République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de

MÉDÉA

Faculté des Sciences

MEMOIRE

Présenté au Département des Sciences de la Matière
pour l'obtention du diplôme de
Master en Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Présenté Par :

Aoufi Aymene

Mazouni Mohamed Fethi

Etude de l'effet des défauts induits par irradiation sur la corrosion des matériaux de structure des réacteurs de recherche

Devant le jury composé de :

Dr. H. Lachenani	MCA	Université de Médéa	Présidente
Dr. S. Haireche	MCA	Université de Médéa	Examinateur
Pr. M. Izerrouken	Directeur de recherche	CNRD	Encadreur
Dr. A. Mekhtiche	MCB	Université de Médéa	Co-Encadreur

Année universitaire : 2024/2025

Abstract

In this study, we explored the impact of radiation damage on the corrosion behavior of zircaloy-4 and stainless steel 304L mainly used as nuclear cladding material and nuclear reactor vessel. For this purpose, both samples were first irradiated respectively by 20 MeV Au^+ ions and 20 MeV Ni^+ ions and subsequently submitted to the corrosion test using an autoclave at 350°C and 2 Psi. The samples were emerged inside a solution similar to that of NUR research reactor moderator (demineralized water with a conductivity lower than 10^{-7} S/cm). Ion beam irradiation was performed at National Center of Physics (NCP) accelerator, Islamabad, Pakistan. All experiments were performed at nuclear research center of Draria (CRND). After autoclave tests, the microstructural and structural properties were investigated using optical microscopy, scanning microscopy and X-Ray diffraction techniques. Optical microscopy observations revealed corrosion spots on both alloys, indicating that the metal surface had undergone degradation. However, the spots observed on the non-irradiated samples were larger, while they became smaller and denser after irradiation attributed to the domain size reduction due to the dislocation (vacancy/interstice clusters) formation. SEM associated with energy dispersive spectroscopy EDS and XRD revealed the formation of corrosion of different phases. It is found that the concentration of the different phase increases with increasing ions beam fluence. This led us to conclude that ion beam irradiation accelerates the corrosion process. The defects formed, mainly dislocations loops of vacancy or interstice types, generate intergranular stresses which, combined with a corrosive environment, lead to cracking, hence the explanation of the IASCC (Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking) phenomenon

Résumé

Dans cette étude, nous avons exploré l'impact des dommages dus aux radiations sur le comportement à la corrosion du zircaloy-4 et de l'acier inoxydable 304L, principalement utilisés comme matériaux de gainage nucléaire et cuve de réacteur nucléaire. À cet effet, les deux échantillons ont été irradiés respectivement par des ions Au^+ de 20 MeV et des ions Ni^+ de 20 MeV, puis soumis à un test de corrosion dans un autoclave à 350°C et 2 Psi. Les échantillons ont été immergés dans une solution similaire à celle du modérateur du réacteur de recherche NUR (eau déminéralisée avec une conductivité inférieure à 10^{-7} S/cm). L'irradiation par faisceau d'ions a été réalisée à l'accélérateur du Centre National de Physique (NCP), Islamabad, Pakistan. Toutes les expériences ont été effectuées au centre de recherche nucléaire de Draria (CRND). Après les essais en autoclave, les propriétés microstructurales et structurales ont été étudiées à l'aide de la

microscopie optique, de la microscopie électronique à balayage et des techniques de diffraction des rayons X. Les observations en microscopie optique ont révélé des taches de corrosion sur les deux alliages, indiquant que la surface métallique avait subi une dégradation. Cependant, les taches observées sur les échantillons non irradiés étaient plus grandes, tandis qu'elles devenaient plus petites et plus denses après irradiation, ce qui est attribué à la réduction de la taille des domaines due à la formation de dislocations (amas de lacunes/interstitielles). La MEB associée à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS) et à la DRX a révélé la formation de corrosion de différentes phases. Il a été constaté que la concentration des différentes phases augmente avec l'augmentation de la fluence du faisceau d'ions. Cela nous a amenés à conclure que l'irradiation par faisceau d'ions accélère le processus de corrosion. Les défauts formés, principalement des boucles de dislocations de type lacune ou interstitiel, génèrent des contraintes intergranulaires qui, combinées à un environnement corrosif, conduisent à la fissuration, d'où l'explication du phénomène de fissuration par corrosion sous contrainte assistée par irradiation (IASCC).

ملخص

في هذه الدراسة، استكشفنا تأثير ضرر الإشعاع على سلوك التآكل لسبائك الزركالوي-4 والفولاذ غير القابل للصدأ 304 L المستخدمين بشكل رئيسي كمواد تغليف نووي ووعاء لمفاعل نووي. لهذا الغرض، تم تعريض كلا العيّنتين أولاً على التوالي لأيونات Au^{+} بطاقة 20 ميغا إلكترون فولت وأيونات Ni^{+} بطاقة 20 ميغا إلكترون فولت، ثم خضعت لاختبار التآكل باستخدام جهاز أوتوكلاف عند درجة حرارة 350 °C وضغط 2 Psi تم غمر العينات في محلول مشابه لذلك المستخدم كمهدئ في مفاعل NUR البحثي(ماء منزوع المعادن ذو موصلية أقل من 10^{-7} S/cm) تم إجراء تشعيع حزمة الأيونات في معجّل المركز الوطني للفيزياء(NCP) ، إسلام أباد، باكستان. وقد تم إجراء جميع التجارب في مركز البحث النووي بدرارية (CRND).بعد اختبارات الأوتوكلاف، تم دراسة الخصائص البُنيَوية والهيكلية باستخدام المجهر البصري، المجهر الإلكتروني الماسح وتقنية حيود الأشعة السينية. كشفت ملاحظات المجهر البصري عن بقع تآكل على كلا السبيكتين، مما يشير إلى أن سطح المعدن قد تعرض لتدهور. ومع ذلك، كانت البقع المرصودة على العينات غير المشعة أكبر، في حين أصبحت أصغر وأكثر كثافة بعد التشعيع، ويعزى ذلك إلى تقليص حجم المجالات الناتج عن تكوّن اختلالات (تجمعات من الفراغات/الذرات البينية). كشف MEB المصحوب بتحليل التشتت الطاقي للأشعة السينية (EDS) وتقنية DRX عن تكوّن تآكل في أطوار مختلفة. وقد وُجد أن تركيز الأطوار المختلفة يزداد مع زيادة تدفق حزمة الأيونات. وقد أدى ذلك إلى استنتاج أن تشعيع حزمة الأيونات يسرّع من عملية التآكل. العيوب المتشكّلة، المتمثلة بشكل رئيسي في حلقات انفصال من نوع الفراغات أو الذرات البينية، تولّد إجهادات بين الحبيبات، والتي، عند اجتماعها مع بيئة تآكل، تؤدي إلى التصدّع، ومن هنا جاء تفسير ظاهرة التآكل الناتج عن الإجهاد المعزز بالإشعاع.(IASCC)

Dédicace

Ce travail, c'est une partie de notre histoire, et nous le dédions, du plus profond de notre cœur, à celles et ceux qui ont rendu ce chemin plus doux, plus humain.

À nos familles chéries, les Aoufi et Mazouni merci d'avoir été ce refuge silencieux, ce port d'attache dans la tempête. Vous avez cru en nous, même dans nos hésitations. Vous avez été notre lumière, même quand nous doutions, à nos enseignants M. Mazidi Samir, M. Sofiane Haireche, M. Mekhtiche Abdelhalim merci d'avoir vu en nous un potentiel que nous ne voyions pas encore. Votre patience, votre écoute, votre foi en l'humain autant qu'en le savoir… cela nous a portés bien au-delà des cours.

Et puis, à vous, nos amis Oussama, Ahcene, Mohamed, Ismail, Amin, Redhouane, Mohamed Simon et bibah segdi, merci pour votre présence vraie, pour les éclats de rire au milieu du stress, pour les silences partagés à la fin des longues journées. Merci d'avoir été là, tout simplement. Avec vous, tout avait un goût de famille choisie.

Remerciements

Louange à Allah en premier et en dernier, en toutes choses visibles et invisibles, qui nous a guidés et facilité le chemin de la connaissance et du travail. Nous exprimons notre sincère gratitude à nos encadrants, **M. Mahmoud Izerrouken** et co-encadrant **M Abdelhalim Mekhtiche** pour leur accompagnement constant, leurs conseils avisés et leur encadrement scientifique tout au long de ce projet. Leurs remarques pertinentes ont été un pilier essentiel dans l'aboutissement de ce travail. Nous remercions également **la présidente du jury (Dr. Lachenani Hanane) et l'examinateur (Dr. Haireche Sofiane)**, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire. Nous espérons être à la hauteur de leurs attentes, nos remerciements vont aussi à **Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND)**, où nous avons mené nos expérimentations. Nous saluons l'accueil et la disponibilité de l'ensemble de ses membres, en particulier **M. Mahmoud Izerrouken** et **M. Mazidi Samir**, pour leur soutien technique et scientifique.

Enfin, nous adressons notre reconnaissance la plus profonde à **nos chers parents**, pour leur amour inconditionnel, leur patience et leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours.

Centres où la recherche a été menée

Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND)

Centre de recherche en technologies industrielles (CRTI)

Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB)

Université des sciences et de la technologie Houari-Boumédiène (USTHB)

Les logiciels qui ont été au cœur de notre parcours de recherche

Origin 2024 ……..……..…….. https://www.originlab.com/2024

ImageJ ……..……..…… https://imagej.net/ij/download.html

Gwyddion …… https://gwyddion.net/download.php

Zotero ……..……https://www.zotero.org/

Table des matières

Introduction 2

Chapitre I 3

Interaction rayonnements-matière et matériaux de structures des réacteurs nucléaires . 3

1. Interaction des rayonnement gamma (γ) avec la matière 4

1.1. Effet photoélectrique 4

1.2. Effet Compton 5

2. Interaction des neutrons avec la matière 6

2.1. Diffusion élastique 6

2.2. Diffusion inélastique 6

2.3. Capture radiative 6

3. Interaction des ions avec la matière 7

3.1. Perte d'énergie inélastique 7

3.2. Perte d'énergie élastique 8

3.3. Perte d'énergie totale 8

4. Créations des défauts cristallin 8

4.1. Types de Défauts Cristallins 9

4.1.1. Défauts ponctuels 9

4.1.2. Défauts linéaires 9

4.1.3. Défaut plan 10

4.1.4. Défaut volumique 10

5. Matériaux de structures des réacteurs nucléaires 10

5.1. Le zirconium 11

5.1.1. Alliage de zirconium 12

5.1.2. Exemples d'alliages de zirconium 12

5.1.2.1. Zircaloy-2 12

5.1.2.2. Zircaloy-4 12

5.1.2.3. ZIRLO (ou M5, ou E110 selon le fabricant) 13

6. Zircaloy - 04 13

6.1. Composition chimique du Zircaloy-4 14

6.2. Propriétés physiques du Zircaloy-4 14

6.2.1 Propriété structurale 14

6.2.2. Différentes planes atomiques en zircaloy-4 15

7. Acier 304 L 15
7.1. Propriétés physiques 16
7.2 Propriété structurale 16
7.3. Les structures cristallines de l'acier inoxydable 304L : 16
7.3.1. Structure Austénitique (CFC – Cubique à Faces Centrées) 16
7.4. Transformation vers une structure ferritique (CC – Cubique Centrée) 17
7.5. Composition chimique de l'acier inoxydable 304L 18
Chapitre II : 19
Techniques de caractérisations et irradiation 19
1. microscopie optique 20
2. Microscopie électronique balayage (MEB) 20
2.1. Principe et utilisations 20
2.2. Prince de Fonctionnement 21
3. Diffraction des rayons X 21
3.1. Définition 21
3.2. Composants d'un appareil de diffraction des rayons X 22
3.2.1. Source de rayons X 22
3.2.2. Support d'échantillon 22
3.2.3. Détecteur 23
3.2.4. Système de rotation 23
3.3 Types d'échantillons analysés 24
3.3.1 Poudres cristallines 24
3.3.2 Films minces 24
3.3.3 Cristaux uniques (monocristaux) 24
4. Micro dureté 24
4.1. Définitions 24
4.2. Principe de base 25
4.3. Domain d'application 25
4.4. Étapes détaillées 25
4.4.1. Préparation de la surface 25
4.4.2. Application de la charge 25
4.4.3. Formation de l'empreinte 25
4.5. Mesure mécanique 26

5. Irradiation 26
5.1. Type d'irradiation utilisé dans ce travail 27
6. Tests de corrosion sur autoclave 28
6.1. Présentation de l'autoclave 28
6.2. Caractéristiques techniques 29
6.3. Préparation des échantillons 29
6.4. Contrôle de la qualité de l'eau 29
6.5. Procédure d'essai 30
6.6. Réalisation de l'essai de corrosion 30
6.6.1 Conditions expérimentales : 30
6.6.2. Paramètres expérimentaux : 31
6.6.3. Nettoyage post-corrosion 31
6.6.4. Méthodes mécaniques (brossage doux, ultrasons, jet d'eau) pour les dépôts faibles 32
6.6.5. Méthodes chimiques pour les couches plus tenaces : 32
Chapitre III 33
Résultats et discussion 33
1. Tests de corrosion 34
1 .1. Résultat de la corrosion avant et après l'autoclave 37
2. Observation par microscopie optique 38
2.1. Zircaloy-4 38
2.2. Acier inoxydable 304L 41
2.3. La valeur moyenne pour zircaloy-4 44
2.3.1. Acier 304 L et acier irradie avec le proton H^+ 44
3. Mesures de diffraction X 46
3.1. Zircaloy-4 46
3.2. Acier 304 L 52
4. Analyse par la microscopie électronique à balayage 54
4.1. Zircaloy-4 54
4.2. Observation microscopie 56
4.3. Étude comparative de Zircaloy-4 par spectroscopie EDS 56
4.3.1. Analyse élémentaire par spectroscopie EDS 57
5. Conclusion générale 59

Recherche bibliographie 60

Liste des Figures

FIGURE I. 1 EFFET PHOTOELECTRIQUE [3]..... 4
FIGURE I. 2 EFFET COMPTON 5
FIGURE I. 3 CREATION DE PAIR ELECTRON-POSITRON 5
FIGURE I. 4 . DEFAUTS PONCTUELS [11] 9
FIGURE I 5 . DEFAUTS LINEAIRES [13]..... 9
FIGURE I 6. DEFAUT PLAN DANS UN CRISTAL 10
FIGURE I 7 DEFAUT DANS LES CRISTAUX[14]..... 10
FIGURE I. 8 STRUCTURE HEXAGONAL TYPIQUE DE ZIRCONIUM PUR. 12
FIGURE I 9 DIFFERENTS PLANTS ATOMIQUES DENSES DANS LA STRUCTURE HEXAGONALE COMPACT 15
FIGURE I 10 STRUCTURE DE L'ACIER 304L (CUBIQUE SIMPLE) 'CS ' **(FeC_3)**..... 17
FIGURE I 11 STRUCTURE DE L'ACIER 304L (CUBIQUE SIMPLE) 'CS'**(FEC)**..... 17
Figure II. 1 Microscopie optique [24] 20

FIGURE II. 2 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE [26]..... 20
FIGURE II. 3 SCHEMA EXPLICATIVE DE LA DRX PRESENTES LES DIFFERENTS ANGLES PRIS EN COMPTE LA DIFFRACTION DES RAYONS X[29]..... 21
FIGURE II. 4 PLATEAUX ET PORTE-ECHANTILLONS [32] 22
FIGURE II. 5 APPAREIL DE DRX [33]. 23
FIGURE II. 6 DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UNE FAMILLE DE PLANS RETICULAIRES ESPACES D'UNE DISTANCE « D » [35] 23
FIGURE II. 7 MICRODUROMETRE INOVA TEST 400 [40] 24
FIGURE II. 8 ESSAIS DE DURETE AUTOMATISES. 26
FIGURE II. 9 MACHINE D'ESSAIS DE DURETE [43]..... 26
FIGURE II. 10 ACCELERATEUR DU CENTRE NATIONALE DE PHYSIQUE D'ISLAMABAD –PAKISTAN [44] 27
FIGURE II. 11 DOMMAGE CREE DANS LE ZY-4 AVEC DES IONS DE : (A) NI DE 20MEV ET (B) AU DE 20 MEV 27
FIGURE II. 12 APPAREILLE DE L'AUTOCLAVE 29
FIGURE II. 13 TEST DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET LA TEMPERATURE ASSOCIEE 30
FIGURE II. 14 ÉCHANTILLONS DE ZIRCALOY ET ACIER 304 L ETUDIES (RESERVOIR DE L'AUTOCLAVE)..... 30
FIGURE II. 15 PRESSION DE L'EXPERIENCE EN L'AUTOCLAVE 31
FIGURE II. 16 ÉCRAN DE LA MACHINE AFFICHE LA TEMPERATURE. 31

FIGURE III. 1 MICROGRAPHIES OBTENUES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE APRES UNE CORROSION DANS L'AUTOCLAVE PENDANT 8 HEURES. (A) ZIRCALOY-4 NON IRRADIE, (B) ZIRCALOY-4 IRRADIE AVEC UNE FLUENCE DE 5×10^{13} AU/CM2, (C) ZIRCALOY-4 IRRADIE AVEC UNE FLUENCE DE 1×10^{14} AU/CM2..... 39
FIGURE III. 2 MICROGRAPHIES OBTENUES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE APRES UNE CORROSION DANS L'AUTOCLAVE PENDANT 30 HEURES. (A) ZIRCALOY-4 NON IRRADIE, (B) ZIRCALOY-4 IRRADIE AVEC UNE FLUENCE DE 1×10^{13} AU/CM2, (C) ZIRCALOY-4 IRRADIE AVEC UNE FLUENCE DE 5×10^{14} AU/CM2..... 40
FIGURE III. 3 DISTRIBUTION HISTOGRAMME OBTENUES APRES UNE CORROSION DANS L'AUTOCLAVE PENDANT 30 HEURES. (A) ZIRCALOY-4 NON IRRADIE, (B) ZIRCALOY-4 IRRADIE AVEC UNE FLUENCE DE 5×10^{14} AU/CM^2... 41
FIGURE III. 4 MICROGRAPHIES OBTENUES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE APRES UNE CORROSION DANS L'AUTOCLAVE 42
FIGURE III. 5 DISTRIBUTION HISTOGRAMME PAR MICROSCOPIE OPTIQUE APRES UNE CORROSION DANS L'AUTOCLAVE (A) ACIER-304L PARTIE NON IRRADIE, (B) ACIER-304L PARTIE 02 IRRADIE AVEC UNE FLUENCE DE 5×10^{15}AU/CM^2, ... 43
FIGURE III. 6 LOGICIEL IMAGE J QUI VA ETRE UTILISE [45]..... 43
FIGURE III. 7 COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION LORS D'UN ESSAI DE TRACTION 45
FIGURE III. 8 SPECTRES DE DRX POUR (ZR-4_ECH 01-30H) ET (ZR4_ECH 01) 46
FIGURE III. 9 SPECTRES DE DRX POUR (ZR-4_ECH 04-30H ET ZR-4_ECH04)..... 46

FIGURE III. 10 SPECTRE DE DRX POUR (ZR-4_REF-30H) ET (ZR-4_ECH 01-30H) 47
FIGURE III. 11 SPECTRE DE DRX POUR (ZR-4_REF-30H) ET (ZR-4_ECH 04-30H) 47
FIGURE III. 12 METHODE DE RIETVELD POUR LES ECHANTILLONS DE ZIRCALO-4 A DIFFERENT DE FLUENCE 48
FIGURE III. 13 SPECTRE DE DRX POUR (ZR-4_ECH 02) ET (ZR-4_ECH 02-8H) 49
FIGURE III. 14 SPECTRE DE DRX POUR (ZR-4_ECH 03) ET (ZR-4_ECH 03-8H) 49
FIGURE III. 15 SPECTRE DE DRX POUR (ZR-4_ECH 03-8H) ET (ZR-4_ECH REF-8H) 50
FIGURE III. 16 SPECTRE DE DRX POUR (ZR-4_REFERENCE-8H) ET (ZR-4_ REFERENCE-30H) 51
FIGURE III. 17 SPECTRE DE DRX POUR L'ECHANTILLON D'ACIER 304 L 52
FIGURE III. 18 METHODE DE RIETVELD POUR LES ECHANTILLONS D'ACIER 304 L A DIFFERENT DE FLUENCE 53
FIGURE III. 19 EXPOSITION DE PHOTOS AVEC ZOOM PROGRESSIF 54
FIGURE III. 20 ZR-4 IRRADIE (10µM ZOOM1500) IMAGE EN 2D TIREE DE LOGICIEL GWYDDION 55
FIGURE III. 21 ZR-4 REFERENCE (20µM ZOOM1500) IMAGE EN 2D TIREE DE LOGICIEL GWYDDION 55
FIGURE III. 22 ZONE ANALYSEE PAR EDS PARTIE IRRADIE (AVEC UNE FLUENCE 5.10 ^{14}ION /CM^2) 56
FIGURE III. 23 ZONE ANALYSEE PAR EDS PARTIE REFERENCE 56
FIGURE III. 24 ANALYSE DU SPECTRE EDS – SPOT 1 (ECHANTILLON DE REFERENCE) 57
FIGURE III. 25 ANALYSE DU SPECTRE EDS – SPOT 5 (ECHANTILLON DE REFERENCE) 57
FIGURE III. 26 ANALYSE DU SPECTRE EDS – SPOT 1 (ECHANTILLON IRRADIE AVEC UNE FLUENCE 5.10 ^{14}) 58
FIGURE III. 27 ANALYSE DU SPECTRE EDS – SPOT 3 (ECHANTILLON IRRADIE AVEC UNE FLUENCE 5.10 ^{14}) 58

Liste des tableaux

TABLEAU I. 1 PROPRIETES DE ZIRCONIUM TABLEAU 1 PROPRIETES DE ZIRCONIUM 11
TABLEAU I. 2 DIFFERENTS ALLIAGES DE ZIRCONIUM UTILISES DANS L'INDUSTRIE NUCLEAIRE 13
TABLEAU I. 3 PROPRIETE PHYSIQUE D'ACIER 304L 16
TABLEAU I. 4 PROPRIETE STRUCTURALES D'ACIER 16
Tableau II. 1 Paramètres d'irradiation 28
Tableau III. 1 Tableau ça représente les images des échantillons de zircaloy-04 a diffèrent fluence avant et aprés la corrosion 34
TABLEAU III. 2 TABLEAU ÇA REPRESENTE LES IMAGES DES ECHANTILLONS D'ACIER-304 A DIFFERENT FLUENCE AVANT ET APRES LA CORROSION 36
TABLEAU III. 3 RESULTAT DE LA CORROSION AVANT ET APRES L'AUTOCLAVE 37
TABLEAU III. 4 VALEURS MOYENNE POUR ZIRCALOY-4 44
TABLEAU III. 5 RESULTATS DE LA MICRO-DURETE 45

Introduction Générale

Introduction

Dans l'industrie nucléaire, les matériaux utilisés sont d'une importance capitale car la durée de vie d'un réacteur est directement liée à la longévité de ces matériaux. C'est pourquoi nous avons besoin de matériaux qui peuvent remplir leur fonction le plus longtemps possible. Leur résistance aux radiations, leur capacité à résister à la corrosion, leur point de fusion élevé…etc. Sont les facteurs qui déterminent la durée de vie des réacteurs nucléaires.

La plupart des réacteurs dans le monde fonctionnent depuis 40 à 50 ans. Pour prolonger leur durée de vie, il est essentiel d'étudier l'effet des défauts induits par irradiation sur la corrosion des matériaux, qui rend les matériaux fragiles. Ceci est particulièrement crucial pour les pièces difficiles à remplacer, comme la cuve du réacteur et le support du cœur. Les matériaux couramment utilisés sont l'acier inoxydable, diverses nuances d'alliages d'aluminium (séries 5000 et 6000), et différents alliages de zirconium (Zr-2, Zr-4, Zr-Nb). Ils sont choisis par rapport aux différentes propriétés notamment une très faible section efficace d'absorption des neutrons thermiques, résistent à la corrosion et ont une température de fusion élevée.

Pour ce travail, nous nous sommes concentrés sur un alliage de zirconium spécifique : le Zircaloy-4. Il est largement utilisé dans l'industrie nucléaire comme matériau de gainage de combustible dans les réacteurs nucléaires. Par conséquent, il représente la première barrière de protection contre les fragments de fission ; il est donc soumis à différents types de radiations : neutrons, gamma, électrons, particules alpha, ions lourds, etc. nous avons proposé l'étude de l'effet des défauts induits par irradiation sur la corrosion de zircaloy-4 et de l'acier inoxydable 304 L. Des échantillons d'acier 304L ont été préalablement irradiés avec l'Au et Ni de 20 MeV à différentes fluences.

Des expériences de corrosion ont été réalisées au centre de recherche nucléaire de Draria en utilisant l'autoclave. Après les tests de corrosion, Les échantillons ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X dans le but d'identifier la formation d'une couche d'oxyde. La comparaison entre les résultats des échantillons irradiés et non irradiés permettra de déduire l'effet des défauts sur la corrosion. Par conséquent comprendre l'un des phénomènes observés récemment à savoir la fissuration par corrosion sous contrainte assistée par irradiation. Le travail est structuré en trois chapitres : le chapitre 1 est dédié à décrire l'interaction des rayonnements avec la matière et les matériaux de structure des réacteurs nucléaires (zircaloy-4 et acier inoxydable 304 L), le deuxième à décrire les techniques de caractérisation utilisées et les moyens d'irradiations. Les résultats expérimentaux et discussion seront présentés dans le chapitre

Chapitre I

Interaction rayonnements-matière et matériaux de structures des réacteurs nucléaires

Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons une brève description de l'interaction des rayons gamma, des neutrons et des particules chargées avec la matière. Nous présenterons également un rappel de certaines propriétés importantes et utiles des alliages de zirconium-4 et de l'acier inoxydable 304L, qui sont respectivement utilisés pour fabriquer la gaine du combustible nucléaire et la cuve des réacteurs.

1. Interaction des rayonnement gamma (γ) avec la matière

Les rayonnements gamma, interagissent avec la matière principalement par trois mécanismes [1] : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création des paires.

1.1. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique illustré dans la (figure I.1) représente l'interaction la plus probable à des énergies de rayonnement gamma faibles, particulièrement dans des matériaux possédant un numéro atomique élevé. L'électron éjecté crée une vacance dans l'atome, laquelle peut être comblée par un électron provenant d'un niveau énergétique supérieur [2].

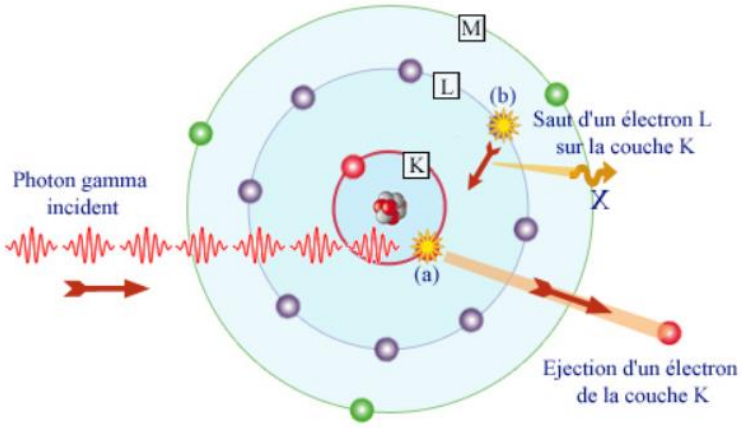


Figure I. 1 Effet photoélectrique [3]

Le photon transfère toute son énergie à un électron lié, qui est éjecté. L'expression de l'énergie de l'électron éjecté et du noyau de recul. Donné par :

$$E_e = h\nu - E_i \quad \text{.....(1)}$$

Ee, énergie cinétique de l'électron éjecté, hν est l'énergie du photon incident, et E_i est l'énergie de l'électron dans la couche i.

1.2. Effet Compton

L'effet Compton (voir figure I.2) est l'interaction principale des rayons gamma avec la matière pour des énergies modérées. Dans ce processus, un photon gamma interagit avec un électron libre ou faiblement lié (souvent dans la couche externe des atomes) [4].

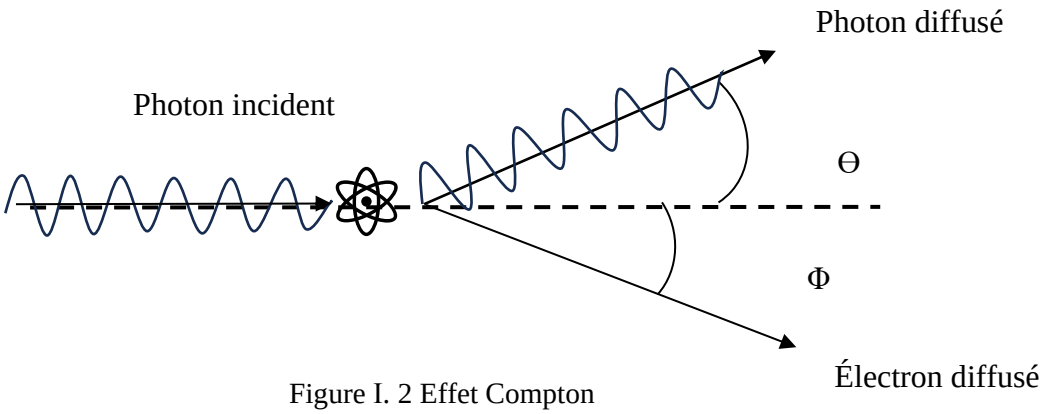


Figure I. 2 Effet Compton

L'énergie de l'électron éjecté E_{e^-} est donnée par :

$$E_{e^-} = hv - hv' \text{.....(2)}$$

Où :

hv est l'énergie du photon incident.

hv' est l'énergie du photon diffusé.

1.3. Création de paires

Cette interaction (Figure I.3*)* appelée la création de paires, nécessite un noyau pour satisfaire la condition de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Ce mécanisme devient important à très haute énergie, généralement au-delà de plusieurs MeV, la création interne de paires lors des transitions radiatives se produit principalement par un couplage électromagnétique[5].

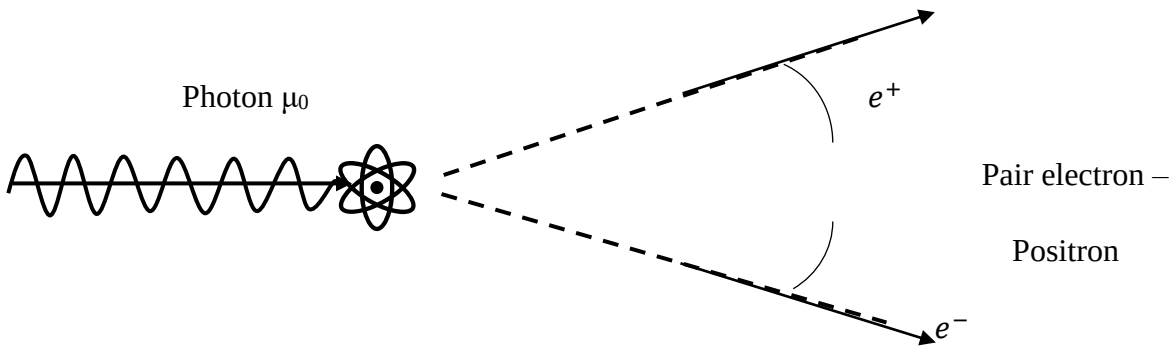


Figure I. 3 Création de pair électron-positron

L'effet de création de paires ne peut se produire qu'après avoir atteint un seuil d'énergie des photons gamma correspondant à $2\ m_e\ c^2 = 1\ ,022$ MeV.

2. Interaction des neutrons avec la matière

L'interaction des neutrons avec la matière représente un phénomène complexe qui dépend de l'énergie des neutrons, de la composition du matériau, ainsi que du type de noyaux atomiques présents.

Selon leurs énergies, les neutrons peuvent être classés en trois catégories : les neutrons thermiques, caractérisés par une énergie inférieure à 0,5 eV ; les neutrons épithermiques, dont l'énergie se situe entre 0,5 eV et 10 eV ; et les neutrons rapides, ayant une énergie supérieure à 100 eV.

Les principaux types d'interactions des neutrons avec la matière sont les suivants :

2.1. Diffusion élastique

Lorsqu'un neutron se déplace à une distance considérable d'un noyau atomique, il suit une trajectoire rectiligne. Cependant, dès qu'il entre dans le champ coulombien du noyau, il peut être dévié dans diverses directions, tout en conservant son énergie cinétique et la quantité de mouvement du système formé avec le noyau.

2.2. Diffusion inélastique

Dans ce type de diffusion, les neutrons pénètrent dans le noyau et le modèle de noyau composé est souvent utilisé pour décrire cette interaction.

Dans ce cas trois phénomènes peuvent être observés :

- **a-** Le noyau cible absorbe le neutron incident en formant un noyau composé (NC) avec une énergie d'excitation égale à la somme de l'énergie de séparation neutron-noyau cible et de l'énergie apportée par le neutron, le noyau composé à une durée de vie de l'ordre de 10^{-14} s.
- **b-** Le noyau composé réémet un neutron emportant une partie de l'énergie.
- **c-** Si le noyau résiduel se trouve dans un état excité, l'énergie cinétique n'est pas conservée et on parle alors de diffusion inélastique, ensuite le noyau résiduel se désexcite par l'émission d'un photon.

2.3. Capture radiative

La réaction de capture, notée (n, γ), correspond à l'absorption d'un neutron par un noyau cible. Cette interaction donne naissance à un noyau composé dans un état hautement excité.

En général, les sections efficaces associées à ce type de capture radiative sont plus élevées dans la région des neutrons thermiques.

La réaction (n, γ) est symbolisée par [6] :

$$ {}^{A}_{Z}X + n \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X + \gamma \text{.....(3)} $$

${}^{A}_{Z}X$: Noyau cible.

n : Neutron incident

${}^{A+1}_{Z}X^{*}$: Noyau excité.

${}^{A+1}_{Z}X$: Noyau stable qui est après la désexcitation, il retourne à son état fondamental sans émission supplémentaire.

γ : Rayonnement gamma émis lors de la désexcitation du noyau. Il transporte l'excès d'énergie.

En addition à des réactions de la capture radiative (n, γ), il existe également des réactions (n, p)

et (n, α) schématisées par :

$$ {}^{A}_{Z}X + n \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A}_{Z-1}X + \text{p} \text{.....(4)} $$

$$ {}^{A}_{Z}X + n \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A-3}_{Z-2}X + \alpha \text{.....(5)} $$

3. Interaction des ions avec la matière

Les ions perdent de l'énergie en traversant la matière progressivement jusqu'à arrêt totale dans cette dernière. La perte d'énergie s'effectue selon deux processus de collision :

- une collision inélastique avec les électrons atomiques (perte d'énergie inélastique)

- une collision élastique avec le noyau (perte d'énergie élastique)

Le pouvoir d'arrêt $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ est défini comme étant le rapport entre la perte d'énergie et l'épaisseur du milieu traversé.

3.1. Perte d'énergie inélastique

La perte d'énergie inélastique (électronique) résulte de la collision inélastique entre les particules incidentes et les électrons de la cible. Le transfert d'énergie du projectile aux électrons de l'atome cible est dû à la capture électronique, à l'excitation et à l'ionisation. La contribution de chaque mécanisme dépend de la nature du projectile et de sa vitesse ainsi que la nature de la cible.

le pouvoir d'arrêt électronique $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}}$ peut être obtenu à haute énergie par la formule de Beth-Bloch [7].

- $\frac{1}{\rho}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{électronique} = K\frac{z_1^2}{\beta^2}\frac{z_2}{A}\left[\ln\left(\frac{2m_0c^2\beta^2\gamma^2}{I}\right) - \beta^2 - \frac{\delta}{2}\right]$ .....(6) [8]

Z_1 et Z_2 sont respectivement les numéros atomiques du projectile et de la cible.

ρ est la densité de la cible.

m_e est la masse de l'électron.

A est le nombre de masse la cible

$\beta = \frac{v}{C}$ Où v est la vitesse du projectile et c la vitesse de la lumière

Et $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$, δ = Est une correction relativiste (sans unité) qui tient compte de la polarisation du milieu par le champ électrique de la particule rapide, réduisant ainsi la perte d'énergie effective.

3.2. Perte d'énergie élastique

La perte d'énergie élastique, dite aussi nucléaire, correspond à l'énergie que la particule incidente transférée aux noyaux des atomes lorsqu'elle les percute, à cause des forces de répulsion électrique. Cette perte d'énergie est caractérisée par le pouvoir d'arrêt nucléaire $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire.}}$

Même si les électrons autour des noyaux atténuent un peu cette interaction, cela reste suffisant pour dévier la particule de sa trajectoire d'origine et mettre en mouvement les atomes touchés [9].

3.3. Perte d'énergie totale

La perte d'énergie totale est la somme de la perte d'énergie électronique et la perte d'énergie nucléaire.

Et par conséquence, le pouvoir d'arrêt total est la somme du pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}} \text{.....(7)}$$

4. Créations des défauts cristallin

Le défaut cristallin est défini par la perturbation dans l'agencement périodique et régulier des atomes dans un réseau cristallin [10].

4.1. Types de Défauts Cristallins

Les désordres dans le réseau de cristaux sont caractérisés selon leur dimensionnalité

4.1.1. Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels (Figure I. 4) sont des irrégularités locales dans le réseau cristallin, affectant un ou quelques atomes. Ils comprennent les lacunes, les atomes interstitiels et les impuretés.

Ces défauts influencent des propriétés comme la diffusion et la conductivité électrique.

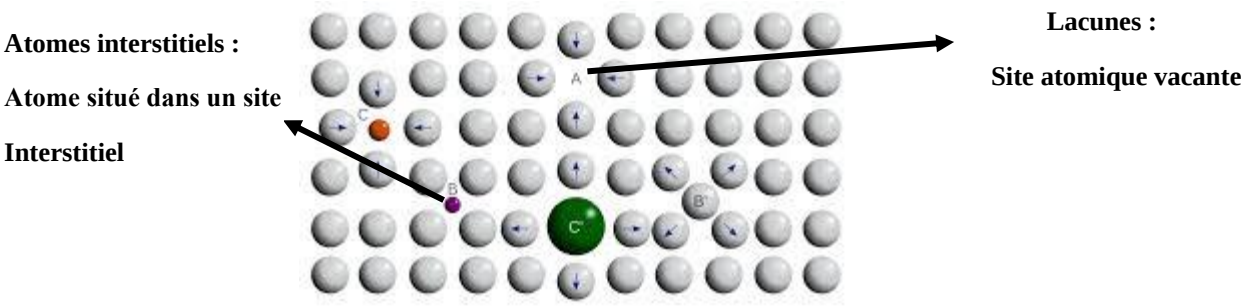


Figure I. 4 . Défauts ponctuels [11]

4.1.2. Défauts linéaires

Les défauts linéaires, appelés aussi dislocations, sont des irrégularités unidimensionnelles dans le réseau cristallin. Ils se présentent sous forme de lignes où l'agencement des atomes est perturbé. On distingue principalement deux types : dislocation de coin et dislocation hélicoïdale. Ces défauts jouent un rôle clé dans la déformation plastique des matériaux, À la différence des défauts ponctuels précédemment cités, localisés autour d'un petit nombre d'atomes dans le réseau cristallin, il existe des défauts linéaires qui forment des trajectoires continues à travers le cristal. Ces perturbations, appelées dislocations, sont dues à des déplacements linéaires d'atomes[12]. Les deux formes les plus simples sont les dislocations en coin et les dislocations en vis. De nombreuses dislocations réelles résultent de combinaisons de ces deux formes (Figure I. 5).

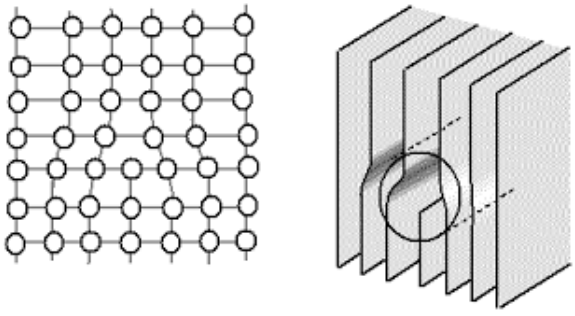


Figure I 5 . Défauts linéaires [13]

4.1.3. Défaut plan

Un défaut plan (Figure l 6) est une irrégularité bidimensionnelle s'étendant sur une surface atomique entière du cristal par exemple, faute d'empilement, joint de grain, macle ou interface de phase entraînant une rupture locale de l'ordre cristallin.

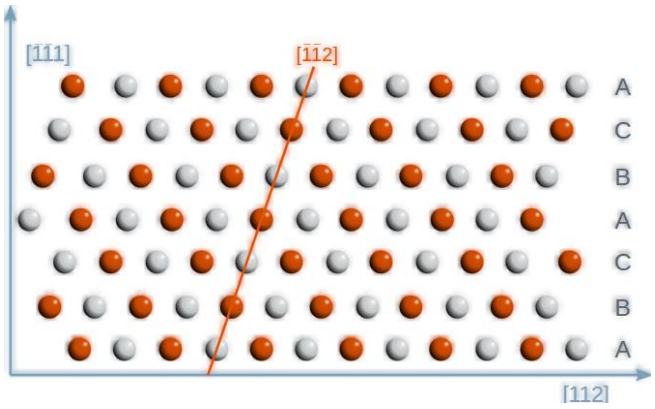


Figure I 6. Défaut plan dans un cristal

4.1.4. Défaut volumique

Les défauts volumiques dans les atomes sont des irrégularités qui s'étendent sur un grand volume du matériau. Ils incluent des vides, des bulles de gaz ou des amas atomiques non homogènes. Ces défauts (Figure l.7) influencent les propriétés du matériau telles que la densité, la résistance mécanique et la conductivité thermique.

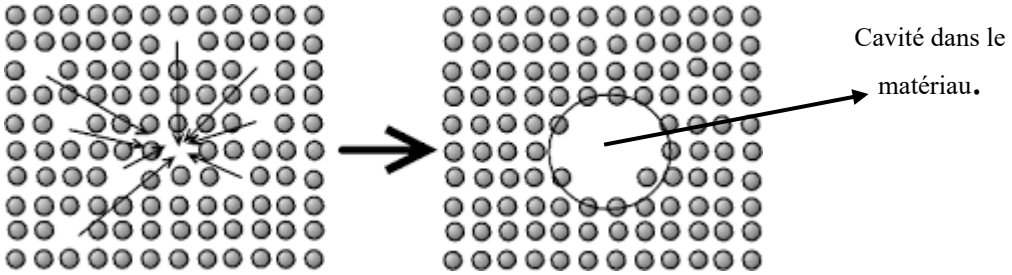


Figure I 7 Défaut dans les cristaux[14]

5. Matériaux de structures des réacteurs nucléaires

Les matériaux de structures et composants des réacteurs nucléaires doivent répondre à plusieurs critères notamment faible section efficace d'absorption des neutrons, résistance à la corrosion et résistance à l'irradiation. Dans le domaine de l'industrie nucléaires, plusieurs matériaux ont été proposés. C'est dernier subissent régulièrement des améliorations tenant compte du retour d'expérience. Dans ce qui suit nous sommes intéressés à deux alliages : alliage de zirconium (zircaloy-4) et alliage (d'acier inoxydable 304L).

5.1. Le zirconium

Le zirconium est l'élément de numéro atomique 40, de masse atomique 91.22 ; c'est un métal de transition IV A dans la classification de Mendeleïev. Sa section de capture neutronique est de 0.185 barn, 20 fois moins que le fer. Non allié, il présente une résistance mécanique assez faible (~300 MPa)[15]. Sa configuration électronique est la suivante :

$$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 4d^4$$

Le (Tableau I. 1) résume quelques propriétés du Zirconium

Symbole chimique	Zr
Numéro atomique	40
Masse atomique	≈ 91.22 u
Température de fusion	~1855 °C
Température d'ébullition	~4409 °C
Densité	6.5 g/cm³
Structure cristalline	Hexagonale (α) à température ambiante
État naturel	Solide, métallique
Série chimique	Métaux de transition
Section efficace de capture des neutrons thermiques	0.18 barn
Electronégativité	1.33
Dureté Vickers	150 HV
Module d'élasticité	94.5 Gpa
Résistivité électrique	$4\ 10^{-5}$ ohm x cm
Conductivité thermique	16.7 W/m.K

Tableau I. 1 Propriétés de Zirconium

5.1.1. Alliage de zirconium

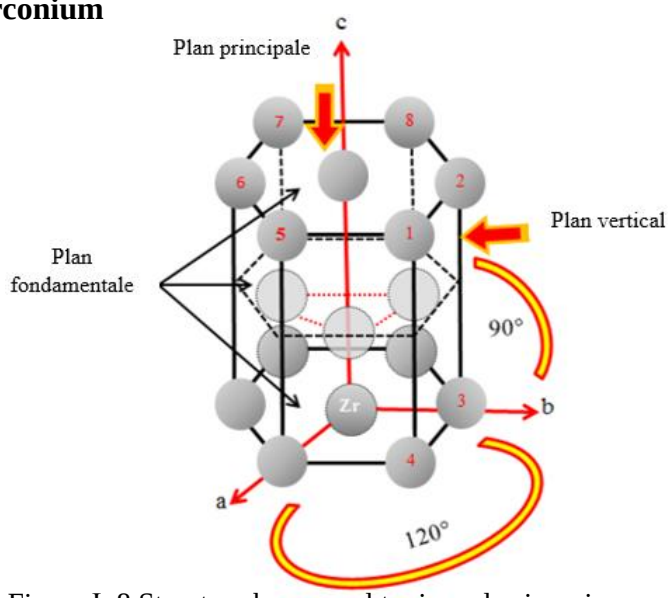


Figure I. 8 Structure hexagonal typique de zirconium pur.

Zirconium pur (Zr) peut adopter deux structures cristallines bien distinctes : une structure hexagonale compacte (hcp) dite phase alpha (α), et une structure cubique centrée (CC), caractéristique de la phase bêta (β). Dans les conditions normales de fonctionnement des réacteurs nucléaires c'est-à-dire à des températures inférieures à 400 °C les alliages à base de zirconium demeurent dans la phase alpha[16], (Figure I.8*)* illustre la structure hexagonale compacte caractéristique de la phase α du zirconium. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : a = b = 0,323 nm et c = 0,515 nm, ce qui donne un rapport c/a de 1,593 légèrement inférieur à la valeur idéale de 1,633.

Dans cette structure, on distingue trois plans parallèles, appelés plans basaux, chacun contenant des atomes de zirconium positionnés aux coins et au centre de l'hexagone. Ces plans, qui correspondent collectivement à la « direction c » (notée c>), sont représentés par les atomes numérotés 1, 5, 6, 7, 8 et 2 sur la (FigureI.8) [17].

5.1.2. Exemples d'alliages de zirconium

5.1.2.1. Zircaloy-2

Composition typique : Zr (base), Sn (~1.5%), Fe, Cr, Ni

Utilisé dans les réacteurs BWR (à eau bouillante)

5.1.2.2. Zircaloy-4

Comme le Zircaloy-2, mais sans nickel (meilleure tenue à la corrosion hydrogène)

Utilisé dans les réacteurs PWR (à eau pressurisée)

5.1.2.3. ZIRLO (ou M5, ou E110 selon le fabricant)

Les alliages modernes à base de zirconium intègrent désormais du niobium à la place de l'étain. Ce remplacement permet d'améliorer la tenue mécanique des matériaux à haute température tout en réduisant la génération d'hydrogène, ce qui est crucial pour la sûreté en conditions accidentelles.

Le tableau 2 présente les proportions des différents éléments constituant ces alliages de zirconium, utilisés dans les divers types de réacteurs de puissance.

Alliages	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O	Domain d'utilisation
Zircaloy-1	2.5	-	-	-	-	-	-
Zr-2	1.45	-	0 .14	0.1	0.05	<0.18	BWR ,CANDU
Zy-4	1 .45	-	0.21	0.1	-	<0.18	BWR,PWR,CANDU
Zr-2.5%Nb	-	2.5	-	-	<0.1	<0.16	CANDU
E110	-	1	-	0.009	-	<0.10	RBMK
E110K	-	1	-	0.009	-	0.12-0.16	RBMK
E635	1.2	1	0.35	-	-	0.085	RBMK
M5	-	1	0.038	-	-	0.11	PWR
Zirlo	1.05	1.02	0.1	-	-	0.12	PWR

Tableau I. 2 Différents alliages de Zirconium utilisés dans l'industrie nucléaire

6. Zircaloy - 04

Le Zircaloy-4 est un alliage métallique dont le constituant principal est le zirconium (Zr), auquel s'ajoutent de faibles proportions d'autres éléments tels que l'étain (Sn), le fer (Fe) et le chrome (Cr). Cette composition soigneusement équilibrée lui confère des propriétés physico-chimique remarquables[18].

C'est notamment pour cette raison qu'il est largement utilisé dans l'industrie nucléaire, où il joue un rôle essentiel dans la fabrication des gaines de combustible. Son excellente transparence aux neutrons ainsi que sa grande résistance à la corrosion, en particulier dans des

conditions de haute température et de pression, en font un matériau de choix pour garantir la sûreté et l'efficacité des réacteurs nucléaires.

6.1. Composition chimique du Zircaloy-4

Le Zircaloy-4 est un alliage principalement composé de zirconium, à plus de 98,2 %, auquel s'ajoutent entre 1,2 et 1,7 % d'étain, 0,18 à 0,24 % de fer, 0,07 à 0,13 % de chrome, ainsi qu'une teneur en oxygène comprise entre 0,09 et 0,16 %. Contrairement au Zircaloy-2, le Zircaloy-4 ne contient pas de nickel, un choix de formulation qui permet d'améliorer sa résistance à l'absorption de l'hydrogène, L'absorption de l'hydrogène conduit à la formation des hydrures de zirconium qui détériore les propriétés mécaniques, Au-delà de sa composition chimique globale, le Zircaloy-4 présente une microstructure caractérisée par la présence de précipités formés par certains éléments d'alliage comme l'étain, le fer et le chrome. Ces éléments ne restent pas entièrement en solution solide dans la matrice de zirconium α, mais forment des phases secondaires telles que $Zr(Fe,Cr)_2$ et (Zr_4Sn).

6.2. Propriétés physiques du Zircaloy-4

Le Zircaloy-4 a une densité d'environ 6,52 g/cm³, ce qui le rend plus léger que l'acier, un atout dans les applications nucléaires. Son point de fusion est de 1855°C et son point d'ébullition atteint 4409°C [19]. Il a une conductivité thermique d'environ 22,6 W/m·K à température ambiante, ce qui permet une bonne dissipation thermique dans le cœur du réacteur[20]. Sa dureté varie entre 170 et 200 HV, assurant une bonne résistance mécanique sans fragilité excessive [19].

6.2.1 Propriété structurale

Le Zircaloy-4 présente deux structures cristallines principales :

Phase alpha (α)	Structure hexagonale compacte (HC) dominante en dessous de ≈ **980°C** (température de transition de phase).
Phase bêta (β)	Structure cubique centrée (CC) à des températures plus élevées.

Tableau I. 3 Phases cristallines principales du zircaloy-4

Densité atomique légèrement inférieure à celle du zirconium pur en raison des éléments d'alliage.

6.2.2. Différentes planes atomiques en zircaloy-4

Cette (figure I.11) schématise les différents systèmes de glissement dans la structure hexagonale compacte (HCP), caractéristique des matériaux comme le zirconium et ses alliages. Elle met en évidence quatre systèmes de glissement majeurs : basal (0001), prismatique (1120), pyramidal de 1ère espèce (1011) et pyramidal de 2ème espèce (1121). Ces derniers sont tous indiqués avec leurs indices de Miller et correspondent aux directions de glissement les plus favorables en déformation plastique. Aussi, le glissement basal, particulièrement développé chez les métaux HCP, correspond à un glissement sur le plan (0001). Les systèmes de glissement pyramidaux correspondent à des orientations de glissement plus complexes. Cette gamme de mécanismes explique l'anisotropie mécanique de certains alliages tels que le Zircaloy-4.

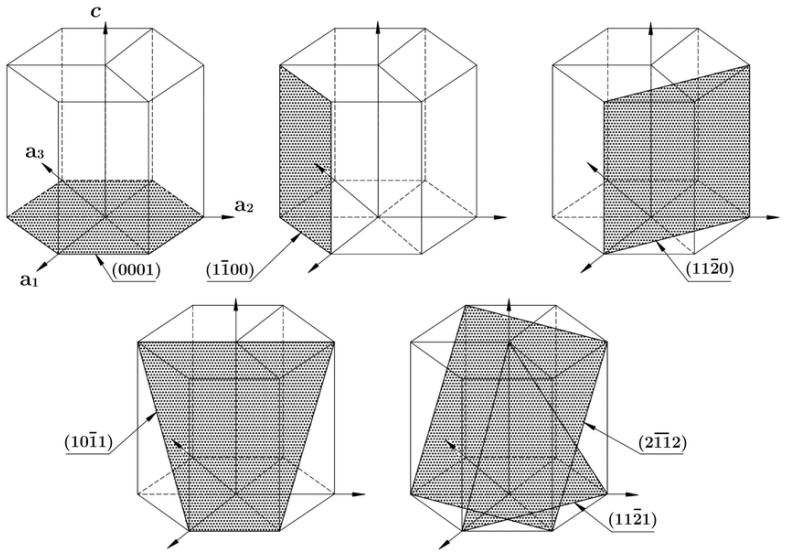


Figure I 9 Différents plants atomiques denses dans la structure hexagonale compact

7. Acier 304 L

L'acier inoxydable de type 304 est largement utilisé dans l'industrie nucléaire, en raison de son bon équilibre entre propriétés mécaniques et résistance à la corrosion. Cet acier contient environ 18 % de chrome et 8 % de nickel, ce qui lui confère une bonne résistance aux environnements oxydants. Dans les applications nucléaires, l'acier 304 est utilisé pour la fabrication des cuves des systèmes de transport de fluides de refroidissement, des structures internes des réacteurs et des échangeurs de chaleur.

7.1. Propriétés physiques

Densité	8,0 g/cm³.
Point de fusion	1400 - 1450°C.
Conductivité thermique	16,2 W/m·K.
Résistivité électrique	720 nΩ·m.
Dureté (Vickers)	150 - 200 HV.

Tableau I. 4 Propriété physique de l'acier 304L

7.2 Propriété structurale

Sur le plan structural, il présente une structure cristalline austénitique stable à température ambiante, caractérisée par un réseau cubique à faces centrées (CFC ou FCC).

	a=b=c	Angles	Nombre d'atome par maille
Paramètre de Maille	Environ de 3,59 Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	4 car (CFC)

Tableau I. 5 Propriété structurales d'acier

Cette configuration atomique contribue à sa grande ductilité, sa ténacité et sa bonne aptitude au formage. Grâce à sa faible teneur en carbone « L » pour Low Carbon, il limite la formation de carbures de chrome aux joints de grains, ce qui préserve sa résistance à la corrosion intergranulaire même après soudage. En conditions extrêmes (température ou irradiation)[21], des transformations partielles vers une phase ferritique (BCC) peuvent néanmoins apparaître, affectant légèrement ses propriétés.

7.3. Les structures cristallines de l'acier inoxydable 304L :

Selon les conditions de traitement thermique ou mécanique, l'acier inoxydable 304L présente principalement deux structures cristallines,

7.3.1. Structure Austénitique (CFC – Cubique à Faces Centrées)

À l'état standard, l'acier inoxydable 304L adopte une structure austénitique, caractérisée par un réseau cristallin cubique à faces centrées (FCC) (Figure I.12) [22]. Cette configuration est stabilisée par des éléments d'alliage tels que le nickel et le manganèse, qui favorisent la formation de l'austénite. Cette structure confère à l'acier une excellente ductilité, une bonne ténacité, ainsi qu'une résistance notable à la corrosion. De plus, l'acier 304L est généralement

non magnétique dans cet état. Cette phase est dominante à température ambiante et en l'absence de traitements thermomécaniques sévères.

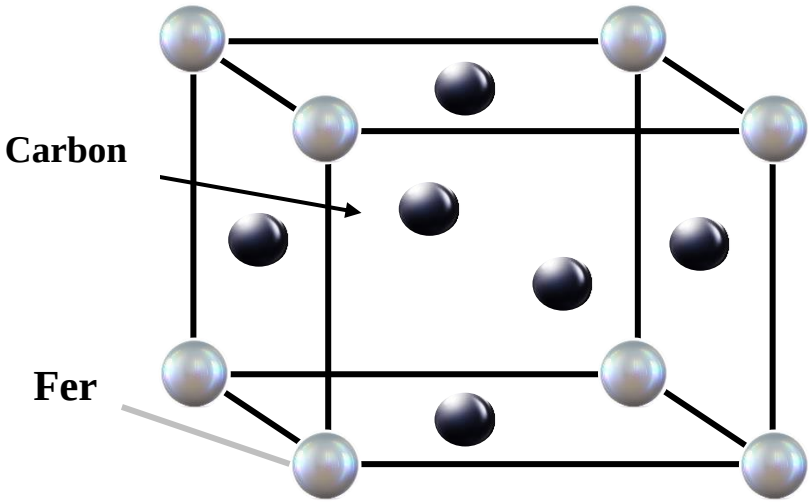


Figure I 10 Structure de l'acier 304L (Cubique Simple) 'Cs ' **(Fe_{C_3})**

7.4. Transformation vers une structure ferritique (CC – Cubique Centrée)

l'acier inoxydable 304L peut connaître une transformation de sa structure interne suite à certaines conditions de fonctionnement notamment, une forte déformation plastique, et une exposition prolongée à des températures élevées(Figure I.13) Ainsi, une partie de sa structure initialement austénitique (FCC) [23] peut se transformer vers une structure ferritique, de type cubique centrée (Cc). Ce changement de peut altérer sa résistance à la corrosion.

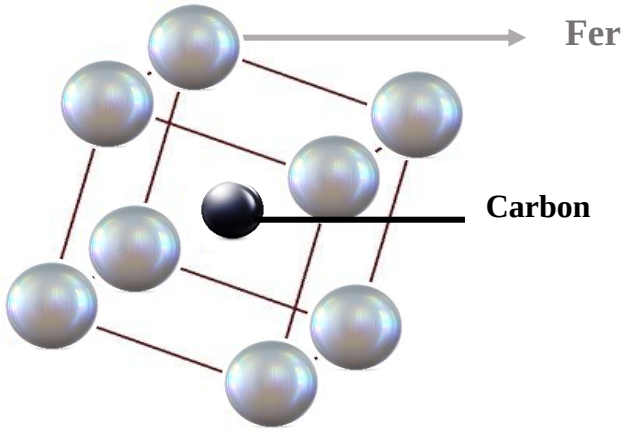


Figure I 11 Structure de l'acier 304L (Cubique Simple) 'Cs'**(Fe_C)**

7.5. Composition chimique de l'acier inoxydable 304L

Élément	Pourcentage (%)
Carbone (C)	≤ 0,03
Manganèse (Mn)	≤ 2,00
Silicium (Si)	≤ 0,75
Phosphore (P)	≤ 0,045
Soufre (S)	≤ 0,030
Chrome (Cr)	18,0 – 20,0
Nickel (Ni)	8,0 – 12,0
Azote (N)	≤ 0,10
Fer (Fe)	Le reste (balance)

Tableau I. 6 Composition chimique de l'acier inoxydable 304L

Chapitre II :

Techniques de caractérisations et irradiation

1. microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'observation basée sur l'utilisation de la lumière visible pour agrandir l'image d'un objet trop petit pour être vu à l'œil nu. En exploitant les lois de la physique optique (Figure II.1), elle permet d'étudier la structure, la texture et les défauts de surface des matériaux. Elle repose sur un système de lentilles convergentes qui forment une image agrandie de l'échantillon[25], pouvant atteindre un grossissement typique de ×10 à ×1000 selon le microscope.



Figure II. 1 Microscopie optique [24]

2. Microscopie électronique balayage (MEB)

2.1. Principe et utilisations

La microscopie électronique balayage (Figure II.2) Elle permet de visualiser la surface des matériaux et d'analyser les défauts, fissures ou zones d'oxydation de manière simple et rapide. Sa résolution peut aller 200 nm). La microscopie électronique est une technique non destructive lui permettant d'être accessible et très complémentaire aux techniques plus avancées.



Figure II. 2 Microscope Electronique A balayage [26]

2.2. Prince de Fonctionnement

Le MEB utilise un faisceau d'électrons pour balayer la surface de l'échantillon et produire une image à haute résolution. Grâce à l'interaction entre les électrons et les atomes de la matière, il permet une observation détaillée de la topographie, de la morphologie et parfois de la composition chimique (avec EDX couplé). Ce microscope offre un grossissement bien supérieur à celui optique, pouvant atteindre plusieurs centaines de milliers de fois. Dans le cadre des matériaux irradiés, il est particulièrement utile pour visualiser les dommages à l'échelle nanométrique[27]. C'est un outil puissant pour identifier les changements subtils dans les structures métalliques.

3. Diffraction des rayons X

3.1. Définition

La diffraction des rayons X (DRX) constitue une méthode puissante pour analyser la matière à l'état condensé. Elle permet d'obtenir à la fois des informations qualitatives, comme l'identification des phases cristallines présentes, et des données quantitatives concernant leur proportion.

En plus de l'identification structurale, la DRX permet également de quantifier les contraintes résiduelles internes qui peuvent résulter de procédés de fabrication[28], de traitements thermiques ou de déformations mécaniques. Ces contraintes influencent la performance et la durabilité des matériaux.

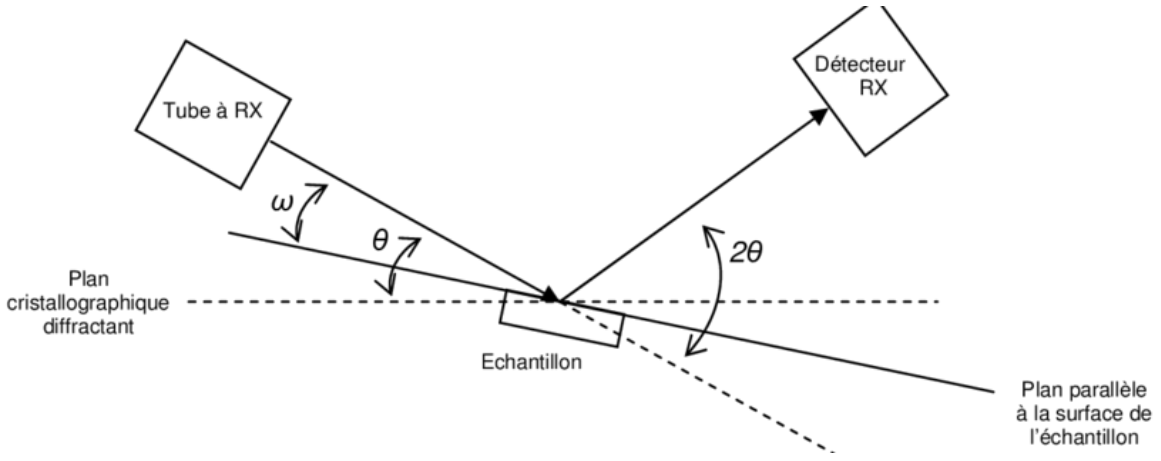


Figure II. 3 Schéma explicative de la DRX présentes les différents angles pris en compte La diffraction des rayons X[29]

3.2. Composants d'un appareil de diffraction des rayons X

Un diffractomètre à rayons X est composé de plusieurs éléments essentiels qui travaillent ensemble pour analyser la structure cristalline des matériaux. Ces composants incluent principalement : la source de rayons X, le support d'échantillon, le système de rotation, et le détecteur. L'ensemble est souvent piloté par un système informatique permettant le contrôle des paramètres expérimentaux et l'interprétation des résultats.

3.2.1. Source de rayons X

Il s'agit du dispositif qui génère les rayons X nécessaires à l'analyse. La source est généralement un tube à rayons X contenant une anode en cuivre (Cu), cobalt (Co), ou molybdène (Mo), qui émet des rayons X lorsqu'elle est bombardée par des électrons. Par exemple[30], la radiation Cu Kα a une longueur d'onde de 1,5406 Å. Un monochromateur peut être utilisé pour isoler une seule longueur d'onde, assurant une meilleure résolution.

3.2.2. Support d'échantillon

Le support (Figure ll.4) est la plateforme sur laquelle l'échantillon est placé. Il doit permettre un positionnement précis au centre du faisceau de rayons X. Dans certains cas, ce support peut aussi tourner pour exposer différentes zones du matériau aux rayons X, surtout pour les échantillons polycristallins[31].



Figure II. 4 Plateaux et porte-échantillons [32]

3.2.3. Détecteur



Figure II. 5 Appareil de DRX [33].

Le détecteur mesure l'intensité des rayons X diffractés à différents angles. Il peut s'agir de détecteurs ponctuels (à scintillation), linéaires ou bidimensionnels (2D), permettant de recueillir plus d'informations en un seul balayage[34]. Le détecteur enregistre les signaux en fonction de l'angle 2θ, ce qui permet de tracer le diffractogramme (Figure ll.5).

3.2.4. Système de rotation

Ce système dans la (Figure II 6) permet de faire tourner soit l'échantillon, soit le détecteur, soit les deux, pour balayer différents angles de diffraction (θ et 2θ).

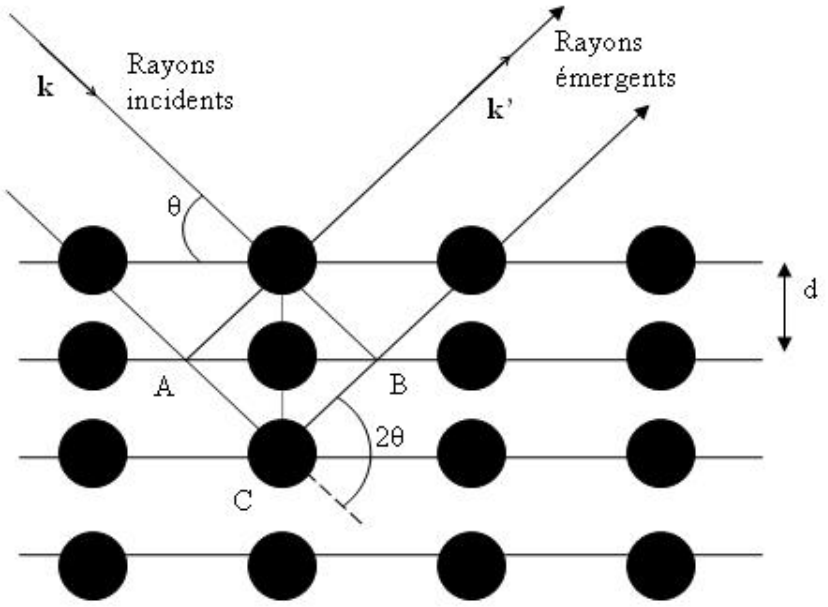


Figure II. 6 Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance « d » [35]

Cette rotation est cruciale pour couvrir une large gamme angulaire et obtenir un profil complet de diffraction, surtout dans les analyses de poudres[36].

3.3 Types d'échantillons analysés

La DRX peut s'appliquer à différents types d'échantillons, en fonction de l'objectif de l'analyse

3.3.1 Poudres cristallines

Ce sont des matériaux broyés en particules très fines. La diffraction sur ces poudres donne des pics caractéristiques des distances inter plans, car les cristallites sont orientées aléatoirement. Méthode courante pour identifier les phases.

3.3.2 Films minces

Ce sont des couches très fines de matériau déposées sur un substrat. Leur étude permet d'analyser la texture, les contraintes résiduelles ou l'épaisseur. L'analyse nécessite des géométries spécifiques comme la géométrie en incidence rasante (GIXRD).

3.3.3 Cristaux uniques (monocristaux)

Utilisés pour des analyses très précises de la structure atomique. On peut en déduire les paramètres de maille, la symétrie cristalline, et la position des atomes avec une grande résolution

4. Micro dureté

4.1. Définitions

La figure suivante (II.7) illustre La micro dureté est une technique de caractérisation mécanique locale qui mesure la résistance d'un matériau à la pénétration d'un pénétrateur géométrique sous faible charge (généralement entre 10 gf et 2 kgf) [37]. Cette méthode permet d'évaluer les propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique, particulièrement utile pour les matériaux hétérogènes ou les couches minces[38] [39].



Figure II. 7 Microduromètre Inova Test 400 [40]

4.2. Principe de base

La micro dureté repose sur l'enfoncement d'un pénétrateur très fin (généralement en diamant) dans la surface d'un matériau, sous une charge légère et contrôlée, pendant un temps donné.

On mesure ensuite l'empreinte laissée (généralement une petite diagonale) pour calculer la dureté du matériau[41].

4.3. Domain d'application

Le domaine d'application du Inova Test 400 s'étend à plusieurs industries, notamment la métallurgie, les céramiques et les revêtements, mais il joue un rôle clé dans le secteur nucléaire. Grâce à sa pointe en diamant et à sa capacité de grossissement élevée, il permet d'étudier avec précision les propriétés mécaniques de matériaux irradiés, comme les gaines de combustible ou les composants de réacteurs. La micro dureté révèle ainsi des modifications critiques, comme le durcissement ou la fragilisation induits par les rayonnements[42].

4.4. Étapes détaillées

4.4.1. Préparation de la surface

Le matériau testé doit être **poli shed (poli)** à un niveau très fin pour obtenir une surface lisse et plane, car la zone d'empreinte est souvent de l'ordre de quelques micromètres.

4.4.2. Application de la charge

Une force très précise (ex. : 100 gf, 500 gf…) est appliquée verticalement pendant un temps déterminé (souvent 10 à 15 secondes).

Cette charge provoque une déformation plastique locale.

4.4.3. Formation de l'empreinte

La microdureté est mesurée en appliquant une faible charge à l'aide d'un pénétrateur (généralement en diamant) sur la surface du matériau. L'empreinte laissée, souvent de forme pyramidale (méthode Vickers), est ensuite analysée pour déterminer la dureté en fonction de ses dimensions.

Selon la méthode :

La géométrie de l'empreinte dépend directement de la dureté du matériau.

Vickers	Empreinte pyramidale carrée.
Knoop	Empreinte pyramidale allongée.

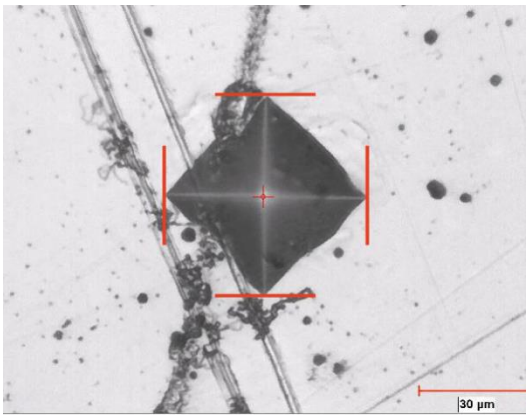


Figure II. 8 Essais de dureté automatisés.

4.5. Mesure mécanique

Une microscopie optique intégrée permet de mesurer avec précision les diagonales (Vickers) ou la longueur (Knoop) de l'empreinte.

Ces dimensions sont ensuite insérées dans une formule standardisée pour calculer la dureté (en HV ou HK).

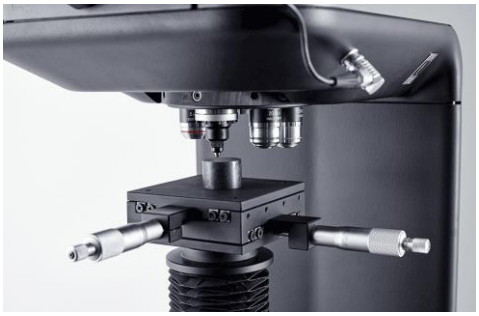


Figure II. 9 Machine d'essais de dureté [43]

5. Irradiation

Les irradiations avec des ions de différentes espèces et à différentes énergies ont été réalisées à l'aide de l'accélérateur d'ions du Centre national de physique à Islamabad, au Pakistan. Cet accélérateur de type tandem (Pelletron) possède une tension terminale de 5 MV et est équipé de deux sources d'ions distinctes. La première est une source à radiofréquence de type Alphatross, permettant la production de faisceaux d'ions alpha et de protons. La seconde, appelée SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering), permet de générer des ions négatifs de divers éléments tels que le carbone, le silicium, le nickel, le cuivre et l'or.



Figure II. 10 Accélérateur du centre Nationale de physique d'Islamabad –Pakistan [44]

5.1. Type d'irradiation utilisé dans ce travail

Dans cette étude, l'irradiation a été réalisé en utilisant deux types d'ions Or et nickel avec une énergie de 20 MeV à différentes fluences. Les paramètres d'irradiation ont été résumés dans le (tableau III 2). Ce type d'irradiation ionique lourde permet de simuler les effets des neutrons rapides sur les matériaux, tout en offrant un contrôle précis de la fluence et de la profondeur de pénétration dans la matière

Nombre de déplacements par atome (DPA) [46] :

$$dpa = \frac{N\ atome\ déplacés}{N\ atome\ total} = \frac{\varphi\left(\frac{Nd}{d}\right)A}{\rho.Na} \text{.....(23)}$$

Ou ϕ est la fluence des ions incidents (ions/cm^2), ρ la densité atomique par unité de volume de la cible (at/cm^3). N_d/d (nombre de déplacement par ion et par unité de parcours (ion/Å), A masse molaire de l'échantillon étudié, N_A le nombre d'Avogadro 6.022 10^{23}(mol^{-1})

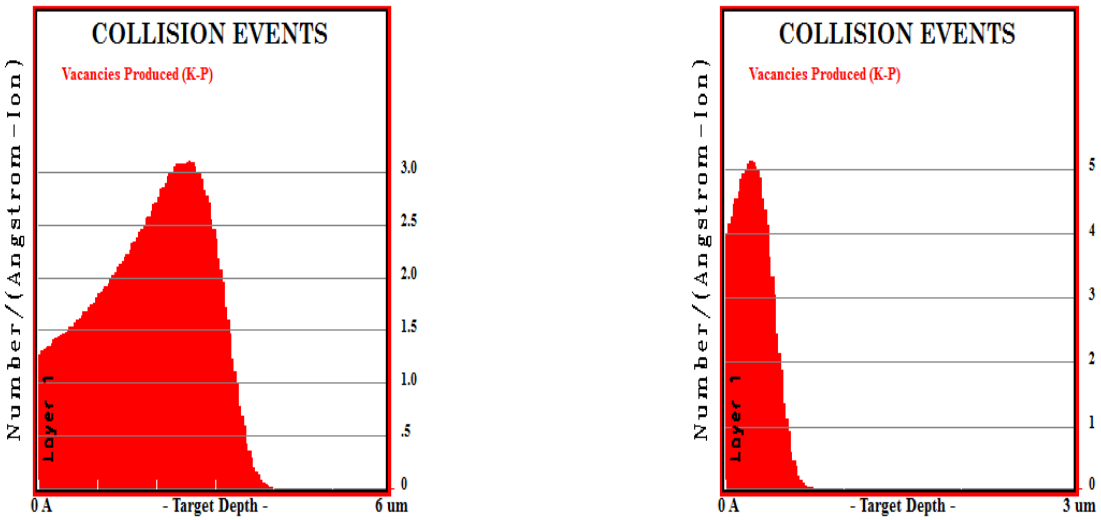


Figure II. 11 Dommage créé dans le Zy-4 avec des ions de : (a) Ni de 20MeV et (b) Au de 20 MeV

Échantillon	Partie	Fluence (Ions/cm^2)	Dpa
Zry4 irradié(20MeV)	1	5.10^{13}	3 .69 x 10^{-4}
	2	10^{14}	7 .39 x 10^{-4}
Acier 304L (irradie) (20MeV)	1	5.10^{14}	1 .17 x 10^{-2}
	2	10^{15}	2 .34 x 10^{-2}
	3	5.10^{15}	1 .17 x 10^{-1}
Acier 304L (irradie avec proton H^+ 8MeV)	1	10^{16}	7 .02 x 10^{-2}

Tableau II. 1 Paramètres d'irradiation

Les résultats obtenus indiquent qu'avec l'augmentation de la fluence, le nombre d'atomes déplacés de leurs sites cristallins augmente, ce qui reflète un effet direct de l'irradiation sur la structure cristalline du matériau. Ce désordre cristallin engendre des contraintes internes et des défauts, contribuant ainsi à l'accélération des mécanismes de corrosion et à la diminution

6. Tests de corrosion sur autoclave

6.1. Présentation de l'autoclave

L'autoclave utilisé dans cette étude est un dispositif haute performance permettant de simuler les conditions extrêmes des milieux nucléaires (pression, température, humidité). Il est constitué de plusieurs systèmes :

Chauffage

Pression

Régulation et contrôle de température

Système de commande



Figure II. 12 Appareille de l'autoclave

6.2. Caractéristiques techniques

Capacité du réservoir : 3,8 Litres

Température maximale : 455 °C

Pression maximale : 355 Bar

6.3. Préparation des échantillons

Des échantillons de Zircaloy-4 (irradié et non irradié) ainsi que de l'acier inoxydable 304L ont été préparés comme suit :

Calcul de la surface totale (hors trou)

Dégraissage à l'acétone par ultrasons pendant 30 minutes

Rinçage à l'eau déminéralisée

Manipulation avec des gants stériles et des pincettes propres

Identification et pesée de chaque échantillon

Fixation sur le support

Rinçage complet de l'autoclave et des composants à l'eau déminéralisée

6.4. Contrôle de la qualité de l'eau

Afin de garantir un environnement chimique maîtrisé, les paramètres de l'eau utilisée ont été contrôlés :

Conductivité (mesurée après rinçage de la sonde du conductimètre)

PH de l'eau (vérifié avec pH-mètre, également rincé à l'eau pure)



Figure II. 13 Test de conductivité électrique et la température associée

6.5. Procédure d'essai

Introduction du support avec les échantillons dans l'autoclave

Fermeture hermétique avec boulons serrés selon les spécifications

Branchement du thermocouple

Lancement du chauffage avec programmation de température

6.6. Réalisation de l'essai de corrosion

6.6.1 Conditions expérimentales :

L'essai a porté sur trois échantillons : Zircaloy-4 non irradié, Zircaloy-4 irradié et acier inoxydable 304L, afin de comparer les effets de l'irradiation sur les propriétés des matériaux.

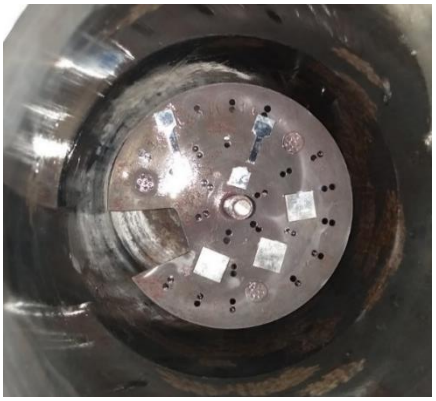


Figure II. 14 Échantillons de Zircaloy et acier 304 L étudiés (réservoir de l'autoclave)

6.6.2. Paramètres expérimentaux :

Les essais ont été réalisés à une température de 350 °C (Figure II.17) et sous une pression de 220,63 bar soit environ 3200 psi (Figure II. 16). La durée d'exposition des échantillons dans ces conditions a été fixée à 30 heures. Afin d'éviter toute interaction directe entre les échantillons et les parois métalliques de l'autoclave, ceux-ci ont été placés dans un pichet en verre à double paroi assurant une isolation thermique et chimique adéquate.



Figure II. 15 Pression de l'expérience en l'autoclave



Figure II. 16 Écran de la machine affiche la Température.

6.6.3. Nettoyage post-corrosion

Selon la gravité de l'oxydation et la nature des matériaux, plusieurs niveaux de nettoyage ont été considérés :

6.6.4. Méthodes mécaniques (brossage doux, ultrasons, jet d'eau) pour les dépôts faibles

6.6.5. Méthodes chimiques pour les couches plus tenaces :

100 mL d'acide nitrique (HNO_3, 50%)

20 mL d'acide fluorhydrique (HF, 48%)

Rinçage à température ambiante pendant 20 minutes

Rinçage final à l'eau déminéralisée

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre englobe tous les résultats expérimentaux réalisés dans le cadre de stage de Master 2 réalisé au centre de recherche nucléaire de Draria. Le but du travail est étudié l'effet de la présence de défauts induits par irradiation sur l'évolution de la corrosion de zircaloy-4 et l'acier inoxydable 304L. Nous avons utilisé pour cela trois techniques de caractérisations : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et la diffraction X. Les échantillons de Zircaloy-4 et d'acier ont été d'abord irradiés avec des ions de cuivre et de nickel de 20 MeV à différents fluences suivit des tests de corrosion dans un autoclave. Afin d'évaluer l'effet d'irradiation, nous avons effectué une comparaison avec un échantillon de référence (non irradié).

1. Tests de corrosion

Les tests de corrosion ont été réalisés dans un autoclave sous les conditions indiquées dans le chapitre II.

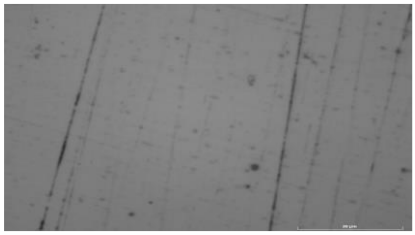
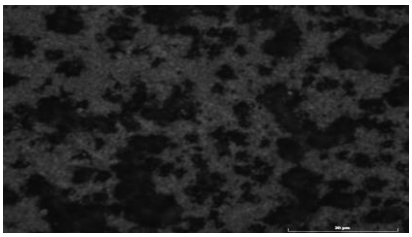
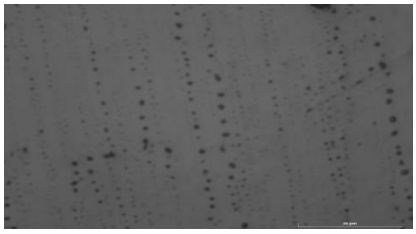
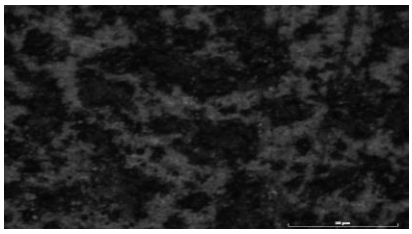
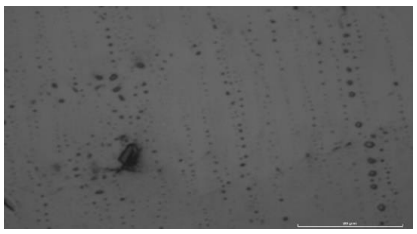
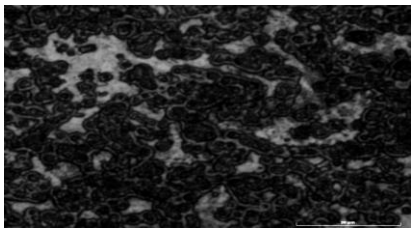
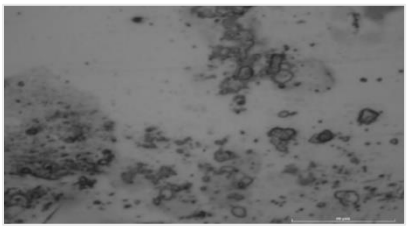
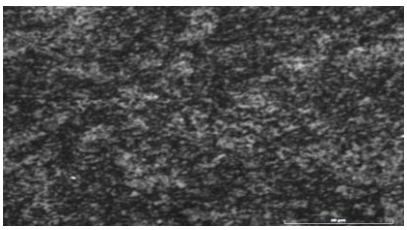
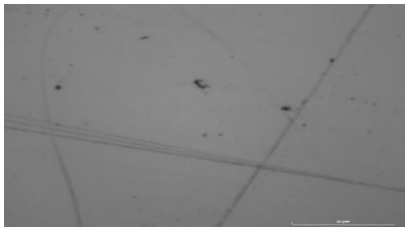
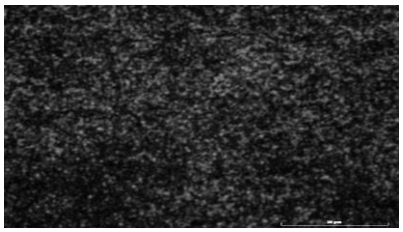
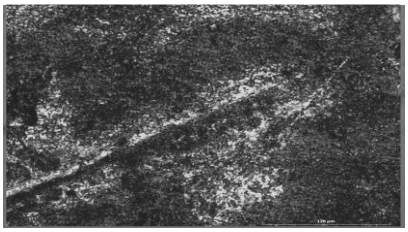
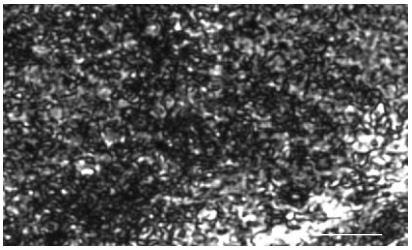
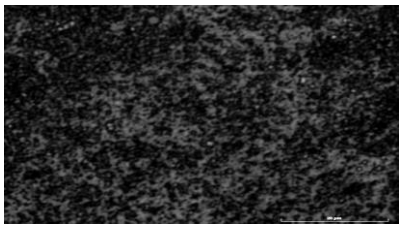
Zircaloy -4	Avant	Après
ECH Réf Zircaloy-4		
ECH Réf Zircaloy-4 Ech1 (5.10^{13}) ion/cm²		
ECH Réf Zircaloy-4 Ech2 (10^{14}) ion/cm²	 À l'échelle 20µm	 À l'échelle 20µm

Tableau III. 1 Tableau ça représente les images des échantillons de zircaloy-04 a diffèrent fluence avant et aprés la corrosion

Pour l'échantillon non irradié, l'oxyde Zircaloy-4 est montrent des tache noires distribuées d'une manière homogène laissant des espaces entres elles. Elles sont attribuées à la corrosion. En revanche l'échantillon irradié a évolué nettement, des taches noires plus petites et plus dense sans remplir complètement la surface de l'échantillon. En mettant en comparaison l'échantillon irradiée dans l'ECH 1 et l'échantillon non irradiée, on observe que l'irradiation accentue l'oxydation et la couche formant a une couleur noire plus intense, est plus épaisse alors que les taches sont plus importantes. Fait intéressant, en augmentant la fluence, les taches deviennent plus petites et plus denses, ce qui suggère une modification de la microstructure du matériau par l'irradiation en réduisant la taille des grains et donc la propagation de corrosion.

Acier	Avant	Après
Parte01 Fluence 5.10^{14} (Ions \cm²)		
Parte02 Fluence 1.10^{15} (Ions \cm²)		
Parte03 Fluence 5.10^{15} (Ions \cm²		
Parte01 Fluence 1.10^{14} (Ions \cm²)		

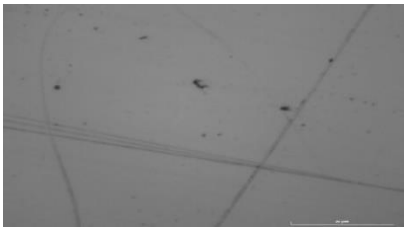
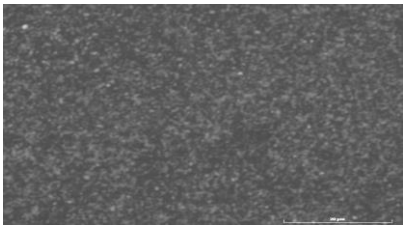
Parte02 Fluence 1.10^{15} (Ions \cmZ)	 À l'échelle 20µm	 À l'échelle 20µm

Tableau III. 2 Tableau ça représente les images des échantillons d'Acier-304 a diffèrent fluence avant et aprés la corrosion

L'image montre que la couche superficielle initiale de l'acier inoxydable 304L a été presque totalement corrodée. Une nouvelle couche homogène de **Fe_2O_3** s'est formée à la surface, en raison des réactions d'oxydation survenues dans le milieu corrosif. Cette couche est efficace et joue un rôle protecteur en agissant comme une barrière secondaire, ce qui contribue à prolonger la durée de vie du matériau.

1 .1. Résultat de la corrosion avant et après l'autoclave

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques expérimentales des différents échantillons utilisés, incluant les conditions d'irradiation, les masses avant et après l'autoclave, ainsi que les paramètres physico-chimiques mesurés.

Échantillon	Partie	Fluence (Ions/cm^2)	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Température (°C)	Conductivité après l'autoclave (µS/cm)	PH
Zry4 irradié (20MeV)	(réf)		1.5498	1.5503	300 C°	35.5	Neutre
	1	5.10^{13}	1.4543	1.4549			
	2	10^{14}	1.3605	1.3610			
Acier 304L (irradie) (20MeV)	1	5.10^{14}	2.4689	2 .4687			
	2	10^{15}					
	3	5.10^{15}					
Acier 304L (irradie avec proton H^+ 8MeV)	(réf)		1.4878	1.4876			
	1	10^{16}					

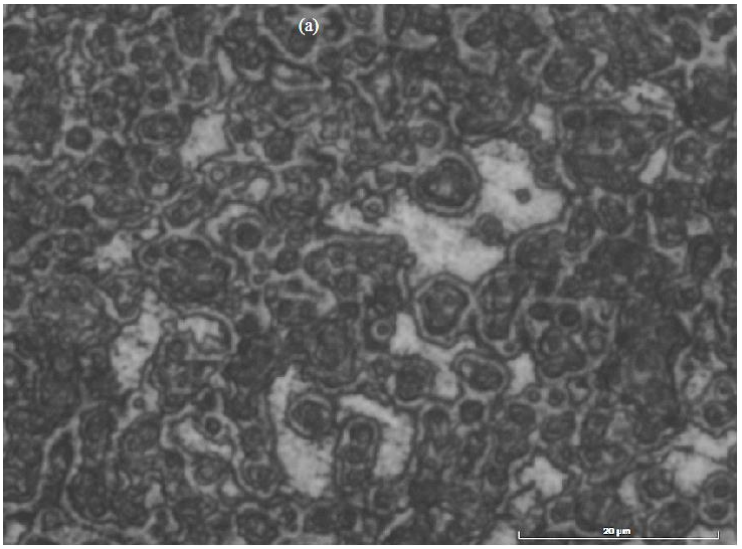
Tableau III. 3 Résultat de la corrosion avant et après l'autoclave

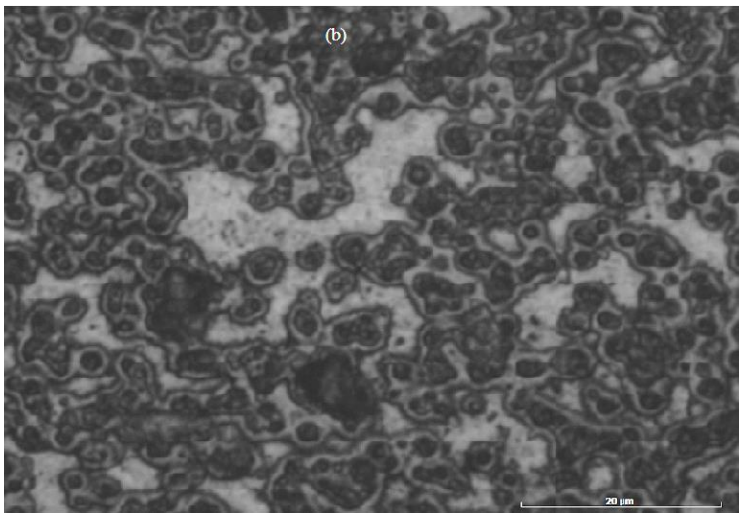
Ce tableau montre que les essais de corrosion en autoclave à 300 °C ont été effectués sur plusieurs échantillons irradiés (Zircaloy-4 et acier inoxydable 304L) à des fluences ioniques différentes (ions lourds de 20 MeV, protons de 8 MeV). Les variations de masse (différence entre la masse avant et après essai) sont faibles pour tous les échantillons ce qui correspond à une faible perte/gain de matière donc à une corrosion faible dans les conditions d'essais. La conductivité de l'eau post essai est de 35,5 µs/cm avec un pH neutre et donc un milieu chimiquement stable. Ces résultats montrent que l'irradiation n'a pas engendré de pertes significatives au niveau de la masse, bien que quelques différences soient visibles selon le type de matériau, la fluence et le type de particule.

2. Observation par microscopie optique

2.1. Zircaloy-4

Les figures III.1 a, b et c et III.2 a, b et c montrent les images obtenues par le microscope optique des échantillons de zircaloy-4 irradié et non irradié après une corrosion dans l'autoclave pendant 8 heures et 30 heures respectivement.





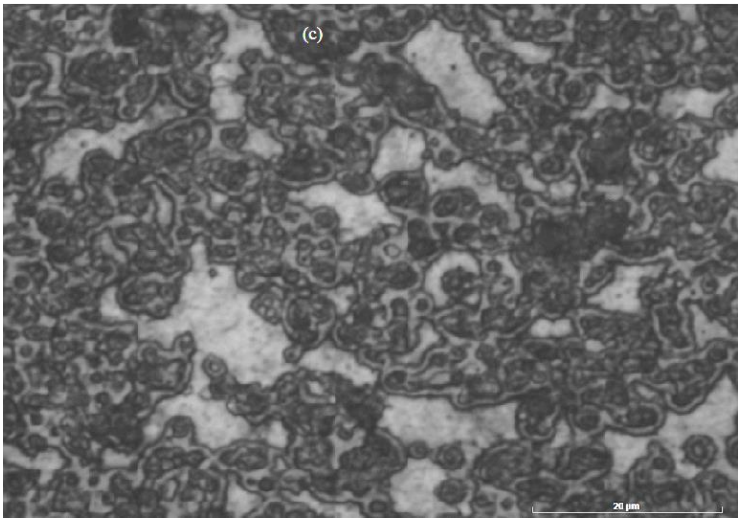
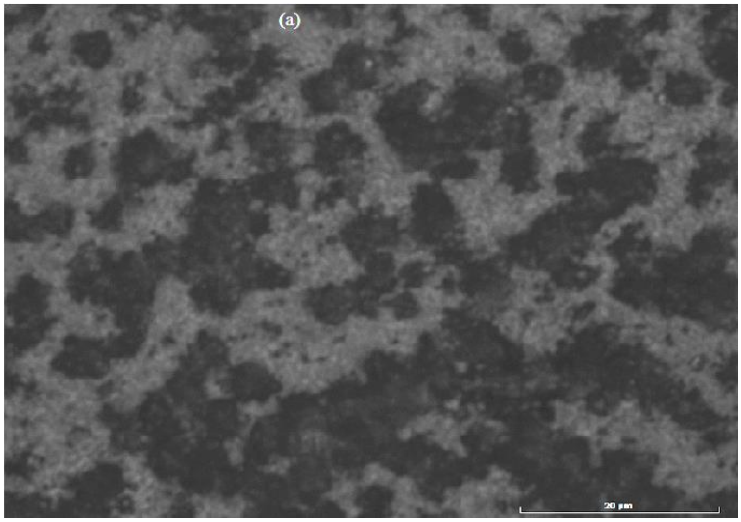
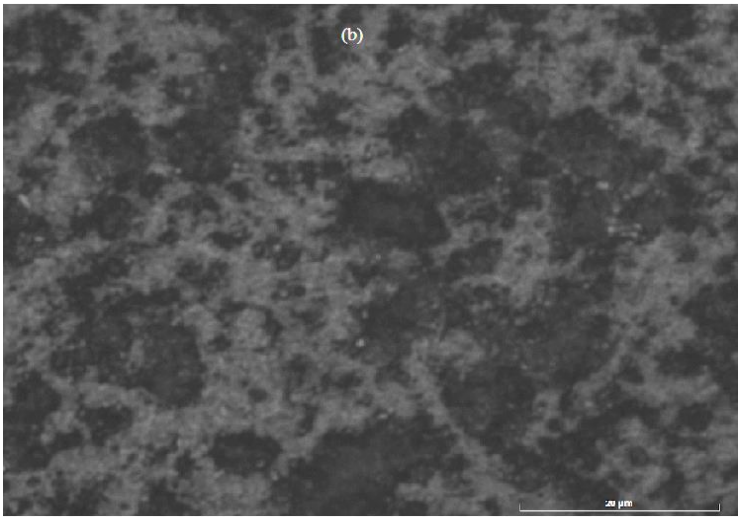


Figure III. 1 Micrographies obtenues par microscopie optique après une corrosion dans l'autoclave pendant 8 heures. (a) Zircaloy-4 non irradié, (b) zircaloy-4 irradié avec une fluence de 5×10^{13} Au/cm2, (c) zircaloy-4 irradié avec une fluence de 1×10^{14} Au/cm2.





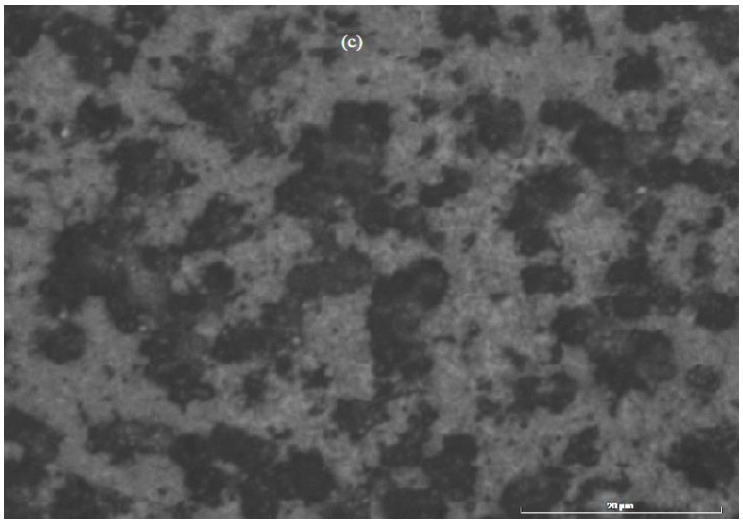


Figure III. 2 Micrographies obtenues par microscopie optique après une corrosion dans l'autoclave pendant 30 heures. (a) Zircaloy-4 non irradié, (b) zircaloy-4 irradié avec une fluence de 1×10^{13} Au/cm2, (c) zircaloy-4 irradié avec une fluence de 5×10^{14} Au/cm2.

Nous constatons d'après les images (lll.2) que les échantillons ayant subi un temps de corrosion de 8 heures montrent des contours clairs autour des joins de grains puis s'étale à la matrice. Ceci indique que la corrosion commence par les joins de grains d'abord. Cela veut dire que la dégradation de la surface commence par les joins de grains. Cette dégradation s'accentue dans le cas des échantillons irradiés. Comme bien indiqué sur les images cette dégradation augmente en fonction de la fluence. Après une corrosion de 30 heures, les taches de corrosion propagent sure la matrice, s'élargissent indiquant une dégradation de la surface encore plus importante dans le cas de zircaloy-4 irradié et non irradié. Néanmoins, nous pouvons remarquer des petites taches qui apparaissent sur les échantillons irradiés. Elles sont attribuées probablement à des zones regroupant des dislocations.

Les résultats suggèrent ainsi que la présence de défauts dans le zircaloy-4 notamment les dislocations accélèrent la corrosion

Les images obtenues par microscopie otique ont été analysées à l'aide de logiciel Image J (Figure III.6). L'évolution de l'aire des spots (taches noir) obtenues pour chaque échantillon sont représenté dans les (figures III.3) sous forme d'histogrammes (qui représente les surfaces des taches en fonction de répétitions). La valeur moyenne des distributions obtenues par un ajustement avec une Gaussien sont résumé dans le (Tableau III.2)

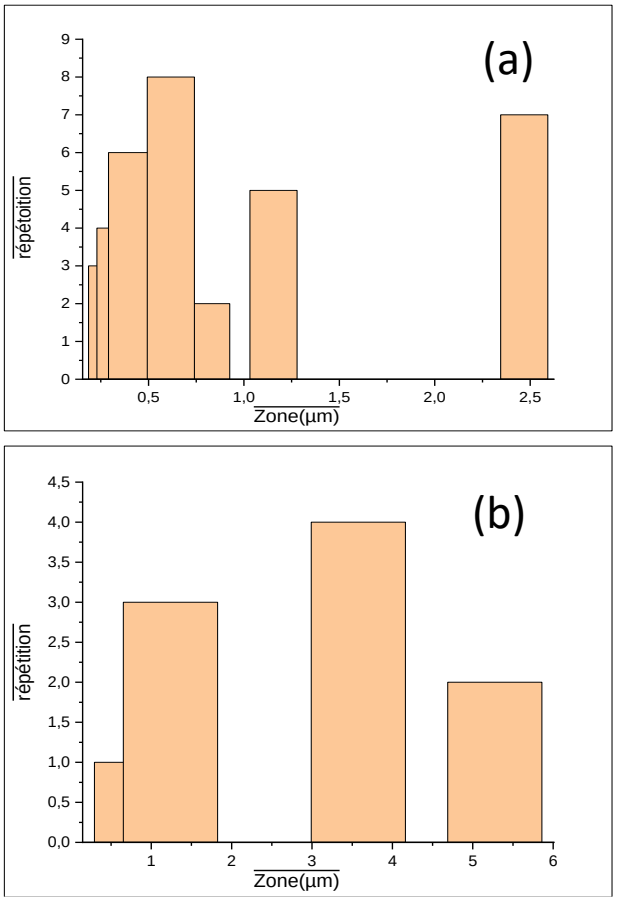
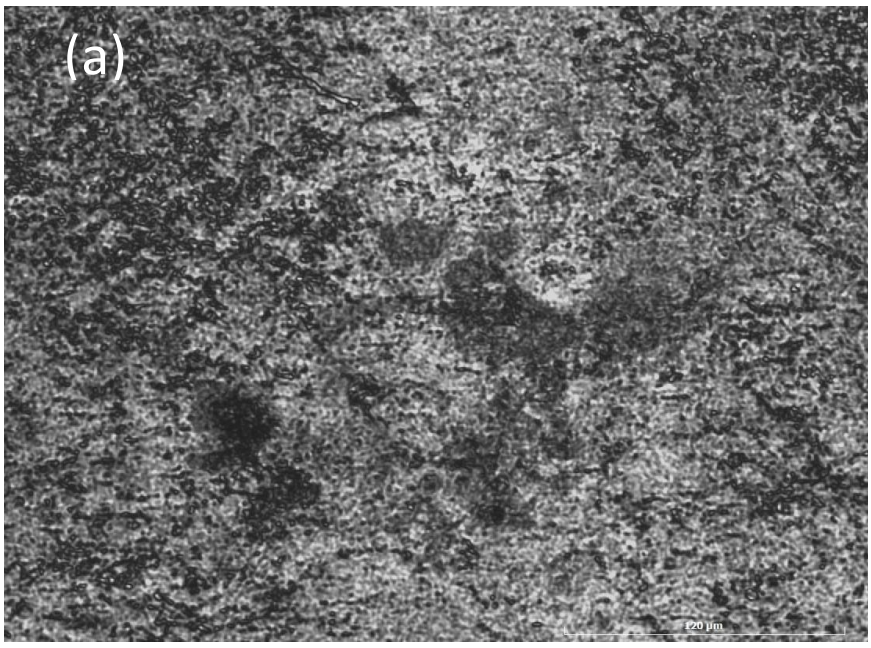


Figure III. 3 Distribution Histogramme obtenues après une corrosion dans l'autoclave pendant 30 heures. (a) Zircaloy-4 non irradié, (b) zircaloy-4 irradié avec une fluence de 5×10^{14} Au/cm^2.

2.2. Acier inoxydable 304L

Les figures III.4 a, b et c et montrent les images obtenues par le microscope optique des échantillons d'Acier 304L non irradié et irradié après une corrosion dans l'autoclave.



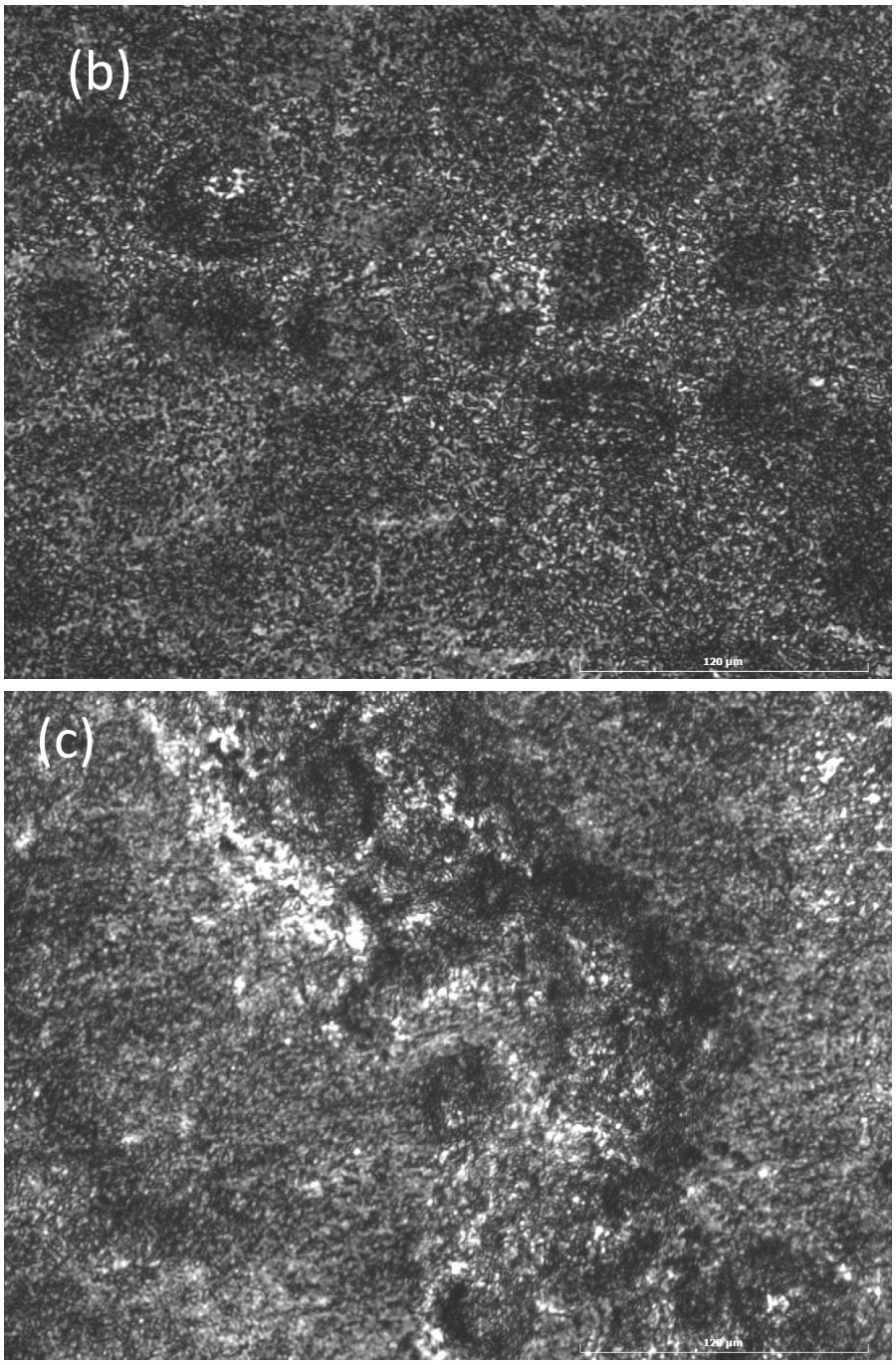


Figure III. 4 Micrographies obtenues par microscopie optique après une corrosion dans l'autoclave

(a) Acier-304Lpartie 01 avec une fluence de 5.10^{14}, (b) Acier-304L partie2 avec une fluence de 10^{15} Au/cm^2, (c) Acier-304L partie3 irradié avec une fluence de 5×10^{15}Au/cm^2

Les images montrent que la densité et la profondeur de la couche de condensation augmentent progressivement avec la fluence d'irradiation appliquée aux échantillons. Cela indique que l'irradiation favorise la formation d'une couche d'oxyde de fer (Fe_2O_3) à la surface, agissant comme une barrière protectrice contre la corrosion de l'acier 304L.

Les images obtenues par microscopie otique ont été analysées à l'aide de logiciel Image J (Figure III.6). L'évolution de l'aire des spots (taches noir) obtenues pour chaque échantillon sont représenté dans les (figures III.5) sous forme d'histogrammes (qui représente les surfaces des taches en fonction de répétitions). La valeur moyenne des distributions obtenues par un ajustement avec une Gaussien sont résumé dans le (Tableau III.2)

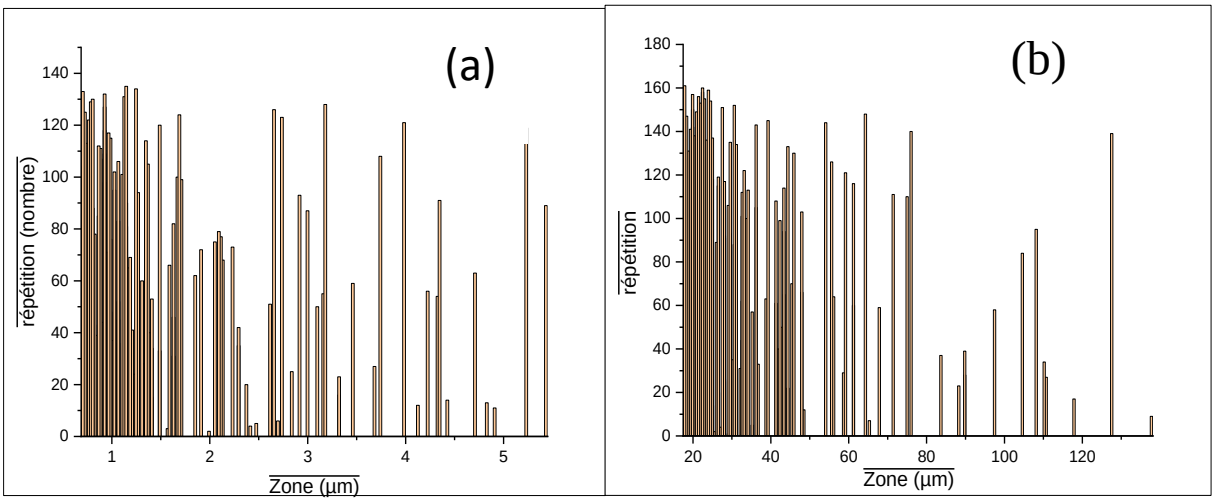


Figure III. 5 Distribution Histogramme par microscopie optique après une corrosion dans l'autoclave (a) Acier-304L partie non irradie, (b) Acier-304L partie 02 irradié avec une fluence de 5×10^{15}Au/cm^2,

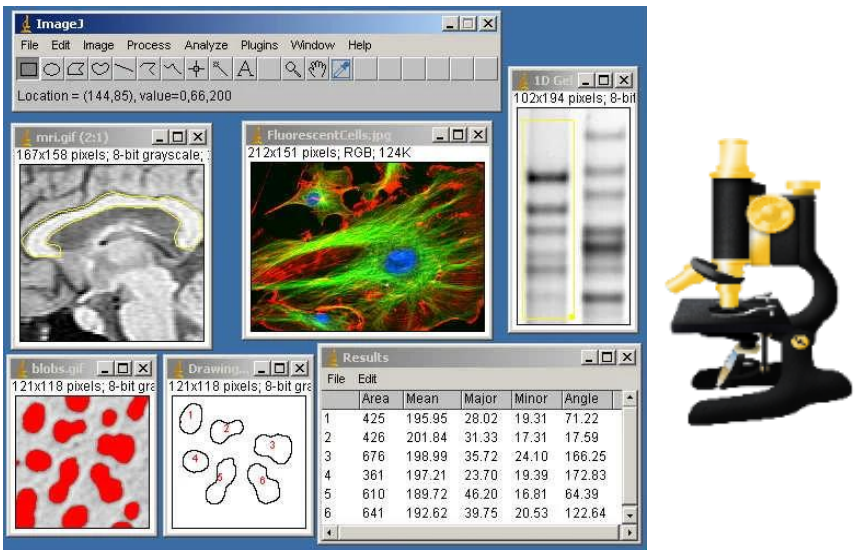


Figure III. 6 Logiciel Image J qui va être utilisé [45]

2.3. La valeur moyenne pour zircaloy-4

2.3.1. Acier 304 L et acier irradie avec le proton H^+

L'évolution de la taille des taches est donnée sous forme d'histogramme sur la

Les calculs ont été effectués en utilisant le logiciel Origin. Où la géométrie des taches est assumée image J par l'analyse de la distribution d'histogramme

Échantillon	**Fluence (ions/cm²)**	**Surface moyenne des tache noir (µm²)**
Zircaloy-4 non irradie		4.5
Zircaloy-4 éch 1	1×10^{13}	9.5
Zircaloy-4 éch 2	5×10^{14}	2.5
Acier non irradie		68
Acier partie 1	5×10^{14}	77
Acier partie 2	1×10^{15}	81
Acier partie 3	5×10^{15}	95
Acier irradie avec le proton H^+	1×10^{16}	106.5

Tableau III. 4 Valeurs moyenne pour zircaloy-4

À partir des résultats obtenus, nous concluons que plus la fluence augmente, plus la surface des taches noires diminue, ce qui indique une relation inverse entre la fluence et la corrosion. Par contre, dans l'acier irradié et irradié avec les protons, nous avons observé une augmentation de la surface des taches noires, ce qui indique que l'irradiation par les protons ou l'or et nickel accélère la corrosion de l'acier.

Échantillon	Partie	Fluence φ = (ions /cm^2)	Les moyens des essais sur la matrice Hv (Avant l'autoclave)	Les moyens des essais sur les taches noir (Hv)	Erreur
Zircaloy-4 (E=20MeV)	Référence	(1.10^{13})	286 .67	1126.34	839.67
	1	(5.10^{13})	291.16	561 .32	270.16
	2	(10^{14})	328.27	614.29	286.02
	3	(5.10^{14})	338.59	703.46	364.87
Acier 304L (Au^+ 20MeV)	1	(5.10^{14})	335.23	383.97	84.74
	2	(10^{15})	308.56	430.25	121.69
	3	(5.10^{15})	342.89	376.7	33.81
Acier 304L (Ni^+ 20MeV)	1	(5.10^{14})	337.71		
	2	(10^{15})	328.12		
	3	(5.10^{15})	310.97		
Acier irradier avec proton H^+	1(Référence)	(10^{16})	313.61	671.31	357.7
	2	(10^{16})	325.51	698.41	372.9

Tableau III. 5 Résultats de la micro-dureté

Les résultats montrent que pour l'ensemble des échantillons zircaloy-4 et acier 304L avant et après irradiation, la micro dureté mesurée sur les taches noires sont plus élevées par rapport à des zones de la matrice. Cela veut dire que la couche de corrosion formée rend le matériau (zircaloy-4 et l'acier 304) plus résistant à la déformation plastique

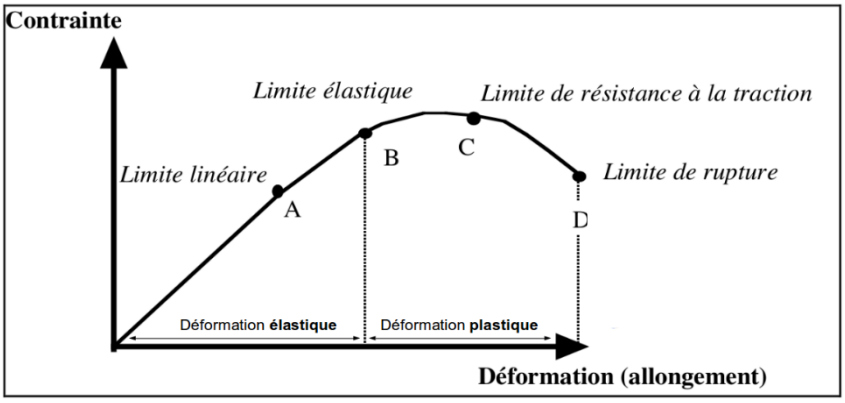


Figure III. 7 Courbe contrainte-déformation lors d'un essai de traction

3. Mesures de diffraction X

3.1. Zircaloy-4

Les figures (III. 9), (III. 10), (III.11), (III. 12) (a), (b), (c) et (d) montre les spectres DRX des échantillons de zircaloy-4 avant et après l'autoclave à différentes fluences des échantillons de ((Zr-4_Ech01-30h) avec (Zr4_Ech01)), ((Zr-4_Ech 04-30h) avec (Zr4_Ech 04)) et ((Zr-4_réf-30h) avec (Zr4_Ech réf)) et ((Zr-4_réf-30h) avec (Zr4_Ech 01 -30h))

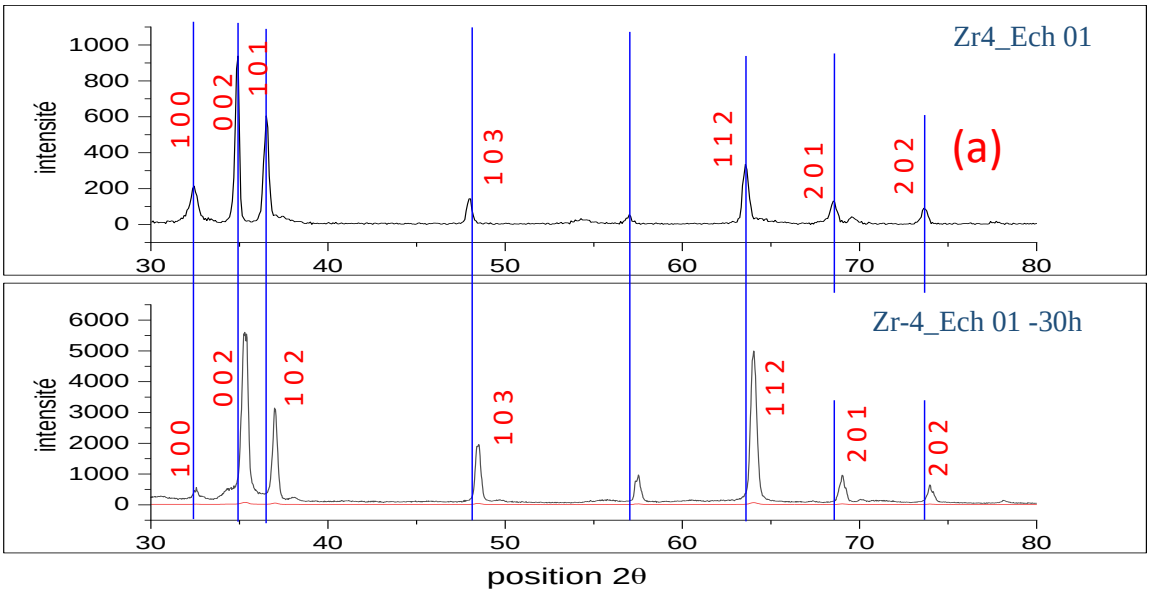


Figure III. 8 Spectres de DRX pour (Zr-4_Ech 01-30h) et (Zr4_Ech 01)

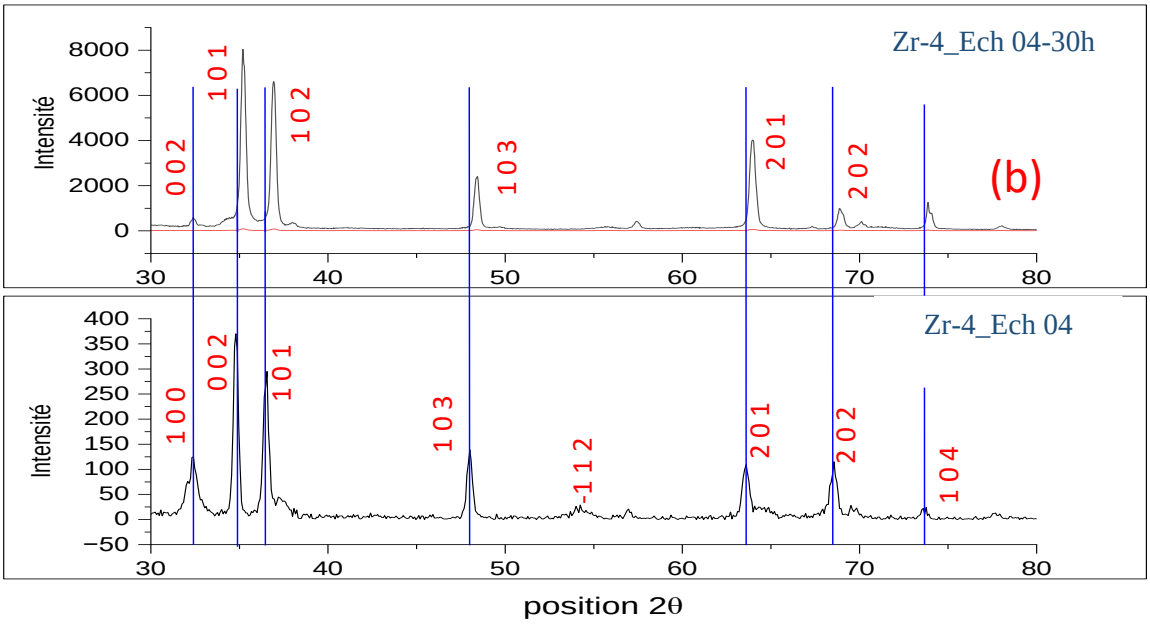


Figure III. 9 Spectres de DRX pour (Zr-4_Ech 04-30h et Zr-4_Ech04)

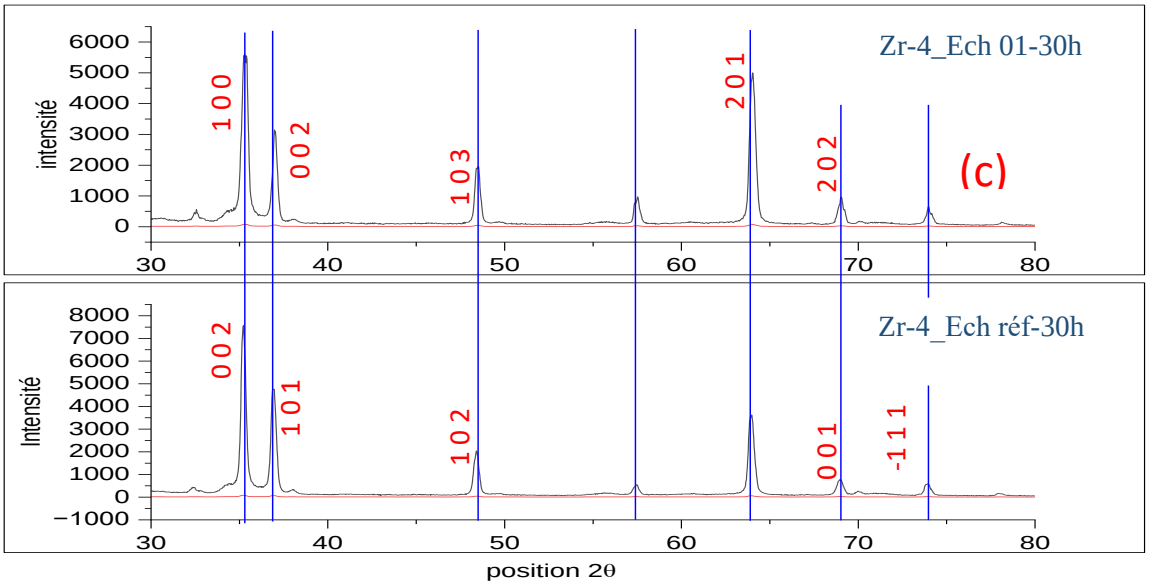


Figure III. 10 Spectre de DRX pour (Zr-4_Ref-30h) et (Zr-4_Ech 01-30h)

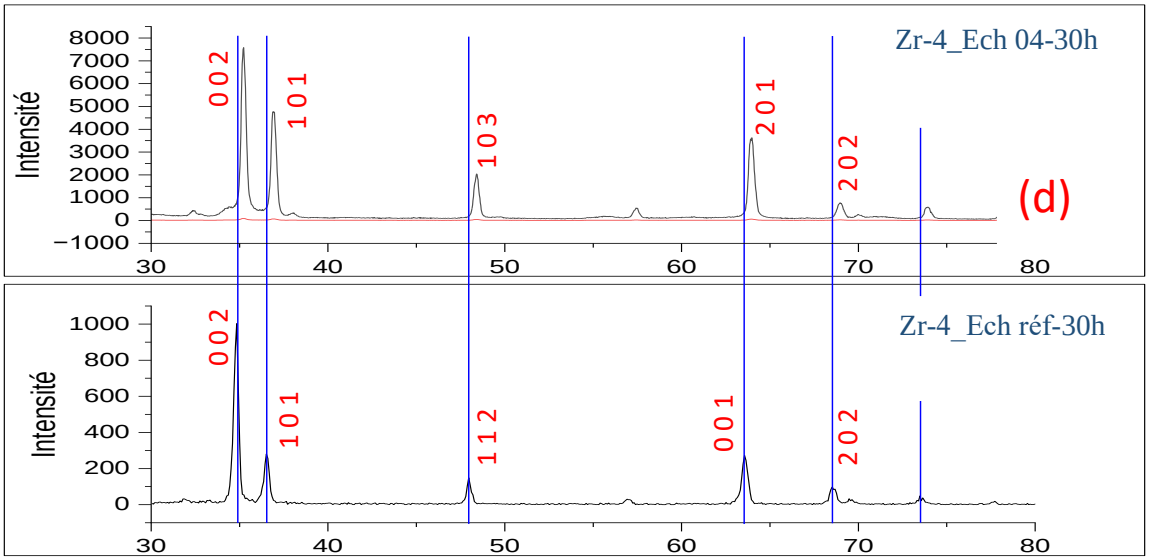


Figure III. 11 Spectre de DRX pour (Zr-4_réf-30h) et (Zr-4_Ech 04-30h)

La figure III.11, a, b et c présente la méthode de **rietveld** pour l'échantillon de référence, et de fluence de $10^{13,}$ et de fluence de $5.10^{14.}$

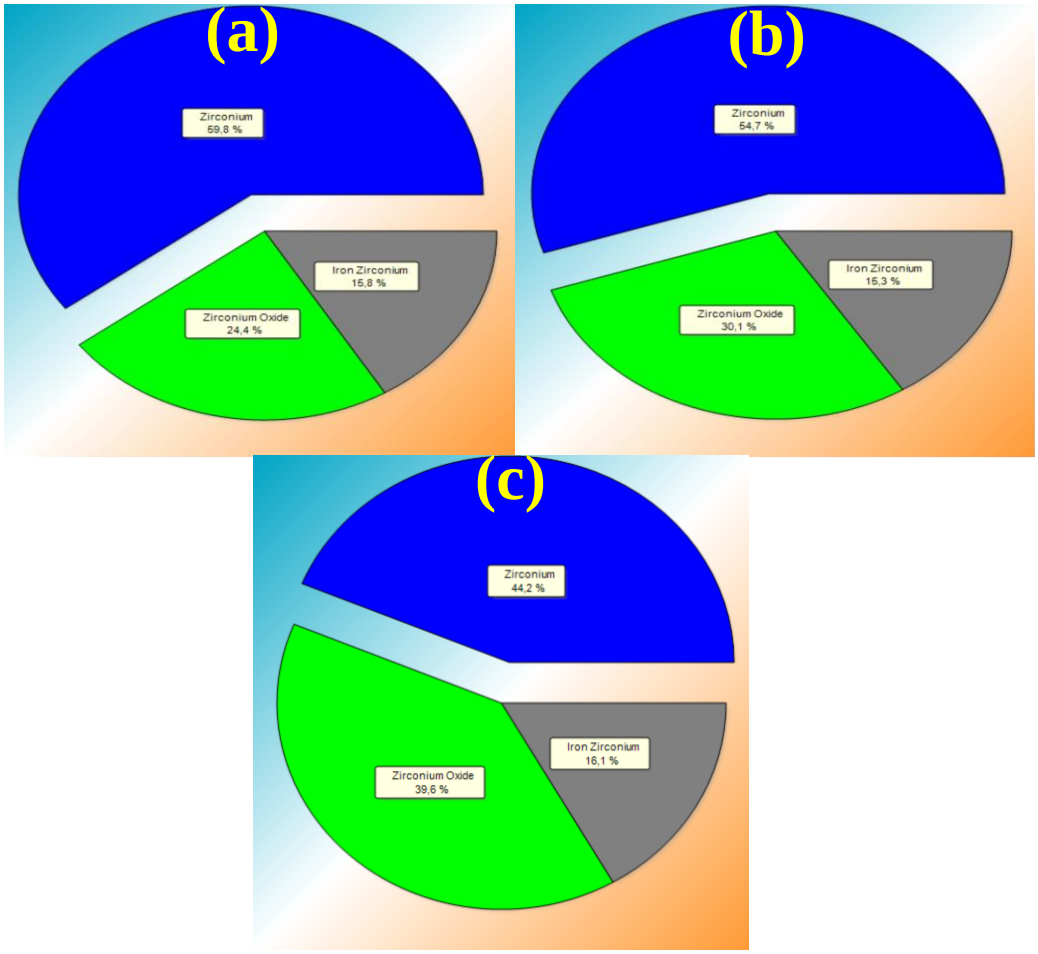


Figure III. 12 Méthode de rietveld pour les échantillons de zircalo-4 à différent de fluence

À partir de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) par la méthode de **reitveld**, la comparative des trois échantillons met en évidence une variation notable des fractions des phases Zr, ZrO_2 et Zr (Fe). L'échantillon de référence Zr-4_Ref-30h présente un équilibre relatif entre la phase métallique et la phase oxydée. En revanche, l'échantillon Zr-4_Ech 1-30h montre une diminution de la phase métallique au profit d'une augmentation de la phase oxydée, ce qui traduit un niveau de corrosion plus avancé. À l'opposé, l'échantillon Zr-4_Ech 4-30h révèle une fraction plus importante de la phase métallique et une moindre présence d'oxyde, indiquant une meilleure résistance à la corrosion ou une exposition moins sévère. La phase intermétallique Zr (Fe), quant à elle, reste globalement stable dans l'ensemble des échantillons, suggérant une faible sensibilité à l'irradiation ou à l'oxydation dans les conditions étudiées.

La figure III.13, III.14, III.15, (a), (b)et (c) montre les spectres DRX des échantillons de zircaloy-4 avant et après l'autoclave à différentes fluences de DRX des échantillons de ((Zr-4_Ech02-08h) avec (Zr4_Ech02)), ((Zr-4_Ech 05-8h) avec (Zr4_Ech 05)) et ((Zr-4_réf-8h) avec (Zr4_Ech 03-8h)).

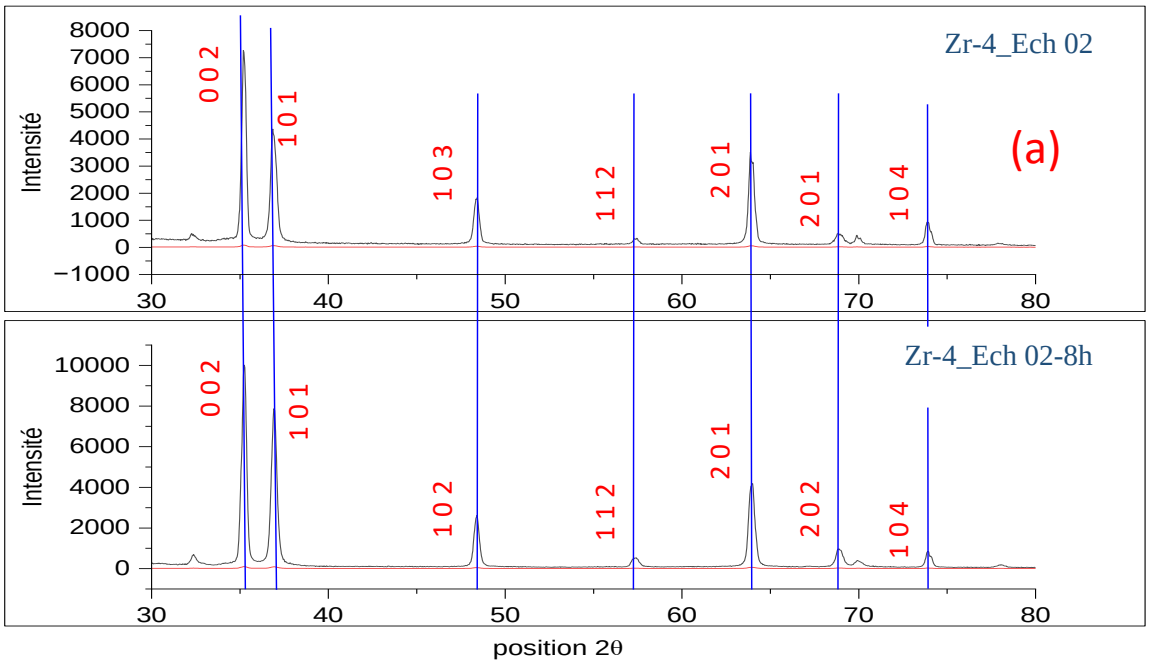


Figure III. 13 Spectre de DRX pour (Zr-4_Ech 02) et (Zr-4_Ech 02-8h)

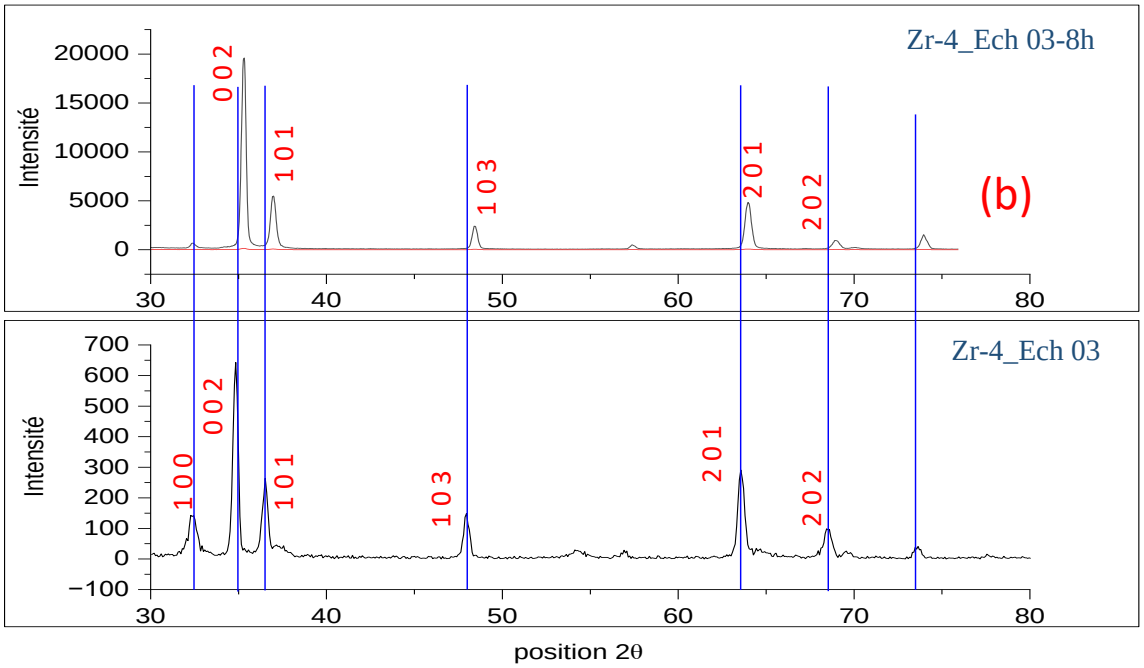


Figure III. 14 Spectre de DRX pour (Zr-4_Ech 03) et (Zr-4_Ech 03-8h)

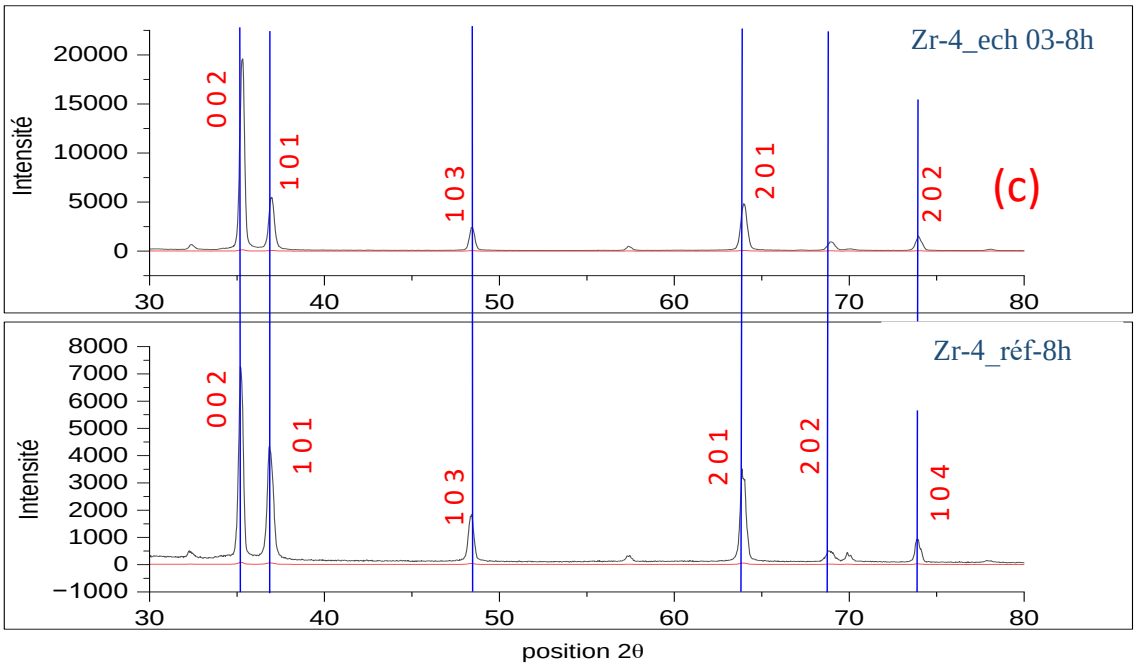


Figure III. 15 Spectre de DRX pour (Zr-4_Ech 03-8h) et (Zr-4_Ech réf-8h)

En observant les courbes correspondant aux échantillons après 8 heures de traitement en autoclave, on constate que la majorité des pics cristallins restent alignés avec leurs positions d'Origin, quelques variations d'intensité ou d'élargissement des pics apparaissent, traduisant de légères contraintes internes ou un début d'oxydation superficielle. L'apparition de nouveaux pics faibles ou de légers déplacements indique que la matière commence à réagir aux conditions thermiques, sans toutefois subir de transformation majeure. Dans l'ensemble, les modifications restent modérées, et révèlent une phase initiale d'évolution structurale, susceptible de s'intensifier avec une durée d'exposition plus longue.

Figure III. 16 Montre les spectres DRX des échantillons références de zircaloy-4 à même fluences d'après une corrosion dans l'autoclave pendant 8 heures et 30 heures respectivement.

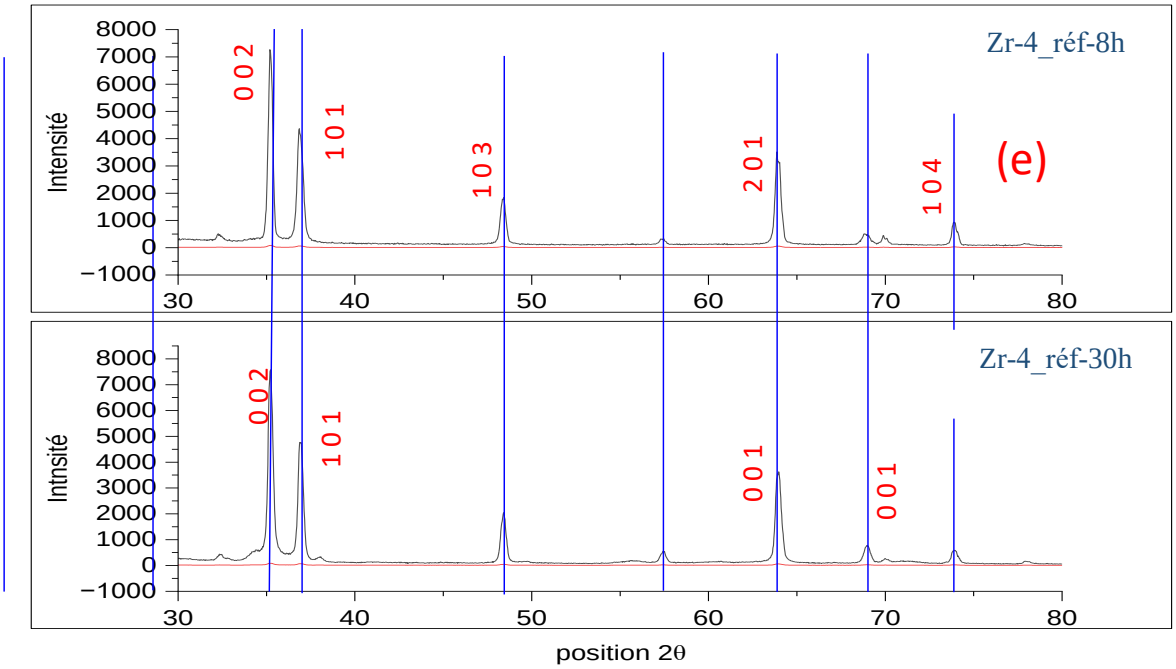


Figure III. 16 Spectre de DRX pour (Zr-4_référence-8h) et (Zr-4_ référence-30h)

Cette courbe compare le même matériau (Zircaloy-4 non irradié) exposé à deux durées différentes dans l'autoclave : 8 heures et 30 heures.
Les pics de l'échantillon traité pendant 8 heures sont généralement plus nets et plus fins, ce qui témoigne d'une structure encore bien conservée.

En revanche, après 30 heures, certains pics deviennent plus larges ou moins intenses, suggérant une dégradation progressive de l'ordre cristallin ou un début d'oxydation. Aucune nouvelle phase majeure n'apparaît, mais les variations de forme suffisent à montrer que le temps d'exposition à lui seul peut induire des changements structurels, même en l'absence d'irradiation.

Cela démontre que la durée du traitement thermique influence fortement la stabilité du matériau.

3.2. Acier 304 L

La figure a, b, c et d montre les spectres DRX des échantillons d'Acier 304L à différentes fluences échantillon de référence (non-irradie), partie 01 de 30 H à 5.10^{14}(ion/cm²), partie 02 de 30H à 10^{15}(ion/cm²), (partie 03 de 30 H à 5.10^{15}(ion/cm²).

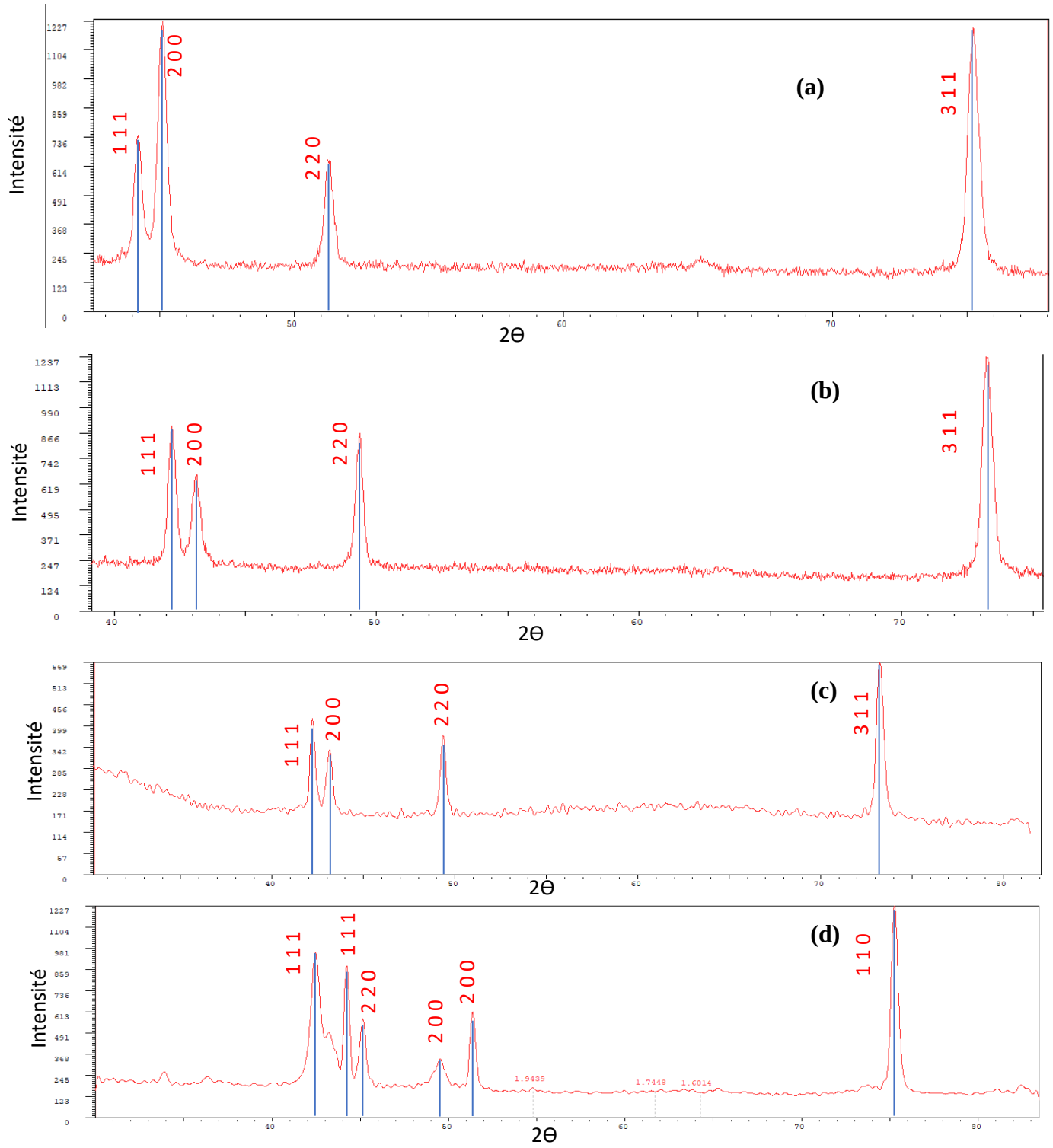


Figure III. 17 Spectre de DRX pour l'échantillon d'Acier 304 L

La (figure III.12), a et b présente l'analyse de rietveld pour l'échantillon de référence pour l'Acier 304 L, de fluence de 5.10^{15}.

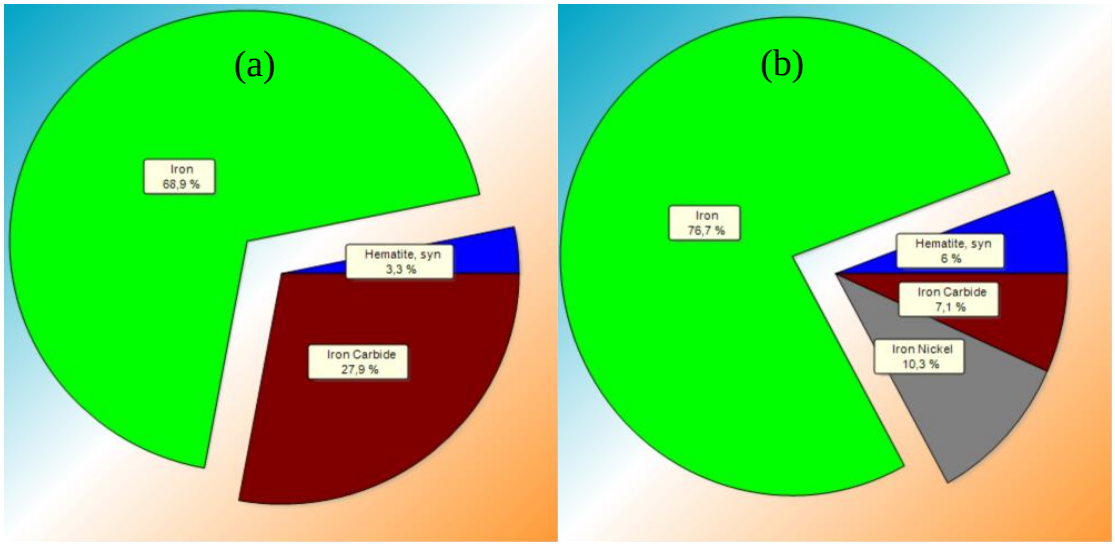


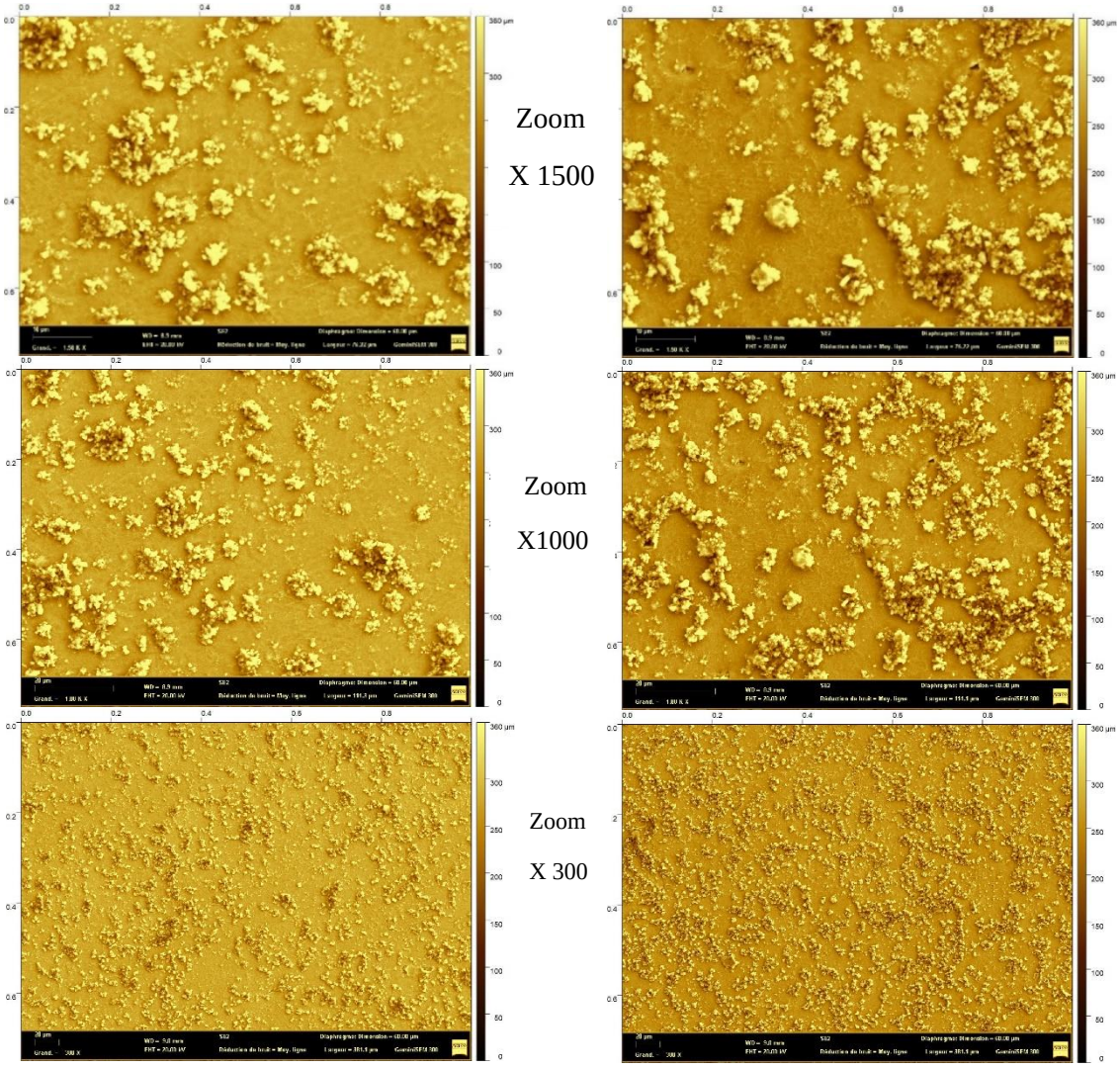
Figure III. 18 Méthode de rietveld pour les échantillons d'Acier 304 L à différent de fluence

À partir de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) par la méthode de reitveld, on constate que la fraction de la phase (Fe_2O_3) a augmenté, passant de 3,3 % dans l'échantillon de référence (non irradié) à 6,0 %. Cette augmentation reflète une oxydation plus prononcée de la surface de l'échantillon sous l'effet de l'irradiation, favorisant ainsi la formation d'oxydes de fer. Concernant la phase de fer (Fe), sa fraction a également augmenté, passant de 68,9 % à 76,7 %. Cela pourrait être attribué à une réorganisation du réseau cristallin sous l'effet de l'irradiation, ou encore à la décomposition partielle de phases secondaires. En revanche, la phase de carbure de fer (Fe_3C ou $FeC_{0.016}$) a fortement diminué, passant de 27,9 % à 7,1 % Il est également à noter que la phase fer-nickel (Fe-Ni), absente dans l'échantillon non irradié, est apparue uniquement après irradiation avec une fraction de 10,3 %. Cette apparition pourrait indiquer la formation de nouvelles phases résultant d'une redistribution locale des éléments d'alliage sous l'effet du bombardement ionique.

4. Analyse par la microscopie électronique à balayage

4.1. Zircaloy-4

Figure III. 18 montrent les images obtenues par le microscope électronique à balayage des échantillons de zircaloy-4 irradié et non irradié Exposition de photos avec zoom Progressif



Partie (référence) partie (irradie)

Figure III. 19 Exposition de photos avec zoom Progressif

Les Figures III. 19, III. 20, III. 21, III. 22, montrent les images en 2D et en 3D traiter sur logiciel Gwyddion obtenues par le microscope électronique à balayage des échantillons de zircaloy-4 irradié et référence (10µm zoom1500) Image

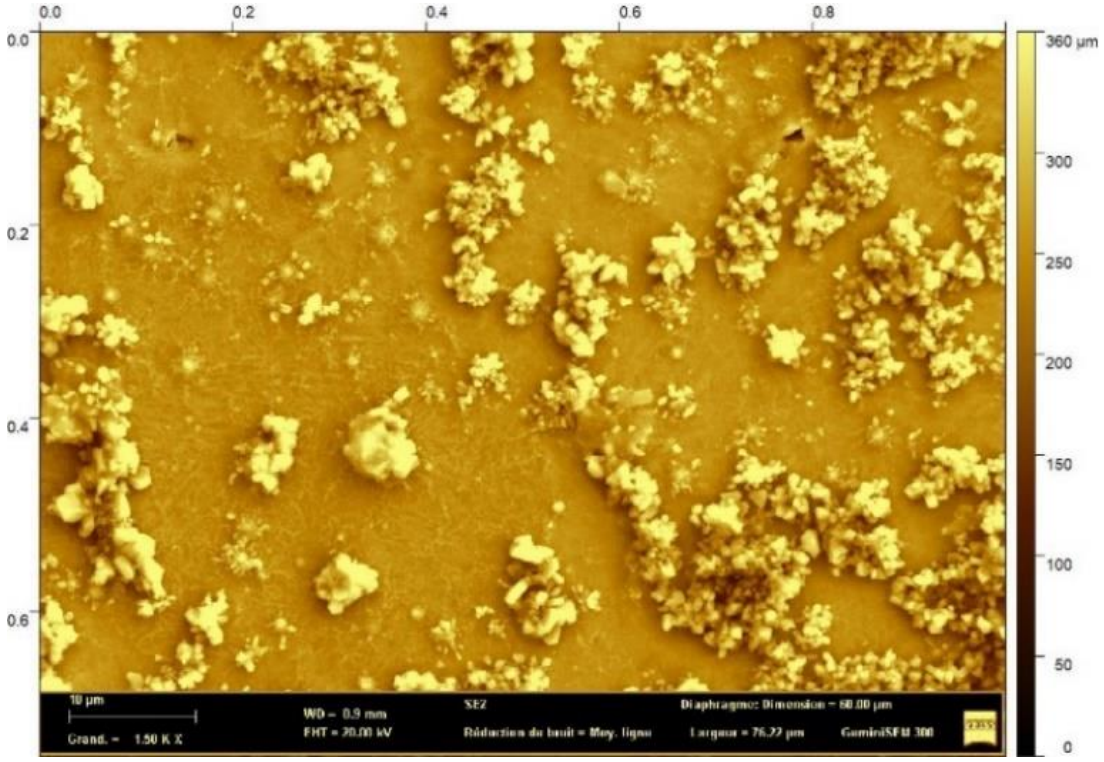


Figure III. 20 Zr-4 irradie (10µm zoom1500) Image en 2D tirée de logiciel Gwyddion

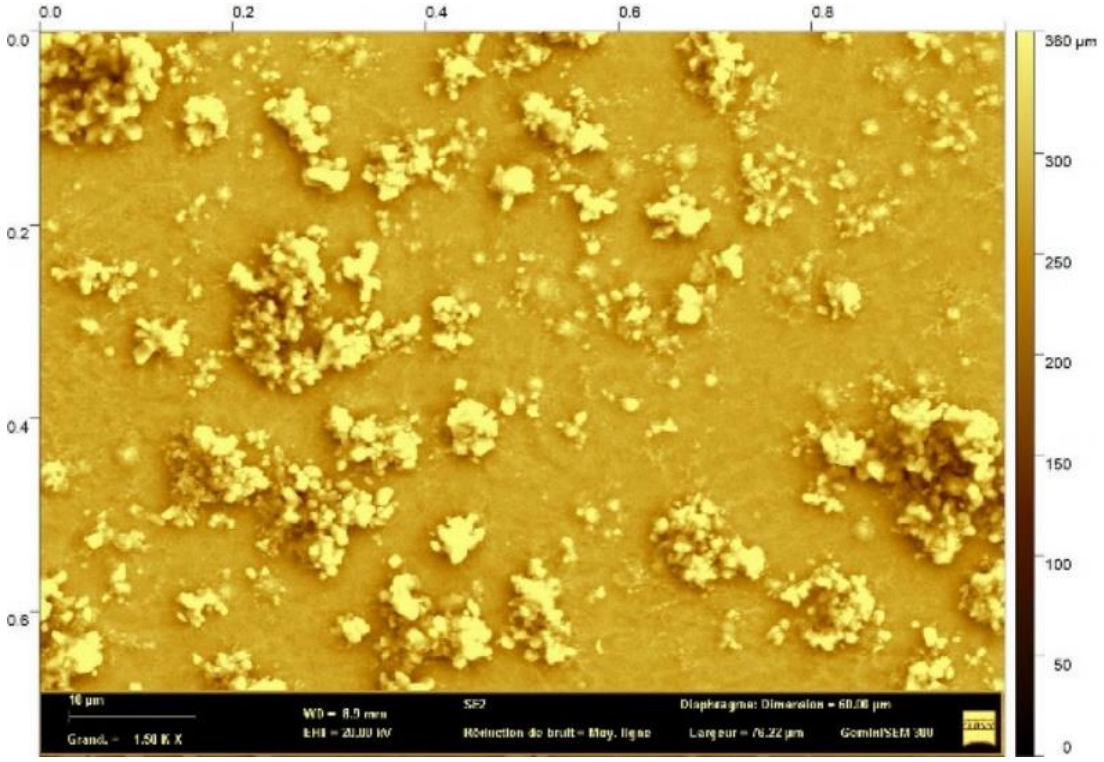


Figure III. 21 Zr-4 référence (20µm zoom1500) Image en 2D tirée de logiciel Gwyddion

4.2. Observation microscopie

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB), a un grossissement de 1500x et à une échelle de 10 µm, révèle des différences marquées entre la surface de l'alliage Zircaloy-4 irradié et celle de l'échantillon de référence. Cette analyse vise à identifier les modifications morphologiques induites par l'irradiation, notamment en termes de taille des grains, état de surface, distribution des particules et présence de dépôts secondaires.

4.3. Étude comparative de Zircaloy-4 par spectroscopie EDS

Les Figures montrent les Lieux où nous avons étudié EDS des échantillons de zircaloy-4 irradié et référence

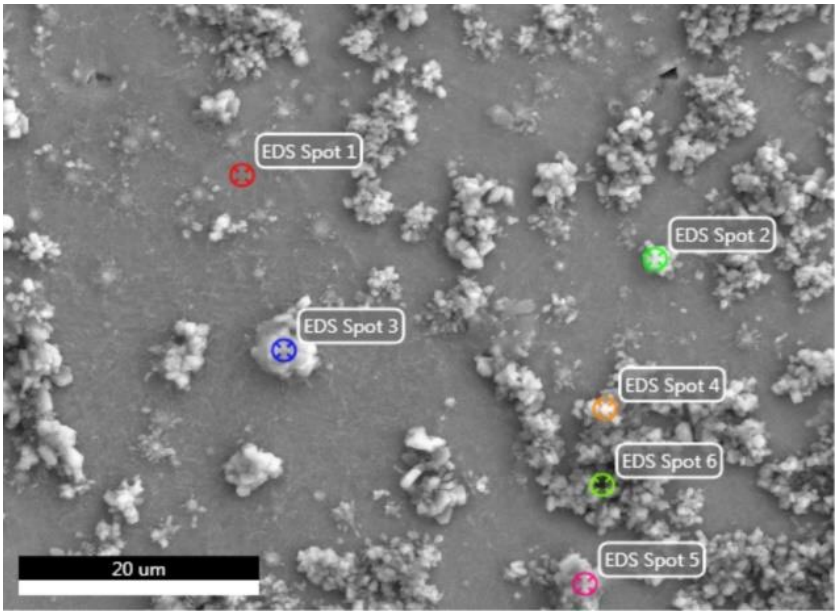


Figure III. 22 Zone analysée par EDS Partie irradie (Avec une fluence 5.10 ^{14}ion /cm²)

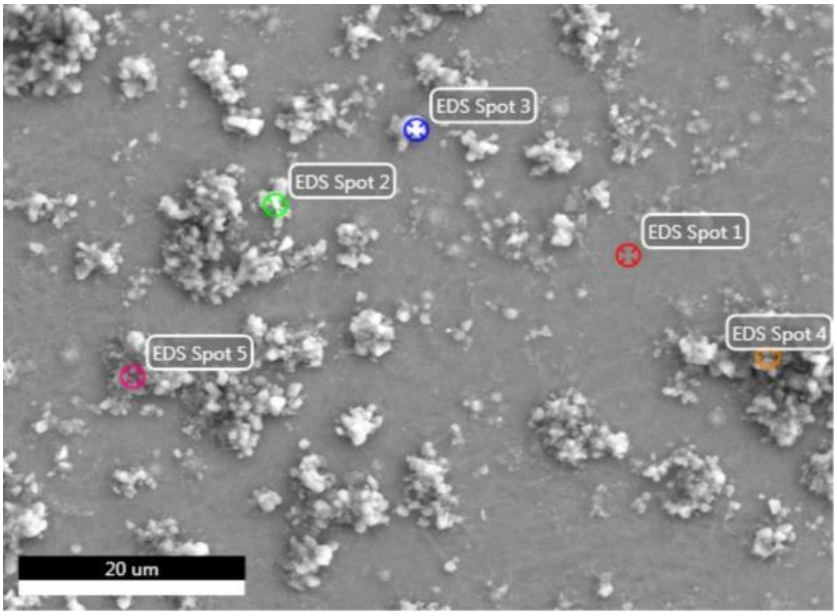
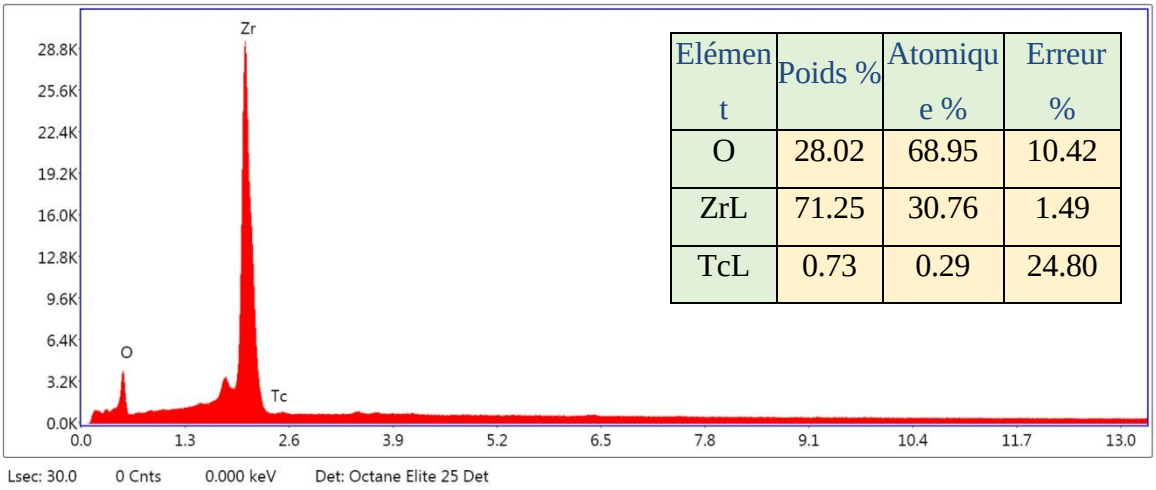


Figure III. 23 Zone analysée par EDS partie référence

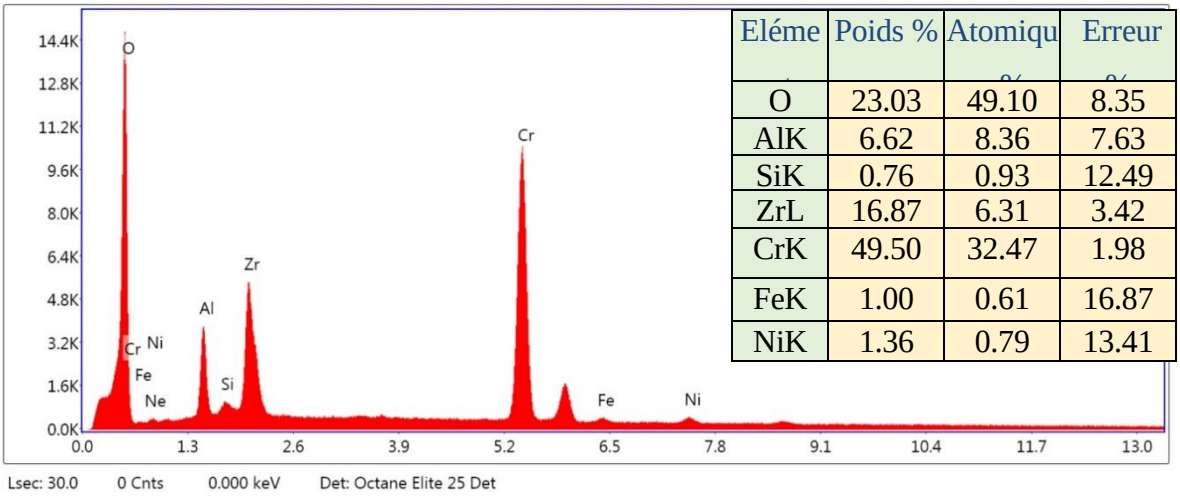
4.3.1. Analyse élémentaire par spectroscopie EDS

Les figures présentent les analyses du spectre EDS aux positions Spot 1 et Spot 5 de l'échantillon de référence en zircaloy-4.



Elément	Poids %	Atomique %	Erreur %
O	28.02	68.95	10.42
ZrL	71.25	30.76	1.49
TcL	0.73	0.29	24.80

Figure III. 24 Analyse du spectre EDS – Spot 1 (échantillon de référence)

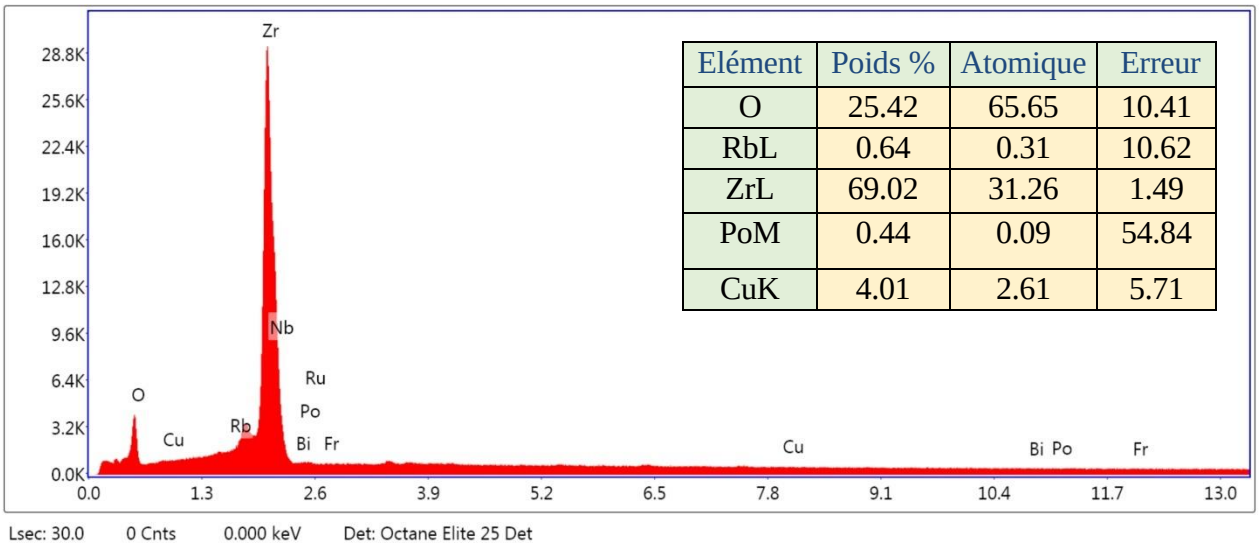


Elément	Poids %	Atomique %	Erreur %
O	23.03	49.10	8.35
AlK	6.62	8.36	7.63
SiK	0.76	0.93	12.49
ZrL	16.87	6.31	3.42
CrK	49.50	32.47	1.98
FeK	1.00	0.61	16.87
NiK	1.36	0.79	13.41

Figure III. 25 Analyse du spectre EDS – Spot 5 (échantillon de référence)

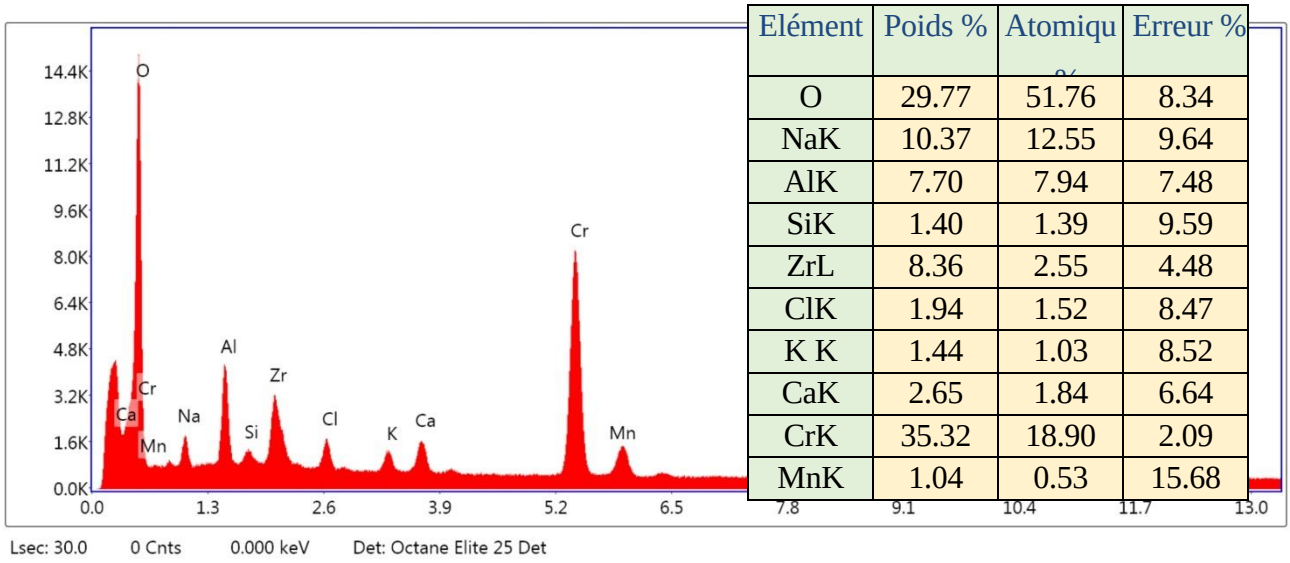
L'analyse EDS de l'échantillon de référence en Zircaloy-4 a révélé la présence principale de zirconium et d'oxygène, Le Spot 5 présente un volume apparent plus élevé, probablement dû à des dépôts riches en chrome et en oxygène et nickel, suggérant une oxydation localisée

Les figures présentent les analyses du spectre EDS aux positions Spot 1 et Spot 3 de l'échantillon zircaloy-4 irradie.



Elément	Poids %	Atomique	Erreur
O	25.42	65.65	10.41
RbL	0.64	0.31	10.62
ZrL	69.02	31.26	1.49
PoM	0.44	0.09	54.84
CuK	4.01	2.61	5.71

Figure III. 26 Analyse du spectre EDS – Spot 1 (échantillon Irradie avec une fluence 5.10 ^{14})



Elément	Poids %	Atomiqu %	Erreur %
O	29.77	51.76	8.34
NaK	10.37	12.55	9.64
AlK	7.70	7.94	7.48
SiK	1.40	1.39	9.59
ZrL	8.36	2.55	4.48
ClK	1.94	1.52	8.47
K K	1.44	1.03	8.52
CaK	2.65	1.84	6.64
CrK	35.32	18.90	2.09
MnK	1.04	0.53	15.68

Figure III. 27 Analyse du spectre EDS – Spot 3 (échantillon Irradie avec une fluence 5.10 ^{14})

L'analyse EDS du Spot 1 de l'échantillon irradié révèle une forte teneur en zirconium et en oxygène, indiquant la formation d'une couche d'oxyde de zirconium due à l'irradiation.

Quant au Spot 3, il montre une oxydation marquée avec une forte teneur en oxygène, ainsi qu'un taux élevé de chrome, suggérant la formation des phases de corrosion riche en Cr.

5. Conclusion générale

Ce travail a permis d'approfondir notre compréhension de l'impact des défauts cristallins sur la progression de la corrosion dans le Zircaloy-4 et l'acier inoxydable 304L. Les observations effectuées par microscopie optique ont mis en évidence la formation de taches noires à la surface, attribuées à des phénomènes de corrosion. Ces résultats ont été corroborés par l'analyse par diffraction des rayons X selon la méthode de Rietveld, qui a révélé la formation de nouvelles phases telles que ZrO_2 dans le Zircaloy-4 et Fe_2O_3 dans l'acier. Ces phases agissent comme une couche protectrice, limitant ainsi la dégradation des matériaux.

Un ensemble de techniques de caractérisation, comprenant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), les mesures de microdureté et les essais de corrosion en autoclave, a été utilisé afin d'évaluer l'influence du rayonnement sur la structure et le comportement global des matériaux étudiés.

L'analyse des résultats expérimentaux a révélé que l'irradiation influence non seulement la microstructure interne des matériaux, mais modifie également leur résistance à la corrosion. L'ampleur de cet effet est déterminée par plusieurs facteurs, tels que la fluence, le type de rayonnement, la nature du matériau, ainsi que ses propriétés physiques, notamment la dureté et la masse atomique. Nous avons également observé que les taches de corrosion, lorsqu'elles se multiplient et se superposent, peuvent progressivement former une couche d'oxyde plus homogène. Si cette couche est dense, continue et chimiquement stable, elle peut ralentir la progression de la corrosion en jouant un rôle protecteur. En revanche, une couche fissurée ou poreuse peut, au contraire, accélérer la dégradation du matériau.

Ainsi, ce travail ne se limite pas à une simple observation, mais constitue une contribution réelle à la compréhension approfondie du comportement des matériaux dans des environnements extrêmes. Il ouvre également la voie à des recherches futures visant à concevoir des matériaux plus durables, plus résistants et mieux adaptés aux exigences du secteur nucléaire moderne.

Recherche bibliographie

[1] Nguyen m. k., Truong t. t., "imagerie par rayonnement gamma diffuse," hermès, 2005.

[2] zz_hugo, "effet photoélectrique," laradioactivite.com.

[3] "l'effet photoélectrique - recherche google.

[4] juillard a., "resolution dans des bolomètres équipes de couches minces d'isolant d'Anderson pour des évènements impliquant des reculs de noyaux," thèse de doctorat, université paris sud - paris xi, 1999.

[5] rio m., "désexcitation du noyau par création de paires positons-négatons," journal de physique radium, vol. 13, no. 10, pp. 480-484, 1952.

[6] Delorme j., Ericsson t., "theorie de la capture radiative des mésons pi dans les noyaux," journal de physique colloque, vol. 27, no. c1, pp. c1, 1966, doi: 10.1051/jphyscol:1966160.

[7] "radiation detection and measurement, 4th edition | Wiley." wiley.com.

[8] bethe h., "Zur theory des durchgangs Scheler korpuskularstrahlen durch materie," annalen der physic, vol. 397, no. 3, pp. 325-400, janv. 1930, doi : 10.1002/andp.19303970303.

[9] Abel f., "dosage d'impuretés et détermination de profils de concentration dans les solides par l'observation directe de réactions nucléaires et de la diffusion élastique," 1972.

[10] "chapitre 2.pdf." disponible sur : http://dspace.univ-tiaret.dz/bitstream/123456789/11639/9/chapitre%202.pdf.

[11] "les défauts ponctuels [au cœur des materiaux cristallins]."

[12] "nuclear power in the world today - world nuclear association".

[13] "défauts dans les cristaux - 5 [deuns]".

[14] "défauts dans les cristaux - 9 [deuns]".

[15] mozzani n., "amorcage de fissures de corrosion sous contrainte du zircaloy-4 recristallise en milieu méthanol iode," thèse de doctorat, institut national polytechnique de toulouse - inpt, 2013.

[16] lin k.-h., liu h.-h., hu k.-h., huang a., wei h.-y., "a survey on drx mechanism: device power saving from lte and 5g new radio to 6g communication systems," ieee communications surveys and tutorials, vol. 25, no. 1, pp. 156-183, 2023, doi: 10.1109/comst.2022.3217854.

[17] Olander d. r., Motta a. t., Wirth b., "light water reactor materials," American nuclear society, 2017.

[18] zimmermann a. j. de o., "encruamento, recristalizacao e textura cristalografica de zirconio puro e da liga zircaloy-4," thèse de d. sc., escola politecnica da universidade de sao Paulo (epusp), 2014.

[19] fadeur o., "etude expérimentale et modélisation mécanique de la corrosion sous contrainte des gaines en zircaloy-4," thèse de doctorat, école centrale paris, 2001.

[20] Archambault p., abrudeanu m., colleret b., "influence de l'oxydation et de l'etat structural sur les propriétés thermo-physiques d'un alliage a base de zirconium," journal of nucléal Materials, vol. 200, no. 2, pp. 162-168, avr. 1993, doi: 10.1016/0022-3115(93)90326-t.

[21] Saoud t., medjebari n., "influence de l'essai emboutissage sur l'évolution microstructurale d'un acier a effet trip 304 l," thèse de doctorat, université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2018.

[22] "acier inoxydable aisi 304 (x5crni1810/ 1.4301 / sus304) - fournisseur leader de produits metalliques speciaux en chine." consulte le: 9 mai 2025.

[23] lemoine p., berthod p., "influence des carbures de chrome sur le comportement thermodilatometrique d'alliages ternaires base nickel, base cobalt et base fer a haute teneur en carbone," annales de chimie - science des materiaux, vol. 34, pp. 61-76, 2009.

[24] "falcon 400 vickers hardness tester - innovatest".

[24] descourtieux-coqueugniot c., "stephanodiscus dubius (fricke) hustedt : etude en microscopie optique et en microscopie electronique," 1981, doi: 10.3406/linly.1981.10504.

[25] "prix d'un microscope optique professionnel en 2025 | tarif & conseil".

[26] "microscope electronique a balayage + edx (meb/edx) - tmi".

[27] pargney j.-c., le disquet i., "approche au niveau ultrastructural du fonctionnement des ectomycorhizes de truffe," acta botanica gallica, vol. 141, no. 4, pp. 497-501, janv. 1994, doi: 10.1080/12538078.1994.10515188.

[28] lin k.-h., liu h.-h., hu k.-h., huang a., wei h.-y., "a survey on drx mechanism: device power saving from lte and 5g new radio to 6g communication systems," ieee communications surveys and tutorials, vol. 25, no. 1, pp. 156-183, 2023, doi: 10.1109/comst.2022.3217854.

[29] "schéma explicatif de la drx présentant les différents angles pris en compte".

[30] brunel m., patrat g., de bergevin f., rousseaux f., lemonnier m., "étude de la polarisation circulaire du rayonnement synchrotron dans la gamme des rayons x par diffraction sur un compose ferrimagnétique," acta cristallographique a, vol. 39, no. 1, pp. 84-88, janv. 1983, doi: 10.1107/s0108767383000148.

[31] provendier h., petit c., ehret g., kiennemann a., "analyse par drx et met de l'évolution de la solution solide lanixfe1-xo3 et de la ségrégation de nickel dans les conditions d'obtention du gaz de synthese par oxydation partielle du méthane," journal de physique iv, vol. 08, no. pr5, pp. pr5-546, oct. 1998, doi: 10.1051/jp4:1998569.

[32] "plateaux et porte-échantillons pour Dynamic 500 | anton par".

[33] "diffraction des rayons x (drx) - is2m".

[34] placet v., Bouali a., Garcin c., cote j.-m., perré p., "suivi par drx des réarrangements microstructuraux induits par sollicitations mecaniques dans les fibres végétales tirees du chanvre," congres français de mécanique, afm, maison de la mécanique, aout 2011.

[35] "diffraction des rayons x - techniques et études des structures cristallines — culture sciences physique".

[36] Thiry m., Carrillo n., Franke c., Martineau n., "technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des rayons x et introduction a l'interprétation des diagrammes," rapport, oct. 2013.

[37] deblock e., "microdurete".

[38] Buckley h., "la microdurete et ses applications métallurgiques," revue de métallurgie, vol. 48, no. 12, de. 1951, doi: 10.1051/métal/195148120957.

[39] Gischia r., "un nouvel appareil de microdurete. le « micro scléromètre l.c. »" revue de métallurgie, vol. 43, no. 3-4, mars 1946.

[40] "falcon 400 vickers hardness tester - innovatest".

[41] maloney j., "essais de microdurete : principes et applications," clemex.

[42] "essais de durete vickers (hv) en laboratoire," filab.

[43] "machine d'essais de durete d'entree de gamme duramin-4 | struers.com".

[44] "national centre for physics".

[45] ImageJ - Download.

[46] kim t., kim t., kim j. h., "microstructure response and sodium corrosion behavior of ferritic-martensitic steel after proton irradiation," nuclear engineering and technology, vol. 56, no. 12, pp. 5028-5036, dec. 2024, doi: 10.1016/j.net.2024.07.011.