

## Sujet de stage M2

Département Physique et Mécanique des Matériaux

Axe Physique et Propriétés des Nanostructures

### Relation microstructure-résistance à l'oxydation et à la corrosion de la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC

**Encadrants :**

**DUBOIS Sylvain**, [sylvain.dubois@univ-poitiers.fr](mailto:sylvain.dubois@univ-poitiers.fr)

**BRUNET Véronique**, [veronique.brunet@univ-poitiers.fr](mailto:veronique.brunet@univ-poitiers.fr)

**Mots-Clés :** Phases MAX, métallurgie des poudres, oxydation, corrosion, microstructure.

**Sujet :**

Les composés ternaires, objets de ce projet, sont des carbures ou nitrures de formule générale  $M_{n+1}AX_n$  (phases MAX), où  $n = 1, 2$  ou  $3$ ,  $M$  est un métal de transition,  $A$  est un élément du groupe A du tableau périodique et  $X$  est du carbone et/ou de l'azote. Ces matériaux cristallisent dans une maille hexagonale et peuvent être décrits comme un empilement de couches d'octaèdres  $M_6X$  séparées par une couche de l'élément  $A$ . Ces matériaux nanolamellaires présentent des rapports  $c/a$  élevés qui conduisent à une forte anisotropie de la structure cristalline laissant présager d'une forte anisotropie des propriétés (transport électronique, mécanique, oxydation, ...). Ces matériaux combinent par ailleurs certaines caractéristiques des céramiques (réfractarité, rigidité, faible densité, bonne résistance à l'oxydation ...) et certaines propriétés des métaux (conductivités thermique et électrique élevées, résistance aux chocs thermiques, faible dureté ...) qui en font des matériaux à fort potentiel applicatif.

Les accidents des centrales nucléaires de Three Miles Island (1979, USA) et Fukushima Daiichi (2011, Japon) ont démontré la nécessité d'améliorer la sécurité des cœurs de réacteurs nucléaires en cas de faille dans le circuit de refroidissement primaire. Lors d'un tel accident, la température du cœur des réacteurs peut atteindre 1200°C, et le zirconium, principal constituant des gaines renfermant les pastilles de combustible, peut réagir avec l'eau en formant de la zircone et de l'hydrogène. Les risques d'explosion de l'enceinte deviennent alors importants et l'intégrité du réacteur est mise en péril. Une partie de la recherche réalisée autour du nucléaire consiste à retarder le processus de dégradation des gaines de combustible à la suite d'un défaut de refroidissement du cœur du réacteur : c'est dans ce contexte que s'inscrit le projet européen IL TROVATORE. Une des approches envisagées consiste à recouvrir ces gaines avec un revêtement de phase MAX, pouvant aussi bien supporter les conditions normales de fonctionnement d'un réacteur que les conditions extrêmes atteintes lors de défaillances. En effet, les propriétés thermiques et mécaniques des phases MAX, ainsi que la bonne tenue à l'oxydation et à l'irradiation de certaines d'entre elles, en font des candidats potentiels pour le revêtement des gaines de Zircaloy contenant le combustible.

Le stage M2, en relation avec ce projet, portera sur la phase MAX Cr<sub>2</sub>AlC, puisque celle-ci présente une excellente résistance à l'oxydation et une bonne résistance à l'irradiation. Dans un premier temps, il conviendra d'élaborer cette phase MAX sous forme massive par métallurgie des poudres, avec pour objectif d'optimiser la pureté et la densité du matériau produit. L'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température de Cr<sub>2</sub>AlC, sera dans un second temps étudié, en

procédant au moyen de l'analyseur thermogravimétrique du laboratoire, à des essais d'oxydation thermique par voie humide en présence d'oxygène et de vapeur d'eau ainsi qu'à des essais en présence de vapeur d'eau uniquement. L'objectif serait d'étudier l'effet de la pression de vapeur d'eau sur la réactivité de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  entre 1000 et 1200°C (gamme de températures atteinte en cas de défaillance du circuit de refroidissement des réacteurs nucléaires), afin de comprendre les mécanismes de corrosion associés et de prédire le comportement à long terme de ce matériau. En effet, alors que de nombreuses études sont consacrées à l'étude de l'oxydation à haute température de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  sous atmosphère sèche [1-4], à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur l'influence de la vapeur d'eau.

Dans le cadre de la thèse, il conviendra d'étudier le rôle de la taille et de l'orientation des grains sur les processus d'oxydation et de corrosion associés, puisque nous avons démontré, dans le cas de la phase MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [5], que ces paramètres microstructuraux sont déterminants. Pour se faire, il faudra procéder à des essais d'oxydation par voie sèche et voie humide à long terme afin de se rapprocher des conditions d'utilisation de la phase MAX en relation avec les applications visées dans le projet IL TROVATORE. Le procédé de compression isostatique à chaud pourra être utilisé pour produire des matériaux à gros grains tandis que les poudres de  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  pourront être densifiées par frittage flash afin d'obtenir une microstructure fine. Afin de compléter les travaux existant, nous nous intéresserons à la capacité d'auto-cicatrisation de la phase MAX  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  sous atmosphère oxydante sèche, mais également en présence de vapeur d'eau, et, pour la première fois, nous étudierons l'impact de la microstructure sur la capacité d'auto-cicatrisation du matériau.

Les techniques utilisées seront les procédés de synthèse par métallurgie des poudres (CIC et SPS), la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage pour la caractérisation microstructurale, l'analyse thermogravimétrique pour le suivi des cinétiques d'oxydation et de corrosion, les essais mécaniques macroscopiques de traction et de résilience pour évaluer la capacité d'auto-cicatrisation de la phase MAX.

**[1]** Z.J. Lin, M.S. Li, J.Y. Wang, and Y.C. Zhou. *Acta Materialia*, 55, (2007), pp. 6182-6191.

**[2]** W.B. Tian, P.L. Wang, Y.M. Kan, and G.J. Zhang. *Journal of Materials Science*, 43, (2008), pp. 2785-2791.

**[3]** D.B. Lee and T.D. Nguyen. *Journal of Alloys and Compounds*, 466, (2008), pp. 434-439.

**[4]** S. Li, L. Xiao, G. Song, X. Wu, W.G. Sloof and S. Van Der Zwaag. *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (3), (2013), pp. 892-899.

**[5]** E. Drouelle, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, France (2017).