

EXPERIMENTAL REPORT RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Committee Proposal Number
N° Projet Comité de Programme
32-02-57

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

Study of first stages of oxidation of zirconium alloys

LIGNE :	D2AM	IF
INSTRUMENT :	PETITS ANGLES <input type="checkbox"/>	EXAFS <input type="checkbox"/>
	7 CERCLES <input type="checkbox"/>	GM <input checked="" type="checkbox"/>
	FIP <input type="checkbox"/>	SUV <input type="checkbox"/>

NUMBER OF RUNS USED

NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES : 8

STARTING DATE

DATE DE DEMARRAGE : 25 janvier 1997

AUTHORS : AUTEURS : O.Sicardy, L.Bouchet, Y.Dextre, J.Eymery, I.Touet

EXPERIMENTAL REPORT RAPPORT D'EXPERIENCE

L'expérience a porté sur 3 échantillons de tôle en zircaloy-4 polis puis oxydés pendant des durées différentes en autoclave, dans des conditions de température, pression et chimie de l'eau représentatives des REP (Réacteurs à Eau Pressurisée). Les épaisseurs d'oxyde obtenues sont respectivement 39, 122 et 544 nm.

Le montage expérimental utilisé (voir figure 1) est celui du goniomètre multi technique de la ligne IF, avec une longueur d'onde choisie à 1,03 Å.

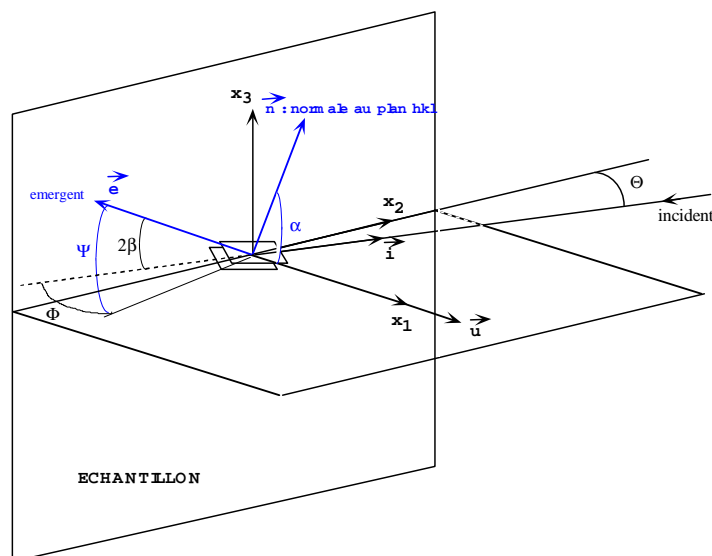


Figure 1 : schéma des angles du goniomètre multi technique

La taille du faisceau au niveau de l'échantillon était de 0,2 mm en horizontal et 1,5 mm en vertical. Nous avons travaillé en incidence rasante, avec des angles voisins de l'angle critique de réflexion totale des rayons X dans la zirconie ($0,22^\circ$ pour $\lambda = 1,03 \text{ \AA}$) : la gamme allait de $0,2^\circ$ à 2° selon l'épaisseur de la couche étudiée et la profondeur d'analyse souhaitée (métal, couche entière jusqu'à l'interface ou oxyde externe seulement).

3 types de mouvements goniométriques ont été effectués :

Φ -scan : le détecteur se déplace dans le plan d'incidence. Les plans de bas indices de Zr et ZrO_2 donnant des raies de diffraction vers 20° (angle 2β de la figure 1), ce mode de détection permet d'analyser les plans (hkl) peu inclinés par rapport au plan de la couche.

Ψ -scan : le détecteur se déplace hors du plan d'incidence en émergence rasante (Φ faible). Dans cette configuration, les plans (hkl) détectés sont quasi perpendiculaires à l'interface métal-oxyde.

Tex-scan : les angles Φ et Ψ sont couplés de manière à pouvoir analyser des plans cristallins de déclinaison α donnée tout en restant en configuration « incidence rasante ». Ce couplage a été mis au point lors de la présente expérience.

Les principaux résultats sont les suivants :

Φ -scan :

Pour les couches de 544 et 122 nm, on note un net renforcement de la raie (-102) de ZrO_2 monoclinique, ce qui confirme l'orientation préférentielle de croissance déjà mise en évidence pour les stades ultérieurs d'oxydation. La raie (111) de ZrO_2 quadratique est visible sur les 3 échantillons, y compris le plus mince (39 nm), ce qui permet d'affirmer que cette phase se forme dès les premiers stades de croissance.

Φ -scan à incidence variable sur la couche de 544 nm :

Pour une gamme d'incidence de $0,24^\circ$ à $0,5^\circ$, on part d'une profondeur de 150 nm jusqu'à atteindre le métal et pénétrer dans ce dernier. Sur tous les diagrammes, la zirconie quadratique est détectée, ce qui montre que cette phase n'est pas uniquement localisée à l'interface métal-oxyde.

Ψ -scan sur les couches de 544 et 122 nm :

La lecture des diagrammes permet de noter un renforcement des raies (100), (-110) (020) et (200) de la zirconie monoclinique, cohérent avec une croissance d'oxyde selon la normale à (-102).

Tex-scan à incidence variable sur les couches de 122 nm et 544 nm :

La gamme de déclinaison explorée est [15° , 85°]. Les diagrammes obtenus permettent de confirmer aux premiers stades de croissance, les textures de zirconie monoclinique mises en évidence par ailleurs sur des oxyde plus épais. Ils montrent en outre que la phase quadratique est elle aussi texturée, avec une déclinaison préférentielle des plans (111) d'environ 60° .

La teneur en ZrO_2 quadratique a été suivie en comparant l'intensité de la raie (111) à l'intensité de la raie (-111) monoclinique. Afin de s'affranchir de l'effet "texture", ces intensités sont des moyennes sur l'ensemble des déclinaisons explorées lors des enregistrements de type tex-scan. Leur évolution en fonction de la profondeur de pénétration, pour une épaisseur de couche donnée, permet de montrer que la teneur en ZrO_2 quadratique croît de l'interface externe à l'interface interne. En comparant les valeurs obtenues sur les oxydes 122 nm et 544 nm, tirées de diagrammes où ces couches sont analysées en totalité, on constate que la couche de 122 nm est plus riche en quadratique que la couche de 544 nm.

Référence :

O.Sicardy, I.Touet, M.Parise, Y.Dextre, L.Bouchet, J.Eymery, J.M.Petit, *Premiers stades d'oxydation du Zircaloy-4 : utilisation du rayonnement synchrotron pour la caractérisation cristallographique des films minces d'oxyde*, Journées Techniques du 40^{ème} anniversaire de la CETAMA « L'analyse, trait d'union entre les physiciens, les chimistes et les biologistes », 10-11 juin 1997, CEA Cadarache.