



N°d'ordre NNT : 2017LYSEI077

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

LaMCoS – UMR CNRS 5259 – INSA de Lyon

Cette thèse a été préparée à l'Institut de radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN)

**Ecole Doctorale N° accréditation
MEGA de Lyon**

Spécialité: *Mécanique, Génie Mécanique*

Soutenue publiquement le 07/09/2017, par :
Elodie Torres

***Spécificités de la mobilité de l'oxygène
et de l'hydrogène dans le Zircaloy-4
en condition APRP
et conséquences mécaniques***

Devant le jury composé de :

Andrieu, Eric	Professeur	Président
Hug, Eric	Professeur	Rapporteur
Moncoffre, Natalie	Professeur	Rapporteur
Desquines, Jean	Directeur de recherche	Encadrant IRSN
Baietto, Marie-Christine	Directrice de recherche	Directrice de thèse
Coret, Michel	Directeur de recherche	Co-Directeur de thèse

Spécificités de la mobilité de l'oxygène et de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 en condition APRP et conséquences mécaniques

Résumé

Le nucléaire fait particulièrement peur depuis la catastrophe de Tchernobyl mais les craintes se sont renforcées par l'accident de Fukushima. La défaillance d'un des réacteurs de Fukushima a montré comment un d'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire est susceptible de dégénérer en accident grave. Ce type d'accident entraîne une oxydation accélérée par la vapeur d'eau des gaines de combustibles. L'oxygène et l'hydrogène sont les deux éléments clés qui gouvernent la fragilisation des gaines lors du renoyage du cœur. En cas d'APRP, ils peuvent en particulier affecter leurs conditions de rupture au cours des sollicitations mécaniques induites par la trempe. L'objectif de cette thèse est de clarifier les effets combinés de ces deux éléments à 1200°C et d'identifier les mécanismes essentiels gouvernant leur mobilité.

Cela implique de s'interroger premièrement à la fabrication d'une éprouvette représentative de l'état de référence du matériau irradié. La première partie de la thèse a consisté à faire un état des lieux des mécanismes d'adsorption et de diffusion observés à basse température. Des essais de chargement en hydrogène réalisés à l'Ecole Centrale de Paris sur des tubes en Zircaloy-4 ont permis de proposer un modèle et d'identifier une loi décrivant la cinétique de chargement en hydrogène à 420°C. Les mesures de vitesse de chargement ainsi que les analyses effectuées sur ces échantillons ont permis à la fois d'étudier la localisation de l'hydrogène et sa mobilité dans la gaine. Une modélisation couplée des échanges solide/gaz et de la mobilité de l'hydrogène en solution solide a été construite à partir des résultats expérimentaux obtenus au laboratoire puis validée à partir des expérimentations connues à ce jour dans la littérature.

L'étude de l'APRP implique la mise en œuvre de températures plus élevées et l'étude de la mobilité simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène. Des tubes en Zircaloy-4 préalablement hydrurés ont été oxydés sous vapeur d'eau à 1200°C. De nombreuses caractérisations ont été effectuées pour déterminer les propriétés microstructurales, physico-chimiques et mécaniques du matériau. Au cours de l'oxydation haute température sous vapeur d'eau à 1200°C, une ségrégation chimique des éléments a été observée. Cette ségrégation est associée à la diffusion de l'oxygène et à la transformation progressive de la phase β en une phase $\alpha(O)$ stabilisée par l'oxygène.

L'oxygène et l'hydrogène présentent en effet une distribution complexe dans l'épaisseur de la gaine. La distribution hétérogène de l'hydrogène a été mise en évidence au moyen de cartographies ERDA. L'hydrogène présente en effet une forte affinité avec la phase ex- β et les joints de grains α/β . La distribution de l'oxygène et des principaux éléments chimiques constituants

le matériau a été caractérisée au moyen d'une microsonde de castaing. La comparaison entre les calculs et les résultats expérimentaux du profil radial en oxygène montre que la diffusion n'est pas correctement modélisée dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$. Les apports essentiels de cette thèse consistent à déterminer les paramètres clés qui gouvernent la diffusion de l'oxygène dans le domaine biphasé.

La microstructure de la phase ex- β est constituée de grains β et d'inclusions $\alpha(O)$ enrichies en oxygène qui grandissent radialement au cours du transitoire. Il a été démontré et vérifié expérimentalement que la fraction de phase $\alpha(O)$, déterminée par analyse d'image, suit une loi de diffusion. Dans le domaine biphasé, la diffusion de l'oxygène est donc contrôlée par la croissance des inclusions $\alpha(O)$.

La température étudiée est une limite maximale dans les études de sûreté. Néanmoins, les simulations de conditions initiatrices d'APRP montrent que les transitoires thermo-mécaniques les plus crédibles sont associées à des températures notablement inférieures. Les travaux de ma thèse devront donc être transposés à plus basse température afin d'extrapoler les conclusions obtenues entre 850 et 1200°C. Cette transposition permettrait d'implémenter des modèles validés dans un code en cours de développement à l'IRSN dont les faiblesses ont motivé mon sujet de thèse. D'autres travaux réalisés à l'IRSN montrent que l'amélioration de ce code permettrait de prédire la rupture des gaines combustibles.

Mots-Clés: Zircaloy-4, hydrogène, oxygène, oxydation, diffusion, précipitation, modélisation, APRP, μ -ERDA, fragilisation, mécanique

Remerciements

A ma famille

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'ont conseillée et encouragée

... Pour tous ceux qui ont été là pour moi

Je tiens à remercier premièrement Jean Desquines, mon tuteur de thèse IRSN, sans qui mon aventure au sein du laboratoire n'aurait jamais commencé. Merci pour m'avoir fait confiance dès le début et d'avoir contribué à l'aboutissement de ce long travail. Ta disponibilité, tes conseils, ta bonne humeur, ton soutien permanent m'ont permis d'évoluer dans un environnement propice à la réussite de ce travail.

Je tiens également à remercier Marie-Christine Baietto et Michel Coret, mes directeurs de thèse, pour m'avoir encadrée, guidée et soutenue tout au long de ces années. Je vous remercie pour votre disponibilité permanente (même lorsque je vous sollicitais à la dernière minute...).

Je tiens à remercier Eric Andrieu pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury ainsi que Nathalie Moncoffre et Eric Hug pour avoir accepté de rapporter ce mémoire de thèse. Toutes leurs remarques ont contribué à l'amélioration et à la finalisation de ce mémoire.

Je remercie vivement EDF pour le cofinancement de cette thèse, et en particulier Martine Blat-Yrieix et Antoine Ambard. Merci à vous de m'avoir fait partager vos connaissances, apporté votre soutien et accompagnée durant ces années. Je vous remercie également de m'avoir permis de réaliser certaines caractérisations dans vos laboratoires. Je remercie d'ailleurs Laurent Legras pour m'avoir accueillie pour la réalisation de caractérisations MET dans de bonnes conditions et d'avoir consacré du temps à analyser les résultats pour lesquelles son expertise était requise.

J'ai effectué cette thèse au sein du Laboratoire d'Expérimentation en mécanique et Matériaux (LE2M). Je remercie patrice Giordano, chef de service, et Philippe March, chef de laboratoire, de m'avoir permis et donné les moyens de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

Cette thèse est le fruit d'un travail en équipe. Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers toutes les personnes qui ont travaillé avec moi. Ma première pensée est pour Pauline, sans qui je n'aurais pas pu accomplir tous les travaux réalisés durant ces trois années. Ton aide m'a été précieuse. Merci d'avoir toujours été là pour moi à tous les niveaux.

Je remercie chaleureusement Séverine pour m'avoir aidée et conseillée, pour m'avoir fait partager son expérience pour les faisceaux d'ions et tout simplement pour ta présence. Je garderai toujours de supers souvenirs de nos virées entre filles pour les manips ERDA.

Je remercie aussi Doris, ma colloc de bureau, pour m'avoir supporté pendant trois ans. Je pense à la longue période d'été notamment où tu as du supporter la froideur du bureau à cause de la clim. Merci d'avoir partagé ta bonne humeur dans le bureau.

Je remercie aussi Gaëlle pour avoir réalisé toutes mes caractérisations à la microsonde (il y en avait un paquet...) et pour toutes les rigolades lors des sessions potins.

Je tiens également à remercier Franz Wehling pour avoir réalisé le chargement de toutes mes éprouvettes pendant trois ans (la liste était longue). Merci également d'avoir contribué à cette étude et de m'avoir suivie tout au long de cette aventure lors de mes réunions d'avancement.

Je tiens à remercier fortement toutes les personnes avec qui j'ai passé du temps au labo mais aussi en dehors : Rémi, Franklin, Laurent, Charly (ça va être compliqué pour te fournir en Tariquet maintenant) Anne, Cyrille, sans oublier tous les stagiaires, intérimaires et thésards qui sont passés (Lucile, Johan, Matthieu, Greg, Ahmedou, Dorel, Elodie). Je pense à tous les repas qu'on a fait (la plupart chez Pauline bien sûr), aux journées baignade à Esparon ou canoé à sainte croix, aux parties de pétanque le soir, de Beach-Volley, la slack, à la descente du toboggan dans le Verdon, aux lotos (comme des petits vieux), à Carcassonne, Porquerolles, aux journées des thèses avec ses longues journées de présentations, ses apéros le soir, le bain de minuit (dédicace à Dudu et Rémi) et ses immanquables soirées fluo (petite pensée pour Nouridine et Dudu qui n'ont pas loupé ça) etc....

Je ne manquerai pas de remercier l'ensemble du personnel du LE2M pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Merci pour tous ces moments partagés, les pauses café, les repas à la cantine, les pique-niques, les potins, les rigolades etc...

Je n'oublie pas Noëlle, notre merveilleuse fée du logis, qui a toujours animé les couloirs et nos bureaux avec sa bonne humeur, ses blagues et son parlé légendaire.

De manière un peu plus personnelle, je remercie ma Famille, qui a toujours su m'apporter le soutien dont j'avais besoin et de m'avoir permis d'arriver jusque-là.

Je tiens à remercier tous mes amis qui sont venus me voir chaque année pour un gros week-end de folie, et qui sont toujours là pour moi, tous ceux avec qui je passe du temps et tous ceux que j'aime. Merci d'avoir toujours été là.

Je remercie enfin celui qui partage ma vie, François, pour m'avoir supporté pendant ces années et d'avoir toujours été là pour moi malgré la distance. Les choses n'ont pas été faciles tous les jours mais j'espère que tu es fier de moi...

Le mot de la fin est pour le trésor de ma vie, mon petit garçon TOM.

Table des matières

Elodie Torres

Thèse en mécanique et matériaux / 2017

Institut national des sciences appliquées de Lyon

INTRODUCTION GENERALE.....	1
1. CONTEXTE DE L'ETUDE	2
LES REACTEURS A EAU PRESSURISEE.....	2
ETAT DU MATERIAU IRRADIE.....	4
L'ACCIDENT DE PERTE DE REFRIGERANT PRIMAIRE (APRP)	5
LES REFERENTIELS ET CRITERES DE SURETE	7
2. OBJECTIFS ET DEMARCHE DE L'ETUDE	9
3. PLAN DU MEMOIRE	10
CHAPITRE 1.....	12
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	12
1. LE ZIRCONIUM ET SES ALLIAGES.....	13
1.1 GENERALITES	13
LE ZIRCONIUM	14
LE ZIRCALOY-4.....	15
2. LE SYSTEME ZR-H.....	18
2.1 LIMITE DE SOLUBILITE DE L'HYDROGENE	18
2.2 PRECIPITATION DES HYDRURES	21
3. ADSORPTION ET DIFFUSION DE L'HYDROGENE	26
3.1 EQUATION DE LA DIFFUSION	26
3.2 COEFFICIENT DE DIFFUSION	27
3.3 THERMODIFFUSION	28
3.4 ECHANGE SOLIDE/GAZ DANS LE SYSTEME ZR-H	32
4. OXYDATION HAUTE TEMPERATURE DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM.....	33
4.1 CINETIQUE D'OXYDATION.....	33
4.2 ETAT METALLURGIQUE ET MICROSTRUCTURAL DES GAINES.....	35
4.3 TRANSFORMATION DE PHASE A/B	36
4.4 TRANSPORT DE O ET H.....	39
5. FRAGILISATION DES GAINES PAR O ET H	42
5.1 COMPORTEMENT MECANIQUE DES GAINES EN FONCTIONNEMENT NORMAL.....	42
5.2 COMPORTEMENT MECANIQUE DES GAINES OXYDES A HAUTE TEMPERATURE.....	42
6. CONCLUSIONS	46
CHAPITRE 2.....	47
MATERIELS ET METHODES	47
1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	48
1.1 MATERIAU	48
1.2 CHARGEMENT EN HYDROGENE.....	49
1.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS PRE-HYDRURES	50

OXYDATION HAUTE TEMPERATURE	51
1.5 PREPARATION DES MATERIAUX OXYDES	53
1.6 ESSAIS DE TRACTION SENS TRAVERS	54
2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	55
2.1 DETERMINATION DE LA TENEUR EN HYDROGENE	55
2.2 MESURE DE LA MASSE DES EPROUVETTES	55
2.3 OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES	56
2.4 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	58
2.5 CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES.....	62
2.6 CARACTERISATIONS MECANIQUES	65
<u>CHAPITRE 3</u>	<u>67</u>
<u>FABRICATION DES EPROUVETTES REPRESENTATIVES EN REACTEUR.....</u>	<u>67</u>
1. LE CHARGEMENT EN HYDROGENE PAR VOIE GAZEUSE A 420°C	68
1.1 CHARGEMENT DES EPROUVETTES	68
1.2 INFLUENCE DE LA TAILLE DE GRAIN	70
2. MODELISATION DU CHARGEMENT EN HYDROGENE PAR VOIE GAZEUSE	78
2.1 DESCRIPTION DU MODELE	78
2.2 DIFFUSION SOUS GRADIENT THERMIQUE	80
2.3 DIFFUSION AVEC ECHANGE SOLIDE/GAZ.....	83
3. CONCLUSIONS	86
<u>CHAPITRE 4</u>	<u>88</u>
<u>DIFFUSION DE O ET H A 1200°C</u>	<u>88</u>
1. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSES	89
1.1 RESULTATS INTEGRAUX DES ESSAIS D'OXYDATION	89
1.2 CARACTERISATIONS METALLOGRAPHIQUES.....	91
1.3 CARACTERISATIONS MICROSCOPIQUES DES PHASES FORMEES.....	99
1.4 DISTRIBUTION DE L'HYDROGENE	108
2. MODELISATION DU TRANSPORT DE L'OXYGENE.....	112
2.1 DIFFOX.....	113
2.2 MODELE DE DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LE BIPHASE.....	115
<u>CHAPITRE 5</u>	<u>121</u>
<u>COMPORTEMENT MECANIQUE</u>	<u>121</u>
1. INTRODUCTION.....	122
1.1 ASPECT GENERAL DE L'ETUDE.....	122
1.2 METROLOGIE DES EPROUVETTES.....	123
2. RESULTATS EXPERIMENTAUX BRUTS	123
2.1 EPROUVETTES VIERGES.....	124

Sommaire

2.2	INFLUENCE DE L'HYDROGENE ET DES CONDITIONS DE REFROIDISSEMENT	125
2.3	SYNTHESE	127
3.	SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS	127
3.1	MISE AU POINT D'UN MODELE ELEMENTS FINIS PARAMETRIQUE DANS CAST3M	128
3.2	INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX PAR LA SIMULATION	131
3.3	SYNTHESE	133
4.	CONCLUSIONS	134
	<u>CONCLUSION GENERALE</u>	<u>135</u>

Elodie Torres

Thèse en mécanique et matériaux / 2017
Institut national des sciences appliquées de Lyon

Introduction générale

Elodie Torres

Thèse en mécanique et matériaux / 2017
Institut national des sciences appliquées de Lyon

1

L'introduction générale permet d'introduire les matériaux de gainage dans les réacteurs nucléaires actuels et de situer notre étude dans un contexte de sûreté dans le cadre d'un Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP). Une description générale du fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée est d'abord présentée afin d'introduire et de définir le rôle du gainage. L'APRP est ensuite abordé afin de comprendre les principaux phénomènes mis en jeu. Les critères de sûreté en vigueur en France et à l'étranger sont présentés. Les objectifs et la démarche de l'étude sont ensuite exposés avec le plan global du mémoire.

1. Contexte de l'étude

- 1.1 Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisés
- 1.2 Etat du matériau irradié
- 1.3 L'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP)
- 1.4 Les référentiels et critères de sûreté
 - 1.4.1 Aux Etats-Unis
 - 1.4.2 Au Japon
 - 1.4.3 En France

Les réacteurs à eau pressurisée

Depuis plus de 30 ans, le secteur de l'industrie nucléaire en France est à l'origine d'importants enjeux économiques puisqu'il représente aujourd'hui près de 80% de la production totale d'électricité. La France exploite 58 réacteurs à eau pressurisée (REP) dont le principe de fonctionnement est présenté sur la Figure 1. Le fluide caloporteur du circuit primaire utilisé pour récupérer la chaleur libérée par la fission nucléaire est de l'eau jouant également le rôle de modérateur neutronique. Cette eau circule ensuite dans un échangeur thermique (générateur de vapeur) et transfère sa chaleur à l'eau du circuit secondaire, alors transformée en vapeur. La vapeur entraîne ensuite une turbine reliée à un alternateur qui produit alors de l'électricité. Le cœur de ces réacteurs est constitué de nombreux assemblages de combustibles (157 pour un réacteur de 900MW) comportant 289 crayons de 4 mètres de long disposés dans des grilles de 17x17 emplacements. La Figure 2 représente une vue en coupe de la cuve d'un réacteur et un schéma de constitution d'un assemblage combustible. Les crayons de combustible (UO_2 ou MOx) se présentent sous forme d'un empilement de pastilles enrichies entre 3,25% et 4,5% en ^{235}U insérées dans des tubes en alliage de zirconium appelés gaines. La gaine est pressurisée avec une pression initiale d'hélium à température ambiante de 20 à 30 bars afin d'équilibrer partiellement la pression externe du fluide caloporteur en fonctionnement normal

et limiter ainsi l'effort subi par celle-ci. Le gainage représente donc la première barrière de confinement du combustible et empêche les produits de fission produits par le combustible de se disséminer dans le circuit primaire. Une cuve en acier ainsi qu'une enceinte en béton entourent le réacteur et jouent également un rôle de barrière. Vingt-quatre tubes guides permettent le passage des barres de contrôle dans l'assemblage dont le rôle est de réguler la puissance délivrée par le réacteur. Ces barres de contrôle permettent aussi l'arrêt automatique du réacteur.

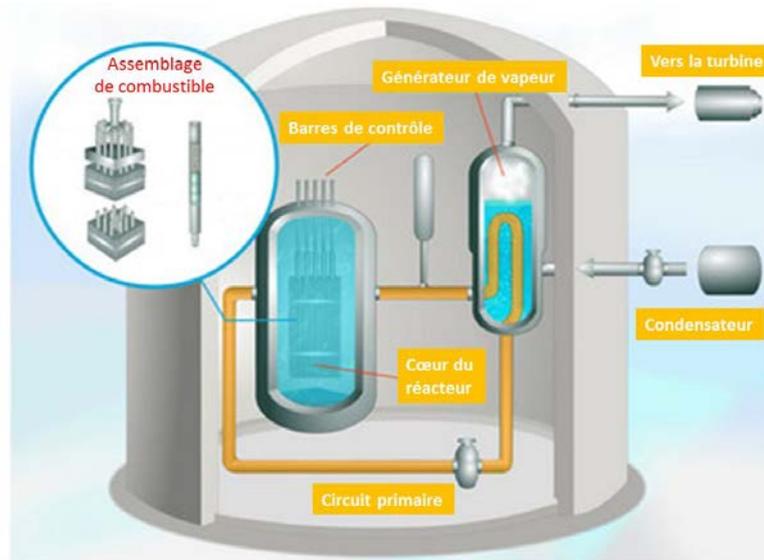


Figure 1: Principe de fonctionnement d'un réacteur REP (CEA, Corrine Beurtey)

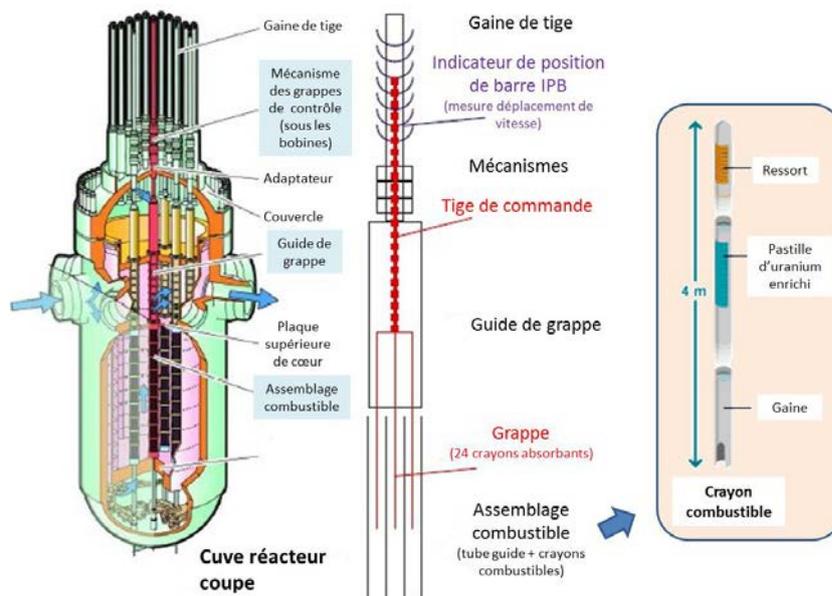


Figure 2: Assemblage combustible d'un réacteur REP

Etat du matériau irradié

En fonctionnement normal, la gaine est exposée à une eau pressurisée à 155 bars et portée à environ 300°C. Ce milieu est particulièrement agressif vis-à-vis de la corrosion des matériaux, et la gaine est optimisée pour résister au mieux à cet environnement. La réaction globale de corrosion du Zirconium par l'eau du circuit primaire est décrite par l'équation 1 :



Le mécanisme de corrosion du Zirconium en réacteur est généralement décrit en deux étapes comme l'illustre la Figure 3 :

- Une première phase au cours de laquelle la vitesse d'oxydation diminue avec le temps selon une loi parabolique ou cubique. Cette phase cinétique est appelée « pré-transition ». Cette phase correspond à la formation d'une couche d'oxyde protecteur de couleur noire, sous-stœchiométrique, et très adhérente au métal sous-jacent dans laquelle s'établit un régime de diffusion de l'espèce oxydante vers l'interface métal/oxyde.
- Une transition cinétique plus ou moins brutale avec accélération de la vitesse de corrosion associée à la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde qui devient plus claire, donc stœchiométrique, et poreuse en partie externe. Le début de cette transition cinétique ainsi que sa durée dépendent de plusieurs facteurs tels que la température, le milieu oxydant, les éléments d'addition etc...

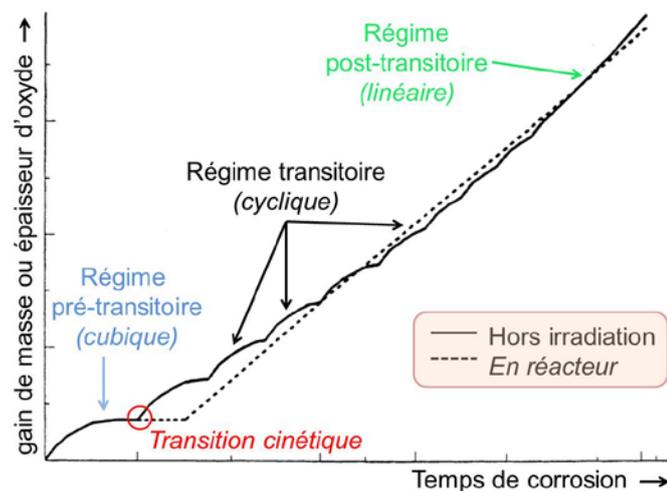


Figure 3: Cinétique de corrosion des alliages de zirconium [Bossis 1999, Hillner 2000]

La corrosion du zirconium par l'eau s'accompagne d'une production d'hydrogène (Eq 1). Une fraction des atomes d'hydrogène produits lors de cette réaction par radiolyse de l'eau pénètre dans le métal. Lorsque la quantité d'hydrogène absorbée par la gaine est supérieure à la limite de solubilité, l'hydrogène en excès précipite sous forme d'hydrures de zirconium (ZrH_x , $1,53 \leq x \leq 1,66$) comme illustré sur la Figure 4.

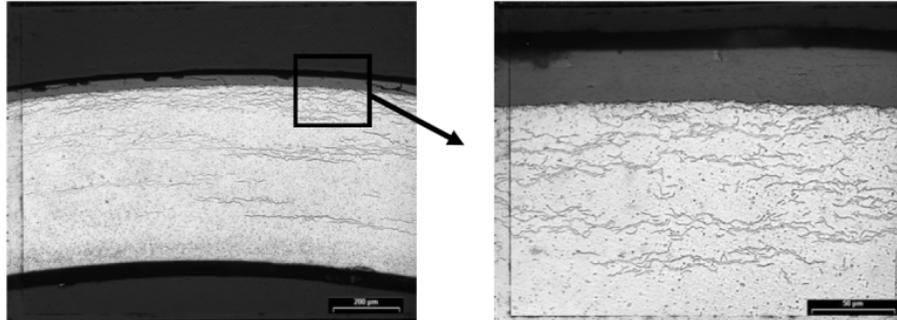


Figure 4: Microstructure de la gaine en réacteur (les hydrures de zirconium sont les fins liserés sombres enchevêtrés) [Bossis 2004]

L'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP)

Dans le cadre des activités d'évaluation de la sûreté des réacteurs et du combustible, l'IRSN étudie plusieurs situations accidentelles dont l'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), provoqué par une brèche dans le circuit primaire de refroidissement du réacteur. Cette brèche sur le circuit primaire entraîne une dépressurisation puis un dénoyage partiel du cœur. L'injection de l'eau de secours intervient au bout d'une vingtaine de secondes après l'accident mais ne permet pas un renoyage immédiat du cœur découvert. La température des gaines des crayons combustibles augmente alors très rapidement et peut dépasser 1000°C pendant quelques minutes. L'eau du réacteur se vaporise et donne naissance à une poche de vapeur surchauffée à une pression notablement inférieure aux 155 bars nominaux.

Dans la problématique « Grosse Brèche », la température maximale postulée est de 1204°C . La température atteinte par les gaines à la fin de la phase de refroidissement est supérieure ou égale à la température de l'eau de remouillage, soit 135°C et va diminuer au cours du refroidissement. L'évolution de la température et de l'effort axial pendant un APRP Grosse Brèche est présentée sur la Figure 5. Cet accident provoque l'enchaînement de plusieurs événements qui sont susceptibles d'avoir une influence sur le déroulement de l'APRP et ses conséquences à plus long terme :

- Echauffement et pressurisation des gaz occlus dans le crayon (mélange de gaz de fission et de gaz de remplissage)
- Déformation de la gaine par fluage et ballonnement sous la poussée des gaz surchauffés
- Relocalisation axiale potentielle du combustible
- Eclatement potentiel de la gaine (souvent lorsque la température est voisine de 800°C)
- Fragmentation du combustible à température élevée
- Dispersion potentielle de particules de combustible dans l'environnement primaire
- Oxydation accélérée par la vapeur d'eau entraînant également un relâchement d'hydrogène en face interne et dans la zone du ballon
- Oxydation des faces internes et externes de la gaine
- Hydruration dite secondaire en face interne de la gaine à proximité du ballon
- Refroidissement lent du crayon de combustible et augmentation des contraintes lorsque les déformations sont empêchées
- Trempe du crayon par l'arrivée retardée de l'eau de secours
- Rupture potentielle du crayon en général vers la fin de la trempe lorsque le combustible est fragilisé par l'oxydation et par la baisse de température
- Dispersion potentielle de fragments de combustible susceptibles d'empêcher le refroidissement du cœur en cas de rupture franche

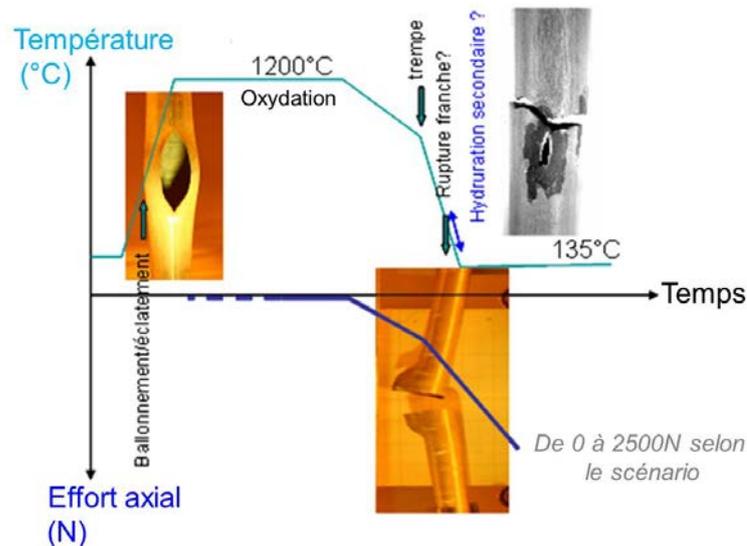


Figure 5: Évolution de la température et de l'effort axial pendant un APRP-GB

L'APRP peut donc évoluer vers un accident grave si ses conséquences ne sont pas maîtrisées. On s'interdit la rupture franche pendant ou après la

trempe afin de conserver une géométrie de cœur refroidissable. Pendant le maintien en température, la gaine est oxydée par la vapeur d'eau environnante. Le degré de fragilisation du matériau est intimement lié à son oxydation.

L'influence sur la gaine de l'oxydation et de la prise d'hydrogène en condition nominale comme en situation accidentelle est au cœur des travaux de la thèse. Le rôle combiné de ces deux éléments soulève encore de nombreuses interrogations.

Les référentiels et critères de sûreté

1.4.1 Aux Etats-Unis

La NRC (Nuclear Regulation Commission) aux Etats-Unis a engagé de nombreuses études pour borner le domaine pour lequel un APRP a des conséquences acceptables vis-à-vis de la sûreté des populations. A la fin des années 60, les objectifs de sûreté visés ont été définis [Hache 2000] :

« The analysis of a Loss Of Coolant Accident (LOCA) requires that the core be maintained in place and essentially intact to preserve the heat-transfer area and coolant-flow geometry. Without preservation of heat-transfer area and coolant-flow geometry, fuel-element melting and core disassembly would be expected. Continuity of emergency core cooling must be maintained after termination of the temperature transient for an indefinite period until the heat generation decays to an insignificant level, or until disposition of the core is made. »

Ces objectifs ont été déclinés dans les années 1970 par des critères de découplage. La durée maximale d'oxydation a été limitée ainsi que la température maximale de la gaine lors de l'accident. La limitation de la durée de l'accident est passée par l'utilisation d'un paramètre appelé ECR (Equivalent Cladding Reacted). Compte tenu du gain de masse induit par la réaction d'oxydation, l'ECR a été défini comme le rapport du gain de masse sur sa valeur maximale possible qui correspondrait à la transformation du zirconium en zircone.

Sur la base des essais de Hobson, la température maximale admissible (Peak Cladding Temperature ou PCT en anglais) a été imposée à 1204°C et l'ECR maximum calculé par la corrélation de Baker-Just (voir annexe 1) a été limité à 17% [Hache 2000] [Hobson 1972]. Ce critère repose sur des résultats d'un grand nombre d'essais d'oxydations en laboratoire réalisés sur matériaux vierges.

Dans la décennie passée, de nombreux travaux ont montré que l'hydrogène prélevé par la gaine en irradiation de base avait une influence néfaste sur la tenue mécanique post-trempe qui n'était pas prise en compte dans l'élaboration du critère. Le référentiel américain est donc en cours d'évolution pour prendre en compte la teneur en hydrogène dans la définition des critères de sûreté APRP.

1.4.2 Au Japon

Le Japon a engagé ses études de sûreté pour aboutir à un référentiel de sûreté original. Les premiers travaux ont abouti en 1981 à un critère sensiblement différent du critère américain [Honma 2001]. Le critère a été éprouvé par des démonstrations complémentaires réalisées depuis 2001.

Le critère retenu repose sur la prise en compte d'une dilatation thermique différentielle entre les tubes guides et les crayons lors du refroidissement. Cette dilatation différentielle induit des efforts axiaux de traction sur les crayons pendant la trempe en raison d'un collage possible entre les ressorts de grilles et les crayons. Le collage résulte d'un eutectique entre le nickel contenu dans les ressort et le zirconium des gaines. Une évaluation conservatrice de l'effort axial maximal possible de 540 N a été prise en compte pour ce critère.

Les conclusions principales des études récentes menées par JAEA sont [Nagase 2004] [Nagase 2006] :

- L'effet de la pré-hydruration de la gaine est de diminuer l'ECR à rupture.
- Cet effet de la pré-hydruration est saturé pour des teneurs supérieures à 800 wppm.
- Une rupture franche lors de la trempe est écartée pour un effort axial limité à 540 N, un ECR-BJ de 15% au niveau du ballon et une température de 1200°C.
- Un blocage total des crayons combustibles pendant la trempe conduit à des efforts axiaux maximum de 2500 N.
- Des essais sur gaine irradiée ne remettent pas en cause le référentiel et le critère Japonais (15% d'ECR, 540 N et 1200°C).

Le référentiel japonais est donc influencé de manière complexe par le degré d'hydruration des gaines en irradiation de base.

1.4.3 En France

La France, par l'intermédiaire d'AREVA avait acquis les licences Westinghouse pour la construction des premiers REP en France. Ces licences s'accompagnaient des spécifications de sûreté américaines originales (ECR de Baker-Just inférieur à 17% et PCT inférieure à 1204°C). Des évolutions indépendantes de ce référentiel de sûreté américain ont eu lieu ultérieurement.

Le référentiel français depuis la fin des années 90 vise à éviter la rupture des gaines pendant la trempe en prenant en compte une hydruration réaliste. Cet objectif est notablement différent de celui visé par la NRC qui consiste, de manière à priori plus protectrice pour l'état du réacteur, à conserver une ductilité des gaines après la trempe. Dans ce but, des études conjointes entre EDF, AREVA et IRSN réalisées au CEA à travers les programmes expérimentaux : TAGCIS, TAGCIR, HYDRAZIR ont montré qu'un ECR de 28% permettait de garantir l'intégrité du crayon pendant la trempe [Grandjean 1998]. Les éprouvettes à l'origine de cette démonstration ont été pré-hydrurées jusqu'à 5000 wppm puis oxydées en simple et double face sous atmosphère vapeur. Des essais sur gaine irradiée (TAGCIR) ont épaulé la démonstration. Considérant cette valeur, EDF a justifié la sûreté de ses réacteurs en visant un ECR inférieur à 17% et un PCT de 1204°C [Graff 2007].

Récemment, le groupe Permanent a demandé à EDF d'inclure la prise en compte d'un chargement axial représentatif de chargements pouvant intervenir dans un accident de type APRP [Rapport IRSN n° 2014-00003]. Ainsi, le référentiel a évolué vers la tenue des gaines à la trempe lorsque celles-ci sont soumises à des efforts axiaux réalistes [Graff 2015]. Ces nouvelles exigences conduisent à un rapprochement important des référentiels japonais et français.

2. Objectifs et démarche de l'étude

Les travaux de cette thèse portent sur l'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP). Dans ce cadre, le laboratoire d'expérimentation en méca-

nique et matériaux (LE2M) effectue des recherches sur le comportement thermomécanique de la gaine lors du dénoyage du cœur du réacteur.

Les différentes études menées pour comprendre la phénoménologie d'un APRP montrent que l'hydrogène et l'oxygène jouent un rôle important sur le comportement des crayons de combustible et en particulier leur fragilisation à la fin de l'accident. Pendant ce type d'accident, le métal subi un changement de microstructure caractérisé par une transformation allotropique de la phase α -Zr en phase β -Zr associée à la diffusion d'oxygène des parois vers l'intérieur de la gaine, une croissance de la taille des grains α et β dans le matériau et une migration de l'hydrogène contenu dans le métal vers la phase β qui présente une forte affinité pour cet élément. L'objectif de cette thèse est de clarifier les effets combinés de l'oxygène et de l'hydrogène à 1200°C et d'identifier les mécanismes essentiels gouvernant leur mobilité.

Notre démarche, pour cette étude, est de s'interroger premièrement à la fabrication d'une éprouvette représentative de l'état de référence du matériau irradié puis d'étudier la mobilité simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène lors d'un APRP, impliquant la mise en œuvre de températures plus élevées.

Au cours de l'oxydation sous vapeur d'eau à 1200°C, une ségrégation chimique des éléments est observée. Cette ségrégation est associée à la diffusion de l'oxygène et à la transformation progressive de la phase β en une phase $\alpha(O)$ stabilisée par l'oxygène. L'oxygène et l'hydrogène présentent une distribution complexe dans l'épaisseur de la gaine. L'hydrogène a, en effet, une forte affinité avec la phase α - β et les joints de grains α/β . Cependant, la diffusion de l'oxygène n'est pas correctement modélisée dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$. Un apport essentiel de cette thèse consiste à déterminer les paramètres clés qui gouvernent sa diffusion dans le domaine $\alpha+\beta$.

3. Plan du mémoire

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique décrivant le Zirconium et ses alliages et plus particulièrement le Zircaloy-4, le système Zr-H et les différentes interactions solide/gaz, les mécanismes d'oxydation à haute température et la fragilisation des gaines par l'oxygène et l'hydrogène.

Le chapitre 2 présente les matériaux de l'étude ainsi que les principales méthodes utilisées. Ce chapitre décrit plus en détail la démarche choisie pour mener cette étude. Le protocole expérimental utilisé pour étudier les spéci-

ficités de la mobilité de l'oxygène et de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 en condition APRP et les conséquences sur le comportement mécanique final est expliqué. Une attention particulière est portée sur les méthodes de caractérisation des échantillons, telles que l'observation microstructurale, les analyses physico-chimiques et la tenue mécanique.

Le chapitre 3 est consacré à la fabrication des éprouvettes représentatives de l'état des matériaux en conditions REP. Il existe plusieurs méthodes de chargement en hydrogène pour fabriquer un matériau représentatif de l'état irradié. Notre choix s'est porté sur le chargement par voie gazeuse. Les études disponibles sur la mobilité de l'hydrogène sont essentiellement consacrées à des températures inférieures à 550°C. Un état des lieux des mécanismes d'adsorption et de diffusion observés à ces niveaux de température est premièrement réalisé. Une modélisation couplée des échanges et de la diffusion de l'hydrogène en solution solide est ensuite construite à partir des résultats expérimentaux obtenus au laboratoire puis validée à partir des expérimentations connues à ce jour dans la littérature.

Le chapitre 4 décrit les principaux résultats obtenus sur la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène à 1200°C. Une modélisation du transport de ces deux espèces est présentée dans le domaine biphasé. La modélisation est ensuite comparée puis validée.

Le dernier chapitre présente le comportement mécanique du Zircaloy-4 ayant subi un transitoire APRP à 1200°C. Un essai couplé visant à étudier l'effet d'une faible déformation obtenue par fluage à 800°C est également présenté.

Enfin, les conclusions de ce travail de thèse et les différentes perspectives et développements qui peuvent être envisagés sont exposés.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Une étude bibliographique a été premièrement réalisée pour étudier les alliages de zirconium et plus particulièrement le Zircaloy-4. Avant toute oxydation, il est nécessaire de fabriquer un matériau hydruré représentatif de l'état de référence en réacteur. Les interactions du zirconium avec l'hydrogène et les principaux mécanismes d'adsorption et de diffusion ont dû être étudiés pour maîtriser les conditions de chargement des matériaux. L'oxydation haute température et le comportement mécanique des gaines ont ensuite été abordés pour comprendre comment se comporte la gaine en cas d'accident de perte de réfrigérant primaire.

1. Le zirconium et ses alliages

1.1 Généralités

1.2 Le zirconium

1.3 Le Zircaloy-4

1.3.1 Eléments d'addition et d'alliage

1.3.2 Etat métallurgique et texture des gaines

1.3.3 Mode de déformation

1.1 Généralités

Le zirconium a été identifié dans les années 50 comme substitut possible aux aciers inoxydables comme alliage de gainage [GEAP-4089]. L'absorption neutronique dans les aciers impose un enrichissement du combustible ayant un impact défavorable sur les coûts d'exploitation. Le zirconium présente une bonne transparence aux neutrons rapides et thermiques dans le domaine de fonctionnement des REP. Il avait été également remarqué que l'ajout d'éléments d'addition permet à la fois d'améliorer la résistance à la corrosion, mais aussi d'augmenter les propriétés mécaniques (limite élastique et contrainte à rupture). L'ajout de 1 à 3% d'éléments d'addition permet de durcir considérablement le matériau. Ainsi, la recherche des meilleurs éléments d'addition possibles, vis-à-vis de la résistance à la corrosion a été menée. L'ensemble de la table de Mendeleïev a été exploré. Les éléments, soit trop coûteux, soit opaques aux neutrons ont été écartés. Les éléments restants ont été testés un à un en addition de quelques pourcents à du zirconium. Il s'est alors avéré que l'étain, bien que défavorable à la corrosion constitue un excellent compromis pour la tenue mécanique du matériau. Le Zircaloy-1 était donc constitué de Zr-2.5%Sn. Une évolution notable a eu lieu lorsque de l'acier aurait été introduit accidentellement dans du Zircaloy-1.

L'addition de fer et de chrome s'est avérée extrêmement protectrice contre la corrosion. Cette découverte est à l'origine du Zircaloy-2.

Le Zircaloy-3 fût un échec industriel. La découverte ultérieure de l'effet néfaste du nickel sur la prise d'hydrogène vers 350°C est à l'origine du Zircaloy-4. Le Zircaloy-4 est encore exploité dans les REP alors que le Zircaloy-2 est toujours utilisé dans les Réacteurs à Eau Bouillante fonctionnant à plus basse température.

Du côté Soviétique, une démarche comparable avait mis en évidence un alliage optimisé Zr-1%Nb à 350°C et un autre alliage également pertinent à 400°C avec une composition très voisine de celle du Zirlo [Ambartsoumian 1958]. Le premier alliage est à l'origine du E110 actuellement exploité dans les VVER Russes qui fut initialement mis en œuvre dans les brise-glace à propulsion nucléaire [Hillner 1977]. Le second alliage, a donné lieu à l'E635 également exploité dans les VVER. Westinghouse, qui avait eu connaissance des travaux d'Ambartsoumian avait testé dans les années 70, le Zr-1%Nb hors irradiation puis sous flux neutronique en eau bouillante et avait conclu à de moindres performances à la corrosion de cet alliage [Hillner 1977]. Les raisons de ce mauvais comportement du Zr-1%Nb dans les laboratoires de Westinghouse n'ont pas été justifiées et ont même été contredites par l'expérience acquise sur les VVER. Le E110 est à l'origine du M5 de AREVA, et constitue un des alliages commerciaux le plus performants pour les REP. De nombreuses améliorations ont été apportées par AREVA pour la fabrication du M5. De même, le E635 est à l'origine de nombreux alliages innovants pour les REP comme le Zirlo de Westinghouse et le MDA de Mitsubishi.

Le zirconium

Le zirconium présente une structure cristallographique hexagonale compacte stable pour des températures inférieures à 863°C appelée α -Zr. Cette structure cristalline ainsi que quelques plans cristallographiques et directions classiques sont présentés sur la Figure 6. Les paramètres de maille à 20°C sont $a = 0,3231$ nm et $c = 0,5149$ [Goldak et al 1996]. Le rapport c/a égal à 1,593 est inférieur à la valeur théorique de l'empilement de sphères solides égale à 1,633. Pour des températures supérieures, la phase β , cubique centrée ($a = 0,36090$ nm), est stabilisée jusqu'à la température de fusion ($T_f = 1850^\circ\text{C}$). Des propriétés importantes du zirconium sont présentées dans le Tableau 1.

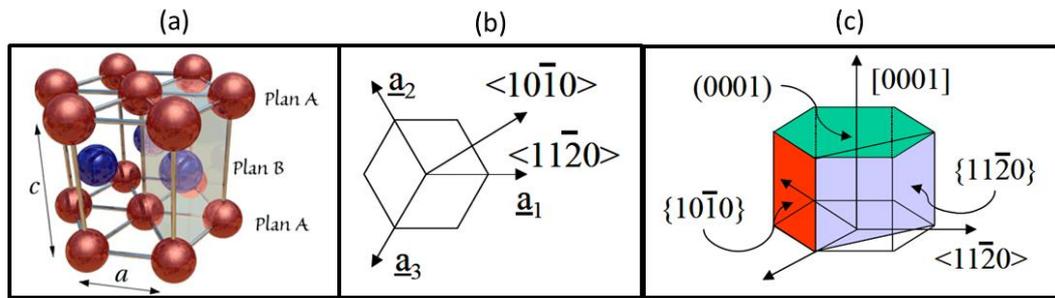


Figure 6: Structure cristalline du zirconium en phase α

(a) Structure hexagonale compacte, (b) directions dans le plan de base et (c) plans et directions

Propriétés physiques à 20°C	Masse volumique (g/cm ³)	6,5
Propriétés thermiques à 20°C	Température de fusion (°C)	1850
	Coefficient de dilatation (°C ⁻¹)	6,5 · 10 ⁻⁶
Propriétés mécaniques à 20°C	Module d'élasticité (GPa)	98
	Module de cisaillement (GPa)	36,5
	Coefficient de poisson	0,35

Tableau 1 : Propriétés générales du zirconium α [Tricot 1990]

Le Zircaloy-4

1.3.1 Eléments d'addition et d'alliage

Le zirconium n'est pas utilisé à l'état pur pour la fabrication des gaines de combustible mais plutôt sous forme d'alliage. Le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4 sont deux des principaux alliages utilisés dans les REB et les REP. Seul le Zircaloy-4 est utilisé dans les REP : il permet de réduire d'un facteur 2 par rapport au Zircaloy-2 la prise d'hydrogène lors de la corrosion du matériau. Le Tableau 2 présente la composition chimique des deux alliages de Zircaloy.

Les différents éléments d'addition permettent d'améliorer certaines propriétés telles que la tenue mécanique et la résistance à la corrosion :

- L'étain améliore la limite élastique et la résistance au fluage. En revanche, il diminue la résistance à la corrosion.
- Le fer et le chrome, présents sous formes de précipités de phase de lave $Zr(Fe,Cr)_2$, améliorent la résistance à la corrosion. Ces

précipités (environ 200 nm) sont répartis aléatoirement dans la matrice et aux joints de grains, comme le montre la Figure 7. Ils permettent également d'améliorer la tenue mécanique des gaines en limitant la croissance des grains lors du traitement de recristallisation [Grange 1998].

- L'oxygène, présent sous forme interstitielle dans la matrice de zirconium, améliore les propriétés mécaniques de l'alliage.
- Le nickel améliore la résistance à la corrosion mais favorise la prise d'hydrogène et la fragilisation du matériau.

Eléments chimiques (% massique)	Zircaloy-2	Zircaloy-4 standard	Zircaloy-4 bas étain
étain	1,2 - 1,7	1,38 - 1,52	1,25 - 1,27
fer	0,07 - 0,2	0,2 - 0,23	0,2 - 0,21
chrome	0,05 - 0,15	0,1 - 0,12	0,11
Nickel	0,03 - 0,08		
oxygène	< 0,18	< 0,18	< 0,18
Zirconium	Complément à 100%		

Tableau 2 : Composition chimique de différents alliages de zirconium

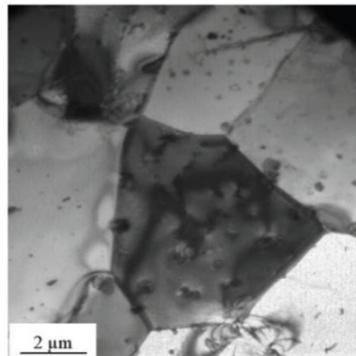


Figure 7: Précipités $Zr(Fe,Cr)_2$ inter-granulaires et intra-granulaires dans du Zircaloy-4 recristallisé [Serres 2008]

1.3.2 Etat métallurgique et texture des gaines

Les tubes de gainage du combustible sont obtenus par laminage à froid au pas de pèlerin (80% de réduction de section).

Les différents traitements thermiques subis par le matériau pour relaxer les contraintes influencent sa microstructure finale. Le Zircaloy-4 se présente sous deux états métallurgiques dans les REP :

- L'état recristallisé, obtenu pour des températures de traitement thermique supérieures à 550°C, est utilisé pour les tubes guides. Il est caractérisé par des grains équiaxes de faibles dimensions (5-10µm).
- L'état détendu, obtenu après traitement thermique de 2h à 475°C, est utilisé pour les tubes de gainage. Il est caractérisé par des grains très allongés orientés selon deux directions préférentielles. Le matériau conserve une densité de dislocation importante lui conférant une résistance mécanique élevée.

Le procédé de mise en œuvre des tubes associé à l'orientation des cristaux de la phase α -Zr induit une texture marquée de la gaine fortement anisotrope [Tenckhoff 1988]. Les axes $\langle c \rangle$ de la maille hexagonale sont orientés majoritairement dans le plan de laminage et à $\pm 30^\circ$ de la direction radiale du tube. La Figure 8 illustre les figures de pôle du Zircaloy-4 détendu.

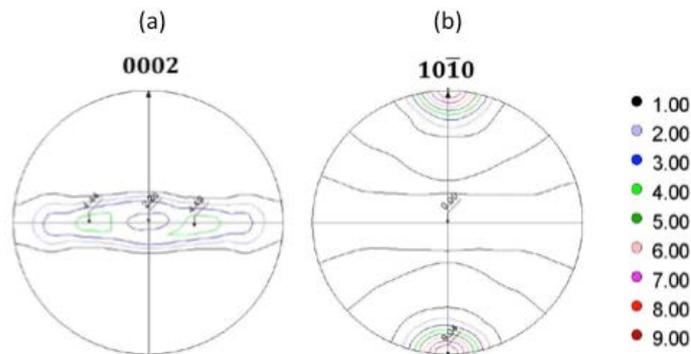


Figure 8: Texture des gaines en Zircaloy-4 détendu : Figures de pôle
(a) plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ et (b) plans de base $\{0002\}$ [Racine 2005]

1.3.3 Mode de déformation

Le Zircaloy-4 peut se déformer par glissement des dislocations ou par maclage. Le glissement des dislocations correspond à un cisaillement du réseau cristallographique selon un plan et une direction de glissement. Les principaux systèmes de glissement des dislocations sont présentés sur la Figure 9. Le Zircaloy-4 se déforme plus facilement par glissement prismatique suivant l'axe $\langle a \rangle$. Cependant, seul le glissement pyramidal peut permettre une déformation selon l'axe $\langle c \rangle$.

Le maclage correspond à une translation de plans parallèles les uns par rapport aux autres suivant une direction de maclage. Le cristal déformé devient alors symétrique au cristal non déformé par rapport au plan de macle. Il est très rarement observé puisqu'il se produit essentiellement aux basses températures ($T < 350^\circ\text{C}$) et n'est plus actif à haute température [Crépin 1995].

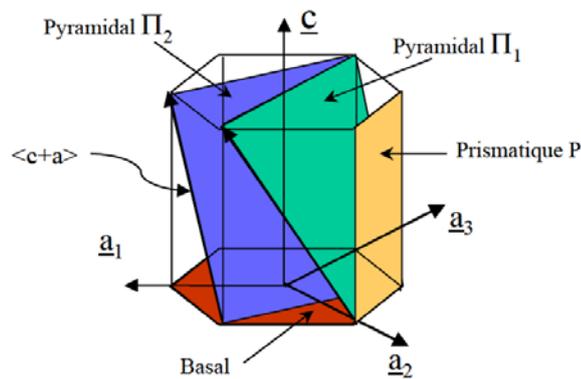


Figure 9: Principaux systèmes de glissement de la structure hexagonale compacte

2. Le système Zr-H

2.1 Limite de solubilité de l'hydrogène

2.1.1 Origine de l'hystérésis

2.1.2 Les facteurs influents

2.2 Précipitation des hydrures

2.2.1 Différentes phases d'hydrures

2.2.2 Croissance des hydrures

2.2.3 Cinétique de précipitation lors du refroidissement

2.1 Limite de solubilité de l'hydrogène

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy est négligeable à température ambiante (inférieure à 1 wppm) et elle augmente avec la température comme l'illustre la Figure 10. L'hydrogène en solution solide présente une forte affinité pour les joints de grains et son diamètre lui permet de rentrer en insertion dans les sites octaédriques et tétraédriques du zirconium α . L'hydrogène en excès précipite sous forme d'hydrures de composition ZrH_x .

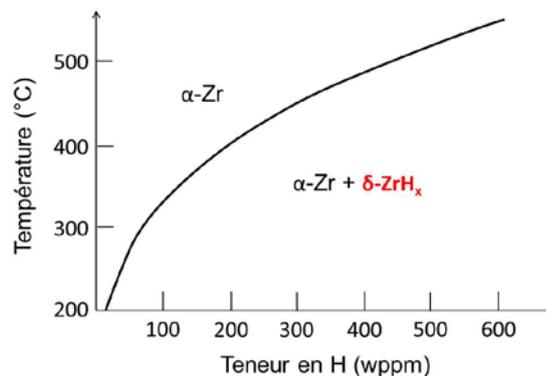


Figure 10: Limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α du Zircaloy en fonction de la température [Kearns 1968]

La limite de solubilité du Zirconium en phase α est donné par une relation de type Arrhenius (Eq 2) :

$$C_s = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{Eq 2})$$

Pour des températures comprises entre 260 et 525°C, [Kearns 1967] a déterminé les paramètres A et ΔH de la loi d'Arrhenius pour le Zircaloy-4 décrite par l'équation 3 :

$$C_s = 9,9 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{8250}{RT}\right) \quad (\text{Eq 3})$$

Cs : limite de solubilité de l'hydrogène (wppm)

A : constante

ΔH : écart entre les chaleurs molaires partielles de dissolution de l'hydrogène dans la matrice α -Zr et dans l'hydrure (Cal/mol)

T : température (K)

R : constante des gaz parfait (R= 1,987 Cal/K.mol)

Il existe de nombreuses autres estimations de la limite de solubilité de l'hydrogène, cependant la corrélation de Kearns s'est avérée pertinente dans l'analyse de nombreuses situations. On recommande donc son utilisation.

2.1.1 Origine de l'hystérésis

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy présente une hystérésis illustrée sur la Figure 11. En effet, la limite de solubilité liée à la précipitation (C_{sp}) est différente de celle liée à la dissolution (C_{sd}). Au refroidissement, les hydrures ne précipitent pas dans la phase α -Zr à la température prévue par le diagramme de phase [Slattery 1967, Erickson 1964, Jovanovic 1988, Northwood 1983]. Un phénomène de surcharge apparaît puisque la concentration en hydrogène dans cette phase est supérieure à la limite de solubilité théorique au chauffage. L'excès d'hydrogène est principalement réparti aux joints de grains et les hydrures se distribuent régulièrement dans la matrice.

En situation de chargement par voie gazeuse, cette constatation est en contradiction avec la théorie de la diffusion puisque l'hydrogène devrait diffuser dans le métal sans former d'hydrures jusqu'à ce que la limite de solubilité soit atteinte. Au-delà, une couche d'hydrure devrait se former en surface et croître avec le temps comme la couche de zircone lors de la phase d'oxydation. L'origine de cette hystérésis pourrait provenir du travail

supplémentaire à apporter pour que la matrice accomode la déformation induite par la précipitation des hydrures [Puls 2009]. En effet, la densité des hydrures étant plus faible que celle de la matrice, leur formation entraîne une déformation plastique autour de ceux-ci.

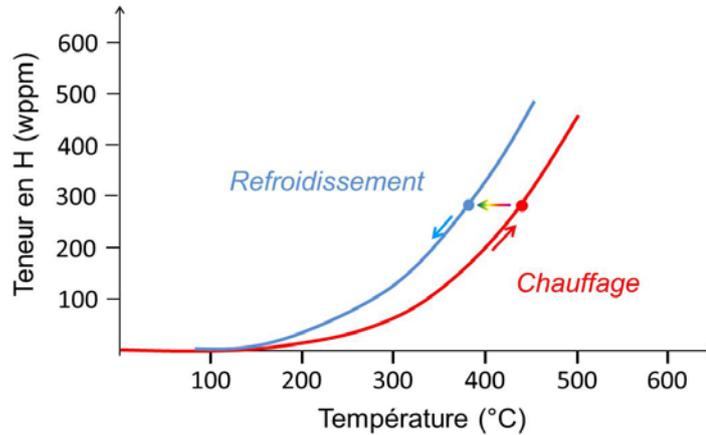


Figure 11: Diagramme de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 [Kammenzind 1996]

Les expressions donnant la limite de solubilité en précipitation et en dissolution sont données par les équations 4 et 5. Cependant, à l'équilibre, la limite de solubilité en dissolution est utilisée [Kearns 1967].

$$C_{sd} = 9,9 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{4162}{T}\right) \quad (\text{Eq 4})$$

$$C_{sp} = 6,91 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{3596}{T}\right) \quad (\text{Eq 5})$$

C_{sd} : limite de solubilité en dissolution de l'hydrogène dans le zirconium (wppm)

C_{sp} : limite de solubilité en précipitation de l'hydrogène dans le zirconium (wppm)

T : température (K)

2.1.2 Les facteurs influents

La plupart des études réalisées sur la solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium pour des températures inférieures à 350°C ont montré qu'il n'y a pas d'influence de la microstructure sur la limite de solubilité [Kearns 1967]. En revanche, certains éléments d'addition comme l'oxygène tendent à augmenter cette limite [Puls 1984].

L'effet d'un champ de contrainte mécanique externe a été étudié par différents auteurs. Les travaux de Puls montrent notamment un effet négligeable des sollicitations mécaniques sur la limite de solubilité [Puls 2009]. D'autres travaux ont montré qu'une élévation de la température tend à réduire l'hystérésis en augmentant la limite de solubilité en précipitation [Une 2003].

La limite de solubilité en précipitation serait significativement augmentée par l'irradiation [McMinn et al 2000]. Les défauts d'irradiation joueraient ainsi le rôle de trappe à hydrogène [Puls 2009]. Une moindre dépendance à la température de la solubilité en précipitation en dessous de 175°C est également indiquée dans la littérature [McMinn et al 2000]. Cependant à ce niveau de température la solubilité est très faible (moins de 20 wppm) et conduit à la présence, à température ambiante, d'une teneur en hydrogène dissout de 10 wppm environ.

Il existe de nombreuses autres corrélations pour la solubilité, les incertitudes de méthode sont généralement assez importantes. Les bonnes corrélations sont celles qui conduisent à une bonne cohérence avec l'expérience, et ce résultat est connu après un grand nombre d'analyses. On recommande donc l'utilisation des corrélations, ci-dessus.

2.2 Précipitation des hydrures

2.2.1 Différentes phases d'hydrures

Il existe principalement trois types d'hydrures qui précipitent en fonction de la vitesse de refroidissement et de la composition ZrH_x représentée sur le diagramme de phase du système Zr-H de la Figure 12 [Libowitz 1962, Northwood et al 1983, Zuzek et al 1990]. Les principales caractéristiques de ces trois types d'hydrures sont présentées dans le Tableau 3 [Bai 1991, Prat 1994].

- Hydrure δ

La phase δ est désordonnée, de structure cubique à face centrée. Cette phase est la plus fréquemment observée, sa composition est un mélange complexe de ZrH_2 et de Zr que l'on note ZrH_x (avec $1,53 \leq x \leq 1,66$). Elle apparaît lorsque la teneur en hydrogène dépasse la limite de solubilité puis pour de fortes teneurs en hydrogène dont les frontières évoluent avec la température. Cette phase résulte de la transformation martensitique de la maille hexagonale du Zr- α en maille CFC puis d'une dilatation sous l'effet de l'hydrogène.

•Hydruire ϵ

La phase ϵ , de structure tétragonale centrée et de composition ZrH_x (avec $1,7 \leq x \leq 2$), résulte d'une transformation martensitique à basse température de l'hydruire δ . Cette phase est stable et apparait seulement pour de fortes teneurs en hydrogène.

•Hydruire γ

Cette phase γ de structure tétragonale à face centrée métastable est très rarement observée. Elle n'apparaît que pour des vitesses de refroidissement rapides. Elle se forme par un processus hybride de cisaillement de la maille hexagonale de la phase α du zirconium associée à une migration des atomes d'hydrogène. Un autre type d'hydruire noté dzêta a été récemment mis en évidence dans la thèse de Zhao [Zhao 2008]. L'apparition de cette phase a seulement été étudiée par calculs ab-initio [Holiger et al 2009, Holiger 2010, Thuinet et al 2012] et aucune autre étude n'est à ce jour connue.

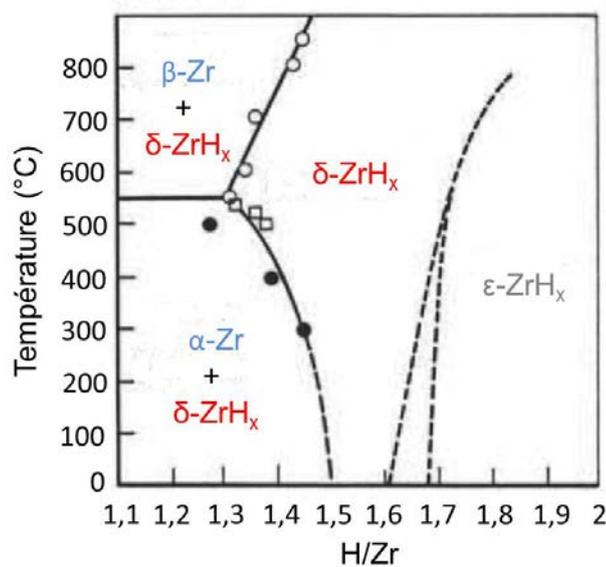


Figure 12: Diagramme de phase du système Zr-H [Douglass 1971]

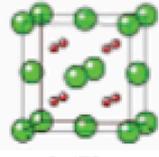
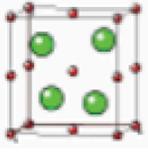
Composition	Phases stables		Phase métastable
	δ (ZrH _{1,48-1,52})	ϵ (ZrH _{1,45-1,47})	γ (ZrH)
Structure et paramètre cristallin des phases d'hydrures	Cubique à faces centrées  a=0,478nm	Tétraogonale centrée a=0,489 c=0,458  c/a<1	Tétraogonale à faces centrées a=0,459 c=0,497  c/a>1
	Condition de formation	$V_{cool} < 10^\circ\text{C}/\text{min}$	H > 60%at
Morphologie	Plaquettes	Grains divisés en bandes	Fines aiguilles
Dilatation volumique	16,3% - 17,2%	16%	12,3% - 15,7%

Tableau 3 : Principales caractéristiques des différentes phases d'hydrures [Zhao 2008]

2.2.2 Croissance des hydrures

La précipitation des hydrures dépend de plusieurs facteurs tels que la vitesse de refroidissement, la teneur en élément d'alliage et l'état métallurgique. La croissance des hydrures est quant à elle régie par un processus auto-entretenu [Perovic et al 1992]. La formation d'une fine plaquette d'hydrures déforme localement la matrice Zr entraînant une augmentation de la contrainte autour de l'hydrure. Le gradient ainsi créé permet la diffusion de l'hydrogène et la formation de nouvelles plaquettes d'hydrures lorsque la teneur dépasse localement la limite de solubilité. Il en résulte un empilement de fines plaquettes qui, avec l'augmentation de la quantité en hydrogène, peuvent coalescer pour former un hydrure plus massif. Les hydrures peuvent être observés à différentes échelles:

- Les hydrures macroscopiques sont observés au microscope optique après révélation par attaque chimique lorsque la teneur en hydrogène est suffisante.
- Les hydrures mésoscopiques sont observés en microscopie optique ou microscopie électronique à balayage (MEB).
- Les hydrures microscopiques sont observés en microscopie électronique en transmission (MET).

Les précipités d'hydrures macroscopiques résultent d'un ou plusieurs hydrures mésoscopiques constitués eux-mêmes d'un empilement de plaquettes d'hydrures microscopiques comme l'illustre la Figure 13. Les caractéristiques dimensionnelles de ces hydrures sont présentées dans le Tableau 4.

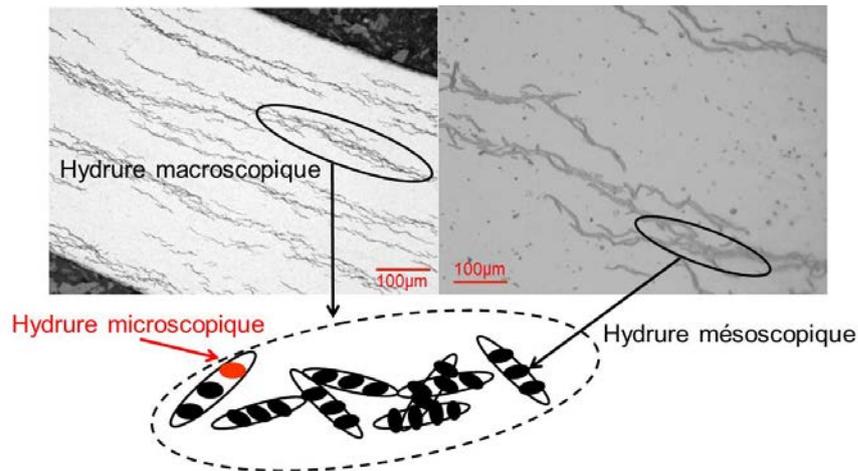


Figure 13: Micrographies optiques et représentation schématique des hydrures dans du Zircaloy-4 recristallisé

	Echelle
<i>Hydrures macroscopiques</i>	Longueur : 20-100 µm Epaisseur : 100-200 µm
<i>Hydrures microscopiques</i>	Longueur : 20-100 nm Epaisseur : 30-50 nm

Tableau 4 : Caractéristiques dimensionnelles des hydrures [Chung 2002]

Les hydrures peuvent précipiter de plusieurs façons dont les termes sont décrits ci-dessous :

- Intragranulaire : germination à l'intérieur d'un grain et croissance à l'intérieur de ce grain
- Intergranulaire: germination dans un joint de grain et croissance le long de ce joint de grain
- Transgranulaire: germination à l'intérieur d'un grain et croissance à travers plusieurs grains.

Pour le Zircaloy-4 recristallisé ou détendu, les hydrures précipitent majoritairement de façon intragranulaire pour des vitesses de refroidissement élevées. Cependant, pour des vitesses plus lentes, des hydrures intergranulaires peuvent être observés et notamment en plus grande quantité dans le matériau détendu [Zhao 2008]. D'autres études montrent une précipitation préférentiellement intergranulaire pour le Zircaloy détendu [Une 2004]. Le lieu de germination des hydrures est également lié à la contrainte locale appliquée sur les joints de grains, les macles ou à l'intérieur des grains. Les hydrures intergranulaires précipitent principalement aux joints de grains

ayant une relation d'orientation particulière entre eux. L'orientation des hydrures macroscopiques est majoritairement circonférentielle dans les tubes de gainage en Zircaloy-4 détendu. Les hydrures macroscopiques peuvent présenter une orientation radiale, en particulier si leur précipitation a lieu sous une contrainte circonférentielle de traction suffisante (50 à 100 MPa environ) [Kearns et Woods 1966].

2.2.3 Cinétique de précipitation lors du refroidissement

La cinétique de précipitation des hydrures a été déterminée par calorimétrie différentielle à balayage présentée sur la Figure 14 [Une 2003]. Pour des refroidissements d'une vitesse de 10°C/min depuis une température inférieure à 400°C, la cinétique de précipitation est donnée par l'équation 6 :

$$H \left(\frac{w_{ppm}}{s} \right) = 1,18 \cdot 10^3 \exp \left(- \frac{35716}{RT} \right) \quad (R = 8,314) \quad (\text{Eq 6})$$

L'ordre de grandeur est similaire aux mesures de [Kammenzind 1996] et [Courty 2015]. A basse température, la cinétique de précipitation semble être limitée par la diffusion de l'hydrogène [Kearns 1968, Une 2003]. En effet, Une a montré que l'énergie d'activation de la cinétique de précipitation est similaire à celle de la diffusion de l'hydrogène dans le zirconium jusqu'à 380°C. Un mécanisme différent apparaît à plus haute température et reste donc à étudier. Cette cinétique n'est plus valable lorsque la précipitation a lieu sous l'effet d'un gradient thermique maintenu constant. Ce point sera discuté ultérieurement.

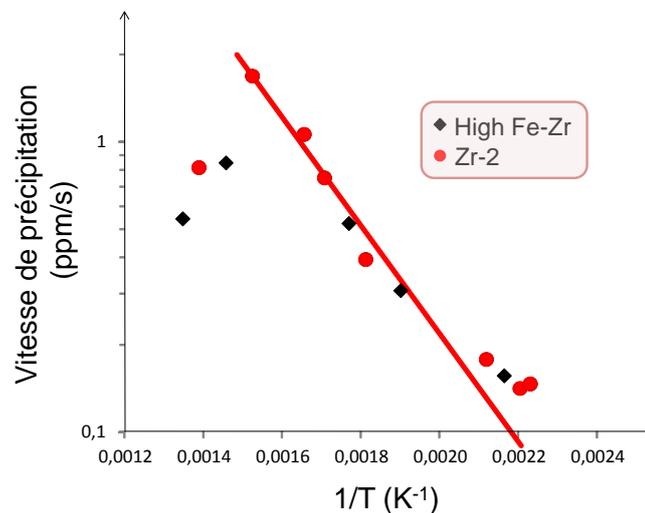


Figure 14: Vitesse moyenne de précipitation des hydrures déterminée par calorimétrie différentielle à balayage [Une 2003]

3. Adsorption et diffusion de l'hydrogène

3.1 Equation de la diffusion

3.2 Coefficient de diffusion

3.3 Thermodiffusion

3.3.1 Chaleur de transport

3.3.2 Distribution de l'hydrogène

3.3.3 Activation du surchargement en hydrogène

3.4 Echange solide/gaz dans le système Zr-H

3.1 Equation de la diffusion

L'hydrogène présent dans le milieu provient essentiellement de la réaction de corrosion des gaines par l'eau du circuit primaire. Une partie de cet hydrogène va diffuser dans le métal. Seul l'hydrogène en solution solide peut diffuser à travers le métal. L'hydrogène dissout peut également précipiter localement et modifier de ce fait les conditions de diffusion. En pratique, la teneur dissoute en hydrogène peut dépasser légèrement la solubilité à l'équilibre créant ainsi une force motrice pour la précipitation des hydrures. On parle également de phénomène de supersaturation.

Les équations de diffusion doivent distinguer la part dissoute (C_d) de l'hydrogène de la part précipitée (C_p) sous forme d'hydrures δ .

$$C_T = C_p + C_d \quad (\text{Eq 7})$$

Lorsque la teneur dissoute dépasse la solubilité à l'équilibre, la force motrice de précipitation des hydrures est donnée par l'équation 8.

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \alpha^2 (C_d - C_{sp}) \quad (\text{Eq 8})$$

A l'inverse, lorsque le matériau s'échauffe, une dissolution instantanée (très rapide) est constatée. Si la teneur en hydrogène est suffisante, la teneur dissoute est inférieure ou égale à la solubilité selon la concentration locale en hydrogène (Eq 9).

$$C_d = \text{Max}(C_{sp}; C_T) \quad (\text{Eq 9})$$

L'équation de diffusion est donc liée au flux d'hydrogène, noté J , selon l'équation 10.

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (\text{Eq 10})$$

La diffusion de l'hydrogène en solution dans la phase α du zirconium est régie par la présence d'un gradient dans le milieu dont le moteur peut être la température, la concentration ou la contrainte. Ce mécanisme est décrit par les équations 11 et 12 [Arsène 1997, Zhang 1993].

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} - \alpha^2 (C_d - C_{sp}) \quad (\text{Eq 11})$$

$$\vec{J} = -D \left(\vec{\nabla} C_d + \frac{Q^* C_d}{RT^2} \vec{\nabla} T - \frac{V^* C_d}{3RT} \vec{\nabla} \sigma_H \right) \quad (\text{Eq 12})$$

\vec{J} : vecteur flux d'hydrogène dans l'échantillon (mm/s)

D : coefficient de diffusion de l'hydrogène en phase α (mm²/s)

C_t : concentration totale en hydrogène dans la phase α (wppm)

C_d : concentration en hydrogène en solution dans la phase α (wppm)

C_p : concentration en hydrogène précipité dans la phase α (wppm)

Q^* : chaleur de transport (cal/mol)

V^* : volume de transport (m³/mol)

α : force motrice de précipitation de l'hydrogène sursaturé (s^{-1/2})

T : température (K)

R : constante des gaz parfait

σ_H : contrainte hydrostatique (MPa)

L'équation 12 montre que l'hydrogène diffuse vers les zones froides, vers les zones où la contrainte est la plus élevée et vers les zones où la concentration en hydrogène est la plus faible.

Les niveaux de contraintes hydrostatiques requis pour influencer la diffusion n'apparaissent que dans les pièces fissurées. Ce terme ne sera plus pris en compte dans la suite de l'étude.

3.2 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D est contrôlé par un mécanisme de diffusion unique décrit par une loi de type Arrhenius donnée par l'équation 13 [Kearns 1971]:

$$D = 7,9 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{10730}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (R = 1,987 \text{ Cal/K.mol}) \quad (\text{Eq 13})$$

De nombreuses données sont disponibles sur les paramètres de diffusion de l'hydrogène. La Figure 15 illustre notamment les données les plus couramment citées dans la littérature.

A basse température, les travaux de Kammenzind et de Sawatzky sont en accord avec les résultats de Kearns. A plus haute température, les travaux de Grosse confirment cette tendance. L'hydrogène diffuse de manière rapide dans le zirconium. Cependant, les résultats d'Albrecht mettent en évidence un ralentissement de la diffusion en dessous de 1000°C. Le rapport NAA-SR-9297 mentionne que les essais de diffusion d'Albrecht pourraient avoir subi des artefacts dus à une oxydation pendant l'hydruration.

L'anisotropie de diffusion de l'hydrogène dans la phase α du zirconium n'a pas été clairement identifiée expérimentalement. Cependant, certains auteurs ont mis en évidence un coefficient de diffusion plus élevé dans la direction $\langle c \rangle$ que celui dans le plan de base [Kearns 1971, Zhang et al 1995].

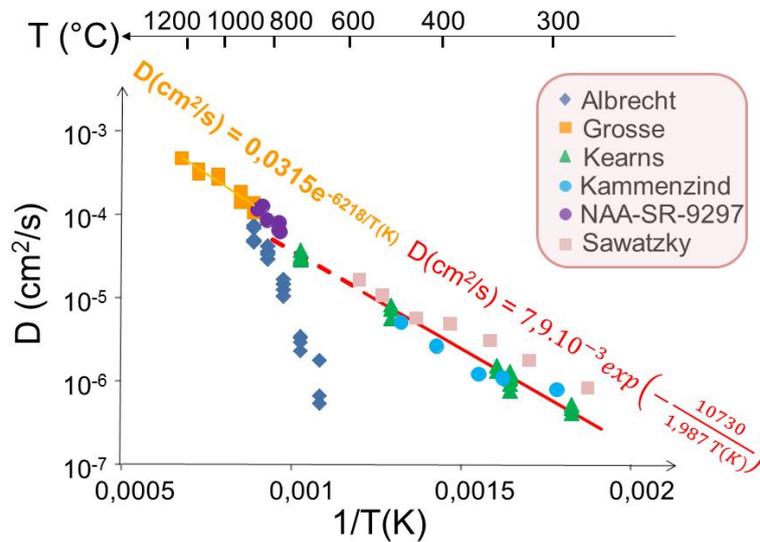


Figure 15: Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Zircaloy [Kammenzind 1996, Kearns 1971, Grosse 2012, Albrecht 1960, Sawatzky 1960, NAA-SR-9297]

3.3 Thermodiffusion

On parle de thermodiffusion lorsqu'on constate une diffusion sous gradient thermique. Dans le Zircaloy, la thermodiffusion favorise la migration de l'hydrogène des zones chaudes vers les zones froides.

3.3.1 Chaleur de transport

La chaleur de transport caractérisée par le terme Q^* relie le flux de transport de matière au flux de chaleur. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement par différents auteurs sur un matériau préalablement hydruré et homogénéisé en mesurant la distribution en hydrogène à l'équilibre en

présence d'un gradient thermique. Certaines données sont reportées dans le Tableau 5.

L'effet de la température est difficile à estimer en présence d'un gradient thermique. Cependant, Kammenzind a montré une baisse de la chaleur de transport avec la température alors que Hashizume a montré l'effet inverse. En revanche, aucun effet de la teneur en hydrogène et de la nature isotopique de l'hydrogène n'ont été constatés. Une valeur moyenne du coefficient Q^* peut alors être déterminée pour les alliages de zirconium.

Matériau	Température (°C)	Q^* (kJ/mol)	[H] (wppm)	Référence
Zr- α	300-500	$24,7 \pm 0,6$	60	Sawatzky 1963
	350-400	$29,5 \pm 0,7$	<55	Sugisaki 1988
	200-480	22,2	10	Morozumi et al 1969
	350-560	$11 + 0,026 \cdot T(K)$	55	Hashizume et al 1993
Zr-2	295-450	14,2	300	Markowitz 1961
	300-500	$22,6 \pm 4,2$	60	Sawatzky 1960
Zr-4	260-500	$26,9 \pm 5,4$	100-400	Kammenzind 1996
	300-340	28,1	60	Hong et al 1998

Tableau 5 : Coefficient de chaleur de transport Q^* de l'hydrogène dans le zirconium

On retiendra une valeur constante de 6 kcal/mol soit 25,1 kJ/mol qui représente bien en moyenne les résultats disponibles.

3.3.2 Distribution de l'hydrogène

En considérant que l'équilibre est atteint lorsque le flux d'hydrogène J devient nul en tout point, l'équation de la diffusion peut s'écrire en ne considérant que le terme de Fick et celui de la thermodiffusion (Eq 14).

$$\frac{\partial C_d}{\partial x} = -\frac{C_d Q^*}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{Eq 14})$$

La précipitation des hydrures dans le Zircaloy modifie le processus de diffusion dans l'échantillon. En effet, lorsque la limite de solubilité est atteinte, l'apparition d'une deuxième phase va limiter la variation de la teneur en hydrogène. Dans la zone biphasée, la teneur locale en hydrogène de la phase α est égale à la limite de solubilité pour toutes températures.

Si la teneur en hydrogène n'excède pas la limite de solubilité en précipitation, la distribution de l'hydrogène en solution solide dépend seulement du gradient de température appliqué. La concentration en hydrogène est libre de s'ajuster en fonction du flux. Les solutions de l'équation 14 sont données par les équations 15 ou 16. Les paramètres C_0 et Q^* sont des constantes spécifiques du matériau.

$$C_d = C_0 \exp \frac{Q^*}{RT} \quad (\text{Eq 15})$$

$$\ln(C_d) = \frac{Q^*}{R} \frac{1}{T} + \ln C_0 \quad (\text{Eq 16})$$

Cette solution analytique permet de retrouver qualitativement la distribution de l'hydrogène dans les gaines des REP qui présentent un gradient de température de quelques dizaines de degrés entre l'intérieur de la gaine et sa surface externe.

3.3.3 Activation du surchargement en hydrogène

Aaron a recensé de nombreuses solutions analytiques associées au problème de diffusion d'espèces au voisinage d'un précipité en phase de croissance ou de dissolution [Aaron et al 1970]. La croissance de précipités sphériques conduit à des conclusions différentes qui ne seront pas détaillées dans ce paragraphe. Il est très difficile de justifier la modélisation physique de ce phénomène à l'échelle d'un milieu homogène équivalent. En effet, le mécanisme complet de croissance d'un réseau d'hydrures n'est pas bien connu à ce jour, seul un modèle phénoménologique a été proposé [Marino 1971].

L'étude de la croissance des précipités plans donne lieu à une solution analytique expliquant la phénoménologie du surchargement dans une gaine présentant un réseau d'hydrures régulièrement espacés (Figure 16).

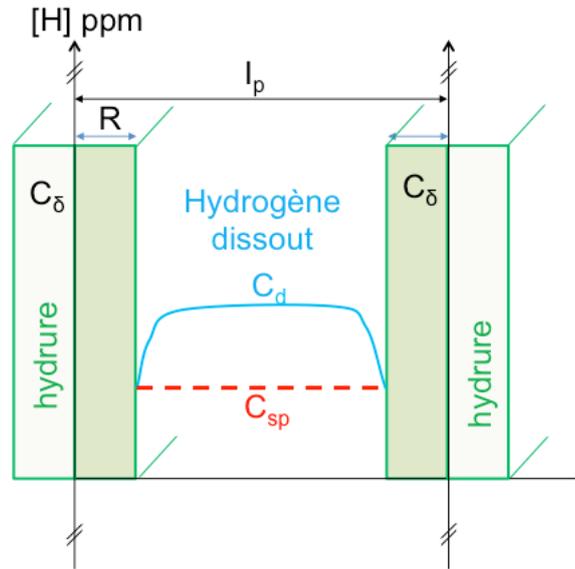


Figure 16: illustration du phénomène de surchargement pour un précipité plan en cours de précipitation dans un alliage de zirconium

En situation de surchargement, la teneur dissoute (environ C_d si $2R$ est petit) dépasse légèrement la limite de solubilité en précipitation (C_{sp}). La concentration totale en hydrogène ne suit donc plus l'équation de la diffusion dans le domaine biphasé hydrure/ α Zr. En considérant la conservation de la matière dans le domaine biphasé, l'équation 17 introduit R_p le terme relatif à la vitesse de précipitation des hydrures.

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{\partial C_d}{\partial t} + R_p \quad (\text{Eq 17})$$

La vitesse de croissance des hydrures dépend du mécanisme de croissance des précipités, il est donc difficile d'exprimer le terme R_p .

Si la croissance est contrôlée par la diffusion, le flux d'hydrogène s'exprime par l'équation 18. En effet, un gradient de concentration s'établit dans la phase α du zirconium.

$$J = -D \left(\frac{\partial C_d}{\partial x} \right)_i \quad (\text{Eq 18})$$

La présence d'un équilibre local suppose que la concentration en hydrogène à une distance d de l'interface atteint sa valeur asymptotique C_d (Eq 19). L'expression de R_p peut alors s'écrire selon l'équation 20.

$$\left(\frac{\partial C_d}{\partial x} \right)_i = \frac{C_d - C_{sp}}{d} \quad (\text{Eq 19})$$

$$R_p = \frac{D}{d} (C_d - C_{sp}) = \alpha^2 (C_d - C_{sp}) \quad (\text{Eq 20})$$

Après approximation, l'expression de la diffusion peut s'écrire selon l'équation 21.

$$\left(\frac{\partial C_d}{\partial t}\right) = -\alpha^2 \langle C_d - C_{sp} \rangle \quad (\text{Eq 21})$$

Cette équation fait apparaître un terme α représentatif de la supersaturation dont l'évolution en fonction de la température est présentée sur la Figure 17. Pour des températures inférieures à 260°C le terme α vaut $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1/2}$ [Zhang 1993]. A plus haute température, nous nous appuyerons sur les résultats expérimentaux proposés par Kammenzind [Kammenzind 1996] :

$$\alpha = 306,6 \cdot e^{-\frac{5880}{\text{Max}[T(K);533]}}$$

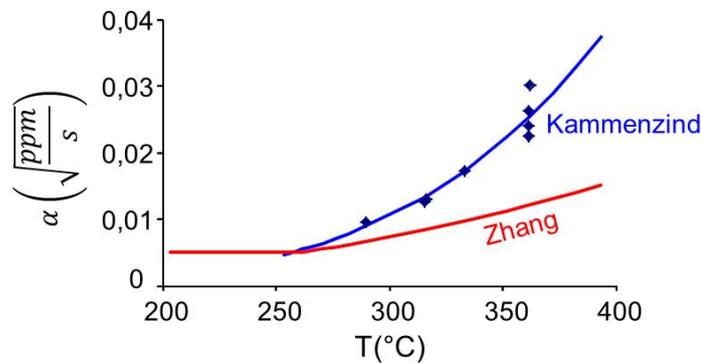


Figure 17: Evolution du terme représentatif de la supersaturation en fonction de la température [Kammenzind 1996, Zhang 1993]

3.4 Echange solide/gaz dans le système Zr-H

Le processus d'hydruration du zirconium se décompose en plusieurs étapes :

- Adsorption des molécules ou des atomes de gaz sur la surface d'entrée
- Dissociation des molécules
- Dissolution des atomes adsorbés
- Diffusion des atomes de gaz dans le réseau

Dans la littérature [Zhang 1993], il a été établi que la concentration en hydrogène à la surface du zirconium suit une loi de type Sievert décrite par l'équation 22 loin de la saturation (Figure 18).

$$C_d = kP^{1/2} \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \quad (\text{Eq 22})$$

C_d : concentration en hydrogène en solution dans la phase α (wppm)

P : pression du gaz

T : température absolue de la réaction (K)

R : constante des gaz parfait (J/K.mol)

Q: chaleur d'activation fixée dans un domaine monophasé

Cette loi n'a été identifiée que pour des températures supérieures à 550°C. Les échanges solides-gaz à plus basse température sont étudiés plus particulièrement dans le prochain chapitre.

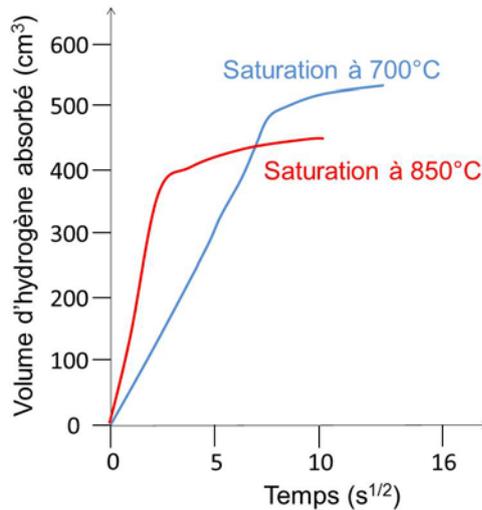


Figure 18: Volume d'hydrogène absorbé par un cylindre de zirconium [Zhang 1993]

4. Oxydation haute température des alliages de zirconium

4.1 Cinétique d'oxydation

4.2 Etat métallurgique et microstructural des gaines

4.3 Transformation de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$

4.3.1 Influence de la teneur en oxygène

4.3.2 Influence de la teneur en hydrogène

4.3.3 Effet de la vitesse de chauffage/refroidissement

4.4 Transport de O et H

4.4.1 Mécanisme de diffusion de l'oxygène

4.4.2 Mécanisme de diffusion de l'hydrogène

4.1 Cinétique d'oxydation

Pour des temps typiques de l'APRP, les matériaux de gainage présentent une cinétique d'oxydation parabolique, interprétée comme la croissance

d'une couche d'oxyde régie par un processus de diffusion de l'oxygène. Les cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4 et d'un alliage de zirconium innovant développé par AREVA nommé M5TM sont relativement comparables comme le montre la Figure 19 [Mardon 2004]. A 1200°C, la cinétique d'oxydation du M5TM est plus lente que celle du Zircaloy-4. Le phénomène de « breakaway » ou de transition cinétique apparaît pour des temps d'oxydation équivalents. La cinétique d'oxydation et l'absorption d'hydrogène sont alors fortement augmentées. En effet, la perte d'intégrité de la couche d'oxyde permet la pénétration de la vapeur d'eau facilitant l'absorption de l'hydrogène dans le métal.

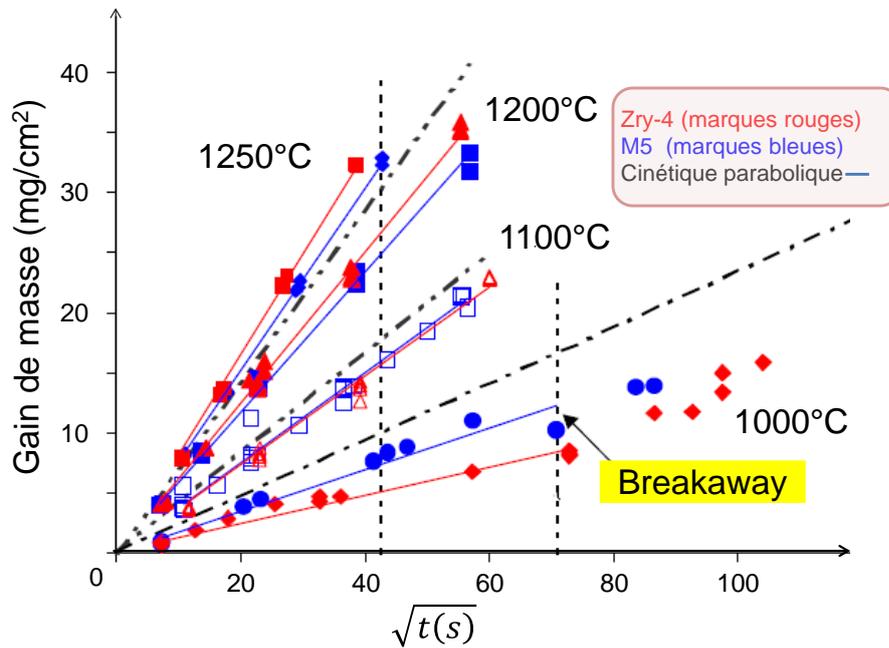


Figure 19: Cinétique d'oxydation transitoire des alliages de zirconium vierges

La notion d'ECR (Equivalent Cladding Reacted) est indissociable du transitoire APRP. Il correspond au taux d'oxydation équivalent, défini comme la fraction de zirconium consommé par rapport à l'épaisseur du tube de gaine avant oxydation si tout l'oxygène ayant diffusé au cours de la réaction avait été converti en zircone stœchiométrique. La corrélation de Cathcart-Pawel (CP) est généralement utilisée pour l'évaluation de l'ECR à 1200°C et considérée comme best-estimate [Cathcart 1977]. L'ECR de Baker-Just (BJ) est lui considéré comme une estimation conservatrice à 1200°C [Baker 1962].

L'ECR se déduit du gain de masse par unité de surface $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_{CP}$, de la surface exposée à la vapeur de l'échantillon (S) et de la masse initiale de cet échantillon ($m_{initial}$).

$$ECR_{BJ/CP}(\%) = 100 \cdot \frac{\left(\frac{\Delta m}{s}\right)_{BJ/CP} \cdot s}{\frac{M_O}{2M_{Zr}} m_{initial}} \quad (\text{Eq 22})$$

Avec : $M_O=16$ g/mol et $M_{Zr}=91,22$ g/mol

Pour les deux corrélations, le gain de masse est donné par une cinétique parabolique contrôlée par une loi d'Arrhenius:

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)_{CP} (mg/cm^2) = 602 \sqrt{t(s)} \cdot e^{-\frac{10050,5}{T(K)}} \quad (\text{Eq 23})$$

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)_{BJ} (mg/cm^2) = 2029 \sqrt{t(s)} \cdot e^{-\frac{11450}{T(K)}} \quad (\text{Eq 24})$$

T(K) : température d'oxydation en Kelvins,

t(s) : temps de maintien à T(K) en atmosphère vapeur.

4.2 Etat métallurgique et microstructural des gaines

En fonctionnement normal, la gaine est exposée à une eau pressurisée à 155 bars et portée à environ 300°C. A cette température, le Zircaloy-4 est cristallisé dans la phase α . Lors d'un APRP, la phase de décompression conduit à des températures de gaine qui peuvent dépasser 1100°C pour des vitesses de chauffage de l'ordre de 1 à 30°C/s, ce qui modifie l'état métallurgique et microstructural des gaines (Figure 20) [Miquet et al 1982].

Pour des températures supérieures à 750-850°C, la partie métallique interne des gaines subit un changement de phase α/β . Une phase de structure cubique centrée β -Zr stable jusqu'à la température de fusion (1850°C pour du Zr pur) est ainsi formée sur une certaine épaisseur. Lors de la trempe, les vitesses de refroidissement sont comprises entre 3 et 100°C/s, ce qui impacte les propriétés métallurgiques et microstructurales des crayons. Les températures de gaine passent d'environ 1000-1200°C à 135°C lors de la trempe : la phase β -Zr se retransforme alors en phase α -Zr dite α' -Zr de type martensitique. Cependant, la rapidité de la cinétique de la phase de remouillage des crayons ne confère pas à cette phase les caractéristiques de la phase α prévue par le diagramme d'équilibre pseudo-binaire Zr-O. A ce titre, elle est dénommée phase « ex- β ». Pour des vitesses plus faibles, une transformation allotropique accompagnée d'une diffusion des éléments permet d'obtenir une structure de type bainitique [Chauvy 2004]. Finalement, après oxydation haute température en phase vapeur puis trempe, le

gainage d'un crayon combustible peut être assimilé à un matériau stratifié constitué principalement trois couche lorsque seule la face externe s'oxyde et de cinq couches (de l'extérieur vers l'intérieur de la gaine) lorsque la gaine s'oxyde simultanément de l'intérieur et de l'extérieur : l'oxyde externe ZrO_2 , la phase α -Zr(O), la phase « ex- β » à cœur, la phase α -Zr(O), l'oxyde interne ZrO_2 (Figure 21). Il arrive parfois qu'une structure de type Widmanstätten soit observée après une trempe.

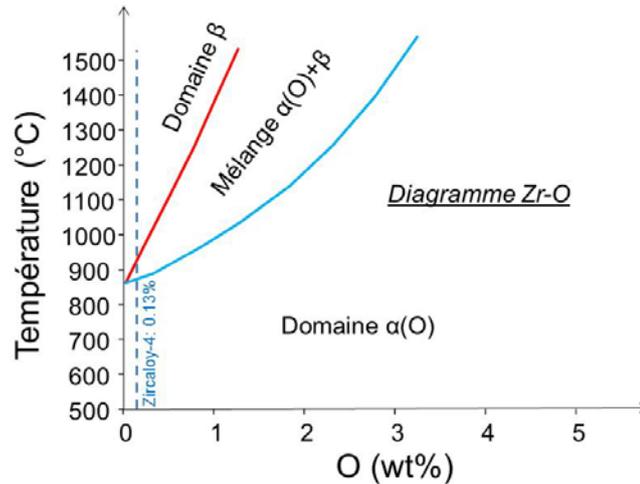


Figure 20: Transformations allotropiques du Zircaloy-4 à faible teneur en oxygène

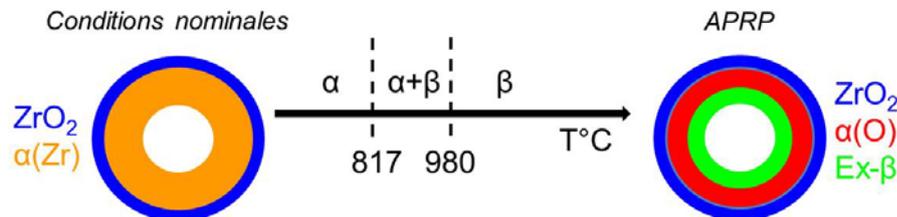


Figure 21: Transformation de phase et microstructure de la gaine en conditions anisothermes

4.3 Transformation de phase α/β

La composition chimique du gainage influence la transformation de phase α/β : certains éléments d'addition comme le niobium et le fer stabilisent la phase β (éléments β -gènes) alors que l'oxygène et l'étain stabilisent la phase α (éléments α -gènes). Pour des vitesses de montée en température de l'ordre de $100^\circ C/s$, la transformation de phase α/β du Zircaloy-4 est gouvernée essentiellement par la diffusion des éléments d'addition [Fréchet 2001]. Lors de cette transformation de phase, les éléments d'addition ainsi que l'hydrogène se redistribuent entre les deux phases : les éléments α -

gènes diffusent de la phase β vers la phase α et inversement pour les éléments β -gènes.

4.3.1 Effet de la teneur en oxygène

Le diagramme de phase faisant actuellement référence a été obtenu en étudiant de nombreux échantillons de Zircaloy-4 avec différentes teneurs en oxygène [Chung et Kassner 1979]. Ces échantillons ont été homogénéisés à différentes températures avant d'être trempés pour figer la microstructure. Les proportions des différentes phases ont été quantifiées par des examens métallographiques. Le diagramme de phase obtenu est présenté par la Figure 22. D'après ce diagramme pseudo-binaire, l'augmentation locale de la teneur en oxygène dans le métal influence son état cristallographique à 1000-1200°C. C'est la diffusion de l'oxygène dans le métal qui entraîne la transformation allotropique progressive de la phase α en une phase stabilisée par l'oxygène notée $\alpha(0)$. L'oxygène est un élément α -gène : plus la teneur en oxygène est importante, plus le domaine d'existence en température de la phase $\alpha(0)$ est grand et la solubilité de l'oxygène dans la phase $\alpha(0)$ est très élevée. A haute température, la teneur en oxygène (limitée par une solubilité de l'oxygène dans la phase β) est nettement plus faible (inférieure à 1% en masse) que la teneur en oxygène dans les conditions où ces phases coexistent.

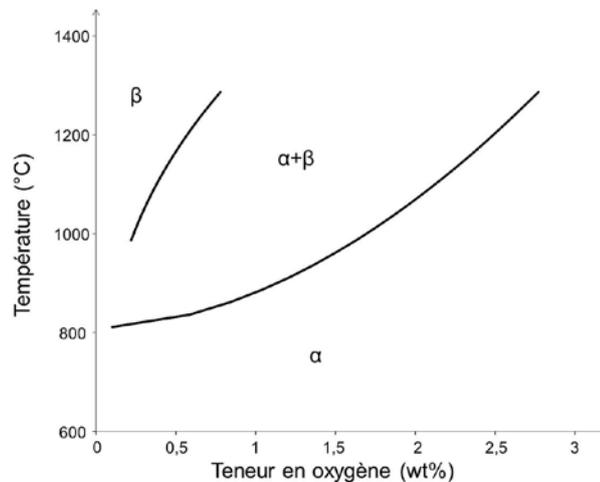


Figure 22: Diagramme de phase Zry-4 - O [Chung et Kassner 1979]

4.3.2 Effet de la teneur en hydrogène

La Figure 23 est un diagramme de synthèse issu de la littérature illustrant l'effet de l'hydrogène sur les branches du diagramme de phases Zy-4 - O [Erickson 1964, Woo 1979, Chung et Kassner 1979, Brachet 2001, Guilbert

2016]. La comparaison de ces études est difficile car les différentes méthodes utilisées entraînent une dispersion importante des résultats. En effet, la température de transition a été déterminée soit par métallographie, calorimétrie ou dilatométrie. De plus, les teneurs en oxygène et en hydrogène ne sont pas toujours mesurées localement. L'effet de l'hydrogène sur la métallurgie de la gaine est significatif pour des teneurs en hydrogène supérieures à 150 ppm. L'hydrogène abaisse les températures de changements de phase α/β comme l'illustre la Figure 24.

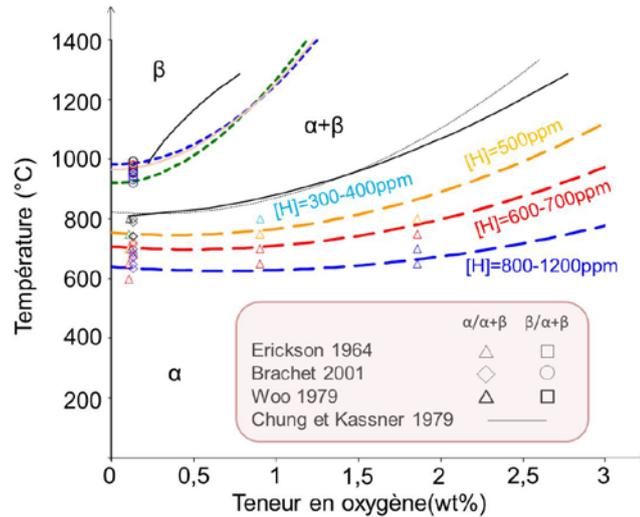


Figure 23: Diagramme de phase Zry4-O synthèse [Guilbert 2016]

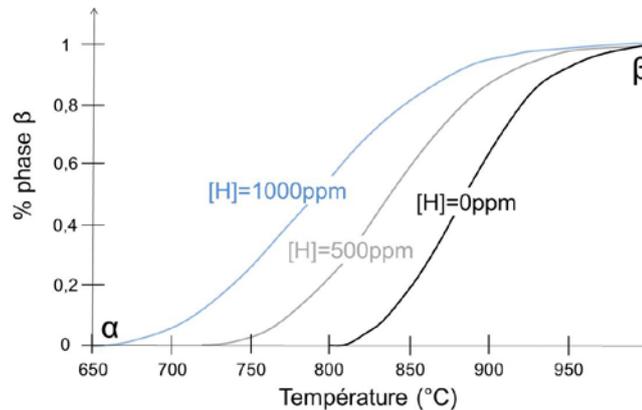


Figure 24: Influence de l'hydrogène sur la température de transformation de phase α/β [Brachet 2001]

4.3.3 Effet de la vitesse de chauffage/refroidissement

Pour les alliages de zirconium et en particulier le Zircaloy-4, plus la vitesse de chauffage est importante, plus le domaine de températures de changement de phase α/β est déplacé vers les hautes températures (Figure 25).

L'influence de la vitesse de refroidissement sur la transformation de phases α/β du Zircaloy-4 a déjà été étudiée par différents auteurs. Holt a conclu que la microstructure est de type Widmanstätten lorsque la vitesse de refroidissement est élevée [Holt 1970]. Lorsque la vitesse de refroidissement dépasse 2000 K/s, la microstructure est de type martensitique [Massih et al 2003]. D'autres auteurs ont également montré que la microstructure est d'autant plus grossière que la vitesse de refroidissement diminue comme l'illustre la Figure 26 [Woo 1979, Sawatsky 1979]. L'effet semble être limité par la teneur en oxygène.

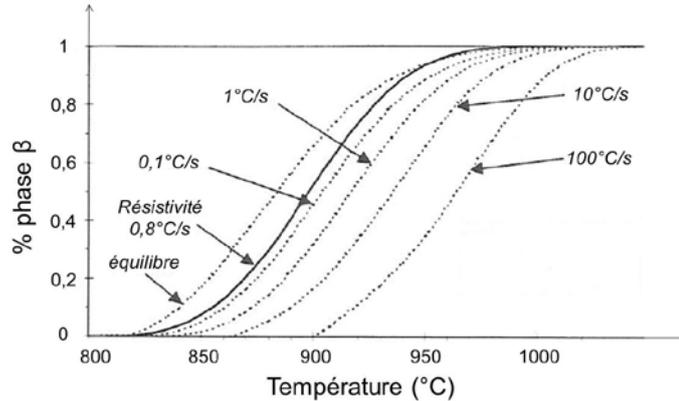


Figure 25: Fraction de phase β en fonction de la température du Zy-4 pour des vitesses de chauffage comprises entre 0,1 et 100°C/s [Fréchet 2001]

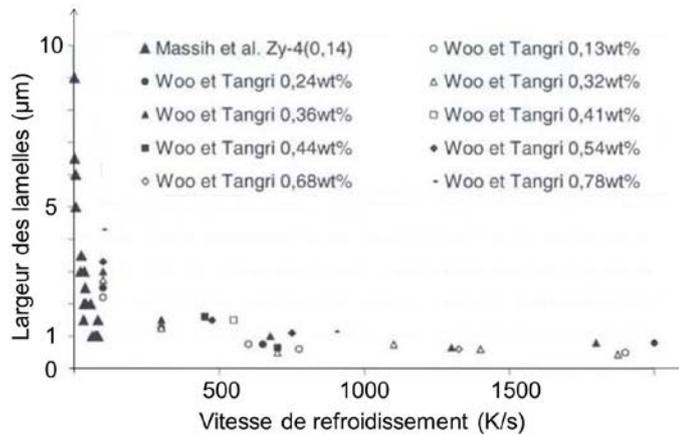


Figure 26: Mesures de la taille moyenne des lamelles α après refroidissement des échantillons à différentes vitesses

4.4 Transport de O et H

Lors d'un APRP, la gaine en alliage de zirconium subit un changement de phase α/β . Compte tenu des températures et de la vapeur d'eau en présence, ce phénomène est associé à différents mécanismes de diffusion en oxygène et hydrogène.

4.4.1 Mécanisme de diffusion de l'oxygène

La diffusion de l'oxygène se décompose en deux mécanismes :

- Diffusion de type anionique

L'oxygène provenant de la vapeur d'eau est transporté jusqu'à l'interface métal/oxyde par diffusion depuis la surface externe ou directement par l'environnement gazeux si l'oxyde présent est dans un état dégradé. L'oxygène réagit avec le métal pour faire croître la couche d'oxyde. L'oxygène est transporté vers l'interface avec le métal, en faible quantité par un mécanisme de transport lacunaire [Favergeon 2001]. La Figure 27 présente un schéma de principe des espèces mobiles oxydantes dans le cas de l'oxydation d'un alliage à base de zirconium en présence de vapeur d'eau.

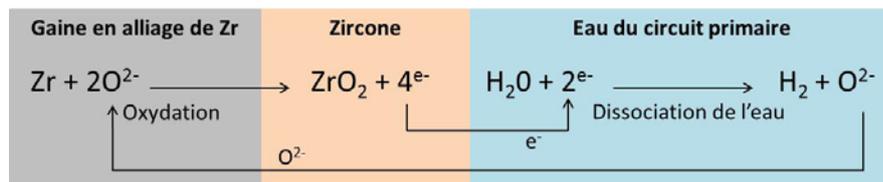


Figure 27: Schéma de principe de l'oxydation sous vapeur d'eau des alliages de zirconium

- Diffusion dans le métal sous-jacent

L'oxygène provenant de la couche de pré-oxyde formée en service diffuse dans la partie métallique externe de la gaine en phase α -Zr qui se stabilise en phase α -Zr(O). Cette phase, qui se forme au détriment de la phase β est présentée sur la Figure 28.

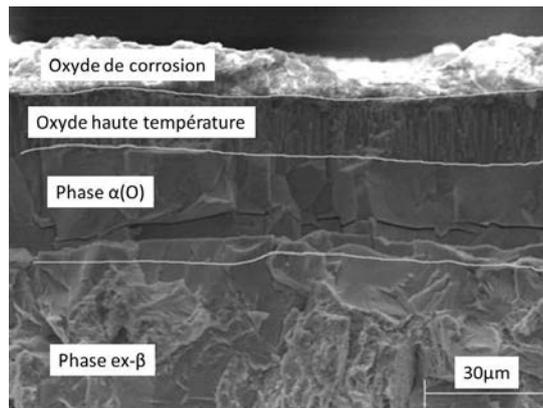


Figure 28: Cliché MEB de la microstructure typique d'une gaine oxydée à haute température

4.4.2 Mécanisme de diffusion de l'hydrogène

L'hydrogène est présent dans la gaine sous forme d'hydrure en conditions nominale. Lors d'un APRP, l'hydrogène se dissout avec l'augmentation de la température. En situation de coexistence de phase $\alpha(O)$ et β , l'hydrogène se ségrège puis diffuse vers la phase β qui par conséquent s'enrichit au détriment de la phase $\alpha(O)$ comme l'illustre la Figure 29 [Brachet 2008, Brachet 2011, Rapsaet 2008, Torres 2016].

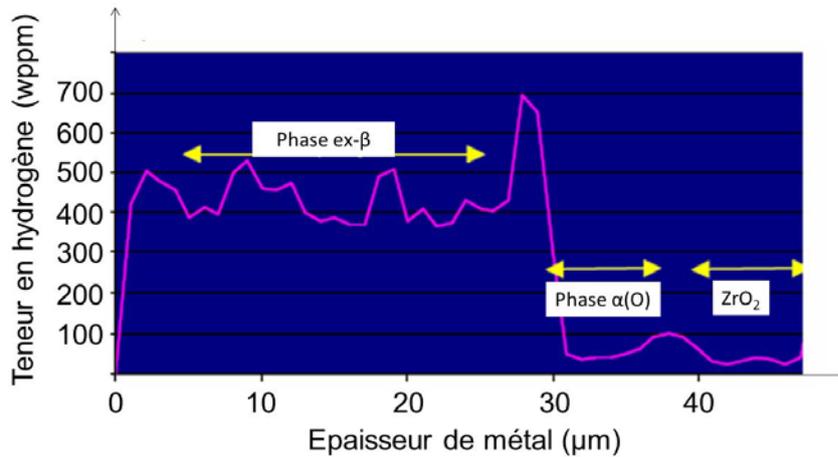


Figure 29: Analyses ERDA de la distribution de l'hydrogène dans l'épaisseur d'un tube pré-hydruré à 600ppm et oxydé pendant 615s à 1200°C [Brachet 2008]

Un effet de stabilisation de la phase ex- β par l'hydrogène est suggéré dans certaines publications, [Toffolon 2011, Brachet 2011, Mazères 2013]. Selon ces auteurs, l'hydrogène tendrait à augmenter la solubilité de l'oxygène dans cette phase. Néanmoins, ces résultats ne sont pas confirmés par les travaux de Guilbert [Guilbert 2016] qui montrent un effet modéré de la teneur en hydrogène sur le transus $\alpha+\beta/\beta$.

Les modifications microstructurales et métallurgiques sont susceptibles d'influencer les propriétés mécaniques de la gaine et sa tenue à la trempe. Les résultats de Toffolon 2011, Brachet 2011 et Mazères 2013 étant basés sur des calculs thermodynamiques, il est nécessaire de nuancer les conclusions associées. Les travaux de cette thèse apporteront une réponse plus claire sur le rôle de l'hydrogène.

À ce jour, les phénomènes physiques contrôlant la mobilité simultanée de l'oxygène et de l'hydrogène sont encore mal connus. De plus, l'effet combiné de ces deux éléments n'est que très peu évoqué dans la littérature. Ce-

ci justifie l'attention toute particulière que nous avons porté à ces aspects tout au long de notre travail.

5. Fragilisation des gaines par O et H

5.1 Comportement mécanique des gaines en fonctionnement normal

5.2 Comportement mécanique des gaines oxydées à haute température puis trempées

5.2.1 Propriétés des différentes phases du métal

5.2.1.1 *La zirconne*

5.2.1.1 *La couche $\alpha(O)$*

5.2.1.1 *La couche $\alpha\text{-}\beta$*

5.2.2 Influence du refroidissement

5.1 Comportement mécanique des gaines en fonctionnement normal

En fonctionnement normal, la gaine subit une pression externe d'environ 155 bars due à l'eau du circuit primaire et une pression interne inférieure à 100 bars à chaud résultant de la pressurisation initiale des crayons et des gaz de fission relâchés au cours de l'irradiation. Du point de vue mécanique, lors d'un transitoire APRP, la pression interne des gaines est plus importante que la pression externe exercée par le réfrigérant primaire en raison de la chute de pression externe exercée par celui-ci. Les gaines sont alors soumises à des contraintes circonférentielles de traction. Ainsi, sous l'action conjuguée du différentiel de pression positif et de l'échauffement, les gaines se déforment de manière viscoplastique. La déformation circonférentielle des crayons augmente alors rapidement au cours du temps. Ce phénomène est appelé ballonnement/gonflement des gaines.

5.2 Comportement mécanique des gaines oxydés à haute température

La gaine, fragilisée par l'oxydation haute température, est soumise à des contraintes thermiques lors de la trempe et des efforts axiaux induits par le refroidissement et les blocages avec les grilles qui peuvent conduire à sa rupture. La caractérisation de sa tenue mécanique, qui dépend de la microstructure du gainage et de la redistribution de l'oxygène est donc indispensable. Lors de l'oxydation haute température sous vapeur d'eau, une modification de la microstructure due à la transformation de phase α/β a été observée dans le matériau. Un partitionnement des éléments a également été mis en évidence dans l'épaisseur de la gaine. Cette ségrégation est asso-

ciée à la diffusion de l'oxygène et à la transformation progressive de la phase β en une phase $\alpha(O)$ stabilisée par l'oxygène. Ce phénomène impacte directement la tenue mécanique des gaines [Brachet 2008]. En effet, la distribution complexe de l'oxygène et de l'hydrogène dans la phase ex- β influence le comportement post-trempe de la gaine [Chung 1976, Sawatsky 1979, Brachet 2001, Brachet 2008, Waeckel 2005, Billone 2008]. Il est donc essentiel de comprendre les mécanismes qui gouvernent la mobilité de ces deux éléments.

5.2.1 Propriétés des différentes phases du métal

5.2.1.1 La zirconne

Peu de données sur les propriétés mécaniques de la zirconne après l'oxydation à haute température du Zy-4 sont disponibles dans la littérature. Pour la zirconne pure, la phase tétragonale est stable entre 1205 et 2377°C. À 1205°C, elle devient instable et, suite à une transformation martensitique, se transforme en zirconne monoclinique. Cette transformation de la zirconne (tétragonale/monoclinique) a lieu à une température inférieure de 200°C pour la zirconne obtenue lors de l'oxydation du Zircaloy-4. De récents travaux ont permis d'identifier les phases produites lors de l'oxydation du Zircaloy-4 en conditions APRP suivie d'une trempe à l'eau [Cabrera 2012]. Des fragments de zirconne issus de tubes oxydés pendant 1492s à 1200°C ont été analysés par diffraction de rayons X. Les paramètres de maille obtenus sont identiques à ceux caractéristiques d'une zirconne monoclinique pure conformément à la littérature. Lors de l'oxydation haute température, l'étain, initialement en solution dans le métal, migre au milieu de l'épaisseur de la couche de zirconne en formant un liséré comme l'illustre la Figure 30. Après la trempe, la zirconne présente une structure colonnaire. La couche de zirconne est un matériau fragile jusqu'à des températures élevées.

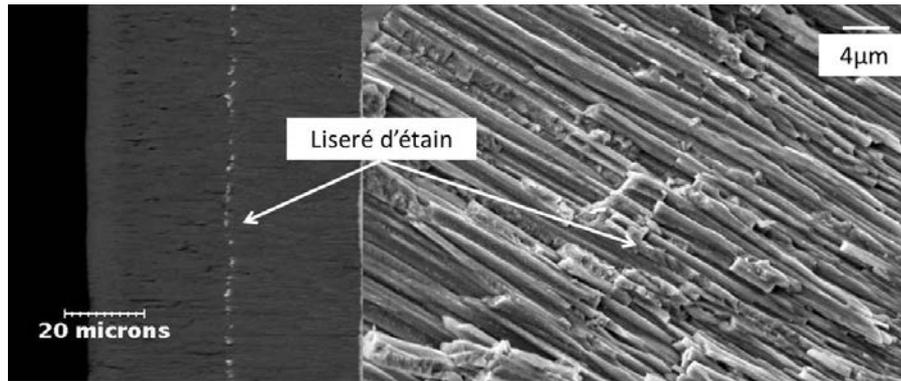


Figure 30: Images MEB de la zircone après oxydation d'une gaine en Zircaloy-4 à 1200°C pendant 520s [Cabrera 2012]

5.2.1.2 La couche $\alpha(O)$

Après oxydation à haute température suivie d'une trempe, la couche $\alpha(O)$ est composée de gros grains dont la taille correspond souvent à l'épaisseur de la couche. A température ambiante, cette couche présente une rupture de type fragile inter et intra-granulaire comme le montrent les fractographies post-essai de compression d'anneaux présentés sur la Figure 31 [Cabrera 2012].

Le mécanisme principal de rupture associé est le clivage. Le comportement mécanique de cette phase est de type fragile [Stern 2007]. Il apparaît également une forte texturation de cette couche certainement due à un mécanisme d'accommodation pendant la germination des grains de phase α stabilisé par l'oxygène. En effet, les premiers grains de phase $\alpha(O)$ qui se forment simultanément avec la germination de la couche d'oxyde sont mis en tension dans un plan tangent à la surface externe de la gaine [Brachet 1998, Fréchet 2001].

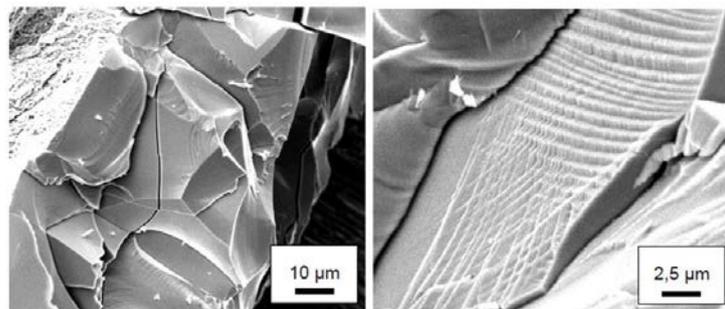


Figure 31: Fractographies MEB de la couche $\alpha(O)$ après oxydation d'une gaine en Zircaloy-4 à 1200°C pendant 520s [Cabrera 2012]

5.2.1.3 la couche $\text{ex-}\beta$

Après oxydation à haute température suivie d'une trempe directe à l'eau, la microstructure de la couche $\text{ex-}\beta$, enrichie ou non en oxygène est de type Widmanstätten. Cette microstructure est d'autant plus grossière que la teneur en oxygène est élevée [Stern 2007]. La phase $\text{ex-}\beta$ trempée présente un comportement fragile ou ductile en fonction de la teneur en oxygène et de la température de sollicitation [Stern 2007]. Pour une teneur nominale en hydrogène, une transition ductile-fragile a été mise en évidence pour des teneurs en oxygène de 0,5% massique. D'autres études situent cette transition pour une teneur en oxygène autour de 0,4% massique à température ambiante [Brachet 2008, Cabrera 2012]. La Figure 32 présente l'évolution de cette transition en fonction de la teneur en oxygène à partir de fractographies post-essai de compression d'anneaux d'une gaine en Zircaloy-4 oxydée à haute température puis trempée à l'eau à température ambiante.

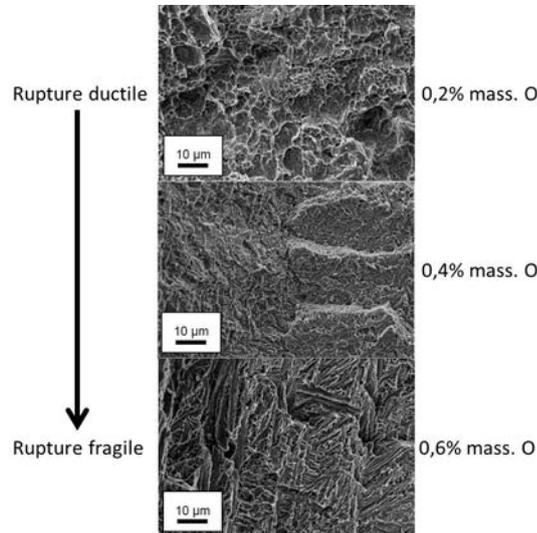


Figure 32: Fractographies MEB de la phase $\text{ex-}\beta$ après oxydation à haute température puis trempée d'une gaine en Zircaloy-4 pour différentes teneurs en oxygène [Cabrera 2012]

5.2.2 influence du refroidissement

Lors de la trempe, une différence de température entre les peaux interne et externe de la gaine induit un chargement de flexion locale dans l'épaisseur de la gaine. En présence d'un effort axial de traction, l'amincissement de la gaine au milieu du ballon favorise la rupture franche de la gaine. Le niveau de l'effort axial appliqué sur la gaine lors de la trempe augmente au fur et à mesure que la température diminue. Ce chargement peut conduire à la rupture du crayon pour des degrés d'oxydation importants [Nagase 2004]. La Figure 33 illustre l'évolution de l'ECR-BJ calculés en fonction de la trempe avec ou sans effort axial pour des matériaux vierges et pré-hydrurés. Selon

le niveau de sollicitation axiale de la gaine, les ECR calculés sont très différents. Le rapport passe de 1 pour 3 pour les matériaux vierges à 1 pour 6 pour les matériaux pré-hydrurés.

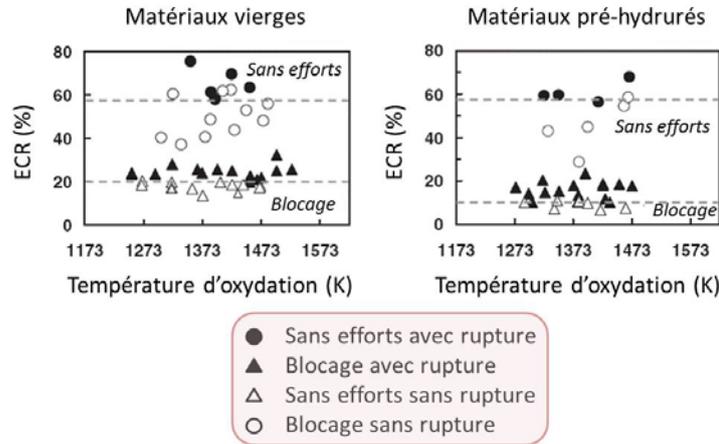


Figure 33: Évolution de l'ECR-BJ calculé en fonction de l'effort axial appliqué [Nagase 2004]

6. Conclusions

L'étude bibliographique a permis de situer les alliages de zirconium et plus particulièrement le Zircaloy-4 dans le contexte d'un réacteur en fonctionnement normal puis en cas d'accident de type APRP. Plusieurs points restent encore méconnus et peuvent être soumis à investigations :

- Les échanges solides/gaz.
- La mobilité des espèces O et H à haute température en milieu biphasé.
- Le partitionnement des espèces en isotherme et au refroidissement.
- L'influence des teneurs locales en H sur le comportement mécanique post-APRP.
- Une description détaillée du mode de rupture.
- Une caractérisation couplée des essais mécaniques et de l'oxydation.

A travers cette thèse, nous allons essayer de répondre aux différents points cités auparavant. Les apports essentiels de ce travail concernent cependant la mobilité de l'oxygène et de l'hydrogène à haute température. Ces éléments présentent une distribution complexe dans l'épaisseur de la gaine. Dans la littérature, la diffusion de l'oxygène n'est à ce jour pas convenablement modélisée dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$. Une approche a donc été construite pour déterminer les paramètres clés qui gouvernent sa diffusion dans le domaine $\alpha+\beta$.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, le protocole expérimental utilisé pour étudier les spécificités de la mobilité de l'oxygène et de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 en condition APRP puis les conséquences de ces mobilités sur le comportement mécanique post-trempe est expliqué. Une attention particulière est portée sur les méthodes de caractérisation des échantillons telles que l'observation microstructurale, les analyses physico-chimiques et la tenue mécanique.

1. Protocole expérimental

- 1.1 **Matériau**
- 1.2 **Chargement en hydrogène**
- 1.3 **Préparation des échantillons préhydrurés**
- 1.4 **Oxydation haute température**
 - 1.4.1 Trempe directe
 - 1.4.2 Refroidissement contrôlé
- 1.5 **Préparation des matériaux oxydés**
- 1.6 **Essais mécaniques de traction post-trempe**

1.1 Matériau

La fabrication de ces tubes résulte d'un enchaînement d'étapes complexe, incluant une triple ou quadruple fusion dans un four plasma pour fabriquer le lingot, celui-ci est forgé à chaud pour aboutir au TREX. Ce TREX est extrudé au pas de pèlerin pour la fabrication des tubes de gainage. Un traitement thermique final est habituellement appliqué.

Les échantillons utilisés dans cette thèse sont issus de tubes en Zircaloy-4 AFA2G détendu (SRA) dont la composition est donnée dans le Tableau 6. Le diamètre extérieur des tubes est de 9,5 mm et l'épaisseur de 570 μm . Ces matériaux présentent une forte anisotropie due à la structure hexagonale compacte ainsi qu'un effet de texture.

<i>étain</i>	<i>fer</i>	<i>chrome</i>	<i>oxygène</i>	<i>Hydrogène</i>	<i>Zirconium</i>
<i>%mass</i>	<i>%mass</i>	<i>%mass</i>	<i>%mass</i>	<i>wppm</i>	<i>wppm</i>
<i>1,30</i>	<i>0,21</i>	<i>0,10</i>	<i>0,13</i>	<i>10,0</i>	<i>balance</i>

Tableau 6 : Composition chimique du Zircaloy-4 testé (données fournisseur)

1.2 Chargement en hydrogène

Les échantillons de Zircaloy-4 utilisés dans cette étude ont été chargés en hydrogène par voie gazeuse à 420°C à l'École Centrale de Paris (ECP). Chaque tube de gaine de 70mm de long est introduit dans un tube de quartz sous ultra vide (pression d'oxygène quasi nulle) dans un four chauffé à 420°C dont la longueur homogène en température est de 70 mm. Le dispositif est présenté sur la Figure 34. L'orientation de l'échantillon est systématiquement repérée avant introduction dans le four. Une fois la température atteinte, une pression partielle d'hydrogène pur est injectée dans le tube de quartz. Les échantillons sont ensuite refroidis lentement à 20°C/h pour obtenir une distribution homogène de l'hydrogène puis des hydrures δ à l'issue du refroidissement.

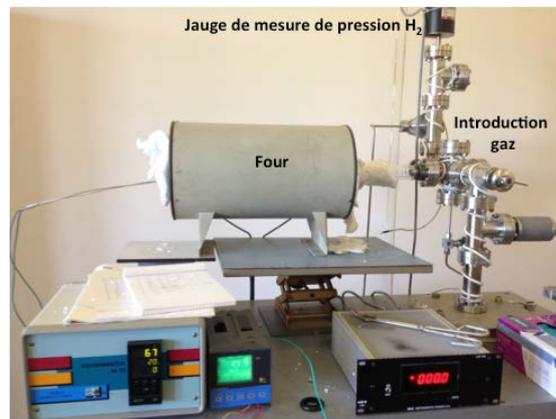


Figure 34: Chargement en hydrogène de l'École Centrale Paris

L'évolution de la pression partielle au cours du temps est enregistrée et permet ensuite de déterminer la teneur exacte en hydrogène absorbée par l'échantillon. Un exemple de courbe de chargement est présenté sur la Figure 35. Celui-ci peut être réalisé en plusieurs passes en fonction de la teneur finale souhaitée. La hauteur maximale des passes (quantité d'hydrogène injectée convertie en ppm dans l'éprouvette) dépend de la température de chargement. Si la pression d'hydrogène maximale injectée est excessive, il y a un risque d'éclatement de l'échantillon. La prise d'hydrogène est alors localisée, en particulier sur les arêtes de découpe, et des fragments d'hydrures de zirconium quasi purs se détachent de l'échantillon. La hauteur de passe utilisée est donc déterminée avec précaution. Tous les échantillons chargés pour cette étude sont résumés sur le Tableau 7.

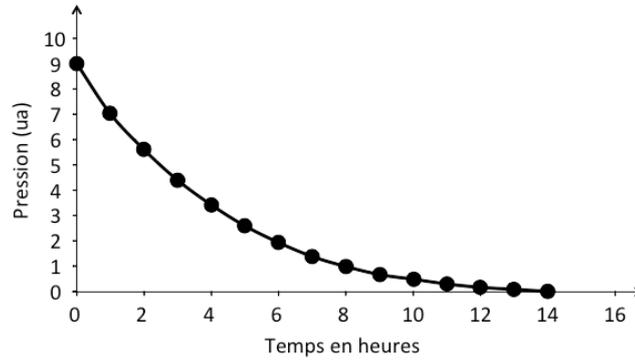


Figure 35: Exemple de courbe de chargement en hydrogène par voie gazeuse (u.a. : unités arbitraires).

Tube	Teneur en hydrogène visée (wppm)	Protocole (wppm)	Pression d'injection (mbar)
H58	200	2x100	7,1
H60	400	4x100	7,1
H64	200	Pression constante	17
H66	100	0,5x200	17,8
H61	200	2x100	7,1
H65	400	2x0,5x200+1x200	14,1
H67	100	1x100	6,9

Tableau 7 : Chargement en hydrogène à 420°C des échantillons

1.3 Préparation des échantillons pré-hydrurés

Les éprouvettes pré-hydrurées sont découpées avec une scie à fil diamanté dont l'épaisseur du fil est de 300 µm. Chaque éprouvette est découpée en trois échantillons de 20mm de long selon le schéma présenté sur la Figure 36. Un tronçon est prélevé à chaque extrémité de l'éprouvette afin de réaliser une métallographie pour vérifier l'homogénéité du chargement en hydrogène. Un tronçon est prélevé entre chaque découpe d'échantillon afin de déterminer la teneur en hydrogène globale de l'éprouvette ainsi que la teneur moyenne de chaque échantillon.

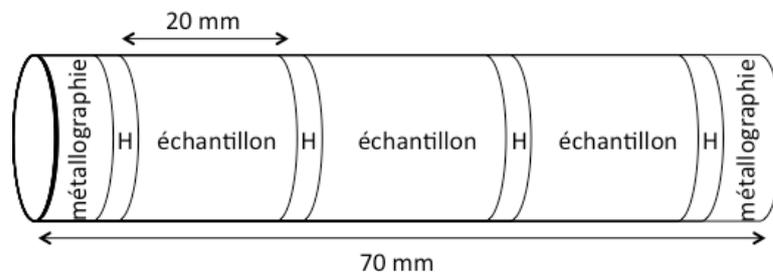


Figure 36: Découpe des échantillons pré-hydrurés

Oxydation haute température

1.4.1 Trempe directe

Les échantillons de Zircaloy-4 chargés en hydrogène sont oxydés à 1200°C sous vapeur d'eau dans un four vertical résistif du laboratoire présenté sur la Figure 37. Les durées d'oxydation sont de 196, 400 et 624 secondes. Elles sont calculées pour correspondre respectivement à un ECR-CP calculé avec la corrélation de Cathcart Pawel de 15, 20 et 25%. La matrice des essais d'oxydation est présentée en annexe 1. Les oxydations sont réalisées à pression atmosphérique sous un flux d'argon/vapeur dont les débits sont respectivement 10 NL/min (NL : normo-litres) et 500 g/h (50% vol. Ar et 50% vol. vapeur d'eau). Les éprouvettes sont insérées par le bas à l'aide d'une canne dans un tube en alumine ouvert à l'extrémité inférieure. La mesure de température de l'échantillon se fait par un thermocouple TcB en platine/rhodium soudé à 5mm du bord (Figure 38). Un centreur a été spécialement fabriqué et mis en place à l'extrémité basse de l'échantillon pour permettre un bon centrage radial dans le tube du four (Figure 38). Le mélange argon/vapeur est injecté par le haut du four. A l'issue de l'oxydation, les échantillons sont trempés très rapidement dans un bac d'eau.

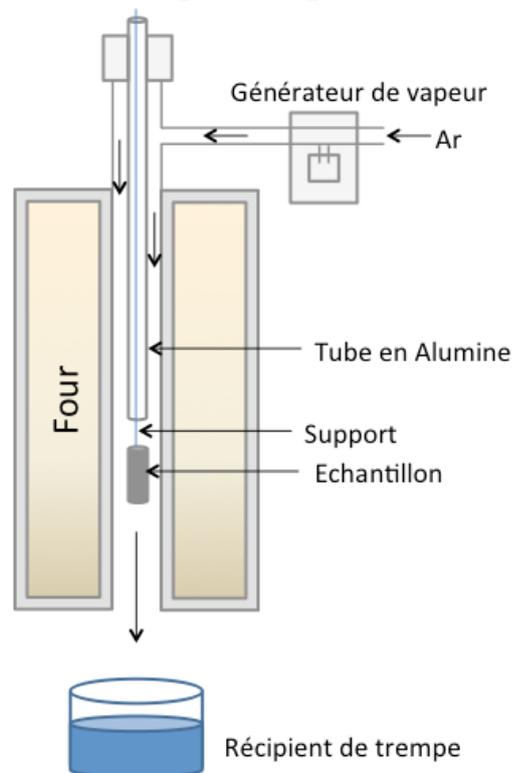


Figure 37: Four vertical utilisé pour les oxydations à 1200°C



Figure 38: Mise en place de l'échantillon dans le four

1.4.2 Refroidissement contrôlé

Les échantillons de Zircaloy-4 chargés en hydrogène sont oxydés à 1200°C sous vapeur d'eau dans le même four vertical résistif du laboratoire présenté sur la Figure 37. La durée d'oxydation des échantillons hydrurés est de 290 secondes correspondant à un ECR-CP de 17% et quelques essais ont été réalisés sur gaine vierge pour une durée de 196 correspondant à un ECR-CP de 14%. La matrice des essais d'oxydation est présentée en annexe 2. Le refroidissement est assuré par un flux d'argon dont le débit est asservi à la température de l'échantillon. Un régulateur-contrôleur de la température de l'échantillon pilote un débitmètre massique argon pour suivre la consigne de rampe de refroidissement demandée (10 ou 20°C/s). En parallèle, l'échantillon est descendu manuellement afin d'atteindre la température de trempé souhaitée (700, 750 et 800°C) en respectant la rampe de température imposée. L'échantillon est ensuite plongé dans l'eau du bac de trempé. Le principe du refroidissement contrôlé réalisé dans le cadre de cette thèse est présenté sur la Figure 39.

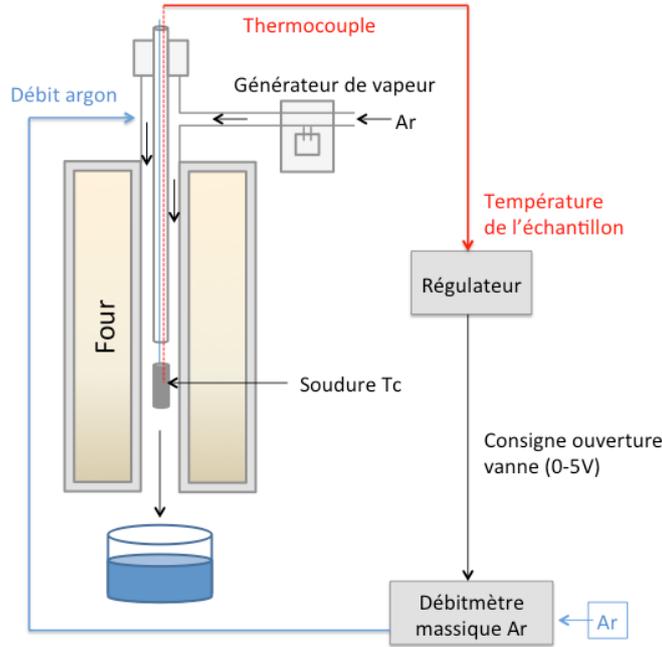


Figure 39: Principe du refroidissement contrôlé

1.5 Préparation des matériaux oxydés

Les éprouvettes oxydées sont découpées à la scie à fil afin d'obtenir deux échantillons destinés aux essais mécaniques. La Figure 40 présente le plan de découpe. A chaque extrémité de l'éprouvette, un tronçon est prélevé afin de réaliser une métallographie pour vérifier l'homogénéité de l'oxydation en déterminant l'épaisseur des couches de zircon et de phase $\alpha(O)$ formées. Des mesures de micro-dureté dans chaque phase sont également réalisées. Une métallographie est également utilisée pour cartographier l'échantillon à l'aide de la microsonde de Castaing pour déterminer les teneurs massiques des principaux éléments et à la microsonde nucléaire afin de caractériser les teneurs locales en hydrogène dans chaque phase de l'échantillon. Un tronçon est prélevé entre chaque découpe permettant de déterminer la teneur en hydrogène moyenne de chaque échantillon après oxydation.

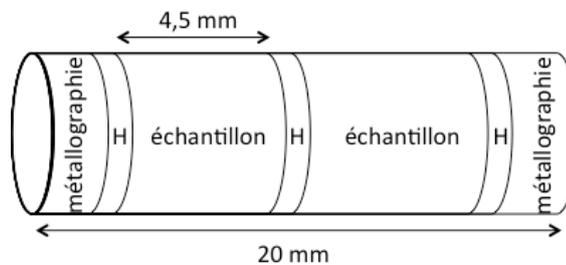


Figure 40: Découpe des matériaux oxydés

1.6 Essais de traction sens travers

Les échantillons de Zircaloy-4 chargés en hydrogène puis oxydés à haute température sous vapeur d'eau ont été fragilisés. Il est donc nécessaire de caractériser leur tenue mécanique à température ambiante.

Deux anneaux de 4,5 mm de long sont extraits des échantillons oxydés par découpe à la scie à fil (Figure 40).

Les essais de traction sont réalisés sur une machine électromécanique INSTRON-5566. Des mâchoires développées spécifiquement pour ce type d'essais ont été utilisées (détail des mâchoires sur la Figure 41). La sollicitation des éprouvettes est réalisée par l'intermédiaire d'inserts métalliques en alliage de zirconium (mandrins hémicylindriques biseautés à leurs extrémités). Le biseau permet ainsi la mise en traction de l'éprouvette en insérant les mandrins autour de deux mors également biseautés avec le même angle. Le mors inférieur est solidaire du bâti de la machine de traction alors que le mors supérieur est solidaire de la traverse. Les mors sont guidés à l'intérieur d'un fourreau cylindrique (INCO-718) présentant deux larges ouvertures. Une cellule de force de 1 ou 5 kN a été utilisée selon le degré de fragilisation des matériaux. Les mandrins utilisés, usinés soit dans de la barre à bouchon en Zircaloy-4 soit dans un barreau en Inconel-718, ont un rayon de 4,18mm. L'incertitude de mesure est d'environ 5 μm . La traverse de la machine de traction-compression est remontée à 1 mm/mn jusqu'à ce que la cellule de force détecte un effort de 3N pour débiter l'essai. La vitesse de déplacement est alors maintenue et la machine enregistre la charge appliquée à l'éprouvette jusqu'à sa rupture.

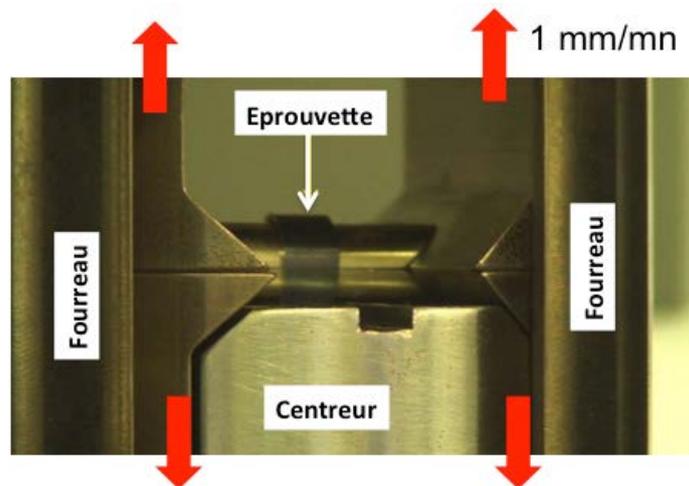


Figure 41: Essais de traction en sens travers (AST)

2. Caractérisation des échantillons

2.1 Détermination de la teneur en hydrogène

2.2 Mesure de la masse des éprouvettes

2.3 Observations métallographiques

2.3.1 *Microscopie optique*

2.3.2 *Microscopie optique numérique à grande profondeur de champ*

2.4 Caractérisations physico-chimiques

2.4.1 *Détermination des teneurs en oxygène (EPMA)*

2.4.2 *Détermination des teneurs en hydrogène (ERDA)*

2.5 Caractérisations morphologiques et microstructurales

2.5.1 *Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

2.5.2 *Microscopie Electronique en Transmission (MET)*

2.6 Caractérisations mécaniques

2.6.1 *Microdureté*

2.6.2 *Essais de traction sur anneaux*

2.1 Détermination de la teneur en hydrogène

La teneur en hydrogène a été déterminée par catharométrie avec l'analyseur Brücker ONH mat 286. L'échantillon est fondu dans un creuset en graphite. Le gaz dissous relâché est entraîné par de l'argon vers la cellule de mesure. Le principe de la mesure est basé sur les propriétés de conductivité thermique des gaz (catharomètre) : l'appareil mesure la conductivité thermique du mélange gazeux argon/H₂ à l'aide d'un catharomètre. Ce dispositif donne un signal électrique qui est fonction de la différence de conductivité thermique entre le mélange venant de l'analyseur et l'argon du gaz porteur. Le signal est mesuré en fonction du temps puis intégré sur toute la durée du dosage. Un étalonnage de l'appareil est nécessaire afin d'obtenir une teneur en hydrogène précise. Les mesures sont données à deux écarts-type. Les teneurs en hydrogène avant et après oxydation sont résumées en annexe 3.

2.2 Mesure de la masse des éprouvettes

La masse des éprouvettes testées est systématiquement mesurée avant et après oxydation haute température. Cette mesure fournit une estimation très précise de la quantité d'oxygène prise par l'éprouvette. Deux pesées sont systématiquement réalisées de manière à déterminer une masse moyenne. Compte tenu du gain de masse induit par la réaction d'oxydation, l'ECR mesuré est défini comme le rapport du gain de masse sur sa valeur maximale possible qui correspondrait à la transformation du zirconium en zir-

cone (Equation 25). L'ECR mesuré est corrélé avec l'ECR de type Baker-Just pour lequel une définition plus précise de la surface exposée à la vapeur est nécessaire (Equation 24). A 1200°C, l'estimation du gain de masse par la corrélation de Baker-Just est conservative.

$$ECR_{mesuré}(\%) = \frac{m_{oxydé} - m_{initial}}{2 \frac{M_O}{M_{Zr}} m_{métal}} \cdot 100 \quad (\text{Eq 25})$$

M_O : Masse molaire de l'oxygène = 16 g/mol

M_{Zr} : Masse molaire du Zirconium = 91,22 g/mol

m : Masse de l'échantillon en grammes

La surface S de l'éprouvette de longueur axiale, h , est donnée par l'équation 26.

$$S = h\pi D + h\pi(D - 2e) = 2h\pi(D - e) \quad (\text{Eq 26})$$

L'ensemble des résultats associés au gain de masse des éprouvettes sont résumés en annexe 4.

2.3 Observations métallographiques

La microscopie optique est la technique la plus utilisée pour observer rapidement la surface d'un échantillon. Dans le cadre de la thèse, cette technique a été utilisée pour observer des coupes polies afin d'identifier les phases en présence, de vérifier l'homogénéité de l'hydruration et de mesurer l'épaisseur de chaque couche formée après oxydation haute température. La microscopie optique a également été utilisée pour déterminer la taille des grains alpha dont la technique est décrite sur la Figure 42.

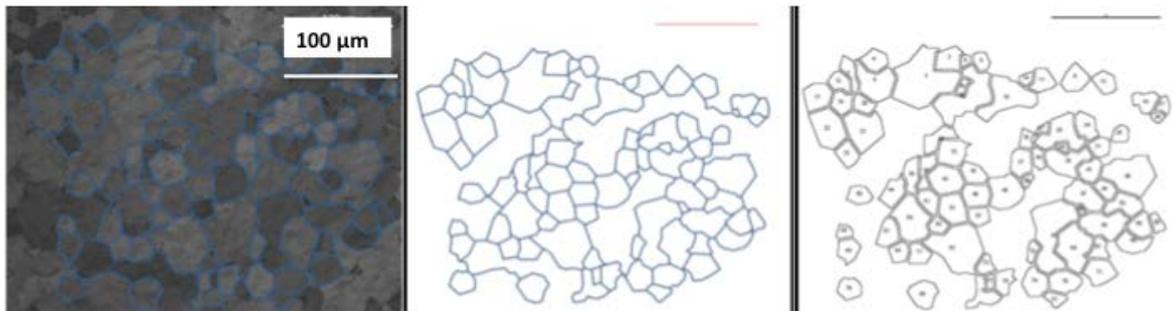


Figure 42: Méthode de détermination de la taille de grain par analyse d'image

Deux coupes métallographiques sont prélevées à chaque extrémité des tubes oxydés. Les épaisseurs interne et externe de la couche d'oxyde et de la phase $\alpha(O)$ ont été systématiquement mesurées à différents angles de chaque coupe radiale. La distribution des phases est estimée par analyse

d'image à partir d'une reconstruction métallographique de la section de l'échantillon. La métallographie est transformée en une image binaire des deux phases du métal afin de déterminer le profil radial de fraction de phase $\alpha(O)$. L'incertitude de mesure de la fraction de phase est de 5%. La Figure 43 illustre un exemple de détermination.

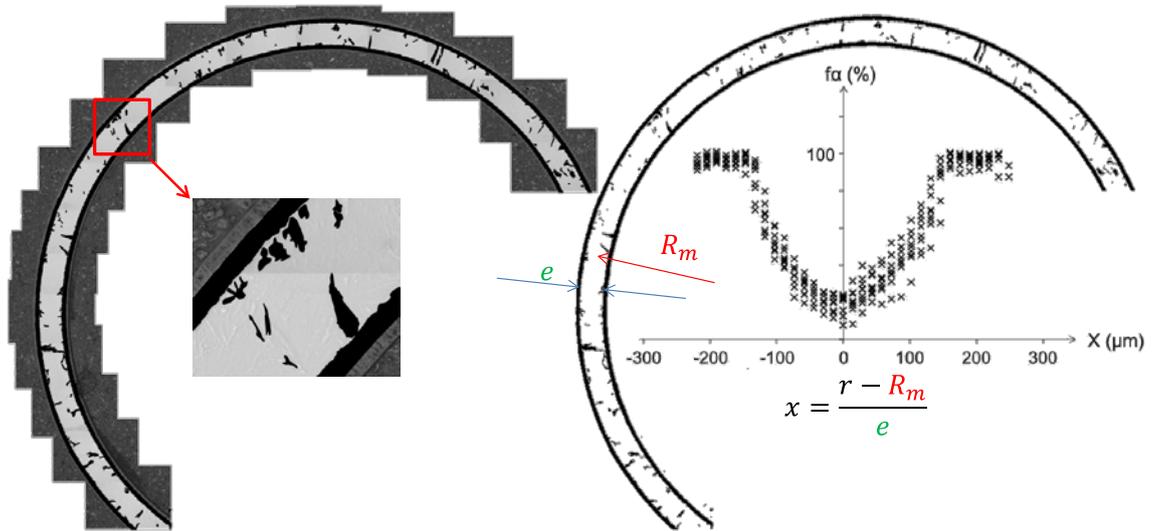


Figure 43: Exemple de reconstruction et de binarisation des coupes métallographiques utilisées pour le calcul de la fraction de phase α en fonction de la position radiale dans la gaine.

À l'issue d'une trempe directe, les aiguilles nanométriques présentes en grand nombre dans la phase ex- β sont invisibles en microscopie optique. Elles ne sont donc pas prises en compte comme contribution à l'évaluation de la phase $\alpha(O)$. Les enrichissements de joints de grains, parfois visibles mais très minces ne sont pas non plus pris en compte dans le calcul de la fraction de phase $\alpha(O)$. La fraction de phase $\alpha(O)$ est donc constituée du li-séré continu $\alpha(O)$ et des inclusions.

Lors d'un refroidissement contrôlé, la microstructure obtenue est légèrement différente. Ainsi, les plaquettes parallèles précipitées dans les joints de grains ex- β , ne sont pas prises en compte. Les enrichissements aux joints de grains ne sont pris en compte que si leur épaisseur est sensiblement supérieure à celle des plaquettes voisines.

L'ensemble des mesures d'épaisseur des différentes couches et les fractions de phase mesurées sont présentés en annexe 5.

Afin d'observer les faciès de rupture, le microscope numérique KEYENCE à grande profondeur de champ a été utilisé. Cet appareil permet de visualiser beaucoup plus de détail de la surface de l'échantillon à des grandisse-

ments plus importants et avec une plus grande profondeur de champ. Ce microscope a également été utilisé pour mesurer les fractions de phases de chaque échantillon à partir d'une analyse de particules détectées sur tout l'échantillon.

2.4 Caractérisations physico-chimiques

2.4.1 Détermination des teneurs en oxygène (EPMA)

La microsonde électronique est un outil permettant de réaliser des mesures locales élémentaires quantitatives. La résolution latérale, déterminée dans le cas de l'analyse des éléments légers dans une matrice lourde par la taille du faisceau d'électrons, est de l'ordre du μm . La technique consiste à analyser le spectre en énergie du rayonnement X émis par l'échantillon sous bombardement électronique. Les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés en déterminant l'énergie des raies détectées. Ces raies correspondent à des transitions électroniques sur le cortège des atomes excités par le bombardement. La détermination de la hauteur des raies permet de rendre la mesure quantitative dans la mesure où un ensemble de facteurs est pris en compte par rapport :

- à l'atome analysé (section efficace d'interaction avec les électrons incidents, rendement d'émission X de la raie considérée)
- à la machine (énergie et courant du faisceau incident, géométrie de la machine, efficacité des cristaux de diffraction utilisés pour l'analyse spectrale, sensibilité des détecteurs de photon)
- à l'échantillon, c'est-à-dire aux effets de matrice (volume excité, absorption et fluorescence de la raie considérée).

Dans le cas de l'analyse des éléments légers ($Z < 5$), les raies à analyser sont de faible énergie et les corrections d'absorption sont importantes et peuvent générer de fortes incertitudes. Pour tenir compte des erreurs induites par les méthodes de préparation et d'analyse, une correction est appliquée aux spectres bruts. Cette correction a été obtenue à partir d'étalons en Zircaloy-4, fabriqués au laboratoire contenant différentes teneurs en oxygène et caractérisés par NRA (Nuclear Reaction Analysis).

La microsonde électronique du laboratoire est une microsonde SX100 (CAMECA) équipée de 5 spectromètres comprenant chacun entre 2 et 4 cristaux. Dans le cadre de la thèse, la microsonde a été utilisée pour mesurer les teneurs et les distributions en oxygène, chrome, fer et étain dans

chaque phase du métal. La tension d'accélération et l'intensité du faisceau sont respectivement 15 kV et 40 nA. Pour chaque échantillon oxydé, une section est enrobée dans une résine conductrice avec un matériau vierge. Un polissage et une attaque chimique à l'acide fluorhydrique sont systématiquement réalisés. Les échantillons sont alors introduits dans la chambre sous vide de la machine. La raie $K\alpha$ de l'oxygène est mesurée avec un cristal synthétique multicouche W/Si. Après calibration, les teneurs en oxygène sont déterminées avec une incertitude de 0,2%. Les profils sont réalisés dans l'épaisseur avec un pas de 1 μm dans chaque phase et un pas de 0,25 μm à l'interface zircon/ $\alpha(\text{O})$ et $\alpha/\text{ex-}\beta$. Des pointés ont également été réalisés dans les inclusions $\alpha(\text{O})$, le liseré $\alpha(\text{O})$ et la phase $\text{ex-}\beta$. Un exemple est présenté sur la Figure 44. Des cartographies ont aussi été réalisées sur une surface de 400x300 μm^2 avec un pas de 1 μm pendant 300 ms par point. Les teneurs en éléments dans chaque phase du métal sont résumées en annexe 6.

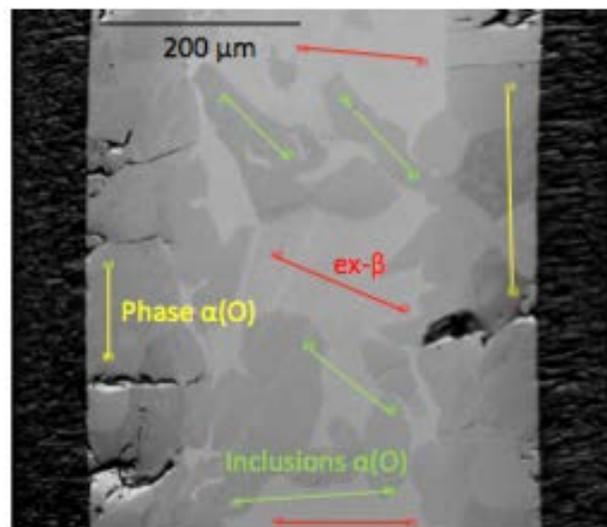


Figure 44: Exemple de spécifications de zones d'analyse à la microsonde afin de disposer de mesures de la teneur locale en oxygène

2.4.2 Détermination des teneurs en hydrogène (ERDA)

La distribution et la teneur en hydrogène dans chaque phase du matériau sont mesurées quantitativement par microanalyse ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) dont le principe est détaillé sur la Figure 45. Cette technique d'analyse par faisceaux d'ions est basée sur le bombardement d'un solide par un faisceau de particules chargées (hélium, ions lourds) de quelques MeV. Le transfert d'énergie lors de la collision élastique entre l'ion incident, a , et l'atome cible A , plus léger, peut conduire à l'éjection

de l'atome A. Celui-ci peut alors être détecté et le spectre enregistré est directement lié au profil de concentration en profondeur de l'atome A. [Trocellier, Trouslard]. Cette technique est, en général, utilisée pour doser l'hydrogène dans un matériau plus lourd.

La microsonde utilisée (LEEL Saclay) est installée sur un accélérateur de type Van de Graaff [Khodja 2001]. Le faisceau incident est un faisceau d'hélium-4 dont la taille est de $3 \times 2 \mu\text{m}^2$ avec une énergie de 3 MeV et une intensité de 500 pA. Il est focalisé sur l'échantillon avec un angle d'incidence de 15° par rapport à la surface de l'échantillon (géométrie dite réflexion). Le transfert d'énergie lors de la collision élastique entre $^4\text{He}^+$ et ^1H conduit à l'éjection d'un proton de masse plus faible que l'ion incident. L'hydrogène détecté est collecté par un détecteur en silicium orienté systématiquement à 15° . Pour que ce proton puisse être détecté, il faut que l'interaction ait lieu le plus près possible de la surface ($< 0,5 \mu\text{m}$ sous la surface). Plus l'interaction a lieu en profondeur, plus le proton de recul doit parcourir une grande distance pour sortir de l'échantillon. Son énergie en sortie est donc moins importante.

En géométrie ERDA (incidence rasante par rapport à l'échantillon), il n'est pas possible d'avoir une mesure directe de la charge, c'est-à-dire du nombre de particules incidentes arrivant à la surface de l'échantillon. C'est pourquoi la technique ERDA est couplée à la technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), car la RBS permet d'estimer la quantité de particules incidentes reçues par l'échantillon pendant l'analyse ERDA. Le signal RBS est collecté par un détecteur annulaire en silicium orienté à 170° par rapport à la direction du faisceau incident. Un écran en aluminium dont l'épaisseur est de $14 \mu\text{m}$ est placé devant le détecteur afin d'arrêter les ions $^4\text{He}^+$ diffusés. Les angles solides de détection RBS et ERDA sont respectivement de l'ordre de $0,038 \text{ sr}$ et $0,0122 \text{ sr}$. Ils sont déterminés à chaque campagne d'analyse.

Les mesures sont réalisées sur une surface de $400 \times 100 \mu\text{m}^2$ pendant 4 à 5 heures afin d'obtenir une bonne statistique. La concentration en hydrogène est déterminée en tenant compte des conditions d'analyse (charge du faisceau incident en Coulomb, angle solide de détection en stéradians, distance échantillon-détecteur, etc...) et par simulation avec le logiciel SIMNRA [Mayer et al 1999].

La simulation des spectres des échantillons se fait en deux temps :

- il faut premièrement déterminer le nombre de particules incidentes en simulant le spectre RBS.

- Ce nombre de particules incidentes est ensuite utilisé pour la simulation du spectre ERDA, qui donne la teneur en hydrogène de l'échantillon.

L'ERDA est une technique d'analyse quantitative absolue. La surface du pic d'hydrogène détecté est liée à sa concentration par l'équation 27. Le dépouillement des essais est expliqué en annexe 7.

$$S = Q \frac{d\sigma}{dE} \Omega [H] \quad (\text{Eq 27})$$

S : Intensité détectée (A)

Q : quantité d'ions incidents (Coulomb)

$d\sigma/dE$: section efficace différentielle de recul à l'énergie utilisée et à l'angle choisi (cm^2)

Ω : angle solide de détection (sr)

[H] : concentration en hydrogène (at/cm^2)

L'angle solide de détection est déterminé, à chaque campagne d'analyse, à partir d'un échantillon de composition connue (Kapton).

La teneur en hydrogène est donnée avec une précision de 10%. En utilisant un microfaisceau, il est possible de réaliser des cartographies en hydrogène avec une résolution de quelques microns et une sensibilité d'environ 30 ppm [Rapsaet 2008].

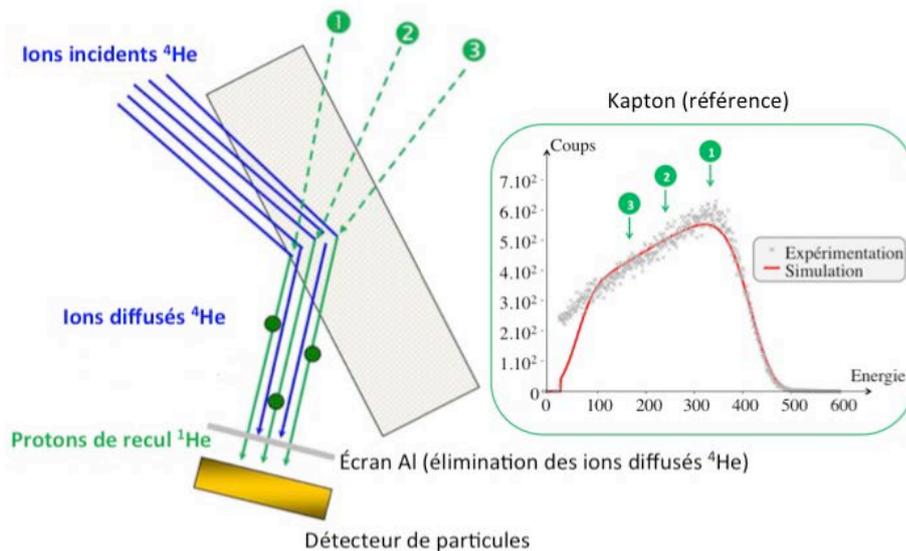


Figure 45: Principe de l'ERDA

Un échantillon de Zircaloy-4 de teneur homogène en hydrogène a été utilisé pour déterminer l'incertitude de la mesure obtenue en ERDA. Le spectre expérimental obtenu est présenté sur la Figure 46. Les teneurs en hydrogène obtenues par fusion et par ERDA sont respectivement 190 ± 43 wppm et 207 ± 20 wppm. L'ensemble des résultats obtenus en ERDA est présenté en annexe 8.

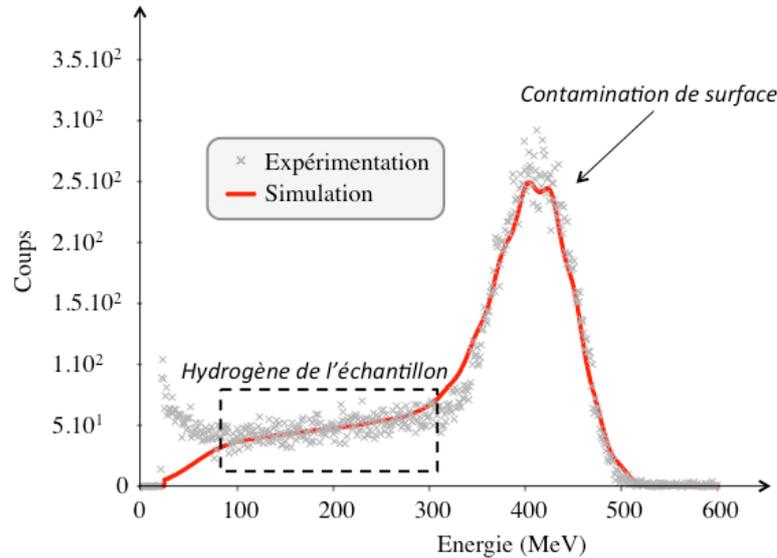


Figure 46: Comparaison du spectre expérimental de l'hydrogène dans un échantillon homogène de Zircaloy-4 obtenu par analyse ERDA et simulation SIMNRA.

2.5 Caractérisations morphologiques

2.5.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations MEB réalisées dans le cadre de la thèse ont été réalisées dans le département MMC d'EDF Les Renardières à l'aide de la colonne électronique du DUAL BEAM HELIOS Nanolab 400.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée : il permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de

la surface de l'échantillon. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction aussi appelé poire de diffusion (Figure 47) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

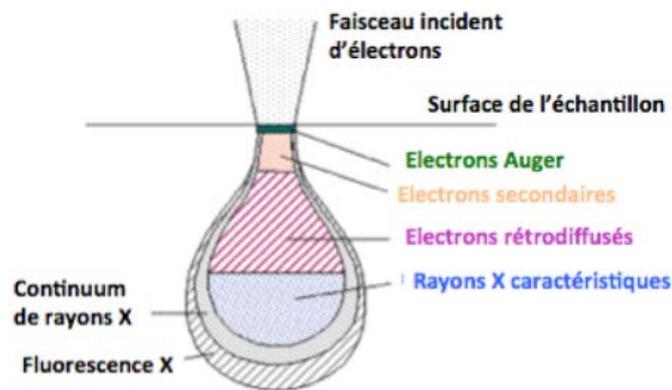


Figure 47: Poire d'interactions électrons/matière

2.5.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les observations MET réalisées dans le cadre de la thèse ont été réalisées dans le département MMC d'EDF Les Renardières à l'aide d'un microscope XFEG TECNAI OSIRIS.

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre $0,8 \text{ \AA}$. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques. Le principe con-

siste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon. Plusieurs modes de fonctionnement peuvent être utilisés selon le résultat souhaité.

- Mode diffraction

Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image (simplement en changeant la valeur du champ magnétique dans les lentilles électromagnétiques), on obtient la figure de diffraction, semblable aux clichés de Laüé obtenus en diffraction de rayons X. Le passage du mode image en mode diffraction est effectué par le changement de focalisation de la lentille intermédiaire qui a pour plan objet soit le plan de l'image donnée par l'objectif, soit le plan focal image de l'objectif.

- Mode champ clair

L'écran est placé dans le plan image. Un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Ce sont donc uniquement les électrons non-diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent donc les plus sombres. En l'absence d'échantillon, 100% du faisceau est transmis et l'image apparaît claire, d'où le nom « champ clair ».

- Mode champ sombre (Dark Field DF)

En plaçant un diaphragme dans le plan focal, on peut sélectionner un faisceau diffracté particulier pour former l'image. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés à un angle particulier. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre, d'où le nom de « champ sombre ». Ce mode permet d'observer par exemple des défauts cristallins comme une dislocation puisqu'elle distord localement la maille du cristal et donc modifie l'angle de diffraction.

2.6 Caractérisations mécaniques

2.6.1 Microdureté

Des mesures de microdureté ont été réalisées sur coupes polies des échantillons après observations métallographiques. Les essais de microdureté Vickers ont été réalisés avec une masse de 100 g au moyen du microduremètre Buehler MICROMET 5104 du laboratoire. La microdureté des échantillons a été déterminée dans chaque phase du métal : la phase α , le liseré α/β et les inclusions β . En présence d'un mélange α/β , les phases sont à l'équilibre du diagramme de phase dans toute la zone de mélange. Il existe donc un lien fort entre la composition en oxygène et en hydrogène donné par le diagramme de phase. Cette propriété est particulièrement intéressante puisqu'elle signifie que la composition du matériau dans la phase α/β sous-jacente au liseré continu α est donnée par le diagramme de phase. Les propriétés de ce matériau dépendent ainsi indifféremment de la teneur en oxygène ou de la teneur en hydrogène locale. La fragilisation des gaines est contrôlée par la stabilité de fissures traversant à la fois la zircone et le liseré continu α . La pointe de ces fissures est stoppée à l'entrée de ce domaine de mélange α/β . Leur stabilité dépend ainsi de la ténacité locale du matériau et celle-ci est donc convenablement décrite par soit la teneur en oxygène locale soit par la teneur en hydrogène locale et la microstructure du matériau considéré. Nous considérerons que la microstructure dépend surtout du mode de refroidissement et nous proposerons des techniques pour évaluer la teneur locale en hydrogène. Des mesures de microdureté sont donc réalisées dans la zone de mélange. L'ensemble des résultats de mesure de la microdureté de chaque phase présente dans les échantillons oxydés est résumé en annexe 9.

2.6.2 Essais de traction sur anneaux

L'enregistrement force/déplacement permet d'illustrer plusieurs étapes importantes lors de l'essai mécanique (Figure 48) :

- La mise en appui de l'éprouvette sur les mandrins correspondant à la fermeture des jeux de la ligne de traction,
- La fermeture progressive du jeu mandrin/éprouvette pendant laquelle l'essai présente une phase non linéaire. L'éprouvette est alors plaquée sur le mandrin,
- La phase d'élasticité linéaire,
- Eventuellement une phase de déformation plastique non linéaire,

- La rupture de l'éprouvette.

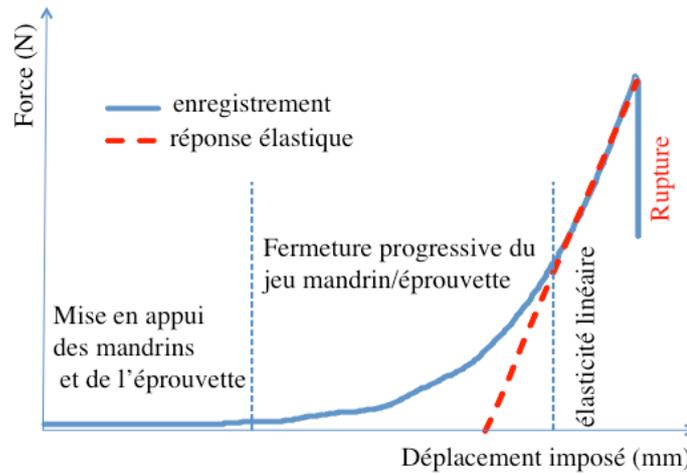


Figure 48: Exemple de courbe force/déplacement obtenue lors des essais AST

La contrainte max définie par l'équation 28 est un autre paramètre important déterminé lors de chaque essai.

$$\sigma_{\max}(\text{MPa}) = \frac{F_{\text{rupture}}}{2Le} \quad (\text{Eq 28})$$

F_{rupture} : effort à rupture de l'éprouvette (N)

L : longueur de l'éprouvette mesurée au pied à coulisse (m)

e : épaisseur de la gaine oxydée, incluant les couches de zircon interne et externe et la couche de métal (m)

Dans le cadre de la thèse, le facteur d'intensité des contraintes (K_I) sera déterminé pour une gaine fragilisée selon l'équation 29 puis comparé à une valeur critique induisant une rupture fragile (K_c).

$$K_I = F \left(\frac{a}{e} \right) \sigma \sqrt{\pi a} \quad (\text{Eq 29})$$

K_I : facteur d'intensité des contraintes

F : facteur de forme fourni par des simulations ou des tabulations pré-établies

σ : contrainte appliquée à la gaine

a : profondeur de fissure considérée

e : épaisseur de la gaine

Les résultats obtenus lors des essais de traction sont présentés en annexe 10.

Chapitre 3

Fabrication des éprouvettes représentatives en réacteur

Il existe plusieurs méthodes de chargement en hydrogène pour fabriquer un matériau représentatif de l'état irradié. Notre choix s'est porté sur le chargement par voie gazeuse. Les études disponibles sur la mobilité de l'hydrogène sont essentiellement consacrées à des températures inférieures à 550°C. La première partie de la thèse a consisté à faire un état des lieux des mécanismes d'adsorption et de diffusion observés à ces niveaux de température. Une modélisation couplée des échanges et de la diffusion de l'hydrogène en solution solide a été construite à partir des résultats expérimentaux obtenus au laboratoire puis validée à partir des expérimentations connues à ce jour dans la littérature.

1. Le chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C

1.1 Chargement des éprouvettes

1.1.1 Teneur en hydrogène

1.1.2 Microstructure des échantillons

1.2 Influence de la taille de grains

1.2.1 Traitement thermique

1.2.2 Observations métallographiques

1.2.3 Cinétique du chargement en hydrogène

1.1 Chargement des éprouvettes

1.1.1 Teneur en hydrogène

La technique de chargement par voie gazeuse, le récapitulatif des tubes chargés ainsi que la technique de détermination de la teneur en hydrogène ont été décrits plus en détail dans le chapitre 2.

La comparaison entre les teneurs en hydrogène visées et atteintes lors du chargement diffère d'environ 10%. Cette technique permet de fabriquer des éprouvettes avec la teneur souhaitée sans trop de difficultés malgré un sous-chargement systématique pour toutes les éprouvettes utilisées dans le cadre de la thèse. Ce sous-chargement est plus marqué lorsque la teneur visée est plus importante. En effet, pour de plus fortes teneurs, le chargement a été réalisé en plusieurs passes. Les passes sont arrêtées avant que la pression partielle en hydrogène ne soit nulle afin de ne pas désamorcer l'entrée d'hydrogène dans le métal. Le sous-chargement est probablement dû aux pertes lors des changements de pression partielle entre chaque passe.

La comparaison entre les teneurs obtenues et visées est présentée sur la Figure 49.

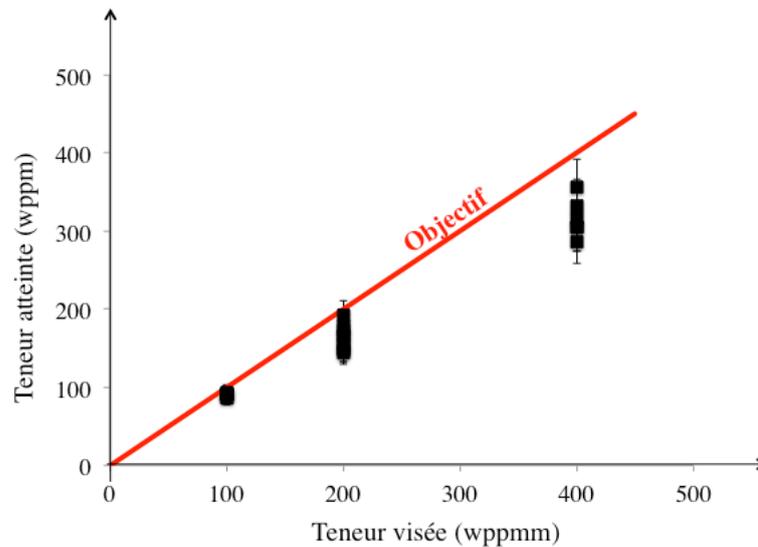


Figure 49: Comparaison des teneurs en hydrogène visées et obtenues après chargement par voie gazeuse à l'École Centrale de Paris

1.1.2 Microstructure des échantillons

Les échantillons ont été enrobés avant d'être polis sur des plateaux métalliques respectivement recouverts de draps métalliques et de draps tissés imprégnés de suspensions diamantées aqueuses de granulométrie décroissante selon une procédure établie et adaptée au laboratoire pour ce type de matériaux. Les observations métallographiques ont été réalisées à l'aide du microscope optique LEICA du laboratoire. Elles ont été réalisées en lumière polarisée pour visualiser les grains ainsi que les hydrures après révélation à l'acide fluorhydrique (HF). Deux attaques successives ont été réalisées pour révéler correctement la microstructure des matériaux :

- attaque 1
100ml d'eau + 0,1ml de HF pendant 30 secondes
- attaque 2
10ml d'eau + 10ml de HNO₃ + 1,1ml de HF pendant 15 secondes

La métallographie des éprouvettes après chargement en hydrogène permet de s'assurer que la distribution des hydrures est bien homogène dans l'épaisseur de la gaine. Pour tous les échantillons chargés à l'ECP, l'hydruration apparaît homogène comme l'illustre la Figure 50. Les hydrures sont répartis circonférentiellement dans l'épaisseur de la gaine.

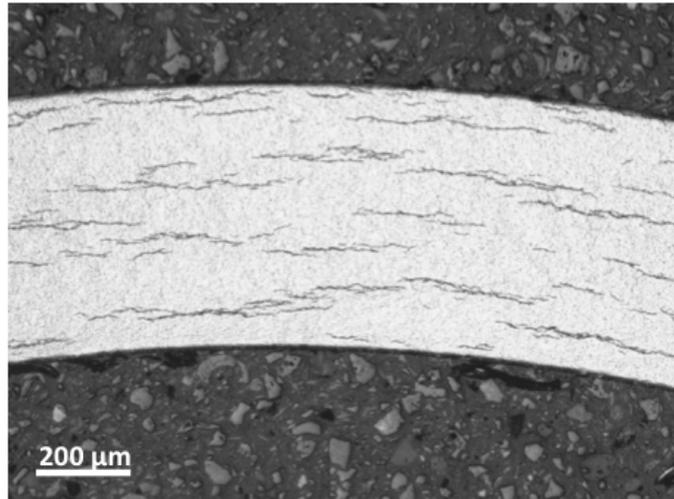


Figure 50: Exemple de distribution des hydrures après chargement en hydrogène

1.2 Influence de la taille de grain

1.2.1 Traitement thermique

Des traitements thermiques de grossissement de grains ont été réalisés sous vide poussé dans le dilatomètre SETARAM du laboratoire pour des températures de 805 °C sur des pastilles d'environ 2 mm d'épaisseur découpées dans de la barre à bouchon en Zircaloy-4 vierge. Ces différents traitements ont été réalisés à une température inférieure au transus $\alpha/\alpha+\beta$ pour étudier le grossissement des grains α du zirconium. La phase de montée et de descente en température a été limitée à 1 heure.

Un traitement thermique de 150 heures à 805 °C a été réalisé sur des barres à bouchons de longueur 50 mm. Ces traitements ont été réalisés dans un four horizontal à l'École Centrale de Paris sous ultravide afin de s'affranchir de l'oxydation de surface des échantillons (pression d'oxygène nulle). Un suivi massique au cours du temps a été réalisé sur tous les échantillons pour quantifier l'oxydation de surface.

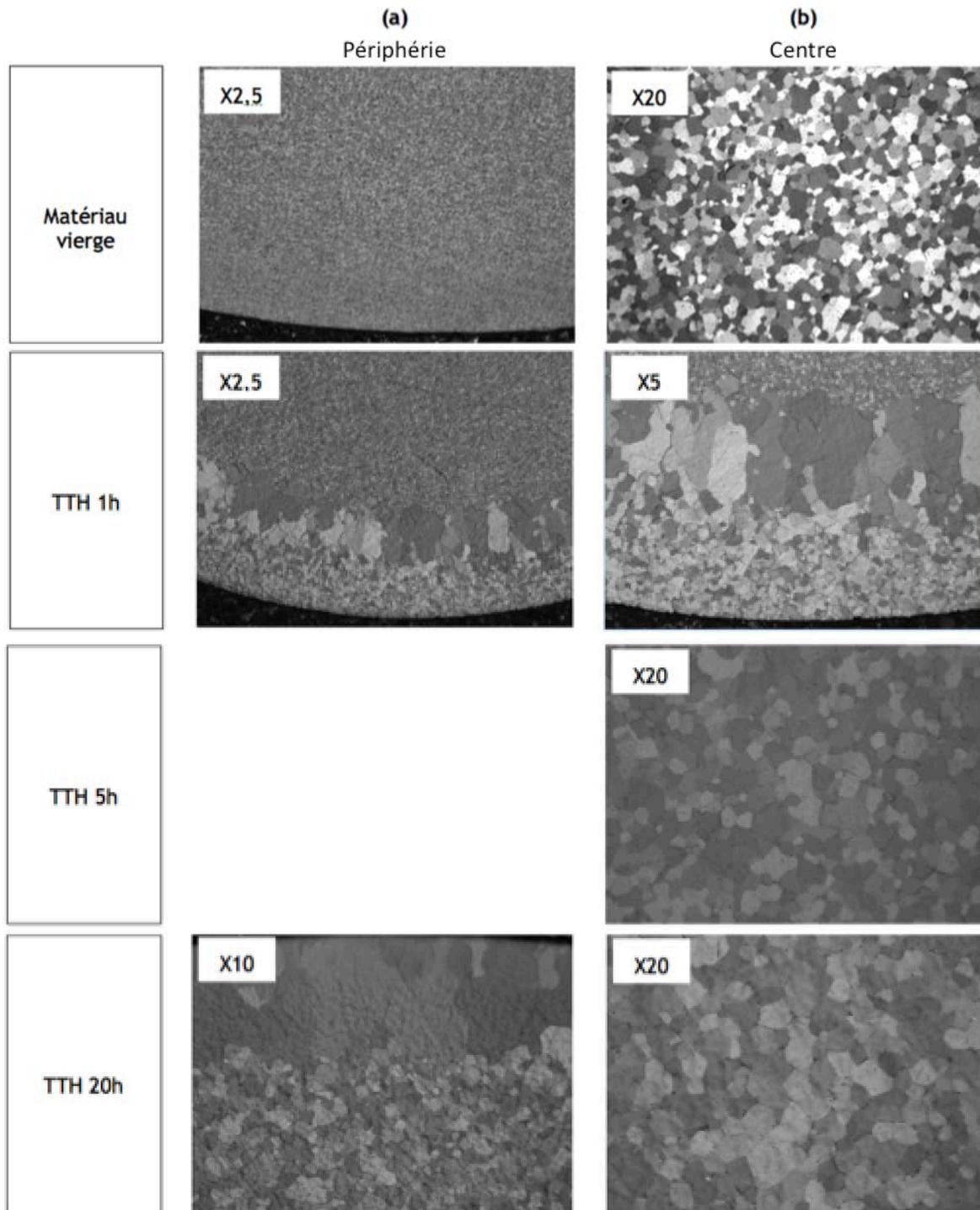
Finalement, deux traitements thermiques différents ont été réalisés sur des tubes de gainage vierge afin de pouvoir corréler les résultats obtenus sur barres à bouchon et tube de gainage. Les traitements thermiques de 20 et 80 heures à 800°C ont été réalisés à l'École Centrale de Paris dans le même four que celui mis en œuvre pour les chargements en hydrogène.

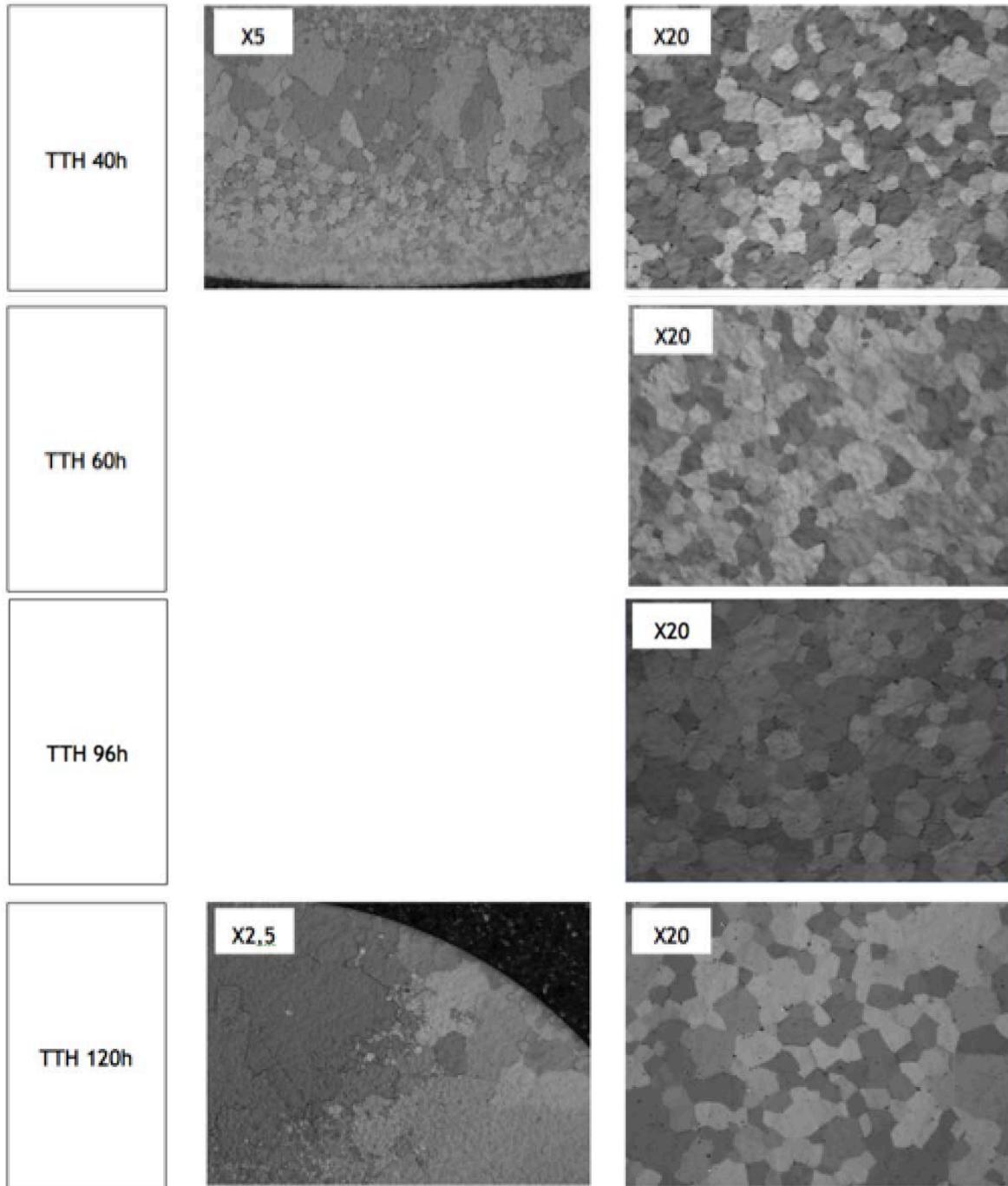
1.2.2 Observations métallographiques

L'évolution de la taille de grain a été déterminée sur une série de pastilles ayant subi un traitement thermique à 805°C dans le dilatomètre du laboratoire. La taille de grain initiale des matériaux a été identifiée sur une pastille de référence n'ayant subi aucun traitement. Les pastilles suivantes ont subi des traitements allant de 1 heure à 200 heures. La prise de masse est inférieure à 4 mg pour tous les échantillons ce qui indique la bonne qualité du vide dans le dilatomètre lors des traitements thermiques. Une légère oxydation de surface a tout de même été identifiée associée à un noircissement des pastilles après leur séjour dans le four.

La Figure 51 présente toutes les observations métallographiques réalisées en périphérie et au centre des pastilles. Les observations métallographiques montrent un grossissement des grains α du zirconium dès une heure de traitement.

Au-delà de 20 heures, la taille de grain évolue peu et une hétérogénéité a été constatée puisque la taille de grain mesurée après 200 heures (pour l'une des éprouvettes) de traitement paraît légèrement plus faible que pour celle déterminée pour une durée de 120 heures. De plus, pour une même durée de traitement de 200 heures sur deux éprouvettes différentes, les résultats obtenus sont incohérents puisqu'une forte augmentation de la taille de grain a été mise en évidence dans un cas et nettement moins dans l'autre cas. Une hétérogénéité de la taille des grains a également été mise en évidence au sein même de chaque pastille. Les grains grandissent plus aisément en périphérie. L'évolution de la taille des grains semble être gouvernée par la croissance des petits grains de la périphérie des pastilles puis progressivement vers le cœur de la barre à bouchons. En effet, plus la durée de traitement est importante, plus les grains en périphérie sont gros et la croissance s'étend vers l'intérieur de la pastille. Cette hétérogénéité n'est pas clairement expliquée car elle persiste après ré-usinage de la barre à bouchon.





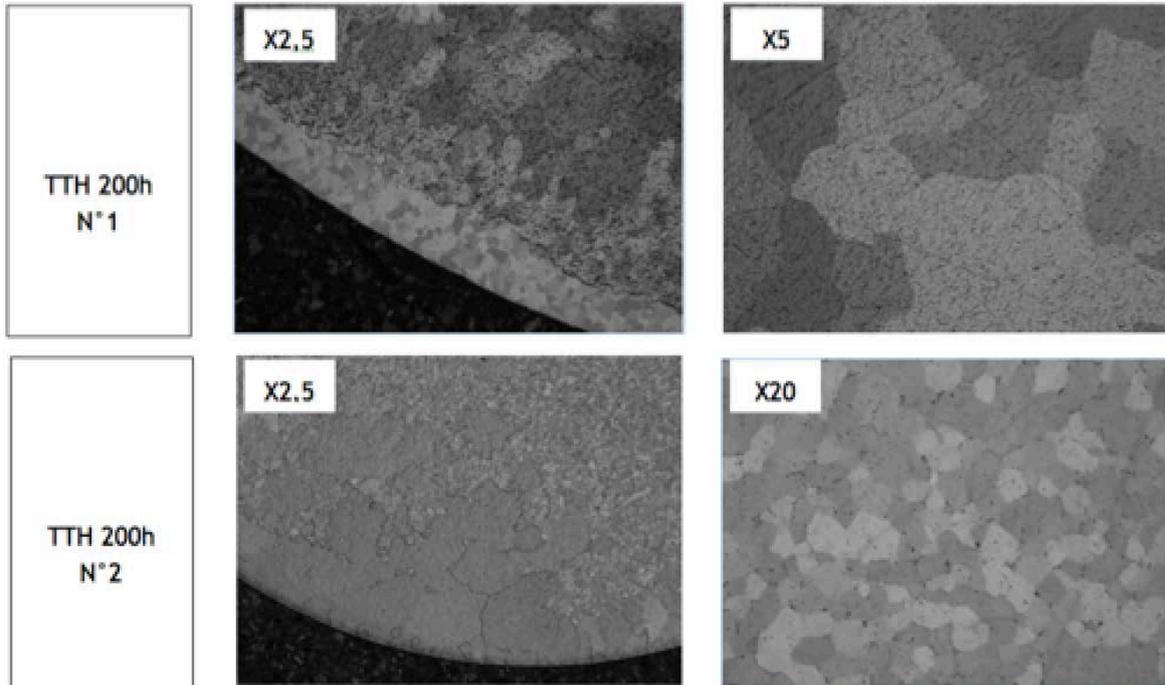


Figure 51: métallographies en lumière polarisée obtenues sur des pastilles avant et après traitement thermique à 805°C : (a) en périphérie et (b) au centre

La taille des grains a été mesurée à partir des métallographies réalisées sur chaque pastille ayant subi un traitement thermique différent. La première étape consiste à réaliser les contours de chaque grain en ne prenant en compte que les grains éloignés des bords de l'image. La deuxième étape consiste à binariser l'image de façon à faire ressortir seulement les joints de grains. La dernière étape consiste à réaliser une analyse de chaque particule pour déterminer sa taille.

De façon à rendre compte de la dispersion sur la taille des grains mesurée, la Figure 52 présente l'évolution de la probabilité cumulée que la taille d'un grain soit inférieure à une taille donnée en fonction des durées de traitements thermiques appliquées.

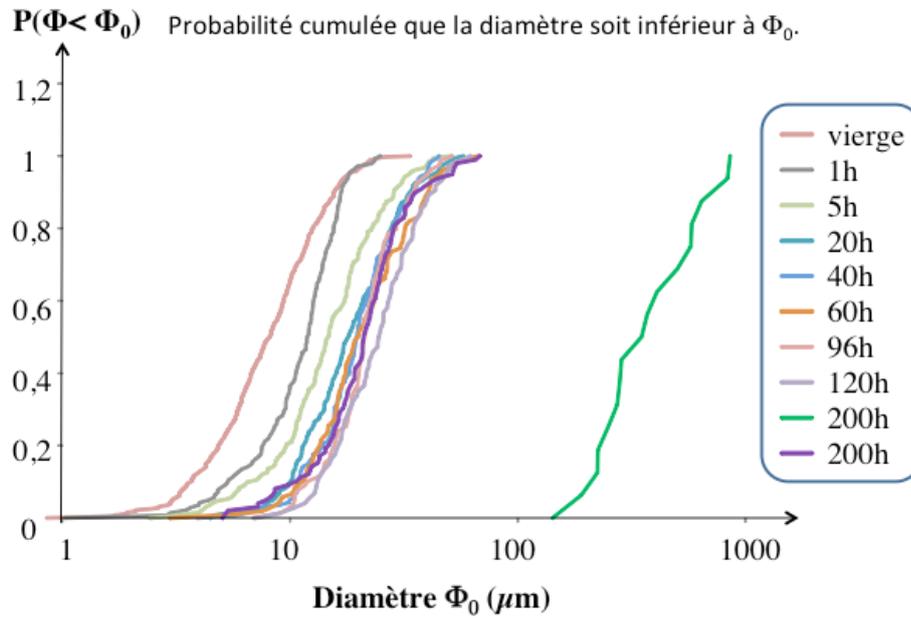


Figure 52: Distributions de tailles de grains en fonction de la durée du traitement thermique

1.2.3 Cinétique de chargement

Trois barres à bouchons en Zircaloy-4 ont été chargées en hydrogène par voie gazeuse à 420°C pendant 7 heures. Selon les barres, entre 3 et 7 mesures d'hydrogène par extraction à chaud ont été réalisées le long de l'échantillon. Les profils obtenus ne sont pas plats. La teneur de l'extrémité placée au fond du four est systématiquement plus élevée ce qui indique la présence d'un gradient axial de température. Pour une même pression partielle en hydrogène, les teneurs de la barre ayant subi un traitement thermique sont plus faibles. Il semblerait que la taille des grains influence la cinétique de chargement comme le suggèrent la Figure 53 (absorption de l'hydrogène plus lente après traitement thermique de grossissement de grain) et la Figure 55. Cette différence de cinétique n'est tout de même pas très significative et ces conclusions restent fragiles car s'appuyant sur un nombre limité d'essais. Les observations métallographiques réalisées sur les barres à bouchon montrent également une répartition hétérogène des hydrures en fonction de la position radiale dans les barres comme montre la Figure 56.

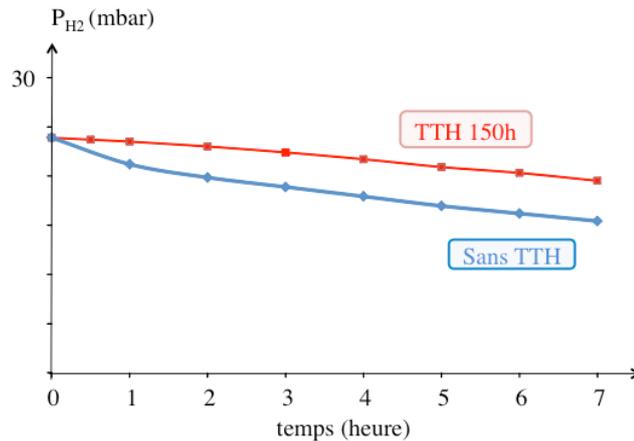


Figure 53: Cinétique de chargement en hydrogène à 420°C des barres de Zircaloy-4 recristallisées

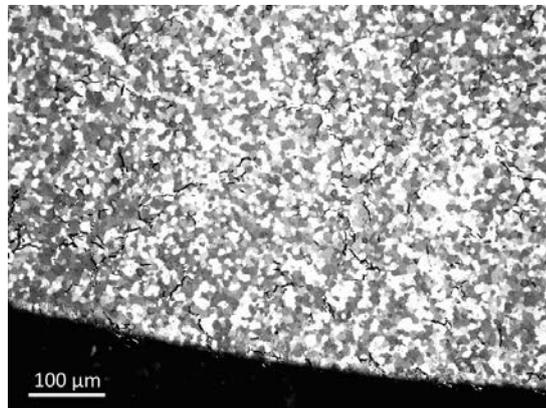


Figure 54: Micrographie optique d'une barre en Zircaloy-4 RXA vierge chargée en hydrogène

Les essais supplémentaires sur tubes réalisés afin de comprendre l'influence de la taille de grains sur la diffusion de l'hydrogène montrent une hétérogénéité des chargements avec traitement thermique (Figure 55). Un ralentissement de la vitesse de chargement est observé après le premier traitement thermique. Un traitement plus long, donc des grains plus gros, ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de chargement en hydrogène. Cependant, la pression résiduelle en fin de chargement montre qu'un équilibre entre les échanges solide-gaz est atteint, la désorption est aussi rapide que l'adsorption.

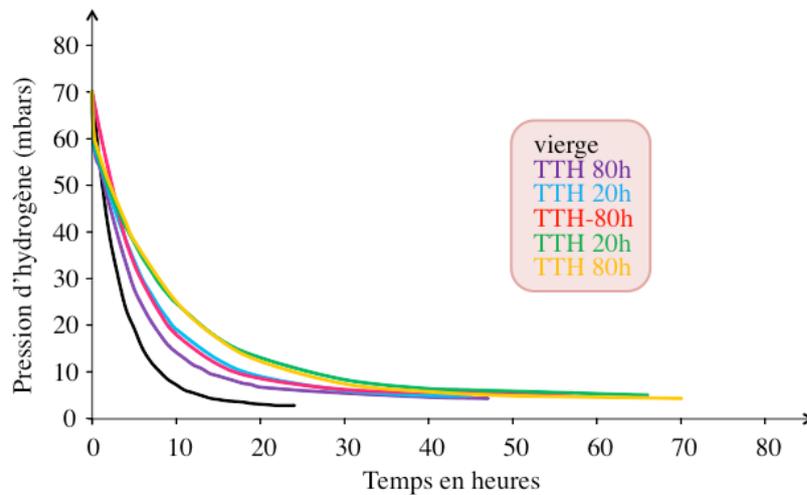


Figure 55: Cinétique de chargement en hydrogène à 200ppm à 420°C des tubes de Zircaloy-4

L'étude bibliographique a montré que la teneur en hydrogène pouvait dépasser significativement la limite de solubilité de l'hydrogène (contrairement à toute attente). Une des hypothèses est que l'hydrogène se concentre dans le matériau au niveau des joints de grains.

Les observations métallographiques de la Figure 56 montrent que les hydrures sont localisés essentiellement aux joints de grains et dans une moindre mesure à travers les grains. Cela pourrait expliquer la cinétique de chargement plus lente après traitement thermique. Une des explications possible est que l'hydrogène diffuse dans le métal à travers les joints de grains servant ainsi de court-circuit de diffusion. Plus les grains sont gros, moins le nombre de joints de grains est important. La diffusion de l'hydrogène est donc ralentie.

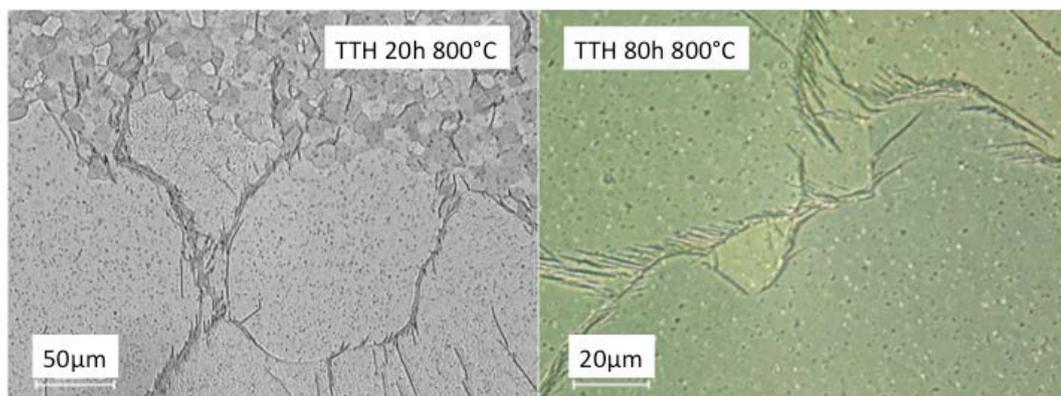


Figure 56: Localisation des hydrures sur des tubes de Zircaloy-4 chargés en hydrogène à 200ppm à 420°C ayant subi différents traitements thermiques de grossissement de grains

2. Modélisation du chargement en hydrogène par voie gazeuse

Un modèle de diffusion nommé DIFF_H a été élaboré pour modéliser simultanément la mobilité de l'hydrogène et les échanges solide/gaz lors des chargements par voie gazeuse à 420°C. La distribution de l'hydrogène en présence d'un gradient thermique a été étudiée par différents auteurs (annexe 11). Les échanges solide/gaz ont été caractérisés à partir de nombreux essais de chargements réalisés au laboratoire pour d'autres programmes [Guilbert 2016, Desquines 2016b, Desquines 2014].

2.1	Description du modèle
2.2	Diffusion sous gradient thermique
2.2.1	Description des essais de la littérature
2.2.2	Simulation numérique des essais de chargement
2.3	Diffusion avec échange solide/gaz
2.3.1	Description des essais
2.3.2	Simulation numérique des essais de chargement

2.1 Description du modèle

Le modèle a été implémenté dans le code 1D, DIFF_H, solveur explicite des équations de la diffusion présentées dans le chapitre bibliographique. La prise en compte d'une géométrie plane ou tubulaire est proposée. On se donne la possibilité de prendre en compte un gradient de température et de contrainte à travers la gaine. Le pas de temps d'intégration des équations est recalculé à chaque incrément. Pour la résolution explicite de la diffusion, le pas de temps minimal dépend de la discrétisation spatiale (Eq 30).

$$\Delta t \leq \frac{1}{2} \max_{i=1,\dots,n} \left(\frac{\Delta x_i^2}{D_i} \right) \quad (\text{Eq 30})$$

Des conditions aux limites doivent être imposées aux extrémités de la zone de diffusion. On postule une loi d'échange solide/gaz (Eq 31) qui puisse être représentée soit par une concentration d'interface, soit par un flux adsorbé dépendant de l'environnement. Cette loi sera identifiée sur la base d'essais de chargement par voie gazeuse, réalisés à l'École Centrale de Paris.

$$f \left[\frac{\partial C_d}{\partial x}; C_d \right] = k \cdot p^n \quad (\text{Eq 31})$$

Un cas particulier de cette condition aux limites est la loi de Sievert décrite par l'équation 32, établissant un lien entre la pression gazeuse et la concentration en hydrogène à la surface du métal :

$$C_d = k \cdot \sqrt{p} \quad (\text{Eq 32})$$

Les équations de la diffusion permettent de formaliser le type de loi à prendre en compte afin de décrire les échanges solide-gaz lors d'un chargement isotherme (Eq 34). D'autre part, la teneur moyenne en hydrogène dans l'éprouvette est définie par l'équation 35. En condition isotherme, la solubilité étant constante à tout instant, les équations 34 et 34 bis sont identiques.

Une condition aux limites en flux rentrant est à privilégier pour pouvoir justifier d'une adsorption de l'hydrogène au-delà de la limite de solubilité. En effet, une condition en concentration à la surface induirait une concentration maximale moyenne égale à la solubilité dans le matériau. Pour une condition aux limites conditionnée par un flux entrant constant et fonction de la pression d'hydrogène :

$$\frac{\partial C_d}{\partial x} = \pm k \cdot p^n \quad (\text{Eq 33})$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_d}{\partial x^2} \quad (\text{Eq 34})$$

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_d}{\partial x^2} \quad (\text{Eq 34 bis})$$

$$\frac{\partial [H]_{\text{moy}}}{\partial t} = \frac{D}{e} \int_0^e \frac{\partial^2 C_d}{\partial x^2} dx = \frac{D}{e} \left[\left(\frac{\partial C_d}{\partial x} \right)_e - \left(\frac{\partial C_d}{\partial x} \right)_0 \right] \quad (\text{Eq 35})$$

Et finalement :

$$\frac{\partial [H]_{\text{moy}}}{\partial t} = \frac{2kD}{e} \cdot p_{H_2}^n \quad (\text{Eq 36})$$

La baisse de pression dans le dispositif nous informe uniquement sur une augmentation de la teneur moyenne en hydrogène dans l'éprouvette et aucunement sur la distribution de cet élément dans le métal. L'obtention d'une cinétique d'adsorption reproductible de l'hydrogène gazeux ne peut être que la conséquence d'un lien entre la pression gazeuse et le flux entrant d'hydrogène (Figure 57) dont la description est donnée par l'équation 33.

Il est aussi intéressant de rappeler une seconde limitation physique à l'interface solide-gaz décrite par l'équation 37.

$$C_d \leq C_s \quad (\text{Eq 37})$$

Cette seconde équation n'est pas rigoureusement respectée sur les bords de l'éprouvette pour les alliages de Zirconium chargés à basse température et cette remarque est indissociable du phénomène de surchargement. On doit pouvoir justifier ceci par la formation d'une couche de précipités d'hydrures

de zirconium en sous-surface qui se développe par consommation d'hydrogène dissous et probablement à l'origine du gradient de concentration décrit par l'équation 33.

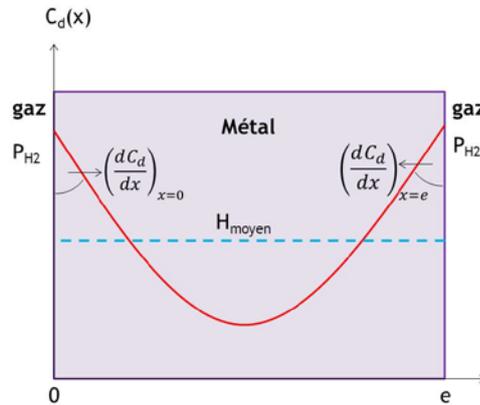


Figure 57: Illustration du phénomène de diffusion de l'hydrogène pris en compte dans la loi de chargement décrite par le modèle

2.2 Diffusion sous gradient thermique

2.1.1 Description des essais de la littérature

[Sawatzky 1960] a réalisé deux essais de thermodiffusion sur des échantillons cylindriques ($d=1,2$ cm et $L=2,5$ cm) en Zircaloy-2. L'hydrogène a été introduit par chauffage à 900°C dans un système clos contenant la quantité d'hydrogène requise. Un traitement d'homogénéisation de 6h a été réalisé par la suite afin de répartir uniformément l'hydrogène dans le matériau. Une oxydation de surface a finalement été réalisée afin de créer une couche d'oxyde imperméable à l'hydrogène de façon à obtenir un chargement axial de l'hydrogène. Deux températures différentes ont été maintenues aux extrémités de l'échantillon pendant une durée suffisante pour pouvoir observer une évolution de la distribution de l'hydrogène sous un gradient thermique constant en bonne approximation. Le premier essai a consisté à maintenir des températures de 130°C et 477°C pendant 34 jours aux extrémités d'un échantillon contenant initialement 130 ppm d'hydrogène. Le second a consisté à appliquer des températures de 157°C et 454°C pendant 42 jours aux extrémités d'un échantillon contenant initialement 64 ppm d'hydrogène. La teneur en hydrogène est ensuite déterminée par extraction à chaud sous vide de plaques de 0,1 cm d'épaisseur coupées dans l'échantillon.

[Markowitz 1961] a réalisé deux essais de thermodiffusion sur des échantillons cylindriques de longueur 25 mm en Zircaloy-2. L'hydrogène a été introduit initialement dans le matériau puis homogénéisé par un traitement ther-

mique. Le premier essai a consisté à appliquer un gradient thermique de $73^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pendant 30 jours sur un échantillon contenant initialement 300 ppm d'hydrogène. Le deuxième essai a consisté à appliquer un gradient thermique de $75^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pendant 41,7 jours sur un échantillon contenant initialement 3360 ppm d'hydrogène.

[Sugisaki 2002] a réalisé trois essais de thermodiffusion sur des échantillons cylindriques ($d=12$ mm) en Zircaloy-2. La teneur initiale de 400 ppm en hydrogène a été chargée par voie gazeuse à 520°C suivi d'un traitement d'homogénéisation de 17 jours à 500°C . Les essais ont consisté à appliquer des températures de 281°C et 361°C aux extrémités de l'échantillon pour trois durées : 9, 24 et 100 jours.

[Hong 1998] a réalisé deux essais de thermodiffusion sur des échantillons de zirconium de 24 mm de long. L'hydrogène a été introduit initialement dans le matériau par chargement électrolytique à 80°C puis homogénéisé par un traitement thermique de 20 jours à 340°C . Le premier essai a consisté à appliquer des températures de 300°C et 340°C pendant 100 jours aux extrémités d'un échantillon contenant initialement 57,4 ppm d'hydrogène. Le deuxième essai a consisté à appliquer des températures de 300°C et 340°C pendant 50 jours aux extrémités d'un échantillon contenant initialement 88,8 ppm d'hydrogène.

[Sasahara 2005] a réalisé plusieurs essais de thermodiffusion sur des échantillons cylindriques de longueur 30 mm en Zircaloy-4 irradié. Les essais ont consisté à appliquer des températures de 260°C et 380°C pendant 10 jours aux extrémités d'un échantillon contenant initialement des quantités d'hydrogène homogènement réparties comprises entre 57 et 119 ppm.

Les données expérimentales des essais de thermodiffusion disponibles dans la littérature et présentées ici sont détaillées en annexe 11. Ces données seront comparées dans le paragraphe suivant au modèle de diffusion.

2.1.2 Simulation numérique des essais de chargement

La simulation de la distribution de l'hydrogène sous gradient thermique maintenu constant permet de rendre compte de la cinétique de migration de l'hydrogène vers les parties froides de l'échantillon et, si le temps de maintien est suffisamment long, on assiste à la précipitation à haute température d'hydrures de zirconium dans la zone la plus froide. Ce mécanisme est très voisin de celui qui contrôle la formation d'un rim d'hydrures en irradiation de base. D'un point de vue général, la simulation est en accord avec les données expérimentales obtenues dans la littérature comme le montrent les résul-

tats présentés sur les Figure 58 et Figure 59. Des écarts sont identifiés essentiellement au voisinage des extrémités des échantillons.

L'interface entre les deux phases (α + hydrogène dissous)/(α + hydrures) est facilement identifiable sur tous les essais. La teneur en hydrogène est beaucoup plus importante du côté le plus froid de l'échantillon.

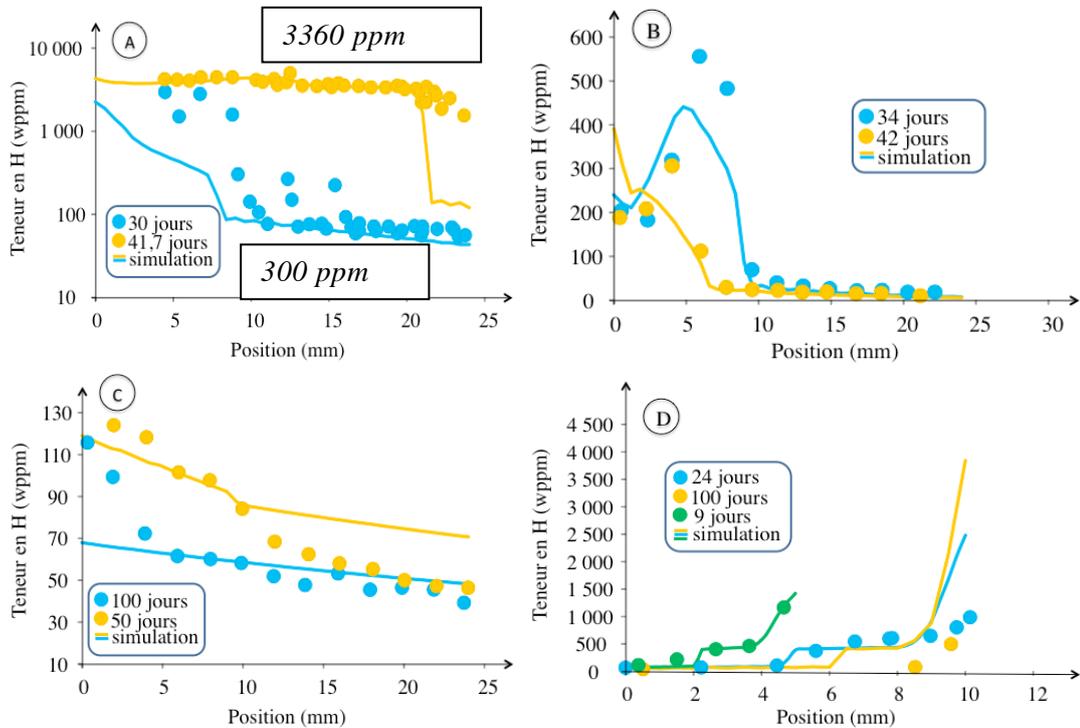


Figure 58: Simulation des essais de thermodiffusion de la littérature (matériau hydruré) (A) [Markowitz 1961], (B) [Sawatzky 1960], (C) [Hong 1998], (D) [Sugisaki 2002]

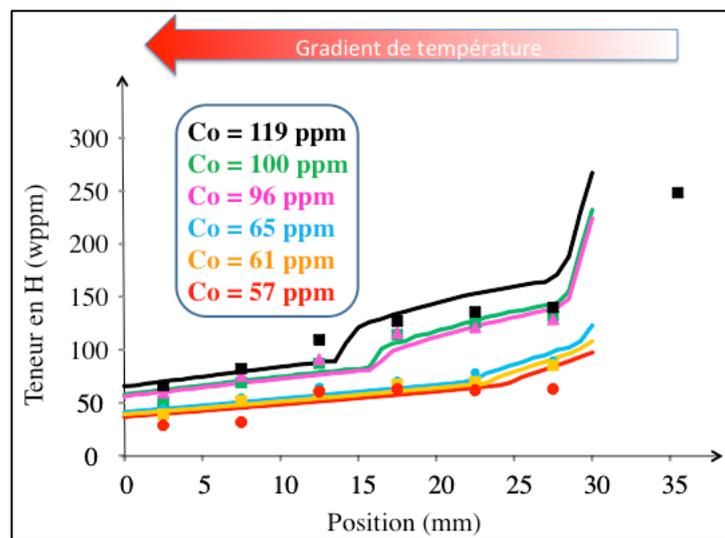


Figure 59: Simulation des essais de thermodiffusion de la littérature (matériau irradié) [Sasahara 2005]

2.3 Diffusion avec échange solide/gaz

2.3.1 Description des essais

De nombreux essais de chargements gazeux en hydrogène ont été réalisés à l'École Centrale de Paris. Les chargements ont été menés à une température de 420°C sur des tubes en zircaloy-4 ayant une longueur 70 mm. Le Tableau 8 résume les conditions de chargements de quelques tubes testés sur lesquels la simulation a été mise en œuvre.

Référence	Teneur visée (ppm)	Nombre de passes	Durée (h)	Procédure
H66	100	1	0,4	1*(0,5*200)
H61	200	2	11	2*100
H58	200	3	26	2*100+ajustement
H65	400	4	23	2*(0,5*200)+200
H55	500	3	16	2*(0,5*250)+250
H67	100	1	19	1x100

Tableau 8 : Chargement en hydrogène à 420°C des échantillons simulés (passes : nombre d'injections d'hydrogène gazeux dans l'enceinte de chargement, procédure : description synthétique de la quantité d'hydrogène en wppm injectée à chaque passe, Durée : durée complète du chargement)

Pour chaque essai, l'évolution de la pression partielle en hydrogène au cours du chargement a été enregistrée.

2.3.2 Simulation numérique des essais de chargement

La simulation de l'évolution des pressions partielles de chargements en hydrogène par voie gazeuse à 420°C de nombreux essais sur tubes en Zircaloy-4 a mis en évidence une loi régie par l'adsorption de l'hydrogène contrairement à ce qui est observé à plus haute température. La littérature a montré que la cinétique de chargement était régie par une loi de type Sievert [Zhang 1993]. Or, la cinétique de chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C suit une loi de type « Langmuir » décrite par l'équation 38.

$$\frac{d[H]_{moy}}{dt} = A \frac{\mu \cdot p_{H_2}}{1 + \mu \cdot p_{H_2}} \quad (\text{Eq 38})$$

Cette cinétique peut être associée à une condition aux limites de flux rentrant constant dans le métal.

Le taux d'adsorption est proportionnel à la pression partielle d'hydrogène. Le phénomène limitant est donc l'adsorption des molécules d'hydrogène à la surface de l'échantillon et non la dissociation de la molécule H₂. En considérant que $\mu \cdot p_{H_2} \ll 1$, les équations 35 et 37 peuvent se combiner pour donner l'équation 39.

$$A * \mu = \frac{2kD}{e} \tag{Eq 39}$$

Les résultats présentés sur les Figure 60 à Figure 65 ont été obtenus en imposant l'équation 40 dans le modèle de diffusion DIFF_H. Tous les tubes testés ne sont pas représentés sur ces courbes. Les paramètres utilisés pour décrire ces courbes sont la teneur en hydrogène (wppm) et le gain de masse (g/cm².s).

$$\frac{dC_d}{dx} = 658 \cdot p_{H_2} \tag{Eq 40}$$

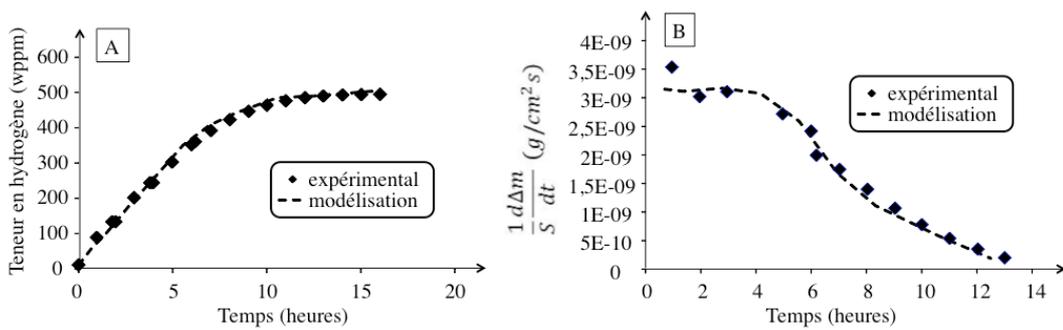


Figure 60: Chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C du tube H55
 (A) Evolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps
 (B) Cinétique de chargement

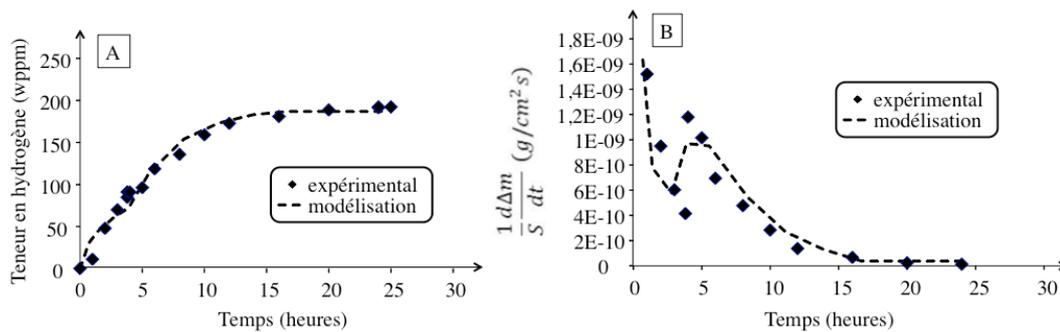


Figure 61: Chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C du tube H58
 (A) Evolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps
 (B) Cinétique de chargement

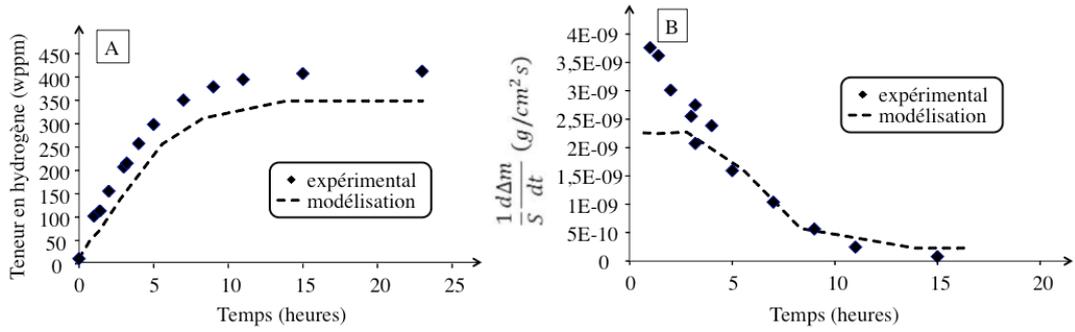


Figure 62: Chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C du tube H65
 (A) Evolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps
 (B) Cinétique de chargement

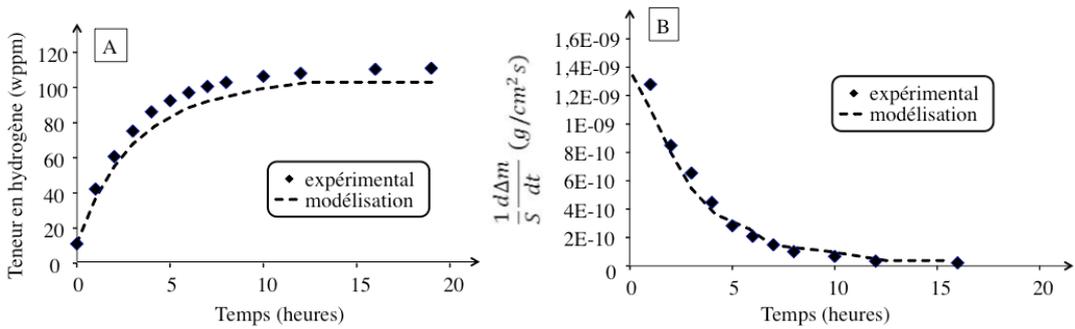


Figure 63: Chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C du tube H67
 (A) Evolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps
 (B) Cinétique de chargement

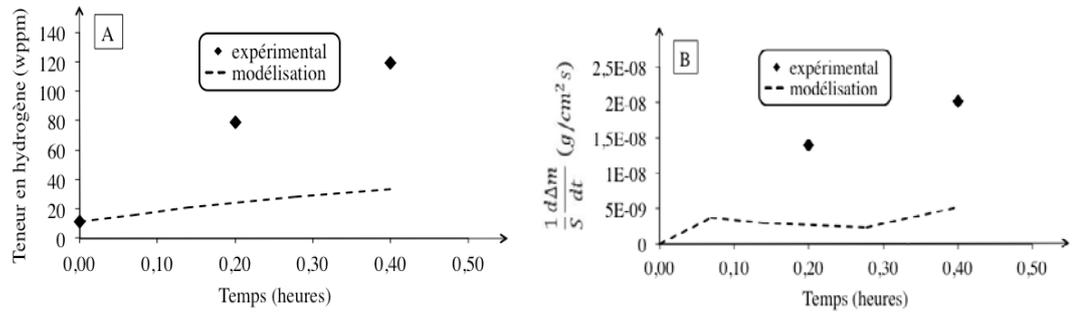


Figure 64: Chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C du tube H66
 (A) Evolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps
 (B) Cinétique de chargement

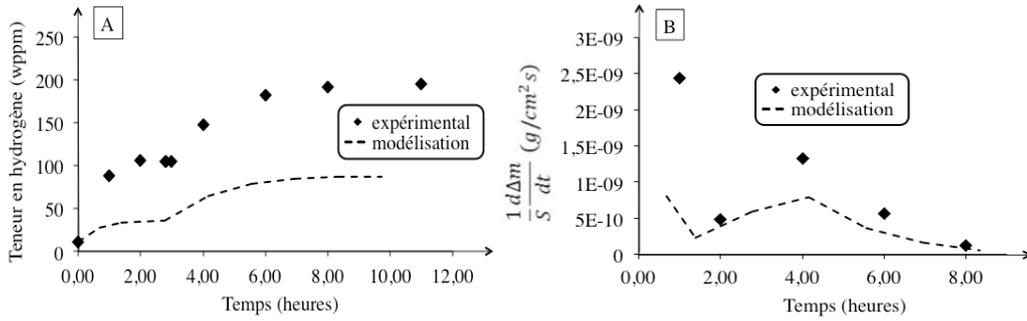


Figure 65: Chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C du tube H61
 (A) Evolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps
 (B) Cinétique de chargement

Pour la plupart des essais de chargement, la simulation est en accord avec les mesures expérimentales. Cependant, un écart d'un facteur de l'ordre de 2 sur les teneurs est parfois constaté. La mise en œuvre de plusieurs passes d'injection d'hydrogène semble parfois perturber la modélisation. En effet, la première passe est toujours plus rapide que les suivantes. Le modèle prend mal en compte cette première passe mais est bien mieux représentatif des suivantes. Le modèle doit encore être adapté pour correspondre à l'évolution récente de la méthode de chargement. Seules les simulations des chargements des tubes H66 et H61 sont insatisfaisantes. L'hypothèse faite pour expliquer cette cinétique très rapide était un éclatement du tube. Or, après détermination de la teneur globale en hydrogène, il s'est avéré que la teneur déterminée correspondait à celle visée lors du chargement. Ces tubes ont été chargés avec une pression partielle correspondant à 200 ppm avec interruption du chargement lorsque la pression est divisée par 2 pour obtenir une teneur finale de 100 ppm. Cette méthode n'est sans doute pas adaptée pour les faibles teneurs. En effet, il a été constaté que la première passe était souvent rapide comparativement aux suivantes. Un phénomène encore mal connu se produit et nécessite des investigations complémentaires.

3. Conclusions

Les études disponibles à ce jour montrent que la phénoménologie de la diffusion de l'hydrogène n'est maîtrisée qu'à des températures inférieures à 550°C. On dispose de bon nombre de données sur la diffusion de l'hydrogène à basse température, sous le transus $\alpha/\alpha+\beta$. La première partie de la thèse a donc été consacrée à cet état des lieux en vue de poursuivre ultérieurement la description de la mobilité de l'hydrogène à plus haute température. En effet, l'hydrogène semble avoir une forte affinité pour la phase

beta, mais les modalités de sa migration vers cette phase n'ont pas encore été identifiées.

Les essais de chargements en hydrogène réalisés sur des tubes en Zircaloy-4 ont permis de proposer un modèle et d'identifier une loi décrivant la cinétique de chargement à 420°C. Cette loi rend compte à la fois de la diffusion de l'hydrogène dans le métal et des échanges solide/gaz à la surface du matériau. La comparaison entre les simulations et les mesures montre que la loi proposée décrit convenablement les échanges. Cette loi n'est pas adaptée pour décrire les essais de chargement sur barre à bouchon. En effet, il semblerait que les échanges solide/gaz soient différents selon l'état du matériau considéré. Un effet de la taille de grains a également été constaté sur la vitesse de chargement, ce qui pourrait également expliquer les différences observées entre les tubes (état détendu) et les barres à bouchon (état recristallisé).

Alors que les chargements sur tubes de gainage (minces) conduisent assez systématiquement à une distribution homogène de l'hydrogène, les résultats obtenus sur barre à bouchon (de diamètre significativement supérieur à l'épaisseur des tubes) ont mis en évidence un gradient radial de concentration en hydrogène. Ceci montre que dans ce dernier cas on peut étudier simultanément la cinétique de chargement et la diffusion de l'hydrogène. De tels essais permettent d'étendre la validation de notre simulation. Ces résultats n'ont pas été présentés dans ce mémoire.

L'étude de l'APRP implique la mise en œuvre de températures plus élevées et l'étude de la mobilité simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans la littérature, la diffusion de l'oxygène n'est à ce jour pas correctement modélisée dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$. Une approche a donc été construite pour déterminer les paramètres clés qui gouvernent sa diffusion dans le domaine $\alpha+\beta$.

Chapitre 4

Diffusion de O et H à 1200°C

1. Résultats expérimentaux et analyses

1.1 Résultats intégraux des essais d'oxydation

- 1.1.1 Prise d'hydrogène
- 1.1.2 Equivalent Cladding Reacted (ECR)

1.2 Caractérisations métallographiques

- 1.2.1 Microstructure
- 1.2.2 Evolution des épaisseurs des couches du métal
- 1.2.3 Ségrégation des éléments
 - 1.2.3.1 Oxydation suivie d'une trempe directe
 - 1.2.3.2 Influence du refroidissement contrôlé
- 1.2.4 Fraction de phase
 - 1.2.4.1 Evolution après une oxydation suivie d'une trempe directe
 - 1.2.4.2 Influence du refroidissement contrôlé

1.3 Caractérisations microscopiques des phases formées

- 1.3.1 Observations MEB
- 1.3.2 Préparation des lames minces
- 1.3.3 Etude des phases en présence au MET
 - 1.3.3.1 Aspect général
 - 1.3.3.2 Analyses EDXS et HRSTEM
 - 1.3.3.3 Spectrométrie EELS
 - 1.3.3.4 Diffraction électronique
- 1.3.4 Influence du refroidissement contrôlé
- 1.3.5 Conclusions

1.4 Distribution de l'hydrogène

- 1.4.1 Cartographies ERDA
- 1.4.2 Teneurs locales en hydrogène
- 1.4.3 Profil de diffusion moyen théorique

1.1 Résultats intégraux des essais d'oxydation

Ce paragraphe présente les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons oxydés à 1200°C sous vapeur d'eau.

1.1.1 Prise d'hydrogène

La Figure 66 présente l'évolution de la teneur en hydrogène avant et après oxydation à 1200°C avec trempe directe ou refroidissement contrôlé avant trempe. Une prise d'hydrogène plus importante a été constatée pour les échantillons oxydés puis trempés directement à 1200°C. Il n'y a cependant pas une évolution significative de la teneur en hydrogène lors de la phase d'oxydation. Toutes les données relatives aux teneurs en hydrogène avant et après oxydation sont regroupées en annexe 3.

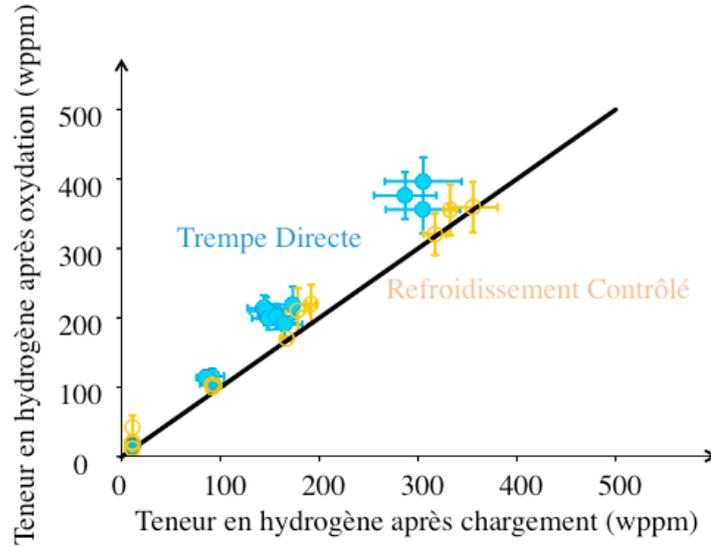


Figure 66: Prise d'hydrogène après oxydation à 1200°C

1.1.2 Equivalent Cladding Reacted (ECR)

La Figure 67 présente l'évolution de l'ECR mesuré en fonction du temps de maintien à 1200°C pour les échantillons vierges et pré-hydrurés ayant subi une trempe directe ou un refroidissement contrôlé. Ainsi qu'attendu, la corrélation de Cathcart-Pawel est cohérente avec les résultats obtenus et la corrélation de Baker-Just reste conservatrice. Aucune différence notable n'est observée sur l'influence du refroidissement subi par les échantillons. L'ensemble des données est regroupé en annexe 4.

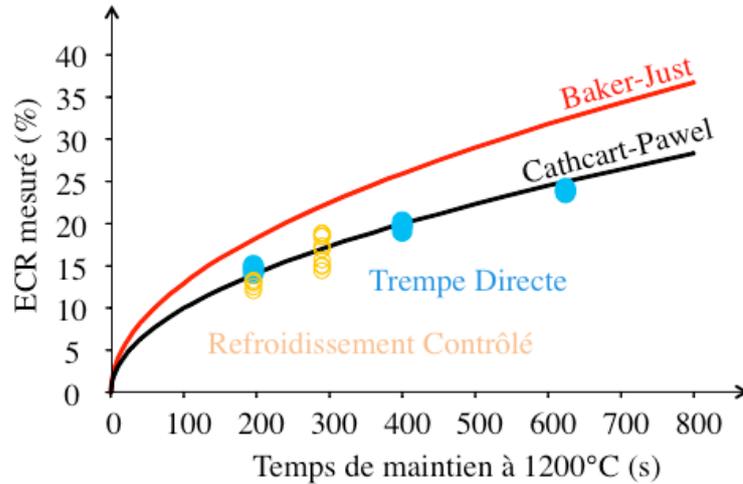


Figure 67: Évolution de l'ECR en fonction de la durée d'oxydation à 1200°C

1.2 Caractérisations métallographiques

1.2.1 Microstructure

Dans le cas d'un échantillon oxydé soumis à une trempe directe à 1200°C, la microstructure observée présente différentes phases :

- Une couche de zircon
- Un liseré $\alpha(O)$ homogène
- Une couche plus ou moins épaisse d'un mélange $\alpha(O)$ et ex- β
- Quelques enrichissements en oxygène aux joints de grains ex- β /ex- β
- Une phase ex- β d'apparence homogène

Un examen détaillé de la phase ex- β , révèle la présence d'aiguilles de précipitation $\alpha(O)$ nanométriques. Ces aiguilles se forment en général à la trempe [Stern 2007b].

Dans le cas d'un échantillon oxydé soumis à un refroidissement contrôlé, la microstructure observée est donc légèrement différente :

- Une couche de zircon,
- Un liseré $\alpha(O)$ homogène,
- Une couche plus ou moins épaisse d'un mélange $\alpha(O)$ et ex- β ,
- Des enrichissements en oxygène assez marqués aux joints de grains ex- β /ex- β ,
- Une phase ex- β avec un grand nombre d'aiguilles parallèles précipitées sous forme de lattes d'épaisseurs micrométriques.

La Figure 68 compare les microstructures obtenues après trempe directe (A) et après refroidissement contrôlé (B). On observe sur la micrographie (A) les deux couches d'oxyde externe et interne entourant le résidu métallique de la gaine apparaissant en plus clair. La phase $\alpha(O)$ étant durcie par l'oxygène apparaît en plus clair dans le métal que la phase ex- β . On distingue assez nettement sur les métallographies A et B, les deux liserés $\alpha(O)$ et quelques inclusions $\alpha(O)$ entre ces deux liserés. Sur la microstructure avec refroidissement contrôlé, on peut observer que la phase ex- β est constituée de fines aiguilles imbriquées (présentant des orientations préférentielles), cet aspect est un peu exagéré au moyen d'une attaque chimique réalisée sur cette métallographie (B) au contraire, pour les grossissements usuellement mis en œuvre lors de examens optique la phase ex- β apparaît homogène après trempe directe (A). Il est clair qu'en allant vers des grossissements plus intenses on distinguerait également des aiguilles après

trempe directe. La vitesse de refroidissement a une influence importante sur la microstructure des échantillons, notamment pour la zone ex- β . Plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus les précipités α de la phase ex- β sont nombreux et de petite taille. La taille et la forme des précipités α dépendent également de la température d'oxydation. La microstructure des échantillons oxydés suivie d'un refroidissement contrôlé est donc beaucoup plus complexe qu'à l'issue d'une trempe directe. Certains grains ex- β présentent des plaquettes parallèles de précipités $\alpha(O)$. Ces plaquettes s'épaississent avec le refroidissement contrôlé au détriment de la nucléation de nouvelles plaquettes comme cela est observé lors de la trempe directe.

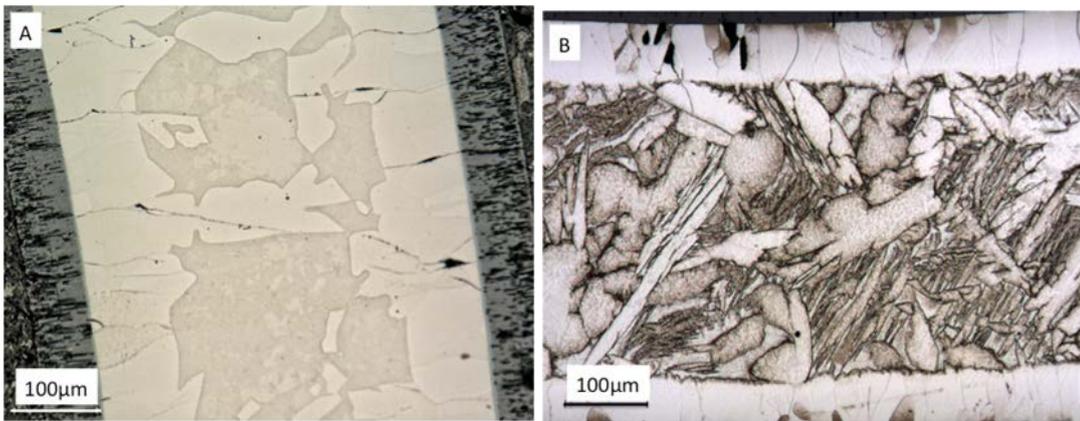


Figure 68: Microstructure des échantillons oxydés à 1200°C pendant 624s
 (A) Trempe directe (H66-3)
 (B) Refroidissement contrôlé (H67-3 après révélation des hydrures par attaque HF)

1.2.2 Evolution des épaisseurs des couches du métal

Les épaisseurs d'oxyde et du liseré alpha(O) ont été mesurées après oxydation. Les données regroupées en annexe 5 ont permis de tracer les courbes représentant l'évolution des épaisseurs moyenne des couches interne ou externe de la gaine en fonction de la durée d'oxydation pour différentes teneurs en hydrogène. La teneur en hydrogène initiale des échantillons n'influence pas ou peu les épaisseurs de couche d'oxyde formées ni celle du liseré alpha(O) peu importe le type de refroidissement (Figure 69 et Figure 70).

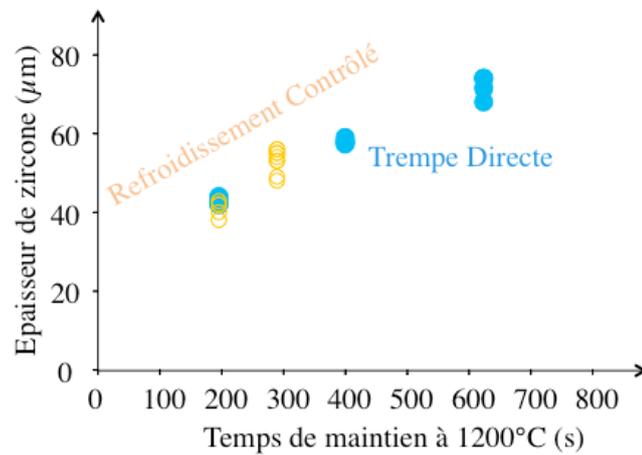


Figure 69: Mesure d'épaisseur moyenne des couches d'oxyde interne ou externe (leurs épaisseurs étant voisines)

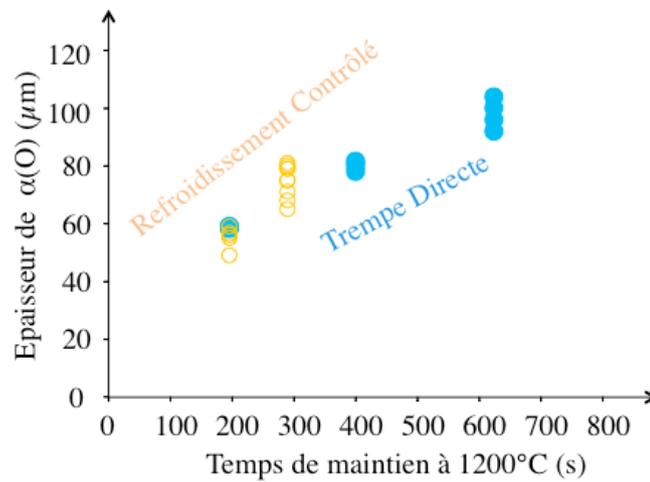


Figure 70: Mesure d'épaisseur du liseré alpha enrichi en oxygène

1.2.3 Ségrégation des éléments

1.2.3.1 Oxydation suivie d'une trempe directe

La distribution des éléments présents dans les alliages de Zircaloy-4 a systématiquement été caractérisée par la microsonde de Castaing. En effet, durant la phase d'oxydation haute température, un partitionnement des espèces chimiques est observé à travers l'épaisseur de la gaine. Cette distribution est principalement due à la diffusion de l'oxygène associée à la transformation de phase β en une phase stabilisée par l'oxygène $\alpha(O)$ [Desgranges 2011, Brachet et al 2001].

Les Figure 71 et Figure 73 présentent les cartographies typiques de la distribution des éléments ainsi que les profils de concentration obtenus pour les échantillons oxydés suivis d'une trempe directe. La phase ex- β est enrichie en fer et en chrome en accord avec leur propriété β -gène contrairement à l'oxygène qui se concentre dans la phase alpha. L'oxygène est cependant homogène dans chaque phase du métal. Le chrome présente un profil de diffusion à travers la phase bêta alors que l'étain est uniformément réparti dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$. Une surconcentration en chrome est également observée le long du liseré $\alpha(O)$.

Pour des temps de maintien à haute température importants, un partitionnement de l'étain entre la phase β et la phase α a été mis en évidence comme l'illustre la Figure 72. La ségrégation de l'étain dans la phase β a également été observée par Brachet pour des oxydations à 1100-1200°C [Brachet 2011]. Ce phénomène pourrait être expliqué par un coefficient de diffusion thermique de l'étain plus lent dans la matrice que les autres éléments d'alliage. Thermodynamiquement, il peut également être associé à une compétition entre l'oxygène et l'étain dans la phase β [Brachet 2011]. Pour valider ces hypothèses, Brachet a réalisé de longs traitements thermiques à haute température sur du Zircaloy-4 contenant différents teneurs en oxygène. Un rejet de l'étain a été observé dans la phase β pour les échantillons contenant une teneur en oxygène au-dessus de 5000 à 7000 wppm. Cependant, lors d'un APRP, la solubilité de l'oxygène dans la phase β est inférieure à cette valeur. La force motrice de partitionnement de l'étain entre les deux phases est donc réduite.

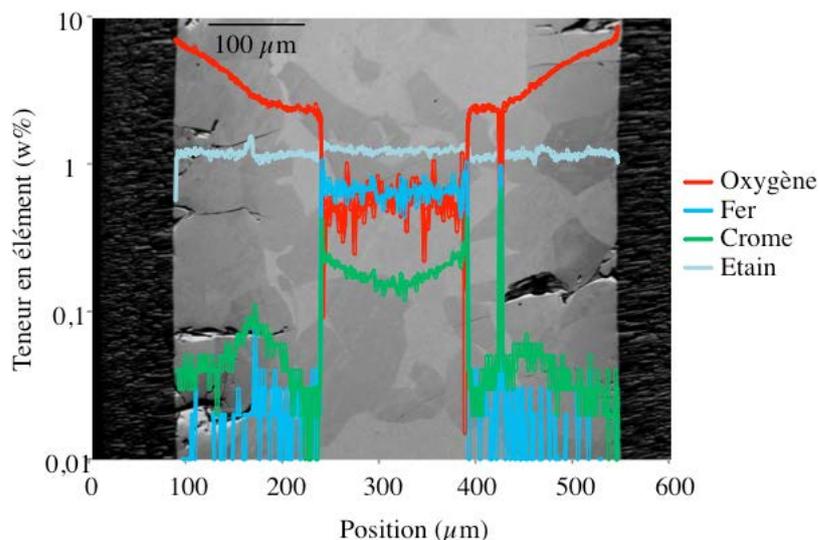


Figure 71: Profil de concentration typiquement obtenu en EPMA pour les échantillons oxydés suivis d'une trempe directe à 1200°C

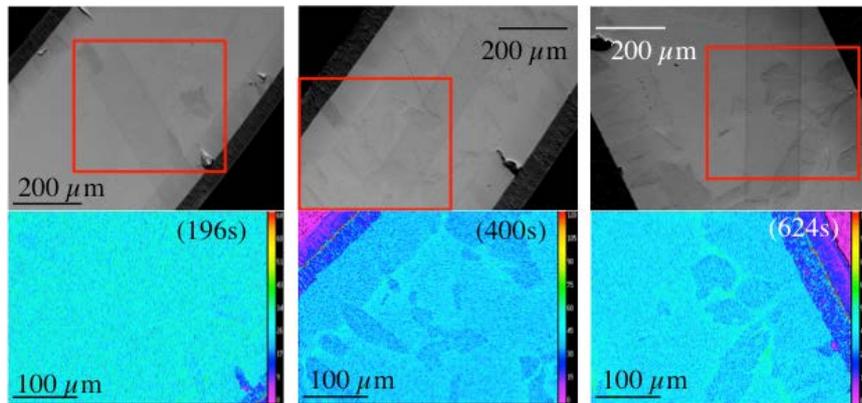


Figure 72: Partitionnement de l'étain observé en fonction de la durée d'oxydation à 1200°C

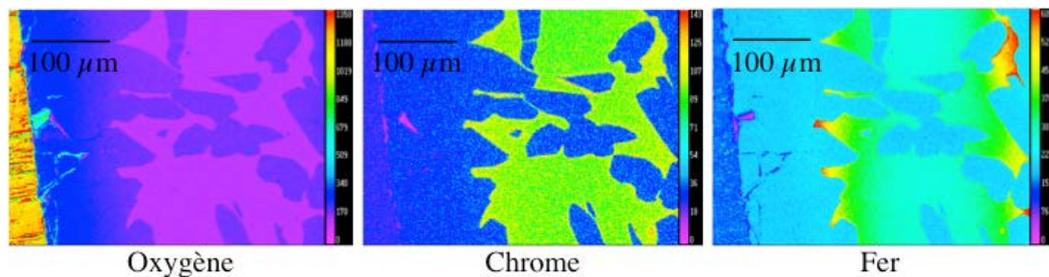


Figure 73: Cartographies typiquement obtenues en EPMA pour les échantillons oxydés suivis d'une trempe directe à 1200°C

1.2.3.2 Influence du refroidissement contrôlé

A l'issue du refroidissement contrôlé ou de la trempe directe, le fer et le chrome se ségrègent dans la phase ex- β et l'oxygène dans la phase α . Les principales différences de profils ou de cartographies sont liées à la répartition des précipités α , dont la taille dépend fortement de la cinétique du refroidissement. Les mesures réalisées à la microsonde montrent que la teneur en oxygène diminue progressivement entre le centre des inclusions et leur interface avec la phase ex- β alors qu'à l'issue d'une trempe directe la teneur dans les inclusions est constante et élevée par rapport à la phase ex- β (Figure 74). La Figure 75 représente la teneur moyenne observée dans les phases dans les zones de mélange $\alpha(O) + \text{ex-}\beta$. On constate sur cette figure que la phase ex- β , s'est pratiquement vidée de son oxygène et que les inclusions sont, elles aussi, extrêmement appauvries en oxygène comparative-ment à la situation de référence en trempe directe. Si on fait l'hypothèse que la quantité totale d'oxygène n'est pas modifiée par le refroidissement contrôlé, la fraction de phase $\alpha(O)$ devrait être assez sensiblement plus éle-

vée comparativement à la situation de trempe directe. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement.

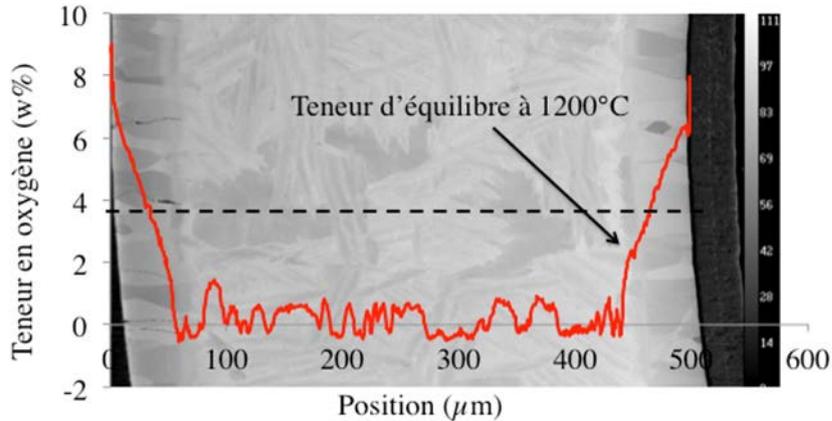


Figure 74: Profil radial de la teneur en oxygène d'un échantillon vierge oxydé à 1200°C ayant subi un refroidissement contrôlé (APRP-RF-4)

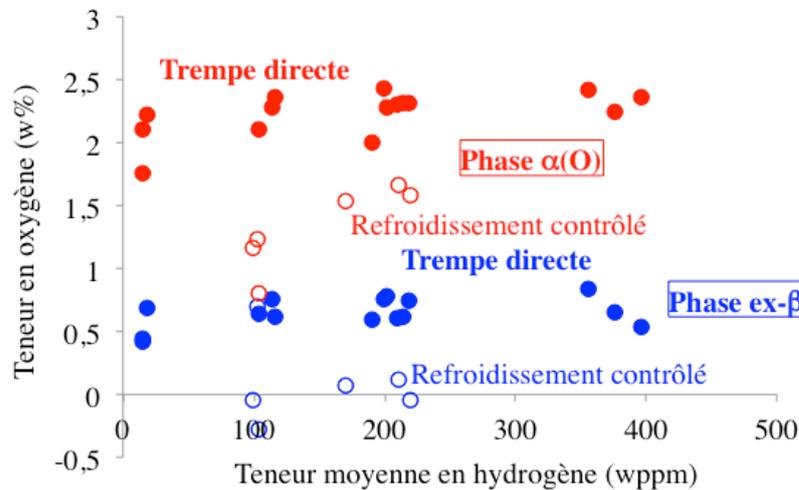


Figure 75: Mesures des teneurs moyennes par phase après oxydation à 1200°C

1.2.4 Fraction de phase

1.2.4.1 Evolution après oxydation suivie d'une trempe directe

La détermination de la fraction de phase f_{α} a été décrite plus en détail dans le chapitre 2. À l'issue d'une trempe directe, les aiguilles nanométriques présentes en grand nombre dans la phase ex- β ne sont pas prises en compte comme contribution à l'évaluation de la phase $\alpha(O)$ puisqu'elles ne sont pas visibles en microscopie optique. Les enrichissements de joints de grains, parfois visibles mais très minces ne sont pas non plus considérés comme une contribution à la quantité de phase $\alpha(O)$. La fraction de phase

f_{α} est donc déterminée à partir du liseré continu $\alpha(O)$ et des inclusions. La phase ex- β est constituée du reste de la partie métallique. La Figure 76 présente l'évolution de la fraction de phase en fonction de l'ECR mesuré pour les échantillons vierges et pré-hydrurés oxydés à 1200°C suivi d'une trempe directe. Une corrélation de la fraction de phase décrite par l'équation 41 a été évaluée à partir d'éprouvettes oxydées à 1200°C ayant subi une trempe directe. Cette équation limite artificiellement la fraction de phase à 100% pour un ECR voisin de 27%.

$$f_{\alpha}^{TD}(\%) = 100. \text{Min} \left[1; 12. \left(\frac{\text{ECR}(\%)}{100} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq 41})$$

La teneur en hydrogène ne semble pas avoir d'effet sur la fraction de phase mesurée pour un ECR supérieur ou égal à 20%. Pour un ECR plus faible, la fraction de phase mesurée pour les échantillons chargés à 100ppm est légèrement supérieure.

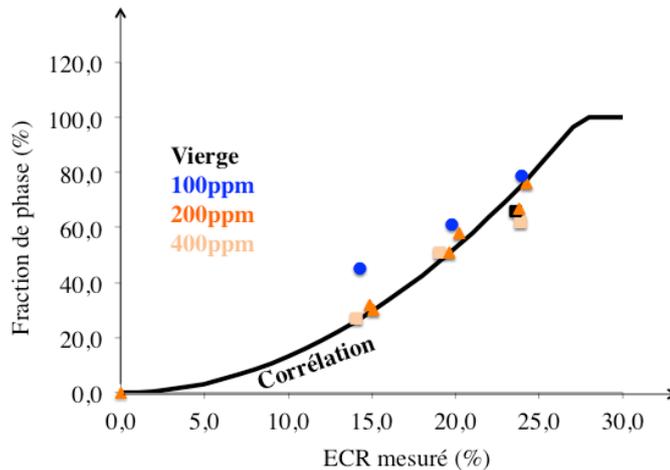


Figure 76: Évolution de la fraction de phase en fonction de l'ECR mesuré après oxydation à 1200°C

1.2.4.2 Influence du refroidissement contrôlé

À l'issue d'un refroidissement contrôlé, la microstructure est plus complexe. On va malgré tout construire une approche permettant de décrire la fraction de phase dans la continuité de ce qui a été fait pour la trempe directe. Ainsi, les plaquettes parallèles de phase $\alpha(O)$ précipitées dans les grains ex- β pendant le refroidissement contrôlé ou la trempe ne sont pas prises en compte. Les enrichissements aux joints de grains ne sont pris en compte que si leur épaisseur est sensiblement supérieure à celle des plaquettes voisines. La Figure 77 illustre la difficulté de sélectionner les inclusions et d'écarter les précipités lamellaires.

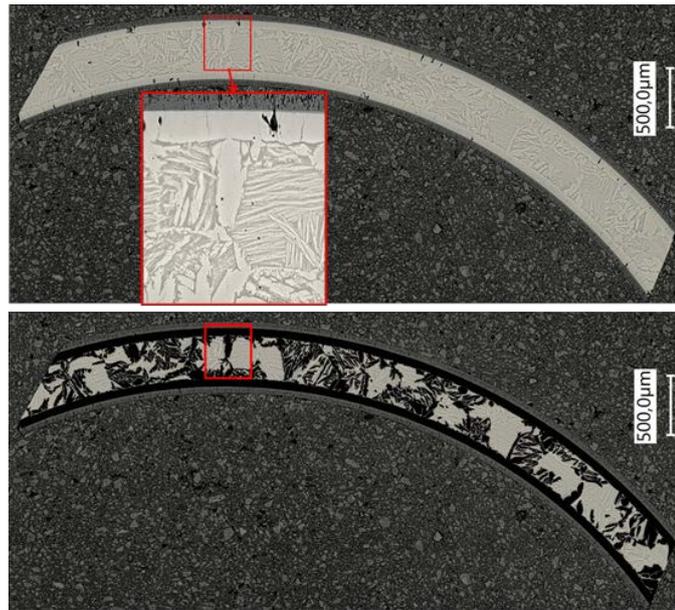


Figure 77: Détermination de la fraction de phase alpha à l'issue d'un refroidissement contrôlé

La Figure 78 présente les résultats obtenus en fonction de l'ECR mesuré à l'issue de l'oxydation à 1200°C et les compare aux tendances qui ont été obtenues en trempe directe. Une corrélation permettant d'interpoler et d'extrapoler les fractions de phase en refroidissement contrôlé en fonction de l'ECR a été identifiée (équation 42):

$$f_{\alpha}^{RC}(\%) = \text{Min} \left[100; f_{\alpha}^{TD}(\%) + 32 \cdot \frac{1 + \tanh\left(\frac{ECR(\%) - 13}{1,5}\right)}{2} \right] \quad (\text{Eq 42})$$

Pour un même ECR, la fraction de phase $\alpha(O)$ est significativement plus importante en refroidissement contrôlé. Ce résultat valide donc l'hypothèse qui avait été faite auparavant sur les teneurs en oxygène par phase obtenue à l'issue d'un refroidissement contrôlé.

Cependant, les résultats obtenus ne permettent pas de distinguer un éventuel effet de la vitesse de refroidissement entre eux en comparant les essais refroidis à 10°C/s ou 25°C/s.

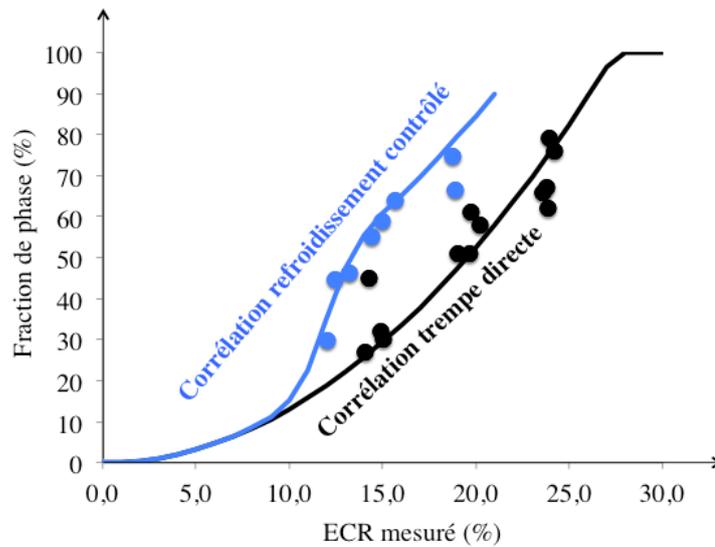


Figure 78: Influence du refroidissement contrôlé sur l'évolution de la fraction de phase après oxydation à 1200°C

1.3 Caractérisations microscopiques des phases formées

Un Microscope Electronique en Transmission (MET) a été utilisé pour décrire la microstructure de l'alliage de Zircaloy-4 trempé au niveau de l'interface entre la phase $\alpha(O)$ et le domaine biphasé $\alpha+\beta$. Un échantillon ayant subi une trempe directe a été comparé à un échantillon ayant subi un refroidissement contrôlé avant la trempe. Une analyse globale de la microstructure a été préalablement réalisée au microscope électronique à balayage (MEB). Cette étape a notamment permis d'identifier une zone particulière pour prélever une lame mince destinée aux observations au MET. Ces observations ont permis de déterminer la nature et la répartition des phases en présence:

- hydrures
- précipitation de phases de laves
- inclusions d'oxyde
- α -Zr
- β -Zr

1.3.1 Observations MEB

Les échantillons ont été enrobés puis polis mécaniquement sur papier abrasif jusqu'au grade 4000 (grains de $5\mu\text{m}$). La surface polie en section transverse a ensuite été observée à l'aide de la colonne électronique du DUAL BEAM HELIOS Nanolab 400. L'examen au MEB du tube oxydé ayant subi

une trempe directe en section transverse est présenté sur la Figure 79. Trois phases ont été identifiées :

- une couche externe de ZrO_2
- une phase $\alpha(O)$
- un mélange $\alpha+\beta$

Les interfaces entre les différentes phases sont en moyenne parallèles à la surface externe du tube.

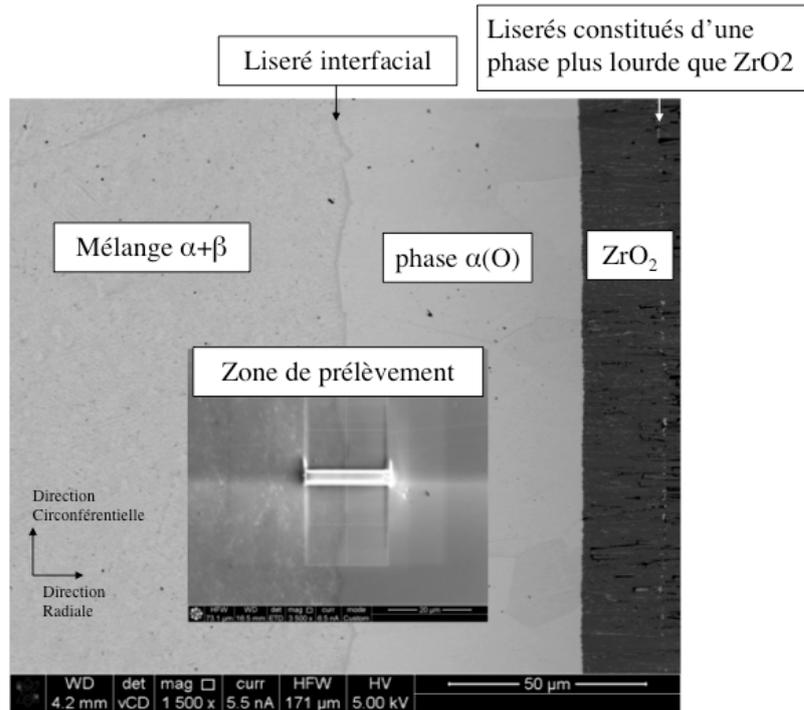


Figure 79: Aspect de la section transverse en peau externe du tube oxydé à 1200°C avec trempe directe en imagerie de type contraste chimique

L'aspect de la coupe transverse réalisée sur un échantillon oxydé ayant subi un refroidissement contrôlé est comparable à celle obtenue en trempe directe mais présente de grosses inclusions $\alpha(O)$ dans la zone de mélange comme l'illustre la Figure 80.

Les observations réalisées dans le mélange $\alpha+\beta$ n'ont pas permis de réaliser une description détaillée de ce mélange après une trempe directe. Il semble que l'on puisse distinguer une microstructure aciculaire très fine caractéristique d'un alliage de Zr trempé.

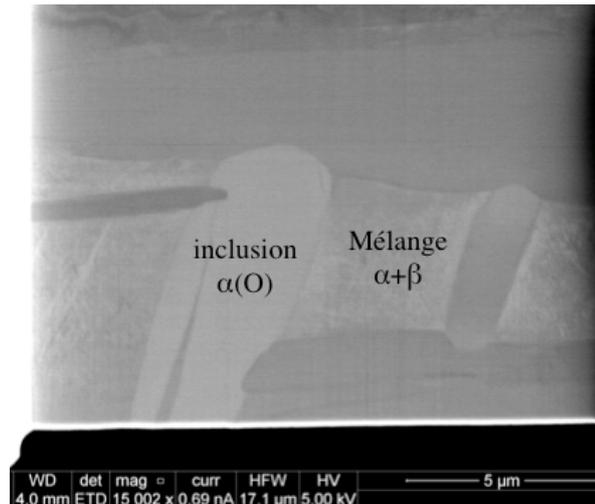


Figure 80: Aspect de la section transverse en peau externe du tube oxydé à 1200°C ayant subi un refroidissement contrôlé en imagerie de type contraste chimique

1.3.2 Préparation des lames minces

Compte tenu de la recherche de la présence éventuelle d'hydrures, une attention particulière a dû être portée à la préparation des échantillons du fait de la très forte réactivité des alliages de zirconium avec l'hydrogène.

Le prélèvement de la lame mince a été réalisé après que le vide ait atteint une valeur aussi basse que possible (5×10^{-5} Pa après deux jours de pompage dans la chambre). Un piège froid à l'azote liquide a été utilisé pour condenser les vapeurs résiduelles contenues dans la chambre du Dual Beam. Ces précautions ont pour but de limiter au maximum les risques d'hydruration durant l'amincissement.

L'amincissement de l'échantillon oxydé trempé à 1200°C a été réalisé avec des ions Ga^+ accélérés à 30kV pour viser une épaisseur de l'ordre de 150 nm. La lame mince a été prélevée perpendiculairement à l'interface entre le domaine biphasé $\alpha+\beta$ et la phase $\alpha(\text{O})$ (Figure 79). Deux amincissements successifs ont ensuite été réalisés au polisseur ionique PIPS II Gatan avec des ions argon accélérés à 500V et 200V entre chaque séance d'observations au Microscope Electronique en Transmission (MET) pour atteindre les épaisseurs requises pour les analyses X par spectrométrie à sélection d'énergie (EDXS), par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), et pour permettre l'examen de la microstructure aciculaire du mélange $\alpha\text{-Zr} + \beta\text{-Zr}$. Le premier amincissement visait aussi à éliminer la couche amorphe formée lors de la préparation FIB (Focused Ion Beam) sur chacune des faces de la lame mince. L'épaisseur moyenne t de la lame est de l'ordre de $0,98 t/\lambda$ (où λ libre parcours moyen des électrons qui est de

l'ordre de 100 nm dans un acier). Le second amincissement, réalisé avec le piège et le porte objet froid à $T < 100^\circ\text{C}$ pour éviter la prise d'hydrogène par l'échantillon, a été réalisé pour ré-affiner la lame et atteindre une épaisseur de l'ordre de 20 nm à 40 nm dans les zones d'intérêt. L'épaisseur moyenne obtenue est de l'ordre de $0,43 t/\lambda$.

L'amincissement de l'échantillon oxydé ayant subi un refroidissement contrôlé a été réalisé avec des ions Ga^+ accélérés à 30kV pour obtenir une épaisseur inférieure à 80 nm nécessaire à la réalisation des analyses. Le prélèvement de la lame mince a été réalisé perpendiculairement à l'interface entre une inclusion de $\alpha(\text{O})$ et la phase $\text{ex-}\beta$ (Figure 80). L'épaisseur moyenne (t) de la lame mince obtenue est telle que $0,2 < t/\lambda < 1,5$.

1.3.3 Etude des phases en présence au MET

1.3.3.1 Aspect général

Les premiers examens réalisés sur la lame brute de préparation FIB de l'échantillon oxydé trempé à 1200°C montrent la présence d'un sous-oxyde à gros grains sans dislocations et d'un mélange biphasé métallique $\alpha+\beta$ dont la microstructure très complexe est difficilement descriptible juste après la découpe FIB du fait de la trop grande épaisseur de la lame. Dans certaines conditions d'illumination, il est possible de distinguer deux familles différentes de grandes aiguilles parallèles avec une densité de dislocations très faible d'aspect noir (numéro 1 et 2 sur la Figure 81). Des objets en forme de « cils » à l'interface entre la phase $\alpha(\text{O})$ et le domaine biphasé ont également été observés (numéro 3 sur la Figure 81). Enfin, des précipités en forme d'aiguilles déformées d'aspect gris foncé (numéro 4 sur la Figure 81) sont visibles aussi bien à l'interface que dans le domaine biphasé. Ces observations ont été faites en mode imagerie champ sombre (DF) et en imagerie chimique avec détecteur annulaire à fond noir HAADF (high-angle annular dark-field) pour avoir deux contrastes différents.

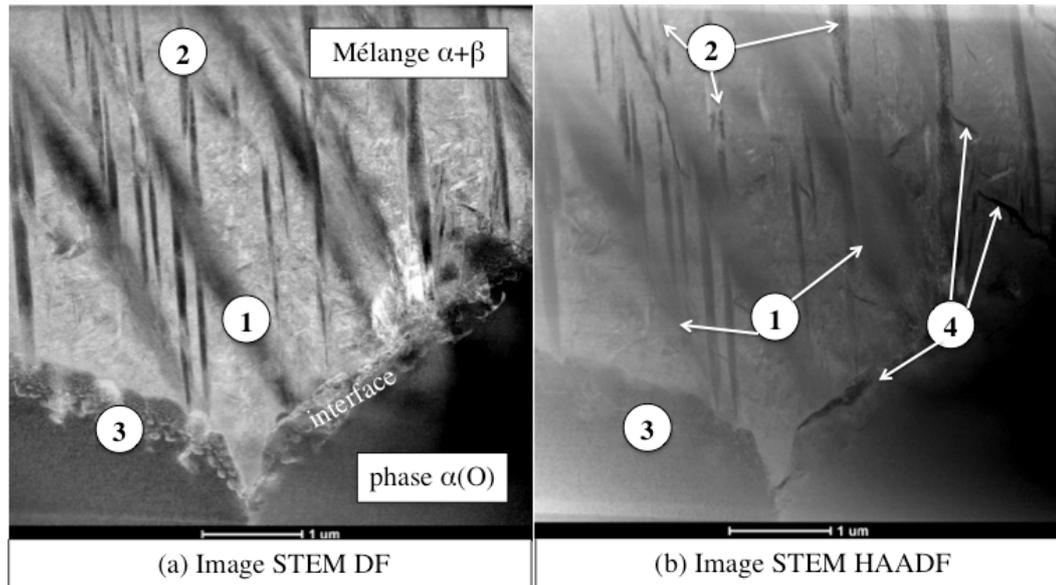


Figure 81: Images MET de l'interface sous-oxyde/métal du tube oxydé et trempé à 1200°C (après FIB)

1.3.3.2 Analyses EDXS et HRSTEM

Des observations complémentaires ont été réalisées après un nettoyage de l'échantillon par polissage ionique. Les cartographies EDXS obtenues (Figure 82) ont révélé l'existence de grandes aiguilles appauvries en fer et en chrome par rapport à la matrice environnante. Deux formes d'aiguilles micrométriques de α -Zr peuvent être distinguées :

- des aiguilles très fines (100 nm à 200 nm de large) où aucun enrichissement en oxygène n'a été détecté
- des aiguilles plus larges (de 500 nm à 1 μ m de large) où un faible enrichissement en oxygène a été détecté

Une différence des profils de concentration en fer et en chrome au travers de l'interface a été mise en évidence sur la Figure 82. La présence de deux fronts de diffusion a été identifiée où la teneur en fer varie « fortement » alors qu'un seul front est observé pour le chrome. Cette différence résulte d'une vitesse de diffusion du fer dans la matrice plus grande que celle du chrome. La présence d'un léger enrichissement en fer et en chrome de part et d'autre des aiguilles semble indiquer que la formation des aiguilles s'est accompagnée d'un rejet de ces deux éléments dans la matrice environnante. Des objets en forme de « cils » riche en fer et chrome à l'interface entre le sous-oxyde et le domaine métallique ont également été identifiés. Les observations menées en imagerie haute résolution (HRSTEM) montrent que ces précipités sous forme de cils sont cristallins (Figure 83).

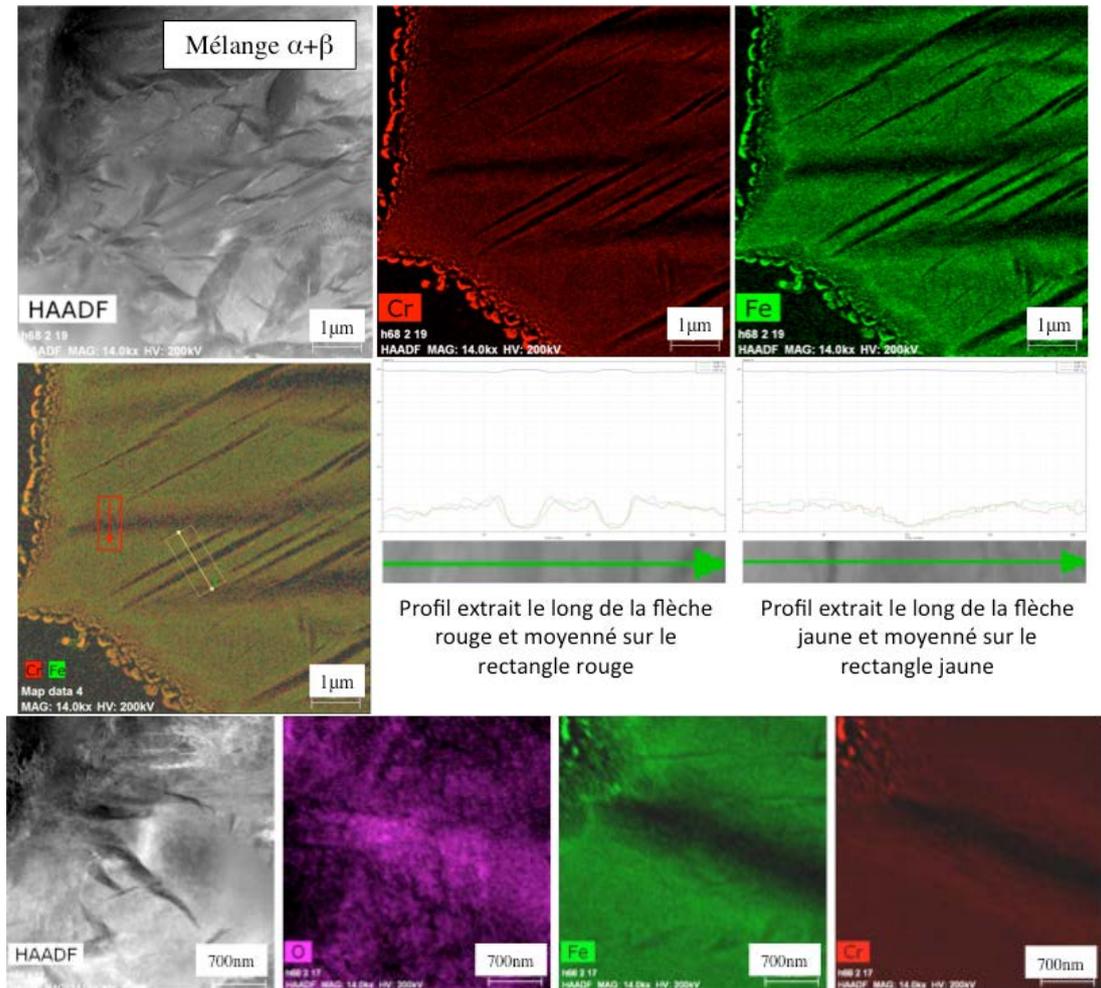


Figure 82: Cartographies EDXS quantitatives dans la zone métallique de l'échantillon oxydé à 1200°C ayant subi une trempe directe

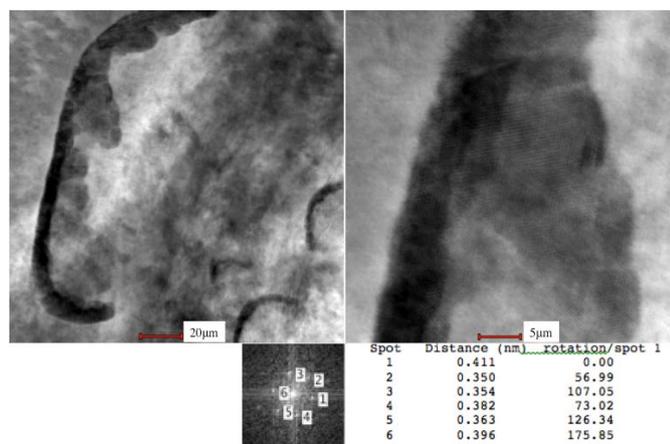


Figure 83: Cartographies chimiques EDXS au niveau du joint de grain de l'interface sous-oxyde/métal de l'échantillon oxydé à 1200°C ayant subi une trempe directe

1.3.3.3 Spectrométrie EELS

Des cartographies spectrales en spectroscopie de pertes d'énergies (EELS) ont été réalisées sur l'échantillon oxydé et trempé à 1200°C. La Figure 84 représente un exemple de cartographie obtenue au niveau de l'interface et d'une extrémité d'une des grandes aiguilles micrométriques analysées en EDXS auparavant. Le pic du plasmon se déplace de 16,9 eV à 19,1 eV suivant les endroits de l'échantillon analysé :

- la position du pic de plasmon du sous-oxyde est de 16,9 eV
- la position du pic de plasmon de l'aiguille micrométrique est de 16,9 eV
- la position du pic de plasmon au niveau de l'interface sous-oxyde/métal est de 19 eV
- la position du pic de plasmon des fines aiguilles « tordues » d'aspect gris foncé sur l'image HAADF est de 19 eV -19,1 eV
- un pic de plasmon à 16,9 eV est observé dans les régions entre les aiguilles micrométriques
- le pic de plasmon apparait centré à 18,4 eV dans quelques régions mais sa largeur indique qu'il résulte de la contribution du plasmon de deux phases
- la présence d'un épaulement est systématiquement observée juste avant le pic de plasmon dans le sous-oxyde et dans l'aiguille micrométrique

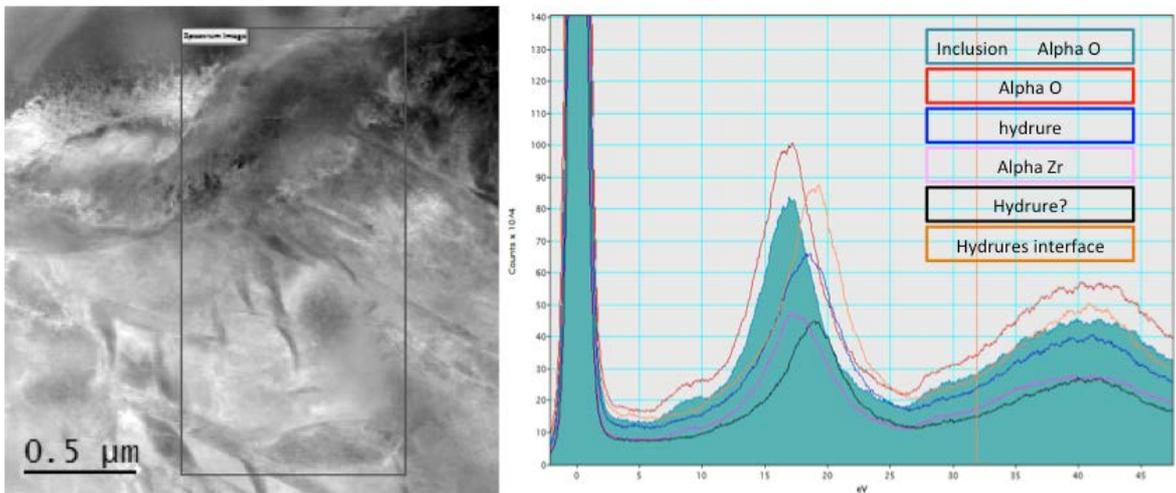


Figure 84: Étude en spectrométrie EELS des phases en présence de l'échantillon oxydé à 1200°C ayant subi une trempe directe

Les résultats publiés dans la littérature [Zhao 2008a, Zhao 2008b] semblent indiquer les valeurs de pic de plasmon suivantes :

- le pic de plasmon de la phase α du zirconium est centré à 16,9 eV
- le pic de plasmon des hydrures δ est centré à 19 - 19,2 eV
- le pic de plasmon de l'oxyde ZrO_2 est centré à 14,2 eV

Aucune donnée publiée sur le plasmon de β -Zr n'a pu être recueillie.

La comparaison des données EELS expérimentales obtenues dans cette étude et des données publiées suggère donc que les aiguilles micrométriques soient du α -Zr, les aiguilles « tordues » soient des hydrures δ . La présence d'une zone d'hydrures δ à l'interface sous-oxyde/métal est également validée.

1.3.3.4 Diffraction électronique

Une étude systématique des différents constituants du métal observés en image, EDXS et EELS a été réalisée. Les clichés de diffraction obtenus sur les aiguilles micrométriques sont tous compatibles avec la phase α du Zirconium. Les clichés de diffraction obtenus sur les aiguilles fines « tordues » sont tous compatibles avec la phase δ des hydrures. Les clichés de diffraction obtenus au niveau de l'interface métal/oxyde sont tous compatibles avec la phase δ - ZrH_2 ou un mélange des phases δ - ZrH_2 et β -Zr. Les clichés de diffraction obtenus sur plusieurs grandes zones entre les aiguilles micrométriques sont tous compatibles avec la phase β du Zirconium.

1.3.4 Influence du refroidissement contrôlé

La méthodologie de caractérisation employée s'appuie sur les résultats obtenus en trempe directe. Les différences d'énergies de plasmons mesurées entre les hydrures et les autres phases en présence et les différences de teneur en fer et chrome ont été utilisées pour différencier les constituants en plus de leur différence d'aspect.

Les cartographies EDXS présentées sur la Figure 85 montrent l'existence de deux constituants avec des teneurs en fer et en chrome différentes. Par analogie aux résultats obtenus en trempe directe, les zones aux teneurs en fer et chrome les plus élevées correspondent à la phase α - β . Les zones de teneurs plus faibles en fer et en chrome correspondent aux inclusions $\alpha(O)$. Des petits précipités intermétalliques ont été identifiés aux niveaux des interfaces entre ces phases.

Les cartographies EELS réalisées au niveau des interfaces entre les inclusions $\alpha(O)$ et la phase ex- β sont présentées sur la Figure 86. Elles montrent la présence massive d'hydrures δ au niveau de certaines interfaces entre les inclusions $\alpha(O)$ et la phase ex- β . Sur la Figure 86, les hydrures apparaissent en clair sur l'image HAADF. Ces hydrures ont été détectés sur les interfaces où la phase ex- β est bien cristallisée mais pas aux endroits où elle a une morphologie aciculaire très marquée comme au centre de la lame.

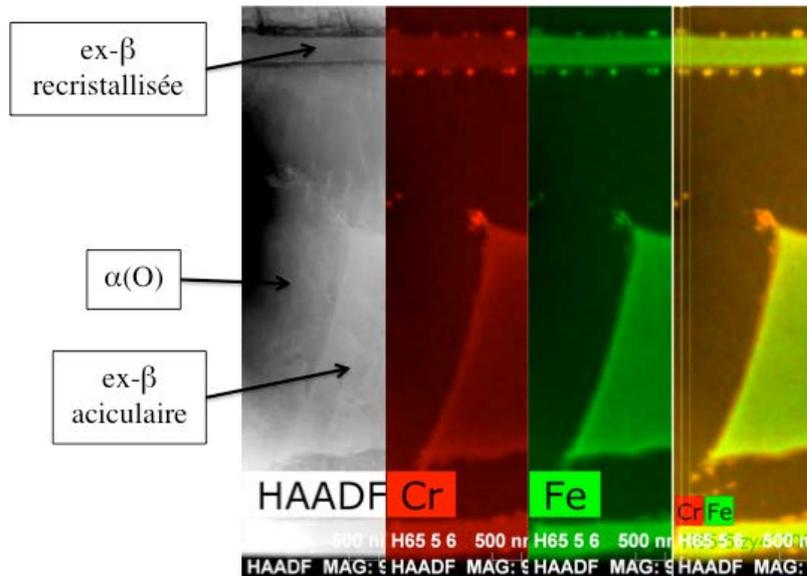


Figure 85 : Cartographies EDXS des différents constituants de l'échantillon oxydé à 1200°C ayant subi un refroidissement contrôlé

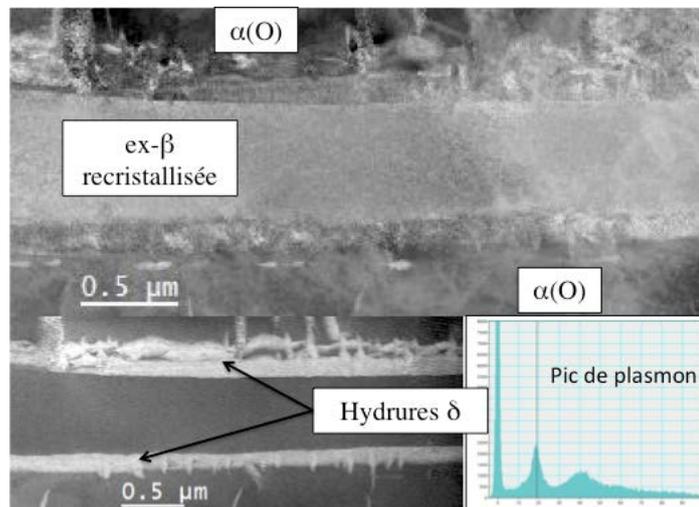


Figure 86 : Cartographies EELS de l'interface $\alpha(O)$ /ex- β recristallisée de l'échantillon oxydé à 1200°C ayant subi un refroidissement contrôlé

1.3.5 Conclusions

La complexité de la microstructure du métal trempé limite cette interprétation. Toutefois, aucune modification de précipitation d'hydrures n'ayant eu lieu lors du second amincissement ionique réalisé à $T < 100^\circ\text{C}$, on peut considérer que les hydrures analysés dans cette étude se sont bien formés lors de la trempe à l'eau après oxydation à 1200°C . Les analyses réalisées sur un échantillon oxydé puis trempé après refroidissement contrôlé ont montré la présence massive d'hydrures $\delta\text{-ZrH}_2$ au niveau de certaines interfaces entre les inclusions de $\alpha(\text{O})$ et la phase ex- β . De plus, ils ont été identifiés sur ces interfaces où la phase ex- β est bien cristallisée mais pas où elle a une morphologie aciculaire très prononcée. Ces observations n'ont été réalisées que sur quelques interfaces, elles n'ont donc pas de validité statistique. Des réserves doivent être émises sur les résultats obtenus en particulier sur l'étude des hydrures. La technique de préparation des lames minces peut induire la précipitation des hydrures et fausser l'interprétation des résultats de l'étude. Cependant, la comparaison des images MET obtenues sur le métal avant et après polissage ionique ne semble pas indiquer la présence de cette précipitation parasite.

1.4 Distribution de l'hydrogène

1.4.1 Cartographies ERDA

De nombreuses analyses ERDA ont été réalisées sur des échantillons oxydés à 1200°C pour déterminer la distribution de l'hydrogène à travers la gaine. Une cartographie typique obtenue par cette technique d'analyse est illustrée sur la Figure 87(b). Un enrichissement en hydrogène de la phase ex- β a été constaté alors qu'un appauvrissement de la phase $\alpha(\text{O})$ a été mis en évidence. Une surconcentration en hydrogène a également été mise en évidence le long des joints de grains $\alpha(\text{O})$ du côté de la phase beta.

Loin des joints de grains $\alpha(\text{O})/\text{ex-}\beta$, l'hydrogène est réparti de manière homogène. La teneur locale en hydrogène est probablement proche de la teneur à l'équilibre. Les mesures ERDA ont également été utilisées pour déterminer un profil de diffusion à travers un joint de grain entre les phases $\alpha(\text{O})$ et ex- β . L'épaisseur de la zone enrichie en hydrogène autour des inclusions dans la phase ex- β est de l'ordre de $25\mu\text{m}$. Un profil de diffusion, typique issu des teneurs calculées est présenté sur la Figure 87(c). Les résultats de cette étude sont en accord avec ceux de la littérature [Raepsaet 2008, Brachet 2011].

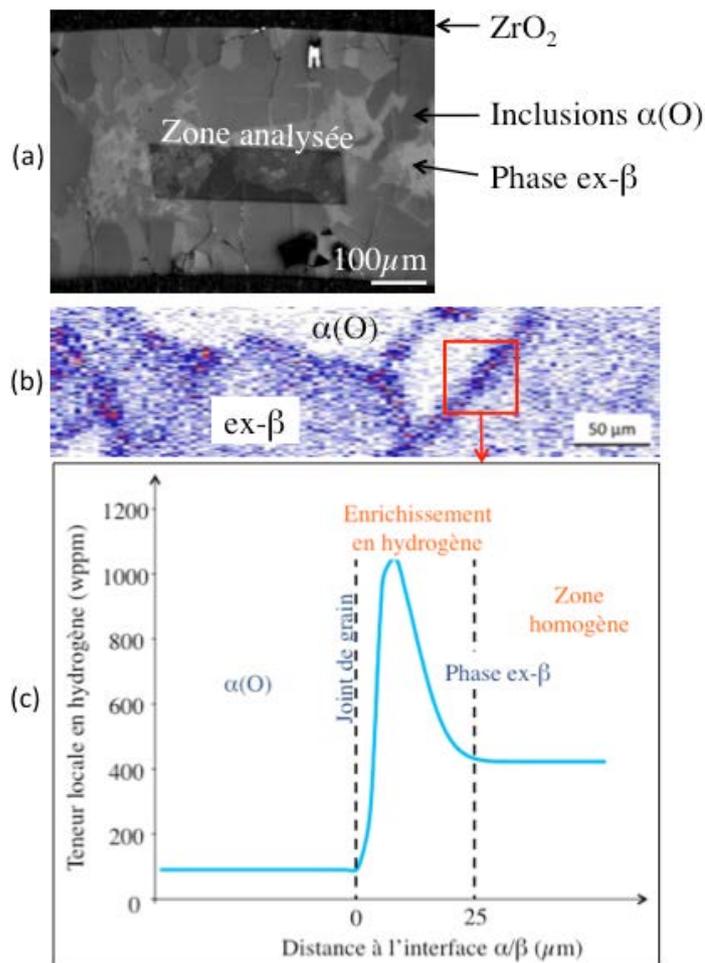


Figure 87 : Exemple de cartographie ERDA dans un échantillon oxydé puis trempé à 1200°C :
 (a) zone analysée, (b) cartographie et (c) profil de diffusion à travers un joint de grain

L'influence du refroidissement contrôlé sur la distribution de l'hydrogène a été également étudiée. L'hypothèse d'un retour à froid de l'hydrogène dans les inclusions $\alpha(O)$ a été émise. Des cartographies ont donc été réalisées sur plusieurs échantillons avec différentes teneurs en hydrogène, oxydés à 1200°C puis refroidis avec deux vitesses différentes et trempés à différentes températures (entre 700°C et 800°C). La Figure 88 présente un exemple de cartographie ERDA obtenue sur les échantillons ayant subi un refroidissement contrôlé. L'examen porte principalement sur la zirconie sur cette figure et on met en évidence qu'il n'y a pas ou peu d'hydrogène dans la zirconie et dans le liseré $\alpha(O)$. La teneur dans les inclusions n'est pas très importante non plus. Il n'y a donc pas de retour de l'hydrogène à l'intérieur des inclusions lors d'un refroidissement contrôlé. La Figure 89 montre la présence d'hydrures au niveau des joints de grains autour de cer-

taines inclusions et le long du liseré $\alpha(O)$. Ces hydrures pourraient bloquer la croissance de la phase alpha lors du refroidissement.

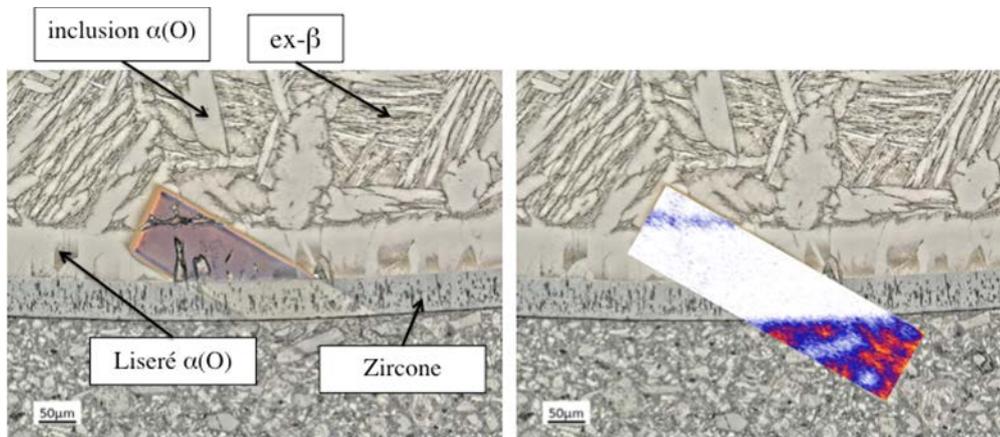


Figure 88 : Influence du refroidissement avant la trempe sur la distribution en hydrogène

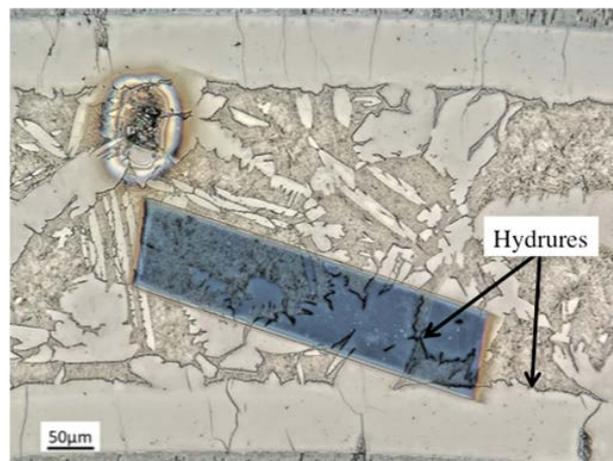


Figure 89: Métallographie d'un échantillon oxydé à 1200°C refroidi lentement

1.4.2 Teneurs locales en hydrogène

Les teneurs locales en hydrogène ont été systématiquement mesurées dans la phase $\alpha(O)$ et dans la phase $ex-\beta$. Pour quelques échantillons, une mesure a été réalisée dans la zircone pour vérifier l'absence d'hydrogène dans cette phase. L'ensemble des données issues des mesures ERDA sont présentées en annexe 8. D'une manière générale, la teneur en hydrogène mesurée dans la phase $\alpha(O)$ de tous les échantillons est voisine de 100 ppm et il n'y a pas d'hydrogène ou très peu dans la zircone. En revanche, la teneur dans la phase $ex-\beta$ dépend de la teneur globale dans l'échantillon après oxydation. Une estimation de la teneur moyenne en hydrogène est évaluée au moyen de l'ERDA pour attribuer une teneur moyenne par phase et au

moyen de la fraction de phase déterminée par analyse d'image. La Figure 90 présente la comparaison entre l'estimation et les mesures moyennes faites à l'ONH après oxydation. Un bon accord est obtenu entre ces deux mesures pour les échantillons ayant subi une trempe directe après oxydation. La Figure 91 présente les teneurs en hydrogène obtenues dans les inclusions en fonction du mode de refroidissement. La teneur mesurée dans les inclusions $\alpha(O)$ évolue avec la teneur globale des échantillons mais elle semble saturer autour de 100 ppm pour les échantillons contenant plus de 200 ppm. Il n'y a pas d'influence du refroidissement lent sur la teneur dans les inclusions. Il n'y a donc pas de retour à froid de l'hydrogène à l'intérieur des inclusions après un refroidissement plus lent.

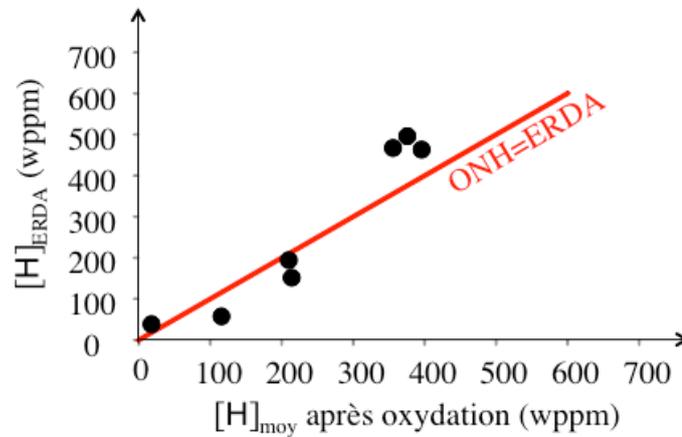


Figure 90: Comparaison des teneurs moyenne en hydrogène estimées à partir des mesures ERDA avec les teneurs en hydrogène moyennes mesurées par fusion des échantillons (ONH) après oxydation puis trempés à 1200°C

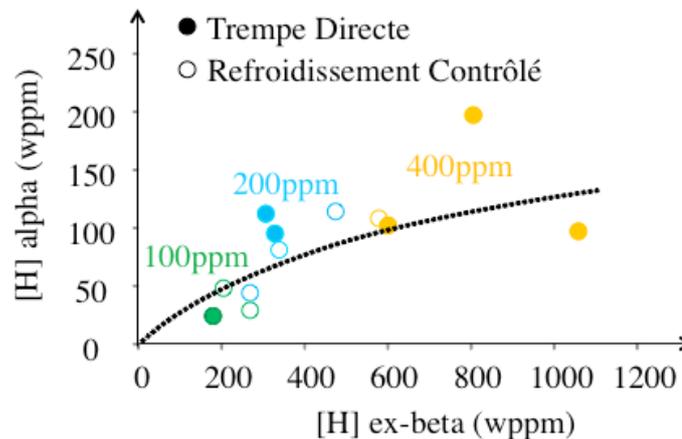


Figure 91: Influence du refroidissement contrôlé sur les teneurs en hydrogène dans les inclusions après oxydation à 1200°C

1.4.3 Profil de diffusion moyen théorique

Une évaluation de la teneur moyenne en hydrogène a été obtenue en combinant les teneurs à l'équilibre dans chaque phase et les fractions de phase associées. Le profil moyen en hydrogène mesuré présente une continuité entre la couche $\alpha(O)$ et le domaine biphasé. Ce profil est illustré sur la Figure 92. L'hydrogène présente une distribution complexe à travers la gaine contrôlée par la distribution des inclusions $\alpha(O)$ dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$. L'hydrogène migre des régions appauvries vers les zones enrichies impliquant que sa diffusion n'est pas gouvernée par un gradient de concentration mais plutôt par son affinité avec la phase beta et un coefficient de diffusion suffisamment important pour s'homogénéiser rapidement.

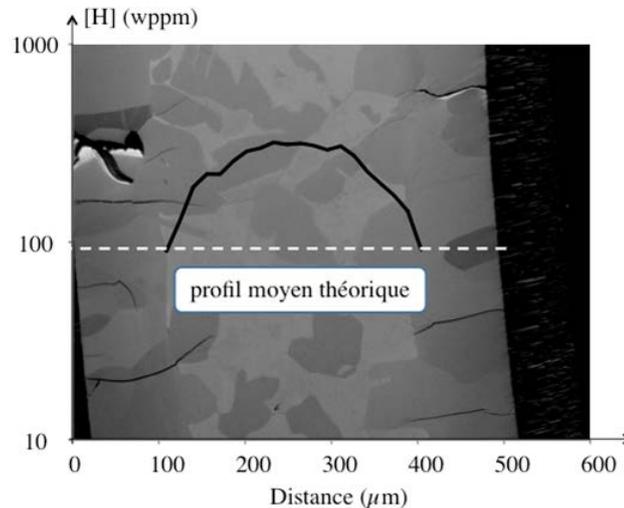


Figure 92 : Profil moyen théorique de teneurs en hydrogène à travers une gaine oxydée à 1200°C pendant 624s puis trempé directement (H64-3)

2. Modélisation du transport de l'oxygène

2.1 Diffox

- 1.1.1 Principe
- 1.1.2 Profil de diffusion de l'oxygène

2.2 Modèle de diffusion de l'oxygène dans le biphasé

- 2.2.1 Croissance des inclusions
- 2.2.2 Identification du coefficient de diffusion
- 2.2.3 Description du modèle
- 2.2.4 Résultats

2.1 Difffox

2.1.1 Principe

L'IRSN a entrepris le développement d'un outil de calcul avancé, nommé DIFFOX, permettant de traiter la transformation de phase $\alpha/\alpha+\beta/\beta$ en transitoire, ce qui n'était pas possible avec les outils plus anciens. Ce code de diffusion résout par différences finies l'équation de diffusion de l'oxygène en appliquant, dans un système 1D multi-phases à frontières variables, les lois de Fick pour calculer le profil radial de la concentration en oxygène dans les différentes couches (Equation 43 et 44).

Le mouvement des frontières est relatif à l'équilibre massique de l'oxygène à l'interface entre deux couches selon l'équation de Stefan (Eq 45). Le coefficient de diffusion de l'oxygène est extrait des données de la littérature pour chacune des phases $\alpha(O)$ et $\alpha+\beta$.

Dans le domaine $\alpha+\beta$, on suppose que le mouvement de l'oxygène est décrit par une loi de diffusion. Néanmoins, le coefficient de diffusion équivalent doit être déterminé. Dans le code DIFFOX, ce coefficient de diffusion a été empiriquement déterminé aussi bien que possible dans les conditions nécessaires pour former une couche contenant un domaine biphasé $\alpha+\beta$.

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot F_r) \quad (\text{Eq 43})$$

$$F_r = -D_i(T) \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \quad (\text{Eq 44})$$

$C(r,t)$: teneur en oxygène

$D_i(T)$: coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase i ($i=\alpha, \beta, \alpha+\beta$)

t : temps

r : rayon

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{F_+ - F_-}{2\pi S(C_+ - C_-)} \quad (\text{Eq 45})$$

S : rayon d'interface

F_+ et F_- : flux d'oxygène de part et d'autre de l'interface

C_+ et C_- : concentrations en oxygène de chaque côté de l'interface

2.1.2 Profil de diffusion de l'oxygène

Dans le cas d'essais d'oxydation à haute température suivis d'une trempe directe, l'analyse des données permet de mieux comprendre les modalités de la diffusion à haute température. Les essais suivis d'un refroidissement contrôlé sont encore trop complexes à ce stade pour caractériser les mécanismes de diffusion à partir de ces derniers.

Les profils expérimentaux obtenus à la microsonde de Casting ont été comparés à ceux calculés par Diffox comme l'illustre la Figure 93. Les prédictions du code Diffox sont relativement précises dans le liseré $\alpha(\text{O})$ mais ont tendance à sous-estimer les teneurs dans les inclusions et le domaine biphasé.

L'ensemble mesures issues de la microsonde montre, qu'après trempe directe et dans les zones de mélanges entre inclusions et phases α - β , la teneur en oxygène est homogène et constante dans chaque phase. Ce phénomène est partiellement illustré sur la Figure 93. Ces teneurs locales par phases ont donc été identifiées pour tous les échantillons comme le montre la Figure 94. Les données numériques sont regroupées en annexe 6. Ainsi, un profil radial moyen équivalent peut être déterminé en utilisant le profil radial de phase $\alpha(\text{O})$ combiné aux teneurs moyennes mesurées (Eq 46).

$$[\text{O}] = C_{\alpha}^0 \cdot f_{\alpha} + C_{\beta}^0 \cdot f_{\beta} \quad (\text{Eq 46})$$

Un profil continu est obtenu entre le liseré $\alpha(\text{O})$ et le domaine biphasé comme l'illustre la courbe rose de la Figure 93.

La comparaison des profils expérimentaux et calculés dans le domaine biphasé montre que la diffusion de l'oxygène n'est pas très bien modélisée dans ce domaine.

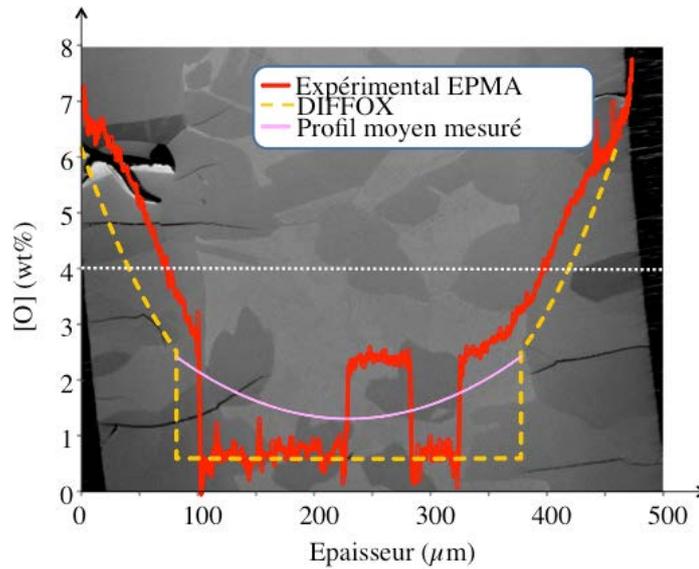


Figure 93 : Comparaison entre les profils expérimentaux réalisés à la microsonde et ceux calculés par Diffox ou la moyenne théorique (H64-3)

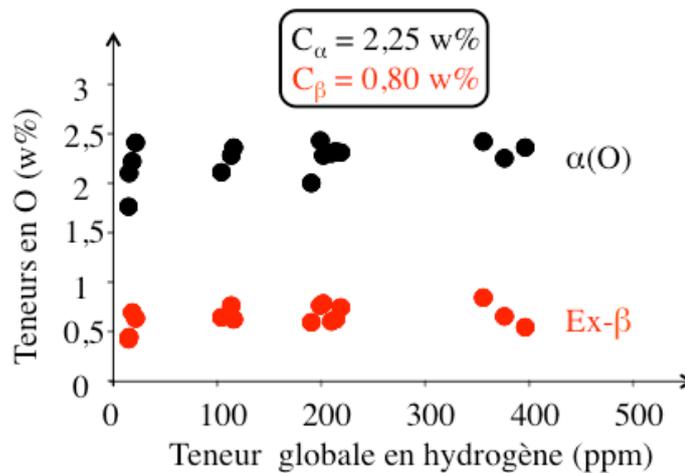


Figure 94: Mesures des teneurs locales en oxygène après oxydation à 1200°C

2.2 Modèle de diffusion de l’oxygène dans le biphase

2.2.1 Croissance des inclusions

Les observations métallographiques ont montré que l’hydrogène n’a pas d’influence sur la microstructure et la distribution des inclusions dans le domaine biphase. Le coefficient de diffusion de l’oxygène recherché ne dépend donc pas de l’hydrogène.

Le mécanisme de formation des inclusions identifié à partir des métallographies présentées sur la Figure 95 se compose de différentes étapes :

- Diffusion homogène dans la matrice β jusqu'à saturation
- Enrichissement en oxygène aux joints de grain (solubilité élevée en oxygène aux joints de grains)
- Alimentation des plans de glissement intragranulaire par les joints de grains
- Croissance des inclusions dans la direction du joint de grain

A température ambiante, il est difficile d'identifier une inclusion naissante d'un enrichissement de joint de grain pour un faible ECR.

L'enrichissement en chrome marque la croissance en cours du liseré alpha(O) :

- Enrichissement dans les zones de croissance actives des inclusions
- Faible enrichissement dans les zones centrales

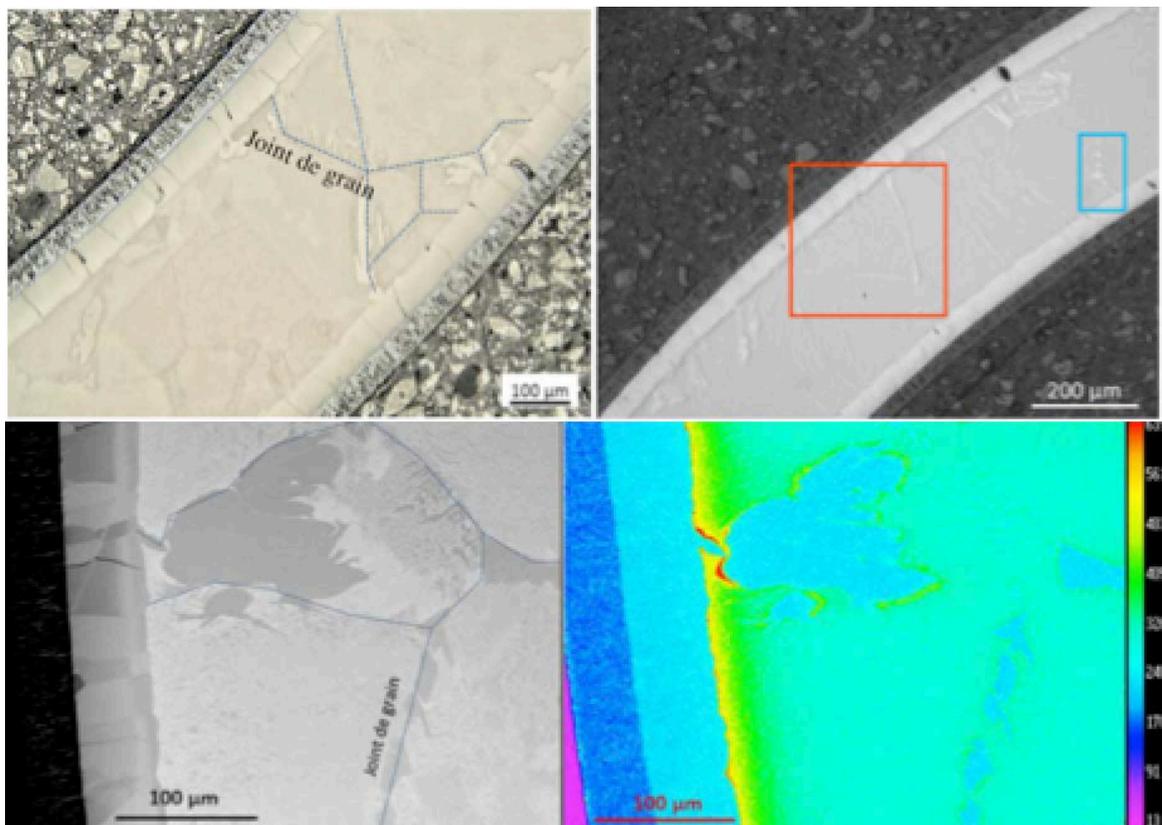


Figure 95: Quelques étapes illustrant la nucléation le long des joints de grains puis la croissance des inclusions lors d'un transitoire APRP

(Métallographie de l'échantillon et cartographie du chrome obtenue à la microsonde)

2.2.2 Identification du coefficient de diffusion

En considérant que la diffusion de l'oxygène dans le domaine biphasé est gouvernée par la deuxième loi de Fick, la combinaison des équations 43 et 46 implique que la fraction de phase alpha est gouvernée par une loi de diffusion. Avec le même coefficient de diffusion (Eq 47).

$$\frac{df_{\alpha}}{dt} = D_{\alpha+\beta} \frac{\partial^2 f_{\alpha}}{\partial r^2} \quad (\text{Eq 47})$$

Si la fraction de phase est gouvernée par un processus diffusif, l'équation 47 implique que la distribution de l'oxygène suit une loi du même type que l'équation 43.

Pour le calcul, deux types d'entrée sont nécessaires :

- Les concentrations à l'équilibre à chaque interface (Figure 94)
- Le coefficient de diffusion dans le domaine biphasé

Une solution analytique de Crank [Crank 1956] a tout d'abord été utilisée pour déterminer le profil de concentration entre les extrémités d'une fine plaque dont les teneurs en ses bords étaient constantes ($r=1$). Cette solution a été utilisée pour décrire la fraction de phase dans une gaine constituée uniquement d'un domaine biphasé entouré de phase alpha(O). Cependant, cette situation correspond à une très longue exposition à haute température avec un maintien de la phase ex- β au centre de la gaine. Les conditions aux limites ont été déterminées de façon à ce qu'il y ait continuité de la fraction de phase avec la couche uniforme de phase alpha(O) aux extrémités du domaine biphasé.

La solution proposée a été jugée acceptable près de l'interface $\alpha/\alpha+\beta$ et assez précise pour déterminer un premier ordre de grandeur du coefficient de diffusion $D_{\alpha+\beta}$. La solution analytique de Crank est décrite par l'équation 48. Le coefficient de diffusion $D_{\alpha+\beta}$ a été ajusté pour faire correspondre les mesures expérimentales de profil de fraction de phase à la solution analytique proposée.

$$f_{\alpha}(r,t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n \geq 0} \left[\frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-\frac{D_{\alpha+\beta}(2n+1)^2 n^2 t}{4l^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi r}{2l}\right) \right] \quad (\text{Eq 48})$$

Un coefficient de diffusion $D(\alpha+\beta)$ égal à $1,5 \cdot 10^{-7}$ cm²/s a été obtenu. Ce coefficient de diffusion est peu dépendant de la teneur en hydrogène moyen. Cela suggère que la diffusion de l'oxygène n'est pas significativement influencée par l'hydrogène.

2.2.3 Description du modèle

Un nouveau modèle a été développé avec une interface mobile satisfaisant aux conditions suivantes :

- Si la concentration en oxygène est inférieure à la limite de solubilité dans la phase β , la fraction de phase $\alpha(O)$ est égale à zéro. La diffusion de l'oxygène est homogène dans cette phase et gouvernée par l'équation 49. Avec $D_{\beta}=1,6.10^{-6}$ cm²/s [Perkins 1977].

$$\frac{d[o]}{dt} = D_{\beta} \frac{\partial^2[o]}{\partial r^2} \quad (\text{Eq 49})$$

- Si la concentration en oxygène dans la phase β dépasse la limite de solubilité, la fraction de phase est supposée gouvernée par une croissance par un processus diffusionnel des inclusions $\alpha(O)$ et contrôlé par le coefficient $D_{\alpha+\beta}$. Ce mécanisme est décrit par l'équation 50. Dans cette situation, la concentration en oxygène dans les inclusions et dans la phase β est déterminée à partir des mesures obtenues en EPMA (Figure 94). La relation entre la fraction de phase et l'oxygène a été établie par l'équation 46. La croissance des inclusions est ensuite contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains le long de l'interface entre les inclusions et la phase β (Equation 50)

$$\frac{df_{\alpha}}{dt} = D_{\alpha+\beta} \frac{\partial^2 f_{\alpha}}{\partial r^2} \quad (\text{Eq 50})$$

$D_{\alpha+\beta}$: coefficient de diffusion empirique

En d'autres termes, la diffusion de l'oxygène suit une loi décrite par l'équation 51.

$$\frac{d[o]}{dt} = D_{\alpha+\beta} \frac{\partial^2[o]}{\partial r^2} \quad (\text{Eq 51})$$

- La mobilité de l'interface $\alpha/\alpha+\beta$ est gouvernée par l'équation 52 en utilisant les mesures expérimentales pour les épaisseurs respectives de zircon et du liseré $\alpha(O)$.

$$r_{\text{interface}} = \alpha(O)_{\text{measured}} + \frac{1}{1,56} e_{\text{zirconia (measured)}} \quad (\text{Eq 52})$$

et $f_{\alpha}(r_{\text{interface}}, t) = 1$

2.2.4 Résultats

La Figure 96 présente l'évolution de la fraction de phase alpha(O) expérimentale en fonction du temps d'oxydation à 1200°C. Une bonne cohérence des valeurs expérimentales avec la simulation est obtenue pour un coefficient de diffusion $D_{\alpha+\beta}=1,5.10^{-7}$ cm²/s. Les données expérimentales utilisées dans cette étude sont issues d'autres programmes du laboratoire [Guilbert 2016, Desquines 2016b]. Ces données ont permis de valider l'approche dans le domaine biphasé. Quelle que soit la durée d'oxydation, l'évolution des teneurs est continue et une transformation progressive de la phase beta est observée (Figure 97). Une bonne cohérence est obtenue entre les fractions de phase mesurées et prédites comme l'illustre la Figure 98.

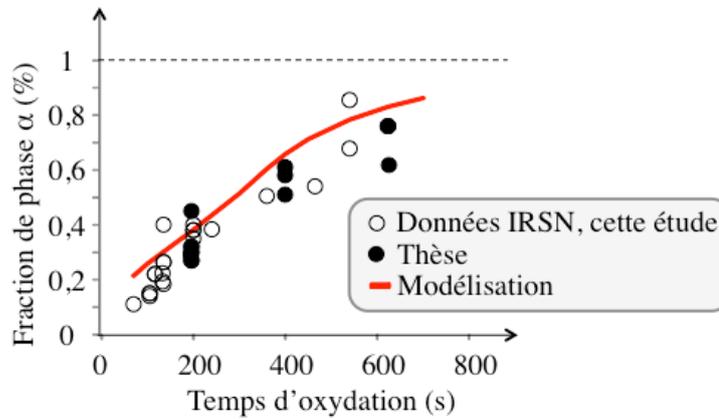


Figure 96 : Comparaison des fractions de phase $\alpha(O)$ mesurées et calculées en utilisant la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le domaine biphasé déterminée numériquement en fonction de la durée d'oxydation à 1200°C

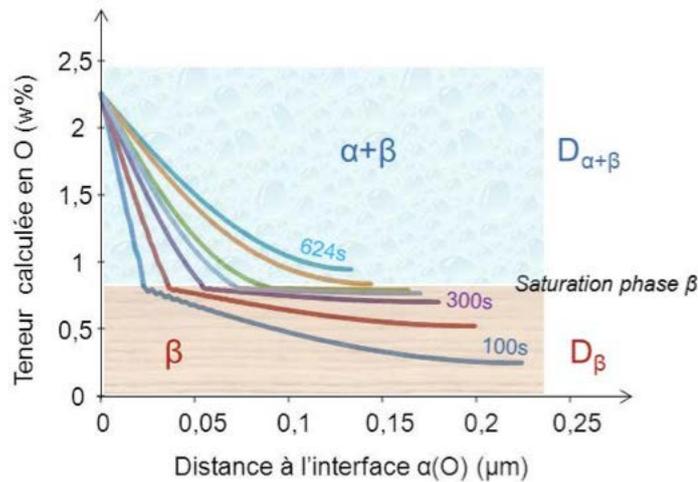


Figure 97 : Évolution de la teneur calculée en oxygène en fonction de la distance à l'interface

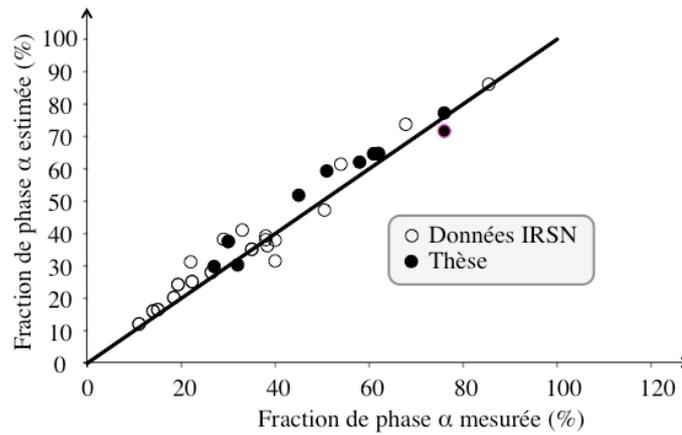


Figure 98 : Comparaison des fractions de phase $\alpha(O)$ mesurées et estimées [Guilbert 2016, Desquines 2016b]

L'objectif de cette étude était de caractériser la distribution de l'oxygène dans les gaines de Zircaloy-4 après transitoire APRP. Une attention particulière a été portée sur le domaine biphasé. Ce domaine n'étant pas homogène, la modélisation 1D de la diffusion ne peut pas être satisfaisante. Les profils expérimentaux obtenus par EPMA ont été comparés à ceux prédits par le code Diffox. Ce code de prédiction doit être amélioré dans le domaine biphasé. Un nouveau modèle a donc été spécialement conçu pour déterminer les mécanismes de diffusion de l'oxygène. Ce modèle a été validé uniquement à 1200°C et nécessite la réalisation d'autres tests à plusieurs températures.

Chapitre 5

Comportement mécanique

1. Introduction

1.1 Aspect général de l'étude

1.2 Métrologie des éprouvettes

1.1 Aspect général de l'étude

Lors d'un APRP, les gaines de combustible sont fragilisées pendant la phase d'oxydation par la vapeur d'eau à haute température. Cette fragilisation est usuellement caractérisée à la fin de l'oxydation à température ambiante. Le programme de la thèse s'est appuyé sur l'oxydation à haute température d'éprouvettes vierges et préhydrurées. L'ensemble de ces éprouvettes est testé mécaniquement afin d'évaluer le degré de fragilisation de la gaine.

Ces essais ont montré que certaines couches formées en surface de l'éprouvette (la couche de zircon puis le liseré $\alpha(O)$) constituent un lieu préférentiel d'amorçage de fissures lors d'une sollicitation mécanique post-trempe. Ainsi, il a été proposé d'analyser la fragilisation post-trempe au moyen des outils usuels de la mécanique de la rupture fragile.

La simulation de l'éprouvette fissurée pour la détermination des facteurs d'intensité des contraintes repose sur l'hypothèse que le matériau est homogène et son comportement élastique isotrope. Cette hypothèse est assez forte dans la mesure où le matériau de référence présente une structure multicouche. Néanmoins, au voisinage de la fissure, la zone sollicitée mécaniquement est principalement le ligament non fissuré, constitué essentiellement d'inclusions $\alpha(O)$ dans une matrice de phase $ex-\beta$, légèrement enrichie en oxygène. Les lèvres de la fissure localisées dans la zircon et le liseré $\alpha(O)$ sont libres de contraintes et localement peu sollicitées sur ces deux matériaux ayant des propriétés élastiques assez différentes de l' $ex-\beta$. Ainsi, l'hypothèse d'un matériau homogène semble constituer une hypothèse nécessaire et raisonnable pour réduire la complexité de l'analyse mécanique. Dans ce cadre, on détermine, pour une gaine fragilisée, le facteur d'intensité des contraintes puis on le compare à une valeur critique induisant une rupture fragile (description détaillée dans le chapitre 2).

Ce chapitre met l'accent sur l'analyse des essais sens travers en proposant plusieurs axes d'étude :

- description de manière détaillée des phénomènes activés lors d'un essai de traction en sens travers

- proposition d'une modélisation par éléments finis de l'essai de traction en sens travers
- comparaison et analyse des résultats issus des simulations
- statut sur la pertinence de l'essai en sens travers

Une attention particulière sera portée sur l'influence de l'hydrogène et du refroidissement contrôlé sur la résistance mécanique du matériau.

1.2 Métrologie des éprouvettes

Une métrologie de l'éprouvette oxydée a été réalisée en mesurant son rayon externe (R_e) et son épaisseur (e). Quelques itérations ont été nécessaires avant de disposer d'une caractérisation suffisamment précise de la géométrie de l'anneau.

Une campagne de mesures réalisées au laboratoire pour un autre programme a montré que l'écart-type sur la mesure du diamètre externe est fréquemment compris entre 15 et 20 micromètres et celle sur l'épaisseur de gaine est d'environ 8 micromètres [note SEREX-2015-00628]. Dans la thèse, la mesure du diamètre de l'éprouvette de traction en sens travers a systématiquement été réalisée avant essai mécanique en posant l'éprouvette à plat sur la platine équipée de vis micrométriques du microduromètre. Par déplacement des vis micrométriques et mise au point du microscope optique sur chacune des surfaces d'examen, le diamètre interne et externe de gaine ont été obtenus. L'épaisseur de la gaine en a donc été déduite. D'importantes dispersions sur la mesure de chacun des deux rayons a été mis en évidence avec une incertitude de l'ordre de 50 μm . Cette incertitude est très probablement liée à la difficulté de mettre au point le microscope optique sur le bord interne de l'éprouvette notablement moins bien éclairé que la surface externe. L'annexe 12 détaille les résultats des mesures des rayons externes, rayons internes et épaisseur de gaine après oxydation à haute température.

Finalement, les mesures les plus précises ont été obtenues en utilisant le microduromètre du laboratoire et en réalisant la mesure sur un enrobage de l'éprouvette posée à plat sur la platine.

2. Résultats expérimentaux bruts

2.1 Eprouvettes vierges

2.2 Influence de l'hydrogène et des conditions de refroidissement

2.3 Synthèse

2.1 Eprouvettes vierges

La Figure 99 compare directement les forces à rupture/crayon obtenues à température ambiante sur les différents essais sur des gaines non préhydrurées. Les éprouvettes fragiles et ductiles sont représentées sur cette figure sans distinction. De manière remarquable, on constate une assez bonne cohérence des résultats entre eux.

Les forces à rupture par crayon en refroidissement contrôlé semblent légèrement plus faibles qu'après une trempe directe. Hors effet de l'hydrogène, les conditions de fragilisation des éprouvettes semblent convenablement décrites par l'ECR mesuré.

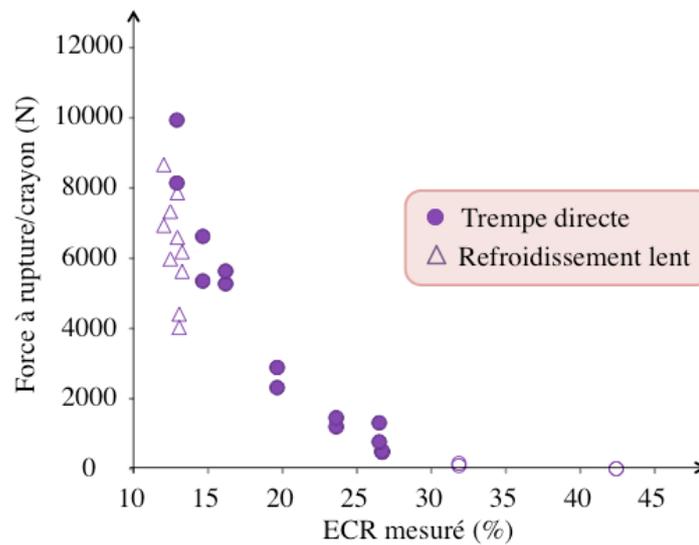


Figure 99 : Comparaison des forces à rupture/crayon de gaines non pré-hydrurées oxydées à 1200°C en fonction de l'ECR mesuré

La Figure 100 présente un faciès de rupture d'un matériau vierge faiblement oxydé. Les premières observations sont caractéristiques d'un faciès ductile à micro-cupules. On devine également de la délamination de joint de grain.

La phase $\alpha(O)$ est quant à elle fragile. Une rupture fragile intergranulaire peut être favorisée par la présence d'une seconde phase aux joints de grain ou par la ségrégation d'un élément chimique.

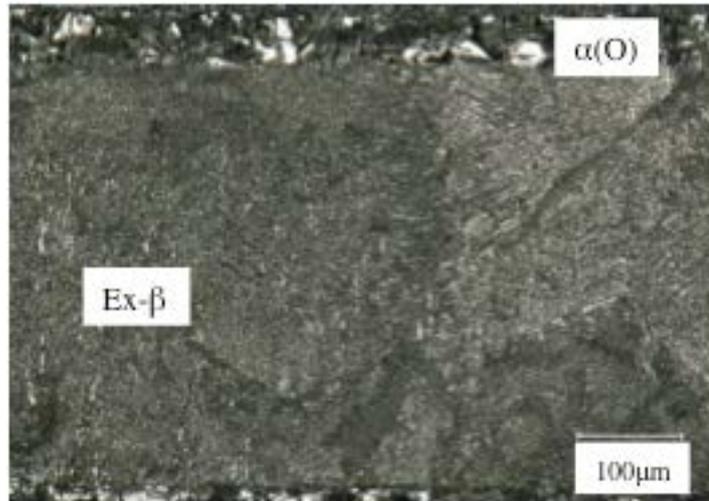


Figure 100 : Faciès de rupture d'un tube vierge oxydé à 1200°C pendant 144 secondes

2.2 Influence de l'hydrogène et des conditions de refroidissement

Les travaux de cette thèse ont permis de clarifier les conséquences de l'hydruration des éprouvettes. Des éprouvettes vierges et pré-hydrurées à 100, 200 et 400 wppm en moyenne avant oxydation à haute température ont été testées. La teneur en hydrogène retenue pour cette étude est celle mesurée après oxydation à haute température. La Figure 101 montre qu'à l'issue d'une trempe directe, la tenue mécanique des gaines est très sensible à la teneur moyenne en hydrogène de l'éprouvette après oxydation. A l'exception des essais réalisés sur éprouvettes contenant très peu d'hydrogène, l'effet du refroidissement contrôlé est de renforcer le matériau. D'autre part, après refroidissement contrôlé, le matériau est nettement moins sensible à la présence d'hydrogène.

Les résultats obtenus sont qualitativement cohérents avec ceux de Brachet [Brachet 2008, Brachet 2011] pour des vitesses de refroidissement différentes. En effet, celui-ci a montré que le matériau semble présenter une restauration de sa ductilité pour une trempe réalisée à 800°C plutôt qu'une trempe directe. Cette restauration de ductilité est encore plus marquée lorsque la température de trempe ou la vitesse de refroidissement diminue. Les travaux de Brachet ont été menés dans le but de caractériser la transition ductile-fragile et non le degré de fragilisation du matériau. Une autre difficulté induite par la vitesse lente de refroidissement est que l'ECR varie significativement au cours du refroidissement. Une augmentation d'environ 3% de l'ECR a en effet été constatée comparativement à la situation de trempe directe. La restauration de ductilité semble donc être le résultat combiné de deux effets possible : une diminution de la contrainte

d'écoulement plastique ou une augmentation de la ténacité. [Billone 2008] a également étudié l'effet de la vitesse de trempe sur la ductilité du matériau d'une vitesse extrêmement lente (refroidissement naturel) jusqu'à une vitesse d'environ 13°C/s. Comme Brachet, son travail s'est focalisé sur la caractérisation de la transition ductile-fragile et ne peut donc pas être utilisé pour caractériser directement le degré de fragilisation du matériau.

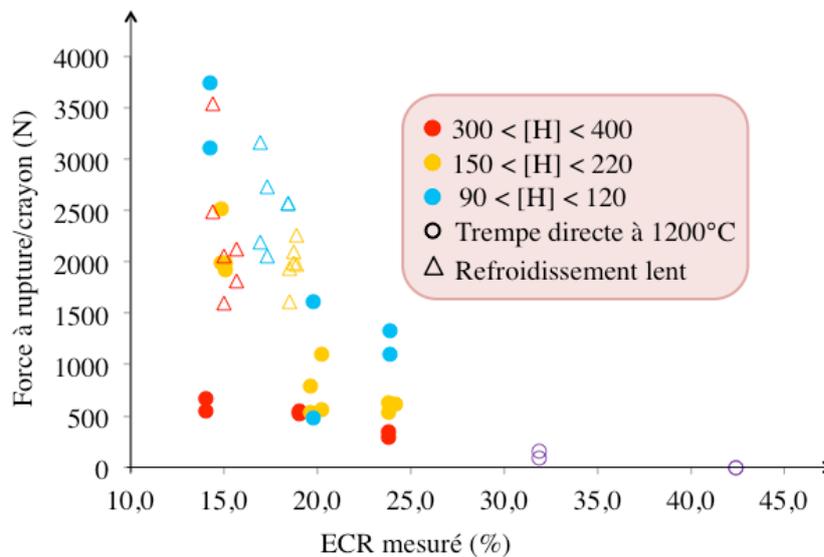


Figure 101 : Comparaison des forces à rupture/crayon des gaines hydrurées oxydées à 1200°C en fonction de l'ECR mesuré

La Figure 102 présente le faciès de rupture d'un matériau hydruré oxydé à 1200°C pendant 290 secondes refroidi lentement jusqu'à 800°C avant la trempe. Ce faciès est représentatif de la plupart des matériaux ayant un comportement fragile après essai mécanique. Dans la phase ex-β, une rupture par clivage est observée. Dans la zone alpha(O) riche en oxygène, la rupture peut être intergranulaire. Cependant, une majorité de rupture transgranulaire à rivières est constatée dans cette phase. Les rivières peuvent se former de deux façons :

- par l'interaction du plan de clivage et de dislocation vis
- par jonction de deux plans de clivage voisins et convergent vers la direction du sens de propagation de la fissure

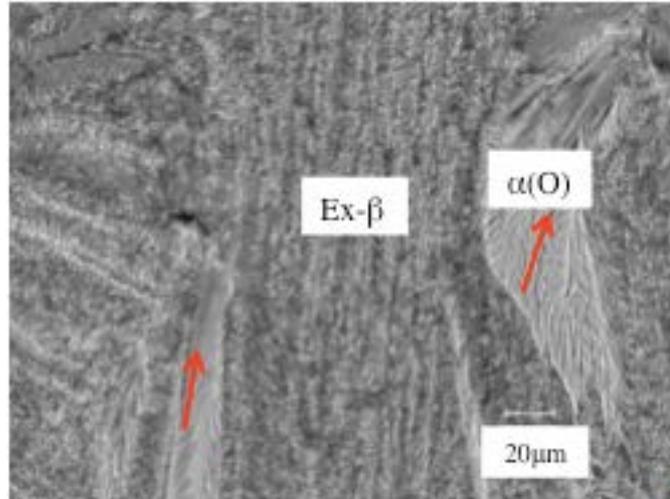


Figure 102 : Faciès de rupture d'un tube hydruré oxydé à 1200°C pendant 290 secondes refroidi lentement jusqu'à 800°C avant la trempe

2.3 Synthèse

L'hydrogène et l'ECR sont deux paramètres ayant une influence séparée sur la fragilisation des gaines ayant subi un transitoire d'oxydation APRP à 1200°C avec trempe directe. Ainsi, à l'issue d'une trempe directe, il semble que la fragilisation du matériau résulte d'un effet conjoint de fragilisation par l'oxygène et l'hydrogène.

Pour les transitoires d'oxydation suivis d'un refroidissement contrôlé de 10 ou 25°C/s jusqu'à 800 ou 700°C selon l'essai, les matériaux hydrurés semblent, à même ECR, moins fragiles que des matériaux comparables issus d'une trempe directe.

Ces constatations qualitatives nécessitent des analyses complémentaires afin de transformer ces conclusions en critères exploitables par les codes de calculs.

3. Simulation par éléments finis

3.1 Mise au point d'un modèle éléments finis paramétrique dans Cast3m

- 3.3.1 Démarche adoptée
- 3.3.2 Hypothèses concernant le comportement mécanique des matériaux
- 3.3.3 Modèle Cast3m

3.2 Interprétation des résultats expérimentaux par la simulation

- 3.2.1 Simulation par éléments finis
- 3.2.2 Influence des conditions de refroidissement

3.3 Synthèse

3.1 Mise au point d'un modèle éléments finis paramétrique dans Cast3m

3.1.1 Démarche adoptée

On fait l'hypothèse que la rupture des éprouvettes est gouvernée par la mécanique linéaire de la rupture. Dans ce cadre, la pièce considérée est une gaine oxydée présentant une fissure traversant la zircone et la couche α (O) de part et d'autre de cette gaine. Ainsi, nous allons chercher à évaluer la ténacité du matériau à la pointe de ces fissures, le matériau constitutif étant un mélange de α et d'ex- β à la composition d'équilibre avant trempe. Dans cette étude, une modélisation par éléments finis de l'éprouvette fissurée a été construite. Elle a permis de déterminer indifféremment les facteurs d'intensité des contraintes à rupture associés à l'oxydation. Une étude de sensibilité aux paramètres géométriques de l'éprouvette a également été réalisée. L'éprouvette est supposée être gouvernée par un chargement de déformations planes. On réalise une modélisation bidimensionnelle de l'éprouvette représentant une coupe radiale de l'éprouvette cylindrique localisée à la cote moyenne. Cette section moyenne de l'éprouvette est schématisée en vue de la modélisation par éléments finis (Figure 103). Les examens visuels ont systématiquement montré que la rupture fragile de l'éprouvette a lieu entre les mandrins en très bonne approximation. D'autre part, des examens métallographiques post-mortem ont été menés au voisinage de la section rompue. Ces examens ont permis de vérifier que les éprouvettes sujettes à une rupture fragile ne présentent pas de fissures secondaires amorcées à un autre azimuth. La section moyenne de l'éprouvette est ainsi schématisée sur la Figure 103. Des fissures s'amorcent entre les mandrins symétriquement en surface interne et surface externe. Cette schématisation de l'éprouvette permet de ne modéliser qu'un quart de celle-ci.

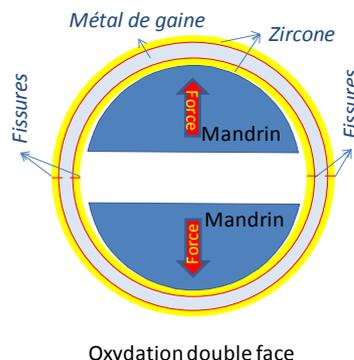


Figure 103: Schématisation géométrique de l'éprouvette à l'instant précédant la rupture de l'éprouvette annulaire sollicitée en sens travers en oxydation double face

Les conditions aux limites sont illustrées sur la Figure 104. Du fait de la complexité du contact entre le mandrin et la gaine, le problème mécanique traité est hautement non linéaire et dépend subtilement des géométries étudiées et des niveaux de chargements appliqués.

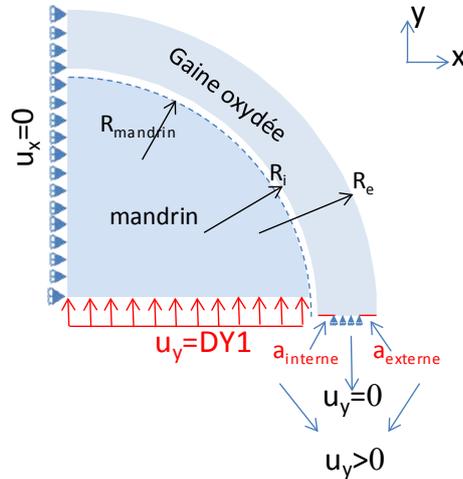


Figure 104: Conditions aux limites et géométrie modélisée en oxydation double face

3.1.2 Hypothèses concernant le comportement mécanique des matériaux

La simulation de l'éprouvette fissurée pour la détermination des facteurs d'intensité des contraintes repose sur l'hypothèse que le matériau fissuré est homogène et son comportement élastique isotrope. Cette analyse n'a donc été applicable qu'aux ruptures fragiles. Pour élargir le domaine de validité de l'approche choisie, il aurait fallu s'appuyer sur la mécanique non linéaire de la rupture. L'hétérogénéité du matériau et son développement pendant un transitoire de refroidissement rendent extrêmement complexe la détermination des contraintes dans le matériau. Pour cette raison, la rupture dans le domaine ductile n'a pas été caractérisée.

Usuellement, le facteur d'intensité des contraintes ne dépend pas notablement des propriétés élastiques du matériau. La non linéarité induite par le contact incite à prendre en compte les caractéristiques élastiques précises de la gaine qui présente une faible rigidité. Le mandrin constitue essentiellement un obstacle géométrique : il est donc peu déformé pendant l'essai. Des caractéristiques élastiques approximatives ont été utilisées.

Les propriétés du Zircaloy-4 vierge à température ambiante retenues pour l'éprouvette comme pour le mandrin sont les suivantes :

- le module de Young $E = 100\ 000\ \text{MPa}$
- le coefficient de Poisson $\nu = 0,345$

Un comportement élastique isotrope des matériaux a été supposé ainsi qu'un frottement coulombien pour le contact entre l'éprouvette et les mandrins. Aucune lubrification n'a été mise en place expérimentalement dans ce contact. En l'absence de lubrification, le coefficient de frottement dans cette zone de contact est voisin de 0,2 [Arsène 1997].

La prise en compte simultanée du contact et des singularités de contraintes impose plusieurs options de calcul qui ont systématiquement été prises en compte dans les simulations :

- non linéarité du calcul
- grands déplacements pour une prise en compte convenable du contact mandrin-gaine
- petites déformations car les caractéristiques des champs singuliers (KI et J) ne sont définis qu'en petites déformations
- mise en œuvre d'éléments à interpolation quadratique pour la détermination des paramètres caractéristiques de la singularité
- mise en œuvre d'éléments à interpolation linéaire dans la zone de contact entre la gaine et le mandrin afin de stabiliser les champs de contraintes et d'éviter des oscillations numériques aux nœuds mi-lieux

3.1.3 Modèle Cast3m

La procédure non linéaire PASAPAS de la version Cast3m 2012 a été mise en œuvre dans cette étude. Le jeu de données GIBIANE associé à ce modèle est présenté en annexe 13. Dans cette partie, les options de modélisation retenues et les principaux paramètres géométriques de ce modèle sont présentés. L'objectif est de fournir les indications les plus utiles en vue d'une utilisation ultérieure de ce modèle aux éléments finis.

Un exemple de maillage de l'éprouvette fissurée apparaît sur la Figure 105. Un maillage en toile d'araignée entourant la pointe de fissure a été réalisé de façon à caractériser précisément la singularité des champs de contraintes et de déformations en ce lieu.

Un chargement de déplacement imposé a été retenu sur la surface plane du mandrin jusqu'à une valeur maximale en 100 pas (DY1 dans le jeu de données, voir Figure 104). La force linéique (F_y/L) à chaque pas de chargement est évaluée sur la ligne de symétrie $y=0$ contenant les fissures modélisées. L'intégrale J, à chaque pas de temps, est calculée au moyen de la méthode G_THETA de Cast3m sur la troisième couronne entourant la

pointe de fissure afin de disposer de résultats précis. La stabilité du résultat vis-à-vis du contour a également été vérifiée.

Le facteur d'intensité des contraintes est dépouillé sur chacune des deux fissures selon l'équation 52.

$$K_I = \sqrt{E'J} \quad (\text{Eq 52})$$

avec $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$ en déformations planes

Le facteur d'intensité des contraintes le plus important entre les deux fissures à gauche ou à droite au pas de chargement pour lequel la force appliquée résultante est égale à la charge à rupture de l'éprouvette en déformations planes fourni la ténacité du matériau KIC. En pratique, la valeur du facteur d'intensité des contraintes associé à une force linéique Fy/L égale à la force linéique mesurée expérimentalement au moment de la rupture de l'éprouvette considérée est retenue.

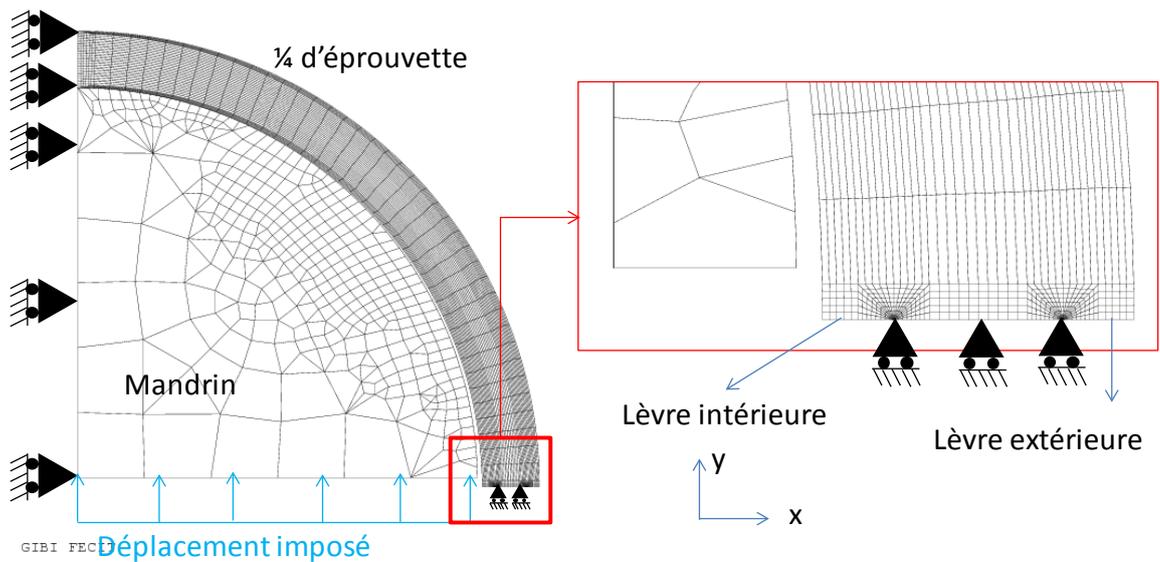


Figure 105 : Maillage par éléments finis d'une éprouvette de traction en sens travers présentant deux fissures l'une interne, l'autre externe et conditions aux limites de type blocages

3.2 Interprétation des résultats expérimentaux par la simulation

3.2.1 Simulation par éléments finis

L'ensemble des essais présentant une rupture fragile a été simulé au moyen du modèle aux éléments finis avec prise en compte des fissures préalable-

ment décrit. Les ruptures ductiles ont été écartées de cette analyse car l'approche proposée n'est pas adaptée à leur description. Les ténacités les plus importantes sont associées à une plastification en pointe de fissure susceptible de perturber les résultats obtenus.

Les essais ont été simulés en prenant en compte plusieurs configurations :

- la géométrie moyenne (épaisseur de gaine moyenne et rayon externe moyen) de l'éprouvette testée
- la géométrie avec rayon externe accru de $20\mu\text{m}$ (épaisseur de gaine moyenne et rayon externe augmenté de $20\mu\text{m}$)
- la géométrie avec rayon externe décru de $20\mu\text{m}$ (épaisseur de gaine moyenne et rayon externe diminué de $20\mu\text{m}$)

Pour ces trois situations, le facteur d'intensité des contraintes a été déterminé. Compte tenu des remarques sur la métrologie des éprouvettes, les $20\mu\text{m}$ correspondent environ à un écart-type. L'incertitude supérieure et inférieure a été évaluée à 2 écarts-types ($\sim 40\mu\text{m}$ sur le rayon externe) en faisant l'hypothèse de variation linéaire des incertitudes.

L'incertitude a des conséquences notables sur la valeur estimée de la ténacité du matériau. Ainsi, cette incertitude est un biais induit par la complexité des essais de traction en sens travers. L'ensemble des résultats des simulations est regroupé en annexe 13.

3.2.2 Effet des conditions de refroidissement

La Figure 106 compare les ténacités des essais obtenues sur les éprouvettes ayant subi un refroidissement contrôlé préalable à la trempe à celles de toutes les autres éprouvettes (traction en sens travers et en sens longitudinal issu d'autres programmes du laboratoire Desquines 2016a, Desquines 2016b). Pour des teneurs en hydrogène légèrement supérieures à 20 wppm, la ténacité du matériau après refroidissement contrôlé est sensiblement supérieure à celle obtenue en trempe directe. Ce constat est cohérent avec un effet de renfort du refroidissement contrôlé sur la résistance mécanique du matériau [Brachet 2008, Brachet 2011]. D'autre part, la ténacité du matériau après refroidissement contrôlé est notablement moins sensible à la présence d'hydrogène dans la phase $\text{ex-}\beta$ que dans le cas éprouvettes issues d'une trempe directe. Ce résultat semble indiquer qu'il existe un effet de fragilisation conjoint par l'hydrogène et l'oxygène ou alors un effet complexe de la microstructure. D'autre part, la cohérence observée entre les résultats en refroidissement contrôlé semble montrer que l'évaluation proposée de l'hydrogène dans la phase $\text{ex-}\beta$ permet de décrire convenablement la

fragilisation du matériau. Ce paramètre a été évalué de façon à dépendre le moins possible de la microstructure de la phase ex-β. Ceci tendrait à montrer que la microstructure n'a pas d'effet prédominant sur la résistance mécanique du matériau. Aux très faibles teneurs en oxygène, la ténacité du matériau après trempe directe semble un peu plus importante que celle issue d'un refroidissement contrôlé avant la trempe. Néanmoins, cette conclusion reste très qualitative et doit être pondérée par les incertitudes constatées sur les valeurs estimées de la ténacité déduites des essais de traction en sens travers.

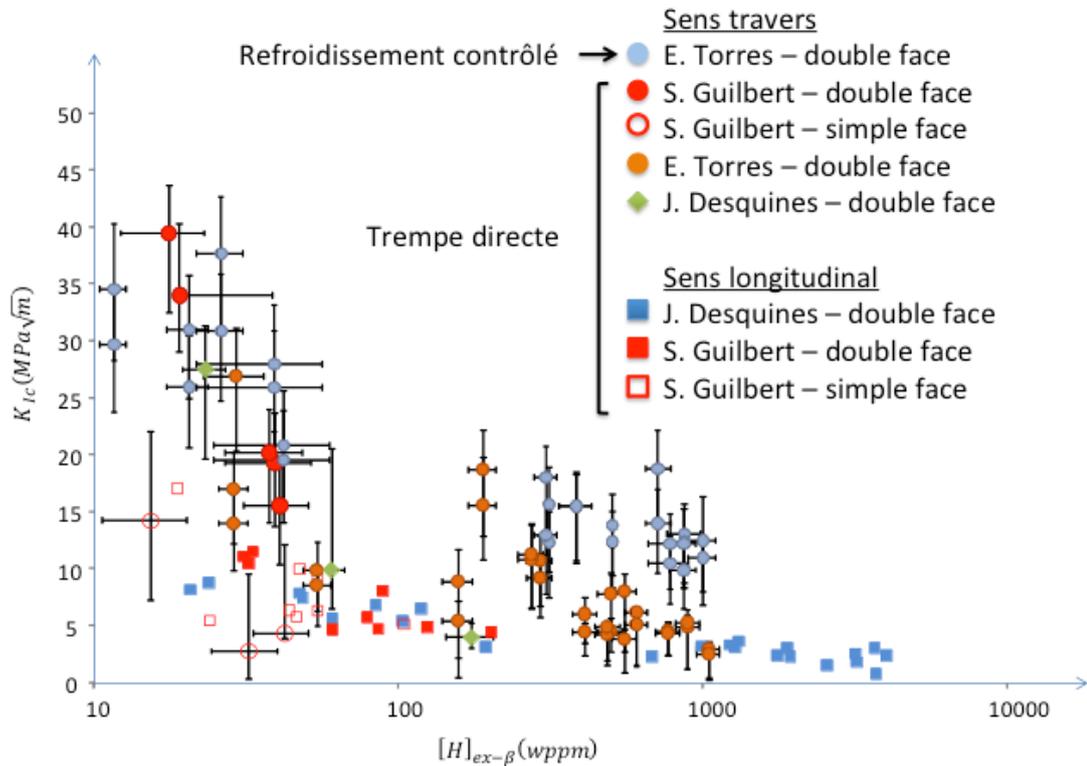


Figure 106: Effet de la vitesse de refroidissement sur la ténacité du matériau

3.3 Synthèse

Pour caractériser au mieux la géométrie d'un anneau de traction en sens travers, il est recommandé de réaliser les mesures de rayon externe, d'épaisseur de gaine et de rayon interne sur l'enrobage d'une coupe radiale du matériau oxydé au voisinage de l'éprouvette. Cette géométrie a un effet déterminant sur la distribution des contraintes dans l'éprouvette et rend l'essai de traction en sens travers peu fiable pour réaliser des études quantitatives des effets de certains paramètres sur la fragilisation des gaines oxydées.

Il est remarquable que le nombre d'essais en sens travers requis afin de disposer de conclusions fiables sur l'effet des conditions de refroidissement soit très important. L'essai de traction en sens travers ne semble pas suffisamment fiable pour être recommandé dans les études de ce type. Ce manque de fiabilité découle d'une forte dépendance à la géométrie précise de l'anneau mais probablement aussi des conditions de contact et de frottement mal maîtrisées entre la gaine et le mandrin. L'analyse réalisée dans cette thèse était indispensable pour pouvoir tirer assez clairement cette conclusion.

4. Conclusions

L'analyse des campagnes expérimentales s'étant appuyées sur la réalisation d'essais de traction en sens travers a montré que ce type d'essai est très difficile à maîtriser.

Les ténacités obtenues en trempe directe sont acceptablement cohérentes entre elles quelle que soit la teneur en hydrogène dans le matériau.

Le refroidissement contrôlé du matériau préalable à la trempe induit une ténacité sensiblement plus importante qu'en trempe directe sauf, peut-être, aux très faibles teneurs en hydrogène. On constate aussi une moindre dépendance de la ténacité du matériau à la teneur en hydrogène à l'issue d'un refroidissement contrôlé. Ce résultat semble indiquer une fragilisation du matériau par un effet conjoint de l'hydrogène et de l'oxygène ou alors un effet de la microstructure.

Conclusion générale

Les différentes études menées pour comprendre la phénoménologie d'un APRP ont montré que l'hydrogène et l'oxygène jouent un rôle important sur le comportement des crayons de combustible et en particulier leur fragilisation à la fin de l'accident. Pendant ce type d'accident, le métal subit un changement de microstructure caractérisé par une transformation allotropique de la phase α -Zr en phase β -Zr associée à la diffusion d'oxygène des parois vers l'intérieur de la gaine, une croissance de la taille des grains α et β dans le matériau et une migration de l'hydrogène contenu dans le métal vers la phase β qui présente une forte affinité pour cet élément. L'objectif de cette thèse était de clarifier les effets combinés de l'oxygène et de l'hydrogène à 1200°C et d'identifier les mécanismes essentiels gouvernant leur mobilité.

La première partie de la thèse a consisté à faire un état des lieux des mécanismes d'adsorption et de diffusion observés à basse température afin de proposer un modèle décrivant la cinétique de chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C grâce à une modélisation couplée des échanges solide/gaz et de la mobilité de l'hydrogène en solution solide. Les essais de chargements en hydrogène réalisés sur des tubes en Zircaloy-4 ont permis de proposer un modèle et d'identifier une loi décrivant la cinétique de chargement à 420°C. Cette loi ne semble pas adaptée aux essais de chargement en hydrogène sur les éprouvettes usinées sur de la barre à bouchon car il semblerait que les échanges solide/gaz soient différents selon l'état du matériau considéré. Un effet de la taille de grains a également été constaté sur la vitesse de chargement, ce qui pourrait également expliquer les différences observées entre les tubes et les barres à bouchon.

Au cours de l'oxydation haute température sous vapeur d'eau à 1200°C, une ségrégation chimique des éléments a été observée. L'oxygène et l'hydrogène présentent une distribution complexe dans l'épaisseur de la gaine. L'hydrogène a, en effet, une forte affinité avec la phase α - β et les joints de grains α/β . Les cartographies ERDA ont montré un enrichissement en hydrogène autour des inclusions. Ces observations ont été confortées par les caractérisations microscopiques réalisées au MET où la présence massive d'hydrures a été localisée au niveau de cette interface. (Des réserves doivent être émises sur les résultats obtenus en particulier sur l'étude des hydrures. La technique de préparation des lames minces peut induire la précipitation des hydrures et fausser l'interprétation des résultats de l'étude. Cependant, la comparaison des images MET obtenues sur le métal avant et après polissage ionique ne semble pas indiquer la présence de cette précipitation parasite. La complexité de la microstructure du métal trempé

limite cette interprétation. Toutefois, aucune modification de précipitation d'hydrures n'ayant eu lieu lors du second amincissement ionique réalisé à $T < 100^\circ\text{C}$, on peut considérer que les hydrures analysés dans cette étude se sont bien formés lors de la trempe eau après oxydation à 1200°C .

Les analyses réalisées sur un échantillon oxydé puis trempé après refroidissement contrôlé ont montré la présence massive d'hydrures $\delta\text{-ZrH}_2$ au niveau de certaines interfaces entre les inclusions de $\alpha(\text{O})$ et la phase $\text{ex-}\beta$. De plus, ils ont été identifiés sur ces interfaces où la phase $\text{ex-}\beta$ est bien cristallisée mais pas dans les régions où celle-ci a une morphologie aciculaire très prononcée. Ces observations n'ont été réalisées que sur quelques interfaces, elles n'ont donc pas de validité statistique.

La diffusion de l'oxygène dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$ par les codes existants nécessite quelques améliorations pour bien décrire les résultats expérimentaux. Les apports essentiels de cette thèse ont donc consisté à déterminer les paramètres clés qui gouvernent sa diffusion dans le domaine $\alpha+\beta$. Les profils mesurés par EPMA ont été comparés à ceux prédits par le code Diffox confirmant le besoin d'améliorer la modélisation de la diffusion dans le domaine biphasé. Un nouveau modèle a donc été spécialement conçu pour déterminer les mécanismes de diffusion de l'oxygène. Ce modèle est basé sur le fait que la diffusion de l'oxygène est régie par la croissance des inclusions et donc par la fraction de phase $\alpha(\text{O})$. Ce modèle a été validé uniquement à 1200°C et nécessite la réalisation d'essais complémentaires à d'autres températures pour disposer d'un large domaine de validité.

Des essais mécaniques ont été réalisés à température ambiante après oxydation à 1200°C . L'analyse des essais de traction en sens travers a montré que ce type d'essai est très difficile à maîtriser. En dépit de fortes incertitudes, les ténacités obtenues en trempe directe sont acceptablement cohérentes entre elles quelle que soit la teneur en hydrogène dans le matériau. Le refroidissement contrôlé du matériau préalable à la trempe induit une ténacité sensiblement plus importante qu'en trempe directe sauf, peut-être, aux très faibles teneurs en hydrogène. On constate aussi une moindre dépendance de la ténacité du matériau à la teneur en hydrogène à l'issue d'un refroidissement contrôlé. Ce résultat semble indiquer une fragilisation du matériau par un effet conjoint de l'hydrogène et de l'oxygène ou alors un effet de la microstructure.

Bibliographie

- [Aaron et al 1970] **HB Aaron, D Fainstein, GR Kotler**, « *Diffusion limited phase transformations: a comparison and critical evaluation of mathematical approximation* », Journal of applied physics vol41, n°11, p 4404-4410, 1970
- [Albrecht 1960] **WM Albrecht**, « *The diffusion of hydrogen in zirconium Metallurgy and ceramic* », vol 1426, Batelle memorial institute, 1960
- [Ambarsoumian 1958] **RS Ambarsoumian, AA Kisselev, RV Grebennikov, VA Michkine, LI Tsouproun, AV Nikoulina**, « *Propriété mécaniques et résistance à la corrosion du zirconium et de ses alliages dans l'eau, la vapeur et les gaz aux températures élevées* », Proceedings of the second conference of pacific use of nuclear energy, Geneva, 1958
- [Arsène 1997] **S Arsène**, « *Effet de la microstructure et de la température sur la transition ductile-fragile des Zircaloy hydrurés* », Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, 1997
- [Baker 1962] **L. Baker, L. C. Just**, “*Studies of metal-Water reactions at high temperature – III Experimental and theoretical studies of the zirconium-water reaction*”, Rapport Argonne National Laboratory ANL-6548, 1962
- [Billone 2008] **M Billone, Y Yan, T Burtseva, R Daum**, « *Cladding embrittlement during postulated Loss-of-Coolant Accidents* », NUREG-CR-6967, US-NRC, 2008
- [Bossis 1999] **P Bossis**, « *Mécanisme de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces* », Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999

- [Bossis 2004] **P Bossis**, « *Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and Low Tin Zircaloy-4* », ASTM 14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Stockholm, June 13-17, 2004
- [Brachet 1998] **JC Brachet, JL Béchade, A Castaing, L LeBlanc, T Jouen**, « *Relationship between crystallographic texture and dilatometric behaviour of a hexagonal polycrystal-line material* », *Materials science forum*, vol 273, pp 529-534, 1998
- [Brachet 2001] **JC Brachet**, « *Influence of hydrogen content on the α/β phase transformation and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 and M5 Alloys during the first phase of LOCA transient in zirconium in the nuclear industry* », 13th international symposium ASTM-STP 1423, Annecy, France, 2001
- [Brachet et al 2001] **JC Brachet et al**, « *Mechanical behavior at Room Temperature and Metallurgical study of low-Tin Zy-4 and M5TM after oxidation at 1100°C and quenching*», *Proc. of TCM on Fuel behavior under transient and LOCA conditions*, IAEA, Halden-Norway, Sept. 10-14, 2001
- [Brachet 2008] **JC Brachet, V Vandenbergue-Maillot, L Portier, D Gibon, A Lesbros, N Waeckel, JP Mardon**, « *Hydrogen content, peroxidation, and cooling scenario effects on post-quench microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 and M5® alloys in LOCA conditions* », *Journal of ASTM international*, vol 5, paper ID JAI101116, 2008
- [Brachet 2011] **JC Brachet, C Toffolon-Masclat, D Hamon, T Guilbert, G Trego, J Jourdan, A Stern, C Raepsaet**, « *Oxygen, hydrogen and main alloying chemical elements partitioning upon alpha-beta phase transformation in zirconium alloys* », *Solid State Phenomena*, vol 172-174, pp753-759, 2011
- [Cabrera 2012] **A Cabrera**, « *Modélisation du comportement mécanique post-trempe après oxydation à haute température des gaines de combustible des réacteurs à eau pressurisée* », thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012
- [Cathcart 1977] **JV Cathcart, RE Pawel, RA Mckee, RE Druschel, GJ Yurek, JJ Campbell, SH Jury**, « *Zirconium metal-water oxidation kinetics reaction state studies* », NRC report ORNL/NUREG-17, 1977

- [Chauvy 2004] **C Chauvy**, « *Traitements thermo-mécaniques dans le haut domaine α du Zircaloy-4 trempé β* », thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2004
- [Chung 1976] **HM Chung, AM Garde, TF Kassner**, « *Mechanical properties of Zircaloy containing oxygen* », Argonne National Laboratory, 1976
- [Chung et Kassner 1979] **HM Chung, TF Kassner**, « *Pseudobinary Zircaloy-Oxygen phase diagram* », *Journal of Nuclear Material*, 84, pp 327-339, 1979
- [Chung 2002] **HM Chung**, « *Characteristics of hydride precipitation in spent-fuel cladding Zirconium in the nuclear industry* », 13th international symposium, ASTM STP 1423, 561-582, 2002
- [Courty 2015] **O Courty, A Motta, C Piotrowki, J Almer**, « *Hydride precipitation kinetics in Zircaloy-4 studied using synchrotron X-ray diffraction* », *Journal of Nuclear Materials* 461, 180-185, 2015
- [Crank 1956] **J Crank**, *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, 1956
- [Crépin 1995] **J Crépin**, « *Étude des mécanismes de déformation et d'endommagement du zirconium grade 702 traité β , applications aux cordons de soudure* », Thèse de doctorat de l'école Polytechnique, 1995
- [Desgranges 2011] **C Degranges, C Toffolon-Masclat**, « *Simulation of Oxygen diffusion during high temperature oxidation of Zr base Alloy* », *Solid State Phenomena Vols 172-174*, 2011
- [Desquines 2014] **J. Desquines, D. Drouan, S. Guilbert, P. Lacote**, « *Influence of temperature and hydrogen content on stress-induced radial hydride precipitation in Zircaloy-4 cladding* », *Journal of Nuclear Materials* 453, pp 131-150, 2014
- [Desquines 2016a] **J Desquines, D Drouan, E Torres, S Guilbert, P Lacote**, « *An attempt for a unified description of mechanical testing on Zircaloy-4 cladding subjected to simulated LOCA transient* », *EPJ Nuclear Sci. Technol.* 2, 13, 2016

- [Desquines 2016b] **J. Desquines, D. Drouan, S. Guilbert, P. Lacote**, « Embrittlement of pre-hydrated Zircaloy-4 by steam oxidation under simulated LOCA transients », *Journal of Nuclear Materials* 469, 20-31, 2016
- [Douglass 1971] **DL Douglass**, « The metallurgy of zirconium », *IAEA-atomic energy review*, p123, 1971
- [Erickson 1964] **WH Erickson**, « The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in alpha-zirconium », *Journal of nuclear materials*, 13, 2, p254, 1964
- [Favergeon 2001] **J Favergeon** « Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages. Conséquences cinétiques, texturales et mécaniques. Apports expérimentaux et de modélisation », *Thèse soutenue au LRRS de Dijon*, 2001
- [Fréchinnet 2001] **S Fréchinnet**, « Transformations et comportements du Zircaloy-4 en conditions anisothermes », *Thèse de doctorat de l'école des Mines de Paris*, 2001
- [GEAP 4089] *Proceedings of the USAEC symposium on zirconium alloy development – Castlewood, Pleasanton, California, November 12-14, 1962.*
- [Goldak et al 1996] **J Goldak**, « Lattice parameters, thermal expansions and gruneisen coefficients of Zirconium 4,2 to 1140°K », *Physical review* 144(2), 478-484
- [Graff 2007] **S Graff, S Boutin, C Grandjean**, « Comportement du combustible en APRP grosse brèche – Refroidissabilité en mode fragile », *Rapport IRSN DSR/ST3C-27*, 2007
- [Graff 2015] **S Graff, S Boutin**, « A new LOCA safety demonstration in France », *TopFuel international conference, paper A0192*, 2015
- [Grandjean 1998] **C Grandjean, R Cauvin, P Jacques**, « Oxidation and quenching experiments with high burnup cladding under LOCA conditions. Revision of previous data and main trends of recent tests » *26 th Water Reactor Safety Information Meeting, Bethesda, Maryland, États-Unis, 26-28 October, 1998*

- [Grange 1998] **M Grange**, « *Fragilisation du Zircaloy-4 par l'hydrogène : comportement, mécanisme d'endommagement, interaction avec la couche d'oxyde, simulation numérique* », Thèse de doctorat de l'école des Mines de Paris, 1998
- [Grosse 2012] **M Grosse, M Van Der Berg, C Gullet, A Kaestner**, « *In situ investigation of hydrogen diffusion in Zircaloy-4 by means of neutron radiography* », 5th European Conference on Neutron Scattering, Journal of Physics, conference series 340, 2012
- [Guilbert 2016] **S Guilbert, P Lacote, G Taraud, P Berger, J Desquines, C Duriez**, « *Influence of hydrogen on the oxygen solubility in Zircaloy-4* », Journal of Nuclear Materials 469, pp 228-236, 2016
- [Hache 2000] **G Hache, HM Chung**, « *The history of LOCA embrittlement criteria* » 28th Water reactor Safety Information Meeting, Bethesda, MD USA, 23-25 Octobre 2000
- [Hashizume et al 1993] **K Hashizume, M Hayakawa, M Koganemaru, M Sugisaki**, « *Temperature dependence of heat of transport of hydrogen in zirconium* », Defect and diffusion forum 95-98, p323-328, 1993
- [Hillner 2000] **E Hillner, DG Franklin, JD Smee**, « *Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation* », Journal of Nuclear Materials, 278, p334-345, 2000
- [Hobson 1972] **DO Hobson, PL Rittenhouse**, « *Embrittlement of Zircaloy-clad fuel rods by steam during LOCA transients* » ORNL 4758, 1972
- [Holiger et al 2009] **L Holiger, A Legris, R Besson**, « *Hexagonal-based ordered phases in H-Zr* », Physical review B 80(9), 2009
- [Holiger 2010] **L Holiger**, « *Modélisation à l'échelle atomique des transformations de phase dans le système Zr-H* », Thèse des sciences et technologies de Lille, 2010
- [Holt 1970] **R Holt**, « *The heat to alpha phase transformation in Zircaloy-4* », Journal of Nuclear Materials, 35, 322_334, 1970

- [Honma 2001] **K Honma**, « *Thermal-shock behavior of PWR high burnup fuel cladding under simulated LOCA conditions* », ANS annual meeting, Milwaukee, June 17-21, 2001
- [Hong 1998] **HS Hong, SJ Kim, KS Lee**, « *Thermotransport of hydrogen in Zircaloy-4 and modified Zircaloy-4* », *Journal of Nuclear Materials*, 257, pp 15-20, 1998
- [Hong 1999] **HS Hong, SJ Kim, KS Lee**, « *Effect of oxygen content on the beta-quenched microstructure of modified Zircaloy-4* », *Journal of Nuclear Materials*, 265, pp 108-111, 1999
- [Jovanovic et al 1988] **M Jovanovic, A Stern, H Kneis, GC Westherly, M Leger**, « *Thermal diffusion of hydrogen and hydride precipitation in Zr-Nb pressure tube alloys* », *Canadian metallurgical quarterly*, 27, 4, p323, 1988
- [Kammenzind 1996] **BF Kammenzind**, « *Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4* », *ASTM STP 1295 – pp. 338-370*, 1996
- [Kearns and Woods 1966] **JJ Kearns, C Woods**, « *Effect of texture, grain size, and cold work on the precipitation of oriented hydrides in Zircaloy tubing and plate* », *Journal of the nuclear materials*, 20, 241-261, 1966
- [Kearns 1967] **JJ Kearns**, « *Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4* », *Journal of the nuclear materials*, 22, 292-303, 1967
- [Kearns 1968] **JJ Kearns**, « *Dissolution kinetics of hydride platelets in Zircaloy-4* », *Journal of Nuclear Materials*, 27, 64-72, 1968
- [Kearns 1971] **JJ Kearns**, « *Diffusion coefficient of hydrogen in alpha Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4* », *Journal of the nuclear materials*, 43, 330-338, 1971
- [Khodja 2001] **H Khodja, E Berthoumieux, L Daudin, JP Gallien**, « *Nuclear instruments and methods* », *Physics Research, Section B, Vol 181*, p83, 2001
- [Libowitz 1962] **GG Libowitz**, « *A pressure-composition-temperature study of the Zr/H system at high hydrogen contents* », *Journal of Nuclear Materials*, 5, n°2, p228-233, 1962

- [Mardon 2004] **JP Mardon, Anne Lesbros, Christian Bernaudat and Nicolas WAECKEL** « Recent data on M5™Alloy under RIA and LOCA conditions (as compared to Zircaloy-4 behavior) », *International LWR Fuel Performance Meeting Orlando, 2004*
- [Marino 1971] **GP Marino** « Hydrogen supercharging in Zircaloy », *Materials Science and Engineering*, 7, 335, 1971
- [Markowitz 1961] **JW Markowitz**, « The thermal diffusion of hydrogen in alpha-delta Zircaloy 2 », *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 221, p819, 1961
- [Mayer et al 1999] **M Mayer, SIMNRA**, « a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA », *Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry*, **JL Duggan, IL Morgan** (eds.), *American Institute of Physics Conference Proceedings* 475, p541, 1999
- [Mazères 2013] **B Mazères**, « Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation à haute température et des transformations de phase associés dans les gaines en alliage de zirconium », *Thèse de doctorat Institut national Polytechnique de Toulouse*, 2013
- [McMinn et al 2000] **A McMinn, E Darby, J Schofield**, « The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys », *12th international symposium on Zirconium in the nuclear industry*, p173-195, *ASTM STP 1354, Toronto*, 2000
- [Miquet et al 1982] **A Miquet, D Charquet, CH Alibert**, « Solid state phase equilibria of Zircaloy-4 in the temperature range 750-1050°C », *Journal of Nuclear Materials*, 105, 132-141, 1982
- [Morozumi et al 1969] **S Morozumi, K Kitada, K Abe, S Koda**, « Effects of alloying elements and cold work on the redistribution of hydrogen in zirconium under a temperature gradient », *Journal of nuclear Materials* 33, 261-270, 1969
- [NAA-SR-9297] « Quarterly technical progress report, SNAP aerospace safety program », *AEC research and development report*, 1963

- [Nagase 2004] **F Nagaze, T Fuketa**, « *Effect of pre-hydriding on thermal shock resistance of Zircaloy-4 cladding under simulated Loss of Coolant Accident conditions* », *Journal of nuclear Science and Technology*, vol 41, p723-730, 2004
- [Northwood et al 1983] **DO Northwood, U Kosasih**, « *Hydrides and delayed hydrogen cracking in Zirconium and its alloys* », *International metal reviews*, 28, p92-121, 1983
- [Parson 1977] **PD Parson, WN Miller**, « *The oxidation kinetics of zirconium alloys applicable to LOSS of coolant accidents* », *UKAEA Report ND-R-7*, 1977
- [Perkins 1977] **RA Perkins**, « *Oxygen diffusion in beta-Zircaloy* », *Journal of Nuclear Material*, vol 68, pp148-160, 1977
- [Puls 1984] **MP Puls**, « *Elastic and plastic accommodation effects on metal hydride solubility* », *Acta metallurgica – n°8 – p1259-1269*, 1984
- [Puls 2009] **MP Puls**, « *Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys* », *Journal of Nuclear Materials*, 393(2), 350-367, 2009
- [Racine 2005] **A Racine**, « *Influence de l'orientation des hydrures sur les modes de déformation, d'endommagement et de rupture du Zircaloy-4 hydruré* », *Thèse de doctorat Ecole Polytechnique*, 2005
- [Rapport IRSN n° 2014-00003] « *Examen du nouveau référentiel d'étude de l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire* », *Réunion du Groupe permanent d'experts pour les réacteurs nucléaires du 17 avril 2014*
- [Rapsaet 2008] **C Raepsaet, P Bossis, D Hamon, JL Béchade, JC Brachet**, « *Quantification and local distribution of hydrogen within Zircaloy-4 PWR nuclear fuel cladding tubes at the nuclear microprobe of the Pierre Süe laboratory from μ -ERDA* », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B*, vol 266, pp 2424-2428, 2008
- [Sawatzky 1960] **A Sawatzky**, « *Hydrogen in Zircaloy 2; its distribution and heat of transport* », *Journal of Nuclear Materials*, vol 2 n°4, p321, 1960

- [Sawatzky 1963] **A Sawatzky**, « *The heat of transport of hydrogen in zirconium alloys* », *Journal of Nuclear Materials*, 9(3), p364, 1963
- [Sawatzky 1979] **A Sawatzky**, « *A proposed criterion for the oxygen embrittlement of Zircaloy-4 fuel cladding* », *ASTM SPT681*, p479, 1979
- [Sasahara et al 2005] **A Sasahara**, « *Experiment of hydrogen migration under temperature gradient in irradiated cladding* », *International topical meeting on light water reactor fuel performance*, p532-539, Kyoto Japan, 2005
- [Schantz 2003] **G Schantz**, « *Recommendations and supporting information on the choice of zirconium oxidation model in severe accident* », *FZKA Report 6827*, 2003
- [SEREX-2015-00628] **J Desquines, D Drouan**, « *Etude de la precipitation radials des hydrurés sous contraintes décroissantes dans le Zircaloy-4* », note interne IRSN, 2015
- [Serres 2008] **A Serres**, « *Corrosion sous contrainte par l'iode du Zircaloy-4 : cinétiques de fissuration et influence de l'irradiation sur l'amorçage* », Thèse de doctorat à l'INSA de Lyon, 2008
- [Slattery 1967] **GF Slattery**, « *The terminal solubility oh hydrogen in Zirconium alloys between 30 and 400°C* », *Journal of the institute of metals*, 95, p43, 1967
- [Stern 2007] **A Stern**, « *Comportements métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température* », Thèse de doctorat de l'école des Mines de Paris, 2007
- [Stern 2007b] **A Stern, J-C Brachet, V Maillot, D Hamon, F Barcelo, S Poissonnet, A Pineau, J-P Mardon, A Lesbros**, « *Investigations of the microstructure and mechanical properties of prior- β structure as a function of the oxygen content in two zirconium alloys* », *15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, June 24-28, Sunriver, Oregon, 2007
- [Sugisaki 1988] **M Sugisaki**, « *Thermal diffusion of tritium and protium in alpha phase of zirconium* », *Fusion technology* 14, p723-728, 1988

- [Sugisaki et al 2002] **M Sugisaki**, « Estimation of hydrogen redistribution in Zircaloy cladding of spent fuel under thermal conditions of dry storage and evaluation of its influence on mechanical properties of the cladding », *Rapport 63 IAEA – TECDOC 1316, IAEA, 2002*
- [Tenckhoff 1988] **E Tenckhoff**, « Deformation mechanisms, texture, and anisotropy in zirconium and Zircaloy », *ASTM STP 966, p1-77, 1988*
- [Thuinet et al 2012] **L Thuinet, R Besson**, « Ab initio, study of competitive hydride formation in zirconium alloys », *Intermetallics 20(1), p24-32, 2012*
- [Toffolon 2011] **C Toffolon, C Desgranges, C Corvalan, JC Brachet** « Simulation of the $\beta \rightarrow \alpha(O)$ phase transformation due to oxygen diffusion during high temperature oxidation of zirconium alloys », *Solid State Phenomena Vols. 172-174, pp 652-657, 2011*
- [Torres 2016] **E Torres, J Desquines, S Guilbert, MC Baietto, M Coret, P Berger, M Blat-Yrieix, A Ambard**, « Hydrogen motion in Zircaloy-4 cladding during a LOCA transient », *3rd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (IC-CMTP3) IOP Publishing, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 123, 2016*
- [Tricot 1990] **R Tricot**, « Métallurgie du Zirconium, applications dans l'industrie chimique », *Journées d'études sur le Zirconium, SF2M, 1990*
- [Trocellier, Trouslard] **P Trocellier, P Trouslard**, « Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires », *Théorie, Technique de l'ingénieur, p2560*
- [Une 2003] **K Une, S Ishimoto**, « Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy », *Journal of Nuclear Materials, 322, p66-72, 2003*
- [Une 2004] **K Une, S Ishimoto**, « Terminal solid solubility of hydrogen in unalloyed zirconium by differential scanning calorimetry », *Journal of Nuclear Science and Technology, 41(9), 949-952, 2004*
- U. S. Atomic Energy Commission Rulemaking, « Hearing on Acceptance Criteria for Emergency Core Cooling Systems for Light-Water-Cooled Nuclear Power Reactors », *Opinion of the Commission, Docket No. RM-50-1, December 28, p1085-1138, 1973*

- [Waeckel 2005] **N Waeckel**, « Fuel safety research at EDF », FSRM meeting, Tokyo, 2005
- [Woo 1979] **OT Woo, K Tangri**, « Transformation characteristics of rapidly heated and quenched Zircaloy-4 oxygen alloys », *Journal of Nuclear Materials*, 79, pp 82, 1979
- [Zhang 1993] **JH Zhang**, « Hydruration du Zircaloy-4 et étude de la distribution de l'hydrogène dans une gaine de combustible REP », *Rapport CEA*, 1993
- [Zhang et al 1995] **JH Zhang, B Li, PR Norton**, « The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(10-10) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work function, auger electron spectroscopy, and nuclear reaction analysis », *Journal of alloys and compounds*, 231, p354, 1995
- [Zhao 2008] **Z Zhao**, « Identification d'une nouvelle phase d'hydrure de zirconium et modélisation à l'échelle mésoscopique de sa précipitation », *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille*, 2008
- [Zhao 2008a] **Z Zhao, M Blat-Yrieix, JP Morniroli, A Legris, L Thuinet, Y Kihn, A Ambard, L Legras**, « Characterization of Zirconium Hydrides and Phase Field Approach to a Mesoscopic-Scale Modeling of Their Precipitation », *Journal of ASTM International*, vol 5, n°3, 2008
- [Zhao 2008b] **Z Zhao, JP Morniroli, A Legris, A Ambard, Y Kihn, L Legras, M Blat-Yrieix**, « Identification and characterization of a new Zirconium Hydride », *Journal of Microscopy*, vol 232, Pt3, pp410-421, 2008
- [Zuzek et al 1990] **E Zuzek, JP Abriata, A San-Martin, FD Manchester**, « H-Zr (Hydrogen Zirconium) in binary alloy phase diagrams », Ed, TB Massalski, *ASTM international*, p2078, 1990

Annexes

Annexe 1	Matrice des essais d'oxydation avec trempe directe
Annexe 2	Matrice des essais d'oxydation avec refroidissement contrôlé
Annexe 3	Mesure des teneurs globales en hydrogène avant et après oxydation
Annexe 4	Mesure du gain de masse après oxydation
Annexe 5	Mesures d'épaisseurs et de fraction de phase α après oxydation
Annexe 6	Teneurs en éléments obtenues à la microsonde de Casting
Annexe 7	Dépouillement des essais ERDA
Annexe 8	Teneurs locales en hydrogène obtenue en ERDA
Annexe 9	Mesures de microdureté
Annexe 10	Essais de traction sens travers
Annexe 11	Données expérimentales de thermodiffusion
Annexe 12	Résultats bruts issus des simulations mécaniques
Annexe 13	Jeu de données dans Cast3m

Annexe 1

Matrice des essais d'oxydation avec trempe directe

Tube Id	Teneur en hydrogène visée (wppm)	Echantillon Id	Durée d'oxydation (s)	ECR Cathcart Pawel visé (%)
Vierge	11	APRP_V1	624	25
		APRP_V2	400	20
		APRP_V3	196	15
H58	200	H58-3	624	25
		H58-5	400	20
		H58-7	196	15
H60	400	H60-3	624	25
		H60-5	400	20
		H60-7	196	15
H64	200	H64-3	624	25
		H64-5	400	20
		H64-7	196	15
H66	100	H66-3	624	25
		H66-5	400	20
		H66-7	196	15

Annexe 2

Matrice des essais d'oxydation avec refroidissement contrôlé

Tube Id	Teneur en hydrogène visée (wppm)	Echantillon Id	Durée d'oxydation (s)	Température de trempé (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/s)
Vierge	11	APRP_RF_3	290	700	25
		APRP_RF_4		750	
		APRP_RF_5		800	
		APRP_RF_6		700	
		APRP_RF_8		800	
H65	400	H65-3		800	
		H65-5		750	
		H65-7		700	
H61	200	H61-3	290	700	
		H61-5		750	
		H61-7		800	
H67	100	H67-3		800	10
		H67-5		700	
		H67-7		750	

Annexe 3

Mesures des teneurs globales en hydrogène avant et après oxydation

Oxydation	Tube Id	Echantillon Id	Durée d'oxydation (s)	[H] initial (wppm)	Δ [H] (wppm)	[H] final (wppm)	Δ [H] (wppm)
Trempe directe	Vierge	APRP_V1	624	11	-	18	2
		APRP_V2	400	11	-	15	2
		APRP_V3	196	11	-	15	2
	H58	H58-3	624	149	17	199	17
		H58-5	400	157	18	202	18
		H58-7	196	165	18	191	18
	H60	H60-3	624	305	39	396	35
		H60-5	400	287	32	376	34
		H60-7	196	305	38	356	34
	H64	H64-3	624	144	17	214	19
		H64-5	400	147	17	210	20
		H64-7	196	173	24	219	26
	H66	H66-3	624	92	12	116	10
		H66-5	400	86	9	114	11
		H66-7	196	92	12	104	11
Refroidissement contrôlé	Vierge	APRP_RF_3	196	11	-	12	1
		APRP_RF_4		11	-	21	9
		APRP_RF_5		11	-	42	17
		APRP_RF_6		11	-	11	2
		APRP_RF_8		11	-	18	3
	H65	H65-3	290	317	11	320	30
		H65-5		333	7	355	37
		H65-7		356	25	359	37
	H61	H61-3	290	192	4	220	28
		H61-5		178	12	210	32
		H61-7		167	5	170	3
	H67	H67-3	290	92	4	100	0
		H67-5		92	2	104	12
		H67-7		94	2	103	9

Annexe 4

Mesures du gain de masse après oxydation

Oxydation	Tube Id	Echantillon Id	Durée d'oxydation (s)	Masse initiale (g)	Masse oxydée (g)	ECR Mesuré (%)	ECR-BJ (%)	ECR-CP (%)	
Trempe directe	Vierge	APRP_V1	624	2,0836	2,2562	23,6	32,8	25,0	
		APRP_V2	400	2,0839	2,2275	19,6	26,2	20,0	
		APRP_V3	196	2,0836	2,1907	14,7	18,4	14,0	
	H58	H58-3	624	2,0502	2,2213	23,8	32,8	25,0	
		H58-5	400	2,0859	2,2297	19,7	26,2	20,0	
		H58-7	196	2,0681	2,1775	15,1	18,4	14,0	
	H60	H60-3	624	2,1564	2,3368	23,8	32,8	25,0	
		H60-5	400	2,0934	2,2331	19,0	26,2	20,0	
		H60-7	196	2,1598	2,2663	14,1	18,4	14,0	
	H64	H64-3	624	2,1108	2,2902	24,2	32,8	25,0	
		H64-5	400	2,0855	2,23347	20,2	26,2	20,0	
		H64-7	196	2,0248	2,1305	14,9	18,4	14,0	
	H66	H66-3	624	2,1955	2,3798	23,9	32,8	25,0	
		H66-5	400	2,0968	2,2421	19,8	26,2	20,0	
		H66-7	196	2,0957	2,2005	14,3	18,4	14,0	
	Refroidissement contrôlé	Vierge	APRP_RF_3		2,2049	2,305	12,9		
			APRP_RF_4		2,2468	2,3513	13,3		
			APRP_RF_5	196	2,2014	2,3023	13,1		
APRP_RF_6				2,2588	2,3576	12,5			
APRP_RF_8				2,2626	2,3581	12,0			
H65		H65-3			2,3424	2,4607	14,4	22,3	15,0
		H65-5			2,2509	2,3694	15,0		
		H65-7			2,2942	2,4206	15,7		
H61		H61-3			2,098	2,2361	18,8		
		H61-5	290		2,0575	2,1909	18,5		
		H61-7			2,0942	2,2329	18,9		
H67		H67-3			2,0827	2,2094	17,3		
		H67-5			2,1047	2,2411	18,5		
		H67-7			2,1006	2,2253	16,9		

Annexe 5

Mesures d'épaisseurs et fraction de phase α après oxydation

Oxydation	Tube Id	Echantillon Id	Durée d'oxydation (s)	Epaisseur α (O) (μm)	Epaisseur zirconne (μm)	f(α) (%)
Trempe directe	Vierge	APRP_V1	624	92	71	66
		APRP_V2	400	79	58	-
		APRP_V3	196	59	44	-
	H58	H58-3	624	92	68	67,0
		H58-5	400	78	58	51,0
		H58-7	196	59	43	30,0
	H60	H60-3	624	100	72	62,0
		H60-5	400	80	58	51,0
		H60-7	196	59	42	27,0
	H64	H64-3	624	96	74	76
		H64-5	400	81	59	58,0
		H64-7	196	59	44	32,0
	H66	H66-3	624	104	74	79,0
		H66-5	400	82	57	61,0
		H66-7	196	58	43	45,0
Refroidissement contrôlé	Vierge	APRP_RF_3	196	57	42	-
		APRP_RF_4		59	42	46,1
		APRP_RF_5		55	43	-
		APRP_RF_6		49	38	44,6
		APRP_RF_8		56	40	29,7
	H65	H65-3	290	65	48	55,0
		H65-5		68	49	58,9
		H65-7		71	53	64,1
	H61	H61-3	290	79	55	74,7
		H61-5		81	55	-
		H61-7		80	54	66,4
	H67	H67-3	290	75	56	-
		H67-5		79	56	-
		H67-7		75	53	-

Annexe 6

Teneurs en oxygène obtenues à la microsonde de Castaing

Oxydation	Tube Id	Echantillon Id	Durée d'oxydation (s)	[O] ex-β (wppm)	[O] α(O) (wppm)	
Trempe directe	Vierge	APRP_V1	624	0,69	2,22	
		APRP_V2	400	0,44	2,10	
		APRP_V3	196	0,42	1,76	
	H58	H58-3	624	0,76	2,43	
		H58-5	400	0,78	2,28	
		H58-7	196	0,59	2,00	
	H60	H60-3	624	0,54	2,36	
		H60-5	400	0,65	2,25	
		H60-7	196	0,84	2,42	
	H64	H64-3	624	0,62	2,32	
		H64-5	400	0,60	2,30	
		H64-7	196	0,74	2,31	
	H66	H66-3	624	0,62	2,36	
		H66-5	400	0,76	2,28	
		H66-7	196	0,64	2,11	
	Refroidissement contrôlé	Vierge	APRP_RF_3	196		
			APRP_RF_4			
			APRP_RF_5			
APRP_RF_6						
APRP_RF_8						
H65		H65-3	290			
		H65-5				
		H65-7				
H61		H61-3	290			
		H61-5				
		H61-7				
H67		H67-3	290			
		H67-5				
		H67-7				

Annexe 7

Dépouillement des essais ERDA

Une procédure d'acquisition des données a été rédigée par Séverine Guibert [Guibert 2015]. Plusieurs informations sont indispensables pour pouvoir dépouiller les essais ultérieurement :

- *Type de particules, champ de l'aimant, énergie,*
- *Détecteurs en place (collimateurs, écrans),*
- *Durée d'acquisition de chaque spectre, taux de comptage, temps mort, charge en coulomb.*

Comme cela a été dit précédemment, il n'est pas possible d'avoir une mesure directe de la charge, c'est-à-dire du nombre de particules incidentes arrivant à la surface de l'échantillon en configuration ERDA. C'est pourquoi la technique ERDA est couplée à la technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), car la RBS permet d'estimer la quantité de particules incidentes reçues par l'échantillon pendant l'analyse ERDA.

La première étape du dépouillement consiste à déterminer l'énergie des particules incidentes. Il faut également déterminer la calibration numéro de canal (énergie de l'amplificateur). Ces calibrations se font à partir des spectres obtenus sur un échantillon de kapton métallisé à l'or (d'autres étalons peuvent également être utilisés comme le quartz ou l'alumine). Les spectres obtenus sur le kapton servent également à la détermination des angles solides RBS et ERDA.

La simulation des spectres des échantillons se fait donc en deux temps :

- *il faut déterminer le nombre de particules incidentes en simulant le spectre RBS*
- *ce nombre de particules incidentes est ensuite utilisé pour la simulation du spectre ERDA, qui donne la teneur en hydrogène de l'échantillon.*

Détermination des angles solides

L'angle solide RBS est déterminé à partir du spectre RBS obtenu sur le kapton doré en incidence normale :

$$\Omega_{RBS} = \frac{N_{partxsr}}{(Q_{RBS}/e)}$$

Ω_{RBS} : angle solide de détection RBS déterminé à partir du spectre RBS obtenu sur le kapton

$N_{partxsr}$: nombre de particules par stéradian utilisé pour simuler le spectre expérimental RBS du kapton doré en position normale

Q_{RBS} : charge de l'acquisition RBS sur le kapton doré (Coulomb)

e : charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

La charge pendant l'acquisition ERDA en incidence rasante est obtenue à partir de la simulation du spectre RBS :

$$Q = \frac{(N_{partxsr})_{RBS} \times e}{\Omega_{RBS}}$$

$N_{partxsr}$: nombre de particules par stéradian utilisé pour simuler le spectre expérimental RBS du kapton obtenu en incidence rasante simultanément avec l'acquisition ERDA

e : charge élémentaire $1,6 \times 10^{-19}$ C

L'angle solide ERDA est déterminé à partir du spectre ERDA obtenu sur le kapton:

$$\Omega_{ERDA} = \frac{(N_{partxsr})_{ERDA}}{Q}$$

$N_{partxsr}$: nombre de particules par stéradian utilisé pour simuler le spectre expérimental ERDA du kapton doré obtenu en incidence rasante.

L'écart entre le nombre de coups dans le spectre expérimental et le nombre de coups dans le spectre simulé doit être inférieur à 5%.

Détermination de la teneur en hydrogène

Comme indiqué précédemment, la simulation des spectres des échantillons se fait en deux temps (calcul du nombre de particules incidentes déterminé à partir du spectre RBS puis calcul de la teneur en hydrogène après simulation du spectre ERDA avec le nombre de particules incidentes injectée).

La simulation du spectre RBS en incidence rasante permet d'estimer le nombre de particules incidentes :

$$Q = \frac{(N_{partxsr})_{RBS} \times e}{\Omega_{RBS}}$$

Il est ainsi possible de calculer le nombre de particules incidentes par stéradian qui sera un paramètre d'entrée de la simulation du spectre expérimental ERDA :

$$(N_{partxsr})_{ERDA} = \frac{Q}{e \times \Omega_{ERDA}}$$

Annexe 8

Mesures des teneurs locales en hydrogène obtenues en ERDA

Oxydation	Tube Id	Echantillon Id	Durée d'oxydation (s)	[H] α (O) (wppm)	[H] ex- β (wppm)	
Trempe directe	Vierge	APRP_V1	624	33	116	
		APRP_V2	400	-	-	
		APRP_V3	196	-	-	
	H58	H58-3	624	-	-	
		H58-5	400	-	-	
		H58-7	196	-	-	
	H60	H60-3	624	97	1059	
		H60-5	400	197	806	
		H60-7	196	102	601	
	H64	H64-3	624	95	329	
		H64-5	400	112	307	
		H64-7	196	61	218	
	H66	H66-3	624	24	180	
		H66-5	400	99	250	
		H66-7	196	50	170	
	Refroidissement contrôlé	Vierge	APRP_RF_3		-	-
			APRP_RF_4		-	-
			APRP_RF_5	196	-	-
APRP_RF_6				-	-	
APRP_RF_8				-	-	
H65		H65-3		108	579	
		H65-5		-	-	
		H65-7		-	-	
H61		H61-3		44	269	
		H61-5	290	114	475	
		H61-7		81	339	
H67		H67-3		-	-	
		H67-5		269	29	
		H67-7		205	48	

Annexe 9

Mesures de microdureté

Oxydation	Tube Id	Echantillon Id	Durée d'oxydation (s)	μ -dureté $\alpha(O)$ (Hv100g)	μ -dureté $ex-\beta$ (Hv100g)	
Trempe directe	Vierge	APRP_V1	624	512	419	
		APRP_V2	400	496	407	
		APRP_V3	196	425	380	
	H58	H58-3	624	522	485	
		H58-5	400	498	398	
		H58-7	196	476	421	
	H60	H60-3	624	530	516	
		H60-5	400	540	484	
		H60-7	196	455	419	
	H64	H64-3	624	533	470	
		H64-5	400	493	445	
		H64-7	196	456	404	
	H66	H66-3	624	510	442	
		H66-5	400	504	425	
		H66-7	196	420	313	
	Refroidissement contrôlé	Vierge	APRP_RF_3		-	-
			APRP_RF_4		-	-
			APRP_RF_5	196	-	-
APRP_RF_6				-	-	
APRP_RF_8				-	-	
H65		H65-3		386	273	
		H65-5		467	330	
		H65-7		459	356	
H61		H61-3		473	326	
		H61-5	290	479	366	
		H61-7		466	348	
H67		H67-3		423	365	
		H67-5		472	211	
		H67-7		453	257	

Annexe 10

Essais de traction sens travers

Oxydation trempe directe

Nom De l'essai	Tube Id	Echantillon Id	Tronçon	Durée d'oxydation (s)	Force F_{\max} (N)	Contrainte σ_{\max} (MPa)
Elo-1	H64	H64-3	C	624	201	35,2
Elo-2		H64-3	E	624	227	38,3
Elo-3		H64-5	C	400	182	32,4
Elo-4		H64-5	E	400	350	60,8
Elo-5		H64-7	C	196	649	108,8
Elo-6		H64-7	E	196	651	137,2
Elo-7		H60	H60-3	C	624	112
Elo-8	H60-3		E	624	92	15,8
Elo-9	H60-5		C	400	174	30,1
Elo-10	H60-5		E	400	168	29,1
Elo-11	H60-7		C	196	176	31,9
Elo-12	H60-7		E	196	214	38,5
Elo-13	H66		H66-3	C	624	352
Elo-14		H66-3	E	624	151	26,1
Elo-15		H66-5	C	400	514	84,2
Elo-16		H66-5	E	400	426	73,1
Elo-17		H66-7	C	196	1191	211,5
Elo-18		H66-7	E	196	991	175,2
Elo-19		H58	H58-3	C	624	160
Elo-20	H58-3		E	624	200	33,3
Elo-21	H58-5		C	400	252	43,6
Elo-22	H58-5		E	400	170	28,7
Elo-23	H58-7		C	196	614	103,8
Elo-24	H58-7		E	196	633	110,6
Elo-25	Vierge		APRP-V6	C	1022	160
Elo-26		APRP-V6	E	1022	150	25,7
Elo-27		APRP-V1	C	624	382	61,9
Elo-28		APRP-V1	E	624	460	78,3
Elo-29		APRP-V2	C	400	914	156,1
Elo-30		APRP-V2	E	400	730	126,6
Elo-31		APRP-V3	C	196	2100	361,4
Elo-32		APRP-V3	E	196	1700	284,5

Oxydation avec refroidissement contrôlé

Nom De l'essai	Tube Id	Echantillon Id	Tronçon	Durée d'oxydation (s)	Force Fmax (N)	Contrainte σ_{max} (MPa)
Elo-43	H61	H61-3	C	290	622	114,5
Elo-44		H61-3	E	290	576	115,8
Elo-45		H61-5	C	290	506	93,4
Elo-46		H61-5	E	290	618	112,9
Elo-47		H61-7	C	290	713	133,7
Elo-48		H61-7	E	290	628	116,3
Elo-49		H65	H65-3	C	290	786
Elo-50	H65-3		E	290	1121	208,5
Elo-51	H65-5		C	290	645	120,3
Elo-52	H65-5		E	290	505	93,4
Elo-53	H65-7		C	290	574	107,0
Elo-54	H65-7		E	290	677	125,4
Elo-55	H67		H67-3	C	290	649
Elo-56		H67-3	E	290	863	159,56
Elo-57		H67-5	C	290	817	150,4
Elo-58		H67-5	E	290	815	151,3
Elo-59		H67-7	C	290	701	129,2
Elo-60		H67-7	E	290	1003	186,6
Elo-61		Vierge	APRP_RF_3	C	196	2092
Elo-62	APRP_RF_3		E	196	2305	474,7
Elo-63	APRP_RF_4		C	196	2017	368,1
Elo-64	APRP_RF_4		E	196	1807	336,8
Elo-65	APRP_RF_5		C	196	1340	242,4
Elo-66	APRP_RF_5		E	196	1420	263,4
Elo-67	APRP_RF_6		C	196	1897	356,2
Elo-68	APRP_RF_6		E	196	2331	439,4
Elo-69	APRP_RF_8		C	196	2195	416,4
Elo-70	APRP_RF_8		E	196	2735	519,8

Annexe 11

Données expérimentales de thermodiffusion

<i>Référence</i> Markowitz 1961	<i>Matériau</i> Zircaloy-2	<i>Dimensions</i> Cylindre L=25 mm					
<i>Type d'hydruration</i> Non renseigné							
<i>Description des expériences</i>							
<p><i>Essai n°1</i> [H] = 300 ppm Homogénéisation</p> <p>THERMODIFFUSION Gradient thermique 73°C/cm t = 30 jours</p>							
<p><i>Essai n°2</i> [H] = 3360 ppm Homogénéisation</p> <p>THERMODIFFUSION Gradient thermique 75°C/cm t = 41,7 jours</p>							
<i>Résultats</i>							
<i>Essai n°1</i>							
<i>Position</i> (mm)	<i>[H]</i> ppm	<i>Position</i> (mm)	<i>[H]</i> ppm	<i>Position</i> (mm)	<i>[H]</i> ppm	<i>Position</i> (mm)	<i>[H]</i> ppm
4,47	2966	12,61	150	16,92	64	20,91	56
5,38	1502	13,01	71	16,93	78	20,99	62
6,72	2816	13,74	76	17,87	71	21,94	67
8,79	1587	14,54	77	18,01	63	22,88	69
9,16	303	14,82	67	18,82	71	23,02	65
9,92	142	15,38	224	19,39	59	23,31	54
10,49	106	16,07	93	19,68	64	23,74	56
11,06	77	16,42	70	20,49	72		
12,35	266	16,70	59	20,99	71		

Résultats

<i>Essai n°2</i>							
<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>
4,4	4222	11,7	3625	16,9	3499	20,9	2238
5,2	4170	12,3	3875	17,7	3365	21,2	2238
6,0	4063	12,5	4985	18,6	3368	21,7	2997
6,8	4461	13,3	3535	19,4	3506	21,9	2696
7,8	4465	14,2	3491	19,7	3461	22,2	1861
8,8	4469	14,9	3683	19,9	3197	22,8	2492
10,3	4133	15,1	3403	20,6	3242	23,7	1548
10,7	3921	15,6	3784	20,8	2955		
11,5	4248	16,0	3543	21,2	3420		

<i>Référence</i> Sawatzky 1960	<i>Matériau</i> Zircaloy-2	<i>Dimensions</i> Cylindre L=25 mm Φ =12 mm
-----------------------------------	-------------------------------	---

Type d'hydruration
Chauffage à 900°C
Homogénéisation de 6h

Description des expériences

Essai n°1
[H] = 130 ppm

THERMODIFFUSION
Chauffage aux extrémités 130°C et 477°C
t = 34 jours

Essai n°2
[H] = 64 ppm

THERMODIFFUSION
Chauffage aux extrémités 157°C et 454°C
t = 41 jours

Résultats

<i>Essai n°1</i>		<i>Essai n°2</i>	
<i>Position (mm)</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>
0,52	204	0,41	188
2,34	183	2,25	208
4,00	319	4,02	306
5,92	556	6,02	112
7,83	483	7,77	29
9,53	69	9,55	24
11,26	39	11,33	22
13,08	32	13,02	18
14,91	26	14,71	19
16,78	22	16,73	15
18,51	23	18,46	15
20,29	18	21,16	10
22,17	18		

<i>Référence</i> Hong 1998	<i>Matériau</i> Zirconium	<i>Dimensions</i> Cylindre L=24 mm
-------------------------------	------------------------------	---------------------------------------

Type d'hydruration
Chargement électrolytique
Homogénéisation 20 jours à 340°C

Description des expériences

Essai n°1
[H] = 57,4 ppm

THERMODIFFUSION
Chauffage aux extrémités 300°C et 340°C
t = 100 jours

Essai n°2
[H] = 88,8 ppm

THERMODIFFUSION
Chauffage aux extrémités 300°C et 340°C
t = 50 jours

Résultats

<i>Essai n°1</i>		<i>Essai n°2</i>	
<i>Position (mm)</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>
0,35	116	1,97	124
1,92	99	4,01	118
3,91	72	6,01	101
5,93	62	7,93	98
7,99	60	9,97	84
9,89	58	11,97	68
11,91	52	14,07	62
13,86	48	16,00	58
15,91	53	18,07	55
17,90	45	20,03	50
19,88	46	22,03	47
21,86	46	23,99	46
23,73	39		

<i>Référence</i> Sasahara 2005	<i>Matériau</i> Zircaloy-4	<i>Dimensions</i> Cylindre L=30 mm
-----------------------------------	-------------------------------	---------------------------------------

Type d'hydruration
Irradiation

Description des expériences

Essai
 $[H]_{2AU} = 100 \text{ ppm}$
 $[H]_{2BU} = 76 \text{ ppm}$
 $[H]_{3AU} = 96 \text{ ppm}$
 $[H]_{3BU} = 61 \text{ ppm}$
 $[H]_{1AR} = 119 \text{ ppm}$
 $[H]_{1BR} = 57 \text{ ppm}$

THERMODIFFUSION
Chauffage aux extrémités 360°C et 380°C
t = 10 jours

Résultats

	<i>Echantillon</i>					
	<i>2AU</i>	<i>2BU</i>	<i>3AU</i>	<i>3BU</i>	<i>1AR</i>	<i>1BR</i>
<i>Position (mm)</i>	$[H]=100\text{ppm}$	$[H]=65\text{ppm}$	$[H]=96\text{ppm}$	$[H]=61\text{ppm}$	$[H]=119\text{ppm}$	$[H]=57\text{ppm}$
2,5	51	44,1	59,4	39	66,1	28,6
7,5	69	54,6	75	51,6	82	31,46
12,5	87	64,5	90,9	59,1	109,3	60,38
17,5	114	70,2	115,5	67,2	127,1	62,9
22,5	125	78	120,9	69,6	135,7	61,65
27,5	132	89,1	128,4	85,2	139,8	62,9

<i>Référence</i> Sugisaki 2002	<i>Matériau</i> Zircaloy-2	<i>Dimensions</i> Cylindre $\Phi=12$ mm
-----------------------------------	-------------------------------	--

Type d'hydruration
Chauffage par voie gazeuse à 520°C
Homogénéisation 17 jours à 500°C

Description des expériences

<p><i>Essai n°1</i> <i>[H] = 400 ppm</i></p> <p>THERMODIFFUSION <i>Chauffage aux extrémités 281°C et 361°C</i> <i>t = 24 jours</i></p>
<p><i>Essai n°2</i> <i>[H] = 400 ppm</i></p> <p>THERMODIFFUSION <i>Chauffage aux extrémités 281°C et 361°C</i> <i>t = 100 jours</i></p>
<p><i>Essai n°3</i> <i>[H] = 400 ppm</i></p> <p>THERMODIFFUSION <i>Chauffage aux extrémités 281°C et 361°C</i> <i>t = 9 jours</i></p>

Résultats

<i>Essai n°1</i>		<i>Essai n°2</i>		<i>Essai n°3</i>	
<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>	<i>Position (mm)</i>	<i>[H] ppm</i>
0,00	65	0,51	37	0,38	112
2,23	70	8,52	76	1,51	216
4,45	105	9,58	494	2,66	402
5,60	372			3,64	460
6,75	543			4,66	1164
7,76	594				
7,85	607				
8,98	645				
9,75	801				
10,14	984				

Annexe 12

Résultats bruts issus des simulations mécaniques

L'ensemble des essais analysés par éléments finis ainsi que les paramètres géométriques de référence apparaissent dans les tableaux ci-dessous.

essai : nom de l'essai considéré

a : profondeur de fissure (externe en SF - ou interne et externes en DF)

Re : rayon externe de gaine nominale

Ri : rayon interne de gaine nominal

e : épaisseur de la gaine oxydée

K_{IC} : ténacité calculée du matériau en géométrie nominale (Re ;e)

K_{IC} (Re+20 μ m): ténacité calculée du matériau en géométrie modifiée (Re+20 μ m ;e)

K_{IC} (Re-20 μ m): ténacité calculée du matériau en géométrie modifiée (Re-20 μ m ;e)

Incertitudes à deux écarts-types sur les ténacités :

$$\Delta K_{IC+} = 2 \cdot \text{Max}\{\text{Max}[K_{IC}(R_e + 20\mu\text{m}; e) - K_{IC}(R_e; e); K_{IC}(R_e - 20\mu\text{m}; e) - K_{IC}(R_e; e)]; 0\}$$

$$\Delta K_{IC-} = 2 \cdot \text{Max}\{\text{Max}[K_{IC}(R_e; e) - K_{IC}(R_e + 20\mu\text{m}; e); K_{IC}(R_e; e) - K_{IC}(R_e - 20\mu\text{m}; e)]; 0\}$$

Oxydation trempe directe

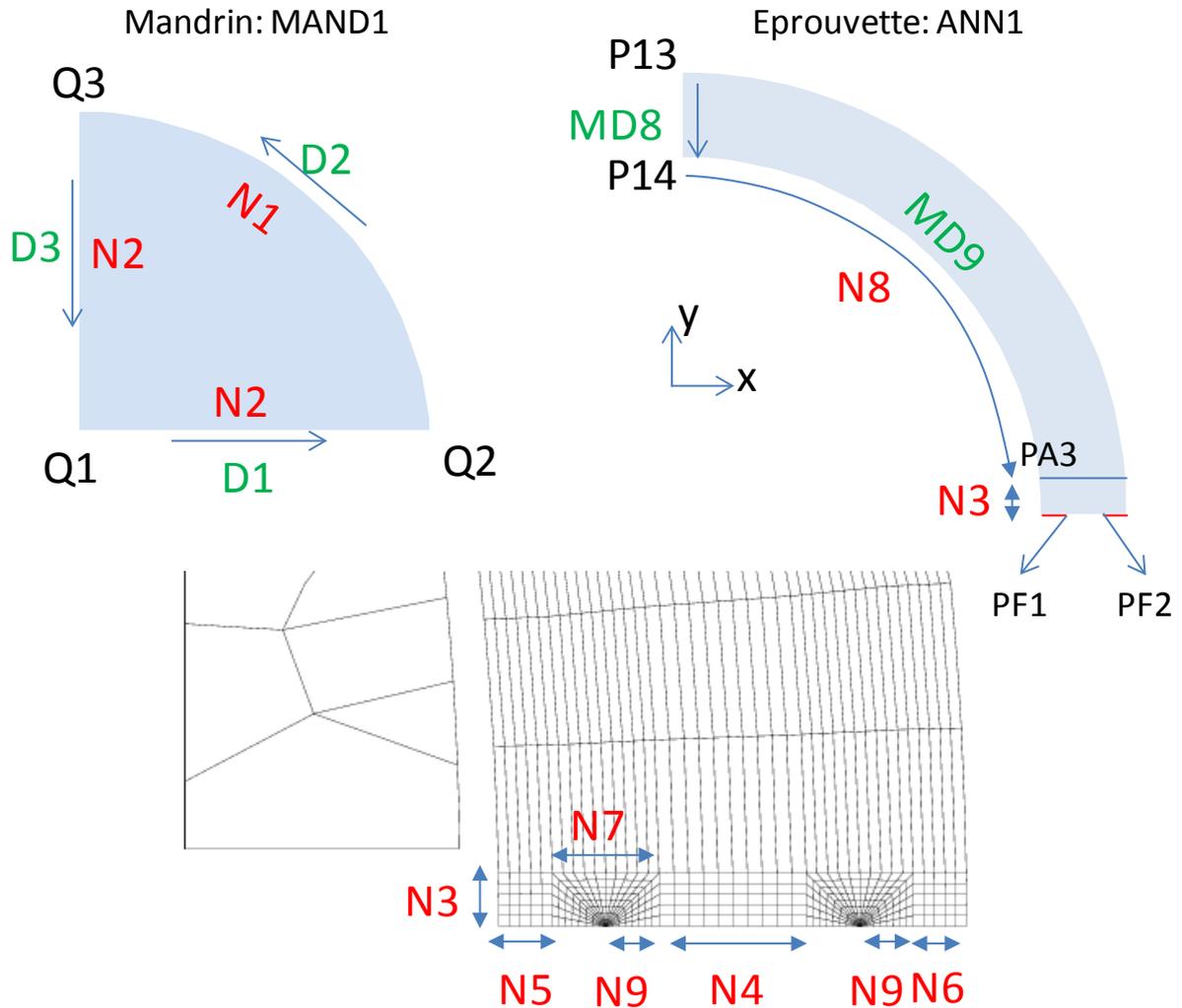
essai	a	Re	Ri	e	K_{IC}	K_{IC} (Re+20 μ m)	K_{IC} (Re-20 μ m)	ΔK_{IC+}	ΔK_{IC-}
(#)	(μ m)	(mm)	(mm)	(mm)	(MPa/m)	(MPa/m)	(MPa/m)	(MPa/m)	(MPa/m)
Elo-1	170	4,822	4,200	0,622	4,83	5,4	3	1,1	3,7
Elo-2	170	4,822	4,200	0,622	5,24	5,85	3,25	1,2	4,0
Elo-3	140	4,818	4,207	0,611	4,5	5,1	3,6	1,2	1,8
Elo-4	140	4,818	4,207	0,611	7,8	8,7	6,25	1,8	3,1
Elo-7	172	4,822	4,202	0,620	2,9	3,25	1,66	0,7	2,5
Elo-8	172	4,822	4,202	0,620	2,5	2,7	1,35	0,4	2,3
Elo-9	138	4,818	4,207	0,611	4,5	4,85	3,4	0,7	2,2
Elo-10	138	4,818	4,207	0,611	4,3	4,8	3,3	1,0	2,0
Elo-11	101	4,805	4,206	0,599	4,24	4,65	2,88	0,8	2,7
Elo-12	101	4,805	4,206	0,599	4,9	4,9	3,4	0,0	3,0
Elo-13	178	4,822	4,200	0,622	8,05	8,8	5,4	1,5	5,3
Elo-14	178	4,822	4,200	0,622	3,85	4,25	2,33	0,8	3,0
Elo-15	139	4,818	4,208	0,610	10,7	11,8	8,7	2,2	4,0
Elo-16	139	4,818	4,208	0,610	9,2	10,2	7,5	2,0	3,4
Elo-17	101	4,805	4,205	0,600	18,7	20,4	15,8	3,4	5,8
Elo-18	101	4,805	4,205	0,600	15,6	17,7	13,2	4,2	4,8
Elo-19	160	4,822	4,204	0,618	5,1	4,9	3,3	0,0	3,6
Elo-20	160	4,822	4,204	0,618	6,2	5,5	3,8	0,0	4,8
Elo-21	136	4,818	4,207	0,611	6	6,7	4,7	1,4	2,6
Elo-22	136	4,818	4,207	0,611	4,4	4,8	3,4	0,8	2,0
Elo-23	102	4,805	4,205	0,600	10,8	12,3	8,6	3,0	4,4
Elo-24	102	4,805	4,205	0,600	11,2	12,6	8,9	2,8	4,6
Elo-27	163	4,822	4,202	0,620	8,5	9,4	6,7	1,8	3,6
Elo-28	163	4,822	4,202	0,620	9,9	11,1	8,1	2,4	3,6
Elo-29	137	4,818	4,207	0,611	17	18,6	14,6	3,2	4,8
Elo-30	137	4,818	4,207	0,611	14	15,5	11,9	3,0	4,2
Elo-33	184	4,822	4,192	0,630	5,4	6,3	3,77	1,8	3,3
Elo-34	184	4,822	4,192	0,630	8,9	10,3	4,7	2,8	8,4
Elo-36	120	4,812	4,206	0,606	26,9	29	23,6	4,2	6,6

Oxydation avec refroidissement contrôlé

essai	a	Re	Ri	e	K _{IC}	K _{IC} (Re+20μm)	K _{IC} (Re-20μm)	ΔK _{IC+}	ΔK _{IC-}
(#)	(μm)	(mm)	(mm)	(mm)	(MPa√m)	(MPa√m)	(MPa√m)	(MPa√m)	(MPa√m)
Elo-43	134	4,812	4,204	0,609	13,1	14,4	10,9	2,6	4,4
Elo-44	134	4,812	4,204	0,609	12,4	13,8	10,4	2,8	4,0
Elo-45	136	4,812	4,204	0,609	10,5	11,7	8,7	2,4	3,6
Elo-46	136	4,812	4,204	0,609	12,2	13,5	10,2	2,6	4,0
Elo-47	134	4,812	4,205	0,608	13,8	15,2	11,6	2,8	4,4
Elo-48	134	4,812	4,205	0,608	12,4	13,7	10,4	2,6	4,0
Elo-49	113	4,812	4,209	0,604	14	15,5	11,8	3,0	4,4
Elo-50	113	4,812	4,209	0,604	18,8	20,5	16,3	3,4	5,0
Elo-51	117	4,812	4,208	0,604	12,2	13,7	10,3	3,0	3,8
Elo-52	117	4,812	4,208	0,604	9,9	11,3	8,2	2,8	3,4
Elo-53	124	4,812	4,205	0,607	11	13,65	8,9	5,3	4,2
Elo-54	124	4,812	4,205	0,607	12,5	11,2	10,25	0,0	4,5
Elo-55	131	4,812	4,203	0,609	12,3	13,7	9,85	2,8	4,9
Elo-56	131	4,812	4,203	0,609	15,7	17,3	12,7	3,2	6,0
Elo-57	135	4,812	4,203	0,609	15,5	16,9	13,1	2,8	4,8
Elo-58	135	4,812	4,203	0,609	15,5	17	13	3,0	5,0
Elo-59	128	4,812	4,205	0,607	13	14,4	10,4	2,8	5,2
Elo-60	128	4,812	4,205	0,607	18	19,4	14,6	2,8	6,8
Elo-61	99	4,805	4,206	0,599	29,7	32,2	26,7	5,0	6,0
Elo-62	99	4,805	4,206	0,599	34,5	37,4	31,4	5,8	6,2
Elo-63	101	4,805	4,206	0,599	28	30,6	25	5,2	6,0
Elo-64	101	4,805	4,206	0,599	25,9	28,4	22,9	5,0	6,0
Elo-65	98	4,805	4,205	0,600	19,5	21,7	16,8	4,4	5,4
Elo-66	98	4,805	4,205	0,600	20,9	23,25	18,3	4,7	5,2
Elo-67	87	4,805	4,208	0,597	26	28,2	23,3	4,4	5,4
Elo-68	87	4,805	4,208	0,597	31	33,4	28	4,8	6,0
Elo-69	97	4,805	4,207	0,598	30,9	33,4	27,8	5,0	6,2
Elo-70	97	4,805	4,207	0,598	37,7	40,2	34,3	5,0	6,8

Annexe 13

Jeu de données Cast3m



Jeu de données :

Opti dime 2 elem QUA8 mode plan defo ;

OPTI 'EPSI' 'LINEAIRE' ;

*-----

* Maillage du Mandrin

*-----

*Paramètres géométriques:

RM1= 4.18 ;

* enlèvement de 50 μ m de matière sur la base des mandrins

G1= +0.05 ;

*Rayon externe de la gaine

RG1 = 4.785 ;

* Epaisseur de gaine:

EG1 = 0.598 ;

* Profondeur des fissures (mm):

A1 = 97. / 1000. ;

* Rayon toile d'araignée

RR1 =A1 / 2. ;

* nombre de mailles le long de l'arc:

N1 = 60 ;

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI077/these.pdf>

© [E. Torres], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

* nombre de mailles radiales:

$N2 = 6$;

* Nombre de maille dans la direction Y des maillages toiles d'araignée

$N3 = 5$;

* nombre de maille %x dans la surface de liaison entre les fissures

$N4 = 10$;

* Nombre de mailles %x dans la surface de liaison à gauche de la fissure gauche

$N5 = 5$;

* Nombre de mailles %x dans la surface de liaison à droite de la fissure droite

$N6 = N5$;

* Nombre de mailles dans la direction x au dessus du maillage toile d'araignée

$N7 = 10$;

* Nombre de maille circonférentielle dans la partie sans fissure de l'anneau

$N8 = 40$;

* Nombre de couches dans les fissures

$N9 = 8$;

* Maillage des points

$Q1 = 0. G1$;

$XQ2 = ((RM1 **2) - (G1 **2)) **0.5$;

$Q2 = XQ2 G1$;

$Q3 = 0. RM1$;

* Maillage des contours:

$D1 = DROI N2 Q1 Q2$;

$D2 = CERC N1 Q2 (0. 0.) Q3$;

$D3 = DROI N2 Q3 Q1$;

* Maillage du Mandrin

$MAND1 = SURF (D1 ET D2 ET D3)$;

*-----

* Maillage de la fissure de gauche

*-----

* Nombre de couches de la toile d'araignée

$NN0 = N9$;

$NN1 = N3$;

$NN2 = N7$;

$PF1 = (RG1 - EG1 + A1) 0.$;

$AA1 = PF1 PLUS (RR1 0.)$;

$AA2 = AA1 PLUS (0. RR1)$;

$AA3 = AA2 MOIN ((2 * RR1) 0.)$;

$AA4 = AA3 MOIN (0. RR1)$;

$AA5 = PF1 PLUS ((RR1 / NN0) 0.)$;

$AA6 = AA5 TOUR 45. PF1$;

$AA7 = AA6 TOUR 90. PF1$;

$AA8 = AA7 TOUR 45. PF1$;

$CCERC1 = CERC NN1 AA5 PF1 AA6$;

$CCERC2 = CERC NN2 AA6 PF1 AA7$;

$CCERC3 = CERC NN1 AA7 PF1 AA8$;

$CC1 = CCERC1 ET CCERC2 ET CCERC3$;

$LLEV1 = DROI (NN0 - 1) AA5 AA1$;

$LLIG1 = DROI NN1 AA1 AA2$;

$LLIG2 = DROI NN2 AA2 AA3$;

$LLIG3 = DROI NN1 AA3 AA4$;

$LLEV2 = DROI (NN0 - 1) AA4 AA8$;

$LSH2 = DALLER LLEV1 (LLIG1 ET LLIG2 ET LLIG3) LLEV2 (INVE CC1)$;

$LSH1 = COUT CC1 PF1$;

$FF3 = LSH1 FACE 3$;

$LLEVRE1 = LLEV1 ET FF3 COUL ROUGE$;

$FF2 = LSH1 FACE 2$;

$LLEVRE2 = LLEV2 ET FF2 COUL BLEU$;

*TRAC (LSH1 ET LSH2 ET LLEVRE1 ET LLEVRE2) ;

*-----

* *Maillage de la fissure de droite*

*-----

PF2 = (RG1 - A1) 0. ;
BA1 = PF2 PLUS (RR1 0.) ;
BA2 = BA1 PLUS (0. RR1) ;
BA3 = BA2 MOIN ((2 * RR1) 0.) ;
BA4 = BA3 MOIN (0. RR1) ;
BA5 = PF2 PLUS ((RR1 / NN0) 0.) ;
BA6 = BA5 TOUR 45. PF2 ;
BA7 = BA6 TOUR 90. PF2 ;
BA8 = BA7 TOUR 45. PF2 ;
BCERC1 = CERC NN1 BA5 PF2 BA6 ;
BCERC2 = CERC NN2 BA6 PF2 BA7 ;
BCERC3 = CERC NN1 BA7 PF2 BA8 ;
BC1 = BCERC1 ET BCERC2 ET BCERC3 ;
RLEV1 = DROI (NN0 - 1) BA5 BA1 ;
RLIG1 = DROI NN1 BA1 BA2 ;
RLIG2 = DROI NN2 BA2 BA3 ;
RLIG3 = DROI NN1 BA3 BA4 ;
RLEV2 = DROI (NN0 - 1) BA4 BA8 ;
RSH2 = DALLER RLEV1 (RLIG1 ET RLIG2 ET RLIG3) RLEV2 (INVE BC1) ;
RSH1 = COUT BC1 PF2 ;
FF3 = RSH1 FACE 3 ;
RLEVRE1 = RLEV1 ET FF3 COUL ROUGE ;
FF2 = RSH1 FACE 2 ;
RLEVRE2 = RLEV2 ET FF2 COUL BLEU ;
*TRAC (LSH1 ET LSH2 ET LLEVRE1 ET LLEVRE2 ET
*RSH1 ET RSH2 ET RLEVRE1 ET RLEVRE2) ;

*-----

* *Surface de liaison entre les deux fissures*

*-----

KD1 = DROI N4 AA1 BA4 ;
KD2 = DROI N4 BA3 AA2 ;
SL1 = DALLER KD1 (INVE RLIG3) KD2 (INVE LLIG1) ;
*TRAC (LSH1 ET LSH2 ET RSH1 ET RSH2 ET SL1) ;

*-----

* *Surface de liaison à gauche de la fissure gauche*

*-----

PA4 = (RG1 - EG1) 0. ;
XA3 = (((RG1 - EG1) **2) - (RR1 **2)) **0.5 ;
PA3 = XA3 RR1 ;
MD1 = DROI N5 PA4 AA4 ;
MD2 = DROI N5 AA3 PA3 ;
MD3 = CERC N3 PA3 (0. 0.) PA4 ;
SL2 = DALLER MD1 (INVE LLIG3) MD2 MD3 ;

*-----

* *Surface de liaison à droite de la fissure droite*

*-----

PA5 = RG1 0. ;
XA6 = ((RG1 **2) - (RR1 **2)) **0.5 ;
PA6 = XA6 RR1 ;
MD4 = DROI N6 BA1 PA5 ;
MD5 = CERC N3 PA5 (0. 0.) PA6 ;
MD6 = DROI N6 PA6 BA2 ;
SL3 = DALLER MD4 MD5 MD6 (INVE RLIG1) ;

*-----

* *Reste de l'anneau*

*-----
P13= 0. RG1 ;
P14= 0. (RG1 - EG1) ;
MD7= CERC N8 PA6 (0. 0.) P13 ;
MD8 = DROI (N4 + N5 + N6 + N7) P13 P14 ;
MD9 = CERC N8 P14 (0. 0.) PA3 ;
SL4= DALLER MD7 MD8 MD9
(INVE (MD6 ET RLIG2 ET KD2 ET LLI2 ET MD2)) ;
*-----
* Tout l'anneau
*-----
FISSG1 = LSH1 ET LSH2 ;
FISSD1 = RSH1 ET RSH2 ;
ANN1 = SL1 ET SL2 ET SL3 ET SL4 ET FISSG1 ET FISSD1 ;
*-----
* Propriétés mécaniques du mandrin
*-----
MOMAND1 = MODE MAND1 MECANIQUE ELASTIQUE ;
MAMAND1 = MATE MOMAND1 'YOUN' 1.e5 'NU' 0.345 ;
*-----
* Propriétés mécaniques de l'éprouvette
*-----
MOANN1 = MODE ANNI MECANIQUE ELASTIQUE ;
MAANN1 = MATE MOANN1 'YOUN' 1.e5 'NU' 0.345 ;
*-----
*Mise en contact du Mandrin avec l'éprouvette
*-----
XX1 = P14 COOR 2 ;
XX2 = Q3 COOR 2 ;
DEPL MAND1 PLUS (0. (XX1 - XX2));
*-----
* Conditions aux limites en déplacement
*-----
CL1 = BLOQ 'UX' MD8 ;
CL2 = BLOQ 'UX' D3 ;
CL3 = BLOQ 'UY' D1 ;
* 2 fissures ouvertes
SUT1=(LLEVRE1 ET KD1 ET RLEVRE2) ;
CL4 = BLOQ 'UY' SUT1 ;
* DY1 est négatif pour la mise en traction associé à des $F_y < 0$
DY1= -0.025 * RG1 ;
CHA1 = DEPI CL4 DY1 ;
LTEMPS1= PROG 0. 1. ;
LMULT1 = PROG 0. 1. ;
EVOL1 = EVOL 'MANU' 'TEMPS' LTEMPS1 'LAMBDA' LMULT1 ;
CHDEP1 = CHAR DIMP CHA1 EVOL1 ;
* Contact sur les lèvres de fissure
SLEV1= MD1 ET LLEVRE2 ET RLEVRE1 ET MD4 ;
CL5 = RELA MINI 0. UX (RLEVRE1 ET MD4) + 1.0 UY (RLEVRE1 ET MD4);
JEU1= DEPIMP CL5 DY1 ;
CHAR2 = CHAR MECA JEU1 EVOL1 ;
* Contact gaine-mandrin
SINT1 = CHAN 'SEG2' (MD9 ET MD3) ;
SCONT1 = CHAN 'SEG2' D2 ;
MAIL_C1=IMPO 'MAIL' 20. SCONT1 SINT1 ;
MAIL_CF1=IMPF MAIL_C1 ;
MODE_C1=MODE MAIL_CF1 'FROTTEMENT' 'COULOMB' ;
MATE_C1=MATE MODE_C1 'MU' 0.2 ;

* Calcul Pasapas: *

```

*-----*
TEMPS1=PROG 0. PAS 0.01 1.;
TEMPS2=PROG 0. PAS 0.01 1.;
TAB1=TABLE;
TAB1.'GRANDS_DEPLACEMENTS'=VRAI;
*TAB1.'GRANDES_DEFORMATIONS'=FAUX;
TAB1.'CONVERGENCE_FORCEE'=FAUX;
*TAB1.'GRANDES_ROTATIONS'=VRAI;
*TAB1.'MODELE'=MDL1 ET MDL2;
TAB1.'MODELE'=MOMAND1 ET MOANN1 ET MODE_C1;
TAB1.'CARACTERISTIQUES'=MAMAND1 ET MAANN1 ET MATE_C1;
TAB1.'BLOCAGES_MECAIQUES'=CL1 ET CL2 ET CL3 ET CL4 ET CL5;
TAB1.'CHARGEMENT'=CHDEP1 ET CHAR2;
TAB1.'PRECISION'=1.e-4;
TAB1.'TEMPS_SAUVES'=TEMPS2;
TAB1.'TEMPS_CALCULES'=TEMPS1;
TAB1.'CONTACT'=MAIL_C1;
TAB1.'FROTTEMENT'=MAIL_CF1;
*TAB1.'ESTIMATION'. 'PAS_AJUSTE' = VRAI ;
PASAPAS TAB1;

```

```

*-----*
*   Boucle d'extraction de la force   *
*-----*

```

```

IND1 = 0 ;
EFT1 = PROG 0. ;
REPETER BB1 100 ;
  IND1 = IND1 + 1;
  CHAMP31=TAB1.'DEPLACEMENTS'.(IND1);
  U1 = REDU CHAMP31 SUT1 ;
  UY1= EXCO 'UY' U1 ;
  UY1 = MAXI UY1 ;
  REA1=TAB1.'REACTIONS'.(IND1);
  F1 = REDU REA1 SUT1;
  FY1= MAXI( EXCO 'FY' ( RESU F1 ) );
  Message 'I ' IND1 ' Depl. (mm) ' UY1 ' - F/L (N/mm) ' FY1 ;
  EFT1 = EFT1 ET (PROG FY1) ;
FIN BB1 ;

```

```

OPTI DONN 5;
* opti donn 'traction_anneau_plein_v2.dgibi' ;
*-----*
*   Exemple de depouillement:   *
*-----*

```

```

IND1=64;
MDL=MOMAND1 ET MOANN1 ;
* depouillement anneau et mandrin
CHAMP1=TAB1.'CONTRAINTES'.(IND1);
*CHAMP2=REDU CHAMP1 (MAND1 ET ANN1 ) ;
*CHAMP3= EXCO 'SMYY' CHAMP1;
CHAMP3= VMIS (MOMAND1 ET MOANN1) CHAMP1 ;
CHAMP4= CHAN 'CHPO' CHAMP3 (MOMAND1 ET MOANN1);
CHAMP31=TAB1.'DEPLACEMENTS'.(IND1);
DEF1=DEFO (MAND1 ET ANN1) CHAMP31 1. BLEU;
DEF0=DEFO (MAND1 ET ANN1) CHAMP31 0. BLAN;
CHAMP5 = CHAMP4 / (MAXI CHAMP4 ) ;
TRAC CACH CHAMP5 DEF1 (PROG 0. PAS 0.01 1.);
TRAC CACH CHAMP4 DEF1 ;
* depouillement anneau seul
CHAMP1=TAB1.'CONTRAINTES'.(IND1);
CHAMP2=REDU CHAMP1 ANN1 ;
CHAMP3= EXCO 'SMYY' CHAMP2;

```

```

CHAMP4= CHAN 'CHPO' CHAMP3 MOANN1;
CHAMP31=TAB1.'DEPLACEMENTS'.(IND1);
DEF1=DEFO ANN1 CHAMP31 1. BLEU;
DEF0=DEFO ANN1 CHAMP31 0. BLAN;
TRAC CACH CHAMP4 DEF1 ;
REA1=TAB1.'REACTIONS'.(IND1);
F1 = REDU REA1 SUT1;
FY1= MAXI( EXCO 'FY' ( RESU F1 ) ) ;
*-----*
*   Calcul de J fissure gauche:           *
*-----*
*Calcul de l'integrale J avec G_Theta
*TABRES=TABLE;
TAB1 .'MODELE' = 'EXTR' (TAB1 .'MODELE') 'FORM' 'MECANIQUE';
TAB2 = TABLE ;
NBC=2 ;
REPETER BBA 1 ;
TAB2.'OBJECTIF' = 'J';
TAB2.'LEVRE_SUPERIEURE' = LLEVRE2 ;
TAB2.'FRONT_FISSURE' = PF1;
TAB2.'COUCHE' = 5 ;
TAB2.'SOLUTION_PASAPAS'=TAB1;
G_THETA TAB2 ;
TABRES=TAB2.resultats;
FIN BBA ;
III=0;
LISTEJ1 = PROG 0.;
NMAX1=DIME (TAB1.'DEPLACEMENTS');
NMAX1=NMAX1-1;
REPETER BBB NMAX1;
III=III+1;
LISTEJ1= LISTEJ1 ET (PROG TABRES.(III) ) ;
LISTEJ1= ABS(LISTEJ1) ;
FIN BBB;
YOU2= 1.e5 ;
NU2= 0.345 ;
COEFF1= YOU2 / (1. - ( NU2 * NU2));
COEFF2 = COEFF1 **0.5 ;
* K1 en MPaVmm
LISTEK1 = (LISTEJ1 **0.5) * COEFF2 ;
* K1 en MPaVm
COEFF3 = 0.001 **0.5 ;
LISTEK1= LISTEK1 * COEFF3 ;
* evolution de K1 en MPaVm avec la force linéique (N/mm)
LISTEK2=LISTEK1 / EFT1 ;
ECM2 = EVOL MANU EFT1 LISTEK1;
*DESS ECM2;
liste ecm2;
*-----*
*   Calcul de J fissure droite:           *
*-----*
*Calcul de l'integrale J avec G_Theta
*TABRES=TABLE;
TAB1 .'MODELE' = 'EXTR' (TAB1 .'MODELE') 'FORM' 'MECANIQUE';
TAB2 = TABLE ;
NBC=3 ;
REPETER BBA 1 ;
TAB2.'OBJECTIF' = 'J';
TAB2.'LEVRE_SUPERIEURE' = RLEVRE1 ;
TAB2.'FRONT_FISSURE' = PF2;

```

```

TAB2.'COUCHE' = 2 ;
TAB2.'SOLUTION_PASAPAS'=TAB1;
G_THETA TAB2 ;
TABRES=TAB2.resultats;
FIN BBA ;
III=0;
LISTEJ1 = PROG 0.;
NMAX1=DIME (TAB1.'DEPLACEMENTS');
NMAX1=NMAX1-1;
REPETER BBB NMAX1;
III=III+1;
LISTEJ1= LISTEJ1 ET (PROG TABRES.(III) ) ;
LISTEJ1= ABS(LISTEJ1) ;
FIN BBB;
YOU2= 1.e5 ;
NU2= 0.345 ;
COEFF1= YOU2 / (1. - ( NU2 * NU2));
COEFF2 = COEFF1 **0.5 ;
* K1 en MPaVmm
LISTEK1 = (LISTEJ1 **0.5) * COEFF2 ;
* K1 en MPaVm
COEFF3 = 0.001 **0.5 ;
LISTEK1= LISTEK1 * COEFF3 ;
* evolution de K1 en MPaVm avec la force linéique (N/mm)
*LISTEK2=LISTEK1 / EFT1 ;
ECM3 = EVOL MANU EFT1 LISTEK1;
*DESS ECM2;
liste ecm3;

```



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : TORRES
Prénoms : Elodie

DATE de SOUTENANCE : 07/09/2017

TITRE : SPECIALITES DE LA MOBILITE DE L'OXYGENE ET DE L'HYDROGENE DANS LE ZIRCALOY-4 EN CONDITIONS APRP ET CONSEQUENCES MECANIQUES

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2017LYSEI077

Ecole doctorale : MEGA

Spécialité : Mécanique, Génie Mécanique

RESUME :

Les différentes études menées pour comprendre la phénoménologie d'un APRP ont montré que l'hydrogène et l'oxygène jouent un rôle important sur le comportement des crayons de combustible et en particulier leur fragilisation à la fin de l'accident. L'objectif de cette thèse était de clarifier les effets combinés de l'oxygène et de l'hydrogène à 1200°C et d'identifier les mécanismes essentiels gouvernant leur mobilité. La première partie de la thèse a consisté à faire un état des lieux des mécanismes d'adsorption et de diffusion observés à basse température afin de proposer un modèle décrivant la cinétique de chargement en hydrogène par voie gazeuse à 420°C grâce à une modélisation couplée des échanges solide/gaz et de la mobilité de l'hydrogène en solution solide. Au cours de l'oxydation haute température sous vapeur d'eau à 1200°C, une ségrégation chimique des éléments a été observée. L'oxygène et l'hydrogène présentent une distribution complexe dans l'épaisseur de la gaine. L'hydrogène a une forte affinité avec la phase ϵ - β et les joints de grains α/β . Les cartographies ERDA ont montré un enrichissement en hydrogène autour des inclusions dont la présence massive d'hydrures a été confortée par les observations microscopiques MET. La diffusion de l'oxygène dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$ par les codes existants nécessite quelques améliorations pour bien décrire les résultats expérimentaux. Les apports essentiels de cette thèse ont donc consisté à déterminer les paramètres clés qui gouvernent sa diffusion dans le domaine $\alpha+\beta$. Un nouveau modèle a été spécialement conçu pour déterminer les mécanismes de diffusion de l'oxygène. Ce modèle, validé à 1200°C, est basé sur le fait que la diffusion de l'oxygène est régie par la croissance des inclusions et donc par la fraction de phase $\alpha(O)$. L'analyse des essais mécaniques a également montré une fragilisation du matériau par un effet conjoint de l'hydrogène et de l'oxygène.

MOTS-CLÉS : Zircaloy-4, hydrogène, oxygène, oxydation, diffusion, précipitation, modélisation, APRP, μ -ERDA, fragilisation, mécanique

Laboratoires de recherche : Laboratoire de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, LaMCoS

Directeur de thèse: Marie-Christine BAIETTO, Michel CORET

Président de jury : Eric ANDRIEU

Composition du jury :

Andrieu, Eric
Hug, Eric
Moncoffre, Natalie
Desquines, Jean
Baietto, Marie-Christine
Coret, Michel

Professeur
Professeur
Professeur
Directeur de recherche
Directrice de recherche
Directeur de recherche

Président
Rapporteur
Rapporteur
Encadrant IRSN
Directrice de thèse
Co-Directeur de thèse