

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY
Service de Documentation
F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

FR 9.10.1572
CEA-CONF-10452

M2

RESISTANCE A LA CORROSION DU ZIRCONIUM: MECANISMES GENERAUX,
COMPORTEMENT EN MILIEU NITRIQUE

PINARD LEGRY G.
CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (FR).
Dept. de Technologie des Materiaux

Communication présentée à : Symposium on Zirconium New Material for the Chemical
Industry

Lyon (FR)
10-11 Oct 1990

Communication aux Journées d'Études sur le zirconium, Lyon, 10-11 octobre 1990

**RESISTANCE A LA CORROSION DU ZIRCONIUM :
MECANISMES GENERAUX, COMPORTEMENT EN
MILIEU NITRIQUE**

**CORROSION RESISTANCE OF ZIRCONIUM :
GENERAL MECHANISMS, BEHAVIOUR IN NITRIC ACID**

G. PINARD LEGRY

Commissariat à l'Énergie Atomique
Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
DTA/CEREM/DTM
Service de la Corrosion, d'Électrochimie et de Chimie des Fluides
B.P. n° 6, 92265 Fontenay-aux-Roses Cedex (France)

As a consequence of a remarkable corrosion resistance to aggressive environments, zirconium and its alloys are very attractive and now frequently considered for their use in chemical plants when other conventional materials failed or when very low corrosion rates are needed for safety reasons or maintenance management. This corrosion resistance of zirconium results from the strong affinity of this metal for oxygen ; as a result a thin protective oxide film is spontaneously formed in air or aqueous media, its thickness and properties depending on the physicochemical conditions at the interface. This film passivates the underlying metal but obviously if the passive film is partially or completely removed, localised or generalised corrosion phenomena will occur. In nitric acid, this depassivation may be chemical (fluorides) or mechanical (straining, creep, fretting). In these cases it is useful to determine the physicochemical conditions (concentration, temperature, potential, stress) which will have to be observed to use safely zirconium and its alloys in nitric acid solutions.

1. INTRODUCTION

Le zirconium, souvent classé dans la catégorie des matériaux dits exotiques au même titre que le titane, le hafnium ou le tantale auxquels il est parfois comparé, présente une excellente résistance à la corrosion dans de nombreux milieux considérés comme agressifs notamment ceux fortement acides ou basiques. Curieusement, toutefois, le zirconium a longtemps été surtout considéré pour ses propriétés neutroniques lui permettant d'être utilisé comme gainage d'éléments combustibles.

La résistance à la corrosion du zirconium en fait un matériau de choix pour résoudre certains problèmes difficiles ou comme solution de rechange pour une amélioration des performances ou une économie de maintenance. Le cas de l'acide nitrique est sur ce point exemplaire, car s'il existe, pour certaines conditions, la possibilité d'emploi des aciers inoxydables, on se propose d'examiner ici les avantages procurés par l'utilisation du zirconium ou de ses alliages dans de tels milieux, notamment au voisinage du point d'ébullition.

2. LES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DU ZIRCONIUM EN MILIEU AQUEUX

2.1. La passivité du zirconium [1,2]

On sait que, paradoxalement, le zirconium est un métal très réactif comme l'indique la valeur du potentiel de la réaction d'oxydation:



pour laquelle on a :

$$E/V = -1,46 - 0,059 \text{ pH}$$

De ce fait le zirconium a une très forte affinité pour l'oxygène et se recouvre immédiatement, dans l'eau ou dans l'air, d'un film d'oxyde protecteur qui, en fonction de l'état de surface et du mode de préparation du substrat (polissage mécanique, électropolissage, décapage), a une épaisseur comprise entre 4 et 6 nm.

Cette passivation spontanée du zirconium se manifeste sur les diagrammes intensité-potentiel par l'absence de pic d'activité (fig. 1). Cela indique une grande stabilité du film passif qui permet, dans certains cas (chlorures oxydants par ex.), d'utiliser une

protection cathodique sans pour autant dégrader le film protecteur d'oxyde.

Le dégagement d'hydrogène ne se produit que pour une surtension relativement importante qui dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde présent (-0,8 V/ENH dans H_2SO_4 à pH=0,3 avec une couche de 8 nm). Les mesures du courant et de la capacitance dans le domaine cathodique montrent une augmentation de la capacité et de la conductivité électrique du film qui peuvent s'interpréter par la création, par réduction partielle de l'oxyde, d'un semi conducteur de type n [2]. La formation d'hydrure peut intervenir pour des maintiens de longue durée.

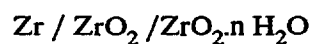
Par polarisation anodique l'oxyde a tendance à croître. Le courant anodique mesuré peut s'exprimer par $i = i_{ox} + i_{cor} + i_{O_2} + i_c$, termes qui correspondent respectivement à la formation de l'oxyde, à la corrosion, au dégagement d'oxygène et au chargement des capacités d'interface. Néanmoins, comme le montrent les mesures cycliques, le terme i_{ox} est prépondérant et les variations d'épaisseur peuvent être déduites à partir de la quantité de courant traversant l'électrode. Ces mesures mettent en évidence une variation linéaire de l'épaisseur de l'oxyde en fonction du potentiel. Selon le pH cette croissance varie de 2,6 nm/V (pH=0,3) à 3,2 nm/V (pH = 14) . Cette variation du taux de croissance peut indiquer une modification, en fonction du pH, de la structure des films anodiques formés sur le zirconium, contrairement aux cas du hafnium ou du tantale.

La relation affine entre l'épaisseur et le potentiel conforte, au moins pour les potentiels peu élevés (palier de passivité du diagramme intensité potentiel), le mécanisme proposé pour la passivation du zirconium qui met en jeu la croissance d'un film isolant au sein duquel règne un champ électrique élevé (de l'ordre de 10^6 V/cm). Dans ce cas, la cinétique de croissance de la couche doit en effet être caractérisée par des relations telles que $d \log i / d \log t = -1$, $C(\alpha) 1/d(\alpha) - \log t$, $i/C(\alpha) E$, ce qui se trouve effectivement vérifiée pour le zirconium, tout du moins dans certaines limites de potentiel (modèle de Cabrera, Mott et Verwey) [3,4]. Au-delà de 1 V, l'évolution de la capacitance d'une électrode de zirconium en milieu sulfurique ou nitrique montre que la surface de zirconium peut, lors d'un accroissement de potentiel, se réactiver partiellement, mais compte tenu d'une sursaturation immédiate en zirconium il y a précipitation et repassivation de la surface qui empêche tout processus de corrosion. En milieu nitrique cependant, si la couche passive est d'excellente qualité au potentiel d'équilibre, le film formé à plus haut potentiel et dans des solutions concentrées et chaudes a tendance à être moins stable et poreux [3,5].

Compte tenu des caractéristiques de croissance du film d'oxyde, la forme des diagrammes intensité-potentiel (fig. 2) sera fortement influencée par les conditions expérimentales du tracé (vitesse dE/dt , temps d'immersion préalable...). En milieu nitrique les courbes $i = f(E)$ sont voisines de celles obtenues en milieu sulfurique mais le domaine relativement restreint de passivité ainsi que la transition rapide entre les domaines passif et transpassif rappellent le comportement en milieu chlorhydrique. Cela pourrait indiquer que l'ion nitrate tout comme les halogénures peut déstabiliser la couche protectrice de zirconium mais toutefois, dans ce cas, à des potentiels plus élevés. De fait, on observe parfois à potentiel élevé la formation de couches épaisses qui ont tendance à se desquamer.

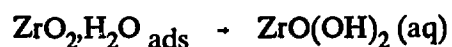
2.2. La structure du film passif

Les informations concernant la structure de la couche d'oxyde protecteur sont surtout relatives aux films épais formés par anodisation ou à haute température. Pour les films minces de passivation, seuls considérés ici, les investigations tant électrochimiques (photoélectrochimie, impédance) qu'analytiques (ESCA..) permettent d'apporter quelques informations sur la structure cristallographique, la composition chimique et la structure électronique [7-9]. Le film initial peut être considéré comme un oxyde à l'interface avec le métal et comme un hydroxyde à l'interface avec la solution [2] :



La stoechiométrie des films ainsi que leur constante diélectrique sont indépendantes du pH. Sur des films plus épais on peut mettre en évidence des variations de la stoechiométrie de l'oxyde en fonction de l'épaisseur. En ce qui concerne les contraintes internes dans ces films elles sont très variables selon le traitement de surface initial et les conditions d'anodisation [7].

On ne détecte généralement pas dans le film passif la présence d'ions provenant de l'électrolyte, contrairement à ce que l'on observe dans les couches épaisses obtenues par anodisation à potentiel élevé. Seul un décapage préalable peut conduire à la présence d'ions fluor dans la couche. Dans le domaine passif, le courant est pratiquement indépendant du pH et du potentiel ce qui suggère [9] que la dissolution de l'oxyde est contrôlée par le transfert d'une espèce neutre à l'interface oxyde /solution comme par exemple :



Cela suppose évidemment la formation d'un ion Zr^{4+} et de deux ions O^{2-} aux interfaces avec le métal et la solution. On sait que pratiquement seuls les ions O^{2-} migrent, le nombre de transport cationique étant nul [8]. De ce fait l'oxyde croît à l'interface métal-oxyde (cela est spécifique du zirconium et du hafnium).

Les mesures de capacité d'électrode permettent à partir d'un modèle de film isolant et des caractéristiques du système (potentiel de bande plate $E_{fb} = -1,3 \pm 0,2$ V/ENH, constante diélectrique = 28 à 31) [3, 9] de montrer que le zirconium passif est pratiquement toujours chargé négativement. Cette charge qui peut s'exprimer par $\sigma = -(0,5 + 1,0 \text{ pH}) \mu\text{C.cm}^{-2}$, croît donc en valeur absolue avec le pH, ce qui peut sans doute être rapproché du fait que le zirconium devient moins sensible à l'attaque par piqûres en présence d'halogénures lorsque le pH augmente [9]. Le titane qui est chargé beaucoup plus négativement est pratiquement insensible à cette forme de corrosion dans les mêmes conditions. Si l'on considère qu'en milieu nitrique concentré, NO_3^- peut contribuer à la déstabilisation de la couche de passivité [1], cela permettrait peut-être d'interpréter l'amélioration de la passivité en milieu nitrique d'alliages zirconium-titane proposés pour de tels milieux [10]. On peut mentionner ici que, d'une façon analogue, des additions de titane, niobium, et dans une moindre mesure de molybdène, améliorent la tenue du zirconium dans les milieux chlorurés [11].

En ce qui concerne la structure cristallographique des films passifs obtenus sur le zirconium, les mesures photoélectrochimiques suggèrent que le film est fortement désordonné ou amorphe [12]. Les mesures de capacité conduisent aussi à proposer une structure assez fortement désordonnée [3].

3. LE ZIRCONIUM EN MILIEU NITRIQUE

3.1. Les matériaux

On trouvera dans le tableau 1 un rappel de la composition de quelques alliages (grades) de zirconium : 702, 704, 705. Les deux derniers sont des alliages développés spécifiquement pour leur utilisation comme gaine d'éléments combustibles de réacteur nucléaire. Bien que souvent très comparables, les caractéristiques électrochimiques en milieu aqueux, au moins dans certains milieux, peuvent parfois différer légèrement.

Tableau 1

Compositions (% en masse)

<u>grade</u>	<u>Zr+Hf min</u>	<u>Hf max</u>	<u>Fe+Cr</u>	<u>Sn</u>	<u>Nb</u>
702	99,2	4,5	0,2max		
704	97,5	4,5	0,2-0,4	1-2	
705	95,5	4,5	0,2max		2-3
valeurs max : C : 0,05 O : 0,18 H : 0,005 N : 0,025					

3.2. Le milieu

On peut rappeler ici que la température d'ébullition des solutions aqueuses d'acide nitrique passe par un maximum voisin de 120°C pour la composition azéotropique qui est de 68% HNO₃ en masse (soit 14,8 N). Pour l'acide pur (24N) elle est de 80°C. Thermodynamiquement l'acide nitrique n'est pas stable à l'air et de ce fait il contient souvent des quantités sensibles d'oxydes d'azote (dont le peroxyde NO₂ qui colore en rouge l'acide nitrique fumant [13, 14]).

Sur le plan électrochimique la première étape de réduction de l'acide nitrique (Z=V) conduit généralement à l'acide nitreux (Z=III) qui, soit par dismutation soit par réduction ou oxydation ultérieure, conduit à la formation des oxydes NO (Z=II), NO₂ ou N₂O₄ (Z=IV).

3.3. La corrosion généralisée en milieu nitrique

La corrosion généralisée du zirconium en milieu nitrique est extrêmement faible même si on la compare à des matériaux ayant déjà un bon comportement, tels que les aciers inoxydables. Même dans les milieux les plus concentrés la vitesse de corrosion généralisée est pratiquement toujours inférieure à 0,12 mm/an [15] (fig. 3). On peut noter au passage que les essais réalisés en milieu acide nitrique jusqu'à des concentrations de 14,5 N ne mettent pas en évidence de différences nettes entre les comportements du zirconium 702 et de ses alliages 704 ou 705 (fig 4). Cette supériorité de la tenue du zirconium est encore plus évidente si l'on considère les milieux nitriques contenant des ions oxydants (par ex. chrome hexavalent) (fig. 5) [16,17]. On sait en effet que dans ces conditions les aciers inoxydables commerciaux même correctement hypereutectés subissent une corrosion intergranulaire importante (ou, pour le cas de l'acier inoxydable au silicium, une attaque généralisée qui devient excessive pour les

concentrations supérieures à 5N).

C'est l'ensemble de ces qualités qui a justifié le choix du zirconium pour la construction d'un certain nombre de composants dans les usines destinées au retraitement des combustibles nucléaires. On comprend aussi que cette résistance exceptionnelle étant due au pouvoir protecteur du film de passivation, toute destruction, même partielle pourra conduire à des processus de corrosion. On considèrera ici successivement les cas de dépassivations d'origine chimique ou mécanique

3.4. La dépassivation chimique

En milieu nitrique, la présence d'ions fluor peut conduire à une dépassivation plus ou moins généralisée du zirconium conduisant à des vitesses d'attaque importantes [18]. A partir d'essais réalisés au CEA sur le zirconium et ses alliages dans l'acide nitrique à l'ébullition (27 et 40%), on peut conclure que pour maintenir la vitesse de corrosion inférieure à 25 $\mu\text{m}/\text{an}$ il convient de limiter, dans ces milieux, la teneur en fluorure à moins de 1 mg/l [16]. Le diagramme de la figure 6 met en relief cette sensibilité particulière du zirconium vis à vis des fluorures. On peut noter que certains composés (SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5) ou le zirconium métallique sous forme divisée (poudre ou éponge) permettent de complexer les ions fluor en solution et d'exercer ainsi une véritable inhibition [19].

Les ions chlore, pour des concentrations plus élevées, peuvent également provoquer des dépassivations localisées du zirconium en présence de solutions oxydantes donc notamment en milieu nitrique, conduisant de ce fait à la formation de piqûres. Cependant, l'ion nitrate joue un rôle inhibiteur et selon les auteurs un rapport entre les concentrations $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- = 1$ ou 5 permet d'éviter la corrosion par piqûre du zirconium [11,19]. Par contre le zirconium ne résiste pas à l'eau régale ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$).

3.5. La dépassivation mécanique

3.5.1. *Corrosion sous contrainte*

Comme on l'a vu précédemment le zirconium peut, dans certaines conditions de température, se dépassiver en milieu nitrique concentré à des valeurs de potentiel élevées.

L'expérience, étayée maintenant par une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu, montre que pour tous les matériaux passivables la frontière du domaine passif

constitue une zone potentiellement dangereuse pour le développement de la corrosion sous contrainte. Le zirconium n'échappe pas à la règle et les premiers cas de fissuration ont été mis en évidence dans des milieux contenant des halogénures [20].

Dans l'acide nitrique les premières publications remontent au début des années 80. Le problème était lié à la manipulation de l'acide fumant. Or on sait que, dans ce milieu, le titane peut subir une corrosion sous contrainte même à température ordinaire. Pour cette raison Beavers et al. ont réalisé des essais sur les grades 702 et 704 dans des milieux nitriques concentrés. Les premières expérimentations ont été effectuées sur des éprouvettes à déformation imposée (U-bend) ainsi que sur des échantillons soumis à une traction lente ($\dot{\epsilon} = 2,5 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) avec dans ce dernier cas une possibilité de polariser l'échantillon à un potentiel déterminé [21].

Quel que soit l'alliage, la traction lente d'une éprouvette en milieu HNO_3 90% à 25°C, conduit en l'absence de polarisation externe, à des développements de fissures transgranulaires (pseudoclivages séparés par des zones de type rivière) analogues à celles observées dans d'autres milieux [22].

Cette tendance du zirconium à la fissuration décroît lorsque la concentration de l'acide diminue mais elle est encore observable dans l'acide à 60%. On a reporté sur le diagramme de la figure 7 les variations du potentiel de corrosion et du potentiel de transition passif-transpassif en fonction de la concentration en acide nitrique [1, 6]. Dans l'acide à 90%, le potentiel de corrosion est voisin de 1,08 V/ECS ; c'est dans ces conditions que la fissuration semble être la plus sévère ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la corrosion généralisée aux potentiels plus élevés [23].

Les essais réalisés sur des échantillons en U dans l'acide nitrique 90% à 25°C ont confirmé cette susceptibilité à la fissuration en montrant toutefois l'importance de la texture sur le cheminement des fissures qui semblent se développer préférentiellement dans des plans en zone d'axe [10.0]. Des essais complémentaires réalisés par Yau sur des éprouvettes à vitesse de déformation imposée (U-bend et C-ring) ont montré une très bonne résistance à la corrosion sous contrainte des nuances 702 et 704 dans l'acide nitrique de concentration inférieure à 70%, même à l'ébullition [24].

L'étude de cette susceptibilité à la corrosion sous contrainte a été poursuivie en France et au Japon dans des acides plus dilués, mais à l'ébullition, milieux qui sont industriellement utilisés dans les usines de retraitement. Les résultats obtenus en traction lente sont parfaitement cohérents et mettent en évidence le rôle prépondérant du potentiel sur le processus de corrosion sous contrainte (fig. 8). On note en particulier

que l'apparition des fissures coïncide parfaitement avec la zone de transition entre états passif et transpassif, cela quelle que soit la concentration considérée (3N, 8N, 14N). Le tableau 2 indique les valeurs de potentiel au-dessus desquelles la fissuration sous contrainte est observable.

Tableau 2

<u>[HNO₃]</u>	<u>temp.</u>	<u>EmV/ECS</u>	<u>Réf.</u>
3N (17%)	103°C (éb.)	1300	[25]
8N (40%)	110°C (éb.)	1200	[26]
14,4N (65%)	120°C (éb.)	1150	[27]
22N (90%)	25°C	500	[23]

On peut ajouter ici que l'analyse morphologique des fissurations observées après un essai de traction lente permet, avec certaines hypothèses, d'accéder à des données plus précises concernant les cinétiques du processus de fissuration [28]. Dans le cas présent, l'exploitation des histogrammes donnant le nombre de fissures en fonction de leur longueur (ou de leur trace) a permis de préciser l'évolution en fonction du potentiel des paramètres d'amorçage et de propagation des fissures.

Des essais sous charge constante ou à déformation imposée (U-bend), avec ou sans couplage, ont confirmé la validité des résultats précédents obtenus en traction lente (fig. 9). On a pu montrer de plus que la susceptibilité à la fissuration du zirconium 702 a tendance à croître quand on passe de la structure α à la structure β et du sens long au sens travers. Enfin, au vu de quelques résultats récents, on peut penser que la présence d'ions oxydants dans le milieu nitrique, du fait de leur action probable sur la qualité protectrice du film d'oxyde, modifie quelque peu les valeurs critiques du potentiel d'apparition de la corrosion sous contrainte [6].

3.5.2. Corrosion sous frottement en milieu nitrique

Il est évident qu'une action mécanique telle que le frottement peut conduire à une destruction locale de la couche passive et compte tenu de la réactivité très grande du zirconium à un processus de corrosion plus ou moins généralisé.

Les essais [6, 29] consistent à suivre les caractéristiques électrochimiques [potentiel, $i=f(E)$] d'une éprouvette de zirconium sur laquelle vient frotter un pion dont la nature peut varier (Zr, Al₂O₃, acier). On observe que, par exemple dans l'acide 6N, la valeur

du courant sur le palier de passivité est une fonction affine de la pression appliquée sur le frotteur et de la vitesse relative des deux pièces. L'évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives traduit également la dégradation du film sous l'effet du frottement. Dans ces conditions la corrosion observée dépendra essentiellement de la vitesse de repassivation du matériau donc de la température et de la concentration du milieu. Dans des conditions expérimentales identiques cette repassivation est beaucoup plus rapide sur le zirconium que sur les aciers inoxydables. De plus on note pour le zirconium un effet favorable de l'augmentation de température sur la vitesse de repassivation, ce qui contribue à diminuer la perte de masse. Ainsi dans HNO_3 6N, avec une même qualité de frotteur, les vitesses d'attaque du zirconium dans la zone de frottement sont respectivement de l'ordre de 8 mm/mois à 25°C et 6 mm/mois à 98°C pour une vitesse de 5 cm/min et une pression de 4,2 MPa. Il s'agit là évidemment de conditions très sévères qui entraînent par ailleurs un écrouissage superficiel du zirconium. Néanmoins comme pour tous les matériaux passifs, il conviendra de veiller à ce que, malgré sa cinétique rapide de repassivation, le zirconium ne soit pas soumis à des conditions de frottement trop sévères qui provoqueraient des attaques localisées par suite de l'usure continue de son film de passivation.

4. CONCLUSIONS

Le zirconium et ses alliages constituent une catégorie de matériaux tout à fait remarquable en ce qui concerne leur résistance à la corrosion notamment en milieux aqueux. Le comportement en milieu nitrique plus spécifiquement examiné ici met en évidence des possibilités très variées d'utilisation. Il faut l'entêtement du corrosionniste pour atteindre les frontières au-delà desquelles la couche d'oxyde, à la fois bouclier mais aussi talon d'Achille, perdra son intégrité. Nul doute que des progrès seront encore réalisés et que des modifications tant de la composition chimique du matériau que de sa structure métallurgique conduiront à des améliorations. C'est en particulier en comprenant les mécanismes de formation de la couche d'oxyde, de ses propriétés et de son évolution au cours du temps que l'on pourra aboutir à une optimisation des alliages de zirconium en fonction des conditions d'emploi. Comme pour le cas des couches d'oxyde formées dans l'eau à haute température [30], les techniques de l'électrochimie associées aux connaissances actuelles de physique et chimie du solide paraissent être des outils particulièrement bien adaptés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MAGUIRE M.A., YAU T.L. Corrosion/86 (NACE) paper n° 265, *Corrosion, Electrochemical properties of zirconium in mineral acids.*
- [2] MEISTERJAHN P., HOPPE H.W., SCHULTZE J.W., J. Electroanal. Chem. 217 (1987) 159-185, *Electrochemical and XPS measurements on thin oxide films on zirconium.*
- [3] MEISTERJAHN P., KONIG U., SCHULTZE J.W., Electrochim. Acta 34, N° 4 (1989) 551-561, *Potentiostatic pulse measurements of oxide growth on zirconium.*
- [4] VETTER K.J., Electrochim. Acta 16 (1971) 1923, *General kinetics of passive layers on metals.*
- [5] COX B., J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 654, *Factors affecting the growth of porous anodic oxide films on zirconium.*
- [6] MUR P., FAUVET P., Etude CEA, Rapport RT SCECF.170 (février 1990), *Comportement du zirconium en milieu nitrique.*
- [7] ARCHIBALD L.C., LEACH J.S.L., Electrochim. Acta 22 (1977) 15, *The anodic oxidation of zirconium-growth stresses in anodic ZrO₂ films.*
- [8] HOPPER M.A., WRIGHT J.A., DeSMET D.J., J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 44, *Anodic oxidation of zirconium : evidence of typical valve metal behaviour.*
- [9] HURLEN T., HORNKJOL S., Electrochim. Acta 32 (1987) 811, *Passive behaviour of zirconium.*
- [10] KOYAMA K. et al., Japan patent office n° SHO 62-222037 du 30 septembre 1987, *Alliages à base de zirconium ayant une excellente résistance à l'oxydation par l'acide nitrique.*
- [11] KNITTEL D.R., BRONSON A., Corrosion 40 (1984) 9-14, *Pitting corrosion on zirconium - a review.*
- [12] NEWMARK A.R., STIMMING U., Langmuir, 3 (1987) 905-910, *Photoelectrochemical of passive films on zirconium and amorphous iron-zirconium alloys.*
- [13] PASCAL P., *Nouveau traité de chimie minérale*, tome X, Azote, p. 477, Masson et Cie, Paris (1956)
- [14] POURBAIX M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars, Paris (1963)
- [15] TRICOT R., Matériaux et Techniques (1987) 297-307, *Résistance à la corrosion des alliages de titane, de zirconium ou de tantale.*
- [16] LEDUC M., LE DUIGOU A., PELRAS M., 4th ASTM Symposium on Ti and Zr Ind. Applic., Philadelphia (USA), 10-11 oct. 1984, *The use of zirconium in nitric environment : corrosion studies.*

- [17] TSUJI N., ISHIKAWA K., KISHIMOTO Y., HAYASHI S., Recod 87, Paris (august 1987) p. 1203, *The development of the acid recovery evaporator with new materials.*
- [18] GONCALVES Z., MUNZEL H., J. Nucl. Mat. 170 (1990) 261-269, *Dissolution kinetics of Zircaloy in HNO₃/HF mixtures.*
- [19] YAU T.L., WEBSTER R.T., Handbook of metals, vol. 13, *Corrosion of zirconium and hafnium.*
- [20] MANKOWSKI G., ROQUES Y., CHATAINIER G., DABOSI F., Br. Corros. J. 19 (1984) 17-22, *Stress corrosion cracking of Zircaloy-4 in neutral aqueous chloride solution.*
- [21] BEAVERS J.A., GRIESS J.C., BOYD W.K., Corrosion/80 (NACE) paper n° 238 ou Corrosion 36 (1981) p. 292, *Stress corrosion cracking of zirconium in nitric acid.*
- [22] COX B., J. Nucl. Mat. 170 (1990) 1-23, *Environmentally-induced cracking of zirconium alloys - A review.*
- [23] YAU T.L., Corrosion/87 (NACE) paper n° 170, *Factors affecting the stress corrosion cracking susceptibility of zirconium in 90% nitric acid.*
- [24] YAU T.L., Corrosion 39 (1983) 167-174, *SCC of zirconium and its alloys in nitric acid.*
- [25] KAZUO S. et al., 1988 Fall meeting of Japan Atomic Energy Society, Kobe (oct. 88) paper L 39, *Study on application of zirconium to reprocessing plants - SCC behavior of zirconium in the simulated dissolver solution.*
- [26] KAJIMURA H., MORIKAWA H., NAGANO H., 1985 Fall meeting of Japan Atomic Energy Society (oct. 1985), *Corrosion resistance properties of zirconium in nitric acid.*
- [27] HELIE M., Etude CEA, Rapport RT SCECF.135 (décembre 88), *Corrosion sous contrainte du zirconium en milieu nitrique.*
- [28] SANTARINI G., Corrosion/89 (NACE) paper n° 502, *Comprehensive interpretation of constant extension rate tests : a method for the characterization and the prediction of SCC.*
- [29] AUBERTIN F., PONTIAUX P., Etude ECP-CEA sur la corrosion sous frottement du zirconium en milieu nitrique.
- [30] BATAILLON C., BRUNET S., à paraître, EUROCORR'91, Budapest, oct. 1991, *Etude par spectrométrie d'impédance des couches d'oxyde formées dans l'eau à haute température sur le Zircaloy-4.*

Fig. 1 - Courbes intensité-potential anodiques du zirconium dans l'acide nitrique à diverses concentrations (température d'ébullition, $dE/dt = 0,6 \text{ V/h}$) [1].

Fig. 2 - Courbes intensité-potential du zirconium dans l'acide nitrique 14,4N (65%) en fonction de la durée d'immersion préalable (température d'ébullition, $dE/dt = 0,6 \text{ V/h}$) [6].

Fig. 3 - Corrosion du zirconium dans l'acide nitrique [15].

Fig. 4 - Comparaison des vitesses de corrosion de quelques matériaux dans l'acide nitrique 14,5N (65%) à ébullition [16].

Fig. 5 - Comparaison des vitesses de corrosion de quelques matériaux dans l'acide nitrique 5N (27%) + $1 \text{ g.l}^{-1} \text{ Cr(VI)}$ à l'ébullition [16].

Fig. 6 - Vitesse de corrosion de quelques matériaux dans l'acide nitrique 7N (36%) en fonction de la concentration en fluorure libre.

Fig. 7 - Zirconium 702 dans l'acide nitrique à ébullition : potentiel de corrosion (E_{cor}), potentiel de dépassivation (E_{dep}), potentiel de repassivation (E_{rep}) (carrés : CEA [6] - losanges : TWCA [1]).

Fig. 8 - Zirconium 702 dans l'acide nitrique 14,4N à 120°C . Variation de l'allongement à rupture en fonction du potentiel après essai de traction à vitesse lente (10^{-6} s^{-1}). On a reporté le diagramme intensité-potential correspondant (O : essais réalisés en présence de CrVI) [27].

Fig. 9 - Fissuration sous contrainte d'une éprouvette de zirconium 702 (U-bend, $r = 5 \text{ mm}$) après séjour d'un mois dans l'acide nitrique 14,4N à 120°C ($E = 1200\text{-}1250 \text{ mV/ecs}$ par couplage avec du platine) [6]