKER et M. HAMBE : Influence of particle shape on slurry wear of white iron. Wear, 332:1021–1027, 2015.
- [124] Y. LI, G. T. BURSTEIN et I. M. HUTCHINGS : The influence of corrosion on the erosion of aluminium by aqueous silica slurries. Wear, 186:515–522, 1995.
- [125] H. POURARIA, F. DARIHAKI, K. H. PARK, S. A. SHIRAZI et Y. SEO : Cfd modelling of the influence of particle loading on erosion using dense discrete particle model. Wear, 460:203450, 2020.

- [126] X. HU et A. NEVILLE : The electrochemical response of stainless steels in liquid–solid impingement. Wear, 258(1-4):641–648, 2005.
- [127] E. A. M. HUSSAIN et M. J. ROBINSON : Erosion–corrosion of 2205 duplex stainless steel in flowing seawater containing sand particles. Corrosion Science, 49(4):1737–1754, 2007.
- [128] S. TURENNE, M. FISET et J. MASOUNAVE : The effect of sand concentration on the erosion of materials by a slurry jet. Wear, 133(1):95–106, 1989.
- [129] I.M. HUTCHINGS : Wear by particulates. Chemical Engineering Science, 42(4):869–878, 1987.
- [130] C. E. SMELTZER, M. E. GULDEN et W. A. COMPTON : Mechanisms of metal removal by impacting dust particles. Journal of Basic Engineering, 92(3):639–652, 1970.
- [131] J. A. LAITONE : Aerodynamic effects in the erosion process. Wear, 56(1):239–246, 1979.
- [132] A. J. BURNETT, S. R. SILVA et A. R. REED : Comparisons between “sand blast” and “centripetal effect accelerator” type erosion testers. Wear, 186:168–178, 1995.
- [133] M. A. ISLAM et Z. N. FARHAT : Effect of impact angle and velocity on erosion of api x42 pipeline steel under high abrasive feed rate. Wear, 311(1-2):180–190, 2014.
- [134] Y. ZHENG, Z. YAO, X. WEI et W. KE : The synergistic effect between erosion and corrosion in acidic slurry medium. Wear, 186:555–561, 1995.
- [135] D. A LYN, S. EINAV, W. RODI et J.-H. PARK : A laser-doppler velocimetry study of ensemble-averaged characteristics of the turbulent near wake of a square cylinder. Journal of Fluid Mechanics, 304:285–319, 1995.
- [136] R. OKITA, Y. ZHANG, B. S. MCCLAURY et S.A. SHIRAZI : Experimental and computational investigations to evaluate the effects of fluid viscosity and particle size on erosion damage. Journal of fluids engineering, 134(6), 2012.
- [137] N. LIN, H. ARABNEJAD, S. A. SHIRAZI, B. S. MCCLAURY et H. LAN : Experimental study of particle size, shape and particle flow rate on erosion of stainless steel. Powder Technology, 336:70–79, 2018.
- [138] I. FINNIE : Some reflections on the past and future of erosion. Wear, 186:1–10, 1995.
- [139] H. LIU, W. YANG et R. KANG : A correlation for sand erosion prediction in annular flow considering the effect of liquid dynamic viscosity. Wear, 404:1–11, 2018.
- [140] B.W. MADSEN : Measurement of erosion-corrosion synergism with a slurry wear test apparatus. Wear, 123(2):127–142, 1988.
- [141] J. BASUMATARY et R.J.K. WOOD : Different methods of measuring synergy between cavitation erosion and corrosion for nickel aluminium bronze in 3.5% nacl solution. Tribology International, 147:104843, 2020.
- [142] B. T. LU et J. L. LUO : Synergism of electrochemical and mechanical factors in erosion-corrosion. The Journal of Physical Chemistry B, 110(9):4217–4231, 2006.
- [143] M.M. STACK, N. CORLETT et S. ZHOU : A methodology for the construction of the erosion-corrosion map in aqueous environments. Wear, 203:474–488, 1997.

- [144] M.M. STACK et B.D. JANA : Modelling particulate erosion–corrosion in aqueous slurries : some views on the construction of erosion–corrosion maps for a range of pure metals. Wear, 256(9-10):986–1004, 2004.
- [145] M.M. STACK, B.D. JANA et S.M. ABDELRAHMAN : Models and mechanisms of erosion–corrosion in metals. In Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings, pages 153–187e. Elsevier, 2011.
- [146] B. POULSON : Mass transfer from rough surfaces. Corrosion science, 30(6-7):743–746, 1990.
- [147] P. A. MAKANJUOLA et D. R. GABE : A study of roughness and mass transfer enhancement for the rotating cylinder electrode. Surface Technology, 24(1):29–44, 1985.
- [148] G. T. BURSTEIN et K. SASAKI : Electrochemical reactions of freshly bared metal surfaces using the fluid impacted guillotined electrode. Journal of the Electrochemical Society, 148(7):B282, 2001.
- [149] B.-Y. KIM, C.-J. PARK et H.-S. KWON : Repassivation kinetics of zirconium alloys investigated by a scratching electrode technique. Metals and Materials International, 14(1):71–75, 2008.
- [150] Method of analysis of a metallic sample by dissolving the surface thereof and device for carrying out said method.
- [151] J. HAN : L'électrochimie et désalliage de Zn-Mg/Al-Zn phase pures et l'importance sur la corrosion de l'alliage Zn-Al-Mg. Thèse de doctorat, Paris Sciences et Lettres (ComUE), 2018.
- [152] K. OGLE : Atomic emission spectroelectrochemistry : real-time rate measurements of dissolution, corrosion, and passivation. Corrosion, 75(12):1398–1419, 2019.
- [153] B. LAURENT, N. GRUET, B. GWINNER, F. MISERQUE, K. ROUSSEAU et K. OGLE : The kinetics of transpassive dissolution chemistry of stainless steels in nitric acid : The impact of si. Electrochimica Acta, 258:653–661, 2017.
- [154] K. OGLE et S. WEBER : Anodic dissolution of 304 stainless steel using atomic emission spectroelectrochemistry. Journal of the Electrochemical Society, 147(5):1770, 2000.
- [155] O. LEVENSPIEL : Chemical reaction engineering. John wiley & sons, 1998.
- [156] ASTM (American Society for TESTING et MATERIALS) : B551 : Standard specification for zirconium and zirconium alloy sheet. Strip and Plate, Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [157] H. BLASIUS : Das aehnlichkeitsgesetz bei reibungsvorgängen in flüssigkeiten. In Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, pages 1–41. Springer, 1913.
- [158] R. XU : Particle characterization : light scattering methods, volume 13. Springer Science & Business Media, 2001.
- [159] A. BOUALEM : Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2016.

- [160] J. T. DAVIES : Turbulence phenomena (Book on momentum, heat and mass transfer at various interfaces based on Prandtl eddy mixing length concept). New York, Academic Press, Inc., 1972. 422 p, 1972.
- [161] N. MIDOUX : Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Technique et documentation, 1985.
- [162] C. XUEREZ, M. POUX et J. BERTRAND : Agitation et mélange : Aspects fondamentaux et applications industrielles. Dunod, 2006.
- [163] J. J. DERKSEN : Numerical simulation of solids suspension in a stirred tank. AIChE Journal, 49(11):2700–2714, 2003.
- [164] A. S. KONDRAT'EV et P. P. SHVYD'KO : Calculation of the movement of polydisperse mixtures of solid particles in the flow of a newtonian fluid in a horizontal pipe. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 51(1):107–117, 2017.
- [165] S. RODE : Opérations polyphasiques en génie des procédés-Hydrodynamique, transferts, réactions, séparations mécaniques. Ellipses, 2019.
- [166] R. TURTON et N. N. CLARK : An explicit relationship to predict spherical particle terminal velocity. Powder technology, 53(2):127–129, 1987.
- [167] J. F. RICHARDSON et W. N. ZAKI : Sedimentation and fluidisation : Part i. Chemical Engineering Research and Design, 75:S82–S100, 1997.
- [168] Y. YAN, P. ZHOU, O. GHARBI, Z. ZENG, X. CHEN, P. VOLOVITCH, K. OGLE et N. BIRBILIS : Investigating ion release using inline icp during in situ scratch testing of an mg-li (-al-y-zr) alloy. Electrochemistry Communications, 99:46–50, 2019.
- [169] R. SALOT, F. LEFEBVRE-JOUD et B. BAROUX : Electrochemical behavior of thin anodic oxide films on zircaloy-4 : Role of the mobile defects. Journal of the Electrochemical Society, 143(12):3902, 1996.
- [170] H. NAGANO et H.H. KAJIMURA : The stress corrosion cracking performance of pure zirconium and zirconium alloys in highly oxidizing nitric acid. Corrosion science, 38(5):781–791, 1996.
- [171] D. SICSIC : Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2011.
- [172] H. A. JOHANSEN, G. B. ADAMS et P. van RYSSELBERGHE : Anodic oxidation of aluminum, chromium, hafnium, niobium, tantalum, titanium, vanadium, and zirconium at very low current densities. Journal of The Electrochemical Society, 104(6):339, 1957.
- [173] I. A. AMMAR et I. K. ISMAIL : Spontaneous and anodic oxidation of tantalum and zirconium in phosphate solutions. Materials and Corrosion, 23(3):168–174, 1972.
- [174] J. S. L. LEACH et C. N. PANAGOPOULOS : Growth kinetics of anodic zirconia films grown in alkaline solutions. Electrochimica Acta, 32(3):411–414, 1987.
- [175] M. MARAGHINI, G. B. ADAMS et P. van RYSSELBERGHE : Studies on the anodic polarization of zirconium and zirconium alloys. Journal of the Electrochemical Society, 101(8):400, 1954.
- [176] J. G. A. BITTER : A study of erosion phenomena part i. wear, 6(1):5–21, 1963.

- [177] J. G. A. BITTER : A study of erosion phenomena : Part ii. Wear, 6(3):169–190, 1963.
- [178] S. AGUIRRE, A. JAVIERA, M. WALCZAK et M. ROHWERDER : The mechanism of erosion-corrosion of api x65 steel under turbulent slurry flow : effect of nominal flow velocity and oxygen content. 2019.
- [179] C.G. TELFER, M.M. STACK et B.D. JANA : Particle concentration and size effects on the erosion-corrosion of pure metals in aqueous slurries. Tribology International, 53:35–44, 2012.
- [180] G.T. BURSTEIN et K. SASAKI : Effect of impact angle on the slurry erosion–corrosion of 304l stainless steel. Wear, 240(1-2):80–94, 2000.
- [181] X. CHEN, B. S. MCLAURY et S. A. SHIRAZI : Numerical and experimental investigation of the relative erosion severity between plugged tees and elbows in dilute gas/solid two-phase flow. Wear, 261(7-8):715–729, 2006.
- [182] A. EINSTEIN : Zur theorie der brownschen bewegung. Annalen der physik, 324(2):371–381, 1906.
- [183] I. M. KRIEGER et T. J. DOUGHERTY : A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. Transactions of the Society of Rheology, 3(1):137–152, 1959.
- [184] C. CHEVALIER : Dynamique et instabilités des interfaces grains/fluide dans les suspensions non-Browniennes. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2006.



## Annexe A

# Paramètres optimisés du *High Field Model*

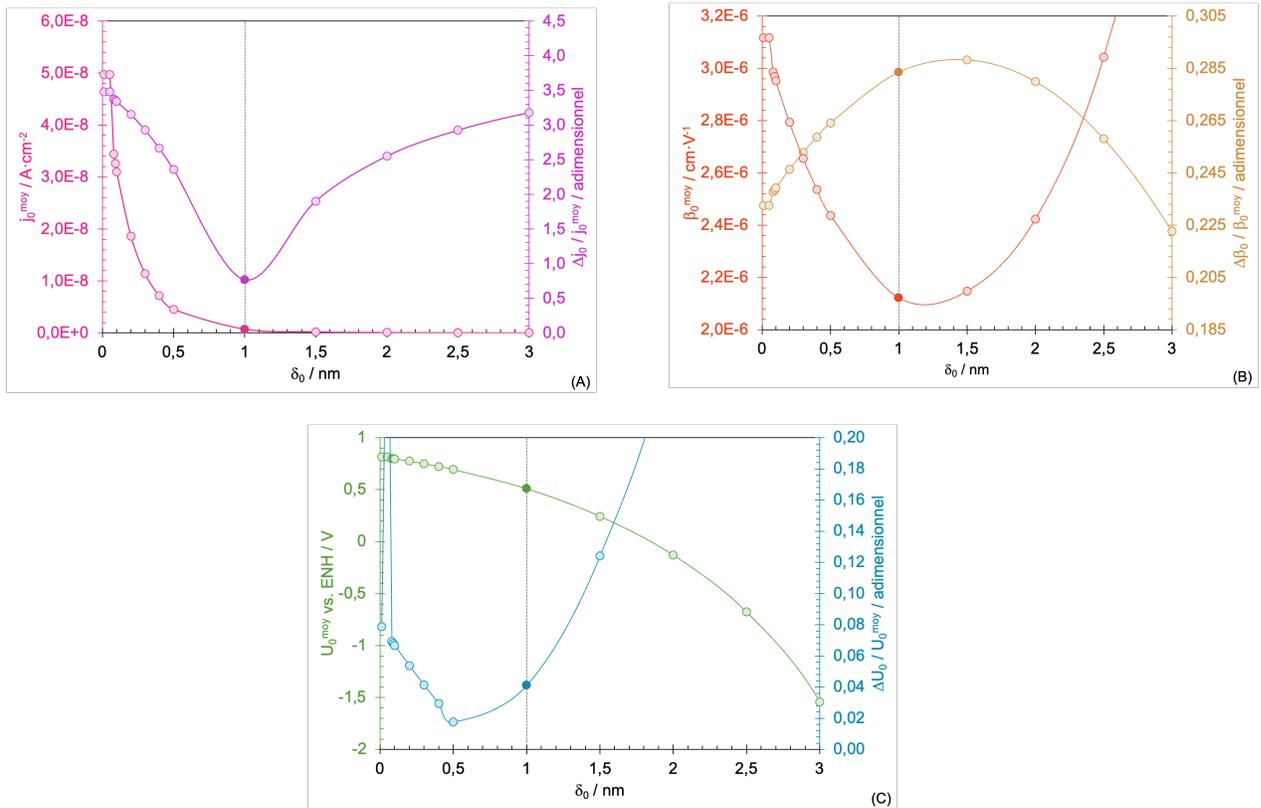


FIGURE A.1. Évolution de (A)  $j_0^{moy}$  [A·cm<sup>-2</sup>] et du rapport  $\Delta j_0 / j_0^{moy}$  [adimensionnel], (B)  $\beta_0^{moy}$  [cm·V<sup>-1</sup>] et du rapport  $\Delta \beta_0 / \beta_0^{moy}$  [adimensionnel] et (C)  $U_0^{moy}$  vs. ENH [V] et du rapport  $\Delta U_0 / U_0^{moy}$  [adimensionnel] en fonction de l'épaisseur initiale de couche,  $\delta_0$  [nm].



---

## Étude du phénomène de corrosion-érosion du zirconium : cas d'un jet chargé en particules érosives

---

**Résumé.** Le présent travail est consacré à l'investigation des mécanismes physico-chimiques conduisant à la perte de masse du zirconium exposé à des conditions oxydantes (acide nitrique) et érosives (particules d'acier inoxydable), dans le contexte industriel du traitement-recyclage du combustible nucléaire usé. Différents outils expérimentaux ont été développés et exploités pour permettre de quantifier et analyser chacune des contributions à la corrosion-érosion (corrosion et érosion pures et leur synergie) dans les conditions d'intérêt. En absence de toute forme d'endommagement mécanique (corrosion pure), la dissolution du zirconium est très faible en milieu nitrique : sa bonne tenue en corrosion est due à la croissance d'une couche de zircone protectrice qui s'épaissit avec le potentiel et le temps d'immersion dans l'électrolyte. Cependant, sa perte de masse est de plusieurs ordres de grandeur supérieure dans des conditions faiblement oxydantes (eau) et en présence de particules (érosion pure). La dégradation de Zr augmente davantage en milieu oxydant (acide nitrique + particules). Cette perte de masse plus importante est due à la synergie, en raison de la dépassivation mécanique du substrat à la suite des chocs particulaires et sa dissolution. Des expériences complémentaires (essais de rayure) ont montré que l'exposition à l'acide nitrique d'une petite portion de la surface métallique exempte de couche passive conduit à une dissolution transitoire du zirconium. Dans le cas d'impacts répétés observés en corrosion-érosion, il apparaît que cette quantité de matière dissoute dépend de deux paramètres : la fréquence des impacts et le temps nécessaire à la repassivation du matériau. Ces éléments permettent d'expliquer les résultats d'une étude de sensibilité réalisée autour des conditions d'intérêt qui montrent que le flux de perte de matière en corrosion-érosion est d'autant plus important que la vitesse et/ou la taille des particules sont importantes. Néanmoins, en présence d'une plus grande concentration de particules, la perte de masse devient moins significative, probablement à cause de la diminution de l'énergie cinétique incidente des particules au moment du choc.

**Mots-clés.** Corrosion-érosion • acide nitrique • zirconium • dépassivation • repassivation.

---

## Study of the phenomenon of corrosion-erosion of zirconium: case of a jet loaded with erosive particles

---

**Abstract.** The present work focuses on the investigation of the physico-chemical mechanisms leading to the mass loss of zirconium exposed to oxidizing (nitric acid) and erosive (stainless steel particles) conditions, in the industrial context of treatment-recycling of spent nuclear fuel. Different experimental tools have been developed and used to quantify and analyze each contribution to corrosion-erosion (pure corrosion and erosion and their synergy) under the conditions of interest. In the absence of any mechanical damage (pure corrosion), the dissolution of zirconium is very low in nitric medium: its good resistance is due to the growth of a protective layer of zirconia which thickens with the potential and the immersion time in the electrolyte. However, its mass loss is orders of magnitude higher under weakly oxidizing conditions (water) and in the presence of particles (pure erosion). Zr degradation increases further in an oxidizing medium (nitric acid + particles). This greater mass loss is due to the synergy that originates in the mechanical depassivation of the substrate (following particle shocks) and its dissolution. Complementary experiments (scratch tests) have shown that exposure to nitric acid of a small portion of the metallic surface free of passive layer leads to transient dissolution of zirconium. In the case of repeated impacts observed in corrosion-erosion, it appears that the quantity of dissolved material depends on two parameters: the frequency of the impacts and the time required for the material to be repassivated. These elements make it possible to explain the results of a sensitivity study carried out around the conditions of interest, which show that the flux of loss of material in corrosion-erosion is all the more important as the velocity and/or the size of the particles. Nevertheless, in the presence of a greater concentration of particles, the mass loss becomes less significant, probably because of the decrease in the incident kinetic energy of the particles at the time of the impact.

**Keywords.** Corrosion-erosion • nitric acid • zirconium • depassivation • repassivation.