



**HAL**  
open science

# Effet de fortes teneurs en hydrogène sur les propriétés métallurgiques et mécaniques des gaines en alliage de zirconium après incursion à haute température

Isabelle Turque

► **To cite this version:**

Isabelle Turque. Effet de fortes teneurs en hydrogène sur les propriétés métallurgiques et mécaniques des gaines en alliage de zirconium après incursion à haute température. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM066 . tel-01708252

**HAL Id: tel-01708252**

**<https://pastel.hal.science/tel-01708252>**

Submitted on 13 Feb 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Effet de fortes teneurs en hydrogène sur les propriétés métallurgiques et mécaniques  
des gaines en alliage de zirconium après incursion à haute température

**Ecole doctorale n°432** Sciences des Métiers de l'Ingénieur

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE PARIS (MINES PARISTECH)

**Spécialité** Sciences et Génie des Matériaux

**Soutenue par Isabelle TURQUE**  
**le 19 septembre 2016**

Dirigée par **Jérôme CRÉPIN**

Encadrée par **Matthieu LE SAUX**

## COMPOSITION DU JURY :

Mme Elisabeth AEBY-GAUTIER  
Université de Lorraine, Rapporteur

Mme Brigitte BACROIX  
Université Paris 13, Rapporteur

M. Jérôme CRÉPIN  
École des Mines ParisTech, Examineur

Mme Anne-Françoise GOURGUES-  
LORENZON  
École des Mines ParisTech, Examineur

M. Jean-Marc JOUBERT  
Université Paris-Est Créteil Val de Marne,  
Examineur

M. Frédéric PRIMA  
École Chimie ParisTech, Président

M. Matthieu LE SAUX  
CEA Saclay, Examineur





# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Effet de fortes teneurs en hydrogène sur les propriétés métallurgiques et mécaniques  
des gaines en alliage de zirconium après incursion à haute température

**Ecole doctorale n°432** Sciences des Métiers de l'Ingénieur

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE PARIS (MINES PARISTECH)

**Spécialité** Sciences et Génie des Matériaux

**Soutenue par Isabelle TURQUE**  
**le 19 septembre 2016**

Dirigée par **Jérôme CRÉPIN**

Encadrée par **Matthieu LE SAUX**  
et **Jean-Christophe BRACHET**

## COMPOSITION DU JURY :

Mme Elisabeth AEBY-GAUTIER  
Université de Lorraine, Rapporteur

Mme Brigitte BACROIX  
Université Paris 13, Rapporteur

M. Jérôme CRÉPIN  
École des Mines ParisTech, Examineur

Mme Anne-Françoise GOURGUES-LORENZON  
École des Mines ParisTech, Examineur

M. Jean-Marc JOUBERT  
Université Paris-Est Créteil Val de Marne,  
Examineur

M. Frédéric PRIMA  
École Chimie ParisTech, Examineur

M. Matthieu LE SAUX  
CEA Saclay, Examineur

M. Antoine AMBARD  
EDF R&D, Invité

Mme Véronique GARAT  
AREVA, Invité





À toi Vincent, qui a toujours été présent,



Tout d'abord, je tiens à remercier chacun des membres du jury qui ont accepté de participer à l'évaluation de ces travaux de thèse et d'apporter leurs remarques et questions pertinentes permettant d'approfondir ma réflexion. Je remercie ainsi Frédéric Prima d'avoir accepté de présider le jury. J'exprime également ma gratitude à Elisabeth Aeby-Gautier et Brigitte Bacroix qui m'ont fait l'honneur de relire cette thèse et d'en être rapporteurs. Je remercie ensuite Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon, Jean-Marc Joubert pour avoir remarquablement assumer le rôle d'examineurs. Et enfin, merci à Antoine Ambard et Véronique Garat pour leur apport du point de vue industriel à ces travaux.

Ces travaux de thèse ont été co-encadrés par Matthieu Le Saux et Jean-Christophe Brachet et dirigés par Jérôme Crépin. Je leur exprime ma sincère et profonde gratitude pour m'avoir donné la chance de réaliser cette belle expérience. En effet, j'ai pu évoluer scientifiquement et personnellement par leurs conseils avisés, leurs disponibilités et leur confiance.

Je remercie ensuite Philippe Chapelot, chef du Département des Matériaux pour le Nucléaire d'avoir soutenu ce travail, ainsi que le chef de du Service de Recherches Métallurgiques Appliquées Laurence Portier et Ludovic Vincent, chef du laboratoire LC2M de m'avoir accueillie au sein de leurs équipes. J'exprime également ma reconnaissance à Didier Gilbon et Philippe Bossis, chefs du projet dans laquelle cette étude s'inscrit ; ainsi qu'aux correspondants techniques des partenaires industriels Andrea Cabrera (EDF) et Jean-Paul Mardon (AREVA, associé à Véronique Garat).

Cette étude est le fruit de différentes collaborations. Ainsi je tiens à remercier chaleureusement Caroline Raepsaet pour la réalisation et le dépouillement des cartographies de l'hydrogène présentées dans ce mémoire, mais également pour sa pédagogie et sa très bonne humeur. Merci également à Gilles André et Guy Bayon du Laboratoire Léon Brillouin pour les analyses de diffraction de neutrons et pour les acquisitions de radio-neutronographie respectivement.

J'adresse par ailleurs mes remerciements à l'ensemble du personnel du Centre des Matériaux et particulièrement à Jean-Dominique Bartout pour ses connaissances transmises pour les chargements en hydrogène, Abdennour Meddour et Régis Clément pour leur aide dans les préparatifs aux essais de traction, Alain Koster pour le don de matière pour la réalisation du dispositif d'amarrage, Stéphanie Dang pour son dynamisme, Jean-Christophe Teissedre pour m'avoir permis d'utiliser la caméra rapide, mais surtout pour sa bonne humeur et sa gentillesse. Guillaume B., Thibaut, Meriem, Raphael M., Victor C, Raphael C., Alexandre et Lucie ont également contribué au bon déroulement de ces essais mécaniques par le biais de pauses déjeuné et/ou café requinquantes tant pour le corps que pour l'esprit.

Je souhaite également transmettre mes chaleureux remerciements à Didier Hamon, Thomas Guilbert et Caroline Toffollon, cela a été un grand plaisir de travailler avec eux, ils ont été pour moi une source de sourires, voire de fou rires. J'ai également eu la chance de travailler avec Justine Roubaud, Denis Menut, Patrick Bonnaillie, Coraline Hossepied, Pierre Billaud, Céline Cobac, Stephane Urvoy, Élodie Rouesne, Marc Tupin, Jean-Luc Béchade, Pierre-François Giroux, Sylvie Doriot, Thierry Vandenberghe, Nicolas Boudier, Arthur Hellouin de Menibus, Quentin Auzoux, David Le Boulch, Valérie Vandenberghe et encore quelques autres. Ensuite, Hong-Thai et Quentin Barres, qui poursuivent et élargissent les études réalisées aux cours de ces travaux, ont contribué à l'obtention de certaines informations présentées et pour cela je les remercie.

J'exprime toute ma reconnaissance à Jean-Philippe pour son écoute, Yiting pour nos discussions souvent tardives, Marie et Agathe pour chacun de nos échanges bien que leur rencontre soit arrivée en fin de thèse. Je remercie également Louis, Jean-Luc, Tien, Véronique L., Christel, Guillaume N., Lionel, Clémence, Fatima, Sara, Hubert,...

Je remercie Gilles devenu un ami sincère, certainement le plus proche durant ces années de thèse ; Sylvain un ami toujours présent qui m'a inculqué la « relativité » ; Katia une amie malgré nos nombreuses incompatibilités de point de vue ; NicoPom' tout simplement pour son humour et sa gentillesse ; Anne-Laure pour son amitié et soutien lors de nos repas toujours meilleurs les uns que les autres ; Bertrand pour les nuits de conférence et d'ERDA, Baptiste pour sa philosophie ; Pauline, Isabel, Alexia, Marine pour nos échanges avec rires et sourires ; Benjamin, Vianney, Pierre pour m'avoir acceptée en tant que transfuge dans leur bureau (même si je sais bien que c'était à contrecœur pour le premier) ; sans oublier Françoise, France, William, Olivier, Émilie, Véronique R., Yann, Didier B., Marie-Pierre, Liliane, Joël, Fabien, Nesrine, Camille, Mickael, Guido et bien d'autres.

J'ai pu décompresser par la découverte d'un sport (l'escalade) et ainsi faire de belles rencontres que je tiens à remercier, je pense notamment aux grimpeurs de l'USBY, à Barbara, Marie A., Stéphane, Marc, Rudy, Étienne. Mes amis et particulièrement Guillaume Zumpy et Mathilde, Romain et Marjo, Tristan, et Laura ont été présents dans les bons et mauvais moments je les en remercie.

Je tiens ensuite absolument à remercier très chaleureusement la famille « Brandon et Cie », qui m'a soutenue quel que soit les situations (et cela depuis déjà un certain nombre d'année) et que je porterai toujours dans mon cœur, un grand merci à chacun d'entre eux et en particulier à Vincent.

Toute ma gratitude va à ma famille (beaucoup trop longue à énumérer), mon frère, mes sœurs, ma mère et mes adorables neveux Enzo, John et James, simplement pour leur présence et pour leur contribution à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui.

Enfin, je finis par remercier Yannick, pour tout ce qu'il a fait pour me soutenir dans cette riche expérience scientifique et humaine, ainsi que pour le bonheur qu'il m'apporte tous les jours avec Alexis et Gabriel.

## Introduction

Le Réacteur à Eau Pressurisée (REP) est la filière de réacteurs nucléaires de deuxième et troisième générations la plus répandue dans le monde à l'heure actuelle, et il s'agit de la technologie employée en France par EDF pour produire près de 80% des besoins nationaux en électricité. Le combustible nucléaire d'un REP (oxyde d'uranium et dans certains cas de plutonium) est contenu dans des gaines tubulaires en alliages de zirconium de plus de 4m de longueur et d'environ 1 cm de diamètre pour moins de 0,6 mm d'épaisseur. Les gaines assurent donc le transfert de chaleur entre le combustible et le caloporteur (eau pressurisée) et, du point de vue de la sûreté, constituent la première barrière de confinement des produits radioactifs associés au combustible. Voilà pourquoi il est primordial d'évaluer la tenue mécanique de ce composant, tant dans des conditions nominales de fonctionnement en réacteur que dans des conditions hypothétiques accidentelles.

L'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), qui sous-tend ce travail de thèse, est étudié en tant qu'accident de dimensionnement. Il résulterait d'une brèche dans le circuit primaire d'un REP, conduisant à une dépressurisation de celui-ci et à une incursion rapide de quelques minutes de la gaine à Haute Température (HT) en ambiance vapeur d'eau (au maximum jusqu'à 1 200°C selon les critères réglementaires de sûreté) avant la phase finale de refroidissement d'urgence. Un tel transitoire peut induire la transformation de phases allotropiques du zirconium ( $\alpha/\beta$ ), ainsi qu'un ballonnement de la gaine sollicitée en pression interne pouvant aller jusqu'à son éclatement. La gaine soumise à la vapeur d'eau à HT pendant quelques dizaines ou centaines de secondes s'oxyde de façon relativement significative avant la mise en route du système de refroidissement d'urgence. Cette dernière étape conduit à un refroidissement progressif (quelques °C/s typiquement) puis à une trempe à l'eau de la gaine, jusqu'à environ 135°C dans le cas d'une grosse brèche dans le circuit primaire. Dans certaines conditions, lorsque la gaine éclate lors de la première montée en température, son oxydation interne sous vapeur d'eau à HT peut conduire à une prise massive locale d'hydrogène pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers de ppm-massiques (ppm-mass.); ce phénomène est dit « d'hydruration secondaire ». L'oxygène et l'hydrogène absorbés peuvent alors induire une fragilisation (locale) de la gaine. Il faut alors vérifier sa tenue au choc thermique, conséquence du renoyage final du cœur, et sa ductilité résiduelle « post-trempe ». La tenue mécanique de la gaine en fin de transitoire APRP et après le transitoire dépend essentiellement des propriétés de la couche résiduelle de phase (ex-)β qui est la seule à pouvoir conserver une certaine ductilité à basse température.

Les effets de teneurs en hydrogène aussi élevées – typiquement supérieures à 1 000ppm-mass. – sur l'état métallurgique et sur la réponse thermomécanique de la gaine base zirconium après une incursion à HT n'ont été jusqu'à présent que peu étudiés. En effet, les études antérieures se sont surtout focalisées sur l'hydruration de la gaine résultant de la corrosion nominale en service, soit pour des teneurs en hydrogène allant de la centaine à 600-700ppm-mass. Or, pour des teneurs en hydrogène supérieures, la microstructure de la gaine résultant d'une incursion à HT et donc ses propriétés mécaniques sont *a priori* notablement différentes. Ceci est entre autres à relier au fait

que le système zirconium-hydrogène présente, lors d'un refroidissement depuis le domaine de température  $\beta$  du zirconium, une transformation eutectoïde  $\beta \rightarrow \alpha + \delta_{ZrHx}$  au-delà d'une teneur de  $\sim 700-900$ ppm-mass. Ainsi, comme nous le montrerons dans ce travail, la fraction élevée d'hydrogène au sein des alliages ainsi que le scénario de refroidissement appliqué sont à l'origine d'hétérogénéités microstructurales et microchimiques, susceptibles d'avoir un impact sur le comportement thermomécanique de la gaine.

Cette thèse vise à étudier l'effet de fortes teneurs en hydrogène sur les propriétés métallurgiques (températures de transformations de phase, répartition de l'hydrogène entre les phases allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  du zirconium, état précipité ou en solution solide de l'hydrogène, nature, morphologie et quantité des hydrures, ...) et les propriétés mécaniques, à haute et à basse température, de la phase (ex-)  $\beta$  au cours du refroidissement depuis les HT.

La démarche de cette étude a donc été tout d'abord d'élaborer, à partir de tubes de gainage en Zircaloy-4 (Zy-4) bas étain et en M5<sup>®1</sup> produits par AREVA NP, des matériaux « modèles » chargés en hydrogène de manière homogène jusqu'à environ 3 000ppm-mass., pour ensuite étudier l'effet de telles concentrations en hydrogène sur la microstructure et le comportement mécanique de la gaine, pendant et après le refroidissement depuis le domaine HT.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Il présente dans un premier temps une revue bibliographique du comportement de la gaine du combustible des REP en conditions d'APRP, notamment vis-à-vis des phénomènes d'hydruration (secondaire).

La seconde partie est consacrée au moyen d'obtention des matériaux « modèles » préchargés en hydrogène. Il illustre le protocole mis en place afin d'obtenir du Zircaloy-4 et du M5<sup>®</sup> hydrurés de manière homogène jusqu'à environ 3 000ppm-mass. Les microstructures ont été observées et mises en relation, notamment en termes de fractions et de composition chimique des phases, avec les résultats de calculs thermodynamiques effectués avec Thermocalc© associé à la base de données thermodynamique pour les alliages de zirconium Zircobase.

Le chapitre suivant traite des évolutions microstructurales et microchimiques des matériaux modèles ayant lieu au cours du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ . L'état métallurgique a été caractérisé *in-situ* et *post-facto* au moyen de différentes techniques, notamment, pour les plus originales, par diffraction de neutrons en température et analyses  $\mu$ -ERDA. Cette dernière technique permet de rendre compte de l'hétérogénéité de répartition de l'hydrogène à l'échelle micrométrique. Ces techniques ont été associées à d'autres moyens d'analyses et d'observation plus traditionnels tels que par exemple la microscopie électronique analytique et la microsonde de Castaing. Les résultats obtenus ont alors été confrontés à des prédictions/simulations thermodynamiques.

---

<sup>1</sup> M5<sup>®</sup> est une marque AREVA NP, déposée en France, aux États-Unis et dans d'autres pays.

Enfin, le chapitre 4 présente les résultats d'essais de traction axiale effectués à différentes températures entre 700 et 20°C au refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ . Les échantillons testés sont issus de tubes en Zircaloy-4 non-préhydrurés et préhydrurés jusqu'à environ 3 000ppm-mass., dans le but d'être représentatif des teneurs en hydrogène observées dans des zones de la gaine correspondant aux « pics d'hydruration secondaire ». L'analyse du comportement mécanique a été mise en relation avec l'état métallurgique précédemment étudié.

La dernière partie synthétise les résultats majeurs de ces travaux de thèse et s'ouvre sur des perspectives.

<b>INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
<b>1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>9</b>
1.1. Introduction.....	11
1.2. Gains des crayons combustibles dans les Réacteurs à Eau Pressurisée.....	11
1.3. Accident par Perte de Réfrigérant Primaire et hydruration secondaire .....	15
1.3.1. L'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire.....	15
1.3.2. L'hydruration secondaire .....	19
1.4. Les matériaux étudiés : le Zircaloy-4 et le M5®.....	23
1.5. Oxydation à haute température de la gaine.....	28
1.5.1. Différentes couches présentes.....	28
1.5.2. Microstructure après refroidissement depuis le domaine de phase $\beta$ .....	29
1.5.3. Influence de l'oxygène.....	33
1.5.4. Influence de l'hydrogène.....	34
1.5.5. Influence de la température .....	37
1.5.6. Influence du scénario de refroidissement .....	40
1.6. Conclusions .....	42
<b>2 OBTENTION ET CARACTÉRISATION PRÉLIMINAIRE DES MATÉRIAUX « MODÈLES » PRÉHYDRURÉS</b>	<b>45</b>
2.1. Introduction.....	45
2.2. Procédé et méthodes expérimentales.....	45
2.3. Étude paramétrique des conditions de chargement.....	51
2.4. Microstructure à l'issue du chargement en hydrogène .....	59
2.5. Conclusions .....	64
<b>3 CARACTÉRISATIONS MÉTALLURGIQUES AU COURS ET APRÈS REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE DE PHASE <math>\beta</math></b>	<b>67</b>
3.1. Introduction.....	67
3.2. Nature fraction et répartition des phases présentes .....	67
3.3. Température de transformation eutectoïde.....	88
3.4. Effet de l'hydrogène sur les paramètres de maille.....	89
3.5. Conclusions .....	95
<b>4 ÉVOLUTIONS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES AU COURS DU REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE DE PHASE <math>\beta</math></b>	<b>99</b>
4.1. Introduction.....	99
4.2. Conditions expérimentales .....	99
4.3. Résultats et discussions .....	104
4.3.1. Élasticité .....	106
4.3.2. Rupture .....	107
4.3.1. Plasticité.....	123
4.4. Conclusions.....	127

<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>129</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>135</b>
ANNEXE A : digrammes de phases binaires des systèmes zirconium-éléments d'addition.....	<b>145</b>
ANNEXE B : informations complémentaires sur les analyses de diffraction .....	<b>149</b>
ANNEXE C : Synthèse des résultats des essais de traction axiale en température.....	<b>153</b>
ANNEXE D : complément des analyses fractographiques.....	<b>159</b>



## **Chapitre 1 : Étude bibliographique**

# Chapitre 1 : Étude bibliographique

<b>1</b>	<b>ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>9</b>
1.1.	Introduction.....	11
1.2.	Gaines des crayons combustibles dans les Réacteurs à Eau Pressurisée.....	11
1.3.	Accident par Perte de Réfrigérant Primaire et hydruration secondaire .....	15
1.3.1.	L'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire.....	15
1.3.2.	L'hydruration secondaire .....	19
1.4.	Les matériaux étudiés : le Zircaloy-4 et le M5®.....	23
1.5.	Oxydation à haute température de la gaine.....	28
1.5.1.	Différentes couches présentes.....	28
1.5.2.	Microstructure après refroidissement depuis le domaine de phase $\beta$ .....	29
1.5.3.	Influence de l'oxygène.....	33
1.5.4.	Influence de l'hydrogène.....	34
1.5.5.	Influence de la température .....	37
1.5.6.	Influence du scénario de refroidissement .....	40
1.6.	Conclusions .....	42

# 1 Étude bibliographique

## 1.1. Introduction

Ce chapitre présente les sollicitations auxquelles les gaines du combustible nucléaire des réacteurs à eau légère peuvent être soumises en conditions normales de fonctionnement, ainsi qu'en conditions hypothétiques accidentelles, et notamment celles d'un Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), qui sont les conditions de cette étude. Les alliages de zirconium étudiés sont également introduits ainsi que les effets connus des éléments d'addition qu'ils contiennent. L'oxydation à haute température de la gaine lors d'un APRP est présentée. Les effets, sur l'état métallurgique et les propriétés mécaniques, de la teneur en hydrogène, de la température, ainsi que du scénario de refroidissement lors d'un APRP avec « hydruration secondaire », y sont décrits.

## 1.2. Gains des crayons combustibles dans les Réacteurs à Eau Pressurisée

Le principe des Réacteurs nucléaires à Eau Pressurisée (REP), illustré sur la Figure 1.1, est le suivant : les réactions de fission nucléaire se produisant au sein du combustible (de l'oxyde d'uranium enrichi  $UO_2$  ou du  $MOX^2$ ) sont exothermiques et créent un échauffement du liquide caloporteur (eau à l'état liquide, à 280-320°C, sous une pression de 155 bar en conditions nominales) dans le circuit primaire (en rouge sur la Figure 1.1). Via un échangeur de chaleur entre le circuit primaire et le circuit secondaire (en bleu), l'eau contenue dans ce dernier monte également en température (jusqu'à environ 270 ou 290°C selon le type de REP) et se vaporise (la pression dans le circuit secondaire est de 55 ou 72 bar selon le type de REP). La vapeur alors formée entraîne une turbine reliée à un alternateur qui produit de l'électricité. Enfin, la vapeur du circuit secondaire est refroidie et condensée via un circuit de refroidissement utilisant une source froide (fleuve, mer, aéroréfrigérant).

Lors des réactions nucléaires, des éléments communément appelés produits de fission sont générés et doivent être retenus dans la gaine de par leur radioactivité.

La fonction de première barrière de confinement du combustible, et de ces produits de fission, est assurée par les gaines en alliage de zirconium des crayons combustibles (l'enveloppe du circuit primaire et l'enceinte du réacteur constituent respectivement la seconde barrière et la troisième barrière de confinement). Du fait des conditions particulières de fonctionnement en réacteur, ce gainage doit répondre à un cahier des charges bien précis en termes de propriétés (transparence neutronique, résistance à la corrosion, tenue mécanique, ...), notamment vis-à-vis des critères de sûreté.

---

<sup>2</sup> Mélange d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium issu du retraitement du combustible  $UO_2$  usagé (Mixed OXides en anglais).

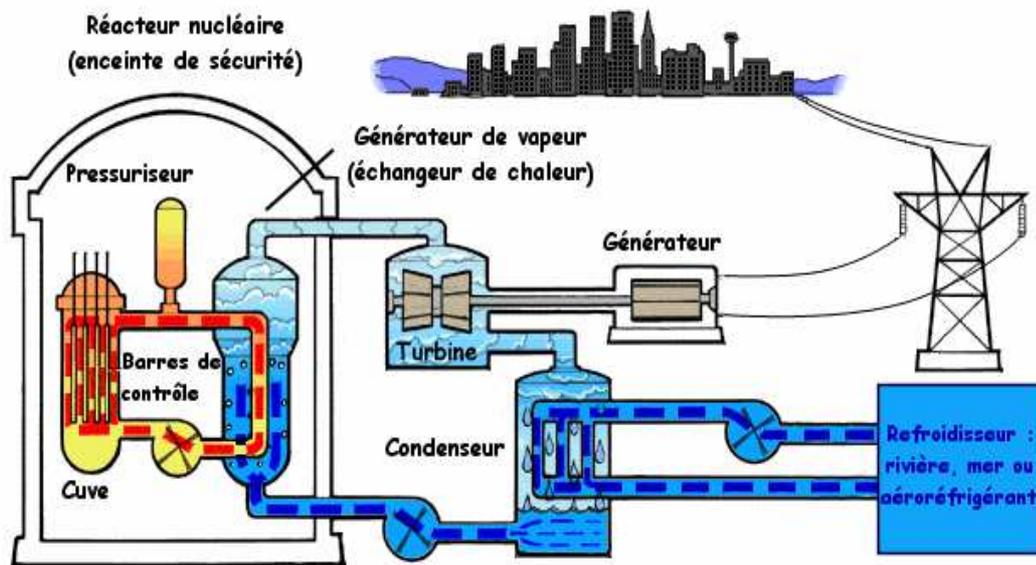


Figure 1.1 : schéma de fonctionnement d'un REP (EDF 2014b).

Les gaines sont des tubes de plus de 4m de long, de 9,5 mm de diamètre externe et 0,57 mm d'épaisseur. L'ensemble gaine/pastilles de combustible est appelé crayon combustible, et l'ensemble des crayons forme ce que l'on appelle un assemblage combustible (cf. Figure 1.2). Un assemblage de REP « 17x17 » comprend 264 crayons combustibles ainsi que 24 tubes guides à l'intérieur desquels coulisent les barres de contrôle (constituées d'éléments « neutrophages » et permettant de réguler la réaction nucléaire) et un tube réservé à l'instrumentation.

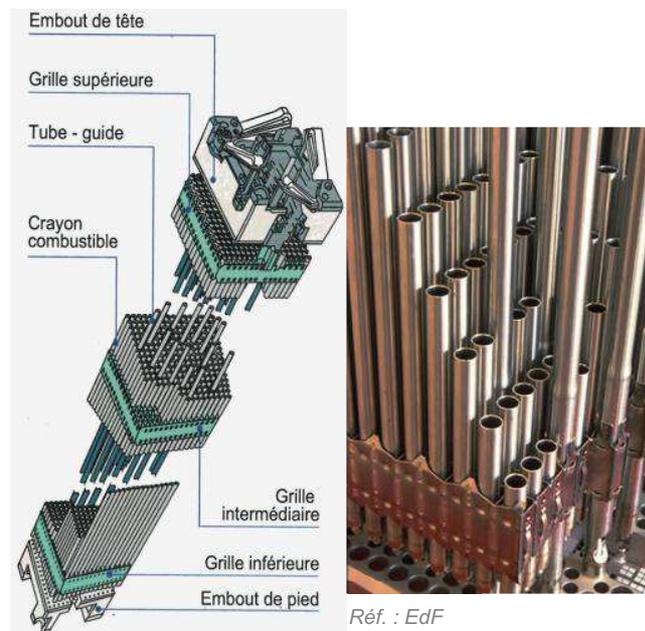


Figure 1.2 : assemblage combustible d'un REP (Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie 2014; EDF 2014a).

Dans un REP, l'eau (légère) joue le rôle de modérateur – c'est-à-dire qu'elle ralentit les neutrons issus des réactions nucléaires et donc « modère » leur énergie – ainsi que celui de fluide caloporteur. Dans les conditions normales de fonctionnement, la température et la pression de l'eau du circuit primaire sont de l'ordre de 280-320°C et de 155 bar, respectivement. Le matériau constituant les gaines doit donc, en plus d'être autant que possible transparent aux neutrons, avoir une bonne résistance à la corrosion et une bonne tenue mécanique dans ces conditions de fonctionnement. Dès les années 1940, des études ont été menées pour choisir les matériaux répondant le mieux à ce cahier des charges (Kass 1962). Par exemple, l'aluminium et le magnésium ont une section efficace de capture des neutrons faible, ce qui permettrait un bon rendement des réactions et serait donc intéressant économiquement parlant, mais leur résistance à la corrosion ne serait pas suffisante pour de telles applications. Un autre choix aurait pu être le béryllium, mais qui présente une haute toxicité. De plus, il s'agit d'un élément rare, dont la fabrication s'avère complexe et qui possède de faibles propriétés mécaniques en comparaison avec le zirconium. Les gaines des premiers réacteurs nucléaires à eau légère développés dans les années 1950-1960, initialement pour la propulsion navale, étaient en acier inoxydable, ce qui induisait une pénalité neutronique imposant un enrichissement élevé en uranium 235 et augmentant de ce fait le coût du combustible. Voilà pourquoi le zirconium s'avérait être un bon candidat permettant de répondre de manière satisfaisante à l'ensemble des critères vis-à-vis de l'application. En effet, en plus d'être abondant et d'avoir un coût de fabrication raisonnable, il possède une faible section efficace de capture des neutrons (0,18 barns), une bonne stabilité dimensionnelle sous irradiation (en effet, l'irradiation induit des défauts conduisant notamment au gonflement des gaines, qui est une problématique assez largement étudiée), une bonne résistance à la corrosion ainsi que des propriétés mécaniques suffisantes. Les alliages de zirconium sont donc utilisés pour cette application depuis les années 1960. Plusieurs alliages ont été développés et testés. Actuellement, le Zircaloy-4 (Zy-4), le M5<sup>®</sup> et le Zirlo<sup>™3</sup> sont utilisés dans les REP français, le premier étant progressivement remplacé par les deux derniers, en particulier par le M5<sup>®</sup>, qui présentent une meilleure résistance à la corrosion en conditions nominales de fonctionnement. En effet, la gaine en alliage de zirconium s'oxyde au contact de l'eau du circuit primaire, ce qui conduit à la formation d'une couche de zircone ZrO<sub>2</sub> pouvant atteindre quelques dizaines de microns d'épaisseur en fonction de l'alliage et de son historique en réacteur ; cette évolution est illustrée sur la Figure 1.3 (Mardon, Garner, and Hoffmann 2010).

---

<sup>3</sup> Zirlo<sup>™</sup> est une marque Westinghouse.

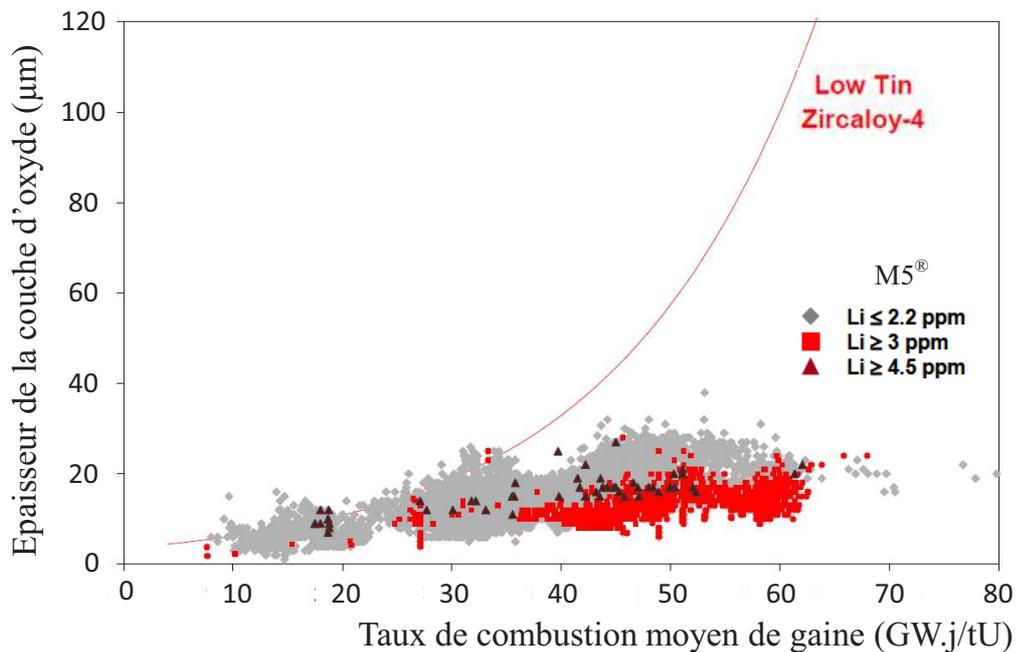


Figure 1.3 : épaisseur de la couche d'oxyde externe formée en conditions nominales de fonctionnement à la surface de gaines en Zircaloy-4 et en M5<sup>®</sup> (Mardon, Garner, and Hoffmann 2010) en fonction du taux de combustion<sup>4</sup>.

D'autre part, une fraction de l'hydrogène (10 à 20% environ, selon l'alliage et les conditions en réacteur) provenant de la dissociation de l'eau lors de l'oxydation pénètre dans le matériau (absorption d'hydrogène appelée Hydrogen Pick Up ou HPU en anglais) et forme des hydrures dès que la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium est atteinte (environ 120ppm-massique (ppm-mass.) d'hydrogène aux températures de fonctionnement d'un réacteur (Kearns 1967)).

Comme l'illustre la Figure 1.4, en « fin de vie » en réacteur (soit actuellement pour un taux de combustion autour de 52  $\text{GWj/tU}$ ), le Zircaloy-4 peut présenter des teneurs en hydrogène de près de 600ppm-mass. tandis que l'alliage M5<sup>®</sup> affiche des teneurs inférieures à 100ppm-mass. (Mardon, Garner, and Hoffmann 2010). Cette différence significative de prise d'hydrogène entre les deux matériaux s'explique en majeure partie par la meilleure résistance à la corrosion du M5<sup>®</sup> dans les conditions nominales de fonctionnement en réacteur et à une fraction d'hydrogène absorbée plus faible, ce qui limite le HPU.

<sup>4</sup> Quantité d'énergie fournie par tonne de combustible, indicateur de l'épuisement.

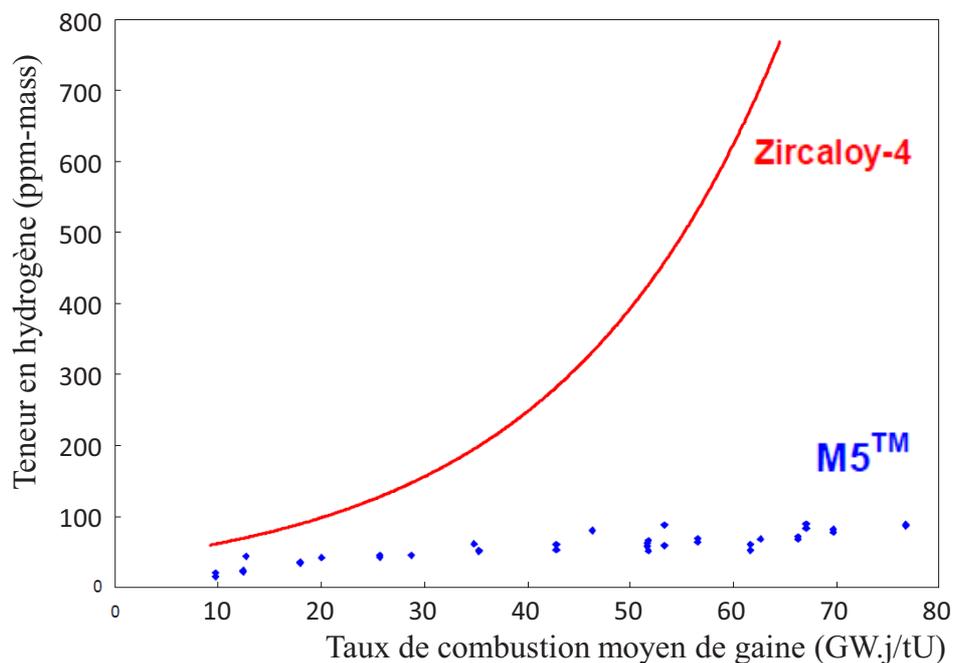


Figure 1.4 : teneur en hydrogène dans le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> en fonction du taux de combustion (Mardon, Garner, and Hoffmann 2010).

### 1.3. Accident par Perte de Réfrigérant Primaire et hydruration secondaire

Les exigences de sûreté et les critères associés ne doivent pas uniquement être définis et vérifiés pour les conditions nominales. Ils doivent également l'être pour des conditions accidentelles, incluant les deux accidents (hypothétiques<sup>5</sup>) de 4<sup>ème</sup> catégorie dimensionnants suivants :

- l'accident d'éjection de grappe de contrôle étudié en tant qu'enveloppe des Accidents d'Insertion de Réactivité – RIA (Reactivity Initiated Accident en anglais) ;
- **l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire – APRP** (Loss Of Coolant Accident en anglais – LOCA).

C'est dans les conditions de ce dernier que ce travail de thèse s'inscrit.

#### 1.3.1. L'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire

Ces travaux visent à étudier les propriétés métallurgiques et mécaniques des gaines en conditions hypothétiques d'APRP. Il s'agit d'un accident hypothétique de dimensionnement pour les REP pour lequel on considère qu'une brèche se forme dans le circuit primaire (les barres de

<sup>5</sup> Fréquence d'occurrence de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  par réacteur et par an.

contrôle chutent immédiatement et stoppent la réaction nucléaire). Il en résulte une dépressurisation du circuit primaire, ce qui entraîne la vaporisation de l'eau dont la température est initialement autour de 300°C. Les assemblages n'étant plus correctement refroidis, la chaleur étant moins bien évacuée par l'eau sous forme de vapeur que par l'eau liquide, la gaine subit une montée rapide en température (quelques °C/s à quelques dizaines de °C/s) jusqu'à environ 1 200°C<sup>6</sup> (d'après les critères APRP réglementaires), ce qui correspond à la phase 1 (rigoureusement, il s'agit déjà de la phase 2 car l'oxydation est déjà significative entre 100°C et 1 200°C) de la Figure 1.5, qui illustre l'évolution de la température de la gaine en fonction du temps au cours d'un APRP. Cette augmentation de température peut, si elle est suffisante, induire un recuit des défauts d'irradiation, une dissolution des hydrures ou encore une transformation allotropique du zirconium de sa phase  $\alpha$ , stable dans les conditions de fonctionnement nominales, en sa phase  $\beta$ . La gaine, sollicitée en pression interne du fait de la dépressurisation du circuit primaire et de l'augmentation de la pression à l'intérieur du crayon due à l'hélium de remplissage du crayon combustible et au relâchement des gaz de fission, peut ballonner voire éclater lors de cette phase. La gaine exposée à la vapeur d'eau à Haute Température – HT (phase 2) pendant potentiellement quelques minutes s'oxyde relativement rapidement (vis-à-vis des cinétiques d'oxydation en fonctionnement normal du réacteur), avant la mise en route du système de refroidissement d'urgence<sup>7</sup> (phase 3). Cette dernière étape conduit à un refroidissement plus ou moins progressif (vitesse de refroidissement de l'ordre de 1 à 10°C/s) de la gaine puis à une trempe à l'eau (vitesse de refroidissement estimée de plusieurs centaines à environ 1 000°C/s) (phase 3) depuis une température comprise typiquement entre la température atteinte avant le renoyage du cœur et 400°C, selon le transitoire et la position considérée (cote axiale notamment) dans l'assemblage.

À quelques exceptions près, les gaines en alliages de zirconium n'absorbent pas d'hydrogène lors de l'oxydation sous vapeur d'eau à HT, l'oxyde formé dans ces conditions étant protecteur de ce point de vue. Mais dans certaines conditions, en environnement confiné à l'intérieur de zones ballonnées-éclatées de la gaine notamment, il peut survenir lors du maintien sous vapeur d'eau à HT une prise massive et relativement rapide d'hydrogène pouvant aller localement jusqu'à plusieurs milliers de ppm-massique (de l'ordre de 3 000ppm-mass.) ; ce phénomène, décrit plus en détail dans la partie suivante, est appelé « hydruration secondaire ». D'autres conditions, comme par exemple un maintien prolongé sous vapeur d'eau au voisinage de 1000°C, peuvent mener à de fortes prises d'hydrogène, mais le phénomène, souvent appelé « breakaway », qui en est à l'origine, n'intervient qu'à partir d'au moins 1h pour le Zircaloy-4 et au-delà de 5000s pour le M5<sup>®</sup> comme le montre la Figure 1.6 (Portier et al. 2005; Steinbrück, Ver, and Große 2011), soit pour un temps *a priori* supérieur aux durées « typiques » considérées lors d'un APRP (quelques minutes avant le renoyage du cœur).

---

<sup>6</sup> La température maximale atteinte dépend notamment du type de réacteur, de la taille (intermédiaire ou grosse) et de la localisation de la brèche, de la position de la gaine dans l'assemblage, de la cote axiale considérée, ...

<sup>7</sup> Emergency Core Cooling System ou ECCS en anglais.

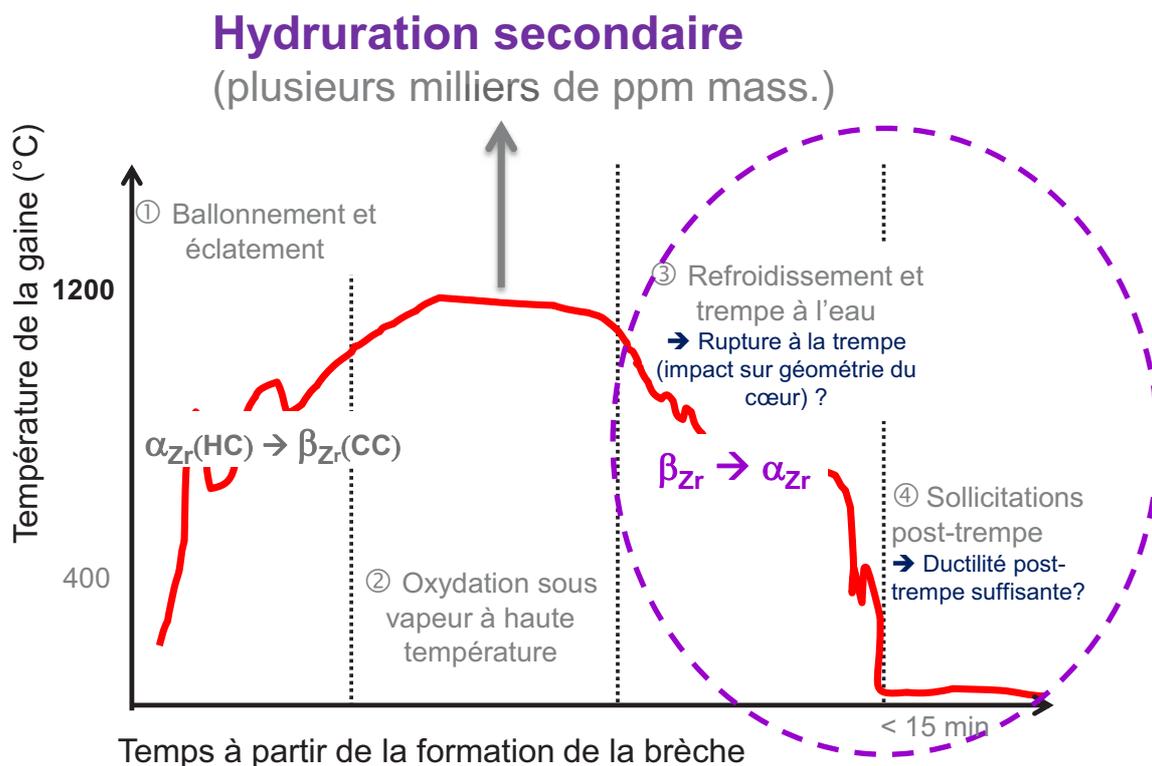


Figure 1.5 : exemple d'évolution de la température de la gaine en fonction du temps à partir de la formation de la brèche lors d'un APRP (Grosse Brèche<sup>8</sup>).

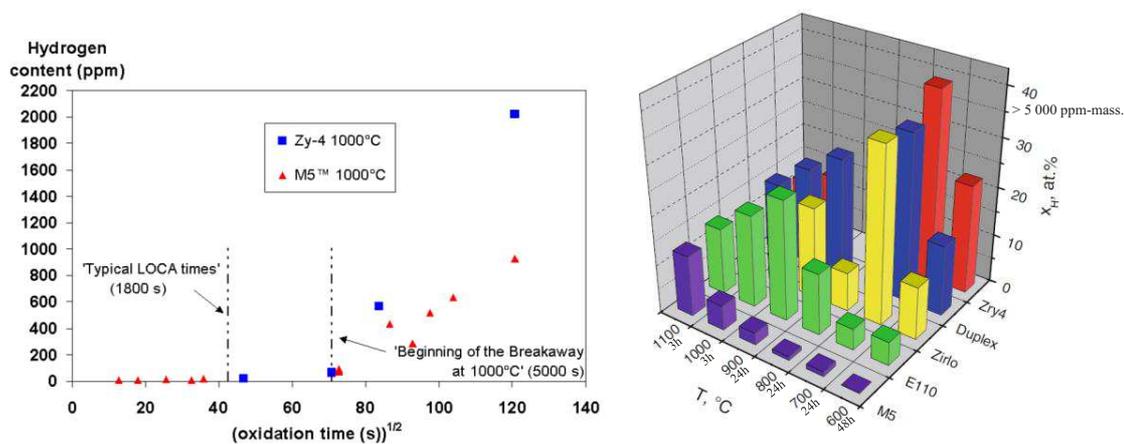


Figure 1.6 : prise d'hydrogène lors de l'oxydation sous vapeur d'eau à HT dans des conditions dites "post-breakaway" (Portier et al. 2005; Steinbrück, Ver, and Große 2011).

<sup>8</sup> Typiquement, rupture totale (guillotine) d'une branche froide.

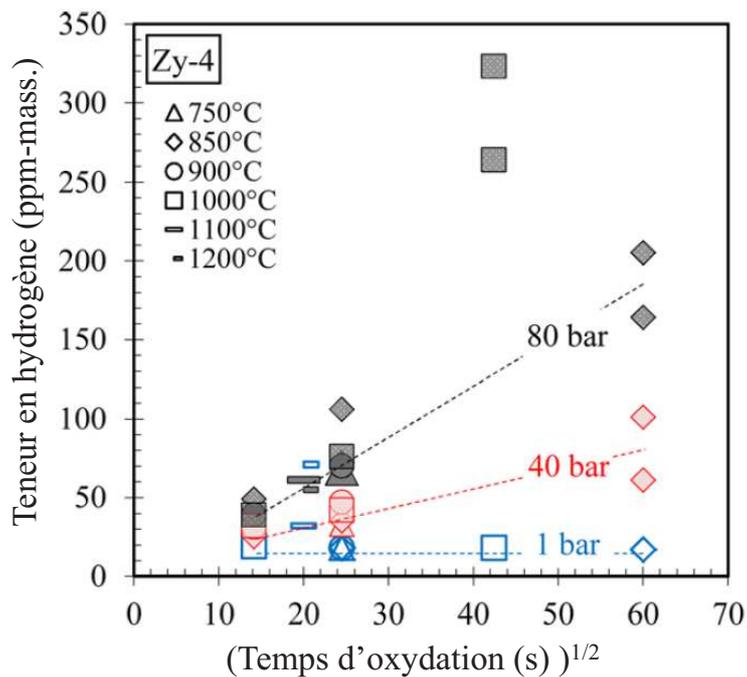


Figure 1.7 : évolution de la teneur en hydrogène d'échantillons en Zircaloy-4 en fonction du temps d'oxydation à 750, 850, 900, 1000, 1100 et 1200°C pour différentes pressions de vapeur d'eau (Le Saux et al. 2014).

Les critères de sûreté liés à l'APRP, établis dans les années 1970 et n'ayant pas subi d'évolution majeure jusqu'en 2014 (en France), rappelés par exemple par Grandjean et Hache (Grandjean and Hache 2008), sont les suivants :

- température de la gaine inférieure à 2 200°F (~1 204°C) ;
- taux d'oxydation inférieur à 17% d'ECR<sup>9</sup> selon la corrélation de Baker-Just établie en 1962 (Baker and Just 1962) ;
- géométrie permettant un refroidissement du cœur même après déformation ;
- refroidissement du cœur assuré à long terme ;
- production d'hydrogène inférieure à 1% de l'hydrogène qui serait produit si la totalité des gaines était oxydée.

Les deux premiers critères garantissent que la gaine fragilisée résiste à la trempe et conserve une certaine ductilité après trempe. Le dernier critère est lié aux risques d'explosion en présence d'hydrogène. La garantie d'une géométrie « refroidissable » sur le long terme dépend du gonflement et de l'éclatement potentiels de la gaine lors de la première phase de l'APRP (risque de bouchage des canaux entre les crayons et de dispersion ou de relocalisation du combustible) et de la fragilisation

<sup>9</sup> L'ECR (Equivalent Cladding Reacted) est un indicateur du taux d'oxydation. Il correspond à la fraction d'épaisseur de gaine transformée en zircone en faisant l'hypothèse que la totalité de la prise de masse est due à l'absorption d'oxygène ayant conduit à la formation de zircone stœchiométrique. En réalité, la zircone formée est légèrement sous stœchiométrique et une quantité non négligeable d'oxygène diffuse dans le métal à HT.

de la gaine lors de la seconde et la troisième phases (risque de fragmentation du gainage et de dispersion du combustible).

Certaines de ces limites ont été récemment rénovées pour tenir compte, entre autres, de l'extension des taux de combustion. Par exemple, la NRC (Nuclear Regulatory Commission) aux États-Unis est restée sur une approche similaire à celle adoptée dans les années 1970 (*i.e.* la « refroidissabilité » à long terme du cœur est assurée s'il n'y a pas de rupture fragile généralisée des crayons combustibles, cette dernière étant garantie par le maintien d'un certain niveau de ductilité résiduelle post-trempe de la gaine) et a proposé des critères en température maximale de la gaine et en ECR fonctions de la teneur en hydrogène pré-transitoire.

L'approche récemment adoptée en France diffère en ce sens qu'elle s'inspire de l'approche proposée par la JAEA<sup>10</sup>, qui est basée sur la réalisation d'essais « semi-intégraux » consistant à faire subir l'ensemble du transitoire APRP (ballonnement/éclatement, oxydation à HT et refroidissement/trempe) à un tronçon de gaine pressurisé (préhydruré et aminci pour simuler l'effet de l'irradiation/corrosion en réacteur) et de lui appliquer une charge mécanique axiale additionnelle de quelques centaines de Newton pendant la trempe ; dans ce cas, l'ensemble du tronçon de gaine est sollicité, incluant la zone ballonnée (amincée et oxydée) et les zones où la teneur en hydrogène est potentiellement élevée du fait de l'hydruration secondaire. Des limites en ECR admissibles fonctions de la teneur en hydrogène pré-transitoire ont été proposées par EDF et acceptées en 2014 par l'ASN et l'IRSN sur la base des résultats de ces essais (Boutin and Graff 2015; Cabrera and Waeckel 2015).

### 1.3.2. L'hydruration secondaire

Comme expliqué précédemment, l'hydruration secondaire correspond à une prise d'hydrogène locale, potentiellement massive, lors du transitoire APRP : elle peut atteindre plusieurs milliers de ppm-mass. localement. La Figure 1.8 représente des exemples de profils axiaux des teneurs en oxygène et en hydrogène d'une gaine irradiée/corrodée en réacteur ayant subi un transitoire de type APRP « semi-intégral », c'est-à-dire un ballonnement/éclatement suivi d'une oxydation à HT sous vapeur d'eau. Cette figure provenant des études de l'Argonne National Laboratory – ANL (Billone et al. 2008), met en évidence des pics de concentrations en hydrogène (en rouge) atteignant près de 3 000ppm-mass. à quelques centimètres de part et d'autre de la zone éclatée, alors qu'au voisinage de l'ouverture, l'oxydation est plus importante et la prise d'hydrogène est plus faible. Cette répartition est caractéristique du phénomène d'hydruration secondaire. Les premières observations de ce phénomène d'hydruration secondaire ont été reportées en 1980 par l'ANL (Chung and Kassner 1980) et en 1981 par le JAERI sur des gaines en Zircaloy-2 et du Zircaloy-4 (Uetsuka, Fuketa, and Kawasaki 1981).

---

<sup>10</sup> La JAEA est la Japan Atomic Energy Agency, anciennement le JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute)

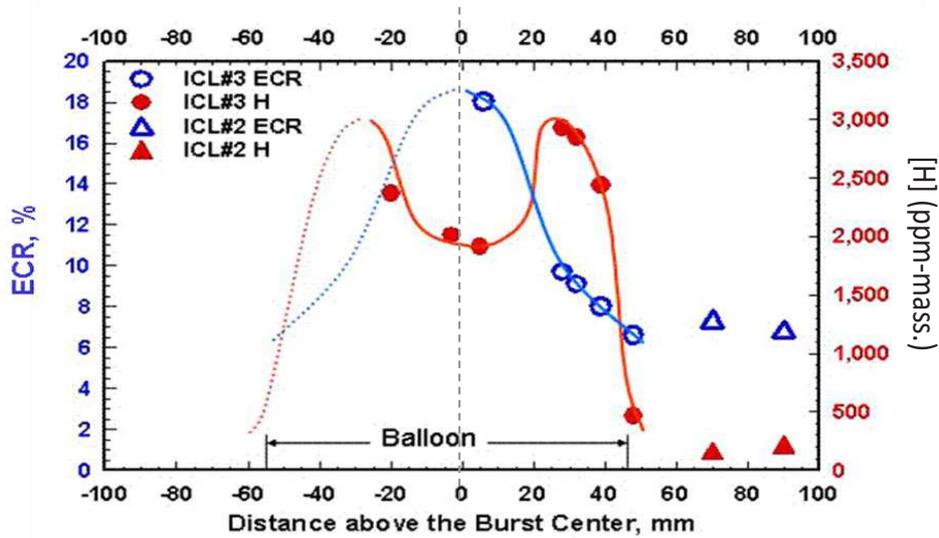


Figure 1.8 : taux d'oxydation (ECR) et teneur en hydrogène en fonction de la distance par rapport à l'éclatement d'une gaine en Zircaloy-2 à fort taux de combustion ayant subi un essai APRP « semi-intégral » mono-crayon (Billone et al. 2008).

Le mécanisme identifié comme étant à l'origine de ce phénomène intervenant lors de l'exposition à de la vapeur d'eau à HT d'une gaine éclatée, est le suivant. La vapeur d'eau qui est à HT pénètre à l'intérieur de la gaine via l'éclatement et oxyde la face interne de la gaine en périphérie de la zone éclatée. À l'intérieur de la gaine en s'éloignant de l'ouverture, la vapeur est confinée, du fait de la présence des pastilles de combustible, et mal renouvelée (Figure 1.9). La vapeur s'appauvrit alors progressivement en oxygène et la pression partielle d'hydrogène augmente jusqu'à être suffisamment importante pour que l'hydrogène pénètre en grande quantité dans le matériau (Furuta and Kawasaki 1982). L'absorption de l'hydrogène suit la loi de Sievert : la fraction atomique d'hydrogène à l'équilibre au sein du matériau est proportionnelle à la racine carrée de la pression partielle d'hydrogène à l'équilibre en surface, et sera évoquée dans le chapitre 2.

Ce phénomène a également été observé au CEA (Brachet, Hamon, and Raepsaet 2012), pour des gaines ayant subi un protocole « semi-intégral » dit « segmenté » dans des dispositifs développés par le CEA. Il s'agit de gaines contenant un noyau d'alumine (pour simuler la présence du combustible) qui ont été ballonnées/éclatées dans le dispositif EDGAR, puis oxydées à HT sous vapeur d'eau dans les dispositifs DEZIROX 1 ou 2 avant d'être trempées. Des teneurs en hydrogène de plus de 3 000ppm-mass. ont ainsi été obtenues localement et il a été mis en évidence, en plus des gradients axiaux, des gradients azimutaux importants, tant en oxygène qu'en hydrogène comme l'illustre la Figure 1.10. Ces résultats sont en accord avec ce qu'avait pu observer M. Große par tomoneutronographie pour des gaines non irradiées ayant subi un essai APRP « semi-intégral » multi-crayons (Große and Goulet 2010).

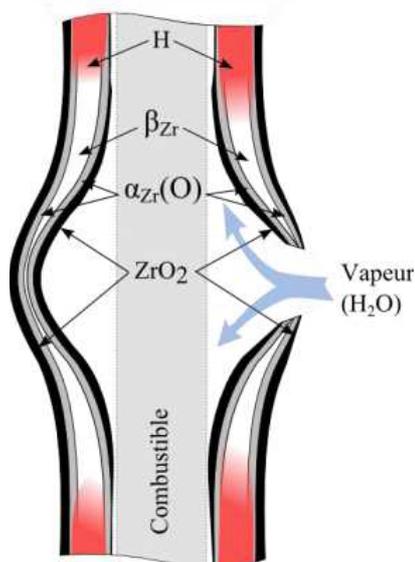


Figure 1.9 : schéma illustrant le phénomène d'hydruration secondaire au sein d'une gaine éclatée, oxydée sous vapeur d'eau à HT puis trempée.

Toutefois des études réalisées par la JAEA ne mettent pas systématiquement en évidence d'effet prédominant de cet enrichissement local en hydrogène sur la rupture lors de la trempe avec effort axial additionnel de la gaine ballonnée/éclatée et oxydée (Nagase and Fuketa 2005). En effet, au cours et à l'issue de la trempe, la rupture est rarement localisée dans les zones sur-hydrurées, mais plutôt dans la zone la plus oxydée où l'amincissement local de la gaine, du fait du ballonnement et de l'éclatement, est le plus élevé. La rupture peut également survenir à une position intermédiaire où l'oxydation est moins importante et la teneur en hydrogène plus élevée (Uetsuka, Fuketa, and Kawasaki 1981).

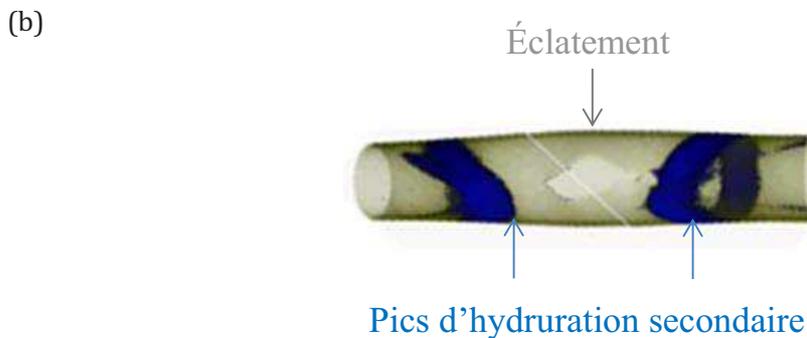
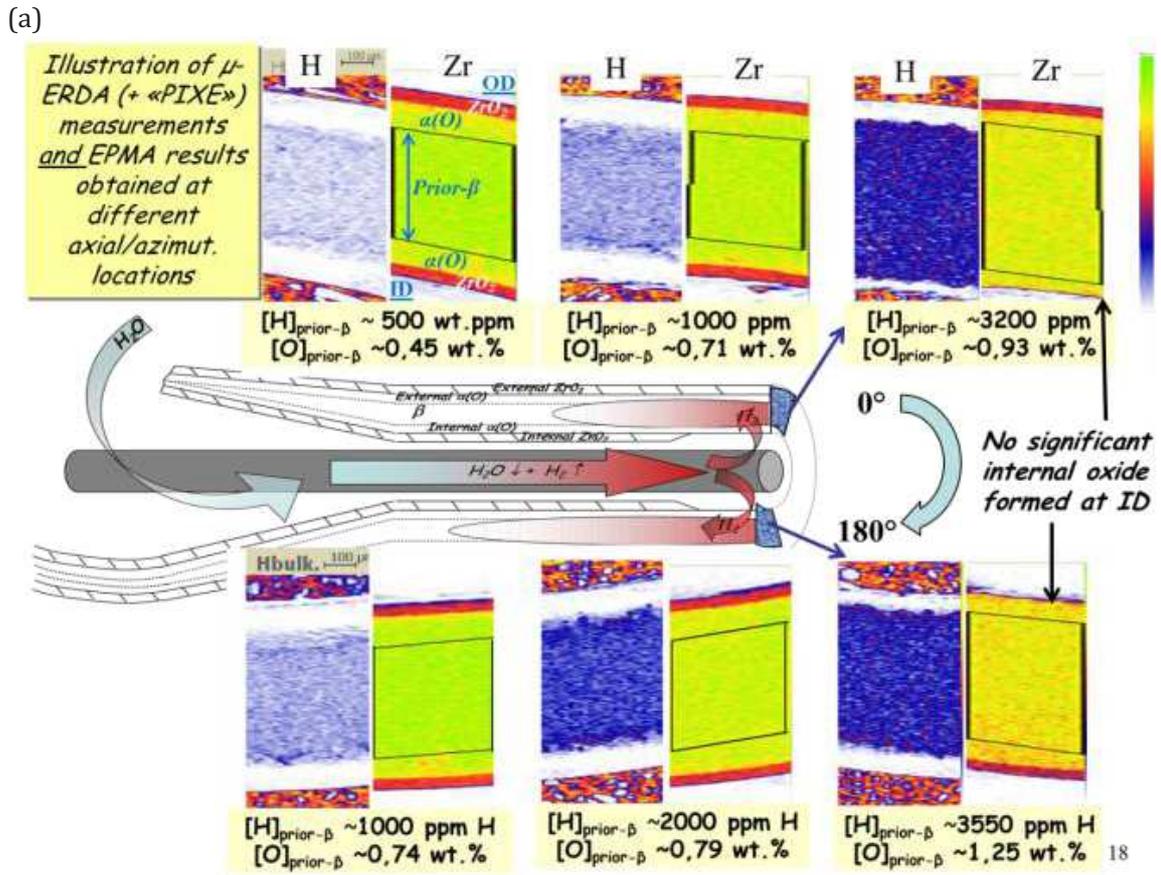


Figure 1.10 : (a) mise en évidence de gradients axiaux et azimutaux de concentrations en oxygène et en hydrogène au sein d'une gaine ayant subi un protocole « segmenté » EDGAR-DEZIROX reproduisant l'ensemble du transitoire APRP (Brachet, Hamon, and Raepsaet 2012) et (b) tomographie aux neutrons illustrant les pics d'hydruration secondaire au sein d'une gaine non irradiée ayant subi un essai APRP « semi-intégral » multicrayons (Große and Goulet 2010).

## 1.4. Les matériaux étudiés : le Zircaloy-4 et le M5®

Au cours de ces travaux de thèse, deux alliages sont étudiés :

- Le Zircaloy-4 (à l'état détendu pour les gaines, en service dans les REP en France depuis les années 1970), dont les éléments principaux d'alliage sont l'étain, le fer, l'oxygène et le chrome.
- Le M5®, alliage (à l'état recristallisé) plus récent, produit par AREVA-NP, pour lequel l'étain et le chrome ont été remplacés par du niobium à 1%massique (%mass.) ce qui confère à l'alliage une meilleure résistance à la corrosion en conditions normales de fonctionnement en réacteur.

À l'état de réception, ces alliages contiennent moins de 10ppm-mass. d'hydrogène. Les éléments d'alliages sont ajoutés afin d'améliorer les propriétés du zirconium. Ces éléments renforcent d'une part la résistance à la corrosion, mais également la résistance mécanique comme la tenue en fluage. Le Tableau 1 indique les fractions massiques des principaux éléments d'alliage présents dans les deux matériaux étudiés.

%mass.	O	Fe	Cr	Sn	Nb
Zircaloy-4	0,13	0,22	0,12	1,3	-
M5®	0,14	0,04	-	-	1

Tableau 1 : fractions massiques des différents éléments d'alliage du Zircaloy-4 et du M5® étudiés.

La microstructure du Zircaloy-4 détendu à l'état de réception est fortement dépendante du plan d'observation : grains très allongés selon la direction de laminage du tube c'est-à-dire près de 10-20µm selon l'axe du tube et 2-5µm suivant les deux autres directions Figure 1.11 (Fandeur 2001).

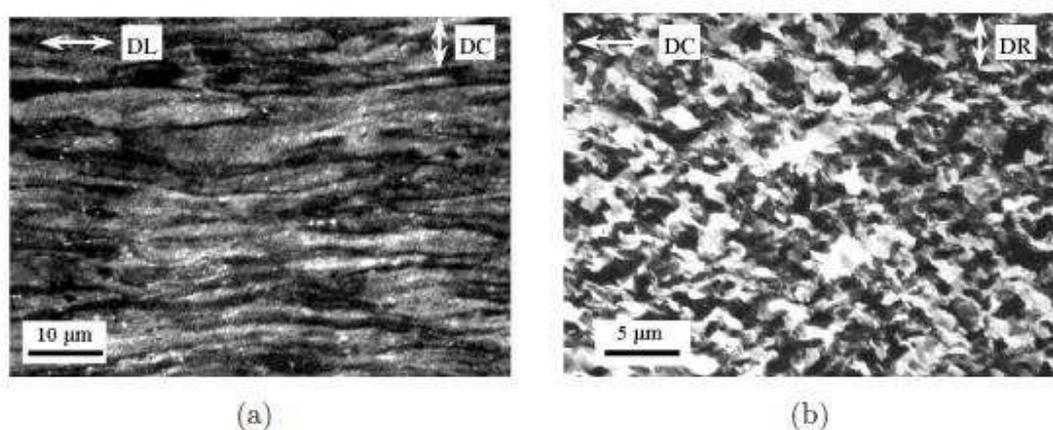


Figure 1.11 : microstructure des gaines en Zircaloy-4 détendu dans les plans (a) axial-circonférentiel et (b) circonférentiel-radial (Fandeur 2001).



**L'étain** est un élément alpha-gène. Il est ajouté jusqu'à des teneurs allant de 1,2 à 1,7%mass. La quantité optimale repose sur un compromis entre l'amélioration de la résistance à la corrosion et la conservation de bonnes propriétés en fluage (Kass 1962). La limite de solubilité maximale de l'étain dans la phase  $\alpha$  du zirconium pur est de 9%mass. à 940°C. Le diagramme de phases est présenté en Annexe A.

**Le fer** et **le chrome** sont, quant à eux, des éléments bêta-gènes. Ils améliorent la résistance à la corrosion. Leur limite de solubilité dans la phase  $\alpha$  du zirconium ( $\alpha$ -Zr) est très faible à 400°C. Dans le Zircaloy-4, ces éléments précipitent avec le zirconium sous forme de phases de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$ . Leurs proportions restent faibles afin de limiter l'augmentation de la dureté qui affecterait la « transformabilité » du produit (Kass 1962). Les diagrammes de phases fer-zirconium et zirconium-chrome sont présentés en Annexe A.

**Le niobium**, est également bêta-gène. Il améliore la résistance à la corrosion. Le diagramme de phases zirconium-niobium est présenté en Annexe A. Le niobium a une solubilité proche de 0,6%mass. dans la phase  $\alpha$  autour de 600°C. Cependant à HT, au-delà de la température de transformation  $\alpha \rightarrow \beta$ , il existe une miscibilité complète entre le zirconium en phase  $\beta$  et le niobium (Abriata and Bolcich 1982). Après passage à HT le niobium a la particularité de stabiliser la phase  $\beta$  du zirconium. Ainsi, la phase  $\beta$  peut être présente à température ambiante, avec un enrichissement en Nb compris entre ~10-20%mass. Cette phase métastable est appelée par la suite  $\beta$ -Zr\*(Nb) ou  $\beta$ Zr20Nb.

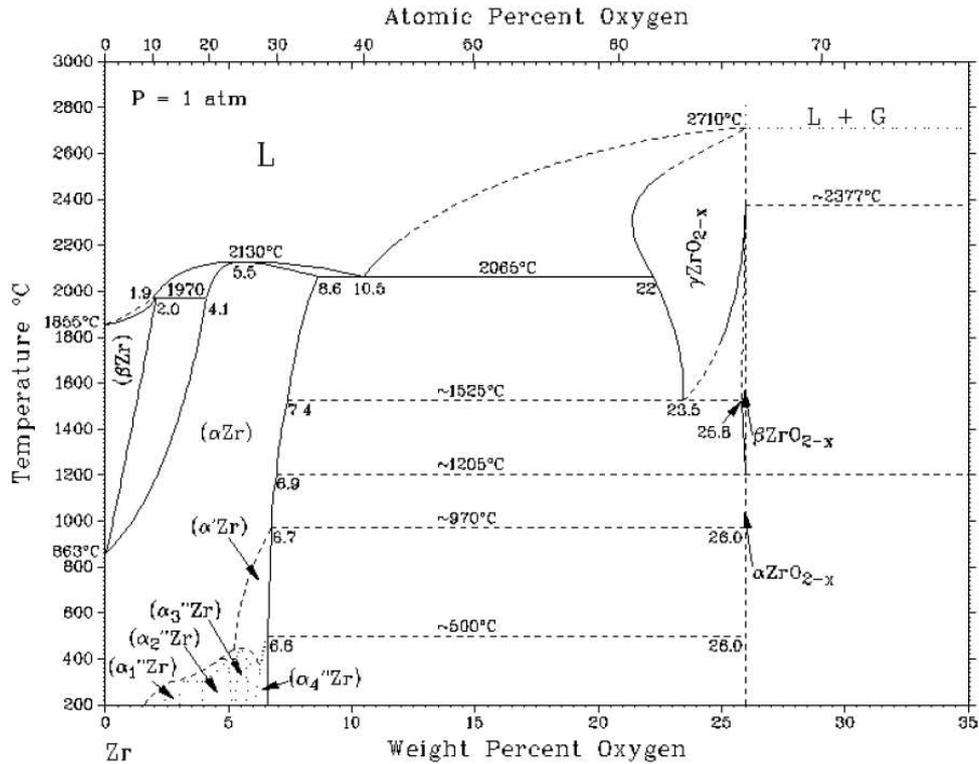


Figure 1.13 : diagramme de phases Zr-O à pression atmosphérique (Abriata, Garcés, and Versaci 1986).

Un autre élément présent dans ces matériaux est **l'hydrogène**, à hauteur d'une dizaine de ppm-mass. à l'état de réception, mais il existe une prise d'hydrogène en fonctionnement normal en réacteur ou dans certaines conditions hypothétiques accidentelles (comme présenté dans la partie 1.3.2). L'hydrogène est un élément fortement bêta-gène. Lorsqu'il est en solution solide dans du zirconium, il est présent en insertion sur les sites tétraédriques de la structure hexagonale de la phase  $\alpha$ .

Le diagramme de phases en Figure 1.14 présente le système binaire zirconium-hydrogène, à pression atmosphérique, où l'on retrouve la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  du zirconium, stables à basse et à haute température respectivement. Ce système présente une réaction eutectoïde autour de 550°C, pour des teneurs en hydrogène comprises entre ~900ppm-mass. et près de 14 000ppm-mass., conduisant à la formation d'hydrures.

L'hydrogène diffuse lorsqu'il est en solution et sa diffusivité suit une loi de type Arrhenius dont les coefficients sont définis de la manière suivante pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du zirconium (Veshchunov and Shestak 2012) :

$$\alpha : D_H = 3,2 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-4579,77}{T}\right) \quad \text{Equation 1.1}$$

$$\beta : D_H = 6,3 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-4227,5}{T}\right) \text{ en m}^2/\text{s}, \text{ et } T \text{ en Kelvin.} \quad \text{Equation 1.2}$$

À titre d'exemple, la diffusivité de l'hydrogène vaut  $1,71 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $900^\circ\text{C}$  en phase  $\beta$  et  $3,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $400^\circ\text{C}$  en phase  $\alpha$ .

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium est dépendante de la température en dessous de  $550^\circ\text{C}$ , et suit une loi de type Arrhenius pour des teneurs en hydrogène allant de 0 à  $\sim 900 \text{ ppm-mass.}$  (Kearns 1967; Brachet et al. 2002). Par exemple, elle est d'environ  $200 \text{ ppm-mass.}$  à  $400^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette concentration limite, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrures  $\text{ZrH}_x$  ( $x$  compris entre 0,5 et 2). L'hydrogène a tendance à diffuser vers les zones les plus froides (Puls 2012). Aussi, les hydrures ne sont généralement pas répartis de manière homogène au sein des gaines ayant séjourné en réacteur ; on observe parfois des surconcentrations en hydrogène en périphérie externe (rims ou blisters d'hydrures) (Hellouin de Menibus et al. 2014; Puls 2012). Par ailleurs, l'orientation des hydrures dépend de l'état métallurgique du matériau et de son histoire thermomécanique (Colas et al. 2013; Min, Kim, and Kim 2013).

Les effets de l'hydrogène sur les propriétés physiques et sur les différents types d'hydrures relevés dans la littérature seront présentés en partie 1.5.4.

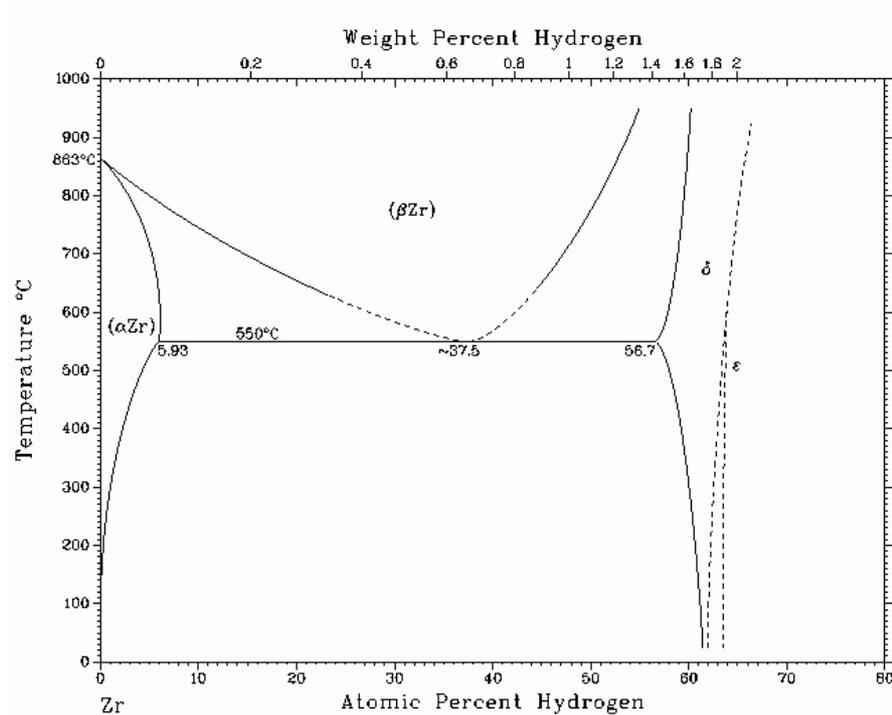


Figure 1.14 : diagramme de phases Zr-H (Zuzek et al. 1990).

## 1.5. Oxydation à haute température de la gaine

### 1.5.1. Différentes couches présentes

Dans les conditions normales de fonctionnement en réacteur, la gaine s'oxyde en face externe, où se forme une certaine épaisseur de zircone ( $ZrO_2$ ) ; le métal sous-jacent est présent sous sa forme  $\alpha$ -Zr. La zircone formée dans ces conditions est majoritairement de structure monoclinique. À plus haute température ( $\sim 1200^\circ C$ ) la zircone devient tétragonale ; cf. la transformation  $\alpha$ - $ZrO_2 \rightarrow \beta$ - $ZrO_2$  du diagramme de phases zirconium-oxygène de la Figure 1.13 (Kisi and Howard 1998). Cette structure stable à haute température peut être stabilisée à plus basse température, par des contraintes internes de compression par exemple, comme l'observent Gosset et Le Saux (Gosset and Le Saux 2015).

Lors d'une oxydation à HT, le zirconium sous forme métallique se transforme en phase  $\beta$  si la température atteinte est suffisamment élevée. Il y a par ailleurs diffusion anionique de l'oxygène à travers la couche d'oxyde de la surface vers l'interface métal/oxyde. Une partie de l'oxygène permet à la couche d'oxyde de croître, l'autre partie diffuse dans le métal. La phase  $\beta$  se transforme alors progressivement en phase  $\alpha$  stabilisée par l'oxygène ; cette phase  $\alpha$ , riche en oxygène, est appelée  $\alpha(O)$  et forme une couche intermédiaire entre la couche métallique de phase  $\beta$  et l'oxyde (Stern 2007).

Après trempe, la gaine comporte donc schématiquement, dans le cas d'une oxydation via une seule face, trois phases qui sont :

- la zircone, fragile à basse température, contenant près de 30%at d'oxygène (%atO),
- la phase  $\alpha$  stabilisée par l'oxygène (de  $\sim 10$  à 30%atO), elle aussi fragile à basse température mais pouvant néanmoins conserver une certaine ductilité à haute température, d'après par exemple l'étude de Chosson (Chosson 2014; Chosson et al. 2016),
- la phase ex- $\beta$  la moins enrichie en oxygène (jusqu'à  $\sim 3-5\%$ atO), qui correspond à la phase  $\beta$  à HT retransformée en phase  $\alpha$  (mais avec une microstructure très différente de celle du matériau en phase  $\alpha$  à l'état de réception) lors du refroidissement et qui peut conserver une certaine ductilité même à basse température.

Dans l'épaisseur de la gaine il y a donc un gradient de concentration en oxygène (Figure 1.15) entraînant un gradient de microstructure.

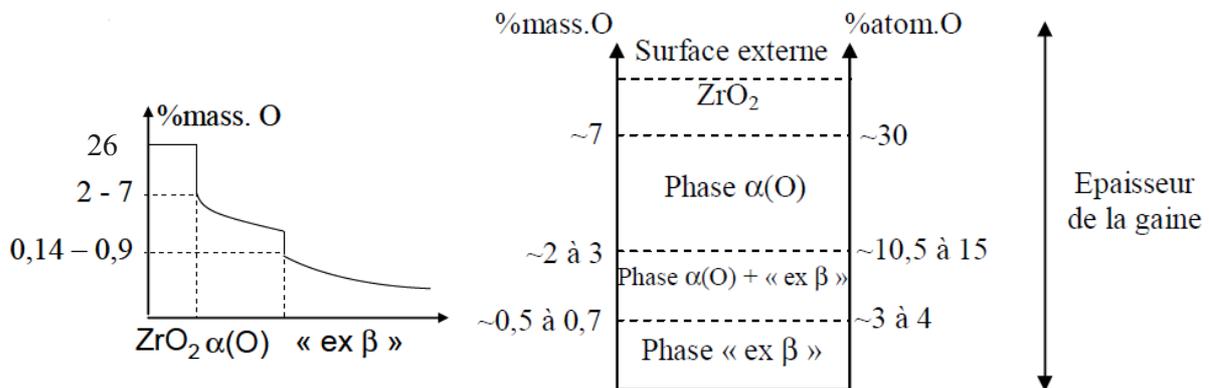


Figure 1.15 : profil de concentration en oxygène typique dans la gaine après oxydation simple-face à HT (Stern 2007).

### 1.5.2. Microstructure après refroidissement depuis le domaine de phase $\beta$

La microstructure résultant de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  au refroidissement est fonction de la composition chimique ainsi que de la vitesse de refroidissement ( $\dot{\theta}_r$ ). Pour une vitesse élevée, supérieure à la vitesse critique de trempe martensitique ( $\dot{\theta}_c$ ), la transformation se fait sans diffusion et est de type martensitique. La microstructure générée se présente sous la forme de fines aiguilles ou plaquettes de phase  $\alpha'$ , de réseau cristallin  $\alpha$  mais légèrement distordu (Figure 1.16). Des études suggèrent la présence de mâcles à l'issue de cette transformation de type martensitique (Woo and Tangri 1979; Stern 2007).

Pour des vitesses inférieures à  $\dot{\theta}_c$ , le mécanisme de transformation est de type bainitique ou « Widmanstätten » pour lequel la diffusion est possible, formant ainsi une microstructure sous forme de lamelles plus ou moins enchevêtrées. On distingue alors deux types de microstructures susceptibles d'apparaître :

- Pour des vitesses faibles (environ 15°C/s (Crépin, Bretheau, and Caldemaison 1995), telles que  $\dot{\theta}_r \ll \dot{\theta}_c$ ), la microstructure est constituée de lattes parallèles présentant la même orientation cristallographique. Seul un type de variant est activé par joint de grains ex- $\beta$  ; la Figure 1.17 illustre ce mécanisme de germination.
- Pour des vitesses relativement élevées mais toujours inférieures à  $\dot{\theta}_c$ , chaque grain  $\beta$  peut être transformé en un plus grand nombre de variants  $\alpha$  (au plus 12 variants  $\alpha$  possibles  $6.(110) \times 2.<111>$ ), la microstructure résultante est alors sous forme de lamelles enchevêtrées dite « panier tressé ».

Pendant le refroidissement à ces faibles vitesses, la précipitation des éléments d'addition bêta-gènes s'effectue aux inter-lattes qui sont les dernières fractions de phase  $\beta$  transformée en  $\alpha$  (Ben Ammar 2012; Chauvy, Barberis, and Montheillet 2006; Crépin, Bretheau, and Caldemaison 1995; Tran 2015).

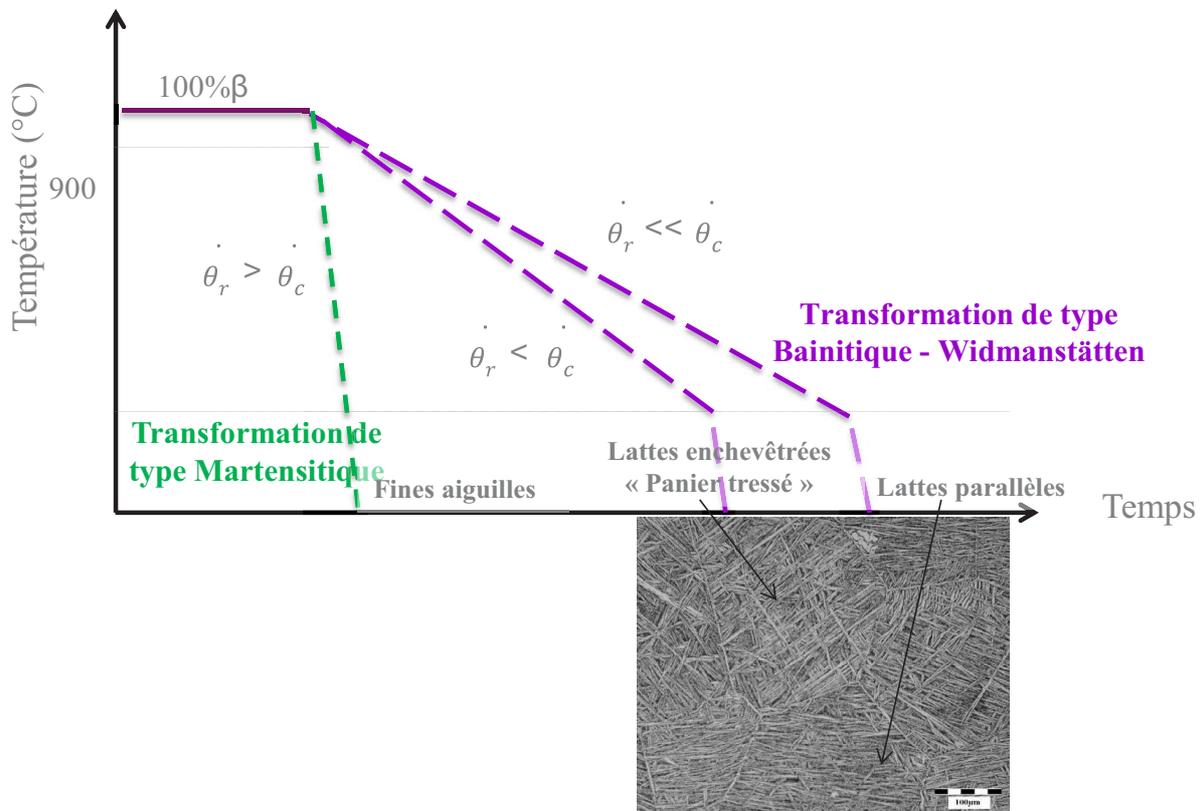


Figure 1.16 : microstructure du Zircaloy-4 en fonction du refroidissement appliqué (Chauvy 2004).

Au cours du refroidissement et de la transformation de phases  $\beta \rightarrow \alpha$ , il apparaît des fluctuations microchimiques du fait de la co-ségrégation de l'oxygène d'une part, et des éléments d'alliage d'autre part. Ce « partitioning » conduit par exemple à la présence de phases enrichies et appauvries en oxygène dont les proportions respectives sont dépendantes des teneurs moyennes en oxygène ainsi que du scénario de refroidissement (Stern 2007). Comme les autres éléments bêta-gènes (Fe, Cr, Nb,...), l'hydrogène, lorsqu'il est présent dans la gaine, a tendance à enrichir les dernières zones de phase  $\beta$  encore non transformée en phase  $\alpha$  au refroidissement et donc à accentuer ce « partitioning » (Brachet et al. 2002).

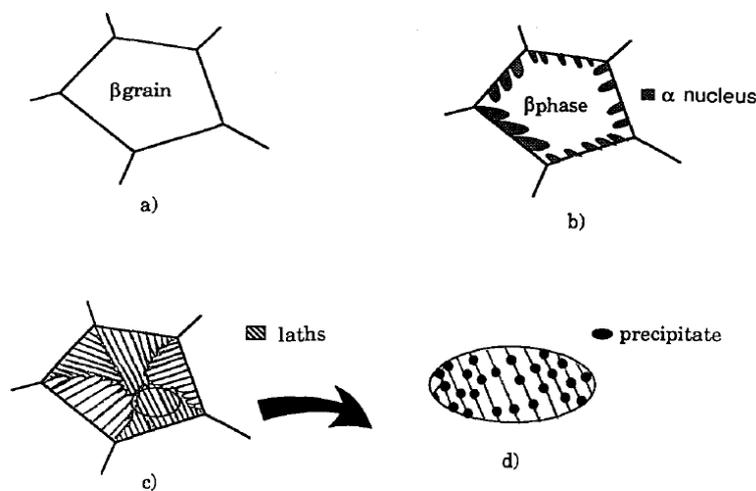


Fig. 1. A simplified diagram of the  $\beta \rightarrow \alpha$  microstructure transformation. (a) Microstructure before transformation ( $\beta$  phase). (b)  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation. (c) Microstructure after transformation ( $\alpha$  phase). (d) Localization of the precipitates on the lath boundaries.

Figure 1.17 : schéma illustrant le mécanisme de transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  pour une germination aux joints de grains  $\beta$  (Crépin, Bretheau, and Caldemaïson 1995).

Ce « partitioning », conduisant à une microstructure hétérogène, a un effet sur la température de transition ductile-fragile des points de vue microscopique et macroscopique. En effet pour une rupture macroscopique ductile, Crépin et al. ont observé sur les faciès de rupture la coexistence de deux modes de rupture différents à l'échelle microscopique (Crépin, Bretheau, and Caldemaïson 1995). Ce mécanisme est appelé « fluting » par Aitchison et Cox. (Aitchison and Cox 1972) et Spurrier et Scully (Spurrier and Scully 1972) dans le cas de corrosion sous contrainte. Ce « fluting » se manifeste par la présence de zones de déchirement ductile localisées, aux interfaces de zones très riches en oxygène par exemple, au voisinage de zones de clivage (Roberts et al. 1979; Leech and Garlick 1984).

Ce mode de rupture mixte ductile-fragile à l'échelle microscopique a également été observé pour des matériaux dont le « partitioning » est dû à des teneurs en hydrogène élevées (Pshenichnikov, Stuckert, and Walter 2014). Les zones fragiles sont enrichies en hydrogène. Les

ligaments ductiles que l'on peut observer sur la Figure 1.18 sont localisés aux interfaces de ces domaines, et sont donc appauvris en hydrogène. Ainsi, ce phénomène assimilable à du « fluting » bien que les mécanismes sous-jacents ne soient pas les mêmes correspond à un endommagement ductile dû à la germination des cavités aux joints de lamelles où précipitent les éléments bêta-gènes d'après les observations de Crépin et al. (Crépin, Bretheau, and Caldemaïson 1995), aux interfaces des zones fortement enrichies en oxygène d'après les travaux de Stern (Stern 2007), ou encore aux interfaces des zones à fortes teneurs en hydrogène d'après l'étude de Pshenichnikov et al (Pshenichnikov, Stuckert, and Walter 2014).

L'effet de la température, ainsi que celui du scénario de refroidissement lors d'un APRP, a donc un impact significatif sur deux aspects fortement liés : l'état métallurgique et les propriétés mécaniques des gaines (Vandenberghé et al. 2010; Brachet et al. 2013).

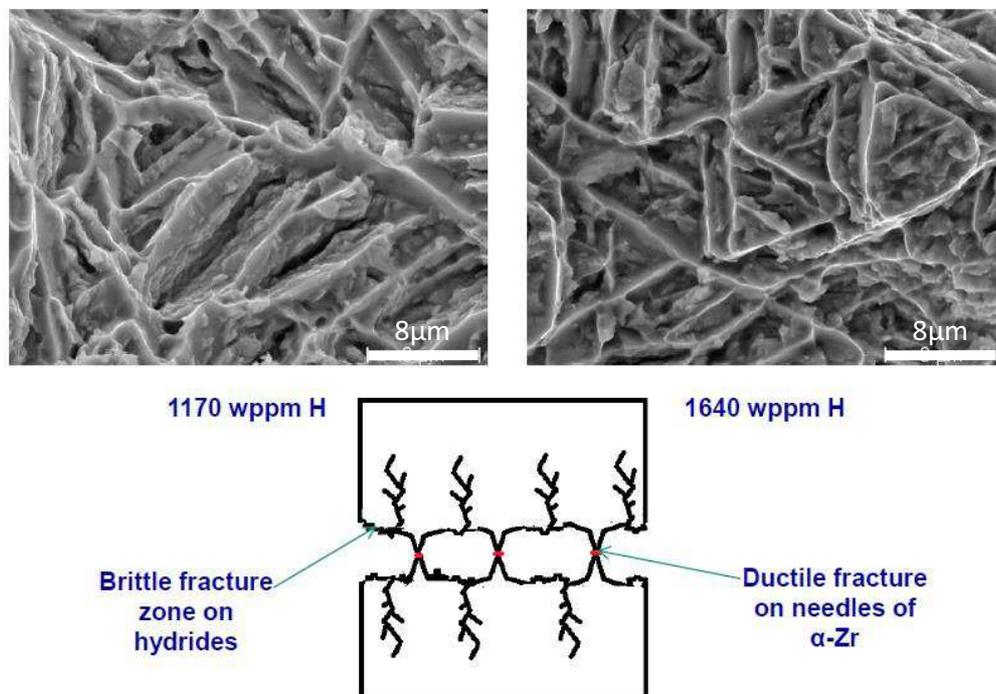


Figure 1.18 : faciès de rupture et mécanisme de déformation et de rupture à température ambiante d'un alliage de zirconium à forte concentration en hydrogène après refroidissement depuis 900°C (Pshenichnikov, Stuckert, and Walter 2014).

### 1.5.3. Influence de l'oxygène

L'oxygène a un effet durcissant et potentiellement fragilisant sur les alliages de zirconium (Chung and Kassner 1980; Stern 2007; Chosson 2014). Il a par exemple été mis en évidence une transition ductile/fragile à température ambiante, pour le Zircaloy-4 et le M5® ex- $\beta$  chargés de manière homogène en oxygène (*i.e.*, « matériaux modèles »), pour une teneur globale de près de 0,5%mass. en oxygène (Stern 2007). La Figure 1.19 montre les courbes contrainte-déformation obtenues par Stern en traction à température ambiante pour du Zircaloy-4 chargé de manière homogène (à l'échelle macroscopique) à différentes teneurs en oxygène. Ces courbes mettent en évidence une rupture fragile ou quasi-fragile à température ambiante pour les valeurs de concentrations en oxygène supérieures à 0,5%mass. et un comportement macroscopique ductile avec déformation plastique significative pour les teneurs en oxygène étudiées plus faibles. La résistance mécanique (définie ici par la contrainte maximale en traction) diminue lorsque la teneur en oxygène augmente quand le comportement est fragile ou peu ductile. Inversement, elle a tendance à augmenter avec la teneur en oxygène lorsque la ductilité est importante (Stern 2007). La Figure 1.20, représente des mesures de modules de Young (E) effectuées par différentes techniques par Stern (Stern 2007), confrontées à des données de la littérature, notamment celles de Bunnell et al. (Bunnell, Bates, and Mellinger 1983). Le module de Young de la phase ex- $\beta$  du Zircaloy-4 à 20°C est d'environ 100 GPa (valeurs comprises entre 80 et 120 GPa) et est indépendant de la teneur en oxygène jusqu'à ~1%mass. O. Cependant pour des teneurs en oxygène plus élevées, qui ne seront pas développées dans cette étude, le module de Young augmente fortement (environ 50% plus élevé à 5%mass. O) (Bunnell, Bates, and Mellinger 1983).

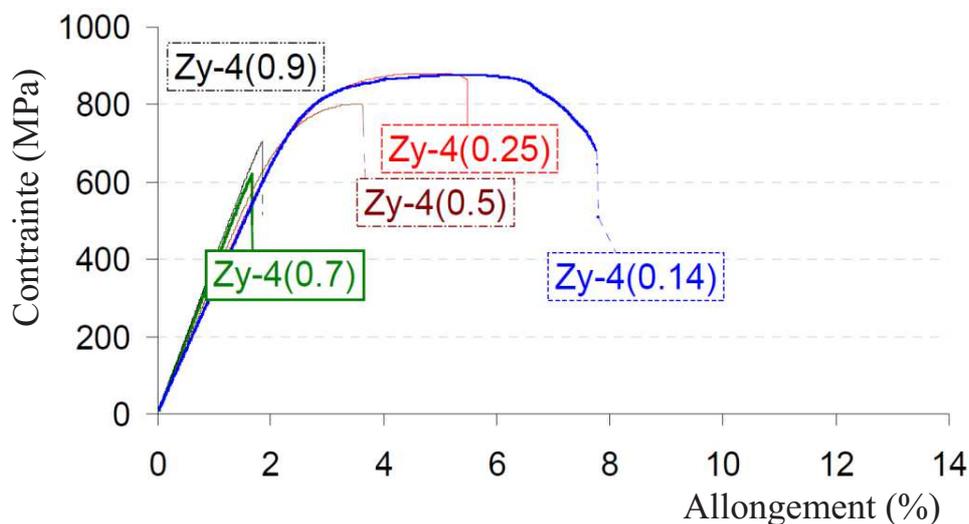


Figure 1.19 : courbes de traction à température ambiante après incursion dans le domaine de phase  $\beta$  d'échantillons en Zircaloy-4 contenant en moyenne 0,14%, 0,25%, 0,5%, 0,7% et 0,9%mass. d'oxygène (Stern 2007).

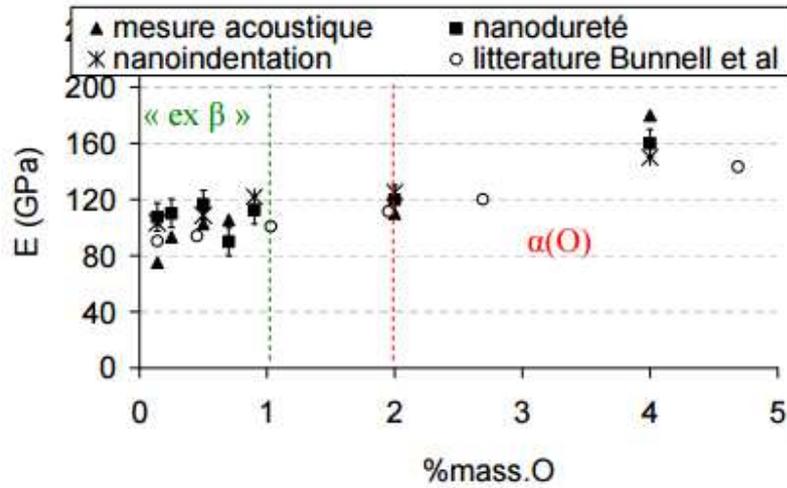


Figure 1.20 : mesures de modules de Young (E) à 20°C du Zircaloy-4 ex-β et α(O) chargé à différentes teneurs en oxygène (Bunnell, Bates, and Mellinger 1983; Stern 2007).

#### 1.5.4. Influence de l'hydrogène

Comme cela a été présenté, l'hydrogène a un caractère bêta-gène, c'est-à-dire qu'il abaisse les températures de transformations de phases α/β (Brachet et al. 2002; Nagase and Fuketa 2005), ce qui est illustré sur la Figure 1.21.

Les variations de concentrations en hydrogène peuvent donc conduire en fonction de l'histoire thermomécanique du matériau, à des microstructures hétérogènes (avec notamment des précipités de différentes natures, morphologies, etc.), ce qui peut conduire à une hétérogénéité de propriétés mécaniques.

D'après la littérature actuelle, quatre phases d'hydrures précipités sont susceptibles d'être présentes.

L'hydrure **delta** δ, de stœchiométrie allant de **ZrH<sub>1,5</sub>** à **ZrH<sub>1,66</sub>** est la phase d'équilibre à température ambiante ainsi qu'aux températures de fonctionnement en réacteur. De structure **cubique à faces centrées**, son paramètre de maille vaut  $a = 0,478$  nm à température ambiante (Ferguson 1976). Il se présente sous forme de plaquettes plus ou moins larges selon l'histoire thermique du matériau. Pour des températures plus élevées, sa composition peut varier de ZrH<sub>1,3</sub> à ZrH<sub>1,7</sub> d'après le diagramme d'équilibre Zr-H (cf. Figure 1.14).

L'hydrure **epsilon** ε, de stœchiométrie **ZrH<sub>1,7</sub>** à **ZrH<sub>2</sub>** de **structure tétragonale centrée** ( $a = 0,489$  nm,  $c = 0,458$  nm à température ambiante (Zhao 2008)), se rencontre généralement pour des températures ne dépassant pas 700°C (Moore and Young 1968), ou encore dans des rims

d'hydrures avec des teneurs en hydrogène supérieures à 3 000ppm-mass. (Daum, Chu, and Motta 2009).

L'hydrure **gamma**  $\gamma$  métastable, de structure **tétraгонаle à faces centrées**, précipite sous forme d'aiguilles, de composition **ZrH**, orientées selon 3 directions équivalentes  $\langle 110 \rangle$  de la matrice  $\alpha$ -Zr (Nath, Lorimer, and Ridley 1975). Les paramètres de maille à température ambiante valent  $a = 0,4586$  nm et  $c = 0,4948$  nm (Sidhu et al. 1963). Nath et al. appuient l'idée que cette phase est un précurseur de la phase  $\delta$ , mais n'est présente que pour des teneurs en hydrogène allant jusqu'à 500ppm-mass. et est favorisée par des vitesses de refroidissement élevées, depuis 550°C (Nath, Lorimer, and Ridley 1975). D'autres auteurs au contraire n'observent cet hydrure que pour des fortes teneurs en hydrogène, comme par exemple Daum et al. (Daum, Chu, and Motta 2009) dans du Zircaloy-4 dont les teneurs en hydrogène sont comprises entre 1 250 et 3 000ppm-mass. (refroidissement à  $\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$  depuis 400°C en présence également d'hydrure  $\delta$  majoritaire) quelle que soit la répartition de l'hydrogène (dans un rim ou uniformément réparti), ou encore Pshenichnikov et al. pour des teneurs en hydrogène comprises entre 1 330 et 4 760ppm-mass. et un refroidissement depuis 630°C-930°C à près de 300°C/min (trempe à l'air) (Pshenichnikov, Stuckert, and Walter 2015).

Mishra et al. suggèrent, quant à eux, que la phase  $\gamma$  est une phase d'équilibre à basse température pour des teneurs en hydrogène inférieures à 10 000ppm-mass., et qu'elle serait issue de la réaction péritectoïde  $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$  à une température inférieure à 255°C (Mishra, Sivaramakrishnan, and Asundi 1972). Pour des teneurs en hydrogène plus élevées, il existerait un domaine biphasé  $\delta + \gamma$  (Mishra, Sivaramakrishnan, and Asundi 1972). Plus tard, Root et al. ont évalué cette transition  $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$  à une température de près de 180°C pour du Zr-2,5Nb contenant moins de 200ppm-mass. de deutérium (Root and Fong 1996; Root et al. 2003).

Enfin, l'hydrure **zêta**  $\zeta$  observé dans les travaux de Zhao et al., quel que soit le mode de refroidissement (trempe à l'air, à l'eau et refroidissement lent), et de stœchiométrie **Zr<sub>2</sub>H**, serait une phase métastable de structure **hexagonale compacte**, ayant pour paramètres de maille  $a = 0,330$  nm et  $c = 1,029$  nm à température ambiante (Zhao 2008).

Plus de détails et d'informations sur les caractéristiques et les conditions de précipitation des hydrures sont par exemple disponibles dans la revue bibliographique de Z. Zhao (Zhao 2008).

La prise d'hydrogène dans les alliages de zirconium a un effet « intrinsèquement » fragilisant sur le comportement après passage à HT puis trempe du matériau. Par exemple, comme l'illustre la Figure 1.22, l'hydrogène diminue l'énergie à rupture « post-trempe », à température ambiante, du Zircaloy-4 et du M5<sup>®</sup>, pour des teneurs en hydrogène allant jusqu'à 600ppm-mass. (Brachet et al. 2008; Cabrera 2012), et une transition macroscopique ductile/fragile à température ambiante en fonction de la teneur en hydrogène est mise en évidence.

Les études se sont jusqu'à présent pour la plupart focalisées sur des teneurs en hydrogène allant jusqu'à 600ppm-mass. (car ce sont les teneurs en hydrogène maximales attendues en « fin de vie » de la gaine en réacteur) mais les données pour les teneurs en hydrogène plus élevées sont peu nombreuses. Cependant des études réalisées récemment par l'Institut de Technologie de Karlsruhe (KIT) ont abouti à cette même conclusion de transition macroscopique ductile/fragile à température ambiante en fonction de la teneur en hydrogène (Brachet et al. 2008; Cabrera 2012), mais dans le cas de teneurs en hydrogène allant jusqu'à 5 000ppm-mass. (Pshenichnikov, Stuckert, and Walter 2015; Stuckert 2010). Une diminution du seuil de tenue à la trempe avec chargement axial (temps d'oxydation, ECR...) après oxydation à HT a également été mise en évidence lorsque la teneur en hydrogène augmente (Nagase and Fuketa 2005; Nagase and Fuketa 2004).

L'hydrogène a également pour effet d'augmenter de manière significative la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase  $\beta$  (cf. Figure 1.23) (Toffolon-Masclat et al. 2011), ce qui induit une fragilisation supplémentaire, l'oxygène ayant également un effet fragilisant (Stern 2007).

D'autre part, certains auteurs, notamment M. Große (2012), affirment qu'à l'issue d'un transitoire de type APRP l'hydrogène en grande proportion ( $[H] \sim 1\,500\text{ppm-mass.}$ ) resterait partiellement en solution solide du fait de la vitesse de trempe rapide (Große et al. 2012; Pshenichnikov, Stuckert, and Walter 2015).

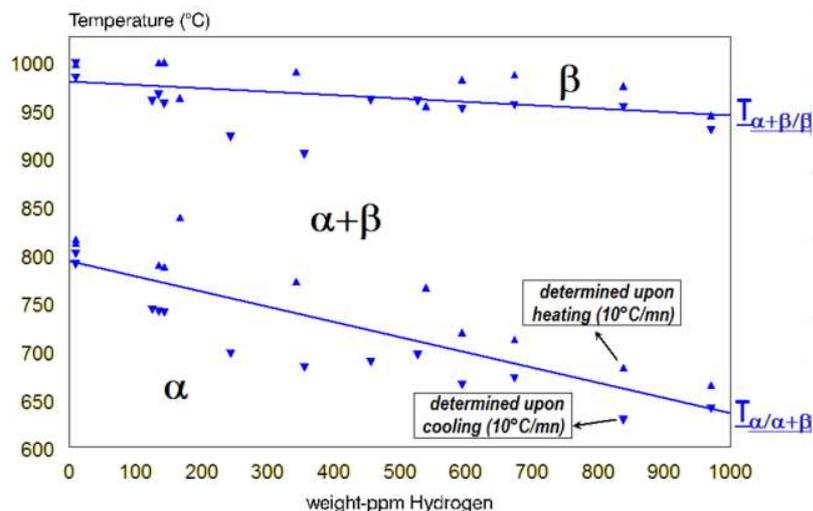


Figure 1.21 : températures de transformations de phases du Zircaloy-4 en fonction de la teneur en hydrogène (Brachet et al. 2002).

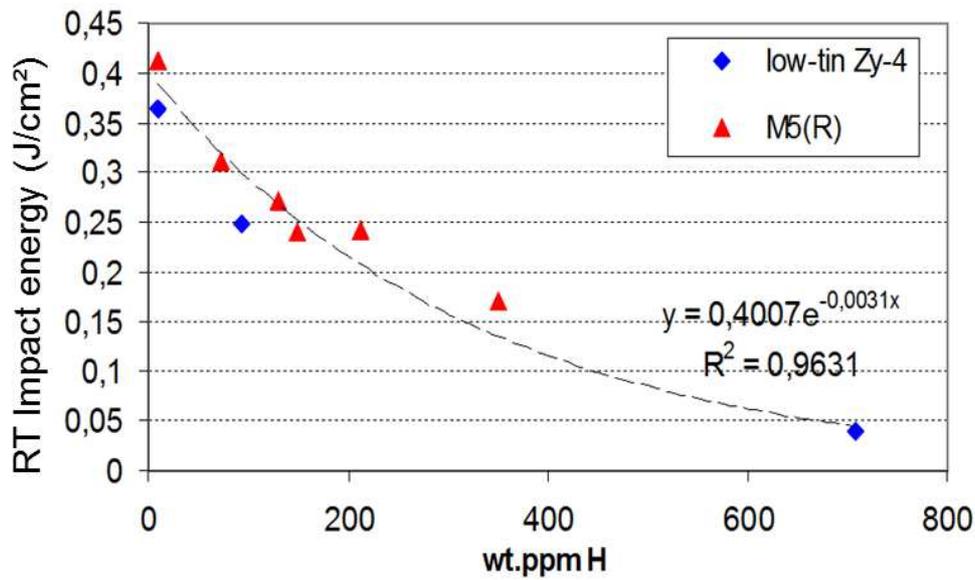


Figure 1.22 : énergie à rupture mesurée lors d'essais d'impact (à température ambiante) du Zircaloy-4 et du M5® trempés depuis le domaine β, en fonction de la teneur en hydrogène (Brachet et al. 2008).

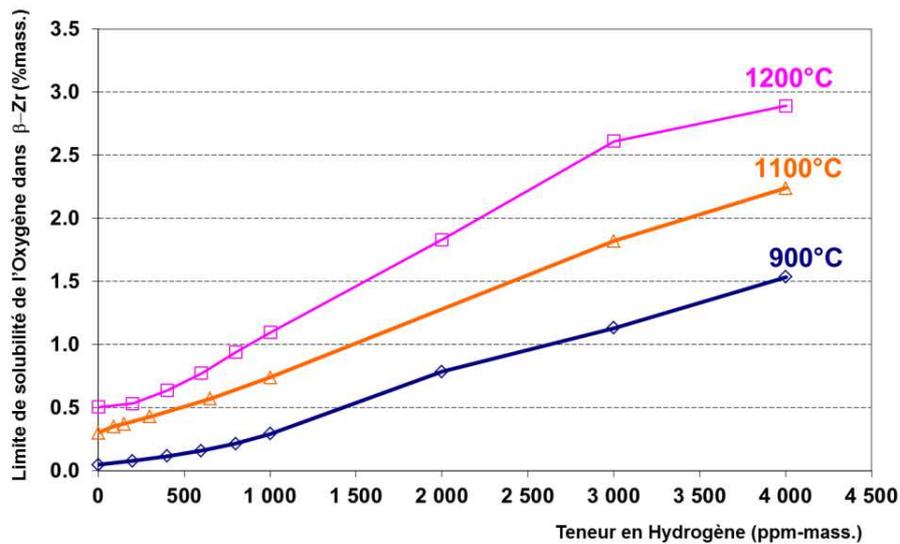


Figure 1.23 : limite de solubilité de l'oxygène calculée dans la phase β en fonction de la teneur en hydrogène du Zircaloy-4 à différentes températures (Toffolon-Masclat et al. 2011).

### 1.5.5. Influence de la température

À basse température (inférieure à environ 200°C), seule la phase ex-β peut conserver une certaine ductilité au sein de la gaine après une oxydation à HT. En effet, la zircone et la phase α(O) sont fragiles dans cette gamme de température.

Il est connu que les propriétés des alliages de zirconium dépendent de la température. D'une manière générale, le module d'élasticité et la contrainte d'écoulement diminuent lorsque la température augmente. Les études reportées dans la littérature ouverte traitant l'effet de la température sur les propriétés mécaniques des alliages de zirconium concernent à notre connaissance :

- le comportement en traction de gaines en Zircaloy-4 ou en M5<sup>®</sup> sans incursion préalable dans le domaine de phase 100% $\beta$  pour des températures allant de l'ambiante jusqu'à 1 100°C (Le Saux 2008; Le Saux et al. 2008; Siefken et al. 2001) ;
- le comportement en traction de plaquettes de Zircaloy-4 et de M5<sup>®</sup> testées à des températures allant de -100°C à 260°C avec des teneurs en oxygène variables après refroidissement depuis le domaine de phase 100% $\beta$  (Stern 2007; Stern et al. 2008)
- le comportement en fluage à HT d'alliages de zirconium traités  $\beta$  ou non (Chosson 2014; Kaddour 2004),ou encore ;
- les propriétés mécaniques du zirconium ou du Zircaloy-4 jusqu'à des températures supérieures à 1 000°C, pour différentes teneurs en oxygène (Bunnell, Bates, and Mellinger 1983; Padel and Groff 1976; Sawatzky 1979).

La résistance maximale à la rupture ( $R_m$ ) ainsi que la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) du Zircaloy-4 après incursion dans le domaine de phase 100% $\beta$  sont décroissantes avec la température entre -100°C et 260°C, d'après la Figure 1.24 (Stern 2007). Ces valeurs sont environ deux fois plus élevées à température ambiante qu'à 260°C.

En ce qui concerne l'allongement total à rupture ( $A_t$ ) du Zircaloy-4 après incursion dans le domaine de phase 100% $\beta$ , qui est représenté sur la Figure 1.25 en fonction de la température, Stern et al. (Stern et al. 2008) mettent en évidence une transition ductile/fragile macroscopique fonction de la teneur en oxygène et de la température.

Le comportement mécanique de la gaine n'est donc pas seulement fonction de la teneur en hydrogène et/ou en oxygène mais est également fortement lié à la température. Cependant, bien que son effet soit du premier ordre, la température n'est pas le seul paramètre à prendre en compte dans notre cas. En effet, l'histoire thermique subie par la gaine est un facteur supplémentaire.

Dans le cadre de cette thèse, on souhaite donc approfondir l'étude de la transition ductile/fragile en fonction de la teneur en hydrogène (pour des teneurs supérieures à 1 000ppm-mass.) et de la température, pour les deux matériaux étudiés, après incursion dans le domaine 100% $\beta$ . Seuls les résultats mécaniques sur le Zircaloy-4 seront présentés dans ce mémoire.

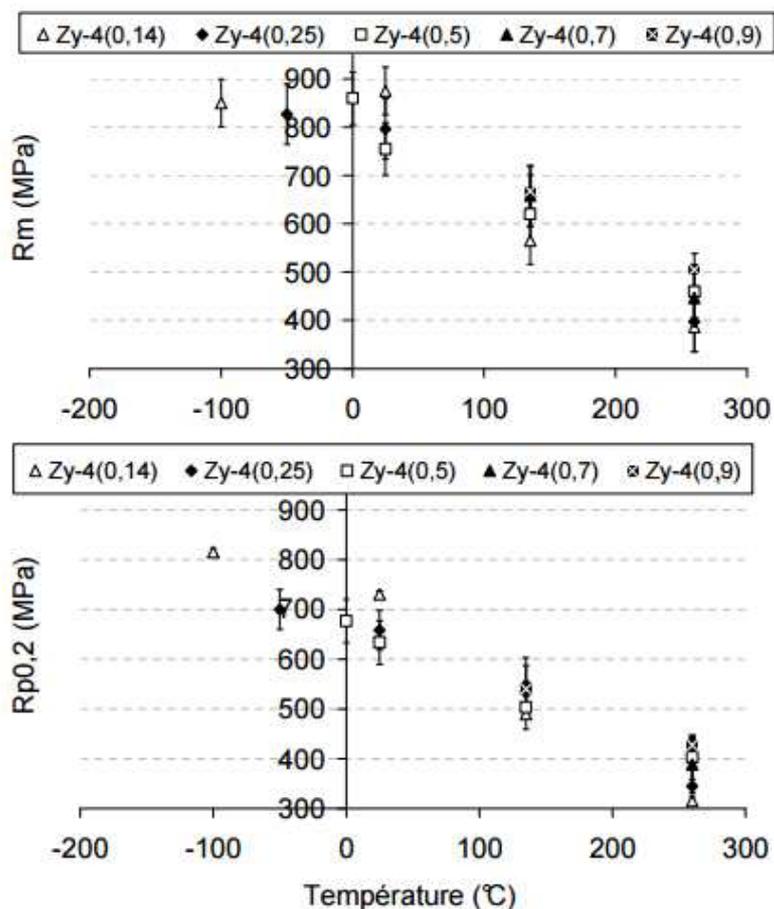


Figure 1.24 : évolution de (a) la résistance maximale à la rupture ( $R_m$ ) et de (b) la limite d'élasticité ( $R_{p0,2}$ ) du Zircaloy-4 ex- $\beta$  en fonction de la température pour différents teneurs en oxygène (Stern 2007).

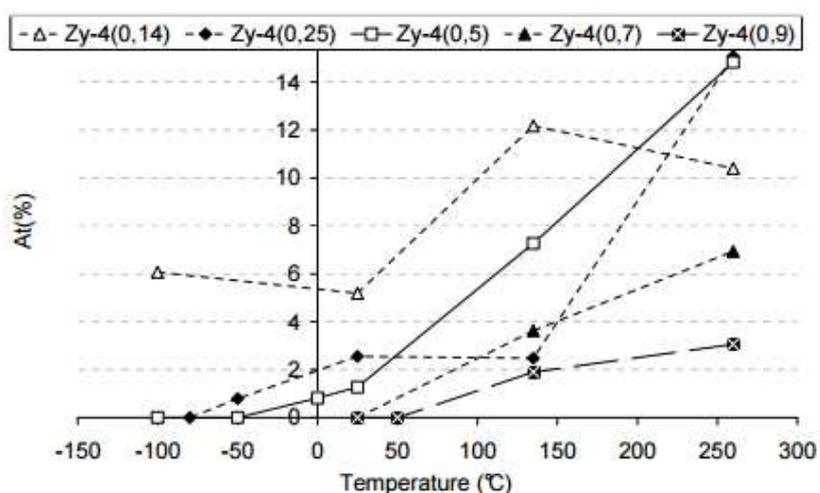


Figure 1.25 : évolution de l'allongement total à rupture ( $A_t$ ) du Zircaloy-4 ex- $\beta$  en fonction de la température pour différents teneurs en oxygène (Stern 2007).

### 1.5.6. Influence du scénario de refroidissement

Le scénario de refroidissement en fin d'APRP peut varier de manière significative selon le transitoire subi et il est susceptible d'avoir un effet sur la microstructure et le comportement mécanique de la gaine. Le scénario de refroidissement est ici défini par la vitesse de refroidissement avant trempe (typiquement comprise entre 1 et 10°C/s) et la température depuis laquelle s'effectue la trempe (pouvant descendre jusqu'à environ 400°C). Il a été constaté dès les années 1970 un effet modéré du scénario de refroidissement sur la ductilité résiduelle post-trempe de gaines en Zircaloy-4 oxydées à haute température (Billone et al. 2008; Chung and Kassner 1980; Garde, Mitchell, and Comstock 2011; Komatsu et al. 1976; Udagawa, Nagase, and Fuketa 2006). Un phénomène plus marqué a été observé au CEA pour du Zircaloy-4 préhydruré à environ 600ppm-mass. et oxydé 50s à 1 200°C ; c'est ce qu'illustre la Figure 1.26 sur laquelle on observe que la ductilité résiduelle est dépendante de la vitesse de refroidissement et de la température avant trempe (Brachet et al. 2008; Vandenberghe et al. 2010; Brachet et al. 2013). D'autres données disponibles dans la littérature semblent montrer que le scénario de refroidissement peut également avoir un effet sur la tenue à la trempe (Chung and Kassner 1980; Grandjean and Hache 2008).

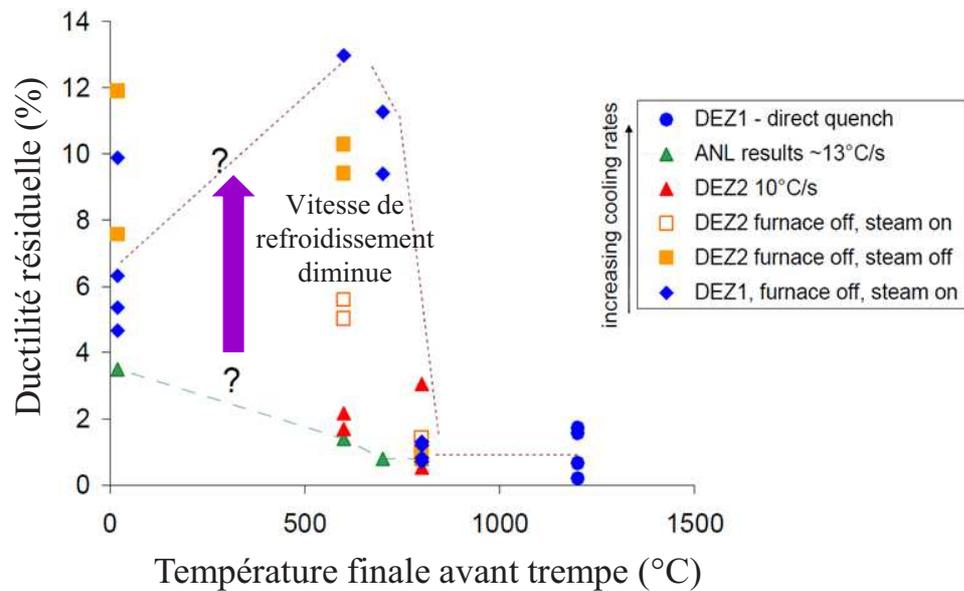


Figure 1.26 : ductilité résiduelle (rapport entre le déplacement à rupture et le diamètre initial de l'échantillon tubulaire mesuré lors d'essais de compression diamétrale) à 135°C pour différentes vitesses de refroidissement et températures de trempe d'échantillons en Zircaloy-4 préhydrurés à environ 600ppm-mass., oxydés sous vapeur d'eau durant 50s à 1 200°C (Vandenberghe et al. 2010).

La tenue mécanique de la gaine lors de la trempe ou à l'issue d'un transitoire APRP est dépendante des teneurs en oxygène et en hydrogène ainsi que de leur répartition au sein du matériau, selon les épaisseurs de chacune des couches formées. La zircone et la phase  $\alpha(O)$  étant fragiles (du moins à basse température), la ductilité résiduelle de la gaine oxydée à HT dépend

essentiellement de l'épaisseur résiduelle de la couche de phase  $\text{ex-}\beta$  et de sa ductilité/ténacité résiduelle (Cabrera 2012; Chung and Kassner 1980; Sawatzky 1979; Stern 2007; He 2012), qui dépendent notamment des teneurs en oxygène et en hydrogène et du scénario de refroidissement.

Selon la vitesse de refroidissement, les taux d'oxydation, la diffusion et la répartition des éléments chimiques ou encore le type de phases précipitées et leurs fractions respectives, le comportement mécanique global de la gaine sera modifié. De même, la température depuis laquelle s'effectue la trempe a un effet sur la microstructure « figée » résultante, dont dépend la tenue mécanique. Le scénario de refroidissement a donc un effet sur la redistribution des éléments chimiques, et en particulier de l'hydrogène, dans la couche de phase  $(\text{ex-})\beta$  lors de la transformation de phases  $\beta \rightarrow \alpha$  (Grandjean and Hache 2008; Vandenberghe et al. 2010; Brachet et al. 2011; Brachet et al. 2013). La microstructure résultante est d'autant plus fine que la vitesse de refroidissement et la température de trempe sont élevées. Ces conditions dynamiques ont également un impact sur les températures de transformation de phase  $\beta/\alpha$ , qui dépendent de l'alliage et des concentrations moyennes en oxygène et en hydrogène. A. Stern a notamment déterminé les diagrammes de Transformations en Refroidissement Continu (TRC) pour différentes concentrations en oxygène pour du Zircaloy-4 et du M5® (Stern 2007).

Comme cela a été présenté dans la partie 1.5.2 la microstructure des gaines en alliages de zirconium fortement hydrurées ou non est dépendante de l'historique de refroidissement, en particulier après refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ . Par conséquent, les fluctuations microchimiques induisent des fluctuations du mode de rupture local (Stern 2007). On peut donc s'attendre à retrouver le même effet avec l'hydrogène qui est lui bêta-gène (cf. partie 1.4).

Il est donc important d'avoir une bonne connaissance de l'état métallurgique de la gaine et d'évaluer son comportement mécanique selon les conditions d'intérêt de l'étude en termes d'alliage (Zircaloy-4 et M5®), d'état métallurgique (phase  $(\text{ex-})\beta$ , teneur en oxygène et en hydrogène), de température (entre 20 et au moins 700°C) ou encore de vitesse de sollicitation mécanique.

## 1.6. Conclusions

Ce chapitre a décrit les alliages de zirconium utilisés pour les gaines des crayons combustibles des REP, ainsi que les conditions hypothétiques accidentelles de l'étude pour lesquelles ils doivent rester intègres. Il expose également le potentiel phénomène d'hydruration secondaire qui peut survenir et amener localement à des teneurs en hydrogène de plusieurs milliers de ppm-mass.

Les données disponibles dans la littérature sur le caractère bêta-gène et l'effet fragilisant de l'hydrogène à basse température y sont présentées, ainsi que l'effet de l'oxygène qui induit un durcissement et une fragilisation significative. Enfin, les effets de la température et du scénario de refroidissement, menant à des comportements ductiles ou fragiles selon les teneurs en oxygène et en hydrogène considérées, sont discutés.

Il ressort qu'il existe un manque de connaissance pour les teneurs en hydrogène élevées typiques des phénomènes d'hydruration secondaire lors d'un APRP (de l'ordre de 1 000 à 3 000ppm-mass. d'hydrogène). De plus, à notre connaissance, il n'existe pas d'étude menée en température sur le Zircaloy-4 et M5®, préhydrurés ou non, au cours du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ . Or, la teneur en hydrogène, comme la teneur en oxygène et l'évolution de l'état métallurgique associé à l'historique thermomécanique de la gaine, a un impact direct sur l'évolution des propriétés mécaniques et donc potentiellement sur l'intégrité de la gaine, qu'il est important d'évaluer (car celle-ci constitue la première barrière de confinement des produits de fission).

Cette étude vise donc, entre autres, à déterminer le comportement mécanique de la phase ex- $\beta$  en fonction de la température au refroidissement et de la teneur en hydrogène, en faisant le lien avec l'état métallurgique du matériau. Ces données peuvent être utiles pour les codes de calculs visant à prédire la réponse globale de la gaine en conditions hypothétiques d'APRP.

C'est dans cette optique que nous avons développé un dispositif permettant d'obtenir des matériaux dits « modèles » homogènes (à l'échelle macroscopique) chargés en hydrogène à de fortes teneurs (jusqu'à environ 3 000ppm-mass., *i.e.* à des teneurs en hydrogène) représentatives des zones de la gaine correspondant aux pics d'hydruration secondaire (chapitre 2). Il s'agissait ensuite de les étudier du point de vue métallurgique (chapitre 3) et mécanique (chapitre 4) au cours du refroidissement depuis le domaine  $\beta$ , en fonction de la teneur en hydrogène et de la température.



**Chapitre 2 : Obtention et caractérisation préliminaire des  
matériaux « modèles » préhydrurés**

## Chapitre 2 : Obtention et caractérisation préliminaire des matériaux « modèles » préhydrurés

<b>2</b>	<b>OBTENTION ET CARACTÉRISATION PRÉLIMINAIRE DES MATÉRIAUX « MODÈLES » PRÉHYDRURÉS</b>	<b>45</b>
2.1.	Introduction .....	45
2.2.	Procédé et méthodes expérimentales .....	45
2.3.	Étude paramétrique des conditions de chargement .....	51
2.4.	Microstructure à l'issue du chargement en hydrogène.....	59
2.5.	Conclusions.....	64

## 2 Obtention et caractérisation préliminaire des matériaux « modèles » préhydrurés

### 2.1. Introduction

Pour pouvoir étudier les propriétés métallurgiques et mécaniques de la phase (ex-)β fortement enrichie en hydrogène, des matériaux dits « modèles » ont été élaborés, à l'instar de la démarche adoptée par exemple par Stern (Stern 2007; Stern et al. 2008) pour caractériser l'effet de l'oxygène sur les propriétés à basse température des phases (ex-)β et α(O) ou par Chosson (Chosson 2014; Chosson et al. 2016; Turque et al. 2016) pour étudier le comportement en fluage à HT de la phase α(O). Ce chapitre traite du protocole expérimental mis en place pour obtenir des matériaux « modèles » fortement chargés, de manière homogène, en hydrogène, jusqu'à un peu plus de 3 000ppm-mass., représentatifs des zones les plus fortement hydrurées au cours d'un APRP.

Ce chapitre présente dans un premier temps le procédé expérimental utilisé. Les choix des conditions de chargements effectués, ainsi que l'étude paramétrique qui a été réalisée pour les déterminer, seront ensuite exposés. Enfin, la microstructure des échantillons à l'issue du chargement en hydrogène sera discutée.

### 2.2. Procédé et méthodes expérimentales

Afin d'obtenir des matériaux « modèles », un dispositif de chargement en hydrogène a été développé. L'objectif était d'obtenir des matériaux homogènes avec des teneurs en hydrogène comprises entre 1 000 et 4 000ppm-mass. afin de balayer la gamme de concentration en hydrogène que l'on peut retrouver dans les zones les plus hydrurées des gaines ayant subi un transitoire de type APRP avec hydruration secondaire, tout en limitant autant que possible l'oxydation et la diffusion de l'oxygène dans le métal pour pouvoir isoler l'effet de l'hydrogène.

Il existe plusieurs techniques de chargement en hydrogène : le chargement par voie cathodique qui s'effectue dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Veshchunov and Shestak 2012; Barrow et al. 2013; Tupin et al. 2015) et le chargement par voie gazeuse réalisé sous atmosphère hydrogénée, généralement à des températures ne dépassant pas la température de traitement final du matériau (entre environ 470 et 550°C selon l'alliage) pour ne pas modifier sa microstructure ou la température de transition de phases α/β (Daum, Chu, and Motta 2009; Desquines et al. 2016; Brachet et al. 2008; Le Saux et al. 2014).

Pour les besoins de la présente étude, les chargements ont été effectués par voie gazeuse mais à des températures élevées (de 700°C à 900°C), à l'instar des chargements effectués par Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov, Stuckert, and Walter 2015) par exemple. Le fait que ces chargements aient été effectués à HT n'est pas réhibitoire dans le cas présent dans la mesure où c'est le comportement après passage en phase β qui sera étudié et que les échantillons subiront donc un traitement thermique à des températures supérieures à 700-900°C après chargement. Les chargements ont été effectués dans un four sous flux d'argon hydrogéné

(Ar(H)) à 5% volumique (la pression partielle d'hydrogène a été fixée à environ  $5,5 \cdot 10^3$  Pa après l'étude de l'influence du flux de gaz sur les teneurs en hydrogène obtenues) sur des tubes de 60 mm de long. Il s'agit d'un four avec une enceinte tubulaire en alumine de 100 mm de diamètre. La zone dans laquelle la température est homogène fait environ 60 mm de long. De un à quatre tubes ont été chargés simultanément au cours de chaque traitement. Le support des tubes est illustré sur la Figure 2.1.

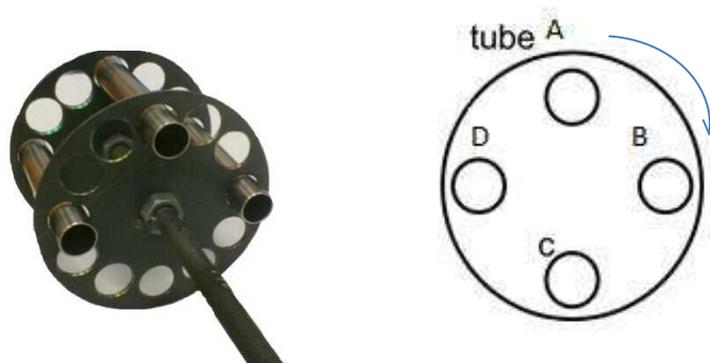


Figure 2.1 : photographie et schéma du dispositif de maintien des tubes pour les chargements en hydrogène.

Le chargement en hydrogène est basé sur le phénomène d'absorption, qui d'un point de vue théorique suit la loi de Sievert dans les alliages de zirconium, c'est-à-dire que la fraction atomique en hydrogène  $C_H$  (H/Zr) au sein du matériau est fonction de la racine carrée de la pression partielle d'équilibre de l'hydrogène en surface du matériau  $P_{H_2}$  (en Pa) :

$$C_H = K_S \cdot P_{H_2}^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec } \ln K_S = \frac{\Delta_S S}{R} - \frac{\Delta_S H}{RT} \quad \text{Equation 2.1}$$

où  $K_S$  est la constante de Sievert qui est fonction de l'entropie  $\Delta_S S$  (en  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) et de l'enthalpie  $\Delta_S H$  (en  $J \cdot mol^{-1}$ ) de solution, de la constante des gaz parfaits  $R$  ( $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) et de la température  $T$  (en Kelvin). La pression partielle d'hydrogène a été fixée à  $5,5 \cdot 10^3$  Pa pour cette étude.

Plusieurs études ont porté sur la détermination des coefficients de Sievert pour différentes gammes de températures. Les limites « théoriques » d'hydrogène pouvant être absorbé, d'après les lois établies par Yamanaka et al. (1995) et Steinbrück (2004) pour du Zircaloy-4 et du Zr-1%Nb (contenant 0,14%mass. d'oxygène dans le cas de Yamanaka et al. et 0,05%mass. d'oxygène en ce qui concerne l'étude de Steinbrück), à une pression partielle d'hydrogène de  $5,5 \cdot 10^3$  Pa (condition de la présente étude), sont représentées sur la Figure 2.2. La discontinuité observée autour de  $850^\circ C$  est liée au changement de phase du zirconium. Le coefficient de Sievert étant d'autant plus élevé que la température est basse, on s'attend à ce que la prise d'hydrogène soit plus importante pour des températures correspondant aux domaines d'existence de la phase  $\alpha$ . Ces limites de solubilité de l'hydrogène étaient difficilement atteignables avec le dispositif utilisé ici du fait notamment d'une légère oxydation pendant les traitements qui, comme nous le verrons par la suite, limite l'absorption d'hydrogène, en particulier aux températures les plus élevées. Néanmoins, cela permet d'affirmer que le choix de

la température de chargement repose sur un compromis entre la teneur en hydrogène moyenne au sein de la gaine et son homogénéité, notamment axiale. Un gradient de température, même faible, est susceptible d'induire un gradient de concentration en hydrogène significatif, d'autant plus important que la température est basse ; par exemple, pour un écart de température de 10°C, la variation théorique de la teneur en hydrogène pouvant être absorbée est d'environ 1 000ppm-mass. pour une température moyenne de 700°C et 200ppm-mass. à 800°C. Il existe un certain nombre d'études qui portent plus spécifiquement sur les cinétiques et les mécanismes d'absorption et de désorption de l'hydrogène (Hu, Terrani, and Wirth 2014; Veshchunov and Shestak 2012) mais ces aspects ne seront pas abordés dans ce manuscrit. Des essais ont donc été effectués à différentes températures entre 700 et 900°C.

L'objectif était de charger en hydrogène les échantillons qui seront ensuite portés à HT dans le domaine  $\beta$  avant d'être caractérisés du point de vue chimique, microstructural et mécanique. L'état de l'hydrogène au cours du chargement (au maximum, environ 6%at d'hydrogène soit environ 700ppm-mass. peuvent être dissous dans la phase  $\alpha$  d'après le diagramme de phases Zr-H, la solubilité maximale de l'hydrogène dans la phase  $\beta$  étant, elle, de plus de 37%at,  $\sim 7\ 000$ ppm-mass.), ou bien la transformation progressive de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  qui peut se produire, du fait du caractère  $\beta$ -gène de l'hydrogène, sont à considérer pour pouvoir interpréter les microstructures brutes de chargement, bien que des incursions à plus haute température aient été effectuées par la suite et ont conduit à « effacer » l'état métallurgique produit juste après le chargement en hydrogène.

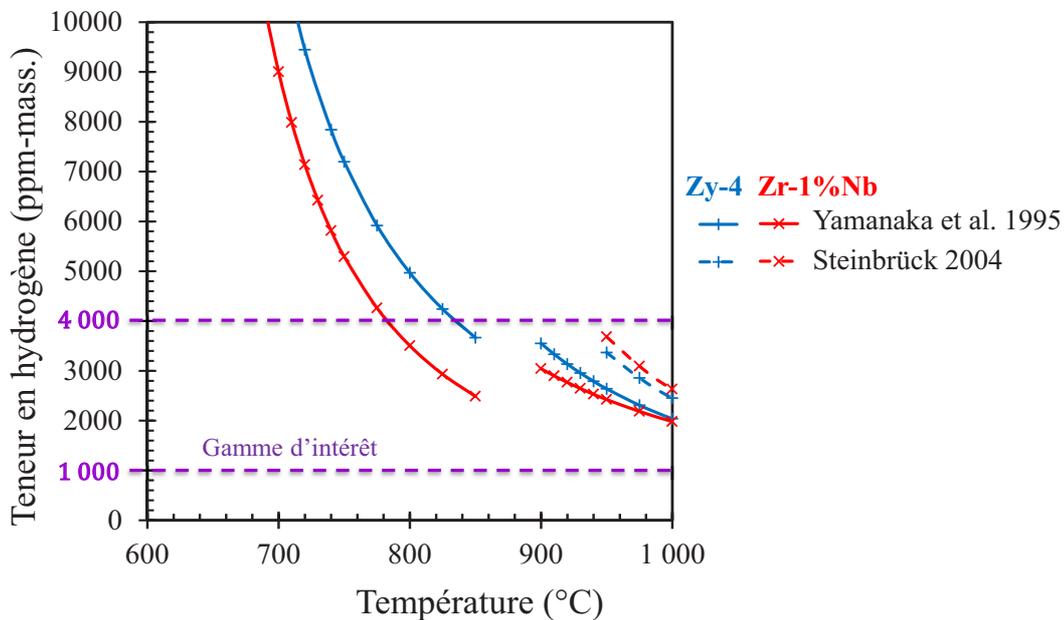


Figure 2.2 : limites théoriques d'hydrogène absorbé en fonction de la température pour du Zircaloy-4 et du Zr-1%Nb-0,14%mass.O (Yamanaka et al.) et Zr-1%Nb-0,05%mass.O (Steinbrück) à  $P_{H_2} = 5,5 \cdot 10^3$  Pa (Yamanaka, Higuchi, and Miyake 1995; Steinbrück 2004).

Le traitement thermique appliqué était le suivant : dans un premier temps, les échantillons ont été portés à 400°C sous vide poussé (de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa) à une vitesse de chauffage ( $\dot{\theta}_{ch}$ ) de 10°C/min. Un maintien de 5min à 400°C a été appliqué afin d'injecter l'argon hydrogéné à 5%

en volume dans l'enceinte. Le flux de gaz dans l'enceinte du four a été réglé, manuellement et de manière approximative, par surpression de l'enceinte à l'aide d'un système à bulle disposé à une extrémité du four. Pour déterminer l'éventuel effet de ce flux sur les teneurs en hydrogène obtenues, une étude a été réalisée en introduisant différents niveaux de flux qualifiés de faible, intermédiaire et fort ; cette étude n'a pas révélé d'effet significatif. La pression d'Ar(H) a été fixée à environ  $1,1 \cdot 10^5$  Pa (la pression était approximative pour les premiers essais, elle n'a été fixée qu'après l'étude de l'influence du flux de gaz sur les teneurs en hydrogène obtenues) ; la pression partielle en hydrogène était donc autour de  $5,5 \cdot 10^3$  Pa à une pression totale d'environ  $1,1 \cdot 10^5$  Pa. La température a ensuite été portée, avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , jusqu'à la température de chargement visée, entre  $700$  et  $900^\circ\text{C}$ . Les échantillons ont ensuite été maintenus à cette température avant d'être refroidis, le tout dans l'atmosphère d'argon hydrogéné. La vitesse de refroidissement ( $\dot{\theta}_r$ ) était de l'ordre de quelques  $^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en début de refroidissement, environ  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  vers  $500^\circ\text{C}$ ). Les paramètres ajustables étaient la durée et la température de palier (entre  $700^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ ), ainsi que le nombre de tubes par série de chargement. La Figure 2.3 représente de manière schématique le cycle de température appliqué. La durée totale d'un tel traitement thermique était d'environ une journée.

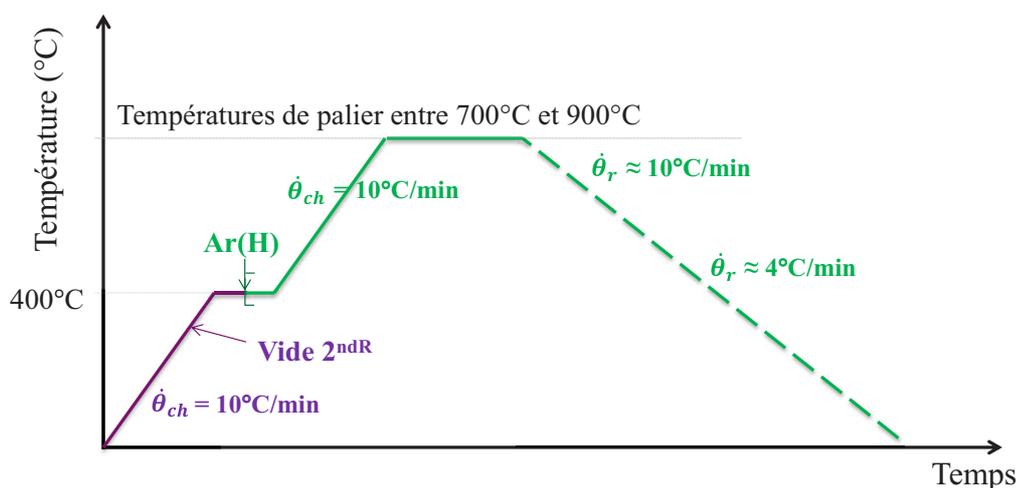


Figure 2.3 : profil schématique de température appliqué lors des essais de chargement en hydrogène.

Afin de déterminer la teneur en hydrogène des matériaux, différentes techniques ont été utilisées et confrontées.

Les dosages en hydrogène ont principalement été effectués à l'aide d'analyseurs de gaz : l'échantillon est vaporisé et l'analyse de la diffusivité thermique du gaz, rapportée à son volume, permet d'obtenir la teneur globale en hydrogène. L'analyseur de gaz majoritairement utilisé était un HORIBA® EMGA-821 (CEA/DMN/SEMI). Les dosages ont été effectués à différentes positions axiales le long des tubes, sur des tiers ou des quarts d'anneaux (l'oxyde éventuellement présent à la surface des échantillons n'a pas été retiré) avec des masses de prélèvement autour de  $50\text{mg}$  correspondant à environ un tiers de tube de  $1$  à  $2\text{mm}$  de longueur (Figure 2.4). Deux ou trois mesures ont été réalisées par position le long de la gaine pour les traitements appliqués. Les positions reportées sur les profils axiaux de teneurs en hydrogène sont approximatives à  $\pm 5\text{mm}$ .

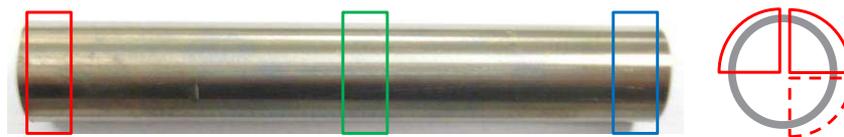


Figure 2.4 : exemple de positions auxquelles les dosages d'hydrogène ont été réalisés.

Afin d'évaluer les incertitudes, des mesures ont également été effectuées sur certains échantillons par AREVA/CEZUS Paimboeuf à l'aide d'un LECO® RH404 ainsi que par le Bureau Veritas sur un appareil LECO® TC500 / HORIBA® EMGA-921. De plus, des analyses de la teneur en hydrogène ont été réalisées par radio-neutronographie (CEA Saclay, DEN, DRSN, SEROS) et Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA – CEA Saclay, DSM, IRAMIS, SIS2M, LEEL (Raepsaet et al. 2008; Brachet, Hamon, and Raepsaet 2012)), et de manière indirecte par calorimétrie différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Ces méthodes sont destructives, à l'exception de la radio-neutronographie dont le principe est le suivant : un faisceau incident de neutrons traverse le matériau analysé et une plaque photosensible permet de déterminer l'intensité de faisceau transmise qui est reliée à la quantité d'hydrogène présent, du fait de la forte absorption des neutrons par l'hydrogène. À l'aide d'un étalonnage, on remonte donc à la teneur en hydrogène du volume de matière traversé. Cette technique permet d'observer sur d'importants volumes des gradients de concentration en hydrogène de l'ordre de quelques centaines de ppm-mass. au sein d'échantillons qui contiennent plus de ~500ppm-mass. d'hydrogène (Figure 2.5). La DSC est une technique mesurant l'énergie exothermique/endothémique associée aux différentes transformations ayant cours lors du chauffage/refroidissement, notamment la dissolution/précipitation (respectivement) des hydrures au sein des alliages de zirconium contenant de l'hydrogène. Ainsi, l'enthalpie de transformation déterminée est reliée à la quantité d'hydrogène au sein du matériau. La  $\mu$ -ERDA permet une quantification absolue par analyse nucléaire de la teneur locale en hydrogène. En effet, le principe est un comptage des atomes d'hydrogène éjectés de la surface du matériau par chocs élastiques d'un faisceau incident d'ions  $^4\text{He}^+$ . La quantité d'atomes collectée est liée à la teneur en hydrogène et leur énergie à la profondeur dans le substrat. Il s'agit donc d'une mesure absolue, contrairement aux autres qui nécessitent une calibration, qui fournit des informations locales (résolution spatiale de l'ordre de  $15\text{-}20\mu\text{m}^2$  sur moins de  $1\mu\text{m}$  de profondeur). En contrepartie, la  $\mu$ -ERDA est une technique plus lourde de préparation et d'analyse.

La Figure 2.6 compare les teneurs en hydrogène mesurées selon ces différentes méthodes en fonction des teneurs en hydrogène mesurées sur des zones adjacentes à l'aide d'un analyseur de gaz HORIBA® EMGA-821. Compte-tenu de ces analyses croisées et d'une étude antérieure de confrontation de différentes méthodes de dosage menée en interne CEA/DMN/SRMA, l'incertitude maximale sur les teneurs en hydrogène a été évaluée à 15% pour les teneurs en hydrogène très élevées dont il est question ici (jusqu'à près de 3 500ppm-mass.).

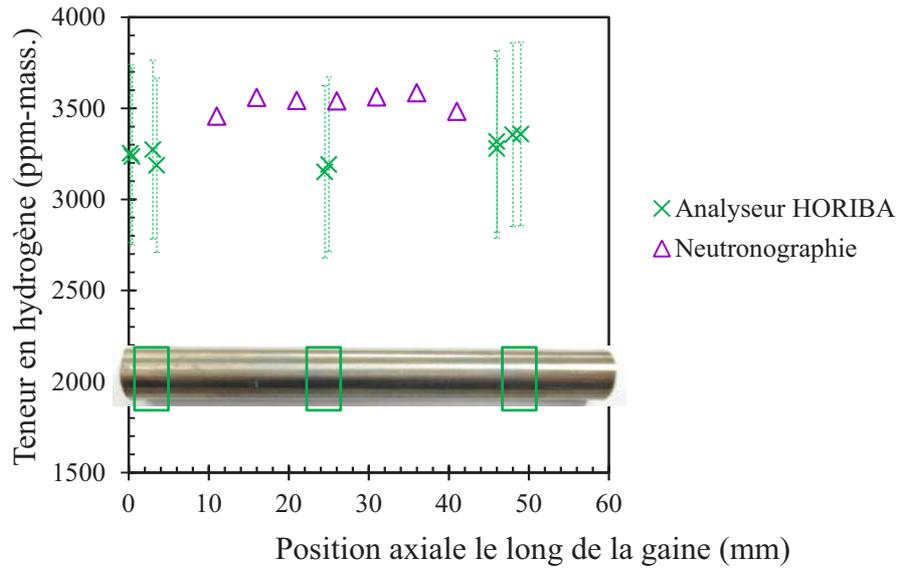


Figure 2.5 : profil de la teneur en hydrogène mesurée par neutronographie et à l'aide d'un analyseur de gaz HORIBA® EMGA-821 au sein d'un échantillon en Zircaloy-4 traité 30min à 800°C sous argon hydrogéné.

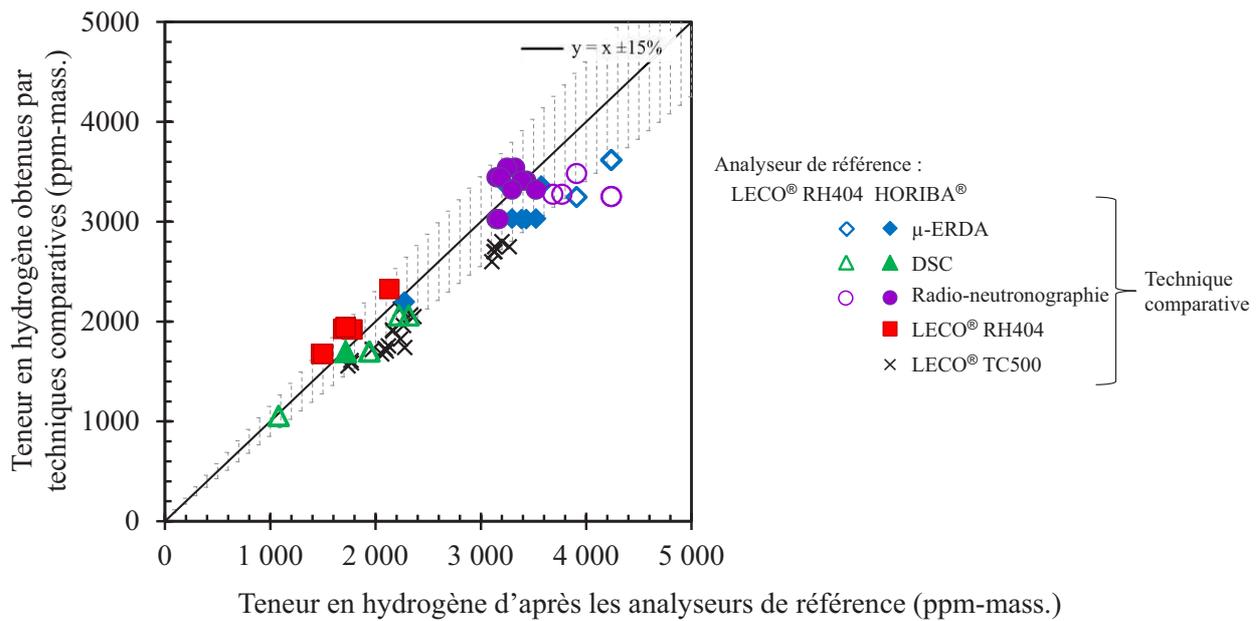


Figure 2.6 : comparaison des teneurs en hydrogène mesurées par différentes techniques sur des échantillons adjacents en fonction des teneurs mesurées à l'aide des analyseurs de gaz HORIBA® EMGA-821 et LECO® RH404.

Afin de s'assurer d'une prise d'oxygène limitée lors des chargements thermiques, la teneur en oxygène a été contrôlée pour les différents essais réalisés. La teneur en oxygène moyenne des échantillons a été déterminée par analyseur de gaz, et notamment par le Bureau Veritas sur l'appareil LECO® TC500 0701CA344 qui exploite le principe d'absorption infrarouge. Des analyses à la microsonde électronique (CAMECA® SX100) ont également été effectuées sur un nombre limité d'échantillons.

### 2.3. Étude paramétrique des conditions de chargement

Des essais préliminaires de chargement en hydrogène réalisés sur un seul tube à la fois dans un four qui n'était pas parfaitement étanche ont mis en évidence, pour les deux alliages, un effet de l'oxydation des gaines sur l'absorption d'hydrogène : l'oxydation, significative dans ces conditions dégradées (quelques micrographies optiques ont révélé une couche d'oxyde dont l'épaisseur était supérieure à la dizaine de microns, ainsi qu'une diffusion de l'oxygène sur une fraction significative de l'épaisseur comme l'illustre par exemple la Figure 2.7), semble limiter de manière significative la capacité d'absorption d'hydrogène. C'est ce qu'illustre la Figure 2.8 sur laquelle sont comparées les teneurs en hydrogène mesurées à l'issue de chargements de 30min à 700°C, 800°C et 900°C effectués en configuration « dégradée » et en configuration « optimale ». La quantité d'hydrogène absorbée lors des chargements en configuration « optimale » est, à température et durée de traitement données, considérablement plus élevée que lorsque le four n'était pas étanche et que l'oxydation des échantillons était donc plus importante. Cette différence est d'autant plus marquée que la température de palier entre 700 et 900°C est basse alors que la solubilité de l'hydrogène est en théorie une fonction décroissante de la température d'après la loi de Sievert.

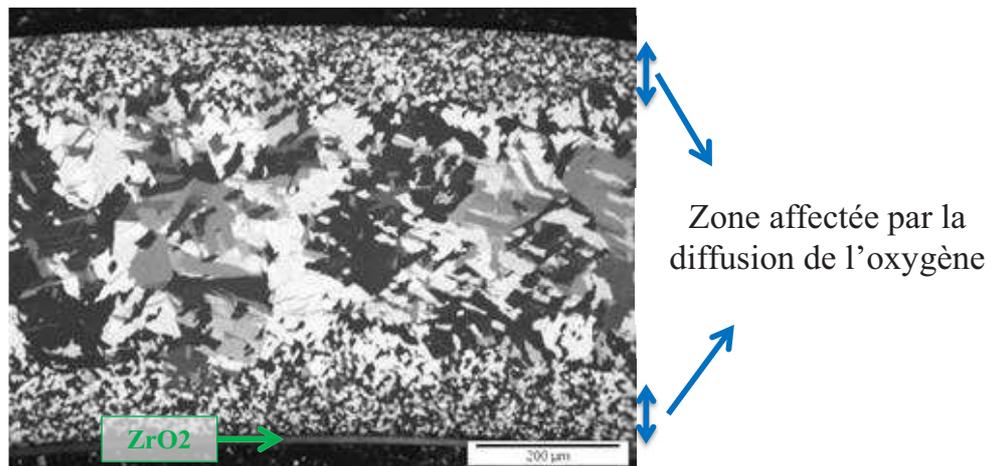


Figure 2.7 : micrographie optique en lumière polarisée d'un échantillon en M5® traité sous argon hydrogéné jusqu'à 900°C, sans maintien à cette température.

Certaines études avancent que l'oxyde formé sous vapeur d'eau lourde ( $D_2O$ ) entre 800 et 1 200°C peut ne pas être protecteur vis-à-vis de l'absorption/désorption de l'hydrogène (Sakamoto et al. 2014). Cela peut s'expliquer par le mécanisme d'hydruration qui est pour la présente étude une réaction directe du matériau avec l'hydrogène gazeux contrairement au cas de Sakamoto et al., pour qui, le mécanisme est différent : l'hydrogène absorbé provient d'une partie de l'hydrogène libéré par la décomposition de  $D_2O$  lors de l'oxydation. D'autres démontrent qu'une couche d'oxyde de  $\sim 1$  à  $2\mu m$  d'épaisseur ralentit le phénomène de désorption de l'hydrogène sous vide primaire ( $\sim 1,33 \cdot 10^{-1}$  Pa) pour des température allant de 750°C à 820°C (Wongsawaeng and Jaiyen 2010). Große et al., quant à eux, discutent de la perméabilité de l'oxyde pour des températures allant de 850°C à 1 350°C sous vapeur (Große et al. 2011). Veshchunov et al. supposent qu'il existe une épaisseur d'oxyde « critique » de quelques microns en-dessous de laquelle la diffusivité de l'hydrogène au sein de l'oxyde est significative et

au-dessus de laquelle la mobilité de l'hydrogène au sein de l'oxyde, et donc la prise d'hydrogène, sont négligeables (Veshchunov and Shestak 2012).

Pour notre étude, il semblerait donc que l'oxyde formé au cours de l'essai soit plus ou moins protecteur vis-à-vis de l'absorption de l'hydrogène (et donc probablement de sa désorption). Il était donc souhaitable de limiter autant que possible cette oxydation pour atteindre les teneurs en hydrogène visées. Le fait que la teneur en hydrogène absorbée soit plus élevée à 900°C qu'à 700°C pour une même durée de maintien dans une atmosphère contenant de l'oxygène (configuration « dégradée ») (cf. Figure 2.8) pourrait s'expliquer par des vitesses de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène au cœur de la gaine plus lentes à 700°C (on peut imaginer qu'à 700°C la teneur en hydrogène d'équilibre serait atteinte plus rapidement en surface de telle sorte que l'absorption d'hydrogène supplémentaire serait empêchée/ralentie), ou encore par un temps d'exposition sous argon hydrogéné plus important à 900°C dans la mesure où le chauffage et le refroidissement ont été réalisés sous balayage d'Ar(H) toujours aux mêmes vitesses (plus de 40min d'exposition supplémentaire à l'argon hydrogéné pour les chargements effectués jusqu'à 900°C par rapport à ceux effectués jusqu'à 700°C). Il est également possible qu'à 900°C, l'oxyde formé au chauffage soit assez rapidement réduit du fait de la diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique ; de plus, la pression partielle d'oxygène relativement faible dans l'enceinte du four est insuffisante pour continuer à former de l'oxyde à 900°C, alors qu'à 700°C, il subsisterait une couche d'oxyde.

Les résultats suivants ont été obtenus dans la configuration « optimale ».

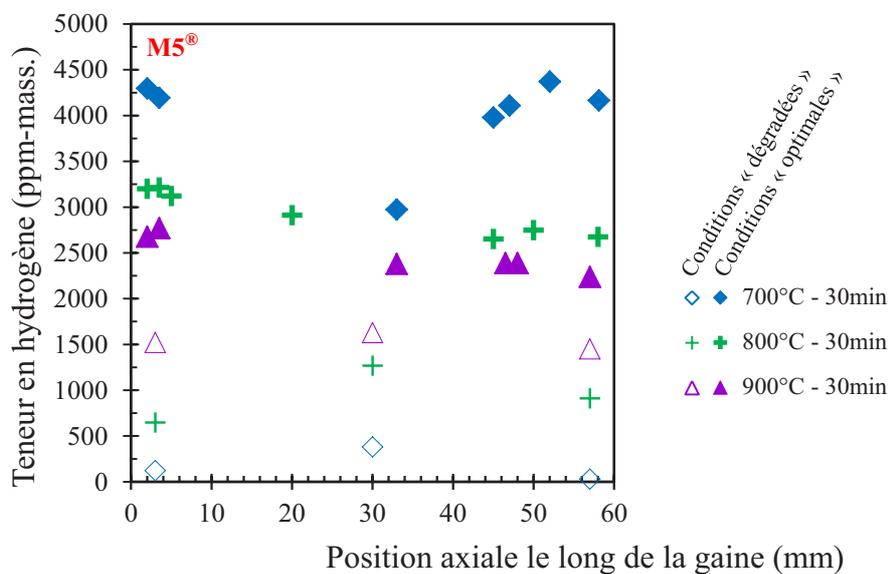


Figure 2.8 : profil de la teneur en hydrogène le long de gaines en M5® pour des chargements de 30min à différentes températures de palier en conditions « optimales » et « dégradées ».

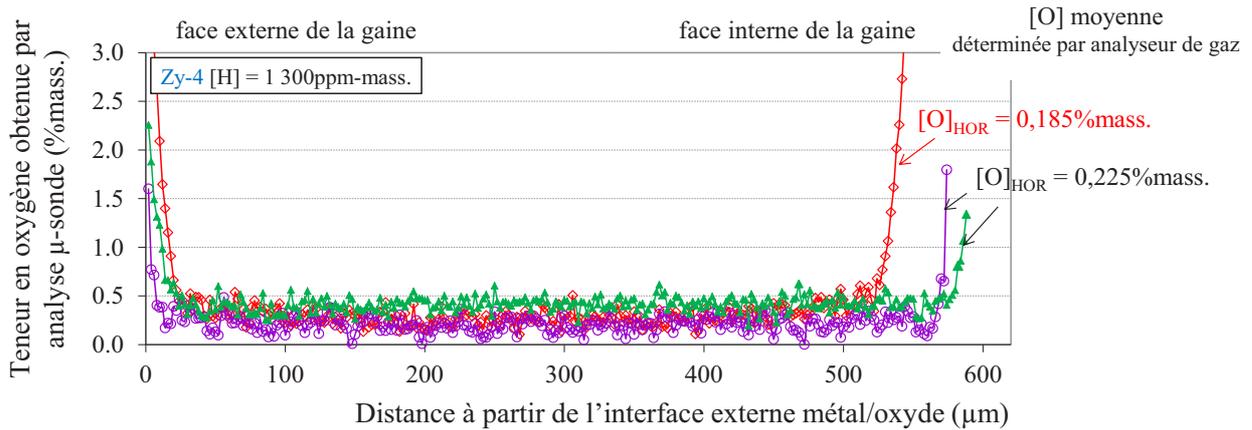


Figure 2.9 : profils de la teneur en oxygène obtenus par analyses à la microsonde de Castaing dans l'épaisseur de gaines de Zircaloy-4 traitées par chargement multitubes (x4) 2h à 800°C ; teneurs en oxygène moyennes mesurées par analyse de gaz (HORIBA).

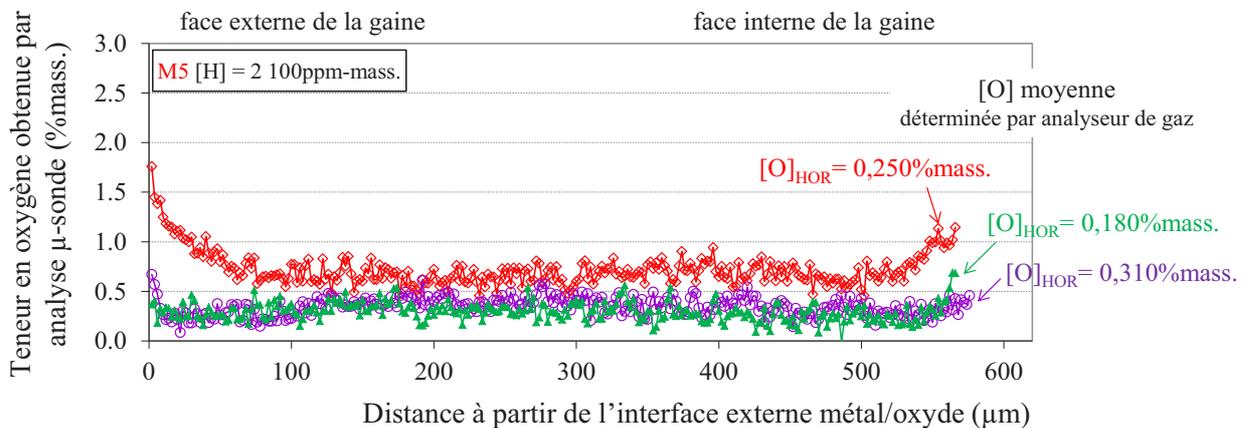


Figure 2.10 : profils de la teneur en oxygène obtenus par analyses à la microsonde de Castaing dans l'épaisseur de gaines de M5® traitées par chargement multitubes (x4) 2h à 800°C ; teneurs en oxygène moyennes mesurées par analyse de gaz (HORIBA).

La Figure 2.9 et la Figure 2.10 représentent les profils dans l'épaisseur de la gaine de la teneur en oxygène déterminée par microsonde électronique après 2h de chargement à 800°C sur du Zircaloy-4 et du M5® dont les teneurs en hydrogène sont respectivement de 1 300ppm-mass. et 2 100ppm-mass. Les teneurs en oxygène moyennes, intégrant l'oxyde éventuel, mesurées par analyse de gaz sur ces mêmes échantillons sont également indiquées sur ces figures.

Les valeurs de concentration en oxygène déterminées à l'aide de la microsonde sont anormalement élevées et dans certains cas incohérentes avec les teneurs en oxygène moyennes mesurées par analyse de gaz. En effet, la microsonde ne permet pas l'obtention directe de valeurs absolues de concentration en oxygène du fait d'une pollution inévitable en oxygène de la surface des échantillons. Aussi il est nécessaire d'appliquer une « correction ». L'étalonnage habituel, validé pour des teneurs en hydrogène inférieures à 1 000ppm-mass., est probablement moins adapté aux échantillons analysés ici, qui contiennent de 2 000 à 3 000ppm-mass. d'hydrogène et dont l'état de surface n'est pas forcément identique. Néanmoins, la microsonde est particulièrement sensible à des variations de teneur en oxygène ; les variations relatives de teneur en oxygène au sein d'un même échantillon sont donc *a priori* fiables.

Des dosages systématiques de concentration en hydrogène et en oxygène ont été effectués sur les échantillons utilisés pour les essais mécaniques. La Figure 2.11 représente la teneur en oxygène en fonction de la teneur en hydrogène après chargement en hydrogène selon différentes conditions. Ainsi, pour ces alliages préhydrurés, la prise d'oxygène lors du chargement en hydrogène se situe autour de  $700 \pm 150$  ppm-mass. pour le Zircaloy-4 et de  $1150 \pm 200$  ppm-mass. pour le M5®. Ces valeurs globales surestiment la teneur en oxygène moyenne dans la zone  $\alpha$ - $\beta$  car elles intègrent les teneurs en oxygène des éventuelles couches riches en oxygène d'oxyde et/ou de phase  $\alpha(O)$  en surface des échantillons.

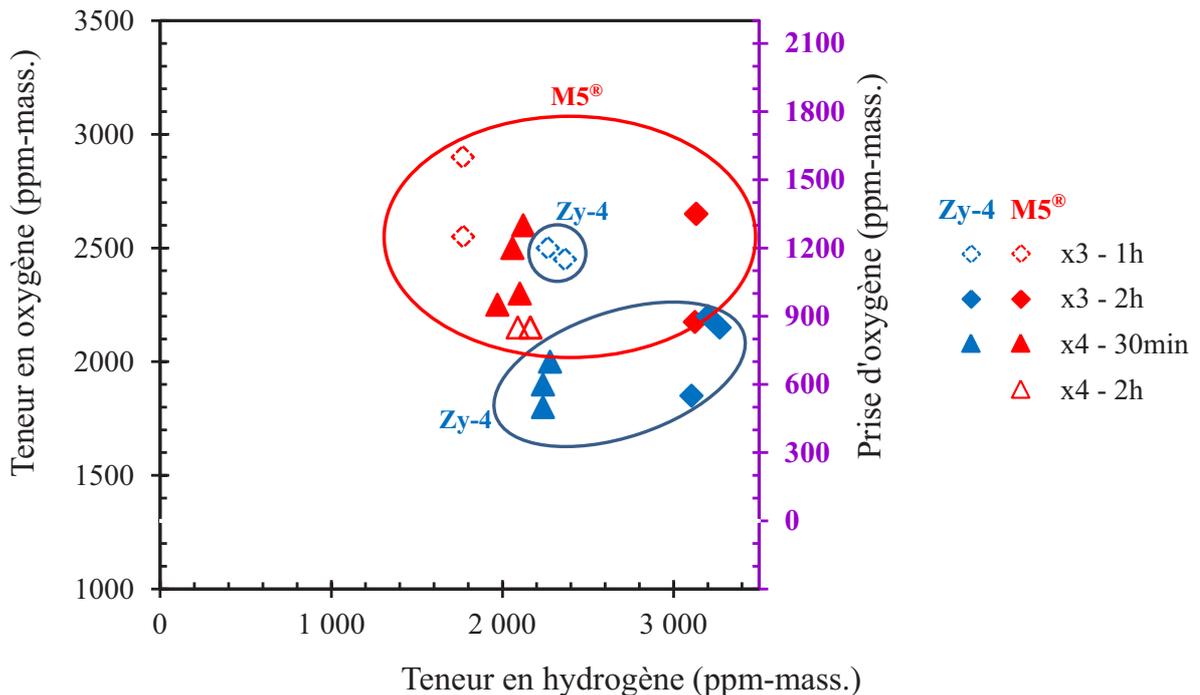


Figure 2.11 : prise d'oxygène en fonction de la teneur en hydrogène pour différents traitements thermiques appliqués à 800°C : maintien de 30min, 1h ou 2h à 800°C, chargement sur 3 ou 4 tubes simultanément.

La pression partielle d'hydrogène étant fixée à  $5,5 \cdot 10^3$  Pa dans le cas présent, les paramètres ajustables lors des chargements en hydrogène étaient la température et la durée d'exposition au flux d'argon hydrogéné, ainsi que le nombre de tubes à charger simultanément (la prise d'hydrogène potentielle lors du chauffage et du refroidissement, effectués sous balayage d'Ar(H), n'a pas été investiguée).

En ce qui concerne le choix de la température de chargement, la Figure 2.8 montre que les teneurs en hydrogène obtenues en conditions « optimales » pour une même durée de palier sont significativement plus élevées à 700°C qu'à 800 ou 900°C. En revanche, l'hydrogène est réparti de manière plus hétérogène après hydruration à 700°C qu'après traitement à 800°C et 900°C (variations maximales de teneur en hydrogène d'environ 600 ppm-mass. sur plus de 50mm dans le cas des hydrurations à 800°C et 900°C contre 1500 ppm-mass. sur environ 20mm après chargement à 700°C). Cette hétérogénéité axiale de la concentration en hydrogène est certainement due à un gradient de température de quelques degrés le long de la gaine (la

température est homogène azimutalement). Ces résultats confirment ce qui a été évoqué précédemment en s'appuyant sur la Figure 2.2 : le choix de la température de chargement en hydrogène repose sur un compromis entre la teneur en hydrogène maximale pouvant être atteinte et son homogénéité axiale. Les chargements effectués à 800°C et 900°C permettent d'atteindre les teneurs en hydrogène visées, supérieures à 2 000ppm-mass., et ce de manière relativement homogène le long de la gaine.

Au regard de ces résultats, nous avons choisi de réaliser les chargements en hydrogène suivants à 750°C et 800°C afin de limiter l'oxydation des gaines et d'obtenir rapidement les teneurs en hydrogène désirées avec une bonne homogénéité.

Chaque chargement en hydrogène durait environ 8 à 10h, donc seuls deux chargements pouvaient être effectués en 24h. Aussi, pour des raisons évidentes de gain de temps, il était souhaitable de pouvoir multiplier le nombre de gaines préhydrurées au cours d'un même traitement thermique ; ces chargements sont dénommés « multitubes » par la suite.

La Figure 2.12 représente les profils de concentration en hydrogène mesurés après des chargements avec maintien de 30 min à 750 et 800°C effectués sur des séries de quatre gaines en Zircaloy-4 et en M5® (chargements multitubes x4). Les teneurs en hydrogène atteintes sont, pour une même durée de maintien, plus faibles pour les traitements thermiques multitubes effectués à 750°C par rapport à ceux réalisés à 800°C. Plusieurs raisons sont susceptibles d'en être la cause. En particulier, la solubilité d'équilibre de l'hydrogène dans le métal pourrait être rapidement atteinte à la surface de l'échantillon traité à 750°C mais l'absorption supplémentaire d'hydrogène serait limitée par une diffusion plus lente de celui-ci dans le matériau à cette température, ou, autrement dit, il faudrait rester plus longtemps à 750°C pour atteindre des teneurs en hydrogène aussi élevées qu'à 800°C. Cette hypothèse suggère la présence de rims d'hydrures en surface. Néanmoins, aucun rim d'hydrures n'a été observé dans les échantillons. Cependant, on peut imaginer que l'hydrogène se soit homogénéisé à travers l'épaisseur de la gaine lors du refroidissement, alors que l'énergie nécessaire à l'absorption d'hydrogène n'était plus suffisante. L'écart entre les teneurs en hydrogène atteintes lors des chargements effectués à 750 et 800°C est plus marqué pour le M5® que pour le Zircaloy-4 (dans le cas du M5®, la teneur en hydrogène est autour de 600ppm-mass. après chargement à 750°C et vaut plus de 2 000ppm-mass. après traitement à 800°C). Cela pourrait être dû à une vitesse de diffusion de l'hydrogène (et de certains éléments d'alliages) plus faible pour le M5® à 750°C.

Compte-tenu de ces résultats, une température de chargement en hydrogène de 800°C a finalement été retenue. Cette température permet d'atteindre après un maintien de 30min des teneurs en hydrogène d'environ 1 900ppm-mass. pour le Zircaloy-4 et 2 100ppm-mass. pour le M5®.

Ces teneurs en hydrogène autour de 2 000ppm-mass. correspondent aux valeurs basses/intermédiaires que l'on souhaitait étudier. Pour obtenir des teneurs en hydrogène plus élevées, il a été choisi d'augmenter la durée du palier de chargement de 30min à 2h pour des traitements multitubes (x4) à 800°C. Les résultats des dosages en hydrogène pour ces conditions

sont représentés sur la Figure 2.13. Les profils obtenus à 800°C sont plus hétérogènes après un maintien de 2h à 800°C qu'après un maintien de 30min, en particulier dans le cas du Zircaloy-4. La teneur moyenne en hydrogène après un chargement multitubes (x4) de 2h est d'environ 1 500ppm-mass. pour le Zircaloy-4 et 2 000ppm-mass. pour le M5®. Ainsi, augmenter la durée de chargement n'a pas permis d'obtenir des teneurs en hydrogène plus élevées lors de chargements sur 4 tubes simultanément. Pour atteindre les teneurs en hydrogène les plus élevées visées, il a été choisi de conserver une durée de 2h à 800°C, mais de diminuer le nombre de tubes à charger simultanément en faisant l'hypothèse que le facteur limitant était l'apport d'hydrogène insuffisant pour charger à 800°C 4 tubes aux teneurs souhaitées. Des essais ont été effectués sur des séries de 2 et 3 tubes (notées x2 et x3 tubes). Les résultats des dosages en hydrogène sont représentés sur la Figure 2.14. Les teneurs en hydrogène atteintes sont plus importantes pour les chargements x2 tubes que pour les chargements x4 tubes mais elles sont encore plus élevées pour la configuration x3 tubes. Cela peut éventuellement s'expliquer par une oxydation plus importante en configuration x2 tubes qu'en configuration x3 tubes. Il semblerait donc que l'absorption d'hydrogène soit limitée par l'apport d'hydrogène lorsqu'on augmente le nombre de tubes à charger simultanément ou par l'oxydation lorsqu'on le réduit. La configuration x3 tubes a permis d'atteindre, après un maintien de 2h à 800°C, des teneurs en hydrogène de 3 050ppm-mass. pour le Zircaloy-4 et 3 150ppm-mass. pour le M5®. Comme l'illustre la Figure 2.15, les teneurs en hydrogène atteintes en configuration x3 tubes sont plus faibles après un maintien de 1h à 800°C (2 300ppm-mass. pour le Zircaloy-4 et 1 750ppm-mass. pour le M5®) qu'après un maintien de 2h.

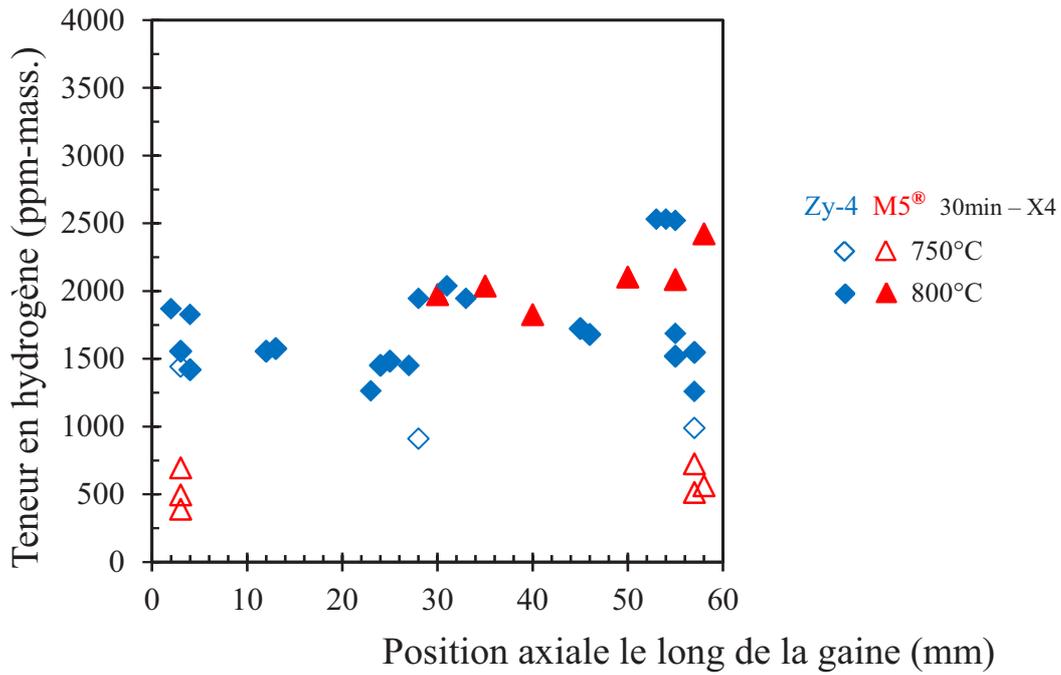


Figure 2.12 : profil de la teneur en hydrogène le long de gaines en Zircaloy-4 et M5® après chargements multitubes (x4) de 30 min à 750°C et 800°C.

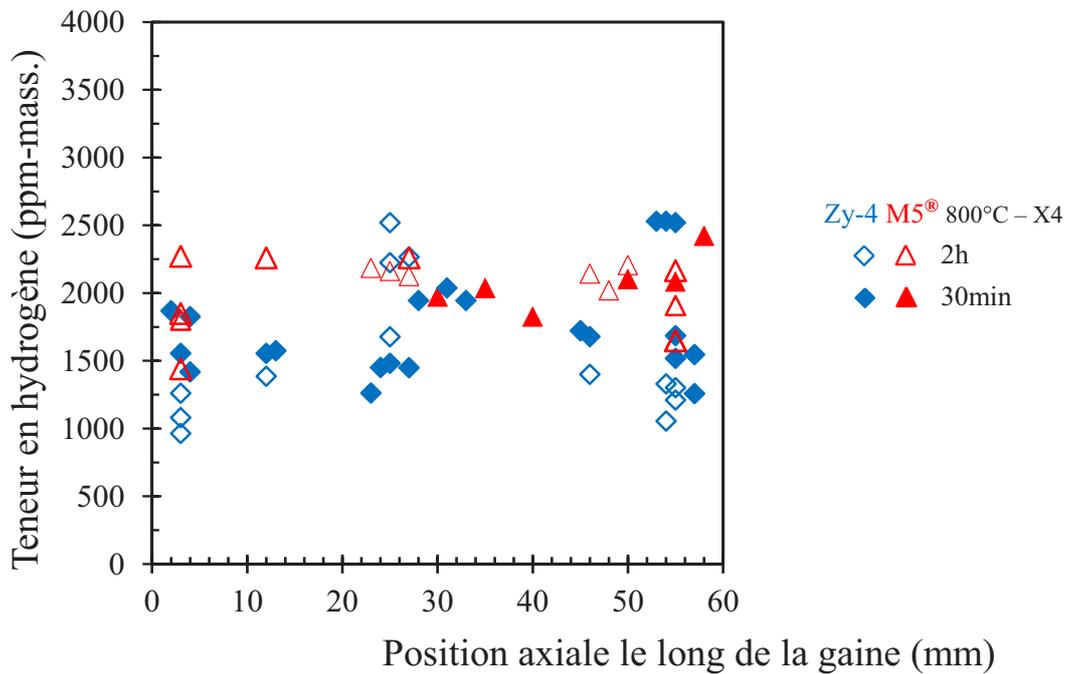


Figure 2.13 : profil de la teneur en hydrogène le long de gaines en Zircaloy-4 et M5® pour différentes durées de chargements multitubes (x4) à 800°C.

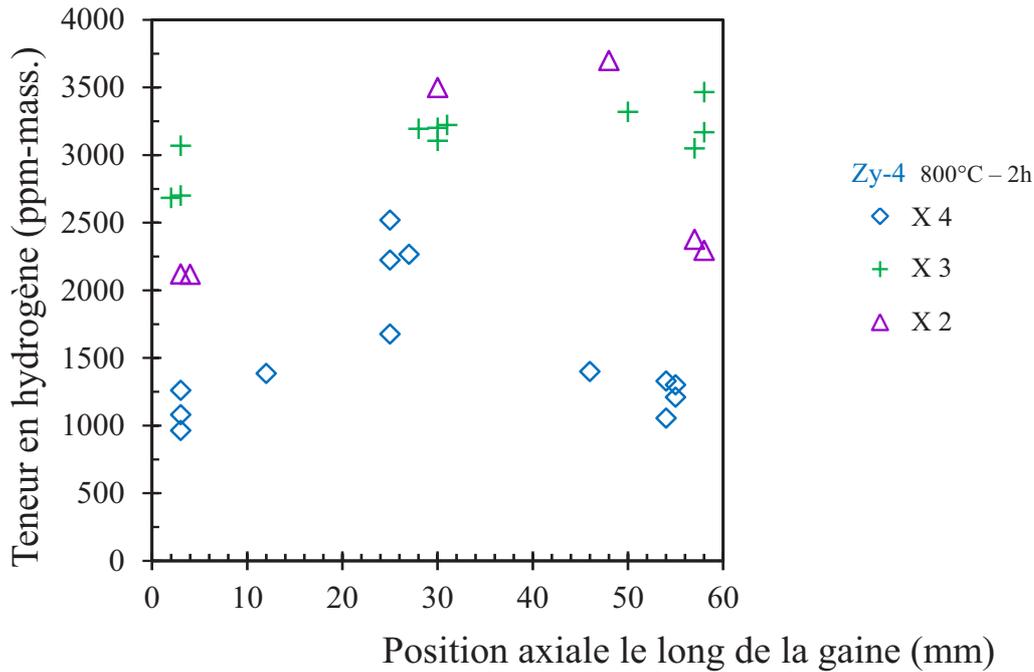


Figure 2.14 : profil de la teneur en hydrogène le long de gaines en Zircaloy-4 après chargements multitubes x2, x3 ou x4 tubes de 2h à 800°C.

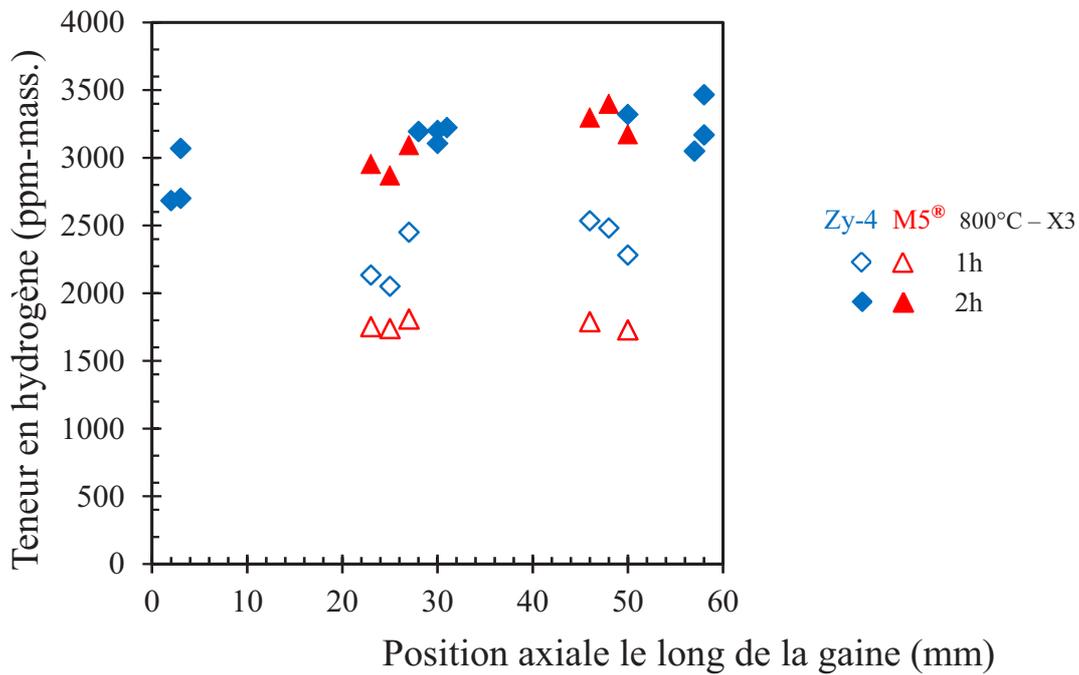


Figure 2.15 : profil de la teneur en hydrogène le long de gaines en Zircaloy-4 et M5® pour différentes durées de chargements multitubes (x3) à 800°C.

La Figure 2.16 synthétise l'étude paramétrique qui a été réalisée pour les deux alliages ; les barres d'erreurs représentent l'incertitude de 15% associée à la technique de dosage utilisée. Les conditions retenues pour charger de manière homogène en hydrogène, aux teneurs visées,

représentatives des teneurs susceptibles d'être présentes au sein de gaines ayant subi un transitoire d'APRP, sont donc les suivantes :

- pression partielle d'hydrogène de  $5,5 \cdot 10^3$  Pa ;
- température de chargement de  $800^\circ\text{C}$  ;
- x4 tubes, maintien de 30min à  $800^\circ\text{C}$  pour les teneurs en hydrogène voisines de 2 000ppm-mass. (1 700 à 2 500ppm-mass.) ;
- x3 tubes, maintien de 2h à  $800^\circ\text{C}$  pour les teneurs voisines de 3 000ppm-mass. (2 850 à 3 200ppm-mass.).

Environ 70 tronçons de gaine de 60 mm de long (répartis entre les deux matériaux) ont été préhydrurés entre 700 et 3 700ppm-mass. Un certain nombre de ces gaines a été utilisé pour les caractérisations nécessaires à la mise au point du protocole de chargement ; une douzaine a été utilisée pour les caractérisations métallurgiques qui seront présentées dans le chapitre 3, et une trentaine pour les essais mécaniques qui seront présentés dans le chapitre 4.

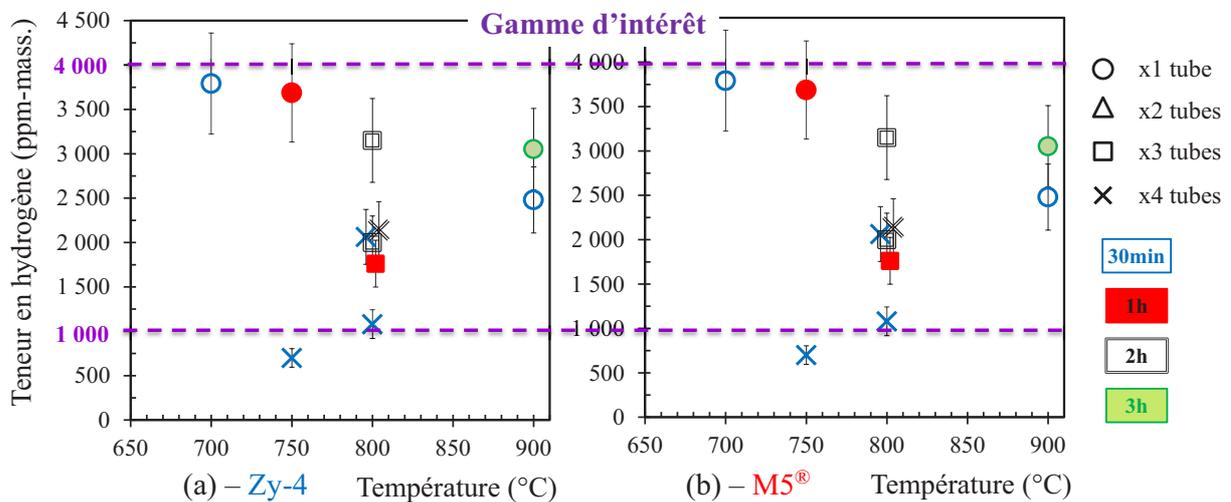


Figure 2.16 : synthèse de l'étude paramétrique effectuée pour préhydrurer des échantillons (a) en Zircaloy-4 et (b) en M5®.

## 2.4. Microstructure à l'issue du chargement en hydrogène

L'objectif de cette étude était de caractériser les propriétés de la phase (ex-)β. Par conséquent, les matériaux ont subi des traitements thermiques à HT après avoir été préhydrurés. Il est néanmoins intéressant d'observer les microstructures à l'issue des chargements, dans la mesure où les matériaux évoluent lors de ces chargements. La Figure 2.17 montre les microstructures à température ambiante d'échantillons en Zircaloy-4 et en M5® chargés en hydrogène à  $800^\circ\text{C}$  à des teneurs d'environ 2 000 et 3 000ppm-mass. (maintien de 2h par série de 3 tubes et 30min par série de 4 tubes). Il est à noter que l'on n'observe pas de couche d'oxyde de zirconium, mais on observe une couche plus ou moins fine de phase α(0) riche en oxygène en surface de la gaine (de 2 à  $20\mu\text{m}$  d'épaisseur), du fait de la légère prise d'oxygène qui se produit lors du traitement de chargement en hydrogène (prise d'oxygène de 700 et 1 150ppm-mass. pour le Zircaloy-4 et M5® respectivement d'après la Figure 2.11). On

remarque que pour un même alliage, la microstructure dépend de la teneur moyenne en hydrogène. Il existe une différence de microstructure entre les deux alliages contenant la même concentration en hydrogène.

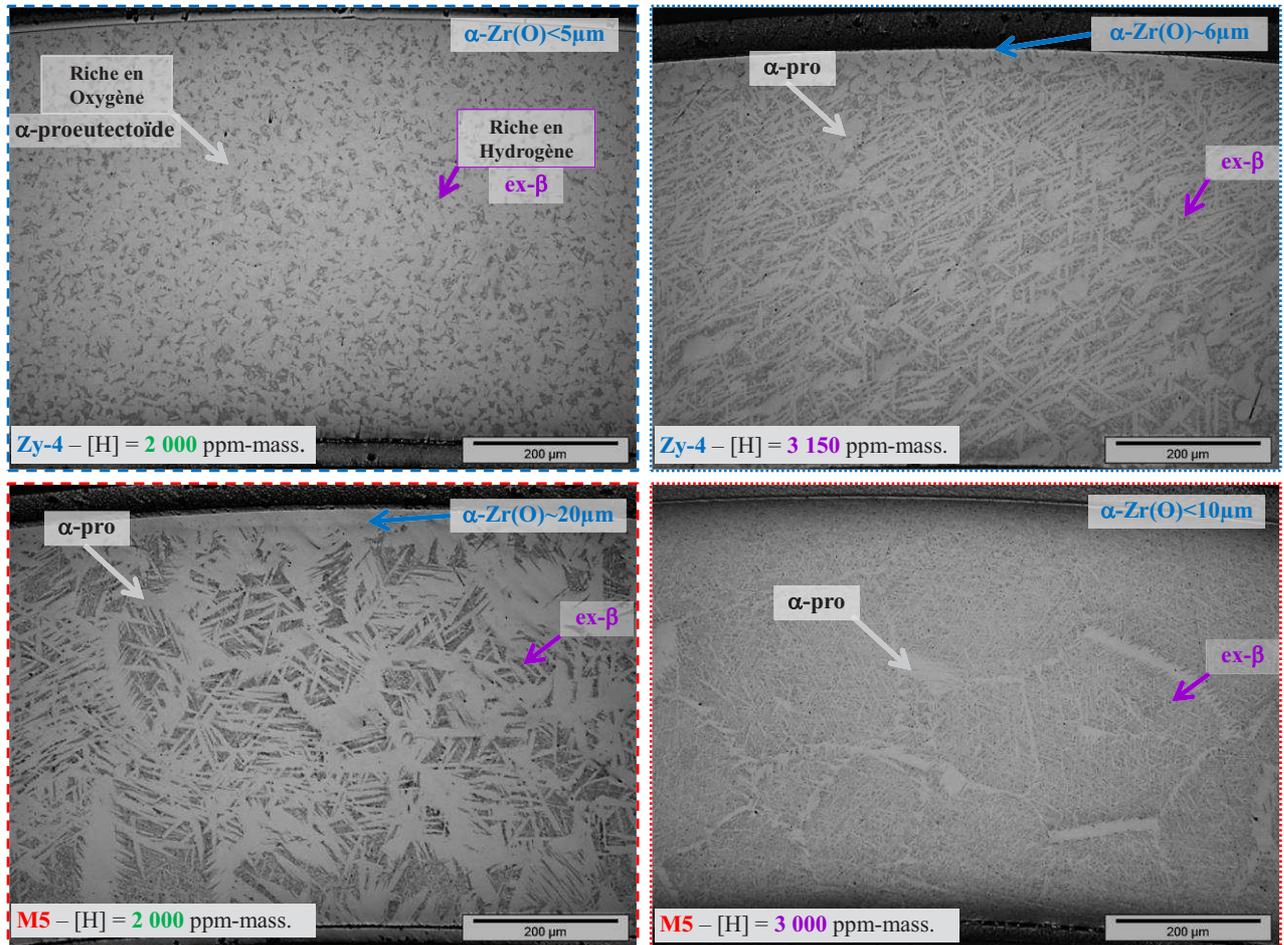


Figure 2.17 : micrographies optiques de coupes transverses de gaines de Zircaloy-4 (figures en haut) et de M5® (figures du bas) préhydrurées à 800°C (et refroidies à quelques °C/min) à environ 2 000 et 3 000ppm-mass. (et contenant environ 0,2 %-mass. d'oxygène).

À 800°C, le matériau à l'état de réception est en phase  $\alpha$ . Lors du chargement en hydrogène à 800°C, lorsque la teneur en hydrogène est suffisamment élevée, la phase  $\alpha$  primaire se transforme progressivement en phase  $\beta$ , en passant par un domaine biphasé  $\alpha+\beta$ , du fait de l'effet de l'hydrogène sur les températures de transformation de phase (Figure 2.18). Le matériau est supposé être entièrement transformé en phase  $\beta$  à 800°C pour des teneurs en hydrogène de 2 000 et 3 000ppm-mass. Ensuite, le refroidissement induit une transformation progressive de la phase  $\beta$  en phase  $\alpha$ -proeutectoïde ( $\alpha$ -pro). Le passage du palier eutectoïde autour de 550°C, représenté par des croix sur la Figure 2.18 et la Figure 2.20, conduit à la transformation rapide des derniers grains de phase  $\beta$  en phase  $\alpha$  et hydrides. Ainsi, à l'état brut de chargement en hydrogène, les matériaux sont constitués d'un mélange de phase  $\alpha$ -proeutectoïde et de phase  $\alpha$  transformée en-dessous du palier eutectoïde ( $ex-\beta$ ), correspondant respectivement aux zones claires et aux zones sombres sur la Figure 2.17. Du fait du « partitioning » des éléments, les zones de phase  $\alpha$ -proeutectoïde sont riches en éléments  $\alpha$ -

gènes tels que l'oxygène et appauvries en éléments  $\beta$ -gènes tels que l'hydrogène ; en contrepartie, les zones transformées en phase  $\alpha$  en-dessous du palier eutectoïde sont globalement enrichies en éléments  $\beta$ -gènes et appauvries en éléments  $\alpha$ -gènes. La microstructure observée reflète donc les fractions respectives de ces zones formées au-dessus ou en dessous du palier eutectoïde.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués à l'aide du logiciel Thermocalc associé à la Zircobase (Dupin et al. 1999). La Figure 2.20 représente les fractions de phases à l'équilibre calculées en fonction de la température, pour les deux alliages étudiés et les deux teneurs en hydrogène investiguées. Pour le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> contenant 2 000ppm-mass. d'hydrogène, la fraction résiduelle de phase  $\beta$  (à l'équilibre) avant le passage du palier eutectoïde est évaluée à environ 43%. Elle est estimée à environ 65% pour les matériaux contenant 3 000ppm-mass. d'hydrogène. Ces valeurs semblent être en assez bon accord avec ce que l'on peut observer sur les microstructures brut de chargement de la Figure 2.17. Les fractions de phases de Laves et d'hydrure  $\delta$  sont également présentées sur cette figure, qui met en évidence une augmentation, similaire pour le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup>, de la fraction d'hydrures lorsque la teneur en hydrogène augmente. Inversement les fractions de phases de Laves n'évoluent pas avec la teneur en hydrogène mais sont dépendantes du matériau car elles sont directement liées aux pourcentages d'éléments d'addition (Fe, Cr, ...).

Néanmoins, une différence entre les deux matériaux apparaît sur ces micrographies concernant la morphologie des zones transformées en phase  $\alpha$  au-dessus et en-dessous du palier eutectoïde (Figure 2.17). Dans le cas du Zircaloy-4 préhydruré à 2 000ppm-mass. à 800°C, la phase  $\alpha$ -proeutectoïde se présente sous la forme de grains « équiaxes » relativement petits. Dans le cas du M5<sup>®</sup> contenant 2 000ppm-mass. d'hydrogène, on distingue les ex-joints de grains  $\beta$ , correspondant à la phase  $\alpha$ -proeutectoïde où a diffusé l'oxygène pendant le refroidissement au-dessus du palier eutectoïde. Les zones transformées en phase  $\alpha$  en dessous du palier eutectoïde se présentent sous la forme de lamelles plus ou moins fines. Cette microstructure est affinée dans le cas du M5<sup>®</sup> contenant 3 000ppm-mass. d'hydrogène. La microstructure plus fine observée dans le cas du M5<sup>®</sup> par rapport au Zircaloy-4 est probablement due à un effet du niobium, qui, pour une même teneur en hydrogène, donne au matériau un caractère plus « trempant » conduisant à une microstructure de type martensitique car la vitesse de diffusion de cet élément est relativement faible dans les alliages de zirconium (Stern 2007). De plus, la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  s'effectuant à plus basse température dans le cas du M5<sup>®</sup>, la diffusion des éléments est plus difficile et la croissance des lamelles de phase  $\alpha$  par diffusion est plus faible, de telle sorte que la microstructure résultante soit plus fine. Par ailleurs, les différences de microstructure observées entre le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> peuvent être dues à une fraction de phase  $\beta$  plus élevée à 800°C dans le cas du M5<sup>®</sup>. En effet, à 800°C, d'après les prévisions thermodynamiques (Figure 2.19 et Figure 2.20), le Zircaloy-4 contenant 2 000-3 000ppm-mass. d'hydrogène est proche du domaine biphasé  $\alpha + \beta$ , tandis que dans ces conditions, le M5<sup>®</sup> est clairement transformé en phase  $\beta$ . En outre tant que le zirconium n'est pas à plus de  $\sim 90\%$  en phase  $\beta$ , la croissance des grains de cette phase  $\beta$  est limitée/bloquée par la phase  $\alpha$  (Trégo 2011). Au-delà de  $\sim 90\%$  de phase  $\beta$ , la taille des grains  $\beta$  croît de manière importante (Figure 2.21). Cela pourrait expliquer les grains « équiaxes » de plus petite taille observés dans le Zircaloy-4 contenant  $\sim 2 000$ ppm-mass. d'hydrogène (Figure 2.17). Quoi qu'il en soit, cette différence de microstructure initiale n'était pas gênante pour notre étude car les matériaux ont

subi après chargement en hydrogène un traitement thermique à plus de 1000°C (domaine de phase 100%β) avant d'être caractérisés microstructuralement et mécaniquement.

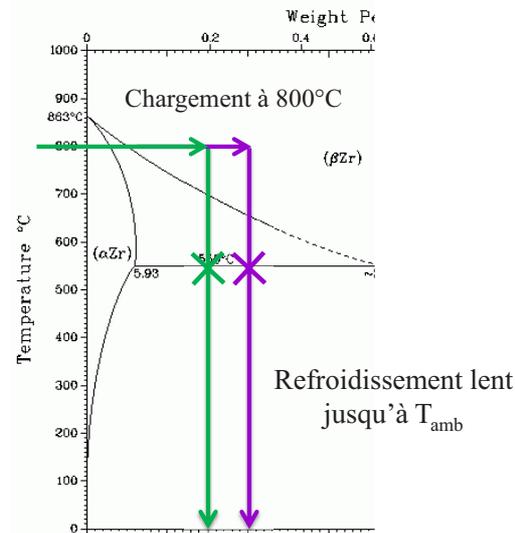


Figure 2.18 : chemin thermique représenté sur le diagramme binaire Zr-H suivi par les gains lors du protocole de préhydruration à des teneurs en hydrogène de 2 000 et 3 000ppm-mass.

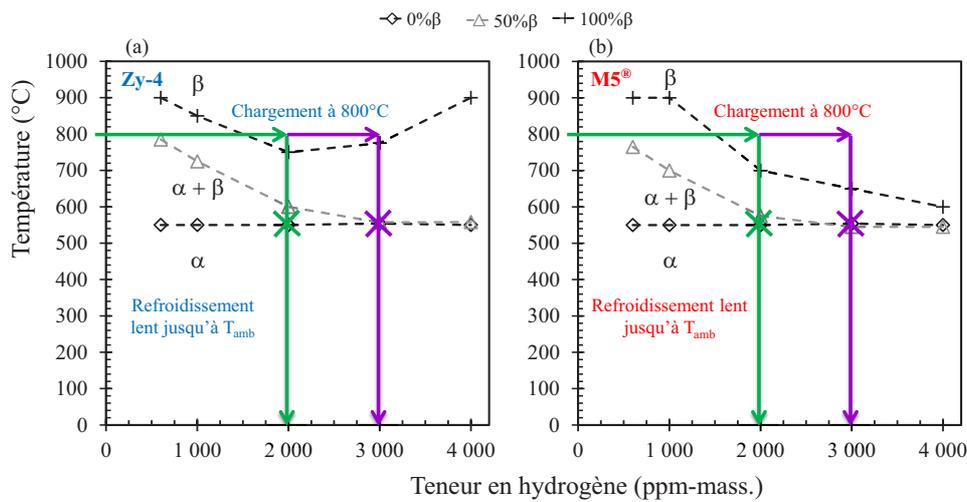


Figure 2.19 : chemin thermique représenté sur le diagramme pseudo-binaire (a) du Zircaloy-4 et (b) du M5<sup>®</sup> suivi par les gains lors du protocole de préhydruration à des teneurs en hydrogène de 2 000 et 3 000ppm-mass.

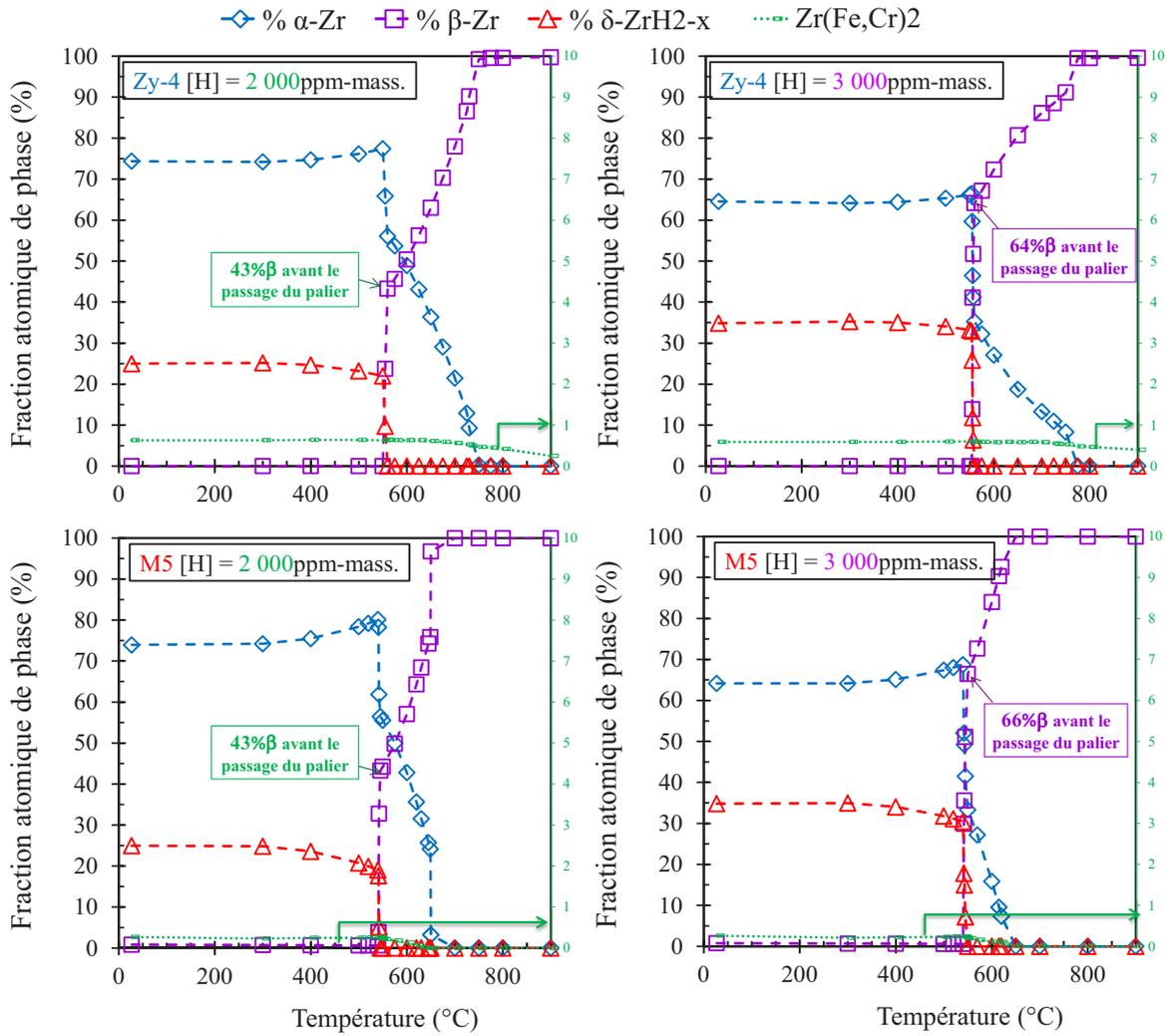


Figure 2.20 : évolution en fonction de la température des fractions de phases à l'équilibre calculées (Thermocalc + Zircobase) pour du Zircaloy-4 et du M5® préhydrurés à 2 000 et 3 000ppm-mass.

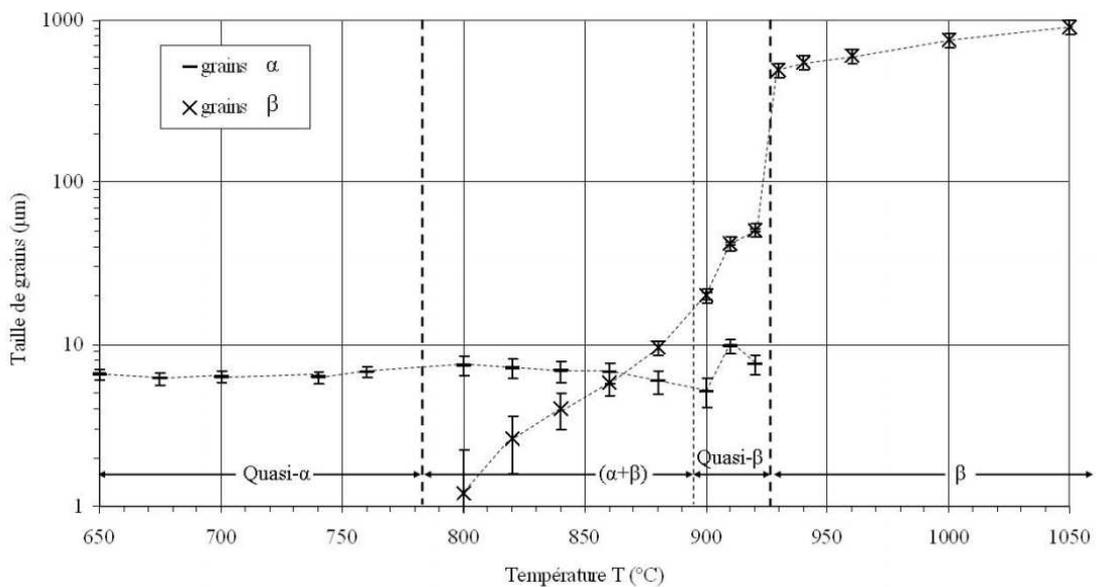


Figure 2.21 : évolution de la taille des grains  $\alpha$  et  $\beta$  du M5® en fonction de la température et des phases en présence ( $\alpha$  et/ou  $\beta$ ) (Trégo 2011).

## 2.5. Conclusions

Ce chapitre traite du dispositif et de la technique de chargement en hydrogène par voie gazeuse à « haute température » (700-900°C) mis au point pour obtenir des échantillons de longueur suffisante, pour la réalisation d'essais mécaniques, en Zircaloy-4 et en M5® fortement hydrurés. À l'issue d'une étude paramétrique et d'un travail d'optimisation, il a été possible de charger en hydrogène, de manière relativement homogène jusqu'à des teneurs d'au moins 3 000ppm-mass., avec une prise d'oxygène limitée (prise d'oxygène de 700 et 1 150ppm-mass. pour le Zircaloy-4 et M5® respectivement), plusieurs dizaines de tronçons de tube de 60 mm de long en Zircaloy-4 et en M5®. Un certain nombre de ces gaines a été utilisé pour les caractérisations métallurgiques qui seront présentées dans le chapitre 3 de ce mémoire, et une trentaine pour les essais mécaniques qui seront présentés dans le chapitre 4. Les teneurs en oxygène et en hydrogène des échantillons caractérisés ont systématiquement été mesurées.

L'objectif étant de caractériser les propriétés de la phase (ex-)β, un traitement thermique à HT dans le domaine β a été appliqué à ces échantillons après le chargement en hydrogène, comme le détailleront les chapitres suivants. Néanmoins, les évolutions métallurgiques s'opérant lors du chargement en hydrogène effectué à 800°C et du refroidissement ont été discutées sur la base d'observations de la microstructure des échantillons élaborés et de calculs thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel Thermocalc couplé à la Zircobase.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude des caractéristiques métallurgiques au cours et après refroidissement depuis le domaine de phase β, de ces matériaux modèles fortement chargés en hydrogène.

**Chapitre 3 : Caractérisations métallurgiques au cours et après refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$**

## Chapitre 3 : Caractérisations métallurgiques au cours et après refroidissement depuis le domaine de phase $\beta$

<b>3</b>	<b>CARACTÉRISATIONS MÉTALLURGIQUES AU COURS ET APRÈS REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE DE PHASE <math>\beta</math></b>	<b>67</b>
3.1.	Introduction .....	67
3.2.	Nature, fraction et répartition des phases présentes.....	67
3.3.	Température de transformation eutectoïde .....	88
3.4.	Effet de l'hydrogène sur les paramètres de maille.....	89
3.5.	Conclusions.....	95

## 3 Caractérisations métallurgiques au cours et après refroidissement depuis le domaine de phase $\beta$

### 3.1. Introduction

Les propriétés mécaniques de la phase (ex-)  $\beta$ , qui gouvernent en grande partie la tenue mécanique de la gaine au cours et à l'issue du refroidissement en fin d'APRP, sont directement liées à l'état métallurgique de cette phase, qui a été peu investigué pour les conditions d'intérêt impliquant des teneurs en hydrogène très élevées (hydruration secondaire) et un refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ . Pour pouvoir appréhender le comportement thermomécanique de la gaine fortement hydrurée après incursion en phase  $\beta$ , il est notamment important de connaître les températures de changement de phase, la répartition des éléments chimiques, l'état dans lequel se trouve l'hydrogène (précipité ou non) ainsi que la nature, la répartition et la fraction des hydrures formés. Ce chapitre traite de la caractérisation métallurgique, au cours et à l'issue du refroidissement depuis le domaine  $\beta$ , des matériaux « modèles », élaborés à partir de gaines en Zircaloy-4 et en M5<sup>®</sup>, hydrurés jusqu'à plus de 3 000ppm-mass. (cf. chapitre 2). Cette caractérisation a fait appel en grande partie à la diffraction des neutrons et à la  $\mu$ -ERDA. Les résultats ont été alors confrontés à des prévisions (calculs) thermodynamiques.

### 3.2. Nature, fraction et répartition des phases présentes

Pour déterminer les natures et les fractions des phases attendues à l'équilibre, en fonction de la température et de la composition chimique du matériau, des calculs thermodynamiques ont été effectués à l'aide du logiciel Thermocalc<sup>®</sup>, associé à la base de données Zircobase dédiée aux alliages de zirconium (Dupin et al., 1999). Ces calculs sont semi-empiriques et visent à minimiser l'énergie libre du système. On soulignera que la Zircobase, basée sur des données expérimentales, est *a priori* moins robuste pour les teneurs en hydrogène ici d'intérêt, supérieures à 1 000ppm-mass., que pour les teneurs inférieures pour lesquelles les données expérimentales plus nombreuses ont permis une meilleure optimisation des paramètres thermodynamiques associés. La Figure 2.20 du chapitre 2 illustre les fractions des phases en fonction de la température déterminées par calculs thermodynamiques pour du Zircaloy-4 et du M5<sup>®</sup>, contenant 3 000ppm-mass. d'hydrogène respectivement. Les phases susceptibles d'être rencontrées au cours du refroidissement sont les phases  $\alpha$  et  $\beta$  de la matrice de zirconium, mais également différents types d'hydrures tels que  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub> (dont la stœchiométrie varie de 1,7 à 2) et  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> (dont la stœchiométrie varie de 1,3 à 1,7 (Ferguson, 1976)), ou encore des phases secondaires comme les phases de Laves dans le Zircaloy-4. D'autres phases métastables telles que  $\gamma$ -ZrH ou encore  $\zeta$ -Zr<sub>2</sub>H ne sont pas prises en compte dans les calculs thermodynamiques valables à l'équilibre. Les résultats de ces calculs donnant les phases attendues à l'équilibre et leurs fractions respectives seront confrontés aux résultats expérimentaux présentés dans cette partie. Ces informations sont importantes pour décrire les microstructures résultantes, qui, une fois corrélées au comportement mécanique, permettent d'évaluer l'intégrité de la gaine selon les conditions subies.

Pour caractériser *in-situ*, au cours du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ , les évolutions structurales au sein des alliages fortement chargés en hydrogène, des analyses de diffraction de neutrons ont été réalisées sur des échantillons tubulaires en Zircaloy-4 et M5<sup>®</sup> chargés en hydrogène à environ 3 000ppm-mass. Des analyses de diffraction des neutrons ont également été faites à température ambiante après traitement depuis le domaine de phase  $\beta$  sur des tronçons de tube en M5<sup>®</sup> vierge et préhydrurés à environ 1 300-1 500ppm-mass. contenant un peu moins d'oxygène que les autres échantillons en M5<sup>®</sup> utilisés dans le cadre de cette thèse (1 180ppm-mass. au lieu de 1 400ppm-mass. à l'état de réception).

Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay), sous vide secondaire à l'aide d'un détecteur fixe de près de 80° de gamme angulaire (utilisation entre environ 12° et 92°). Plus de détails sur le dispositif de diffraction sont disponibles en Annexe B. Cette technique a notamment la particularité d'être non destructive et de permettre d'analyser de grands volumes de matériau. Des tubes de 50mm de long ont ainsi pu être étudiés. La teneur en hydrogène globale du volume analysé a pu être évaluée à partir de l'élévation du niveau du bruit de fond dû à la diffusion incohérente élevée de l'hydrogène par rapport aux autres éléments (Vogel, 2013). Ainsi, il est en théorie possible de dissocier la fraction d'hydrogène en solution de celle précipitée (par l'analyse du bruit de fond et des pics de diffraction relatifs aux hydrures) et aussi de vérifier en temps réel l'absence de désorption de l'hydrogène pendant le cycle de température imposé.

La température maximale étant limitée dans l'enceinte du diffractomètre, elle a été fixée à 700°C. À cette température, le matériau est censé être majoritairement en phase  $\beta$  d'après les résultats des calculs thermodynamiques (Figure 2.20). Au cours des expériences, le thermocouple de mesure de température dans l'enceinte d'analyse était placé sur le support de l'échantillon, pouvant induire une imprécision de l'ordre de la dizaine de degrés pour des températures supérieures à 350°C. Afin d'éviter la désorption de l'hydrogène lors des acquisitions faites au cours du refroidissement depuis le domaine de phase 100% $\beta$ , les échantillons, dont les caractéristiques sont décrites dans le Tableau 3.1 ont été préoxydés 60s à 1 000°C sous vapeur d'eau dans le dispositif DEZIROX2 du CEA/SRMA puis ont subi une Trempe Directe à l'eau jusqu'à la température ambiante (TD1000). La couche d'oxyde de quelques microns créée lors de ce traitement avait pour objectif d'empêcher/minimiser la désorption de l'hydrogène lors des expériences de diffraction effectuées en température sous vide secondaire. Une acquisition de diffraction de neutrons a d'abord été faite à température ambiante sur ces matériaux. Les échantillons ont ensuite été chauffés aussi rapidement que le dispositif le permettait jusqu'à 700°C (50°C/min) où une acquisition de 1h30 a été effectuée. Ensuite les matériaux ont été refroidis par paliers à différentes températures (cf. Tableau 3.1 et Figure 3.1), « parcourant » ainsi le diagramme de phases avec un affinement autour du palier eutectoïde Zr-H. Le même cycle a été effectué sur Zircaloy-4 et sur M5<sup>®</sup>, en affinant les analyses autour de 550°C pour le Zircaloy-4 et autour de 540°C pour le M5<sup>®</sup> (d'après les calculs thermodynamiques, la transformation eutectoïde interviendrait à une température un peu plus basse dans le cas du M5<sup>®</sup>) pour obtenir le maximum d'informations sur les séquences de transformation ainsi que sur les fractions respectives des phases  $\alpha$ -proeutectoïde et  $\beta$  juste avant la transformation eutectoïde car celles-ci ont *a priori* un impact majeur sur la microstructure résultante à plus basse température. Les matériaux ont été analysés pendant 2h à chaque température, à l'exception des paliers à 700°C et 600°C pour lesquels les analyses ont été limitées à 1h30 dans

un souci de limiter la désorption de l'hydrogène et la diffusion de l'oxygène de la couche d'oxyde vers le métal. Les vitesses de refroidissement entre les paliers de température étaient relativement faibles, de 2°C/min à 15°C/min. La vitesse moyenne de refroidissement entre 700°C et 20°C était d'environ 0,5°C/min. On peut donc considérer que le matériau se trouvait dans un état de quasi-équilibre pour chacune des analyses.

Les échantillons de M5® vierge et contenant 1 300-1 500ppm-mass. d'hydrogène, analysés en diffraction des neutrons à température ambiante, ont été préalablement oxydés sous vapeur d'eau à 980°C dans l'installation DEZIROX1 du CEA/SRMA et ont subi soit une Trempe Directe depuis 980°C (TD980), soit un refroidissement Four Coupé sous vapeur (vitesse de refroidissement de l'ordre de 0,1-0,4°C/s jusqu'à 500°C puis inférieure à 0,1°C/s en-dessous de 500°C) jusqu'à la température ambiante (FC<sub>amb</sub>), l'objectif étant de déterminer l'influence de la vitesse de refroidissement sur l'état métallurgique pour des vitesses englobant celles qui pourraient survenir lors d'un APRP.

Des analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à température ambiante, après ou non recuit de 24h à 500°C, sur un tronçon de tube en Zircaloy-4 non-préhydruré refroidi lentement depuis 1 000°C et l'échantillon en Zircaloy-4 préhydruré à environ 3 300ppm-mass. refroidi par paliers lors de l'expérience de diffraction de neutrons *in-situ*. La DRX présente l'avantage d'être moins complexe à mettre en œuvre par rapport à la diffraction de neutrons. Toutefois, cette technique ne permet qu'une analyse en surface (sur quelques microns de profondeur) lorsqu'on utilise un diffractomètre de laboratoire. De plus, les données obtenues peuvent être sensibles à des artefacts de surface tels que l'écaillage ou une oxydation superficielle.

Des analyses par  $\mu$ -ERDA de la répartition de l'hydrogène ont été effectuées au LEEL (CEA Saclay) sur les échantillons en Zircaloy-4 et M5® contenant environ 3 000ppm-mass. d'hydrogène analysés en diffraction de neutrons au refroidissement depuis 700°C. Des analyses par  $\mu$ -ERDA ont également été faites sur des échantillons en Zircaloy-4 contenant environ 3 000ppm-mass. d'hydrogène oxydés 60s sous vapeur d'eau à 1 000°C dans DEZIROX2, refroidis Four Coupé sous vapeur (vitesse de refroidissement d'environ 0,4-1°C/s) jusqu'à 600°C (FC600) ou 700°C (FC700) puis trempés à l'eau jusqu'à la température ambiante.

Matériau	Traitement thermique	Analyses effectuées après ou pendant traitement thermique
Zircaloy-4 non-préhydruré	120s à 1 000°C sous vide secondaire puis refroidissement lent jusqu'à température ambiante	DRX à température ambiante après recuit de 24h à 500°C et sans recuit
Zircaloy-4 hydruré ~3 000ppm-mass.	60s sous vapeur d'eau à 1 000°C puis trempe directe eau, puis refroidissement lent par paliers successifs depuis 700°C jusqu'à température ambiante	Diffraction de neutrons à 700, 600, 540, 520, 350, 135 et 40°C au cours du refroidissement par paliers DRX à température ambiante après recuit de 24h à 500°C et sans recuit $\mu$ -ERDA à température ambiante
	60s sous vapeur d'eau à 1 000°C puis trempe directe eau	Diffraction de neutrons à 20°C
	60s sous vapeur d'eau à 1 000°C, refroidissement lent jusqu'à 600°C puis trempe à l'eau	$\mu$ -ERDA à température ambiante
	60s sous vapeur d'eau à 1 000°C, refroidissement lent jusqu'à 700°C puis trempe à l'eau	$\mu$ -ERDA à température ambiante
M5® non-préhydruré	60s sous vapeur d'eau à 980°C puis trempe directe eau	Diffraction de neutrons à 20°C
	60s sous vapeur d'eau à 980°C puis refroidissement lent jusqu'à température ambiante	Diffraction de neutrons à 20°C
M5® hydruré ~1 300ppm-mass.	60s sous vapeur d'eau à 980°C puis refroidissement lent jusqu'à température ambiante	Diffraction de neutrons à 20°C
M5® hydruré ~1 500ppm-mass.	60s sous vapeur d'eau à 980°C puis trempe directe eau	Diffraction de neutrons à 20°C
M5® hydruré ~3 000ppm-mass.	60s sous vapeur d'eau à 1 000°C puis trempe directe eau, puis refroidissement lent par paliers depuis 700°C jusqu'à température ambiante	Diffraction de neutrons à 40°C $\mu$ -ERDA à température ambiante

Tableau 3.1 : caractéristiques des échantillons de Zircaloy-4 et de M5® analysés par diffraction de neutrons, de rayons X ainsi que par  $\mu$ -ERDA.

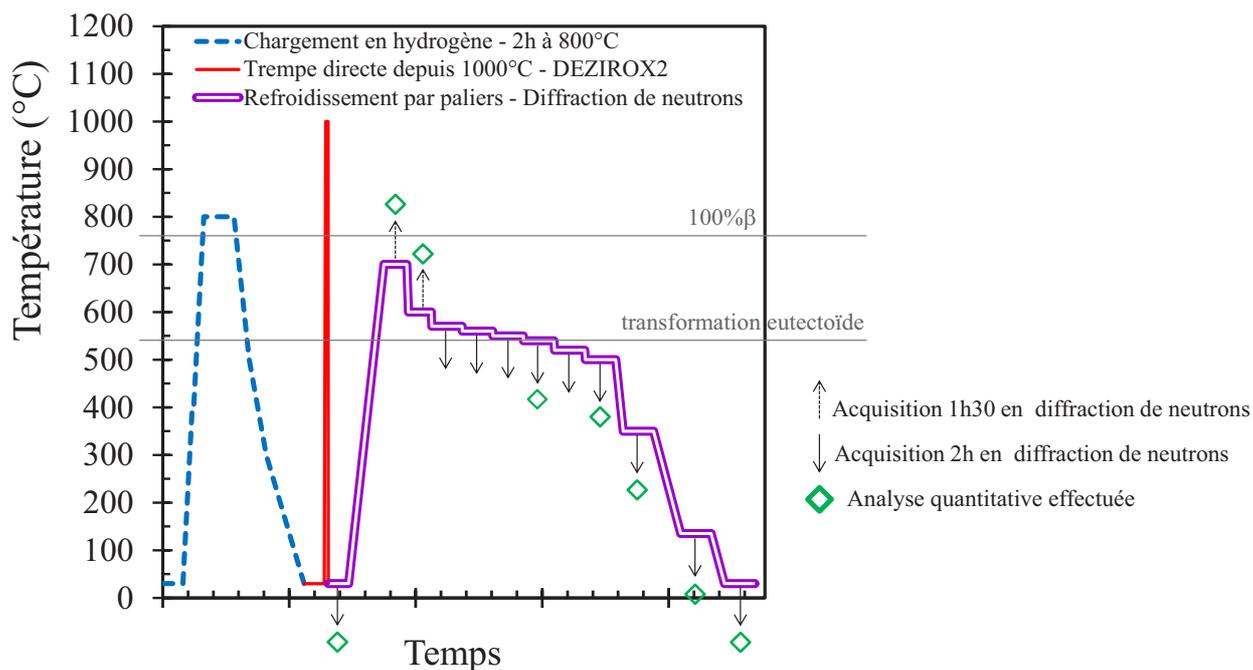


Figure 3.1 : cycle thermique appliqué au Zircaloy-4 préhydruré à environ 3 300ppm-mass. et analyse par diffraction de neutrons effectuée *in-situ* au cours du refroidissement depuis 700°C.

Les dépouillements des diagrammes de diffraction obtenus ont été effectués à l'aide du logiciel Fullprof (<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/>) et plus précisément WinPLOTR. Pour ce travail il était nécessaire de connaître la structure cristalline de chacune des phases potentiellement présentes. Le Tableau 3.2, le Tableau 3.3 et le Tableau 3.4 présentent les caractéristiques cristallographiques utilisées pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du zirconium, les hydrures et les phases secondaires susceptibles d'être présentes dans les alliages de zirconium fortement chargés en hydrogène après passage dans le domaine de phase  $\beta$ . Plus de détails notamment sur les positions atomiques sont disponibles en Annexe B.

<b>Zirconium</b>	$\alpha$	$\beta$
<b>Composition</b>	Zr	Zr
Structure cristalline	Hexagonale Compacte	Cubique centrée
Paramètres de maille à 20°C (nm)	a = 0,3232 c = 0,5147	a = 0,361
Groupe d'espace	P63/mmc (194)	Im-3m (229)
Fiche ICDD <sup>1</sup> – réf.	00-005-0665	04-004-8948

Tableau 3.2 : caractéristiques cristallines principales des phases de zirconium.

<sup>1</sup> Base de données internationales des caractéristiques cristallines des phases « International Centre for Diffraction Data ».

<b>Hydrures</b>	Delta - $\delta$	Gamma - $\gamma$	Epsilon - $\epsilon$	Zêta - $\zeta$
<b>Composition</b>	ZrH <sub>1,3</sub> -ZrH <sub>1,7</sub>	ZrH	ZrH <sub>1,6</sub> -ZrH <sub>2</sub>	Zr <sub>2</sub> H
Structure cristalline	CFC	Tétraogonale FC	Tétraogonale C	Trigonale
Paramètres de maille (nm)	a = 0,4781	a = 0,45957 c = 0,49686	a = 0,3520 c = 0,4450	a = 0,330 c = 1,029
Groupe d'espace	Fm-3m (225)	P42/n (86)	I4/mmm (139)	P3m1 (156)
Fiche ICDD – réf.	00-034-0649	03-065-6223	00-017-0314	(Zhao et al., 2008)

Tableau 3.3 : caractéristiques cristallines principales des phases hydrures à température ambiante.

<b>Phases secondaires</b>	$\alpha$ ZrO <sub>2</sub>	$\beta$ ZrO <sub>2</sub>	$\beta$ -Zr20Nb	Zr(Fe,Cr) <sub>2</sub>
<b>Composition</b>	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Zr-20%mass.Nb	ZrFe <sub>1,5</sub> Cr <sub>0,5</sub>
Structure cristalline	Monoclinique	Tétraogonale	Cubique centrée	Hexagonal
Paramètres de maille (nm)	a = 0,513 b = 0,517 c = 0,535 $\beta = 99,24^\circ$	a = 0,5074 c = 0,5188	a = 0,353	a = 0,5006 c = 0,8193
Groupe d'espace	P21/c (14)	P42/nmc (137)	Im-3m (229)	P63/mmc (194)
Réf.	(Gosset et al., 2012)	(Kisi et Howard, 1998)	(Cuello et al., 1995)	(Canet et al., 1994)

Tableau 3.4 : principales caractéristiques cristallines des phases « secondaires » à température ambiante.

Des hypothèses plus ou moins fortes ont dû être faites pour l'analyse complexe des diffractogrammes :

- Tandis que la gaine présente une texture cristallographique marquée à l'état de réception (par exemple, dans le cas des gaines en Zircaloy-4 détendu, les axes c de la maille hexagonale sont situés dans le plan radial-circconférentiel du tube, à environ 30° de la direction radiale), le passage à HT et la transformation totale en phase  $\beta$  permet de « quasi-isotropiser » le matériau ; la phase ex- $\beta$  affiche néanmoins une texture de type fibre avec des valeurs de facteurs de Kearns proches de 1/3 (Cabrerá, 2012). Par ailleurs, le faisceau de neutrons incident était perpendiculaire à l'axe du tube et traversait l'ensemble du tube lors des expériences, moyennant *a priori* les effets de texture potentiels. Afin d'évaluer l'effet de la texture de la phase  $\alpha$  après refroidissement depuis le domaine  $\beta$  ( $\alpha$ -proeutectoïde et ex- $\beta$ ) sur les fractions de phases déterminées par les affinements Rietveld, des affinements ont été réalisés pour le Zircaloy-4 préhydruré à environ 3 000ppm-mass. refroidi par paliers jusqu'à température ambiante en considérant le matériau isotrope ou en introduisant de manière artificielle une texture pour la phase  $\alpha$ , en prenant en compte les trois familles de plans accessibles via le domaine angulaire investigué de la phase  $\alpha$  après traitement en phase  $\beta$ . Pour cela des affinements ont été effectués en considérant trois phases  $\alpha$ , représentant chacune un tiers de la fraction totale de la phase  $\alpha$ , avec des paramètres de maille, un facteur d'échelle et un élargissement à mi-hauteur identiques mais avec des orientations préférentielles différentes : (10 $\bar{1}$ 0), (0002), (10 $\bar{1}$ 1). La Figure 3.2 représente les fractions atomiques des phases obtenues à partir des diagrammes de diffraction de neutrons, en prenant en compte l'effet de texture du matériau et en faisant l'hypothèse d'un matériau isotrope. L'écart absolu entre les fractions de phases évaluées

avec ces deux hypothèses est relativement faible : il est estimé à environ 2%at pour la phase  $\alpha$  et à près de 0,3%at pour les hydrures et les phases secondaires. Dans la suite, le matériau a donc été considéré comme étant isotrope.

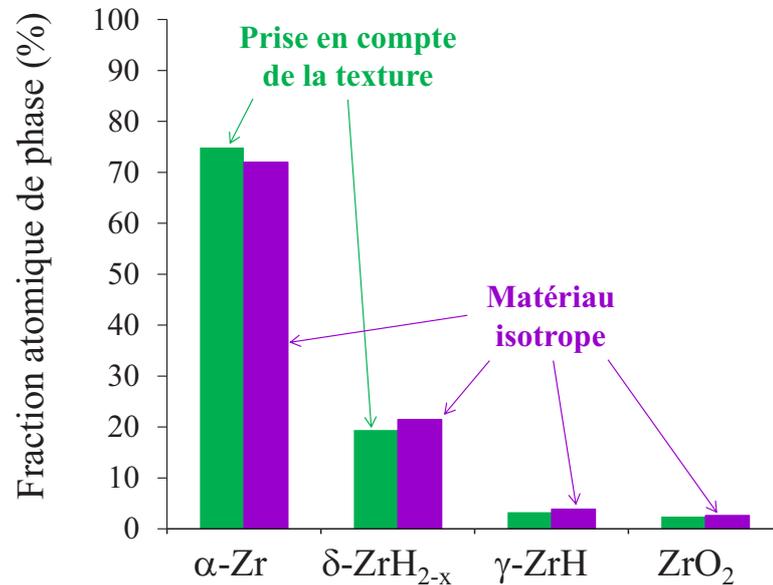


Figure 3.2 : évaluation de l'effet de l'hypothèse d'un matériau isotrope sur les fractions de phases déterminées à partir des diagrammes de diffraction de neutrons du Zircaloy-4 préhydruré à environ 3 000ppm-mass. refroidi par paliers jusqu'à température ambiante.

- La stœchiométrie de l'hydrure  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> a été déterminée en fonction de la température par calculs thermodynamiques. Les valeurs de x obtenues en fonction de la température sont reportées dans le Tableau 3.5. Celles-ci montrent que, à l'équilibre, l'hydrure aurait tendance à s'enrichir en hydrogène lorsque la température diminue. L'hydrure  $\gamma$  a été considéré comme stœchiométrique (ZrH) quelle que soit la température.

<u>Température (°C)</u>	550	540	520	350	135	40
<b>Stœchiométrie x</b>	0,62	0,61	0,6	0,52	0,45	0,42

Tableau 3.5: Stœchiométrie x de l'hydrure  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> en fonction de la température pour le Zircaloy-4 préhydruré à 3 000ppm-mass. déterminée par calculs Thermocalc.

- L'effet potentiel de la géométrie des hydrures, qui n'est pas vraiment connue dans les conditions investiguées ici, n'a pas été pris en compte. Cette hypothèse simplificatrice pourrait avoir un impact significatif sur l'affinement des diagrammes de diffraction et donc sur la détermination des fractions de phases. En effet, selon que l'hydrure précipite sous la forme d'aiguilles ou de plaquettes le nombre de plans de diffraction selon une direction peut être plus ou moins élevé, ce qui pourrait conduire à un effet de type texture sur les diagrammes de diffraction, ou à un élargissement anisotrope d'un pic vis-à-vis des autres.

- Le matériau a été considéré libre de contraintes. On notera que la présence de contraintes résiduelles pourrait avoir un impact sur l'élargissement des pics de diffraction et donc sur l'estimation des fractions des phases.
- Les microstructures étudiées présentent des hétérogénéités microchimiques dues au « partitioning » des éléments lors de la transformation de la phase  $\beta$  en phase  $\alpha$  au cours du refroidissement. La présence de domaines enrichies/appauvries en hydrogène et/ou en oxygène pourrait mener à un dédoublement des pics, comme l'a observé Stern (Stern, 2007) dans des structures ex- $\beta$  de matériaux modèles dopés en oxygène. Ce phénomène de dédoublement des pics de diffraction n'a toutefois pas été observé dans nos travaux. Le matériau a été considéré homogène pour les analyses.

La Figure 3.3 illustre l'affinement d'un diagramme de diffraction obtenu à température ambiante sur (a) du Zircaloy-4 et (b) du M5<sup>®</sup> préhydrogénés à environ 3 000ppm-mass. refroidis lentement depuis le domaine  $\beta$  (refroidissement par palier avec une vitesse moyenne de 0,5°C/min). Les points rouges correspondent au diagramme de diffraction mesuré et la ligne noire au diagramme théorique obtenu en affinant, entre autres, les paramètres cristallins afin d'obtenir le meilleur ajustement possible dans ces conditions par affinements Rietveld. Il n'a pas été détecté d'hydrures  $\epsilon$  et  $\zeta$ , ce qui est en accord avec les résultats obtenus par simulations thermodynamiques vis-à-vis de  $\epsilon$  ( $\zeta$  n'étant pas pris en compte dans la Zircobase). Cela ne signifie pas forcément que ces phases ne sont pas présentes ; elles peuvent l'être mais en quantité insuffisante pour qu'elles puissent être détectées. De même, les phases de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  dans le Zircaloy-4 n'ont pas été détectées. Ce résultat est en partie dû au fait que les pics principaux de diffraction des phases de Laves se trouvent aux mêmes angles que ceux du porte-échantillons en cadmium, ou sont très proches de ceux relatifs au zirconium et aux hydrures. Les gammes angulaires prenant en compte les pics de diffraction du porte échantillon ont été exclues des conditions angulaires d'affinement (ANNEXE B). Ainsi,  $Zr(Fe,Cr)_2$  n'a pas été pris en compte dans les dépouillements des diagrammes, ce qui induit une imprécision supplémentaire sur les valeurs des fractions de phases présentées sur la Figure 3.6. La couche d'oxyde de zirconium, formée lors de la préoxydation sous vapeur d'eau dans DEZIROX 2 afin d'éviter la désorption de l'hydrogène lors des acquisitions effectuées sous vide secondaire, a bien été détectée sur les diagrammes de diffraction. La prise en compte de la phase zircone a été nécessaire pour que l'affinement par la méthode de Rietveld converge. Seule la phase monoclinique a été observée. La phase quadratique n'a pas été mise en évidence, peut-être dû au fait que sa proportion était trop faible pour être détectée et/ou que les pics de diffraction associés étaient proches de ceux de la phase monoclinique. Les parties de diagrammes mettant en évidence la présence de la phase monoclinique de la zircone sont disponibles en Annexe B. La fraction de zircone monoclinique a été évaluée à environ 2%at (de 1,6 à 3,0%at), quelle que soit la température d'analyse, entre 700 et 20°C, ce qui correspond bien à la quinzaine de microns de couche d'oxyde observée qui représente ~3% de l'épaisseur de la gaine. Cette phase n'a pas été prise en compte pour les calculs thermodynamiques.

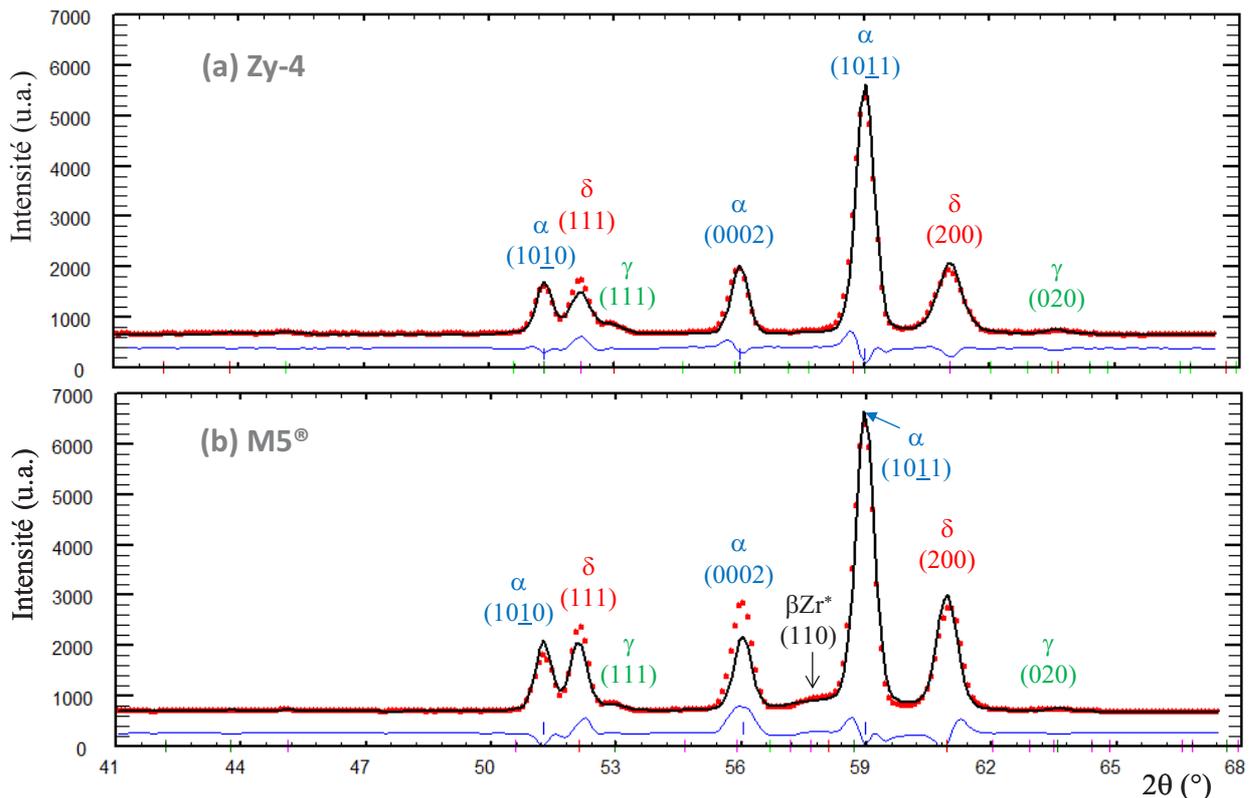


Figure 3.3 : affinement du diagramme de diffraction de neutrons obtenu à température ambiante sur (a) du Zircaloy-4 et (b) du M5<sup>®</sup> contenant environ 3 000ppm-mass. d'hydrogène refroidis lentement depuis 700°C (points rouges : diagramme mesuré ; ligne noire : diagramme théorique).

La Figure 3.4 présente les diagrammes de diffraction acquis à différentes températures entre 700 et 20°C, au refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ , sur du Zircaloy-4 hydruré à environ 3 300ppm-mass. Cette figure illustre l'évolution de la phase  $\alpha$  en fonction de la température. Le pic correspondant au plan de diffraction (1010) est très peu visible à 700°C confirmant que le zirconium est très majoritairement en phase  $\beta$  à cette température pour la teneur en hydrogène et les conditions de quasi-équilibre dont il est question ici (cf. résultats des calculs thermodynamiques présentés au chapitre 2). À mesure que la température diminue, l'intensité du pic (1010) de la phase  $\alpha$  du zirconium augmente révélant une augmentation de la fraction de cette phase. De plus, un décalage de ce pic de diffraction vers les plus grands angles est observé lorsque la température diminue, ce qui correspond à une contraction de la maille due au refroidissement : d'après la loi de Bragg,  $2d\sin\theta=n\lambda$ , la contraction de la maille conduit à une augmentation de la distance interréticulaire  $d$ , qui se traduit par une augmentation de l'angle de Bragg  $\theta$ , l'ordre de diffraction  $n$  et la longueur d'onde du faisceau incident  $\lambda$  étant fixés (0,2422nm). De plus, au-dessus du palier eutectoïde, la faible teneur en hydrogène et un certain enrichissement en oxygène de la phase  $\alpha$ -proeutectoïde peuvent induire une évolution supplémentaire des paramètres de maille. Le pic de diffraction des plans (200) de l'hydrure  $\delta$  n'a pas été observé à 700°C, comme attendu puisqu'à cette température, la totalité de l'hydrogène est en solution, majoritairement ségrégué dans la phase  $\beta$  très largement majoritaire. À 540°C le pic (200) de l'hydrure  $\delta$  est visible et son intensité augmente lors du refroidissement, mettant en évidence la précipitation progressive de l'hydrure  $\delta$ . Cependant, contrairement à la phase  $\alpha$ , pas de variation significative en fonction de la température du paramètre de maille de l'hydrure  $\delta$  n'a été observée. Il est intéressant de noter que pour des matériaux contenant environ 3 000ppm-

mass. d'hydrogène, il a été détecté, tant par diffraction de neutrons que par calculs thermodynamiques, la présence d'un domaine triphasé ( $\alpha + \beta + \delta$ ), dont les températures d'existence sont reportées dans le Tableau 3.6 selon le matériau et la technique de détermination. La transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \delta$  n'est donc pas réellement « eutectoïde » au sens strict (transformation qui se déroule à température constante). En effet, le variant n'est pas nul car il ne s'agit pas ici d'un système binaire. On peut considérer que cette transformation « eutectoïde » débute dès l'apparition de la phase hydrure  $\delta$ .

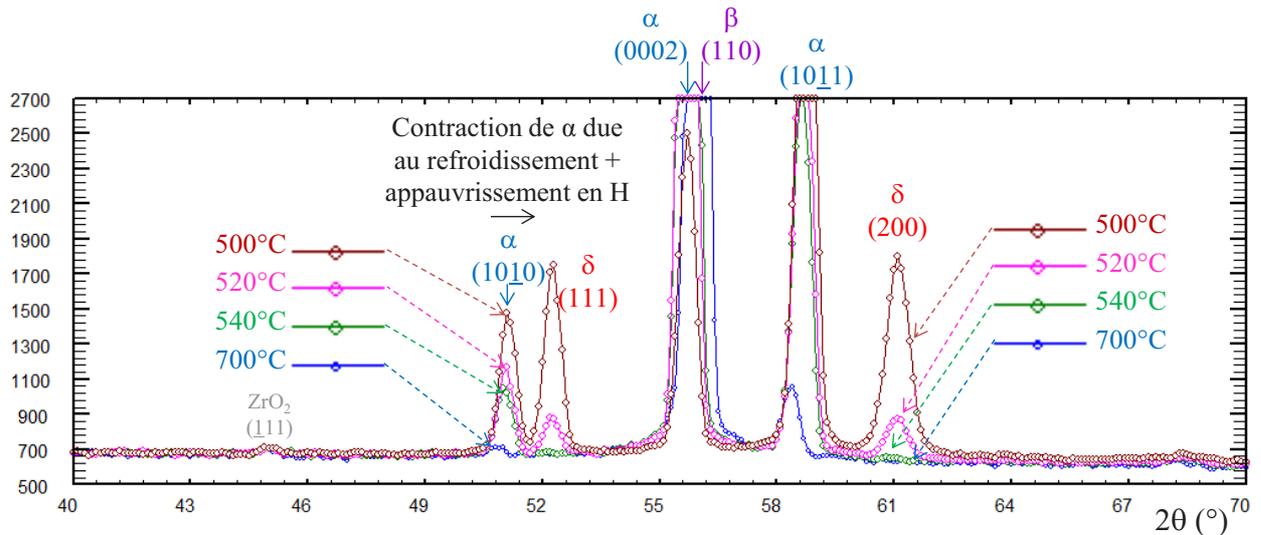


Figure 3.4 : diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à différentes température au refroidissement depuis 700°C sur du Zircaloy-4 contenant environ 3 300ppm-mass. d'hydrogène – évolution de la phase  $\alpha$  du zirconium et de l'hydrure  $\delta$  au cours du refroidissement.

	Zircaloy-4	M5®
<b>Analyse par diffraction de neutrons</b>	$520^{\circ}\text{C} < (\alpha + \beta + \delta) < 540^{\circ}\text{C}$	$480^{\circ}\text{C} < (\alpha + \beta + \delta) < 520^{\circ}\text{C}$
<b>Simulations thermodynamiques</b>	$554^{\circ}\text{C} < (\alpha + \beta + \delta) < 560^{\circ}\text{C}$	$540^{\circ}\text{C} < (\alpha + \beta + \delta) < 550^{\circ}\text{C}$

Tableau 3.6 : domaines de température d'existence d'un domaine triphasé ( $\alpha + \beta + \delta$ ) évalués par diffraction de neutrons et calculs thermodynamiques pour le Zircaloy-4 et le M5® contenant environ 3 000ppm-mass. d'hydrogène.

La transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  au cours du refroidissement est illustrée sur la Figure 3.5 avec les diagrammes obtenus à 700°C, 550°C et 40°C<sup>2</sup>. Les pics des phases  $\alpha$  et  $\beta$  autour de  $2\theta = 56^\circ$  sont convolués ; les deux phases ne peuvent être distinguées à partir de ces pics. À 700°C, la phase  $\alpha$  est très peu présente (pics (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) et (10 $\bar{1}$ 2)), tandis qu'à 550°C et 40°C les pics sont de plus forte intensité. Le pic (200) de la phase  $\beta$  est moins intense à 550°C qu'à 700°C, et il n'est plus détecté à 40°C. Ces évolutions révèlent la diminution au cours du refroidissement de la fraction de phase  $\beta$ , qui se transforme en phase  $\alpha$ , progressivement au-dessus du « palier » eutectoïde puis très rapidement juste en dessous.

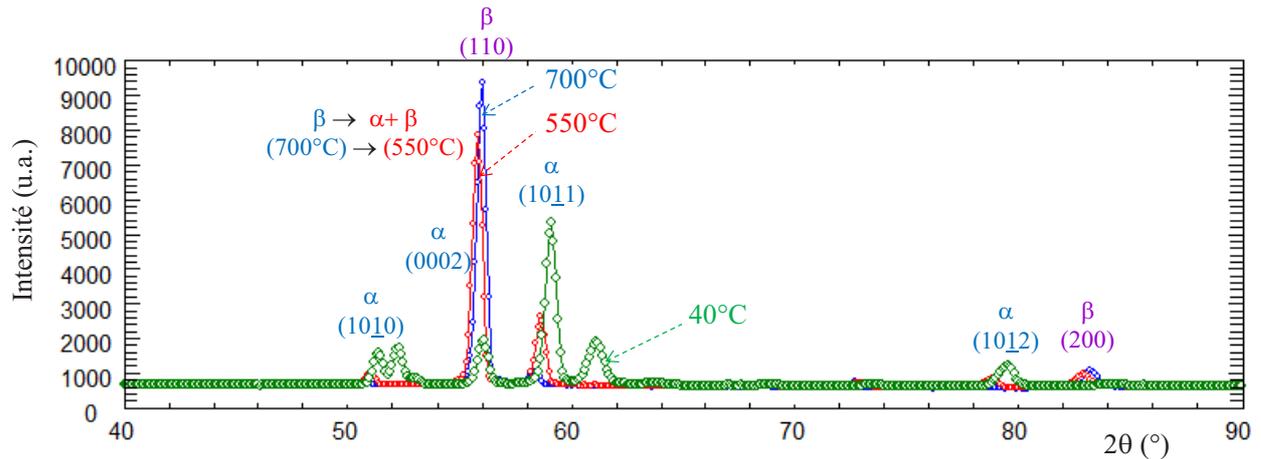


Figure 3.5 : diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à différentes températures au refroidissement depuis 700°C sur du Zircaloy-4 contenant environ 3 300ppm-mass. d'hydrogène – évolution de la phase  $\beta$  au profit de la phase  $\alpha$  au cours du refroidissement.

À partir de l'intensité des pics de diffraction, il a été possible de remonter à la fraction atomique des phases présentes. Ces résultats ont été obtenus à partir de l'affinement effectué à l'aide du logiciel Fullprof qui calcule le facteur de structure de chacune des phases et remonte à la fraction atomique à partir de l'intensité théorique déterminée. Ainsi, la Figure 3.6 représente les résultats obtenus à partir des diagrammes de diffraction et des calculs thermodynamiques. Les évolutions des fractions de phases  $\alpha$  et  $\beta$  du zirconium, déduites des diffractogrammes, sont similaires à celles calculées avec Thermocalc. Il est à noter que d'après les simulations thermodynamiques effectuées pour ces fortes teneurs en hydrogène, les phases de Laves seraient présentes à environ 1%at pour des températures allant jusqu'à 700°C. Cette prise en compte induit donc un biais supplémentaire mais de second ordre vis-à-vis des phases majoritaires.

<sup>2</sup> Le refroidissement sous vide secondaire étant très lent, l'acquisition du diagramme de diffraction a été faite au cours du refroidissement autour de 40°C ( $\pm 5^\circ$ ).

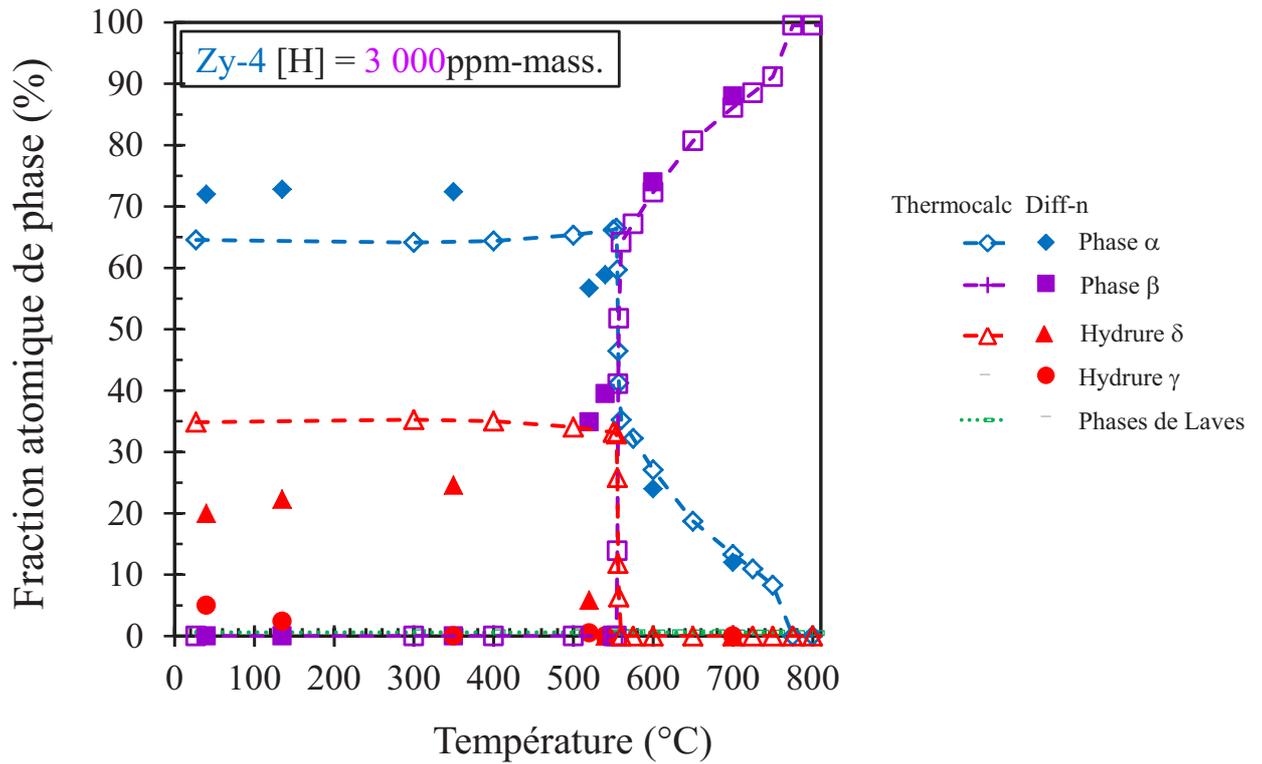
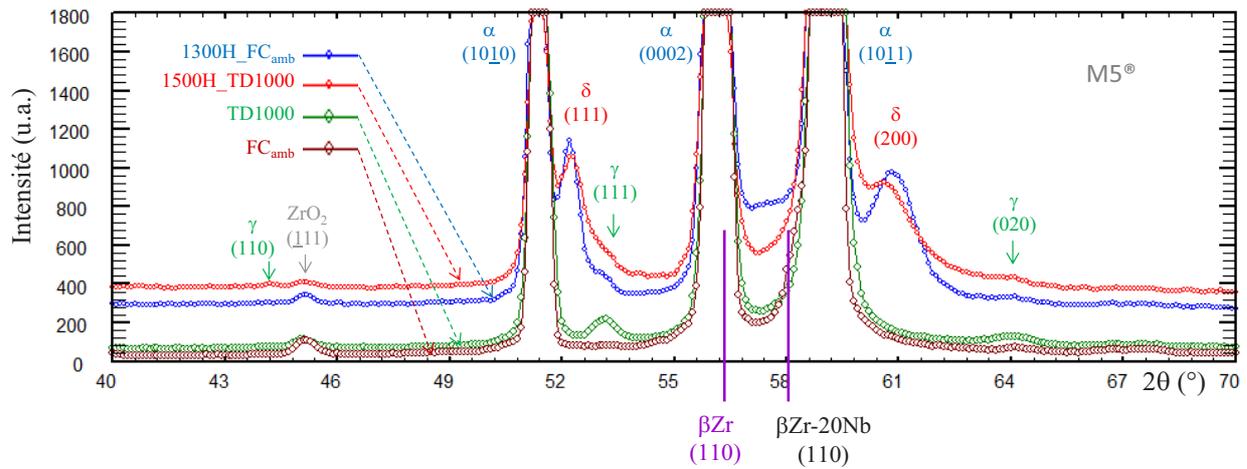


Figure 3.6 : évolution du pourcentage atomique des phases déterminé par analyse des diffractogrammes obtenus au refroidissement depuis 700°C sur du Zircaloy-4 contenant environ 3 300ppm-mass. d'hydrogène ; comparaison aux résultats obtenus par calculs thermodynamiques à l'équilibre.

Des analyses similaires en diffraction de neutrons ont été effectuées sur des échantillons en M5<sup>®</sup> chargés en hydrogène à 3 300ppm-mass. L'exploitation des diagrammes de diffraction s'avère encore plus complexe que dans le cas du Zircaloy-4, du fait notamment du maintien d'une fraction non négligeable de phase  $\beta$  métastable jusqu'à basse température ( $\beta\text{Zr}^*$  enrichie en niobium), les analyses effectuées sont donc qualitatives. La Figure 3.7 illustre les pics de diffractions relatifs à la phase  $\beta$  et à la phase  $\beta$  enrichie à près de 20%mass. en niobium ( $\beta\text{Zr-20Nb}$  (Toffolon, 2000)) sur les diagrammes de diffraction du M5<sup>®</sup> préhydruré ou non ayant subi un refroidissement lent ou une trempe directe depuis 1 000°C. Le pic de diffraction de neutrons de la phase  $\beta$ , enrichie ou non en niobium, est fortement convolué avec les pics  $\alpha$  (0002) et (1011).



**Figure 3.7:** diagramme de diffraction de neutrons obtenu à température ambiante sur du M5® non-préhydruré et préhydruré à ~1 300ppm-mass. (1300H) ou 1 500ppm-mass. (1500H) ayant subi un refroidissement lent ( $FC_{amb}$ ) ou une trempe directe à l'eau (TD1000) après 60s sous vapeur d'eau à ~1 000°C.

En ce qui concerne la précipitation d'hydrures : elle apparaît vers 540°C dans le cas du Zircaloy-4 et vers 520°C pour le M5®, *i.e.* lors de la transformation « eutectoïde ». Il s'agit dans un premier temps d'hydrures  $\delta$  (cf. Figure 3.4), puis, entre 350°C et 135°C, l'hydrure métastable  $\gamma$  apparaît ; les hydrures  $\delta$  restent néanmoins majoritaires (cf. Figure 3.8). L'hydrure  $\gamma$  n'étant pas considéré comme une phase d'équilibre, il n'est pas pris en compte dans les simulations thermodynamiques. L'analyse de diffraction de neutrons indique que la fraction d'hydrures  $\gamma$  augmente lorsque la température diminue de 135°C à 40°C (cf. Figure 3.8). Comme cela a été énoncé au chapitre 1, la présence de l'hydrure  $\gamma$  a également été observée par différents auteurs : d'après Lanzani (Lanzani et Ruch, 2004), la présence de l'hydrure  $\gamma$  est favorisée par les éléments  $\beta$ -gènes (par exemple le niobium dans le cas du M5®). Nath et al. ont, quant à eux, observé la présence de cet hydrure pour des teneurs en hydrogène relativement faibles (<500ppm-mass.) et pour des vitesses de refroidissement élevées, c'est-à-dire après une trempe à l'air jusqu'à une trempe à l'eau depuis 450°C à 550°C (Nath, Lorimer et Ridley, 1975). Selon Nath et al., de faibles teneurs en hydrogène induisent une solution solide « diluée » ce qui favoriserait la précipitation de l'hydrure  $\gamma$ . En étudiant la décomposition de l'hydrure  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub>, Ma et al. ont détecté l'hydrure  $\gamma$  à température ambiante après maintien en température à 600°C et 700°C suivi d'une trempe depuis 500°C et 600°C (Ma et al., 2015).

Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015) ainsi que Daum et al. (Daum, Chu et Motta, 2009) ont observé l'hydrure  $\gamma$  au sein d'alliages contenant de fortes teneurs en hydrogène (>1330ppm-mass. et >1250ppm-mass. respectivement), refroidis rapidement (trempe) depuis 630-930°C ou dans des conditions se rapprochant de celles d'équilibre (refroidissement lent à 2°C/min depuis 400°C). Mishra et al. ont suggéré que la phase  $\gamma$  est une phase d'équilibre à basse température pour des teneurs en hydrogène inférieures à 10 000ppm-mass., et qu'elle serait issue de la réaction péritectoïde  $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$  à une température inférieure à 255°C (Mishra, Sivaramakrishnan et Asundi, 1972). Plus tard, Root et al. ont évalué cette transition  $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$  à une température de près de 180°C pour du Zr-2,5Nb contenant moins de

200ppm-mass. de deutérium (Root et al., 2003 ; Root et Fong, 1996). Ces températures de transition sont cohérentes avec la température d'apparition des hydrures  $\gamma$  comprise entre 350 et 135°C mise en évidence ici, *in situ*.

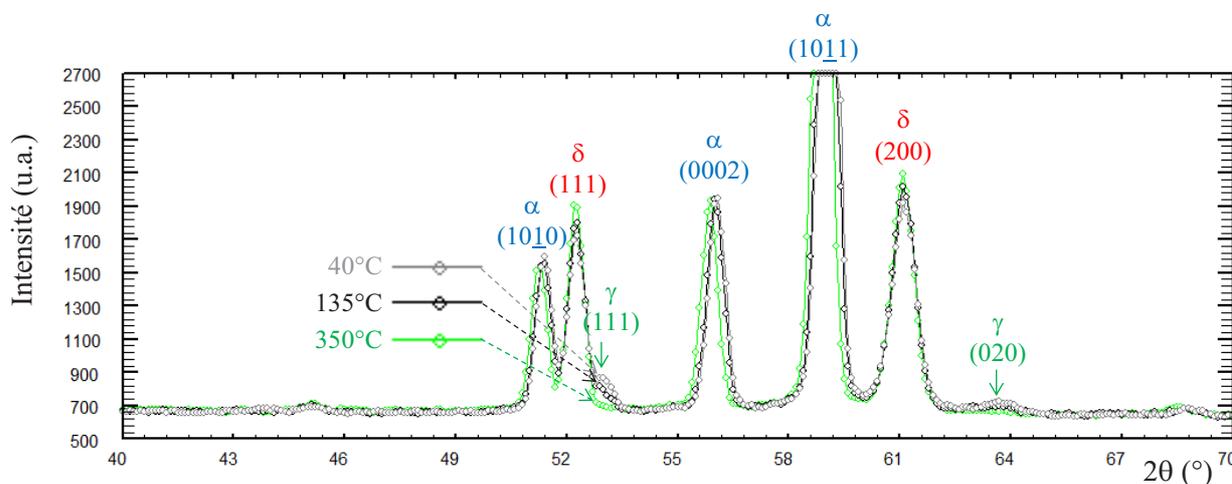


Figure 3.8 diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à différentes températures au refroidissement depuis 700°C sur du Zircaloy-4 contenant environ 3 300ppm-mass. d'hydrogène – évolution de la phase  $\gamma$  au cours du refroidissement.

Autrement dit, l'hydrure  $\gamma$  a été observé dans plusieurs conditions, parfois « contradictoires », conduisant à différentes hypothèses sur sa stabilité et sur les séquences menant à sa précipitation. Or dans cette étude, l'hydrure  $\gamma$  a été observé pour de faibles teneurs en hydrogène (environ 100 et 250ppm-mass., Figure 3.9) et pour des teneurs élevées (de près de 1 500ppm-mass. jusqu'à 3 300ppm-mass., comme illustré sur la Figure 3.10 et la Figure 3.3), après trempe directe TD, mais également après refroidissement lent  $FC_{amb}$  ou  $RP_{amb}$  depuis le domaine de phase  $\beta$ . Nos résultats semblent donc indiquer que :

- l'hydrure  $\gamma$  se forme bien à basses températures (<350°C) lors du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$  ;
- il apparaît indépendamment de l'ordre de grandeur de la teneur globale en hydrogène et de la vitesse de refroidissement, dans les gammes investiguées.

Cela semble montrer une bonne « stabilité » de cette phase hydrure mais, en l'absence de traitement thermique de suffisamment longue durée en dessous de 350°C, il est difficile de conclure sur le fait que cette phase soit finalement une phase métastable susceptible d'évoluer (se décomposer) après maintien de longues durées ou si finalement on peut la considérer comme une phase « d'équilibre » de basse température.

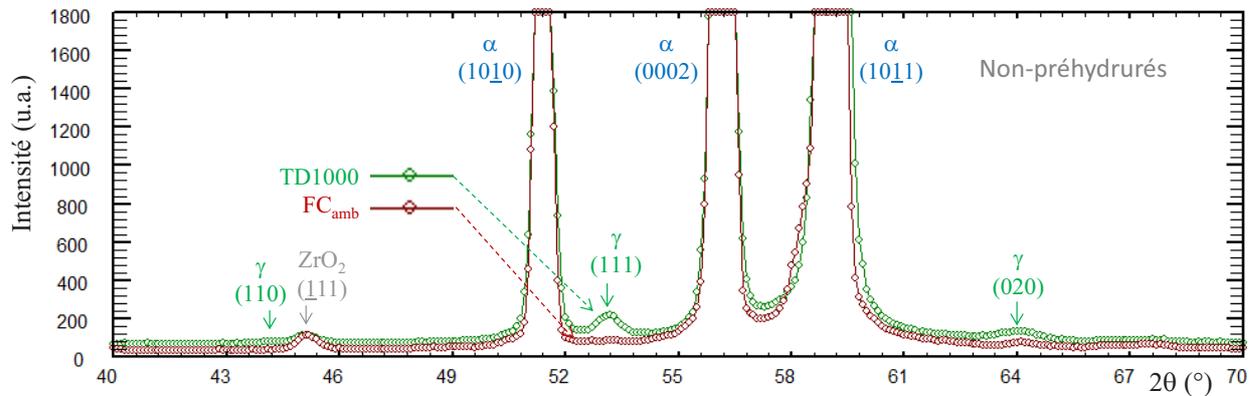


Figure 3.9 : diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à température ambiante sur du M5<sup>®</sup> contenant ~100ppm-mass. d'hydrogène<sup>3</sup> refroidi lentement (FC<sub>amb</sub>) et sur du M5<sup>®</sup> contenant ~250ppm-mass. d'hydrogène trempé directement à l'eau (TD1000) après 60s sous vapeur d'eau à ~1 000°C.

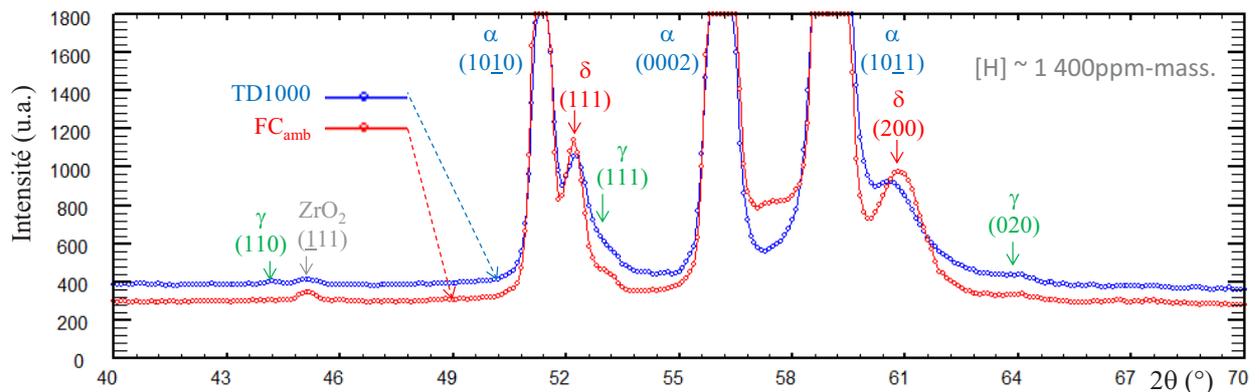


Figure 3.10 : diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à température ambiante sur du M5<sup>®</sup> préhydruré à 1 300ppm-mass. refroidi lentement (FC<sub>amb</sub>) et du M5<sup>®</sup> préhydruré à 1 500ppm-mass. trempé directement à l'eau (TD1000) après 60s sous vapeur d'eau à ~1 000°C.

Selon l'hypothèse de Nath et al., la précipitation de l'hydrure  $\gamma$  serait favorisée dans des matrices base zirconium « diluées ». La précipitation d'hydrures  $\gamma$  observée ici pour des matériaux contenant de fortes teneurs en hydrogène pourrait être liée au « partitioning » des éléments  $\alpha$ -gènes et  $\beta$ -gènes, et notamment de l'hydrogène, lors de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  au refroidissement. En effet, ce phénomène entraîne une microstructure très hétérogène avec des teneurs en hydrogène très contrastées. Par exemple la Figure 3.11 présente des cartographies de l'hydrogène et de l'oxygène obtenues par  $\mu$ -ERDA et microsonde électronique pour un échantillon en Zircaloy-4 contenant environ 3 300ppm-mass. d'hydrogène refroidi par paliers

<sup>3</sup> Hydrogène probablement absorbé pendant l'oxydation sous vapeur d'eau à ~1 000°C.

depuis le domaine de phase  $\beta$ . La Figure 3.12 est une image MEB en électrons rétrodiffusés de la zone analysée. La microstructure est composée de :

- zones enrichies en oxygène dont la teneur en hydrogène est inférieure à 200ppm-mass. ; on peut considérer que ces zones globalement appauvries en hydrogène sont représentatives de la phase  $\alpha$ -proeutectoïde ;
- zones appauvries en oxygène où la teneur en hydrogène est supérieure à 6 000ppm-mass. ; ces zones globalement enrichies en hydrogène (hydrures) sont à rapprocher des dernières zones  $\beta$  à se décomposer (massivement) en phases  $\alpha + \delta$  au passage en dessous du palier eutectoïde.

La présence de zones faiblement hydrurées (*i.e.*  $\alpha$ -proeutectoïde) serait donc propice à l'apparition d'hydrures  $\gamma$ . Il est également envisageable que la précipitation d'hydrures  $\gamma$  à basse température soit en partie liée aux incompatibilités de déformation entre les hydrures et la matrice métallique. L'augmentation de la résistance mécanique à basse température accentuerait ce mécanisme : la déformation associée à la précipitation des hydrures est *a priori* plus importante dans le cas des hydrures  $\delta$  ( $ZrH_{2-x}$ ) que dans le cas des hydrures  $\gamma$  ( $ZrH$ ), dont la précipitation pourrait être favorisée en particulier à basse température pour aider à accommoder les déformations induites.

On remarque sur la Figure 3.11 que, dans les conditions ici investiguées, la phase  $\alpha$ -proeutectoïde a germé et a crû préférentiellement au niveau des ex-joints des grains de la phase  $\beta$  formant ainsi une sous-structure relativement connexe (structure en « nid d'abeilles »). Le fait que c'est localisé aux joints de grains, donne une dépendance à la microstructure certaine et donc aux effets de vitesse de refroidissement. Cet aspect morphologique est à garder en mémoire car pourrait avoir un impact sur le comportement mécanique macroscopique associé à ce type de microstructures « micro-composite ».

Le même type d'analyse a été effectué sur du Zircaloy-4 préhydruré à près de 3 300ppm-mass. traité à 1 000°C et ayant subi un refroidissement lent (four coupé) jusqu'à 600°C et 700°C avant trempe à l'eau. Les cartographies de l'hydrogène obtenues par ERDA sont représentées Figure 3.13 et Figure 3.14. Après trempe depuis 700°C, la microstructure résultante est tellement fine qu'il est difficile de déterminer les fractions surfaciques des phases enrichies/appauvries en hydrogène, du fait de la résolution spatiale de la  $\mu$ -ERDA (Raepsaet et al., 2008). Il est malgré tout possible de conclure au regard de la microstructure que le matériau était encore majoritairement en phase  $\beta$  à 700°C. En effet, le fait que le « partitioning » de l'hydrogène soit très peu marqué indique qu'il y a peu de phase  $\alpha$ -proeutectoïde, ce qui est cohérent avec les analyses de diffraction de neutrons et les calculs thermodynamiques estimant que le Zircaloy-4 contenant près de 3 000ppm-mass. d'hydrogène est constitué de près de 90% de phase  $\beta$  à 700°C à l'équilibre. Après trempe depuis 600°C, il est possible de discerner des ex-joints de grains  $\beta$  car la fraction surfacique de zones appauvries en hydrogène est plus importante à 600°C qu'à 700°C.

Pour évaluer les fractions des zones enrichies et appauvries en hydrogène, les cartographies de l'hydrogène obtenues en  $\mu$ -ERDA ont été seuillées avec un seuil fixé à la valeur moyenne de la teneur en hydrogène. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 3.7. Bien que les images représentées sur la Figure 3.11 aient été obtenues à température ambiante après un

refroidissement par paliers depuis 700°C, on peut considérer que la répartition des zones enrichies/appauvries en hydrogène est à peu près représentative de la répartition au moment du passage du palier eutectoïde. En dessous de cette transition, les fractions respectives de phases  $\alpha$  et  $\beta$  n'évoluent quasiment plus et la diffusion des éléments chimiques est négligeable. Dans le cas des échantillons trempés depuis 600 ou 700°C après refroidissement lent depuis 1 000°C, on peut supposer que la trempe ait figé la microstructure et la répartition microchimique du matériau à ces températures. Les fractions de zones enrichies et appauvries en hydrogène ainsi évaluées (Tableau 3.7), sont relativement proches des fractions des phases  $\beta$  et  $\alpha$ -proeutectoïde déduites à 550°C, 600°C et 700°C à partir des résultats des analyses de diffraction de neutrons d'une part et des calculs thermodynamiques d'autre part (Figure 3.6). Au travers de ces analyses de forts contrastes microchimiques ont pu être observés avec des zones contenant plus de 10 000ppm-mass. d'hydrogène jouxtant des zones pour lesquelles les concentrations en hydrogène sont inférieures à 100ppm-mass. d'hydrogène (Tableau 3.7).

	<b><u>M5®</u></b> <b><u>préhydruré à</u></b> <b><u>~3 000ppm-</u></b> <b><u>mass.</u></b>	<b><u>Zircaloy-4 préhydruré à ~3 000ppm-mass.</u></b>		
	Refroidi par paliers depuis 700°C	Refroidi par paliers depuis 700°C	Trempé depuis 600°C après refroidissement lent depuis 1 000°C	Trempé depuis 700°C après refroidissement lent depuis 1 000°C
<b>%at.<math>\beta</math> ThermoCalc</b>	67%at. à 550°C	64%at. à 550°C	72%at. à 600°C	86%at. à 700°C
<b>Zones enrichies en H</b>				
<b>% surfacique de zones enrichies en H</b>	<b>65</b>	<b>83</b>	<b>82</b>	<b>96</b>
[H] <sub>max</sub> ppm-mass. (%at.)	12 000 (52)	8 000 (42)	7 700 (41)	-
[H] <sub>moy</sub> ppm-mass. (%at.)	6 000 (36)	5 000 (31)	4 300 (28)	-
<b>Zones appauvries en H</b>				
<b>% surfacique de zones appauvries en H</b>	35	17	18	4
[H] <sub>min</sub> ppm-mass. (%at.)	< 100 (<1)	< 200 (<2)	~ 150 (~1)	-
[H] <sub>moy</sub> ppm-mass. (%at.)	300 (3)	430 (5)	-	-

[H]<sub>max</sub> : teneur en hydrogène maximale détectée dans les zones enrichies en hydrogène

[H]<sub>min</sub> : teneur en hydrogène minimale détectée dans les zones appauvries en hydrogène

[H]<sub>moy</sub> : teneur en hydrogène moyenne déterminée dans les zones enrichies/appauvries en hydrogène

**Tableau 3.7: résultats des analyses des cartographies de l'hydrogène par  $\mu$ -ERDA.**

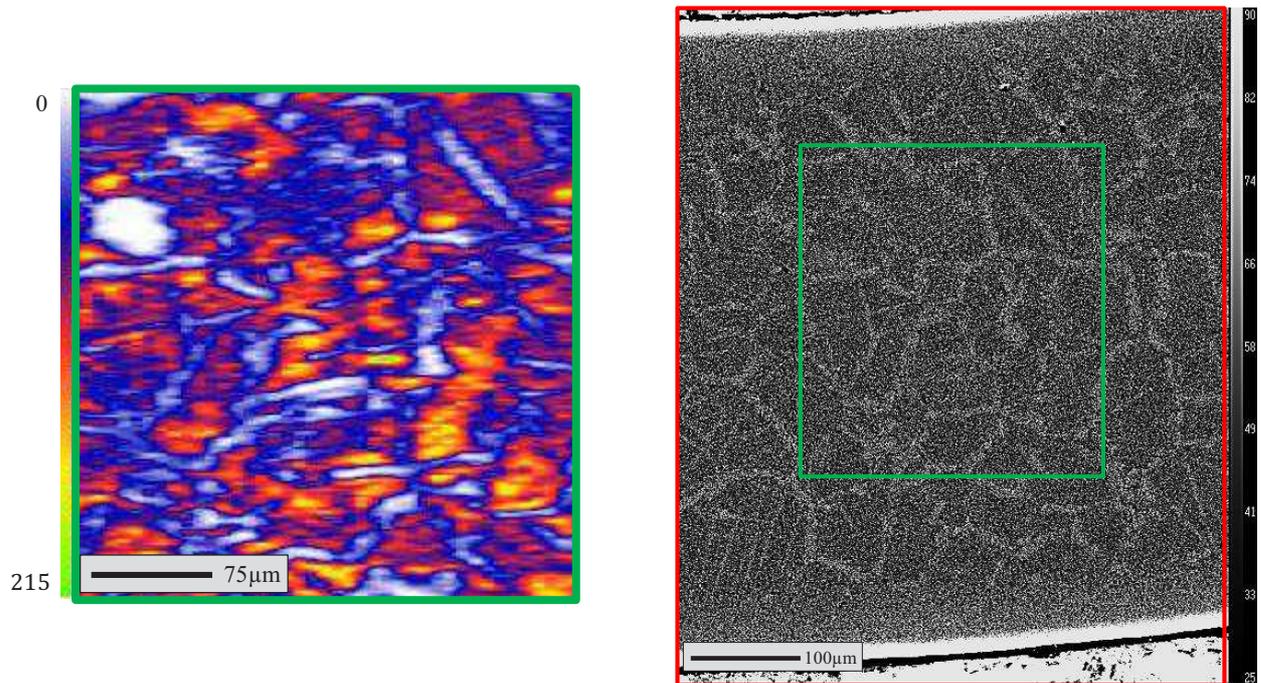


Figure 3.11 : cartographies de (a) l'hydrogène obtenue par  $\mu$ -ERDA et (b) de l'oxygène obtenue par microsonde électronique à température ambiante sur du Zircaloy-4 préhydruré à près de 3 300ppm-mass. après refroidissement par paliers depuis le domaine de phase  $\beta$  jusqu'à l'ambiante.

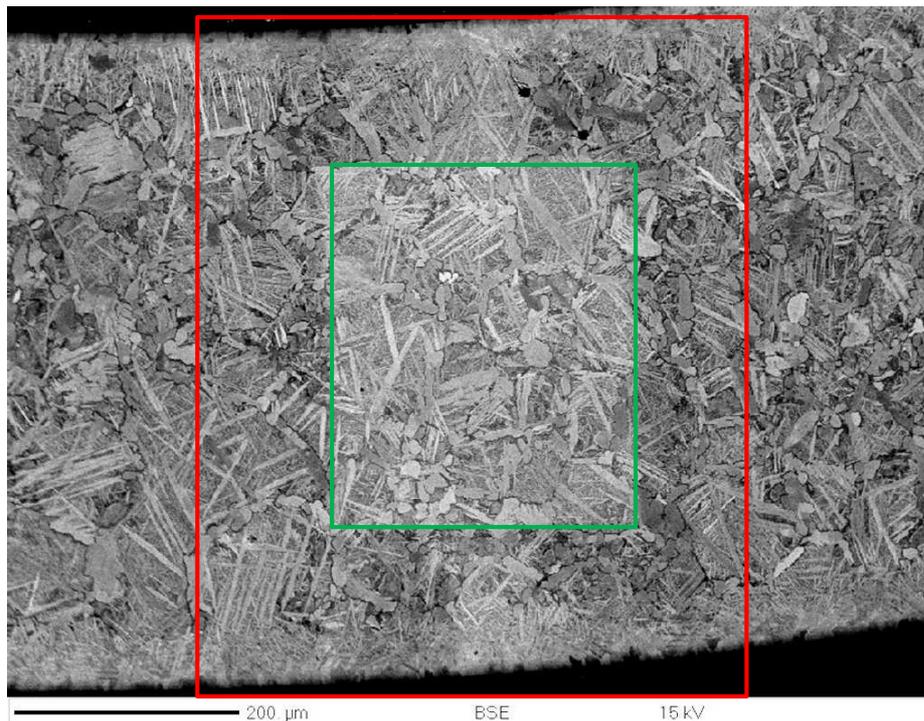


Figure 3.12 : micrographie électronique (MEB - électrons rétrodiffusés) à température ambiante de Zircaloy-4 préhydruré à près de 3 300ppm-mass. après refroidissement par paliers depuis le domaine de phase  $\beta$  jusqu'à l'ambiante.

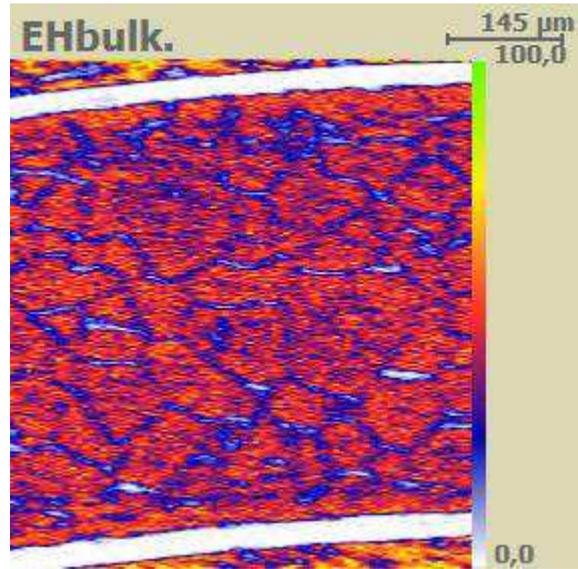


Figure 3.13 : cartographie de l'hydrogène obtenue par  $\mu$ -ERDA à température ambiante sur du Zircaloy-4 préhydruré à près de 3 300ppm-mass. oxydé 60s sous vapeur d'eau à 1 000°C, refroidi lentement jusqu'à 600°C, puis trempé à l'eau.

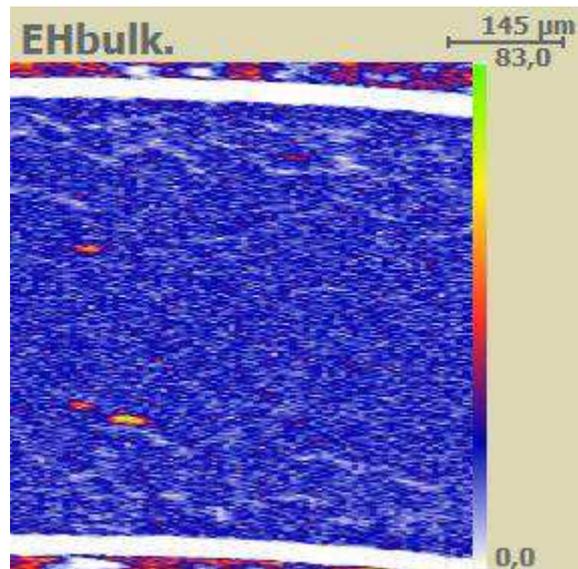


Figure 3.14 : cartographie de l'hydrogène obtenue par  $\mu$ -ERDA à température ambiante sur du Zircaloy-4 préhydruré à près de 3 300ppm-mass., oxydé 60s sous vapeur d'eau à 1 000°C, refroidi lentement jusqu'à 700°C, puis trempé à l'eau.

La Figure 3.15 présente les cartographies de l'hydrogène et de l'oxygène obtenues à température ambiante par ERDA et microsonde électronique, respectivement, de M5<sup>®</sup> contenant environ 3 300ppm-mass. La Figure 3.16 est une image MEB en électrons rétrodiffusés de la zone analysée. On notera la présence de couches externes d'épaisseur significative de phase  $\alpha(0)$  affectées par l'oxygène (Figure 3.16) qui pourraient être dues à une oxydation un peu plus importante de cet échantillon. Les fractions de phases avant la réaction eutectoïde des échantillons en M5<sup>®</sup> analysés ont été évaluées à partir de cartographies ERDA de l'hydrogène, en considérant que les zones enrichies en hydrogène correspondent à la phase  $\beta$  non transformée au-dessus du palier eutectoïde. Ainsi, la fraction de phase  $\beta$  à 550°C a été estimée à 65% d'après

les cartographies ERDA et à 67% d'après les calculs effectués à l'aide de Thermocalc (avec la précipitation d'hydrures  $\delta$  entre 540 et 550°C). Ces résultats sont donc en très bon accord. Ces cartographies montrent un « mouillage » continu sur l'ensemble des ex-joints de grains  $\beta$  de la phase  $\alpha$ -proeutectoïde. Ceci diffère de ce qui a pu être observé dans le cas du Zircaloy-4 hydruré et traité thermiquement dans les mêmes conditions, pour lequel la répartition spatiale des zones appauvries en hydrogène – apparentées à la phase  $\alpha$ -proeutectoïde – est plus disparate. Cette différence apparente est à rapprocher des calculs thermodynamiques (Figure 2.19, Figure 2.20) : le M5® serait 100% en phase  $\beta$  à 700°C contrairement au Zircaloy-4 qui ne serait pas totalement transformé en phase  $\beta$ . La persistance de grains/nodules résiduels de phase  $\alpha$  dans le cas du Zircaloy-4 peut, d'une part, limiter la croissance des grains  $\beta$  (Trégo 2011), d'où un affinement de la microstructure et, d'autre part, constituer des sites de germination préférentiels pour la phase  $\alpha$ -proeutectoïde lors du refroidissement.

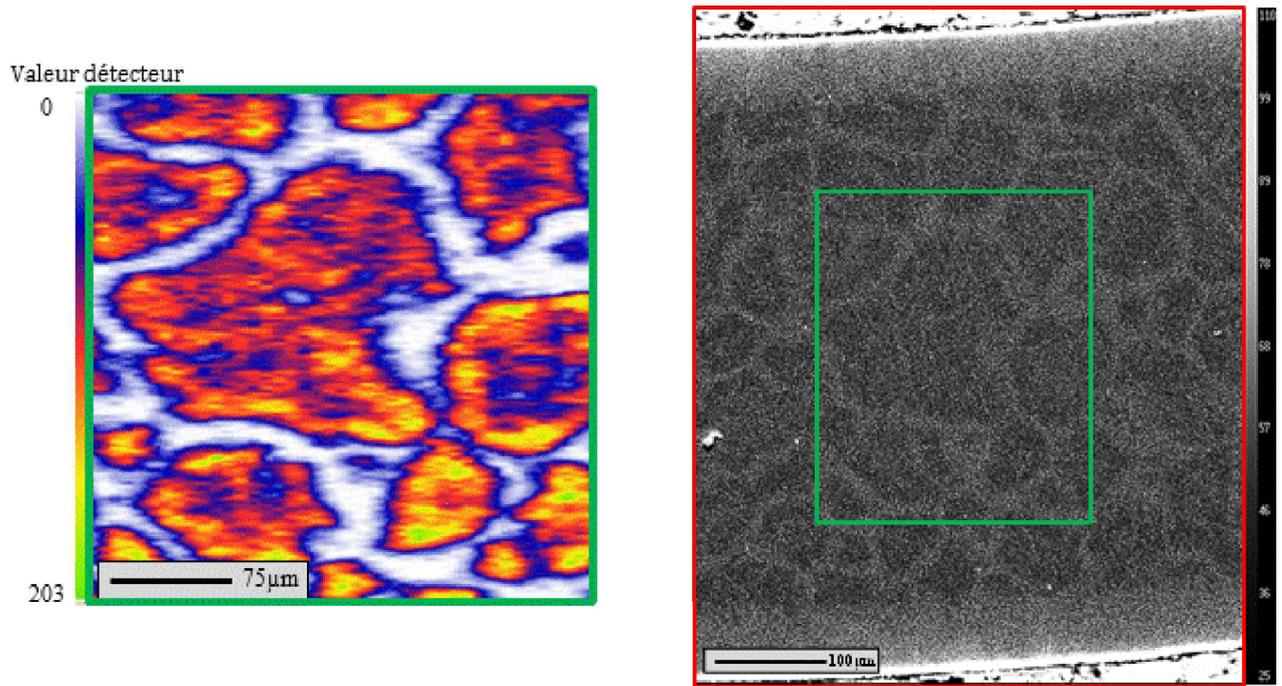


Figure 3.15 : cartographies de (a) l'hydrogène obtenue par  $\mu$ -ERDA et (b) de l'oxygène obtenue par microsonde électronique à température ambiante sur du M5<sup>®</sup> préhydruré à près de 3 300ppm-mass. après refroidissement par paliers depuis le domaine de phase  $\beta$  jusqu'à l'ambiante.

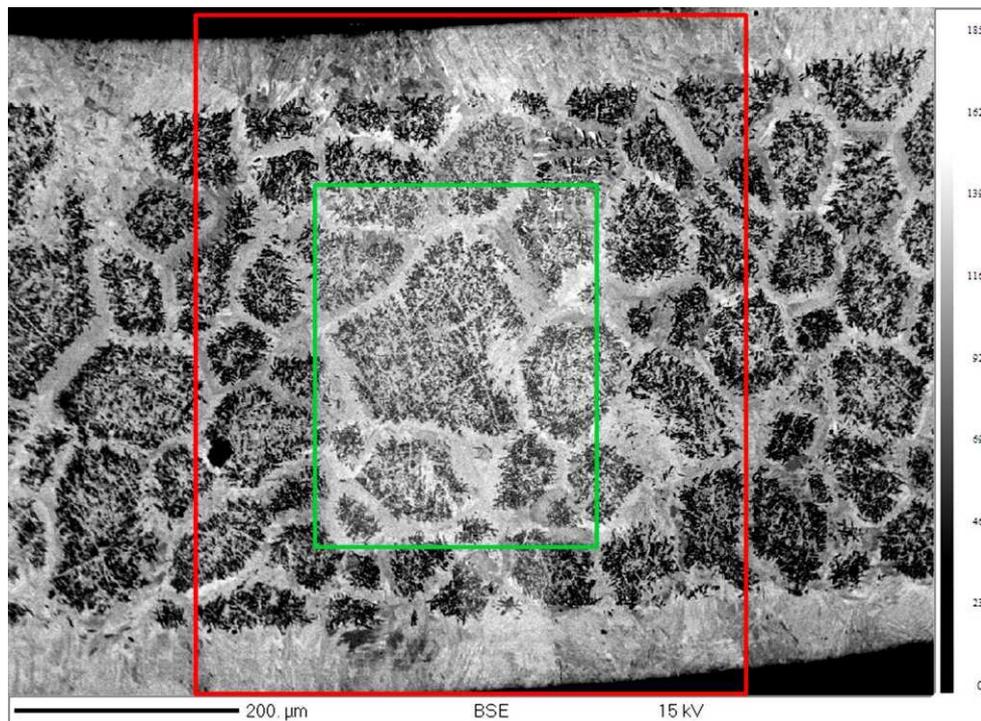


Figure 3.16 : micrographie électronique (MEB – électrons rétrodiffusés) à température ambiante de M5<sup>®</sup> préhydruré à près de 3 300ppm-mass. après refroidissement par paliers depuis le domaine de phase  $\beta$  jusqu'à l'ambiante.

En conclusion, on retiendra que les simulations thermodynamiques effectuées avec Thermocalc<sup>®</sup> et la Zircobase associée sont en bon accord avec les données expérimentales

obtenues sur ces échantillons fortement hydrurés en conditions *in-situ* d'une part (diffraction de neutrons) et *post-facto* (diffraction de rayons X,  $\mu$ -ERDA, microsonde électronique, ...) d'autre part. Cela montre que, tant qu'on ne s'éloigne pas trop de la gamme de teneurs en hydrogène investiguée ici, les simulations thermodynamiques permettent de décrire avec une bonne capacité « prédictive » les évolutions métallurgiques, assez complexes, se produisant lors d'un refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ .

La différence de proportion de phases  $\alpha$  et  $\beta$  déterminées par calculs thermodynamiques entre le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> a été confortées par ces techniques : le M5<sup>®</sup> contenant  $\sim 3\ 000$ ppm-mass. est dans sa totalité, ou presque, transformé en phase  $\beta$  à 700°C, contrairement au Zircaloy-4 pour lequel il subsiste une dizaine de %at. de phase  $\alpha$ .

Il faut toutefois noter que, s'agissant d'un diffuseur rapide, l'hydrogène a, *a priori*, le temps de « s'équilibrer » rapidement lors du refroidissement, ce qui ne serait pas forcément le cas pour d'autres éléments diffusant beaucoup plus lentement, comme l'oxygène ou le niobium par exemple. Dans ces derniers cas, l'aspect cinétique et les hystérésis en température des changements de phases et des phénomènes de « partitioning » associés pourraient être beaucoup plus marqués et s'éloigner des prédictions thermodynamiques « à l'équilibre ».

### 3.3. Température de transformation eutectoïde

Il est important d'avoir une bonne connaissance de la température de la transformation « eutectoïde »  $\beta \rightarrow \alpha + \delta$  dans la mesure où la microstructure du matériau et notamment la répartition et l'état de l'hydrogène en son sein en dépendent directement, avec un impact potentiel sur le comportement mécanique résultant de la gaine. La Figure 3.17 présente les diffractogrammes obtenus à différentes températures sur du Zircaloy-4 et du M5<sup>®</sup> contenant environ 3 300ppm-mass. d'hydrogène en moyenne refroidis par paliers depuis 700°C. Les pics relatifs à l'hydrure  $\delta$  apparaissent à 540°C pour le Zircaloy-4 et à 520°C pour le M5<sup>®</sup>. On confirme donc expérimentalement que la transformation eutectoïde s'effectue autour de ces températures avec une petite différence entre les deux alliages (il est logique que le M5<sup>®</sup>, étant plus chargé en éléments d'addition  $\beta$ -gènes, se transforme un peu plus bas en température).

Ces températures sont légèrement plus basses que celles déterminées par simulations thermodynamiques, qui se situent autour de 550°C. Les calculs Thermocalc associés à la Zircobase prévoient la transformation eutectoïde entre 554°C et 560°C pour le Zircaloy-4, et entre 540°C et 550°C dans le cas du M5<sup>®</sup>. Cet écart de température calculé entre les deux alliages – finalement en bon accord avec celui déduit des données expérimentales – témoigne de la sensibilité des calculs thermodynamiques à la composition chimique de la matrice. La différence entre les températures de transformation eutectoïde déduites des analyses de diffraction et celles calculées avec Thermocalc peut éventuellement s'expliquer par la sensibilité des mesures en diffraction de neutrons : l'absence de pic de l'hydrure  $\delta$  au-dessus de 540°C n'indique pas nécessairement que la phase n'est pas présente ; elle peut l'être mais en trop faible proportion pour obtenir un signal significatif. Il est enfin probable, comme c'est généralement le cas pour des transformations de phases gouvernées par la diffusion que, par rapport à une situation purement d'équilibre, un certain « sur-refroidissement » soit nécessaire pour permettre la germination massive et simultanée des phases  $\alpha$  et  $\delta$  au sein de la phase  $\beta$ , notamment pour vaincre les énergies interfaciales/interphases, d'ordre mécanique, qui s'oppose à la croissance d'un germe de nouvelle phase dans son environnement matriciel.

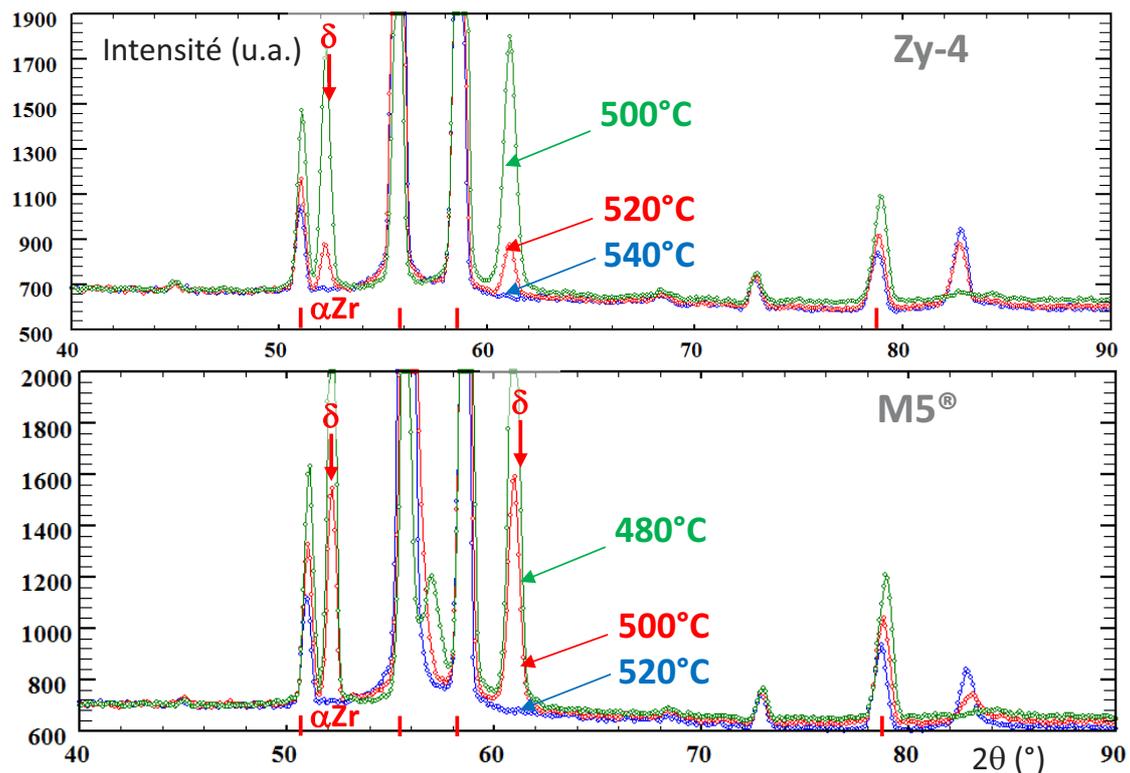


Figure 3.17 : diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à différentes températures au refroidissement depuis 700°C pour du Zircaloy-4 et du M5® contenant environ 3 300ppm-mass. d'hydrogène - précipitation de la phase  $\delta$  au cours du refroidissement.

### 3.4. Effet de l'hydrogène sur les paramètres de maille

L'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons ou de rayons X permet de remonter aux paramètres de maille des phases via les angles de leurs pics de diffraction. Les paramètres de maille de la phase  $\alpha$  ont été évalués à partir d'analyses en DRX à température ambiante et de diffraction de neutrons à différentes températures sur du Zircaloy-4 vierge ou préhydruré à environ 3 300ppm-mass., pour différentes conditions de refroidissement après transformation totale en phase  $\beta$  (oxydation de 60s sous vapeur d'eau à 1 000°C) : trempe directe à l'eau (TD1000), refroidissement lent (0,5°C/min en moyenne) par paliers depuis 700°C (RP700) jusqu'à la température ambiante, cf. Tableau 3.1. Afin de déterminer l'effet d'éventuelles contraintes résiduelles, des analyses en DRX ont été effectuées à température ambiante sur ces mêmes échantillons après recuit de 24h sous hélium à 500°C (température choisie pour éviter la transformation en phase  $\beta$ ). Ce recuit visait également à se rapprocher d'un état d'équilibre, qui n'est pas réellement présent du fait du « partitioning » des éléments chimiques résultant de la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ , et ainsi redistribuer les éléments de manière plus homogène. Un autre intérêt était également de voir l'effet de ce recuit sur la précipitation des hydrures.

Les résultats obtenus à température ambiante sont comparés aux résultats obtenus par Pshenichnikov et al. sur la Figure 3.18 (Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015). Les paramètres de maille obtenus en DRX pour le Zircaloy-4 non-préhydruré sont un peu plus élevés que ceux reportés par Pshenichnikov et al. Cette différence ne peut pas s'expliquer uniquement par une différence de teneur en oxygène en solution. En effet, comme l'illustre la Figure 3.19 reprenant

les données de Boisot et Béranger (Boisot et Béranger, 1969) sur l'effet de l'oxygène sur les paramètres de maille, il faudrait des teneurs en oxygène de près de 3 600ppm-mass. et 5 800ppm-mass. respectivement pour expliquer les écarts entre les valeurs mesurées des paramètres a et c et les valeurs de Pshenichnikov et al. Afin d'obtenir une valeur des paramètres de maille de référence sur notre dispositif pour le Zircaloy-4 non-préhydruré après incursion dans le domaine  $\beta$ , une analyse DRX a été effectuée sur Zircaloy-4 non-préhydruré après incursion à 1 000°C sous vide secondaire et refroidissement lent ( $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) jusqu'à température ambiante.

La différence entre les valeurs obtenues par diffraction de neutrons et par DRX pour le matériau préhydruré n'est pas significative au regard de l'imprécision due à la résolution angulaire de la diffraction de neutrons. De plus, les analyses DRX ont conduit à un plus grand nombre de pics de diffraction sur la gamme angulaire exploitée, ce qui la rend plus précise en termes de valeurs de paramètres de mailles. Néanmoins, on peut considérer qu'il y a une variation significative des paramètres de maille c entre le matériau non-préhydruré et le matériau préhydruré à 3300ppm-mass., à l'instar de l'évolution mise en évidence par (Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015). La variation est moins nette sur le paramètre de maille a. Le léger écart entre les résultats de cette étude et ceux obtenus par le KIT (Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015) peut s'expliquer par les conditions d'analyse qui ne sont pas strictement identiques (installation, température, ajustement de  $2\theta=0$ , ...), le fait que les échantillons de cette étude contiennent un peu d'oxygène additionnel (absorbé lors du chargement en hydrogène notamment) qui aurait tendance à dilater la maille  $\alpha$ , et/ou par les conditions d'hydruration et de traitement thermique du matériau qui sont différentes. En effet, les matériaux les plus faiblement hydrurés analysés par Pshenichnikov n'ont pas nécessairement subi de passage dans le domaine de phase 100% $\beta$ . Autrement dit, les phases et les microstructures analysées peuvent être très différentes.

La Figure 3.18 ne montre pas d'effet significatif du recuit de 24h à 500°C sur l'évolution des paramètres ou la précipitation des hydrures. Le recuit n'a pas eu d'effet sur les largeurs de pics à mi-hauteur, ce qui semble montrer que les échantillons n'avaient pas de contraintes résiduelles significatives, ou du moins que celles-ci, si existantes, n'ont pas induit de biais significatif sur le paramètre cristallin.

La vitesse de refroidissement, c'est-à-dire refroidissement lent en comparaison d'une trempe directe à l'eau depuis 1 000°C, ne semble pas non plus avoir d'effet significatif sur les paramètres de maille au regard des incertitudes dues à la résolution angulaire du dispositif de diffraction de neutrons.

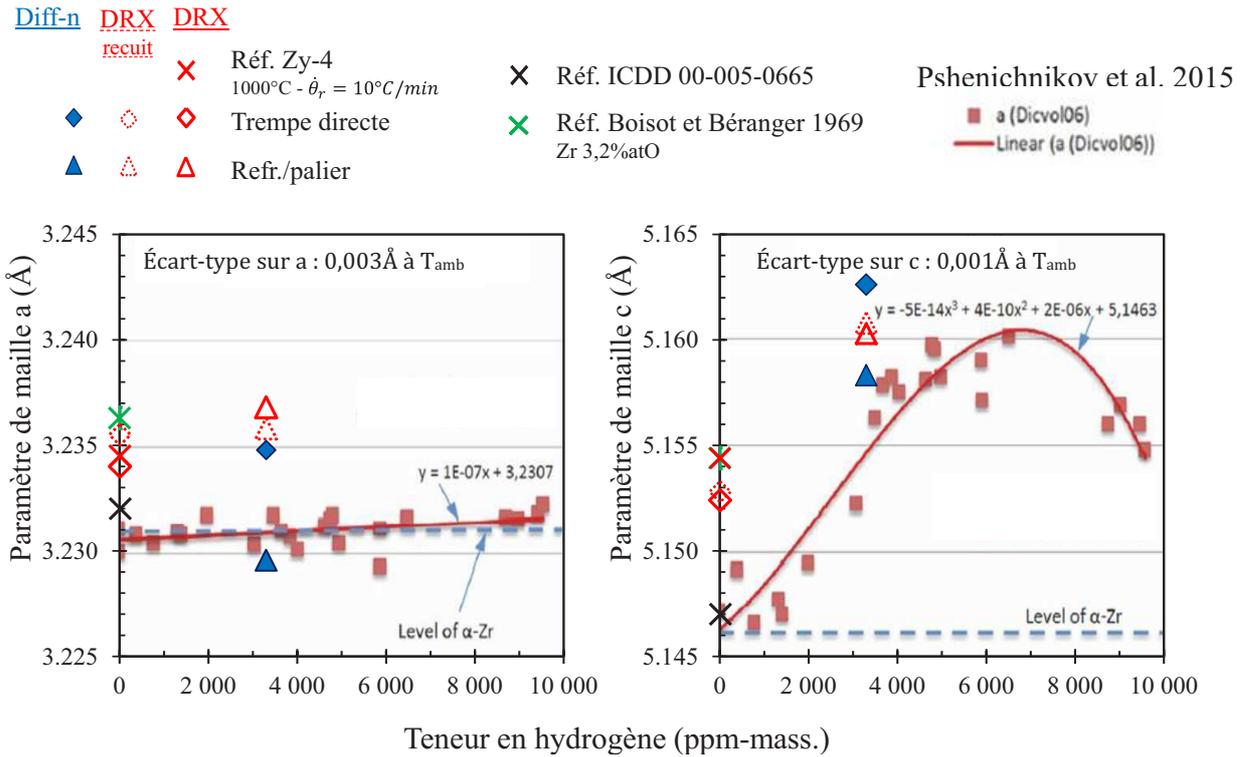


Figure 3.18 : paramètres de maille a et c de la phase  $\alpha$  du zirconium à température ambiante déduits d'analyses de diffraction de neutrons et de RX effectuées à température ambiante sur du Zircaloy-4 vierge et préhydruré à environ 3300ppm-mass., trempé directement à l'eau depuis 1 000°C (domaine de phase 100% $\beta$ ) ou refroidi par paliers (vitesse moyenne de refroidissement de 0,5°C/min) depuis 700°C après trempé depuis 1 000°C, puis recuit ou non 24h à 500°C ; comparaison aux résultats de la littérature (Boisot et Béranger, 1969 ; Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015).

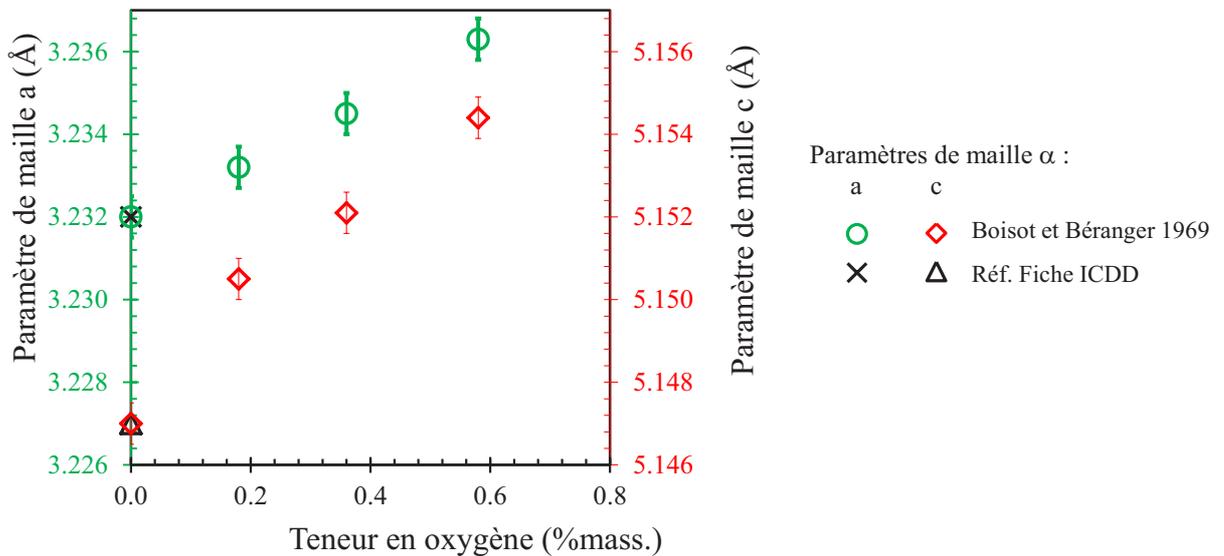


Figure 3.19 : variation des paramètres de maille a et c de la phase  $\alpha$  du zirconium pur en fonction de la teneur en oxygène (Boisot et Béranger, 1969).

Du fait de l'augmentation significative en présence d'hydrogène du paramètre de maille c de la phase  $\alpha$ , associée à l'absence d'observation d'hydrures macroscopiques et microscopiques

malgré des teneurs en hydrogène allant jusqu'à 6 700ppm-mass., Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2014) supposent qu'une partie non négligeable de l'hydrogène reste en solution à température ambiante. L'augmentation du paramètre  $c$  lorsque la teneur en hydrogène augmente pourrait également être due à une déformation de la maille induite par la présence d'hydrures, ou encore à un effet indirect de l'hydrogène via son impact sur le « partitioning » de l'oxygène.

La Figure 3.20 présente l'évolution des paramètres de la maille  $\alpha$  avec la température. Les valeurs de ces paramètres augmentent naturellement avec la température. On remarque un changement de pente sur l'évolution du paramètre  $a$  au-delà de  $\sim 520^\circ\text{C}$ . Au-dessus de cette température, l'augmentation du paramètre de maille  $a$  est plus marquée d'après notre étude que d'après les données de Goldak et al. (Goldak, Lloyd et Barrett, 1966) obtenues sur du zirconium pur. Cette dilatation supplémentaire de la maille au-delà de  $\sim 520^\circ\text{C}$  par rapport à celle due aux dilatations thermiques seules est probablement due à l'enrichissement en oxygène des zones de phase  $\alpha$ -proeutectoïde (dû au « partitioning » lors de la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ ) et, probablement au second ordre, à la présence d'hydrogène dans ces mêmes zones. Le changement de pente est un peu moins évident pour le paramètre  $c$ , dont l'évolution en fonction de la température est voisine de celles reportées par Goldak et al. et Hellouin de Menibus (Goldak, Lloyd et Barrett, 1966 ; Hellouin de Menibus, 2012).

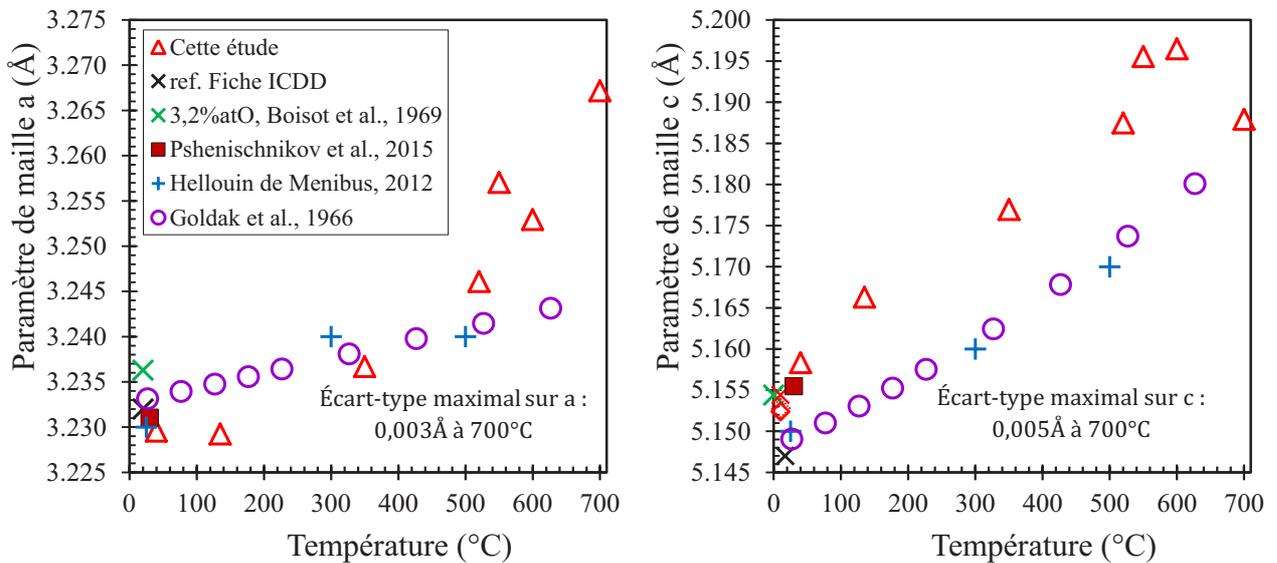


Figure 3.20 : évolution des paramètres de maille de la phase  $\alpha$  dans du Zircaloy-4 contenant près de 3 000ppm-mass. d'hydrogène refroidi par paliers depuis  $700^\circ\text{C}$  (RPalier) ; comparaison à des données de la littérature obtenues sur du zirconium pur (Boisot et Béranger, 1969 ; Goldak, Lloyd et Barrett, 1966 ; Hellouin de Menibus, 2012).

L'un des intérêts de la diffraction de neutrons est de pouvoir déterminer la teneur en hydrogène globale du volume analysé ( $\%H_{\text{tot}}$ ) via l'analyse du niveau du bruit de fond. Ainsi, il est théoriquement possible de dissocier à partir des équations suivantes la part d'hydrogène en solution solide dans le matériau ( $\%H_{\text{SS}}$ ) de celle précipitée sous forme d'hydrures  $\delta$  ( $\% \delta \text{ZrH}_{2-x} \cdot \frac{(2-x)}{1+(2-x)}$ ) et  $\gamma$  ( $\% \gamma \text{ZrH} \cdot \frac{1}{1+1}$ ), où  $\% \delta \text{ZrH}_{2-x}$  et  $\% \gamma \text{ZrH}$  sont les fractions atomiques des hydrures  $\delta$  et  $\gamma$  respectivement :

$$\%H_{\text{tot}} = \%H_{\text{SS}} + \% \delta \text{ZrH}_{2-x} \cdot \frac{(2-x)}{1+(2-x)} + \% \gamma \text{ZrH} \cdot \frac{1}{1+1} \quad \text{Équation 3.1}$$

$$\%H_{\text{SS}} = \%H_{\text{tot}} - \% \delta \text{ZrH}_{2-x} \cdot \frac{(2-x)}{1+(2-x)} - \% \gamma \text{ZrH} \cdot \frac{1}{1+1} \quad \text{Équation 3.2}$$

Les fractions sont ici exprimées en pourcentages atomiques.

À température ambiante, d'après les données de diffraction de neutrons (cf. Figure 3.6), on obtient à partir de l'Équation 3.2, une fraction d'hydrogène en solution dans la phase  $\alpha$  d'environ 9%at, soit environ 1 000ppm-mass. La fraction d'hydrogène totale étant de 3 300ppm-mass., cela correspond à près de 30% en fraction massique (37% en fraction atomique) de l'hydrogène total qui serait présent en solution. Il s'agit ici d'un résultat surprenant au regard de l'hypothèse habituellement faite que la totalité de l'hydrogène est sous forme précipitée à température ambiante. Cependant cette hypothèse est généralement faite dans le cas des matériaux n'ayant pas subi d'incursion dans le domaine  $\beta$ , mais dans les conditions particulières de cette étude, il n'y a à notre connaissance pas vraiment de données dans la littérature. Cependant, ce résultat serait en accord avec l'hypothèse d'une sursaturation d'hydrogène en solution solide au sein de la phase  $\alpha$  faite par Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015). On ne peut toutefois pas exclure un biais sur les estimations liées à la précipitation d'hydrures nanométriques : cela expliquerait des difficultés d'observation et que ceux-ci ne soient pas détectés par diffraction du fait d'une géométrie trop fine, conduisant à une largeur de pic à mi-hauteur très importante et donc à une imprécision sur la détermination de leur quantité relative à partir de l'affinement Rietveld des pics de diffraction (d'autant plus que les pics de diffraction sont plus ou moins convolués). La même analyse a été effectuée en fonction de la température. La Figure 3.21 présente la fraction d'hydrogène précipité, en fonction de la température pour différentes teneurs globales en hydrogène, obtenue par calculs thermodynamiques et analyses des diagrammes de diffraction de neutrons *in-situ*. Ainsi, pour des températures inférieures à celle de la transformation eutectoïde, la fraction d'hydrogène précipitée d'après l'analyse des données de diffraction de neutrons est inférieure à celle prévue par les simulations thermodynamiques, supposant que la précipitation de l'hydrogène suit la limite de solubilité de l'hydrogène dans le matériau.

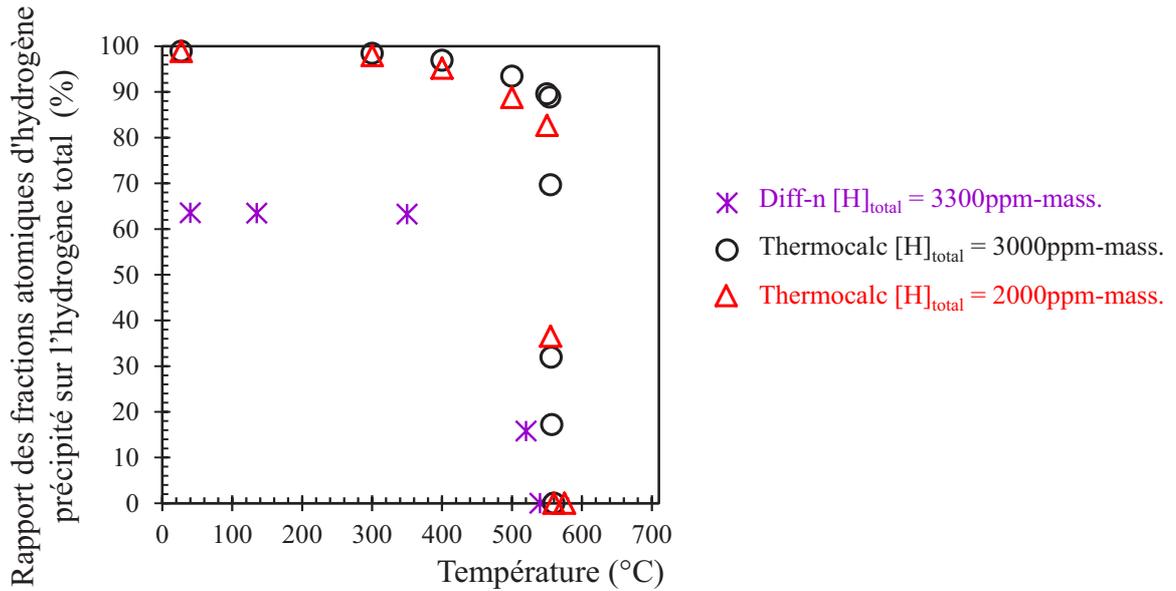


Figure 3.21 : proportions atomiques de l'hydrogène précipité par rapport à l'ensemble de l'hydrogène au sein du Zircaloy-4 préhydruré à 2 000, 3 000 et 3 300ppm-mass., obtenues par calculs thermodynamiques et analyses de diffractogrammes en fonction de la température.

Des analyses préliminaires au Microscopie Électronique en Transmission (MET) ont été réalisées sur du Zircaloy-4 hydruré à  $\sim 1\,500$ ppm-mass. trempé depuis  $1\,000^\circ\text{C}$  pour tenter d'observer les hydrures et déterminer leurs paramètres de mailles, ainsi que leur localisation et leur orientation vis-à-vis de la matrice. La Figure 3.22 illustre cette microstructure à l'échelle nanométrique.

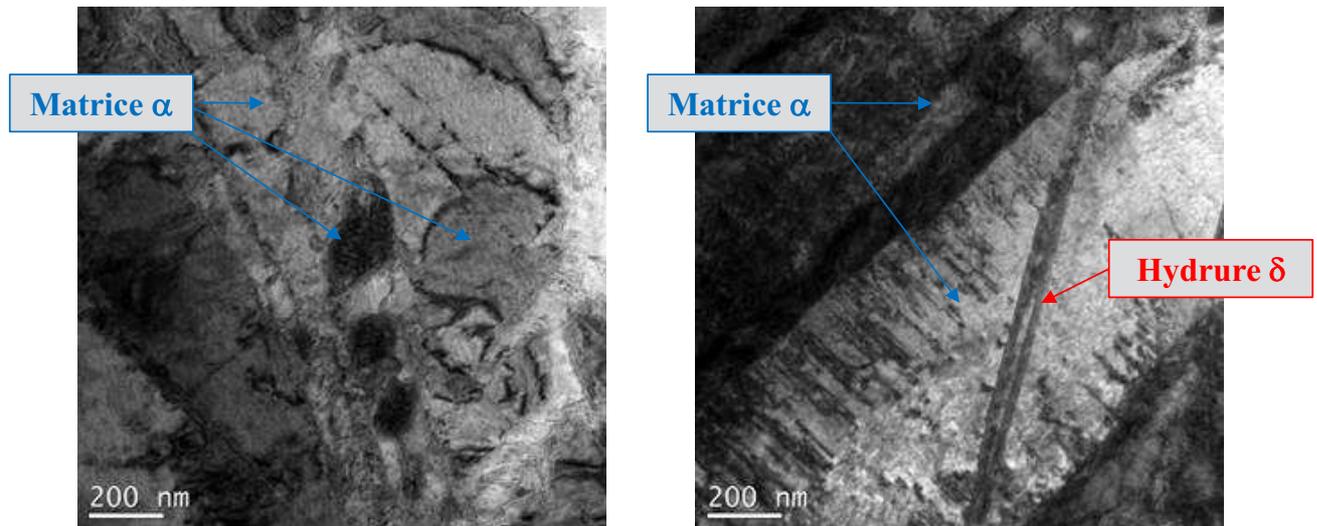


Figure 3.22 : images obtenues par Microscopie Électronique en Transmission en champ clair sur du Zircaloy-4 préhydruré à  $\sim 1\,500$ ppm-mass. d'hydrogène, trempé à l'eau depuis  $1\,000^\circ\text{C}$ .

### 3.5. Conclusions

Des expériences de diffraction de neutrons *in-situ*, au cours du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ , ont été réalisées sur des matériaux « modèles » base Zircaloy-4 et M5® chargés en hydrogène jusqu'à environ 3 300ppm-mass. Alors que la visualisation des hydrures précipités n'était pas efficiente par examens aux microscopes optique ou électronique à balayage, ces analyses ont permis de déterminer l'évolution en température des fractions de chacune des phases présentes. Les résultats en température présentent un accord assez remarquable avec les prévisions de calculs thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel Thermocalc associé à la Zircobase et sont cohérents avec les résultats d'analyses  $\mu$ -ERDA et microsonde électronique effectuées à l'issue des expériences de diffraction. Il a été montré que pour des teneurs en hydrogène de près de 3 000ppm-mass., la transformation  $\beta \rightarrow \alpha + \delta$  n'est pas à proprement parlé « eutectoïde » (transformation qui se déroule à température constante) car il existe un domaine triphasé ( $\alpha + \beta + \delta$ ). Des hydrures  $\delta$  commencent à précipiter à une température d'environ 540°C dans le cas du Zircaloy-4 et 520°C pour le M5®.

Contrairement à ce qui est habituellement observé pour des teneurs en hydrogène inférieures à 1 000ppm-mass., la précipitation d'hydrures  $\delta$  apparaît essentiellement par transformation eutectoïde et résulte donc de la décomposition de la phase  $\beta$  et non de celle de la phase  $\alpha$ , d'où un chemin et des mécanismes de précipitation différents menant à une microstructure spécifique. Il a également été observé la précipitation de l'hydrure (métastable ?)  $\gamma$ , en dessous de 350°C, quelle que soit la teneur globale en hydrogène dans la gamme investiguée (de 100 à 3 300ppm-mass.), aussi bien pour des refroidissements rapides (trempe directe depuis 1 000°C) que pour des refroidissements lents (vitesse moyenne de 0,5°C/min depuis 700°C).

L'analyse de résultats de diffraction aux neutrons pourrait indiquer qu'une fraction non négligeable d'hydrogène reste en solution solide après refroidissement depuis le domaine  $\beta$  jusqu'à l'ambiante, en sursaturation dans la maille  $\alpha$  du zirconium. Cette proportion d'hydrogène en solution pourrait être à l'origine de l'augmentation significative du paramètre de maille  $c$  de la phase  $\alpha$  observée en diffraction des neutrons et des RX dans le cas du Zircaloy-4 hydruré à environ 3 300ppm-mass. par rapport au matériau non hydruré, conformément à des données récentes de la littérature. Toutefois un recuit de longue durée effectué à 500°C n'a pas conduit à une évolution supplémentaire (diminution) des paramètres cristallins de la matrice  $\alpha$ , qu'on aurait pu attendre du fait d'une potentielle précipitation additionnelle d'hydrures. Des expériences et des investigations complémentaires sont donc à envisager si l'on veut conforter ou non cette hypothèse, par exemple : des expériences de calorimétrie différentielle à balayage pour suivre la dissolution et précipitation des hydrures dans des conditions proches de l'équilibre afin d'évaluer la part d'hydrogène en solution ; des recuits des échantillons analysés en diffraction avec un maintien plus long que celui appliqué ici dans le but de permettre la précipitation des éventuelles quantités résiduelles d'hydrogène non-précipité ; des acquisitions de diffraction de neutrons sur une plus large gamme angulaire pour réduire les imprécisions sur l'estimation des fractions de phases et donc des fractions d'hydrogène précipité et en solution.

Par ailleurs, un certain nombre de données de diffraction de neutrons acquises *in-situ* et post-refroidissement, sur du Zircaloy-4 et du M5<sup>®</sup> contenant près de 1 500 et 3 000ppm-mass. d'hydrogène et ayant subi différents scénarios de refroidissement (trempe directe, trempe étagée, refroidissement lent), n'ont été analysés que qualitativement. Il serait intéressant de réaliser une analyse quantitative pour compléter la base de données ayant été collectée au cours des présents travaux.

Toutes les données acquises au cours de cette thèse apportent néanmoins une connaissance plus approfondie de l'état métallurgique de la phase (ex-) $\beta$  fortement chargée en hydrogène et de son évolution au cours d'un refroidissement simulant la fin d'un transitoire APRP. Dans le chapitre suivant, traitant du comportement mécanique, à différentes températures au cours du refroidissement, de la phase (ex-) $\beta$  préhydrurée, on s'efforcera de mettre en relation les caractéristiques mécaniques avec les données et interprétations métallurgiques présentées et discutées dans ce chapitre.

**Chapitre 4 : Évolutions des propriétés mécaniques au cours  
du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$**

# Chapitre 4 : Évolutions des propriétés mécaniques au cours du refroidissement depuis le domaine de phase $\beta$

<b>4 ÉVOLUTIONS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES AU COURS DU REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE DE PHASE <math>\beta</math></b>	<b>99</b>
4.1. Introduction .....	99
4.2. Conditions expérimentales .....	99
4.3. Résultats et discussions.....	104
4.3.1. Élasticité .....	106
4.3.2. Rupture .....	107
4.3.1. Plasticité .....	123
4.4. Conclusions.....	127

## 4 Évolutions des propriétés mécaniques au cours du refroidissement depuis le domaine de phase $\beta$

### 4.1. Introduction

L'objectif de cette partie de l'étude concerne l'évaluation du comportement mécanique de la gaine au cours du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$  dans les zones sur-hydrurées, dans des conditions se rapprochant de transitoires APRP. Ce dernier chapitre traite du comportement mécanique de la phase (ex-) $\beta$  du Zircaloy-4 non-préhydruré ou contenant de 1 700 à 3 200ppm-mass. d'hydrogène. Une étude équivalente a été menée sur M5<sup>®</sup> mais seuls les résultats obtenus sur Zircaloy-4 seront présentés. Du fait de la légère prise d'oxygène lors du chargement en hydrogène (cf. chapitre 2), les échantillons préhydrurés contiennent environ 0,21±0,01%mass. d'oxygène en moyenne avant l'essai de traction, tandis que le matériau à l'état de réception en contient 0,13%mass.

Les conditions dans lesquelles ont été réalisés les essais visant à caractériser les propriétés mécaniques des matériaux sont présentées en début de chapitre. Les effets de l'hydrogène et de la température sur les propriétés élastiques, la plasticité et la rupture du matériau sont ensuite discutés. Ces résultats sont, dans la mesure du possible, corrélés aux évolutions microstructurales déjà en grande partie discutées dans le chapitre 3.

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a été présentée en 2016 lors du 18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (Turque et al., 2016) et devrait être publiée dans l'ASTM STP 1597.

### 4.2. Conditions expérimentales

Afin de déterminer le comportement mécanique des matériaux modèles étudiés, des essais de traction axiale ont été réalisés sur des éprouvettes prélevées dans des tiers de tubes en Zircaloy-4 non-préhydrurés ou hydrurés à des teneurs allant de 1 700 à 3 200ppm-mass. (cf. chapitre 2). Leur géométrie est représentée sur la Figure 4.1. Les teneurs en oxygène et en hydrogène de chaque éprouvette ont été mesurées respectivement par absorption infrarouge (analyseur LECO<sup>®</sup> TC500) et conductivité thermique (analyseurs LECO<sup>®</sup> TC500 et HORIBA<sup>®</sup> EMGA-921) à partir des chutes d'usinage de part et d'autre de la zone utile.

Plus de 50 essais ont été réalisés, au cours du refroidissement à des températures constantes comprises entre 700°C et 30°C : 700, 580, 500, 400, 350, 135 et 30°C. Ces essais ont été effectués sur une machine de traction servo-hydraulique MTS (Figure 4.2), à laquelle a été ajouté un four à lampes 3 zones. La température a été asservie au moyen de thermocouples de type K disposés en partie haute, médiane et basse du dispositif de traction (Figure 4.3). Les thermocouples n'ont pas été soudés directement sur l'éprouvette car leur mise en place était particulièrement délicate du fait du faible espace disponible entre les mors du dispositif d'amarrage, et leur présence aurait empêché l'acquisition d'images permettant le suivi des déformations en cours d'essai. La température de l'éprouvette n'étant pas tout à fait la même que celle du dispositif, en particulier dans les conditions dynamiques de chauffage et de refroidissement appliquées ici, il a été nécessaire d'effectuer un étalonnage de la température du

four dite température « MTS » (moyenne des trois thermocouples soudés sur le dispositif d'amarrage) en fonction de la température mesurée sur l'éprouvette pour réaliser les essais à la température souhaitée. L'objectif était d'étudier les propriétés de la phase (ex-) $\beta$ . Aussi, les échantillons ont été traités thermiquement dans le domaine de phase  $\beta$  avant traction. Le cycle thermique appliqué est représenté sur la Figure 4.4 ; il consistait en une montée rapide dans le domaine de phase  $\beta$  ( $\sim 15^\circ\text{C/s}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  puis  $3^\circ\text{C/s}$  jusqu'à une température mesurée sur l'éprouvette pouvant aller jusqu'à  $1\,200^\circ\text{C}$  ; les éprouvettes ont passé entre 90s et 140s au-dessus de  $900^\circ\text{C}$ ), traitement suivi d'un refroidissement (four éteint) à une vitesse de près de  $5^\circ\text{C/s}$  jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ ,  $1^\circ\text{C/s}$  autour de  $500^\circ\text{C}$  puis moins de  $1^\circ\text{C/s}$  à plus basse température. Les essais ont été effectués sous air, notamment pour empêcher la désorption de l'hydrogène à HT grâce à la formation d'une couche d'oxyde de quelques microns ( $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ ) à la surface des éprouvettes lors du chauffage. Comme discuté plus loin, cette oxydation s'est accompagnée d'une diffusion d'oxygène dans le métal conduisant notamment à la formation d'une couche de phase  $\alpha(\text{O})$  de  $5\text{-}10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les essais de traction ont été asservis à une vitesse de déplacement de vérin de  $0,8\ \text{mm/s}$ , de telle sorte que la vitesse de déformation moyenne des éprouvettes était de l'ordre de  $0,1\ \text{s}^{-1}$  (les éprouvettes avaient une longueur utile de  $8\ \text{mm}$ ). Les essais ont été déclenchés au passage de la température souhaitée au refroidissement (sans chercher à réguler la température, car il a été constaté que dans ce cas il était difficile de bien maîtriser la température compte-tenu de la vitesse de refroidissement relativement rapide). La vitesse de refroidissement est du même ordre de grandeur que celle attendue en début de refroidissement lors d'un APRP (Grandjean et Hache, 2003). La vitesse de déformation relativement élevée appliquée (de l'ordre de  $0,1\ \text{s}^{-1}$ ) peut être considérée comme étant une vitesse enveloppe des vitesses de déformation de la gaine au cours de la trempe lors d'un accident du type APRP. Une telle vitesse a de plus permis de limiter la durée de l'essai et donc de limiter l'oxydation et les évolutions microstructurales du matériau en cours d'essai. La température a été considérée comme constante au cours des essais dont la durée était comprise entre  $0,1$  et  $3\ \text{s}$  (les essais ont été réalisés dans un domaine de température dans lequel la vitesse de refroidissement est modérée au regard de la durée de l'essai). On estime que le gradient de température le long de la zone utile des éprouvettes et l'incertitude et la variation de la température durant les essais sont inférieurs à  $10^\circ\text{C}$ .

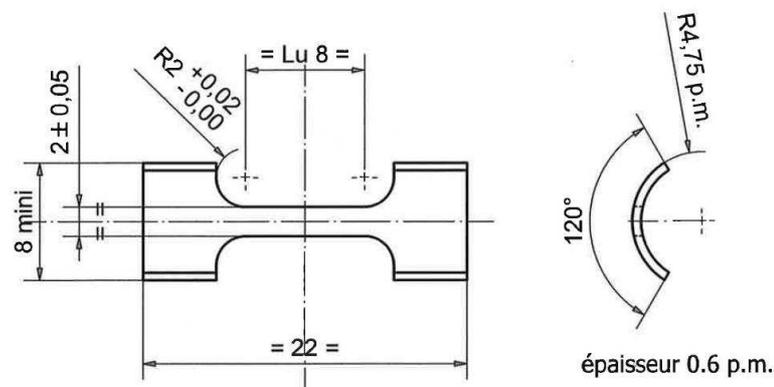


Figure 4.1 : géométrie des éprouvettes de traction.



Figure 4.2 : photographie du dispositif de traction axiale.



Figure 4.3 : photographie du dispositif d'amarrage de l'éprouvette<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Un jeu a été laissé avant essai entre le mors mobile et l'échantillon afin de permettre à ce dernier de se dilater librement avant le déclenchement de l'essai de traction. Le dispositif utilisé possédait des tubes guides permettant de conserver un bon alignement de l'axe de traction avec la fibre neutre de l'éprouvette et l'éprouvette n'était soumise qu'au poids du montage lors du cycle thermique avant l'essai de traction.

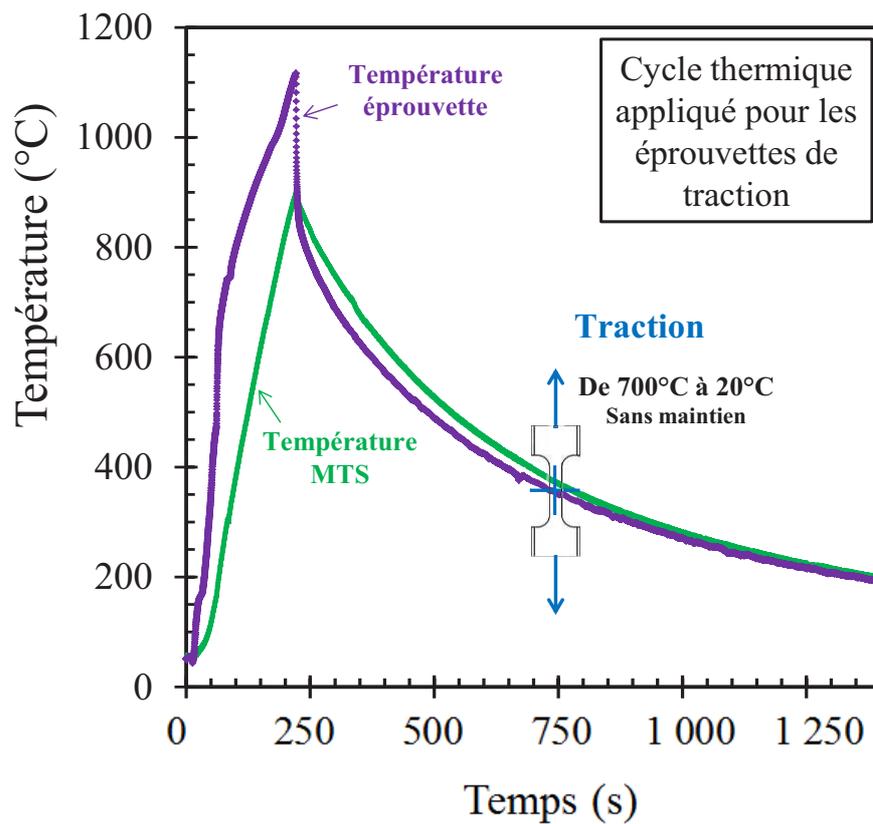


Figure 4.4: cycle thermique appliqué pour les essais de traction axiale au cours du refroidissement (durée totale de l'essai de traction : 0,1 à 3s).



Figure 4.5 : exemple d'image optique utilisée pour la corrélation d'images.

L'effort et le déplacement de la traverse ont été mesurés en cours d'essai. Une mesure des déformations de la zone utile des éprouvettes a été effectuée par corrélation d'images numériques. Cette mesure a notamment permis de caractériser le module de Young du matériau dans la direction axiale du tube. Pour obtenir le contraste nécessaire à la corrélation d'images, des taches de peinture ont été appliquées à la surface des éprouvettes. Dans la gamme de température étudiée (de l'ambiante à plus de 1000°C), la nature du mouchetis est cruciale pour que les taches de peinture ne disparaissent pas ou ne fissurent pas dès le début de la déformation. C'est pourquoi nous avons utilisé une peinture à base de dioxyde de titane (Figure 4.5). Cependant, les marques n'ont pas résisté à des déformations axiales supérieures à 0,025. Pour le tracé des courbes contrainte - déformation plastique, la déformation plastique des éprouvettes selon l'axe de traction a donc été déduite du déplacement du vérin et de la longueur initiale de la zone utile de l'éprouvette (8 mm). Les acquisitions d'images ont été effectuées à une fréquence de 250 images/s à l'aide d'une caméra optique et d'un système d'éclairage à LED blanches. La corrélation d'images a été réalisée à l'aide du logiciel VIC-2D™. Les champs des déformations axiales ont été moyennés sur l'ensemble de la zone utile de l'éprouvette. L'incertitude de mesure sur les mesures de déformation moyenne est de l'ordre de  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ .

La contrainte ingénieur (ou conventionnelle) a été calculée comme étant le rapport de la force mesurée sur la section initiale de l'éprouvette. Les caractéristiques mécaniques usuelles ont été déterminées à partir des courbes contrainte - déformation (déformation mesurée par corrélation d'images dans le domaine élastique et déduite du déplacement de la traverse dans le domaine plastique). Ainsi, la limite d'élasticité  $R_{p0,2}$  (en MPa) est définie par la valeur de la contrainte conventionnelle pour une déformation plastique de 0,2%. La contrainte maximale  $R_m$  (en MPa) correspond à la valeur la plus élevée de la contrainte conventionnelle mesurée au cours de l'essai (que la rupture survienne dans le domaine élastique ou plastique). L'allongement réparti  $A_r$  correspond à la déformation plastique atteinte à la contrainte maximale. Il correspond à la valeur à partir de laquelle la déformation se localise dans le cas des échantillons rompus après striction. L'allongement plastique à rupture  $A$  est la déformation plastique mesurée au moment de la rupture. Il est nul lorsque l'échantillon rompt dans le domaine élastique. Des mesures de réduction de section au niveau de la rupture (coefficient de

striction Z) ont également été réalisées pour caractériser la ductilité du matériau. Elles ont été faites à partir d'images optiques de la section après rupture (observations faites parallèlement à la direction de traction). La précision absolue sur la mesure du coefficient de striction est d'environ 8%. Le module de Young E (en GPa) a été déterminé à partir des déformations axiales mesurées par corrélation d'images avec une précision de  $\pm 10$  GPa.

### 4.3. Résultats et discussions

Les courbes contrainte - déformation obtenues sur du Zircaloy-4 non-préhydruré ou contenant de 1 700 à 3 200 ppm-mass. d'hydrogène et au moins 0,2% mass. d'oxygène, en fonction de la température sont représentées sur la Figure 4.6, la Figure 4.7 et la Figure 4.8. Ces courbes montrent que la phase (ex-)  $\beta$  non-préhydrurée est ductile quelle que soit la température de l'essai entre 30 et 700°C, mais ses propriétés évoluent en fonction de la température. Les caractéristiques mécaniques du matériau préhydruré dépendent elles aussi de la température, avec une transition observable entre domaines de rupture macroscopique ductile et fragile qui est fonction de la teneur en hydrogène. Les résultats de l'ensemble des essais effectués sont synthétisés en Annexe C.

Les principaux types de morphologies de rupture observées sont illustrés sur la Figure 4.8. Le mode de rupture macroscopique des échantillons fortement chargés en hydrogène est différent selon la température de l'essai : d'un point de vue macroscopique, la surface de rupture est perpendiculaire à la direction de sollicitation dans les cas fragiles alors qu'elle est moins plane et plus ou moins inclinée par rapport à l'axe de traction dans les cas ductiles.

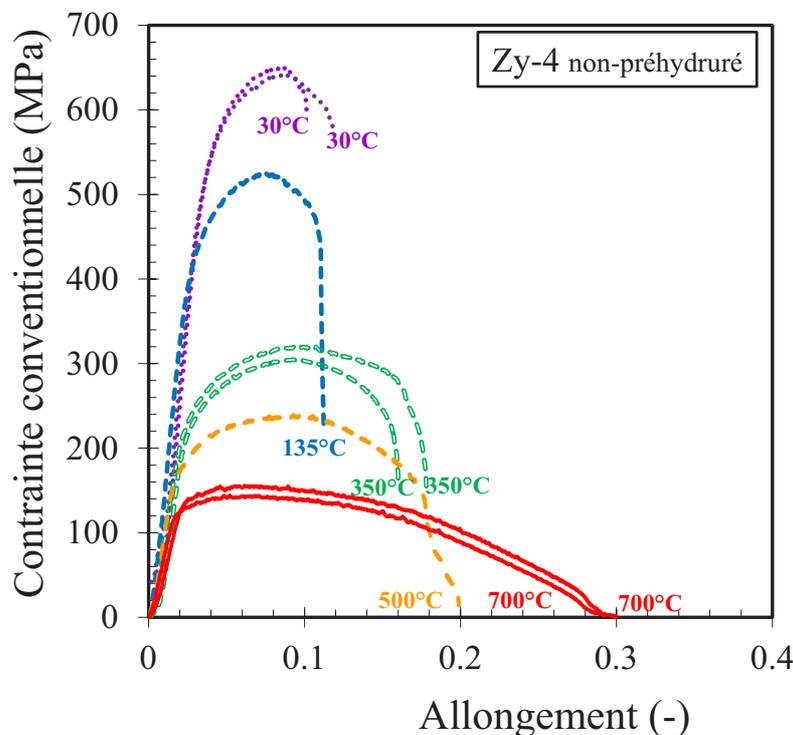


Figure 4.6 : courbes de traction du Zircaloy-4 non-préhydruré pour différentes températures au refroidissement après traitement dans le domaine de phase  $\beta$ .

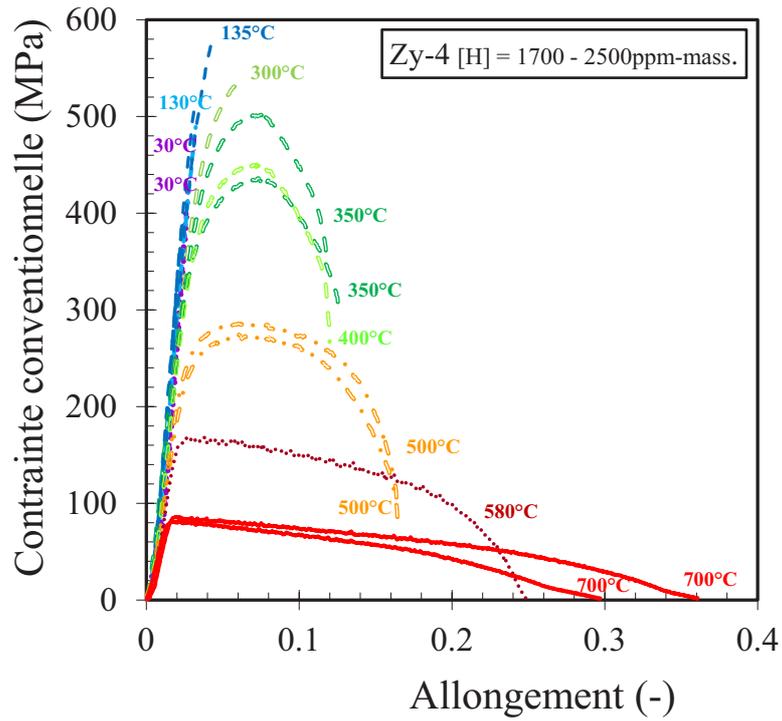


Figure 4.7 : courbes de traction du Zircaloy-4 contenant de 1 700 à 2 500ppm-mass d'hydrogène pour différentes au refroidissement après traitement dans le domaine de phase  $\beta$ .

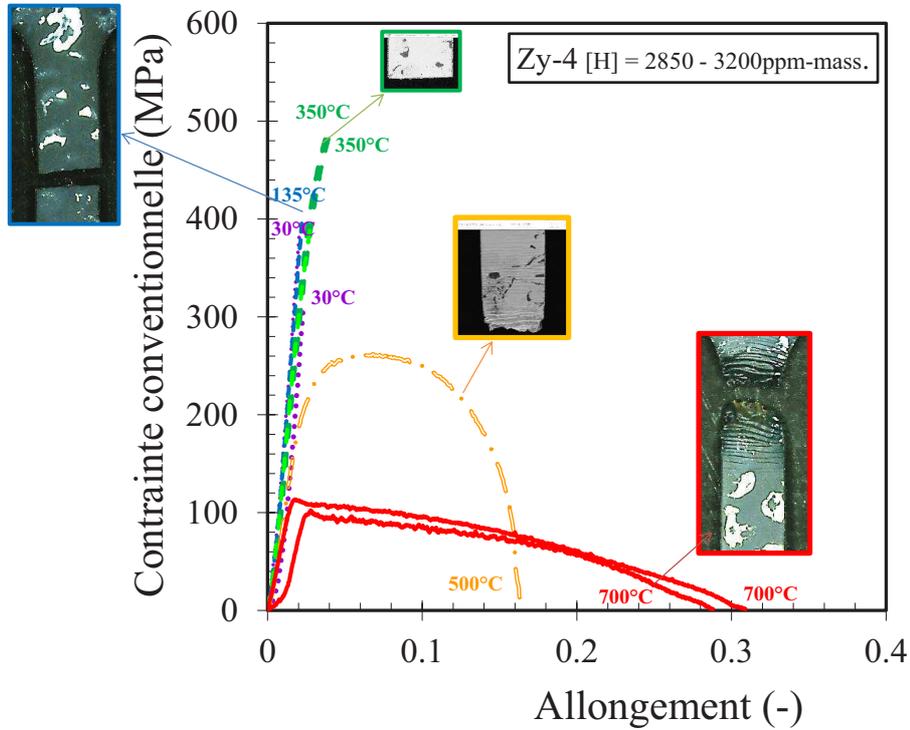


Figure 4.8 : courbes de traction du Zircaloy-4 contenant de 2 850 à 3 200ppm-mass d'hydrogène pour différentes températures au refroidissement après traitement dans le domaine de phase  $\beta$ .

### 4.3.1. Élasticité

Les valeurs de module de Young déterminées sont tracées en fonction de la température sur la Figure 4.9, pour les différentes teneurs en hydrogène investiguées. Cette figure montre que quelle que soit la teneur en hydrogène contenue dans l'alliage, le module de Young augmente lorsque la température diminue. Les résultats obtenus sur matériau non-préhydruré sont en accord avec ceux obtenus par Stern et al. (2008) sur des plaquettes de Zircaloy-4 non-préhydruré après incursion dans le domaine de phase  $\beta$ . Par ailleurs, ils sont relativement proches du module de Young du Zircaloy-4 non-préhydruré et non « traité  $\beta$  » (Le Saux et al., 2008 ; Siefken et al., 2001). Les échantillons hydrurés contiennent quelques centaines de ppm-mass. d'oxygène en plus que les échantillons non hydrurés, du fait de la légère prise d'oxygène lors du chargement en hydrogène. La teneur en oxygène ne semble pas avoir d'effet significatif sur le module de Young dans cette gamme de concentration (Bunnell, Bates et Mellinger, 1983 ; Stern et al., 2008). Les couches d'oxyde et de phase  $\alpha(O)$  formées durant l'incursion à HT avant traction ont un module de Young plus élevé que celui de la phase (ex-) $\beta$  (Bunnell, Bates et Mellinger, 1983 ; Siefken et al., 2001 ; Stern et al., 2008). Ces couches ne sont probablement pas encore fissurées en début d'essai. Néanmoins, leur épaisseur est relativement faible (épaisseur cumulée de l'ordre de 5% de l'épaisseur de la gaine). Il est donc considéré que leur contribution aux valeurs de module de Young déterminées est contenue dans l'incertitude de mesure de  $\pm 10$ GPa. De plus, la teneur en hydrogène ne semble pas avoir une influence significative (au regard de la dispersion) sur l'évolution du module de Young. La corrélation suivante entre le module de Young (E en GPa) et la température (T en °C) peut être déterminée à partir des données de cette étude :

$$E \text{ (GPa)} = -0,07 * T + 91$$

Équation 4.1

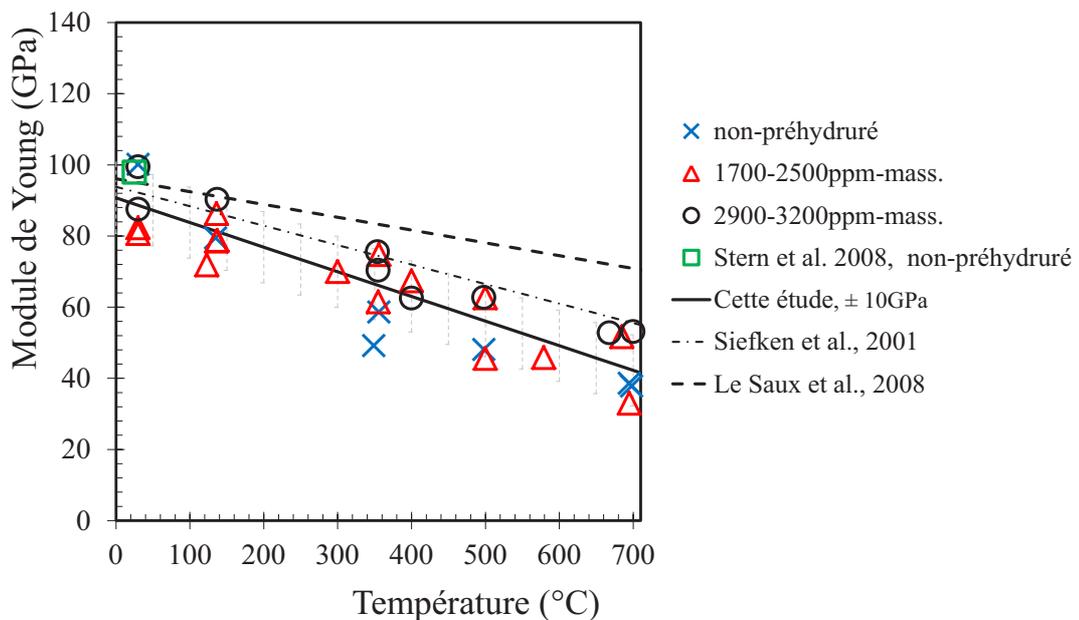


Figure 4.9 : évolution du module de Young du Zircaloy-4 préhydruré pour différentes teneurs en hydrogène en fonction de la température, comparaison avec les données de la littérature obtenues sur matériau non hydruré après incursion dans le domaine de phase  $\beta$  (Stern et al., 2008) ou non (Le Saux et al., 2008 ; Siefken et al., 2001).

Il serait toutefois nécessaire d'évaluer les valeurs des paramètres d'élasticité par d'autres techniques pour confirmer ce résultat ; par détermination des fréquences de résonance ou encore par indentation instrumentée par exemple.

### 4.3.2. Rupture

À travers ces essais, différents types de rupture macroscopique ont été observés selon la température et la teneur en hydrogène. Les ruptures sont de type fragile, quasi-fragile ou bien ductile. Le comportement est qualifié ici de ductile lorsque l'allongement plastique à rupture  $A$  est supérieur à 1%, fragile lorsqu'il vaut moins de 0,5%, et quasi-fragile lorsque  $A$  est compris entre 0,5 et 1%. L'allongement plastique à rupture a été utilisé plutôt que le coefficient de striction pour délimiter la transition ductile-fragile car les mesures du coefficient de striction sont moins précises. L'utilisation de la réduction de section à rupture pour délimiter ces domaines n'aurait néanmoins pas fondamentalement changé les conclusions de l'étude. Les faciès de rupture ont été observés au MEB. Les faciès sont homogènes sur l'ensemble de la couche de phase (ex-) $\beta$ , ce qui semble confirmer une bonne homogénéité chimique et structurale des matériaux modèles élaborés et étudiés ici.

La Figure 4.10 présente les allongements plastiques à rupture ainsi que les coefficients de striction. Elle reflète la ductilité/fragilité macroscopique de la phase (ex-) $\beta$  du Zircaloy-4 préhydruré ou non. Du fait de l'imprécision de la mesure, des valeurs de réduction de section à rupture négatives ont été mesurées pour certaines éprouvettes fragiles.

Comme le montrent la Figure 4.6 et la Figure 4.10, le Zircaloy-4 non-préhydruré est ductile quelle que soit la température au cours du refroidissement entre 700°C et la température ambiante. Ceci est en accord avec les résultats de Sawatzky et de Stern et al. par exemple (Sawatzky, 1979 ; Stern et al., 2008). L'allongement plastique et la réduction de section à rupture sont de l'ordre de quelques pourcents à température ambiante et augmentent lorsque la température augmente. Les valeurs d'allongement à rupture issues de cette étude sont cohérentes avec les résultats obtenus par Stern et al. entre 20 et 260°C pour le matériau non hydruré (Stern et al., 2008).

La Figure 4.8 et la Figure 4.10 révèlent la fragilisation des matériaux modèles en fonction de la teneur en hydrogène et de la température. On observe une rupture macroscopiquement fragile du Zircaloy-4, pour des teneurs comprises entre 1 700 et 2 500ppm-mass. d'hydrogène et pour une température inférieure ou égale à 135°C, et en dessous de 350-400°C pour des teneurs en hydrogène comprises entre 2 850 et 3 200ppm-mass.

À 700°C, pour des teneurs en hydrogène allant jusqu'à 3 200ppm-mass., le Zircaloy-4 est fortement ductile avec un coefficient de striction proche de 100%. Comme l'illustre la Figure 4.11, l'allongement réparti est relativement faible. La Figure 4.12 illustre le fait qu'à cette température, la rupture des éprouvettes (préhydrurées ou non) et la fissuration de l'oxyde sont localisées près des congés de l'éprouvette. Cette localisation pourrait être due à une température un peu plus élevée près des congés qui sont plus proches du dispositif d'amarrage (un peu plus chaud que l'éprouvette lors du refroidissement rapide appliqué car plus massif, cf. Figure 4.4). Cela n'a pas pu être déterminé durant cette thèse mais il serait utile d'évaluer le gradient de température potentiel le long de l'éprouvette à l'aide d'une caméra thermique. De plus, la réduction de section portante, du fait de la fissuration de l'oxyde à la surface des échantillons qui

se produit plus tôt au niveau des congés, entraîne localement une augmentation du niveau de contraintes, pouvant mener à la localisation de la déformation dès le début de la déformation plastique. Néanmoins, cet artefact potentiel ne remet pas en cause les tendances et les conclusions de l'étude.

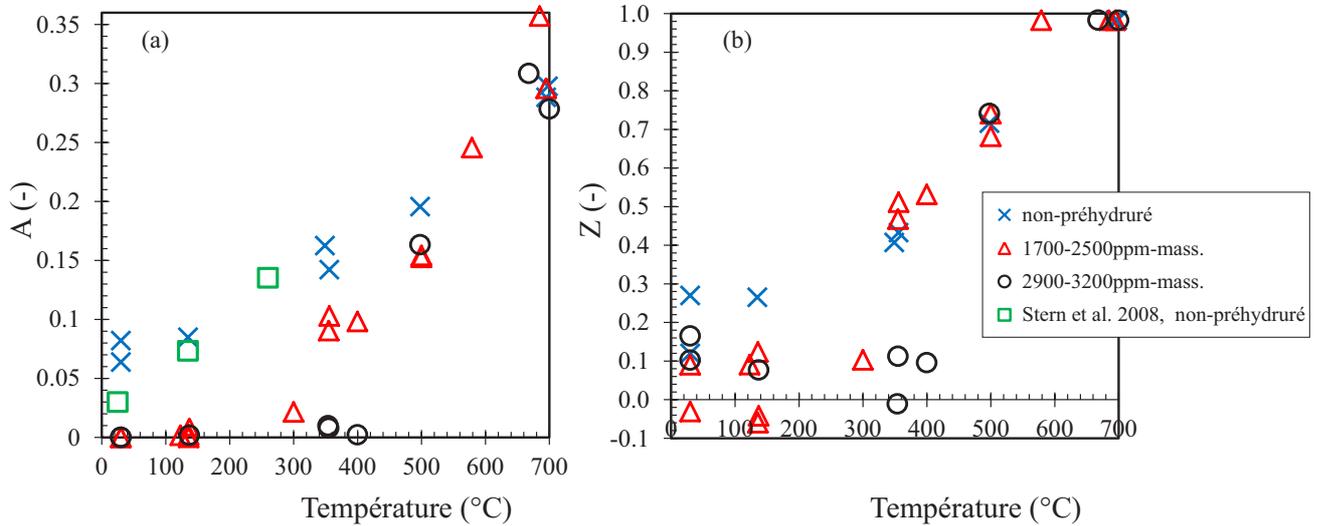


Figure 4.10 : allongement plastique à rupture (a) et coefficient de striction (b) du Zircaloy-4 non hydruré ou contenant différentes teneurs en hydrogène (jusqu'à 3 200ppm-mass.) testé en traction entre 700 $^{\circ}C$  et la température ambiante au refroidissement après traitement dans le domaine de phase  $\beta$ .

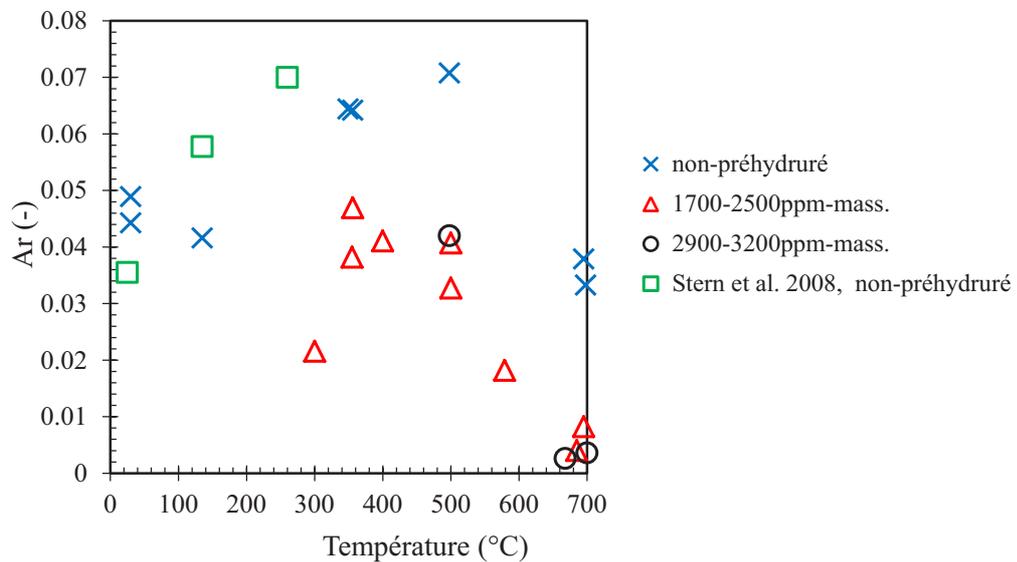


Figure 4.11 : allongement réparti du Zircaloy-4 préhydruré ou non testé entre 700 $^{\circ}C$  et la température ambiante au refroidissement après traitement dans le domaine de phase  $\beta$ .

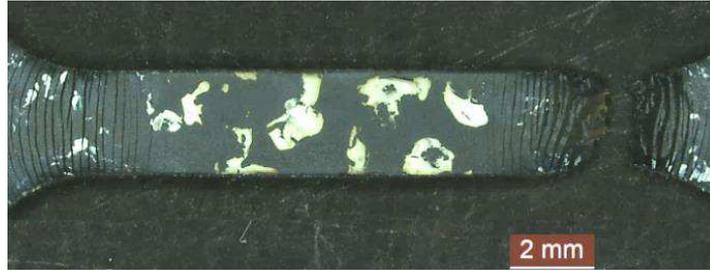


Figure 4.12 : micrographie d'une éprouvette de Zircaloy-4 contenant 3 000ppm-mass. d'hydrogène testée en traction à 700°C

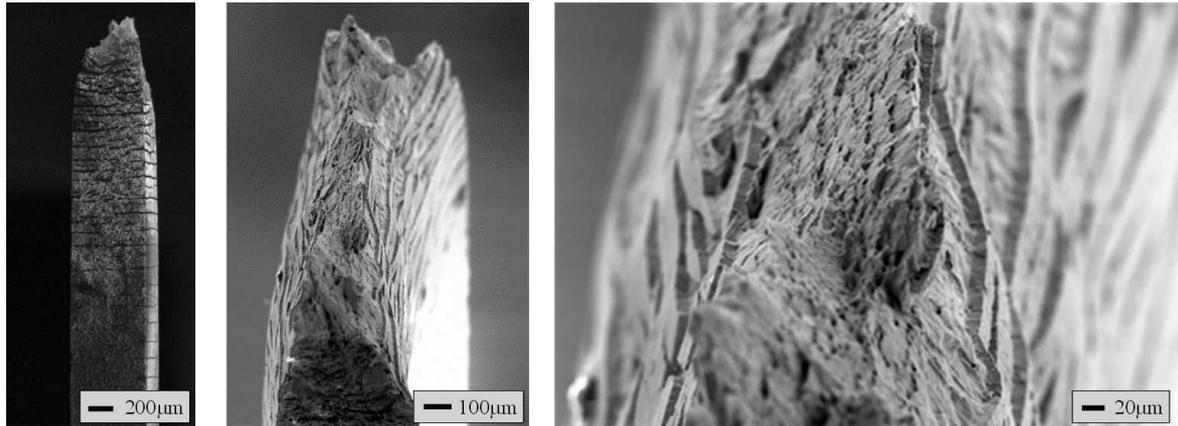


Figure 4.13 : fractographie d'une éprouvette en Zircaloy-4 contenant 3 000ppm-mass. d'hydrogène testée à 500°C.

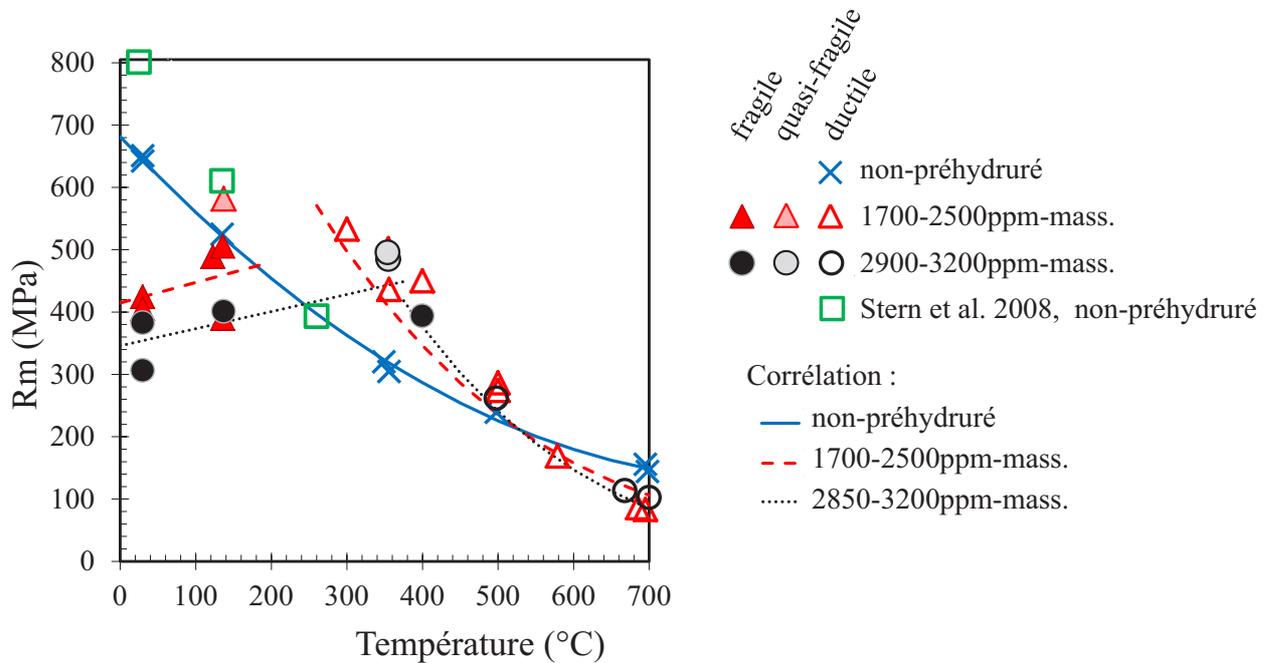


Figure 4.14 : résistance mécanique du Zircaloy-4 préhydruré ou non testé en traction au cours du refroidissement entre 700°C et la température ambiante au refroidissement après traitement dans le domaine de phase  $\beta$ .

La contrainte à rupture diminue lorsque la température diminue dans le domaine des ruptures macroscopiques fragiles ; cette évolution est accentuée pour de plus fortes teneurs en hydrogène (Figure 4.14). La contrainte à rupture minimale à basse température, pour le cas le plus fragile de cette étude (30°C avec 3 200ppm-mass. d'hydrogène), est de 300MPa.

L'hydrogène – dans la gamme de concentrations étudiée – a peu d'effet sur la ductilité macroscopique du Zircaloy-4 pour des températures comprises entre 700°C et environ 500°C. En dessous de cette température, son influence devient plus marquée quand la température diminue (cf. Figure 4.10). La Figure 4.15, sur laquelle sont également reprises des données de la littérature décrites dans le Tableau 4.1, délimite un domaine de transition d'un mode de rupture ductile à fragile lorsque la température diminue et la teneur en hydrogène augmente.

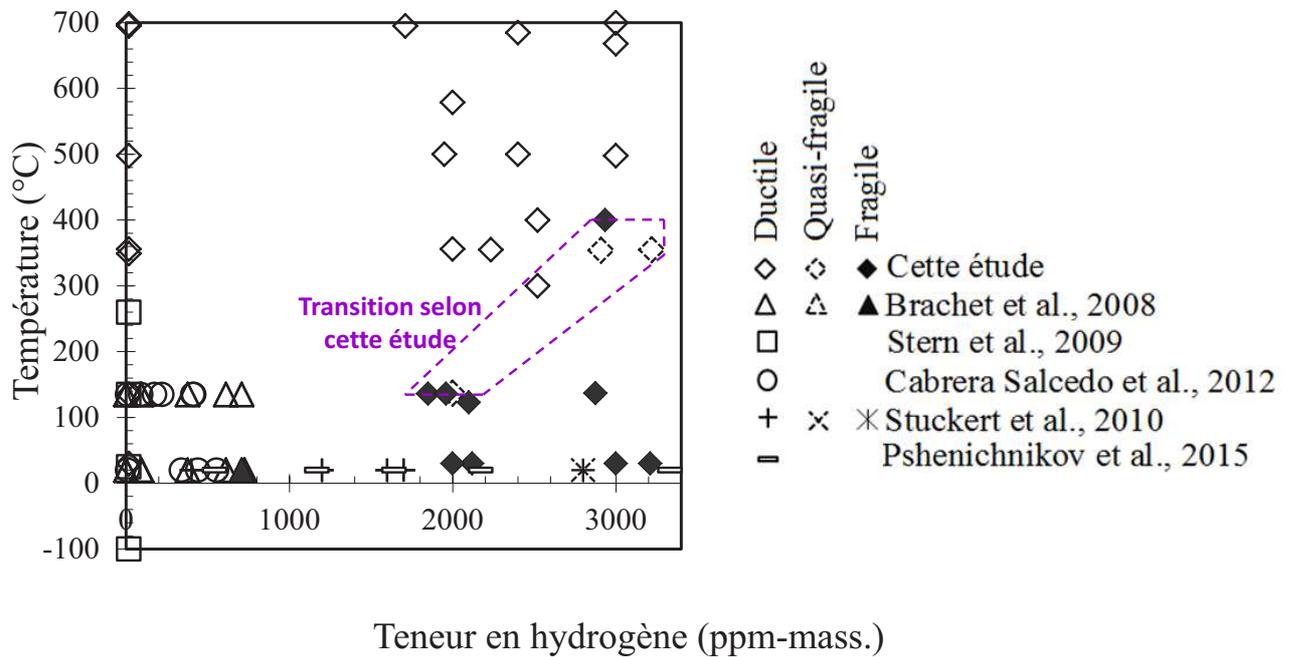


Figure 4.15 : carte de ductilité du Zircaloy-4 en fonction de la température d'essai et de la teneur en hydrogène ; résultats de cette étude et données de littérature (Brachet et al., 2008 ; Cabrera, 2012 ; Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015 ; Stern et al., 2008 ; Stuckert, 2010).

Référence	Matériau	Histoire thermique depuis le domaine $\beta$	Type d'essai après refroidissement
Brachet et al., 2008	Tube de gainage préhydruré jusqu'à 600ppm-mass. ou non	Trempe directe à l'eau depuis 1 000°C	Résilience, compression d'anneaux et flexion 3 points à 20 et 135°C
Stern et al., 2008	Plaquette non-préhydrurée	Trempe directe à l'eau depuis 1 200 ou 1 300°C	Traction axiale entre -100 et 260°C
Cabrera, 2012	Plaquette préhydrurée ou non jusqu'à 600ppm-mass.	Trempe directe à l'eau depuis 1 200 ou 1 300°C	Traction axiale à 20 et 135°C
Stuckert et al., 2010	Tube de gainage préhydruré jusqu'à 2 800ppm-mass.	Refroidissement sous air depuis 800 ou 900°C, jusqu'à température ambiante, vitesse de refroidissement initiale de 5°C/s	Compression d'anneaux et traction axiale à 20°C
Pshenichnikov et al., 2015	Tube de gainage préhydruré jusqu'à 10 000ppm-mass.	Refroidissement sous air depuis 827 ou 927°C, jusqu'à température ambiante, vitesse de refroidissement initiale de 5°C/s	Traction axiale à 20°C

**Tableau 4.1 : données de la littérature concernant le comportement de Zircaloy-4 préhydruré ou non, après traitement thermique depuis le domaine de phase  $\beta$ , illustrées sur la Figure 4.15.**

Les résultats obtenus par Stuckert et al., et Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015 ; Stuckert, 2010) indiqueraient une rupture ductile de la phase ex- $\beta$  à température ambiante, et ce, jusqu'à des teneurs en hydrogène de près de 3 000ppm-mass. Ces résultats sont différents de ceux de notre étude et de celle de Brachet et al. (Brachet et al., 2008). D'après cette dernière, la phase ex- $\beta$  contenant environ 600ppm-mass. d'hydrogène est quasi-fragile à température ambiante. Dans le cas de Brachet et al. (Brachet et al., 2008), les échantillons ont été trempés directement à l'eau depuis 1 000°C, induisant probablement un durcissement et une fragilisation supplémentaires par rapport à notre cas et à celui de Stuckert et al., et Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015 ; Stuckert, 2010). Il est à noter que la phase ex- $\beta$  de notre étude présente une teneur en oxygène légèrement plus élevée que celle des études dont les résultats sont repris sur la Figure 4.15 du fait de l'absorption et de la diffusion de cet élément lors du chargement en hydrogène et de l'incursion, avant essai, dans le domaine de phase  $\beta$ . Indépendamment du taux d'oxygène, cette différence peut être due à des différences de scénario de refroidissement, cf. Tableau 4.1. En effet le « partitioning » de l'oxygène et de l'hydrogène dépend fortement de la répartition des phases  $\alpha$  et  $\beta$  et de la vitesse de refroidissement, en particulier dans l'intervalle de températures dans lequel s'opère la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  (Brachet et al., 2013). Or l'équilibre thermochimique entre phases est très dépendant de la vitesse de refroidissement. Une augmentation de la vitesse de refroidissement entraîne généralement une augmentation du durcissement de la phase ex- $\beta$ , associée à une diminution de la ductilité résiduelle (allongement plastique à rupture dans le cas d'un essai de traction par exemple). Il faut toutefois préciser que pour certaines vitesses de refroidissement

avant trempe depuis des températures comprises entre 1200 et 600°C, on a pu observer pour des échantillons préhydrurés à ~600ppm-mass. une évolution non monotone de la ductilité résiduelle en fonction de la température depuis laquelle la trempe à l'eau est réalisée (Brachet et al., 2013 ; Vandenberghe et al., 2010) Ceci serait lié au caractère micro-composite des microstructures ex- $\beta$  ainsi produites au sein desquelles coexistent des sous-structures, plus ou moins enrichies en hydrogène et oxygène, ayant des comportements mécaniques plus ou moins ductiles ; on peut alors supposer des phénomènes de localisation de la déformation plastique dans les zones « molles »...

Afin d'examiner les modes de rupture à une échelle plus locale, en fonction de la température et de la teneur moyenne en hydrogène les faciès de rupture de quelques échantillons sélectionnés ont été observés au MEB. Le Tableau 4.2 référence les figures illustrant les faciès selon le paramètre dont l'effet est étudié. Des micrographies complémentaires de certains des échantillons présentés sont disponibles en Annexe D.

		Effet de la température ↓		Effet de la température ↓		
		Non-préhydruré	~2 000ppm-mass. H	~3 000ppm-mass. H		
Effet H →	135°C	Figure 4.18	Figure 4.17	Figure 4.19		
	350°C				Figure 4.20	
Effet H →	500°C		Figure 4.16	Figure 4.21		

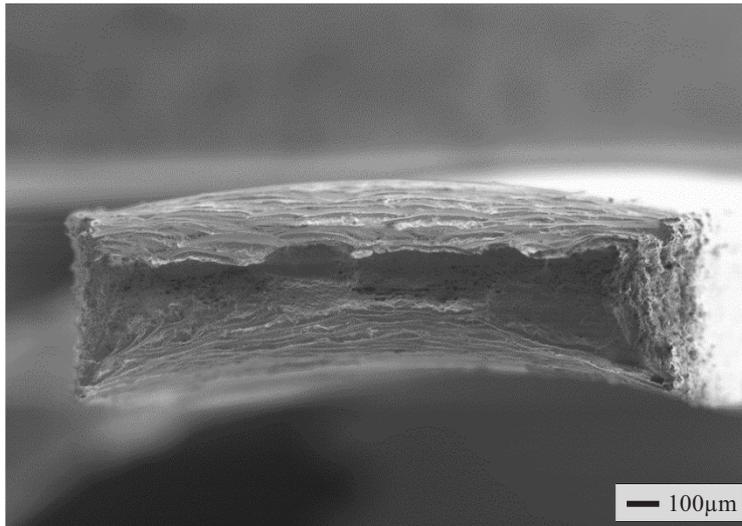
Tableau 4.2 : paramètres analysés à partir de l'observation des faciès de rupture.

La Figure 4.16 et la Figure 4.17 présentent les faciès de rupture du Zircaloy-4 préhydruré à environ 2 000ppm-mass. testé à 500°C et 135°C respectivement. Les observations confirment que le matériau est ductile à 500°C, des points de vue macroscopique et microscopique (cupules observables). Le refroidissement jusqu'à 135°C entraîne une forte diminution de la ductilité avec un changement du mode de rupture macroscopique qui devient fragile. Néanmoins, une ductilité persistante est observée à l'échelle microscopique à cette température avec la présence de cupules.

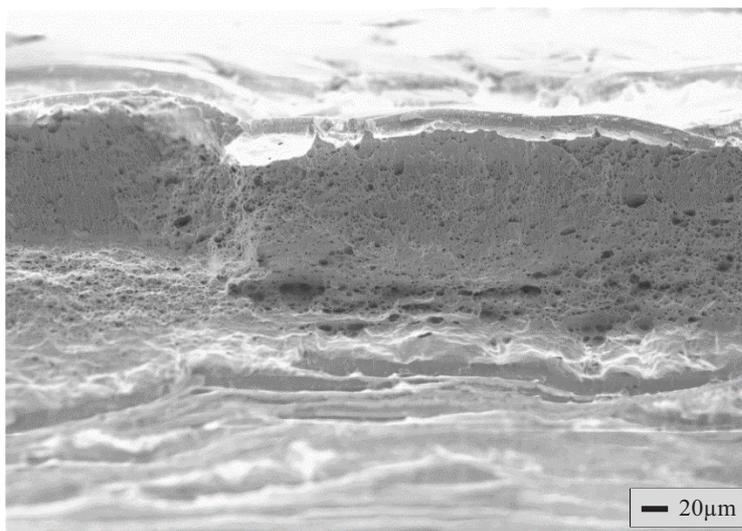
La Figure 4.19, la Figure 4.20 et la Figure 4.21 illustrent les faciès de rupture d'éprouvettes de Zircaloy-4 préhydruré à 3 000ppm-mass testées à 135°C, 350°C et 500°C, respectivement. Nous observons que la ductilité diminue lorsque la température décroît. À 500°C, le Zircaloy-4 présente une forte ductilité, avec un coefficient de striction et un allongement plastique à rupture élevés, même lorsqu'il contient 3 000ppm-mass. d'hydrogène. À noter que cette ductilité est présente bien que la transformation eutectoïde ait eu lieu conduisant à la précipitation d'une fraction élevée d'hydrures dès 500°C (cf. Figure 3.6), ceci étant susceptible de fragiliser le matériau. En fait, il a été reporté dans la littérature pour les alliages de zirconium n'ayant pas subi d'incursion à HT que dès 200°C, les hydrures macroscopiques, bien que toujours intrinsèquement plus fragiles que le métal, ne sont pas nécessairement néfastes pour le gainage, pour des teneurs allant jusqu'à au moins 1 000ppm-mass. d'hydrogène (Hellouin de Menibus,

2012 ; Le Saux, 2008). Il est intéressant de noter qu'à 350°C, le comportement de la gaine préhydrurée à 3 000ppm-mass. est similaire à celui d'une gaine préhydrurée à 2 000ppm-mass. à 135°C, tant en ce qui concerne la réponse macroscopique que le faciès de rupture.

Ainsi, la diminution de la température conduit à une fragilisation du matériau, et la transition du mode de rupture ductile à fragile semble se situer à une température pour laquelle la fraction d'hydrures précipités est importante au-dessus de 550°C et pour les teneurs en hydrogène supérieures à 1 000ppm-mass., la totalité de l'hydrogène est en solution solide dans la phase  $\beta$ , alors qu'en-dessous de ~500°C la majorité de l'hydrogène est précipité sous la forme d'hydrures.



Zircaloy-4  
1 950ppm-mass H  
500°C



Z = 0,71  
A = 0,154  
Rm (MPa) = 274

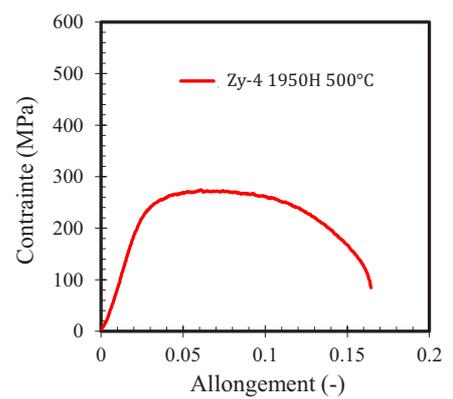
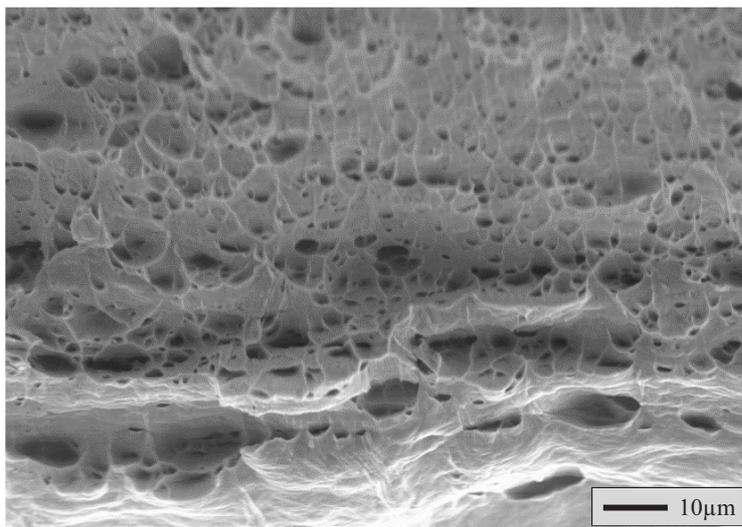
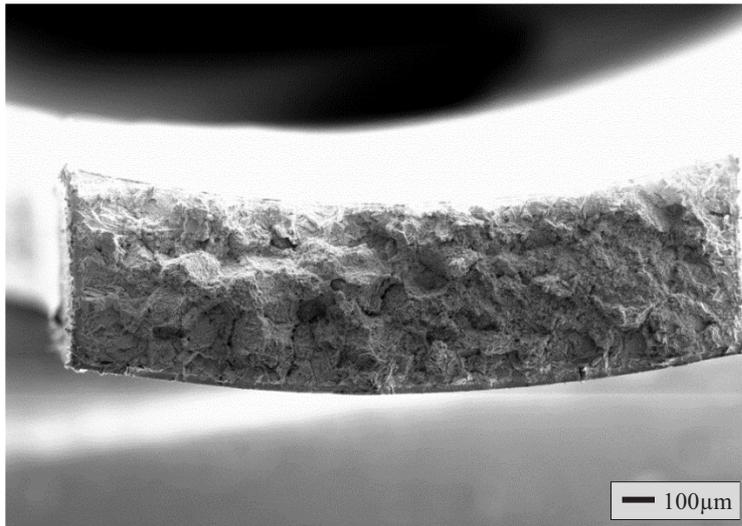
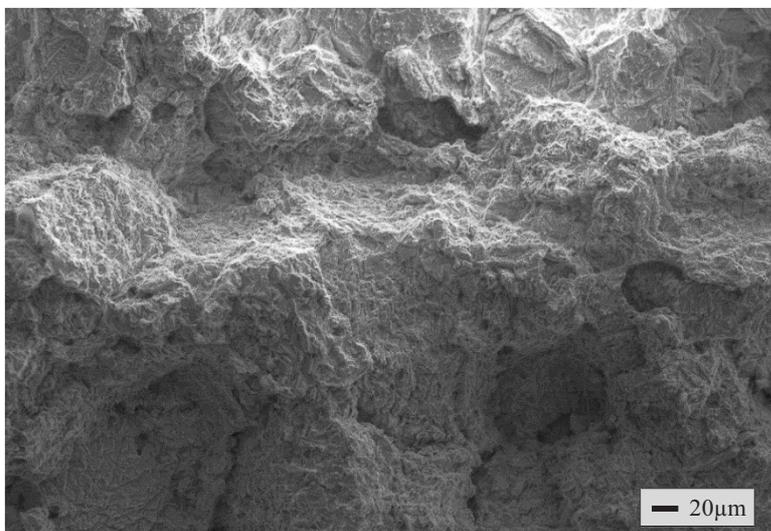


Figure 4.16 : fractographie du Zircaloy-4 contenant environ 2 000ppm-mass d'hydrogène testé à 500°C en traction axiale à  $0,1s^{-1}$  au cours du refroidissement depuis le domaine  $\beta$ .



Zircaloy-4  
2 000ppm-mass. H  
135°C



Z = 0,04  
A = 0,009  
Rm (MPa) = 582

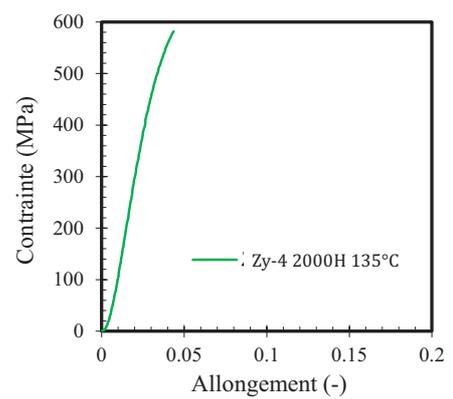
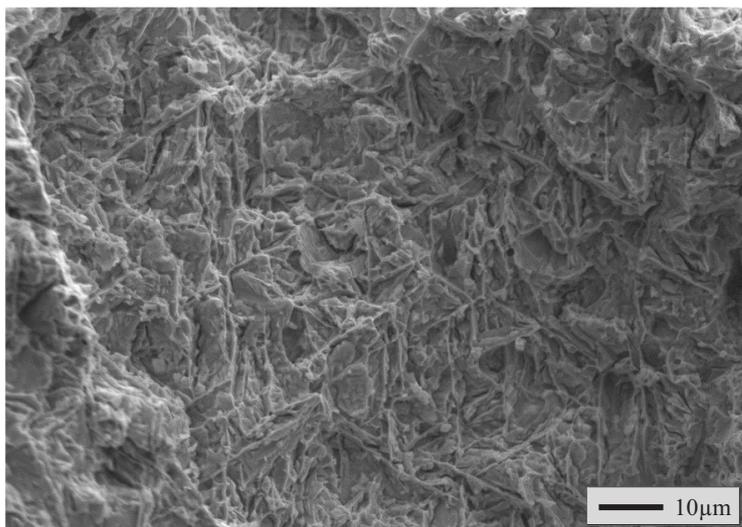
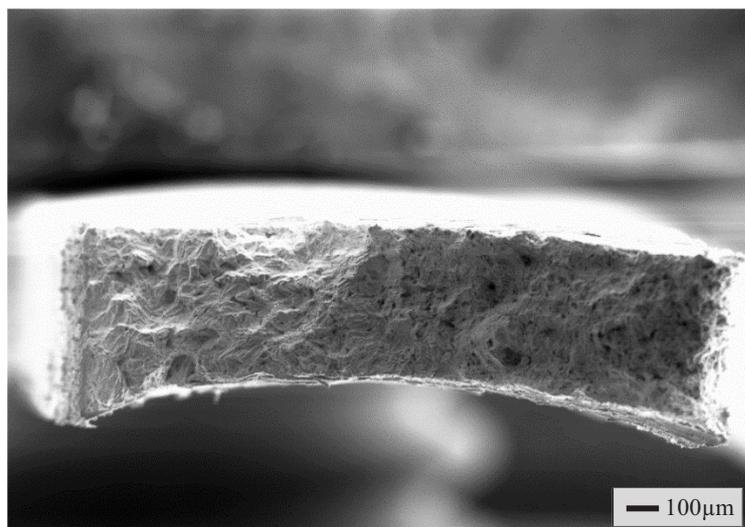
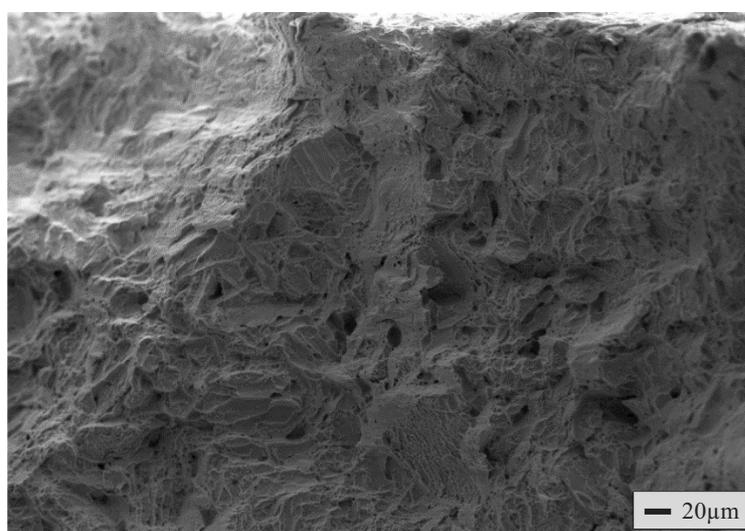


Figure 4.17 : fractographie du Zircaloy-4 contenant environ 2 000ppm-mass. d'hydrogène testé à 135°C en traction axiale à  $0,1s^{-1}$  au cours du refroidissement depuis le domaine  $\beta$



**Zircaloy-4**  
**Non-préhydruré**  
**135°C**



$Z = 0,18$   
 $A = 0,085$   
 $R_m \text{ (MPa)} = 525$

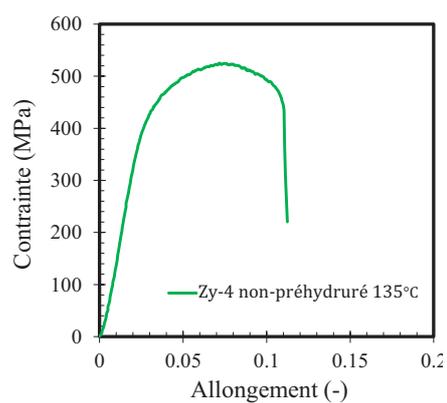
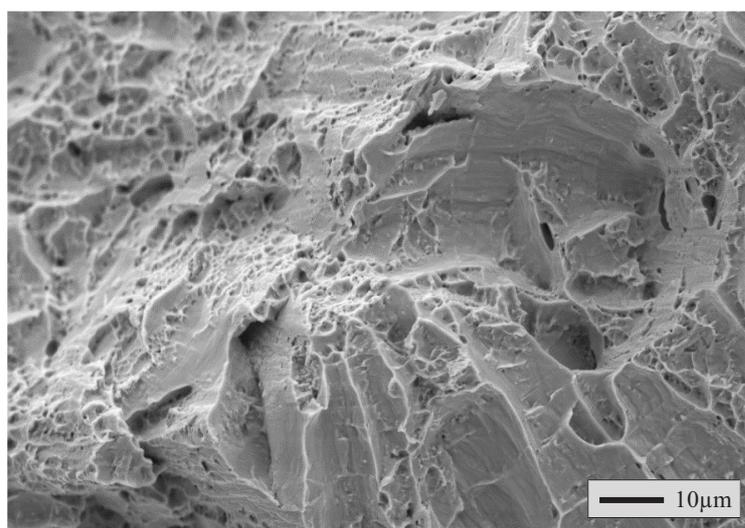
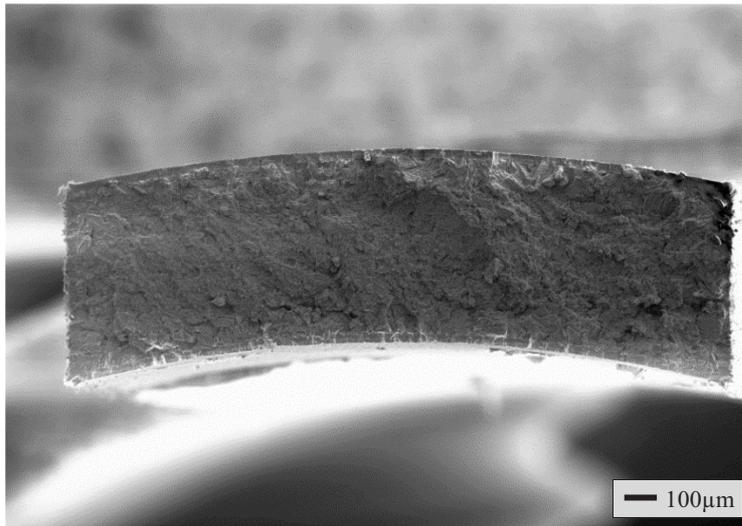
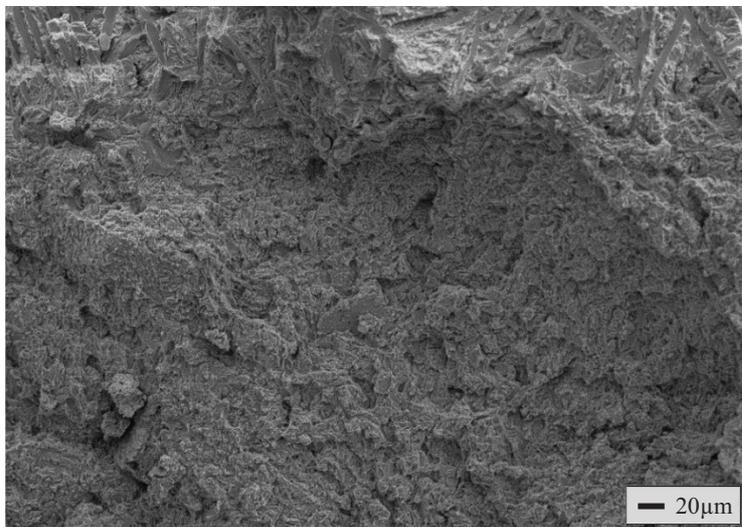


Figure 4.18 : fractographie du Zircaloy-4 **non-préhydruré** testé à **135°C** en traction axiale à  $0,1s^{-1}$  au cours du refroidissement depuis le domaine  $\beta$ .



Zircaloy-4  
2 900ppm-mass H  
135°C



Z = 0,3  
A = 0  
Rm (MPa) = 401

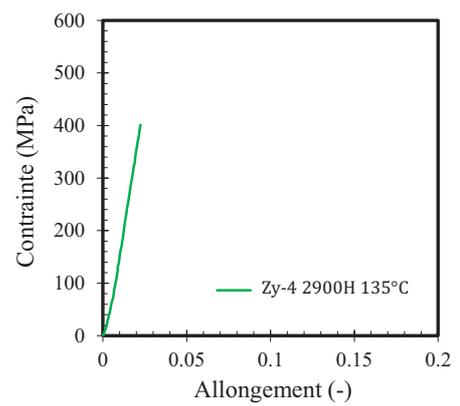
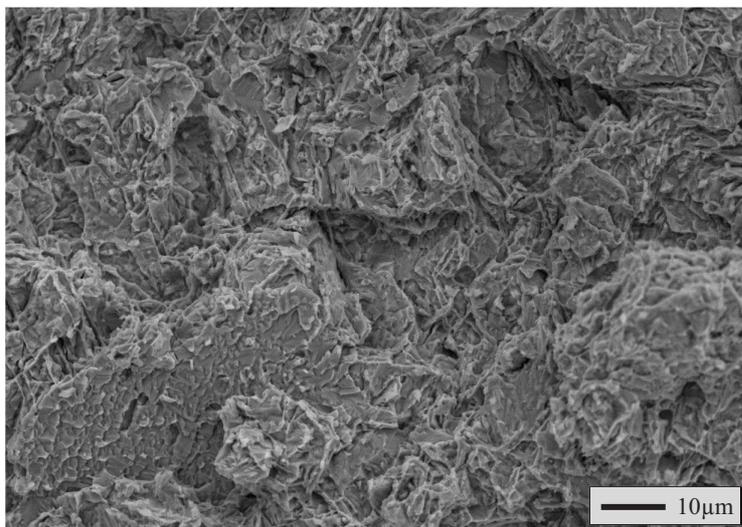
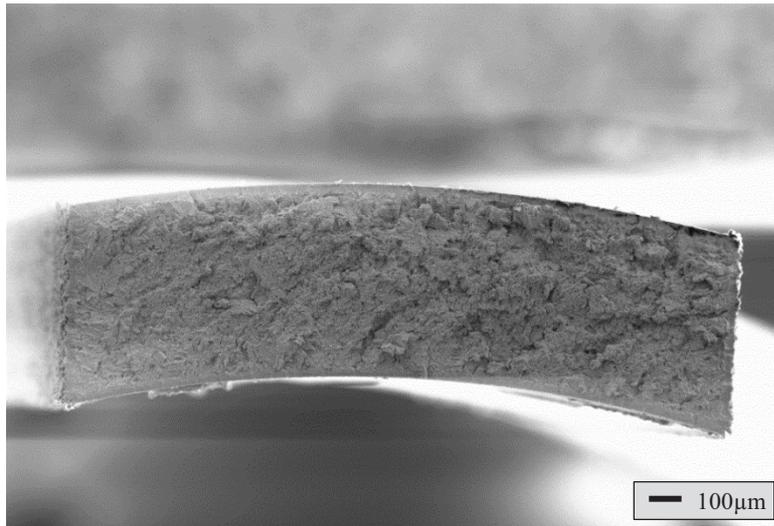
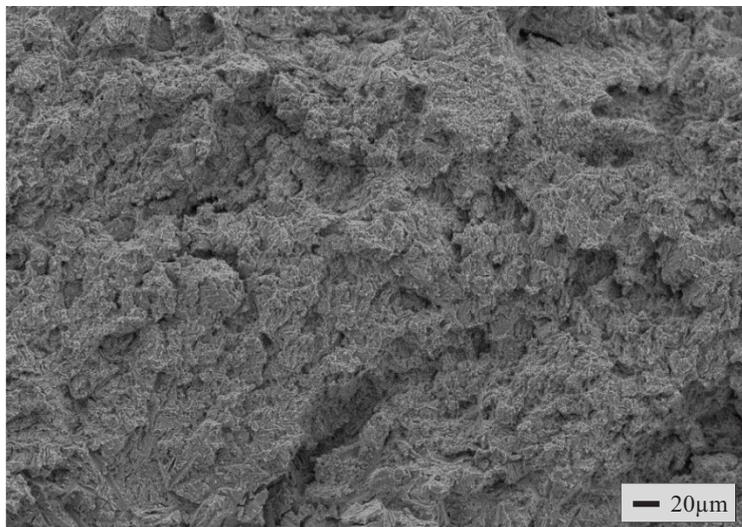


Figure 4.19 : fractographie du Zircaloy-4 contenant environ 3 000ppm-mass d'hydrogène testé à 135°C en traction axiale à  $0,1s^{-1}$  au cours du refroidissement depuis le domaine  $\beta$ .



Zircaloy-4  
3 200ppm-mass. H  
350°C



Z = 0,03  
A = 0,008  
Rm (MPa) = 485

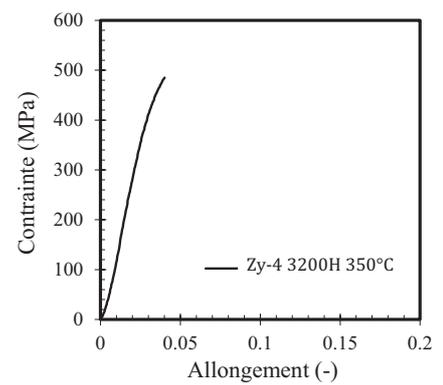
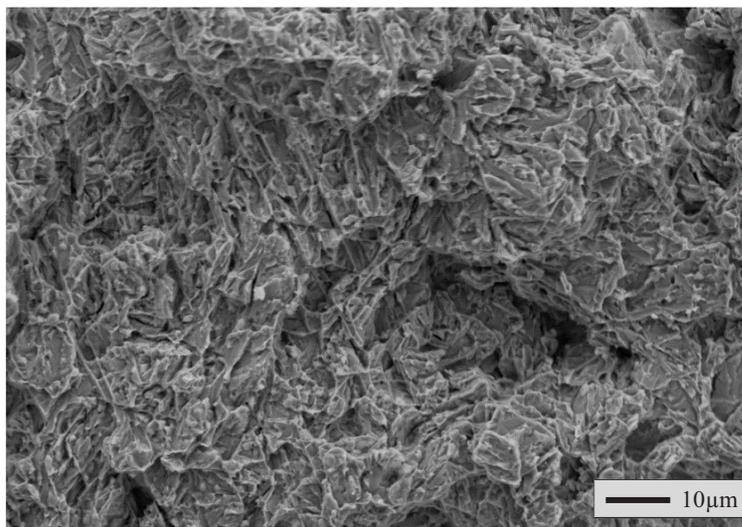
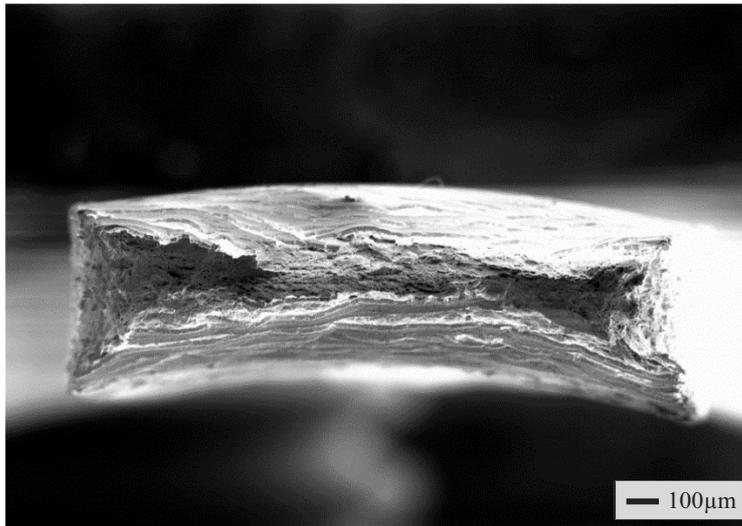
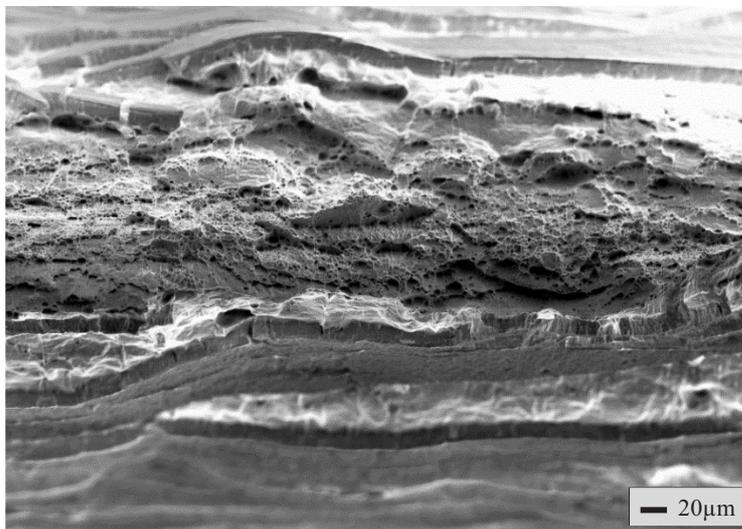


Figure 4.20 : fractographie du Zircaloy-4 contenant environ 3 000ppm-mass. d'hydrogène testé à 350°C en traction axiale à  $0,1s^{-1}$  au cours du refroidissement depuis le domaine  $\beta$ .



Zircaloy-4  
3 000ppm-mass H  
500°C



Z = 0,74  
A = 0,163  
Rm (MPa) = 262

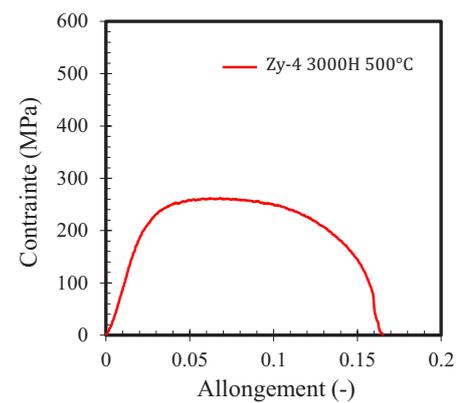
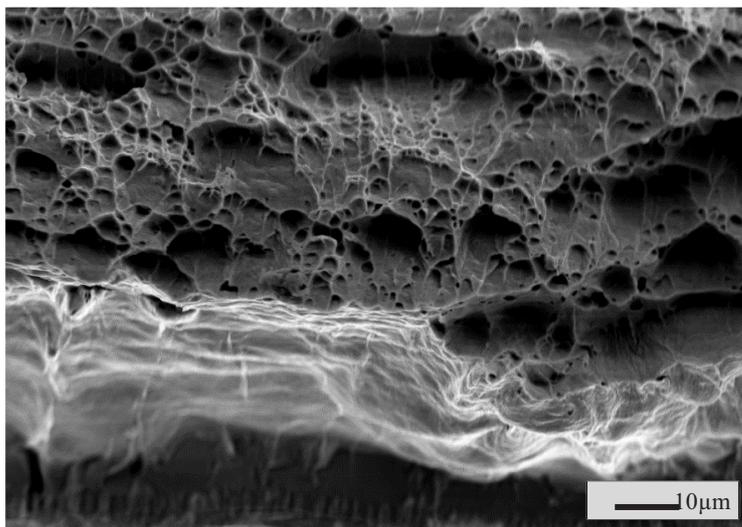


Figure 4.21 : fractographie du Zircaloy-4 contenant environ 3 000ppm-mass. d'hydrogène testé à 500°C en traction axiale à  $0,1s^{-1}$  au cours du refroidissement depuis le domaine  $\beta$ .

La Figure 4.18, la Figure 4.17 et la Figure 4.19 présentent les faciès de rupture d'échantillons de Zircaloy-4 testés à 135°C, non-préhydruré et contenant environ 2 000 et 3 000ppm-mass. d'hydrogène respectivement. Il apparaît que l'hydrogène a un impact important à cette température, notamment sur la perte de ductilité (allongement plastique à rupture qui passe de 8,5% pour le matériau non-préhydruré, à 0,9% pour le matériau contenant 2 000ppm-mass. d'hydrogène et à 0% lorsque la teneur en hydrogène vaut 3 000ppm-mass.). Des zones de rupture fragile sont observées sur les faciès de rupture des éprouvettes fortement chargées en hydrogène rompues à 135°C. Toutefois, bien que le comportement soit macroscopiquement fragile, des zones présentant de petites cupules sont également observées entre les zones de rupture fragile. Bien que les mécanismes sous-jacents ne soient pas les mêmes, ce mode de rupture combinant ruptures fragile et ductile à l'échelle microscopique a des similarités avec du « fluting » (Figure 4.17). Les ligaments ductiles sont plus fins lorsque la teneur en hydrogène moyenne est de ~3 000ppm-mass que lorsqu'elle est de 2 000ppm-mass. Ceci peut s'expliquer par une microstructure plus fine dans le cas du matériau le plus chargé en hydrogène (taille des lamelles plus fines, ainsi qu'une percolation moins importante de la phase  $\alpha$  transformée en-dessous du palier eutectoïde appauvrie en hydrogène) du fait que la fraction de phase  $\beta$  avant le passage de la transformation eutectoïde est plus importante. De plus, la fraction d'hydrures est plus importante à 3 000ppm-mass. qu'à 2 000ppm-mass. d'hydrogène, passant de 35%at. à 25%at. d'après les calculs thermodynamiques reportés sur la Figure 4.22. Les faciès de rupture des éprouvettes contenant 2 000 et 3 000ppm-mass. d'hydrogène testées à 135°C présentent également une différence de « rugosité ». En effet, leur aspect est plus « granuleux » pour les échantillons chargés à 2 000ppm-mass. d'hydrogène, certainement parce que la fraction de phase  $\alpha$ -proeutectoïde est plus importante pour cette teneur que pour 3 000ppm-mass. d'hydrogène (fraction de phase  $\alpha$ -proeutectoïde de 41%at. contre 65%at. respectivement), ce qui conduit à une fraction plus importante de phase appauvrie en hydrogène (supposée être plus ductile). Le mode de rupture particulier, observé à relativement basse température, de la phase ex- $\beta$  contenant plus de 2 000ppm-mass. d'hydrogène en moyenne (et un peu enrichie en oxygène) peut être expliqué par le « partitioning » de l'hydrogène et de l'oxygène qui s'opère lors du refroidissement et de la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ .

Le parallèle peut être fait avec le mode de rupture observé à basse température pour la phase ex- $\beta$  enrichie en oxygène, le mode de rupture mixte à l'échelle de la microstructure étant dans ce cas attribué au « partitioning » de l'oxygène (Figure 4.23 reprise de (Stern, 2007)). Ainsi, les résultats suggèrent que la rupture à relativement basse température de la phase ex- $\beta$  contenant plus de 2 000ppm-mass. d'hydrogène en moyenne (et un peu enrichie en oxygène) pourrait se faire par rupture fragile des zones enrichies en hydrogène puis propagation par déchirure ductile des régions avoisinantes appauvries en hydrogène (Turque et al., 2016 ; Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2014, 2015). Ces observations montrent que la transition ductile-fragile de la phase ex- $\beta$  fortement enrichie en hydrogène n'est pas aussi marquée à l'échelle microscopique et qu'à l'échelle macroscopique. Cette différence en fonction de l'échelle considérée avait été observée par Stern et al. (Stern et al., 2008) pour le cas de l'oxygène, donc avec des mécanismes physiques sous-jacents *a priori* différents.

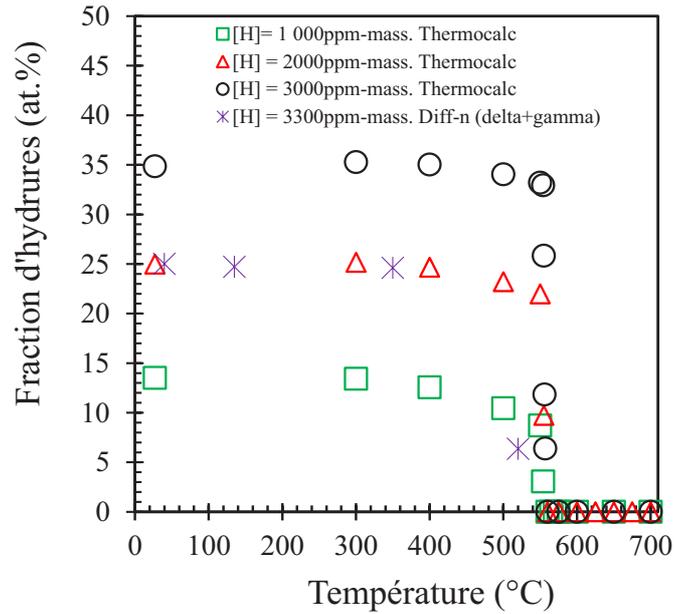
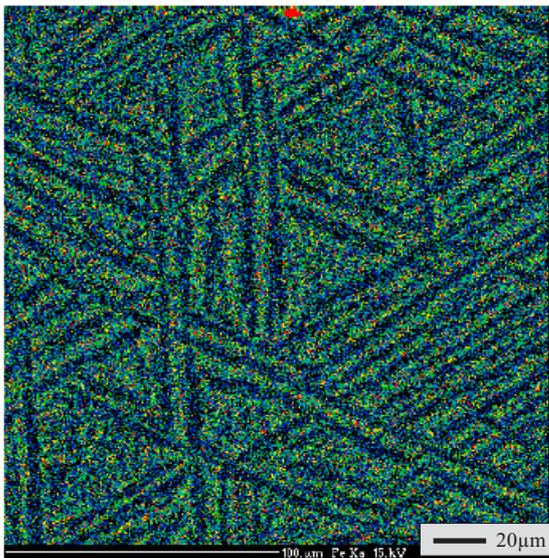
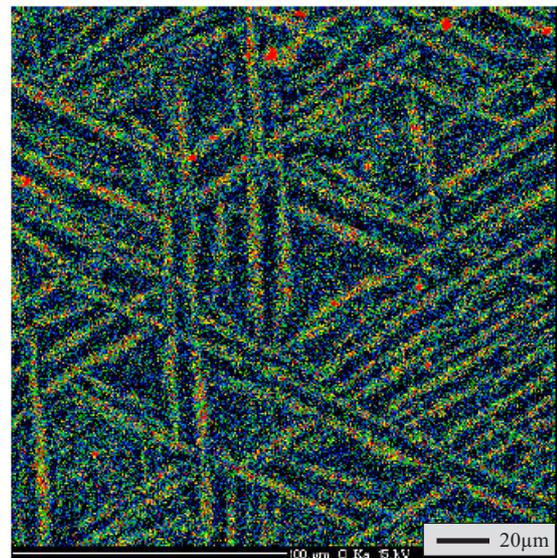


Figure 4.22 : évolutions des fractions atomiques d'hydrures au cours du refroidissement obtenues par calculs thermodynamiques pour du Zircaloy-4 contenant 1000, 2 000 et 3 000ppm-mass. d'hydrogène ; comparaison aux fractions déterminées par diffraction de neutrons.



Raie  $K_{\alpha}$  Fe = Représentatif de H



Raie  $K_{\alpha}$  O

Figure 4.23 : cartographies X du fer et de l'oxygène obtenues à la microsonde sur du Zircaloy-4 contenant 0,5%mass. d'oxygène en moyenne trempé depuis 1250°C (Stern et al., 2008).

Les observations effectuées par microscopies optique et électronique à balayage n'ont pas clairement mis en évidence la présence d'hydrures. Des hydrures  $\delta$  et  $\gamma$  dans des proportions non négligeables ont néanmoins été détectés lors des analyses de diffraction de neutrons et de rayons X dans cette étude (cf. chapitre 3), ainsi que par Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov et al., 2015). Le mécanisme à l'origine de cette fragilisation induite par l'hydrogène n'est pas encore entièrement identifié et nécessiterait des investigations complémentaires. Lynch propose

différents mécanismes susceptibles de conduire à une fragilisation par l'hydrogène, par exemple la rupture des hydrures, la décohésion interphases des phases enrichies en hydrogène ou la localisation des déformations plastiques favorisée par l'hydrogène dans ces zones (Lynch, 2012). En s'appuyant sur les travaux de Yamanaka et al. (Yamanaka et al., 2002, 2004), Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov et al., 2015) suggèrent que la décohésion interatomique au sein des zones enrichies en hydrogène seraient responsable de cette fragilisation. En effet, pour ces auteurs, la présence d'atomes d'hydrogène au sein de la maille de zirconium diminuerait la force de liaison atomique facilitant une décohésion de la phase. On notera que dans le cas du Zircaloy-4 non irradié, non hydruré ou faiblement hydruré, non transformé en phase  $\beta$ , pour des teneurs en hydrogène suffisantes, à basse température, l'endommagement associé à la rupture des hydrures est prépondérant par rapport à l'endommagement lié à la décohésion de l'interface entre la matrice et les précipités de phase de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  ou à la germination de cavités aux joints de grains triples (Bertolino, Meyer et Perez Ipiña, 2003 ; Grange, Besson et Andrieu, 1998 ; Le Saux et al., 2010 ; Le Saux, Besson et Carassou, 2015).

À ce jour, il n'est pas possible de conclure sur la localisation et les mécanismes d'endommagement. Des analyses plus approfondies des modes de rupture seraient donc à poursuivre. Ceci permettrait entre autres de déterminer si les fissures amorcées dans les couches de zircon et de phase  $\alpha(O)$ , où la teneur en oxygène est élevée, ont un effet sur la rupture des éprouvettes, et si la rupture de la phase  $\alpha$  s'amorce au niveau des hydrures précipités et/ou de certaines interfaces. On sait par exemple que le type, la morphologie, la localisation (intergranulaires ou transgranulaires), la distribution et l'orientation des hydrures par rapport au chargement appliqué, la température ou encore la vitesse de déformation ont un impact important sur l'endommagement et la rupture du matériau en phase  $\alpha$  non traité dans le domaine  $\beta$ , avec des hydrures macroscopiques (Daum et al., 2002, 2006 ; Kim et al., 2006). La Figure 4.24 illustre les études menées dans la continuité de la présente thèse au sein du Service de Recherches Métallurgiques Appliquées du CEA, dans le cadre de la thèse de Hong-Thai LE financée par l'Institut tripartite CEA-EDF-AREVA, sous la direction de l'École des Mines ParisTech. Les travaux s'intéressent entre autres à la localisation de l'endommagement menant à la rupture au niveau des zones plus ou moins riches en hydrogène et en oxygène.

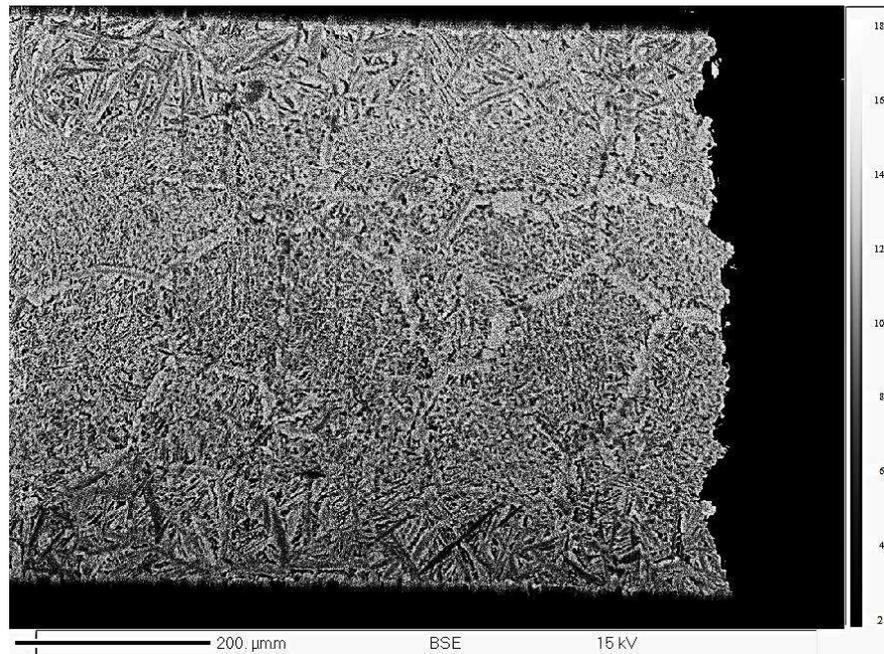


Figure 4.24: image MEB (électrons rétrodiffusés), obtenue dans le cadre de la thèse de Hong-Thai LE, d'une coupe axiale à mi-largeur d'une éprouvette de traction de Zircaloy-4 préhydrurée à ~ 2 000ppm-mass. testée à 135°C au cours du refroidissement après traitement dans le domaine de phase  $\beta$ .

L'effet de la teneur en hydrogène sur le faciès de rupture à 500°C est illustré sur la Figure 4.16 et la Figure 4.21. À cette température, la ductilité du matériau fortement hydruré est importante, autant que celle du matériau non hydruré. Cela peut être dû à une fraction d'hydrures précipités plus faible qu'aux températures inférieures et/ou à un comportement des hydrures peu endommageant. En conditions d'équilibre à 500°C, on s'attend à ce qu'une grande partie de l'hydrogène soit encore en solution en particulier dans la phase ex- $\beta$  (cf. chapitre 3). Toutefois, il peut exister un effet cinétique conduisant à une précipitation « retardée » dans les conditions des essais de traction puisque la vitesse de refroidissement est autour de 1°C/s autour de cette température. Ainsi, la fraction d'hydrogène précipitée pourrait être inférieure à celle attendue dans des conditions d'équilibre pour une même température. L'hydrogène en solution ne semble donc pas avoir d'effet majeur sur le comportement de la gaine. Seule une légère différence sur le faciès est observée, du fait d'une microstructure plus « fine » en présence d'hydrogène.

Aux températures testées supérieures à celle de la transformation eutectoïde (580°C et 700°C), l'hydrogène est entièrement en solution solide, et majoritairement dans la phase  $\beta$ .

### 4.3.3. Plasticité

La Figure 4.6 et la Figure 4.14 montrent que pour la phase ex- $\beta$  non-préhydrurée, la résistance mécanique diminue avec l'augmentation de la température entre 30°C et 700°C. Une quantité limitée d'oxygène diffuse probablement au sein du métal au cours du traitement thermique à HT avant l'essai, ce qui entraîne certainement un léger renforcement du matériau (Siefken et al., 2001). Il est possible que les fines couches d'oxyde et de phase  $\alpha(O)$  contribuent légèrement à la réponse mécanique de la gaine au début du domaine de déformation plastique. Les valeurs de contraintes maximales sont assez similaires à celles obtenues par Sawatzky

(Sawatzky, 1979) sur des gaines en Zircaloy-2 testées à  $3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  en traction circonférentielle, après incursion dans le domaine de phase  $\beta$  refroidies jusqu'à  $850^\circ\text{C}$  puis trempées à température ambiante.

Les résultats obtenus jusqu'à des températures de  $500^\circ\text{C}$  pour la phase ex- $\beta$  non-préhydrurée ou contenant 1 700 à 3 200ppm-mass. d'hydrogène, montrent que lorsque le matériau est ductile (c'est-à-dire pour des températures supérieures à  $135^\circ\text{C}$  et à  $350\text{-}400^\circ\text{C}$  pour les matériaux préhydrurés à 2 000 et 3 000ppm-mass., cf. Figure 4.14), l'augmentation de la teneur en hydrogène entraîne une augmentation de la contrainte maximale. Par exemple à  $350^\circ\text{C}$ , la contrainte maximale est de  $320\text{MPa}$  pour le matériau non-préhydruré et atteint une valeur proche de  $450\text{MPa}$  pour le matériau contenant 2 000ppm-mass. d'hydrogène, soit une augmentation de 20%. Cet effet de renforcement par l'hydrogène diminue lorsque la température augmente.

La contrainte d'écoulement, présentée en fonction de la température et de la teneur en hydrogène sur la Figure 4.25, montre que la limite d'élasticité augmente au cours du refroidissement. De même, jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , l'augmentation de la teneur en hydrogène entraîne une augmentation de la limite d'élasticité. Par exemple à  $350^\circ\text{C}$ , la limite d'élasticité est de  $220\text{MPa}$  pour le matériau non-préhydruré et atteint une valeur proche de  $400\text{MPa}$  pour le matériau contenant 3 000ppm-mass. d'hydrogène, soit une augmentation d'environ 80%. Cet effet de durcissement par l'hydrogène diminue lorsque la température augmente.

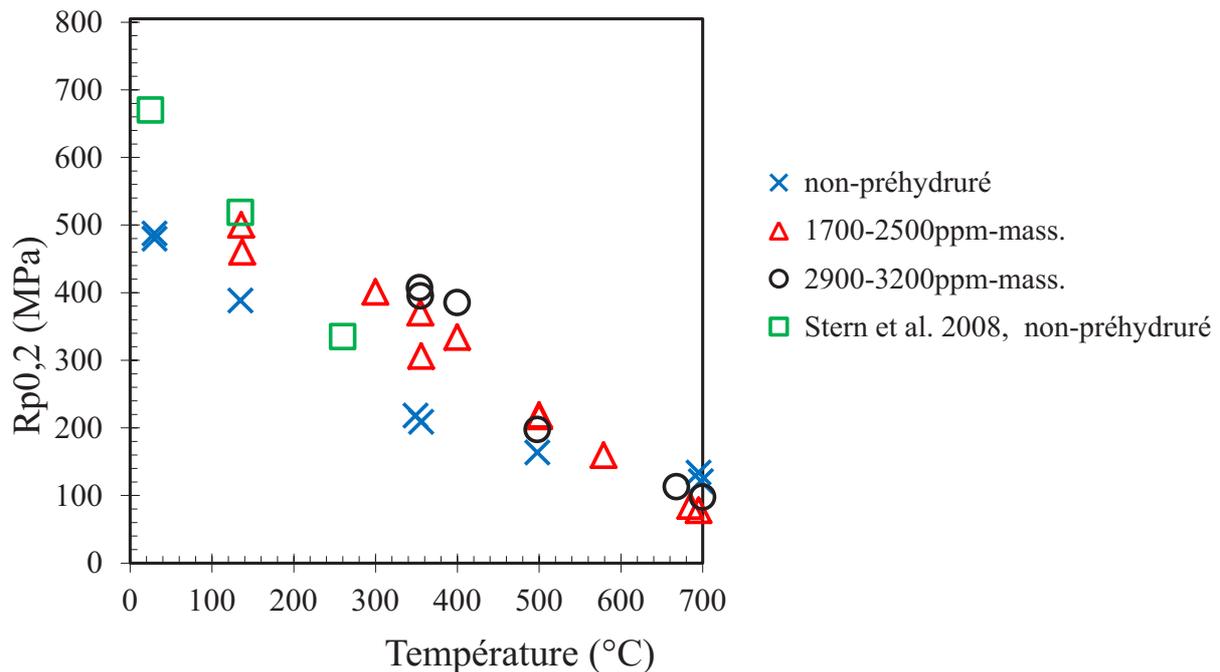


Figure 4.25 : limite d'élasticité du Zircaloy-4 préhydruré ou non testé en traction au cours du refroidissement entre  $700^\circ\text{C}$  et la température ambiante après traitement dans le domaine de phase  $\beta$ .

Comme illustré sur la Figure 4.14 et la Figure 4.25, les valeurs de contraintes maximales obtenues et limite d'élasticité à  $30^\circ\text{C}$  et  $135^\circ\text{C}$  sont significativement plus faibles que celles déterminées par Stern et al. (Stern et al., 2008). Les essais de traction de Stern et al. (Stern et al., 2008) ont été effectués sur du Zircaloy-4 non-préhydruré, trempé à l'eau depuis le domaine de phase  $\beta$ , avec une vitesse de déformation près de 200 fois plus faible que celle de cette étude

( $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). L'importante différence de résistance mécanique ne peut être due au seul effet de la vitesse de déformation appliquée. En effet, celle-ci a plutôt tendance à diminuer les contraintes d'écoulement plastique lorsqu'elle diminue. En revanche, la microstructure résultante de la vitesse de refroidissement élevée (trempe à l'eau directe depuis 1 200-1 300°C) dans le cas de Stern et al. peut mener à une résistance mécanique plus élevée en induisant une microstructure plus fine avec un caractère (partiellement) martensitique.

Du fait d'une certaine absorption d'oxygène, au cours de la phase de chargement en hydrogène, la teneur en oxygène est supérieure d'environ 0,05 à 0,10%mass. dans les matériaux préhydrurés par rapport aux matériaux non-préhydrurés. Or, d'après le modèle de Siefken (Siefken et al., 2001) une augmentation de  $\sim 0,07\%$ mass. d'oxygène entraînerait, pour une déformation plastique donnée, une augmentation relative de 9% de la contrainte d'écoulement pour des températures comprises entre 30°C et 700°C. Cette valeur est inférieure à l'augmentation de la contrainte d'écoulement observée entre le matériau non-préhydruré et le matériau contenant  $\sim 2\,000$  à  $3\,000$ ppm-mass. d'hydrogène. Il est donc possible de conclure que l'hydrogène induit bien un renforcement mécanique à des températures inférieures ou égales à 400°C. L'hydrogène induit un durcissement de la phase  $\text{ex-}\beta$  à température ambiante (Brachet et al., 2008 ; Desquines et al., 2016 ; Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015). L'augmentation de la résistance mécanique de la phase  $\text{ex-}\beta$  préhydrurée, pour des températures allant de l'ambiante à 500°C, peut être reliée à la microstructure particulière des matériaux testés ici, composée de zones  $\alpha$ -proeutectoïde, appauvries en hydrogène et légèrement enrichies en oxygène, et de zones  $\alpha$  ( $\text{ex-}\beta$ ) transformées en dessous du palier eutectoïde, enrichies en hydrogène et appauvries en oxygène. C'est certainement au sein de ces dernières zones  $\text{ex-}\beta$  que précipite la majorité des hydrures et potentiellement une grande quantité d'hydrures nanométriques, ayant un effet renforçant (cf. chapitre 3 et Pshenichnikov et al. (Pshenichnikov et al., 2015 ; Pshenichnikov, Stuckert et Walter, 2015)).

À plus haute température, notamment à 700°C, les matériaux préhydrurés présentent une limite d'élasticité et une résistance mécanique plus faibles que les matériaux non-préhydrurés (Figure 4.14 et Figure 4.25).

Cette différence peut s'expliquer du fait des proportions de phases  $\alpha/\beta$  présentes au sein du matériau. En effet, à 700°C les matériaux préhydrurés sont à près constitués de 90%at. de phase  $\beta$ , contre moins de  $\sim 10\%$  pour les matériaux non-préhydrurés (chapitres 2 et 3). Or, la résistance mécanique de la phase  $\beta$  est *a priori* plus faible que celle de la phase  $\alpha$ , à une même température. Un autre phénomène pouvant être à l'origine de cette différence est le potentiel effet de la présence d'hydrogène en solution qui conduirait à une diminution de l'énergie de liaison entre les atomes de zirconium, d'autant plus que la teneur en hydrogène est élevée (Yamanaka et al., 2004). Il est également possible que cet adoucissement en présence d'hydrogène résulte d'une diminution de l'épinglage des dislocations par les atomes sur les sites interstitiels et/ou le renforcement de la mobilité des dislocations. Enfin, notons que l'effet d'adoucissement de l'hydrogène en solution solide a également été reporté pour la phase  $\alpha$  (non traitée dans le domaine de phase  $\beta$ ) dans du Zircaloy-4 testé entre 20°C et 480°C (Le Saux et al., 2010).

Sur la base des résultats obtenus, des premières corrélations ont été déterminées pour estimer l'évolution de la résistance mécanique de la phase (ex-)  $\beta$  du Zircaloy-4 en fonction de la température ( $T$  en °C) et de la teneur en hydrogène globale au sein du matériau ( $[H]$  en ppm-mass.), avec une dissociation entre les matériaux présentant une rupture macroscopique ductile et ceux présentant une rupture fragile. Les corrélations sont basées sur l'Équation 4.2 et l'Équation 4.3. Les domaines de validité des corrélations et les valeurs des paramètres, ajustés par la méthode des moindres carrés et minimisation des écarts entre les valeurs de contraintes maximales calculées et mesurées expérimentalement, sont données dans le Tableau 4.3.

$$\text{Cas Ductile} \quad R_m^D = (R_{T_0}^D + R_{T_1}^D * T + R_{T_2}^D * T^2) \left( 1 + R_{m_0}^D * \left( 1 - \frac{T}{R_{m_1}^D} \right) * [H] \right) \quad \text{Équation 4.2}$$

$$\text{Cas Fragile} \quad R_m^F = (R_{T_0}^F + R_{T_1}^F * T)(1 + R_{m_0}^F * [H]) \quad \text{Équation 4.3}$$

	Ductile		Fragile
$R_{T_0}^D$ [MPa]	676	$R_{T_0}^F$ [MPa]	552
$R_{T_1}^D$ [MPa. °C <sup>-1</sup> ]	-1,27	$R_{T_1}^F$ [MPa. °C <sup>-1</sup> ]	0,43
$R_{T_2}^D$ [MPa. °C <sup>-2</sup> ]	7,4E-04	-	-
$R_{m_0}^D$	4,4E-04	$R_{m_0}^F$	-1,24E-04
$R_{m_1}^D$ [°C <sup>-1</sup> ]	526	-	-
Domaines de validité :		Domaines de validité :	
Non-préhydruré	700-30°C	Non-préhydruré	-
~2 000ppm-mass. H	700-135°C	~2 000ppm-mass. H	≤ 135°C
~3 000ppm-mass. H	700-400°C	~3 000ppm-mass. H	≤ 350°C

**Tableau 4.3 : domaines de validité et paramètres des corrélations de la résistance mécanique au cours du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$  de 700°C à l'ambiante pour du Zircaloy-4 non-préhydruré ou contenant jusqu'à 3 200 ppm-mass. d'hydrogène.**

Ces corrélations sont tracées en fonction de la température sur la Figure 4.14.

Comme l'illustre la Figure 4.11, il n'y a pas de réelle évolution de l'allongement maximum réparti de la phase ex- $\beta$  du Zircaloy-4 non-préhydruré entre 20°C et 135°C. Entre 135°C et 500°C, celle-ci augmente avec la température. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Stern (Stern, 2007) sur des éprouvettes présentant les mêmes dimensions que celles testées ici prélevées dans des plaquettes de Zircaloy-4 non-préhydruré après incursion dans le domaine de phase  $\beta$ . D'autres auteurs ayant étudié le Zircaloy-4 à l'état de réception sans incursion à haute température (donc en restant dans le domaine de phase  $\alpha$ ), observent une diminution de cette déformation homogène avec la température (Le Saux et al., 2008, 2010).

La déformation homogène avant striction de la phase ex- $\beta$  non-préhydrurée est plus faible à 700°C qu'à 500°C. Les matériaux préhydrurés à 2 000 et 3 000ppm-mass., quant à eux, rompent

sans striction aux températures inférieures à 350 et 500°C respectivement pour des teneurs en hydrogène d'environ 2 000 et 3 000ppm-mass. (Figure 4.8). À plus haute température, lorsque la rupture apparaît après localisation de la déformation, la déformation répartie est près de 10 fois plus faible pour les matériaux préhydrurés que pour les matériaux non-préhydrurés. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le matériau fortement hydruré est majoritairement en phase  $\beta$  à 700°C et par l'effet de l'hydrogène en solution qui faciliterait la mobilité des dislocations. Des observations similaires ont été effectuées dans des alliages de titane pour lesquels l'hydrogène a un fort impact sur la déformation plastique de la phase  $\beta$ . En effet, son caractère  $\beta$ -gène favorise la proportion de phase  $\beta$ , pour des alliages de titane-niobium trempés contenant de 5 à 22%at d'hydrogène (« équivalent » à environ 600 à 3 000ppm-mass. d'hydrogène dans le zirconium), et donc les transformations de type martensitique du fait du caractère « trempant » des matériaux contenant des quantités de niobium suffisantes, diminuant ainsi la capacité du matériau à se déformer plastiquement. Chen et al. (Chen et al., 2007) ont, quant à eux, caractérisé en traction à 850, 900 et 950°C un alliage de titane (Ti-60) contenant jusqu'à 0.8%mass. d'hydrogène (équivalent à environ 4 300ppm-mass. d'hydrogène dans le zirconium). Ils affirment que l'hydrogène diminue fortement la limite d'élasticité de cet alliage à ces températures. Ils constatent même que pour ces températures, la valeur minimale de limite d'écoulement apparaît pour une teneur en hydrogène correspondant à la transformation de phases  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ . Cela pourrait être dû à la transformation de phase, notamment à des phénomènes de percolation des zones appauvries en hydrogène, dont la température dépend de la teneur en hydrogène.

#### 4.4. Conclusions

À travers ce chapitre, il a été montré que le module de Young de la phase (ex-) $\beta$  du Zircaloy-4 n'évolue pas de manière significative avec la teneur en hydrogène, mais dépend de la température.

Cette étude a également mis en évidence une transition du mode de rupture ductile à fragile de la phase (ex-) $\beta$  du Zircaloy-4 au cours du refroidissement entre 700°C et 20°C. La transition dépend de la température ainsi que de la teneur en hydrogène globale. Une contrainte à rupture d'environ 300 MPa a été mesurée pour le Zircaloy-4 préhydruré à près de 3 000ppm-mass. testé à la température ambiante, représentant le cas le plus fragile testé.

La fraction d'hydrogène précipité, ainsi que la morphologie, la distribution, l'orientation des hydrures formés sont certainement à l'origine d'un durcissement important à basse température, avec une rupture de type fragile en-dessous de 135°C et 350-400°C pour le Zircaloy-4 contenant environ 2 000ppm-mass. et 3 000ppm-mass. d'hydrogène respectivement.

Lorsque la rupture macroscopique de la phase (ex-) $\beta$  fortement hydrurée est fragile, les faciès de rupture laissent apparaître localement des zones de déchirure ductile entre des zones de rupture fragile, et la contrainte maximale à rupture diminue lorsque la température diminue. À plus haute température, dans le cas de matériaux qui rompent dans le domaine plastique, la ductilité augmente avec la température bien que la localisation de la déformation soit précoce au-dessus de 500°C. La résistance mécanique de la phase (ex-) $\beta$  augmente au cours du refroidissement, mais de manière plus marquée lorsque la teneur en hydrogène augmente. L'hydrogène en solution solide ne semble pas avoir d'impact significatif sur la ductilité du matériau à des températures supérieures ou égales à 500°C.

Le « partitioning » des éléments chimiques et notamment ceux de l'hydrogène et de l'oxygène est fortement dépendant de la température et de la teneur moyenne en hydrogène. Ce phénomène est sans doute une des causes de la localisation de la plasticité et de l'endommagement car il conditionne la microstructure via la répartition et la composition chimique des phases, ce qui entraîne des réponses mécaniques potentiellement différentes.

Ainsi, au cours d'un APRP, la réponse mécanique des zones fortement enrichies en hydrogène est très dépendante d'une part de la teneur en hydrogène, mais également de la température et du scénario de refroidissement appliqué car ces paramètres ont un impact sur le comportement mécanique résultant de la gaine. En effet, en plus de leur effet intrinsèque (viscoplasticité à haute température, niveau de contraintes résiduelles lors de la trempe, ...), ils conduisent à différents équilibres locaux et à une microstructure particulière. Les résultats présentés ici sont relatifs à des matériaux « modèles » homogènes macroscopiquement ; ces données renseignent sur le comportement des zones contenant plusieurs milliers de ppm-massiques d'hydrogène, telles que celles observées dans le matériau de gainage ayant subi une hydruration secondaire à quelques centimètres de l'éclatement lors d'un APRP. Cependant, il faut garder à l'esprit que lors d'un APRP, des gradients de concentrations sont présents.

Des améliorations pourraient être apportés à ces travaux, notamment en améliorant la résolution des images ainsi qu'en optimisant le marquage effectué sur les éprouvettes de traction. Il faudrait s'assurer que le gradient de température est bien limité le long de la longueur utile de l'éprouvette.

Il serait intéressant d'effectuer des essais complémentaires à des teneurs en hydrogène intermédiaires (par exemple 1 000ppm-mass.) pour compléter les données, et en particulier affiner la carte de ductilité.

Des analyses complémentaires sont actuellement en cours pour mieux appréhender les mécanismes d'endommagement et de rupture ayant lieu pour les teneurs en hydrogène allant de 1 700 à 3 200ppm-mass. De plus, l'impact de la quantité *a priori* relativement faible d'oxygène additionnel absorbé lors des traitements thermiques n'a pas été considéré comme significatif au cours de ce travail. Il s'agit là d'une hypothèse qu'il sera nécessaire de vérifier.

Le type, la morphologie et la fraction des hydrures sont également à déterminer par d'autres techniques que celles employées au chapitre 3 afin de mieux appréhender leur rôle dans le comportement. Des analyses par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) permettraient peut-être d'apporter des informations complémentaires.

À partir des données acquises, et en les complétant pour des quantités d'hydrogène intermédiaires et d'oxygène, il serait possible d'identifier des lois de comportement de la phase (ex-)  $\beta$  en fonction de la teneur en hydrogène au cours du refroidissement. Ce type de modèle peut être utile pour prévoir, à partir de simulations par éléments finis par exemple, la réponse mécanique pendant et après refroidissement/trempe d'une gaine ayant subi une hydruration secondaire dans des conditions hypothétiques d'APRP.

Une étude équivalente à celle présentée dans ce chapitre a été menée sur M5®.

## **Conclusion générale et perspectives**

En conditions hypothétiques d'APRP, les gaines en alliages base zirconium des crayons combustibles des REP pourraient être temporairement exposées à de la vapeur d'eau à HT (jusqu'à 1 200°C), avant d'être refroidies de quelques dizaines à quelques degrés par seconde, puis trempées à l'eau. Cette toute dernière étape correspond au « remouillage » de la gaine et intervient à des températures intermédiaires, typiquement comprises entre 500 et 800°C, conduisant à « geler » l'état métallurgique (ou plus exactement l'état de répartition microchimique) de la gaine à la température depuis laquelle la trempe finale est effectuée. Les évolutions microstructurales relativement complexes (transformations de phase, redistribution des éléments chimiques, précipitation d'hydrures, ...) s'opérant alors sont susceptibles d'influencer la tenue mécanique de la gaine. Constituant la première barrière de confinement du combustible et des produits de fission, il est nécessaire de démontrer la capacité de refroidissement du cœur, c'est-à-dire le maintien d'une géométrie crayon, en situation accidentelle. Or, dans certaines conditions, lors d'un APRP, la gaine peut localement absorber une quantité très importante d'hydrogène (hydruration secondaire) pouvant atteindre 4 000ppm-mass., ce qui pourrait localement la fragiliser. Le comportement et la tenue mécanique de la gaine au cours et après refroidissement après oxydation à HT dépendent essentiellement des propriétés de la couche résiduelle de phase (ex-)β, qui est *a priori* la seule à pouvoir conserver une certaine ductilité/ténacité à basse température. Les propriétés de cette couche dépendent alors de la teneur en hydrogène et de l'historique du transitoire de température.

L'impact de teneurs en hydrogène aussi élevées sur l'état métallurgique et la réponse mécanique des alliages de zirconium ayant subi une incursion à HT a jusqu'à présent été très peu étudié, les études s'étant jusqu'à présent focalisées sur les teneurs en hydrogène de quelques centaines de ppm-mass.

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier l'influence de fortes teneurs en hydrogène (jusqu'à environ 3 000ppm-mass.) sur les caractéristiques métallurgiques et mécaniques de deux alliages de zirconium, le Zircaloy-4 et le M5®, au cours du refroidissement après incursion en température dans le domaine de phase β du zirconium. On vise ainsi à déconvoluer l'effet de l'hydrogène seul vis-à-vis d'éventuels effets couplés de l'hydrogène et de l'oxygène.

Un dispositif de chargement en hydrogène utilisant un procédé de chargement par voie gazeuse à HT (700-900°C) a été mis au point afin d'obtenir à partir de tubes de gainage en Zircaloy-4 et en M5® industriels des matériaux « modèles » chargés en hydrogène de manière aussi homogène que possible.

Suite à une étude paramétrique et un travail d'optimisation des conditions de chargement, il a été possible d'obtenir des tronçons de gaines de près de 6cm de long préhydrurés de manière relativement homogène jusqu'à ~3 300ppm-mass. (avec une prise d'oxygène limitée de l'ordre de 1 000ppm-mass. au maximum). Ces échantillons ont alors été caractérisés de manière systématique et approfondie du point de vue métallurgique et mécanique, au cours et après refroidissement depuis le domaine de phase β.

Des analyses de diffraction de neutrons *in-situ* ont été réalisées en cours de refroidissement depuis 700°C, domaine majoritairement β compte tenu de la forte teneur en hydrogène dont il est question ici (cf. caractère «β-gène» de l'hydrogène), sur des échantillons contenant jusqu'à

~3 000ppm-mass. d'hydrogène. Il s'agissait de déterminer l'évolution en température, entre 700°C et la température ambiante, de la nature, de la composition chimique et de la fraction de chacune des phases présentes. Des analyses de diffraction de rayons X ont également été effectuées à température ambiante après incursion à HT pour étudier notamment les paramètres de maille de la phase  $\alpha$  du zirconium. La répartition des éléments chimiques, de l'hydrogène et de l'oxygène en particulier, a été examinée à l'échelle micrométrique à l'aide d'analyses  $\mu$ -ERDA et à la microsonde électronique. Des simulations thermodynamiques ont été effectuées en parallèle à l'aide du logiciel Thermocalc® associé à la Zircobase et les résultats ont été confrontés aux données expérimentales.

Pour étudier l'influence de fortes teneurs en hydrogène, jusqu'à environ 3 000ppm-mass., sur le comportement mécanique de la phase (ex-)  $\beta$ , entre 700 et 20°C, au refroidissement depuis les HT, un dispositif de traction axiale en température sur des échantillons prélevés dans des tubes a été développé, avec un suivi des déformations par corrélation d'images 2D. Des essais ont été réalisés sur matériaux non-préhydrurés et préhydrurés jusqu'à ~3 200ppm-mass., entre 700°C et la température ambiante, au cours du refroidissement depuis les HT.

Les résultats des essais de traction montrent tout d'abord que le module d'Young de la phase (ex-)  $\beta$  diminue lorsque la température augmente entre 20 et 700°C et que ce module et l'isotropie plastique du matériau ne sont pas modifiés de manière significative en présence de fortes teneurs en hydrogène. Les résultats montrent également que les propriétés métallurgiques et mécaniques de la phase (ex-)  $\beta$  dépendent fortement de la température et de la teneur en hydrogène. On peut distinguer deux domaines de température :

- Au-dessus de ~550°C (température du palier eutectoïde du système Zr-H) : tout l'hydrogène est en solution solide, la phase  $\beta$  du zirconium se transforme progressivement en phase  $\alpha$ , et un « partitioning » des éléments, de l'hydrogène et de l'oxygène notamment, se produit lors de cette transformation entre les zones de phase  $\alpha$  et de phase  $\beta$  du zirconium. Dans ce domaine de température, le matériau est ductile ; l'hydrogène en solution solide (principalement concentré dans la phase  $\beta$ ) ne semble pas avoir d'impact significatif sur la ductilité du matériau. À 700°C, le matériau contenant ~2 000-3 000ppm-mass. d'hydrogène a une contrainte d'écoulement un peu plus faible que le matériau non-préhydruré, car à cette température celui-ci est en phase  $\alpha$  tandis que le matériau fortement hydruré est majoritairement en phase  $\beta$  du fait du caractère «  $\beta$ -gène » de l'hydrogène. Il est ainsi possible de conclure que, dans ce domaine de températures relativement élevées, l'impact mécanique de fortes teneurs en hydrogène est limité. Limité, c'est-à-dire que bien qu'atteignant des teneurs supérieures à 3 000ppm-mass. en solution solide dans la phase  $\beta$  du zirconium (par effet d'enrichissement préférentiel (partitioning) de cette phase), l'hydrogène n'a pas d'effet fragilisant significatif.
- En-dessous de ~550°C : la transformation « eutectoïde »  $\beta \rightarrow \alpha + \delta$  a bien été mise en évidence entre ~500 et 550°C, avec l'existence d'un domaine triphasé ( $\alpha + \beta + \delta$ ) sur un domaine de température de quelques °C. En dessous de cette température de transition, l'hydrogène précipite massivement sous la forme d'hydrures. Les expériences de diffraction de neutrons *in-situ* ont notamment permis de montrer que les hydrures  $\delta$  (phase d'équilibre attendue d'après les calculs thermodynamiques) commencent à précipiter à environ 540°C dans le cas du Zircaloy-4 et 520°C dans le cas du M5®. La précipitation d'hydrures  $\gamma$  (phase *a priori* métastable dont l'apparition n'est pas prédite

par les calculs thermodynamiques) a également été mise en évidence en-dessous de  $\sim 350^{\circ}\text{C}$ , mais en proportion beaucoup plus faible. Les résultats suggèrent qu'une fraction significative d'hydrogène pourrait rester en solution solide en sursaturation dans la maille  $\alpha$  du zirconium après refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$  jusqu'à température ambiante, mais la question reste ouverte et nécessiterait des investigations complémentaires.

Du point de vue - important sur le plan technologique - de l'évolution de la ductilité/ténacité, les résultats des essais de traction montrent que la phase ex- $\beta$  du Zircaloy-4 fortement hydruré est plus ou moins fragilisée par l'hydrogène en-dessous de  $500^{\circ}\text{C}$ . Ceci se voit tout particulièrement à 3 000ppm-mass. d'hydrogène où une chute brutale de la ductilité intervient entre  $500$  et  $400^{\circ}\text{C}$  alors que le matériau un peu moins hydruré à ( $\sim 2\,000$ ppm-mass.) présente une évolution plus progressive de sa ductilité en dessous de  $500^{\circ}\text{C}$ . Ceci tend à confirmer au passage que, pour des températures de  $\sim 200$ - $400^{\circ}\text{C}$ , même en forte proportion, les hydrures peuvent présenter une certaine « ductilité » ou du moins ne pas conduire à une fragilisation trop importante de la gaine. Une transition macroscopique du mode de rupture ductile à fragile en fonction de la teneur en hydrogène a été mise en évidence. Par exemple, le matériau devient macroscopiquement fragile à  $\sim 135^{\circ}\text{C}$  lorsque la teneur moyenne en hydrogène est d'environ 2 000ppm-mass. et à  $350$ - $400^{\circ}\text{C}$  pour 3 000ppm-mass. Dans ce cas, bien que le comportement soit fragile d'un point de vue macroscopique, des zones de rupture ductile ont été observées localement sur les faciès de rupture autour des zones de rupture fragile. Ce mode de rupture mixte peut être rapproché du caractère « microcomposite » de la microstructure ex- $\beta$  des matériaux contenant de fortes teneurs en hydrogène refroidis depuis le domaine de phase  $\beta$ . En effet, ce type de microstructure se caractérise par la présence des zones de phase  $\alpha$ -proeutectoïde appauvries en hydrogène (et enrichies en oxygène) et des zones transformées en phase  $\alpha$  en-dessous du « palier » eutectoïde enrichies en hydrogène (et en Cr et Fe dans le cas du Zircaloy-4) et appauvries en oxygène. Quand le comportement est macroscopiquement ductile, la contrainte d'écoulement du matériau hydruré est plus élevée que celle du matériau non-hydruré. Ce durcissement en présence d'hydrogène à basse température peut être dû à deux effets :

- 1) effet de durcissement structural de (nano-)hydrures précipités ;
- 2) et/ou effet de durcissement en solution solide lié à la fraction potentielle résiduelle d'hydrogène en sursaturation (en solution solide) ; cette hypothèse resterait toutefois à confirmer par des investigations complémentaires.

Il a été mis en évidence une augmentation significative des paramètres de maille de la phase  $\alpha$  du zirconium et en particulier du paramètre  $c$  qui augmente d'environ 0,3% à température ambiante dans le cas du Zircaloy-4 hydruré à environ 3 300ppm-mass. par rapport au matériau non hydruré. Cette évolution est conforme à des données récentes de la littérature mais n'est pas clairement expliquée à ce jour. Comme déjà évoqué, une fraction non négligeable d'hydrogène restant en solution solide après refroidissement depuis le domaine  $\beta$  du zirconium jusqu'à l'ambiante, en sursaturation dans la maille  $\alpha$  du zirconium, pourrait être à l'origine de ces variations (l'hydrogène en insertion occuperait les sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte du zirconium  $\alpha$ ). Il s'agit d'une hypothèse parmi d'autres qui mérite d'être

approfondie car, comme nous l'avons démontré au travers de ces travaux, l'état dans lequel se trouve l'hydrogène a un impact majeur sur le comportement mécanique de la gaine.

Des premières corrélations entre les grandeurs caractéristiques mécaniques et la teneur moyenne en hydrogène et la température ont été établies. À partir des données acquises, et en les complétant pour des quantités d'hydrogène intermédiaires, il serait utile d'identifier des lois décrivant le comportement (visco-)plastique de la phase (ex-)β en fonction de la teneur en hydrogène au cours du refroidissement. Ainsi que d'étudier plus en détail l'effet de la taille de grain α. Ce type de modèle peut être utile pour prévoir, à partir de simulations par éléments finis par exemple, la réponse mécanique pendant et après refroidissement/trempe d'une gaine ayant subi une hydruration secondaire dans des conditions hypothétiques d'APRP.

Du fait du « partitioning » des éléments chimiques et notamment ceux de l'hydrogène (et de l'oxygène) lors de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  du zirconium, les matériaux étudiés présentent de fortes hétérogénéités microstructurales et microchimiques, ayant potentiellement un impact sur la localisation de la déformation, de l'endommagement et de la rupture. Il serait intéressant d'approfondir l'étude de l'impact de ces hétérogénéités sur le comportement du matériau. Par ailleurs, l'étude des mécanismes à l'origine des effets de l'hydrogène sur le comportement mécanique de la phase (ex-)β à basse température mériterait d'être approfondie.

Cette étude s'est concentrée sur l'effet de l'hydrogène seul. En réalité, dans des conditions d'APRP les alliages de zirconium subissent également une oxydation relativement importante. Des études antérieures ont porté sur l'effet de l'oxygène (seul). Il serait utile d'étudier maintenant les effets couplés de l'hydrogène et de l'oxygène (issu de la diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur de la gaine au cours de l'oxydation HT, l'hydrogène augmentant d'ailleurs significativement la solubilité de l'oxygène dans la phase β du zirconium à HT) sur les propriétés métallurgiques et mécaniques d'alliages de zirconium ayant subi une incursion à HT. Ceci permettrait *in-fine* de mieux décrire les différentes zones plus ou moins oxydées et/ou hydrurées de la gaine, de part et d'autre de l'éclatement survenu en début de transitoire APRP.

Les perspectives identifiées ci-dessus pour le Zircaloy-4 sont aussi applicables au M5®, matériau remplaçant progressivement le Zircaloy-4 pour le gainage des réacteurs de générations 2 et 3.



## **Références Bibliographiques**

**Abriata J.P. and Bolcich J.C. (1982).** The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 3 n°1, pp. 34–44.

**Abriata J.P., Garcés J. and Versaci R.A. (1986).** The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, n°2, pp. 116–121.

**Aitchison I. and Cox B. (1972).** Interpretation of fractographs of SCC in Hexagonal Metals. *Corrosion- NACE*, vol. 28, n°1, pp. 83–87.

**Bai J.B., Prioul C. and François D. (1994).** Hydride embrittlement in Zircaloy-4 plate: Part I. Influence of microstructure on the hydride embrittlement in Zircaloy-4 at 20°C and 350°C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25, n°6, pp. 1185–1197.

**Baker L. and Just L.C. (1962).** Studies of metal-water reactions at high temperatures : III. Experimental and theoretical studies of zirconium-water reaction. ANL-6548 Report.

**Barrow L., Barrow A.T.W., Almer J. and Daymond M.R. (2013).** The Zr<sub>20</sub>Nb-H phase diagram and the characterisation of hydrides in  $\beta$ -Zr. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, n°1–3, pp. 292–297.

**Bertolino G., Meyer G. and Perez Ipiña J. (2003).** Effects of hydrogen content and temperature on fracture toughness of Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, n°3, pp. 272–279.

**Ben Ammar Y. (2012).** traitements thermomécaniques des colonies de lamelles parallèles du Zircaloy-4 trempé- $\beta$ . Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France.

**Billone M., Yan Y., Burtseva T. and Daum R. (2008).** Cladding embrittlement during postulated loss-of-coolant accidents. NUREG/CR-6967 / ANL-07/04 Report.

**Boisot P. and Béranger G. (1969).** Variations des paramètres cristallins de la solution solide alpha zirconium-oxygène en fonction de la teneur en oxygène. *C.R. Acad. Sc. Paris - Série C*, vol. 269, pp. 587–590.

**Boutin S. and Graff S. (2015).** A New LOCA safety demonstration in France. In *TopFuel 2015*, Zurich, Suisse, 427–436.

**Brachet J.-C., Hamon D., Béchade J.-L., Forget P., Toffolon-Masclat C., Raepsaet C., Mardon J.-P. and Sebbari B. (2013).** Quantification of the chemical elements partitioning within pre-hydrided Zircaloy-4 after high temperature steam oxidation as a function of the final cooling scenario (LOCA conditions) and consequences on the (local) materials hardening. *IAEA technical meeting on fuel behaviour and modelling under severe transient and LOCA conditions*, 18-21 Octobre 2011, IAEA-TECDOC-CD-1709, pp. 253–265.

**Brachet J.-C., Hamon D. and Raepsaet C. (2012).** Capability of EPMA and  $\mu$ -ERDA to quantify the micro-chemical partitioning within nuclear fuel cladding materials after a LOCA transient. Presented at the *Workshop on LOCA*, Lyon, France, 29-30 Mai 2012.

**Brachet J.-C., Portier L., Forgeron T., Hivroz J., Hamon D., Guilbert T., Bredel T., Yvon P., Mardon J.-P. and Jacques P. (2002).** Influence of hydrogen content on the alpha/bêta transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4(ZrSnFeV) and M5™(ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient. In *Zirconium in Nuclear Industry: 13th International Symposium*, ASTM STP 1423, Annecy, France, 673–701.

**Brachet J.-C., Toffolon-Masclét C., Hamon D., Guilbert T., Trego G., Jourdan J., Stern A. and Raepsaet C. (2011).** Oxygen, hydrogen and main alloying chemical elements partitioning upon alpha/beta phase transformation in zirconium alloys. *Solid State Phenomena*, vol. 172-174, pp. 753–759.

**Brachet J.-C., Vandenberghe-Maillot V., Portier L., Gilbon D., Lesbros A. and Waeckel N. and Mardon J.-P. (2008).** Hydrogen content, preoxidation, and cooling scenario effects on post-quench microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 and M5<sup>®</sup> alloys in LOCA conditions. *Journal of ASTM International*, vol. 5, n°5, Paper ID JA1101116.

**Bunnell L.R., Bates J.L. and Mellinger G.B. (1983).** Some high-temperature properties of Zircaloy-Oxygen alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 116, n°2, pp. 219–232.

**Burgers W.G. (1934).** On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica*, vol. 1, n°7-12, pp. 561–586.

**Cabrera A. (2012).** Modélisation du comportement mécanique ‘post-trempe’, après oxydation à haute température des gaines de combustible des réacteurs à eau pressurisée. Thèse de Doctorat, Mines ParisTech, France, Rapport CEA-R-6308.

**Cabrera A., and Waeckel N. (2015).** A strength based approach to define LOCA limits. In *TopFuel 2015*, Zurich, Suisse, 407–416.

**Canet O., Latroche M., Bourée-Vignerot F. and Percheron-Guégan A. (1994).** Structural study of  $Zr(Cr_{1-\chi}Fe_{\chi})_2D\gamma$  ( $0.4 \leq \chi \leq 0.75$ ;  $2 < \gamma < 3$ ) by means of neutron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 210, n°1, pp. 129–134.

**Carpenter G.J.C. (1973).** The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 48, pp. 264–266.

**Chauvy C. (2004).** Traitements thermomécaniques dans le haut domaine alpha du Zircaloy-4 trempé-bêta. Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France.

**Chauvy C., Barberis P. and Montheillet F. (2006).** Microstructure transformation during warm working of  $\beta$ -treated lamellar Zircaloy-4 within the upper  $\alpha$ -range. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 431, n°1-2, pp. 59–67.

**Chen Y., Wan X., Li F., Wang Q. and Liu Y. (2007).** The behavior of hydrogen in high temperature titanium alloy Ti-60. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 466, n°1–2, pp. 156–159.

**Chosson R. (2014).** Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage sous pression interne d’une gaine en alliage de zirconium oxydée en atmosphère vapeur. Thèse de Doctorat, Mines ParisTech, France.

**Chosson R., Gourgues-Lorenzon A.F., Vandenberghe V., Brachet J.C. and Crépin J. (2016).** Creep flow and fracture behavior of the oxygen-enriched alpha phase in zirconium alloys. *Scripta Materialia*, vol. 117, pp. 20–23.

**Chung H.M. and Kassner T.F. (1980).** Embrittlement criteria for Zircaloy fuel cladding applicable to accident situations in light-water reactors: summary report. NUREG/CR-1344 / ANL-79/48 Report.

**Colas K.B., Motta A.T., Daymond M.R. and Almer J.D. (2013).** Effect of thermo-mechanical cycling on zirconium hydride reorientation studied in-situ with synchrotron X-Ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 440, n°1-3, pp. 586–595.

**Crépin J., Bretheau T. and Caldemaison D. (1995).** Plastic deformation mechanisms of  $\beta$  treated zirconium. *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, n°10, pp. 3709–3719.

**Cuello G.J., Fernández Guillermet A., Grad G.B., Mayer R.E. and Granada J.R. (1995).** Structural properties and stability of the bcc and omega phases in the Zr-Nb system. I. Neutron diffraction study of a quenched and aged Zr-10 wt% Nb alloy. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 218, n°2, pp. 236-246.

**Daum R.S., Chu Y.S. and Motta A.T. (2009).** Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-Ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 392, n°3, pp. 453–463.

**Daum R.S., Majumbar S., Liu W. and Billone M. (2006).** Radial-hydride embrittlement of high-burnup Zircaloy-4 fuel cladding. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 43, n°9, pp. 1054-1067.

**Daum R.S., Majumbar S., Tsai H., Billone M., Koss D., Bates D. and Motta A.T. (2002).** Embrittlement of hydrided Zircaloy-4 under RIA-like conditions. In *Zirconium in Nuclear Industry: 13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP 1423, pp. 702-719.

**Desquines J., Drouan D., Guilbert S. and Lacote P. (2016).** Embrittlement of pre-hydrided Zircaloy-4 by steam oxidation under simulated LOCA transients. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 469, pp. 20-31.

**Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C. and Brachet J.-C. (1999).** A thermodynamic database for zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 275, n°3, pp. 296-304.

**EDF (2014) (a).** Crayons en coupe dans un assemblage combustible. [http://rme.ac-rouen.fr/barrieres\\_nucleaire.htm](http://rme.ac-rouen.fr/barrieres_nucleaire.htm).

**EDF (2014) (b).** Schéma de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée. [http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9acteur\\_%C3%A0\\_eau\\_pressurisé](http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9acteur_%C3%A0_eau_pressurisé).

**Fandeur (2001).** Étude expérimentale et modélisation mécanique de la corrosion sous contrainte des gaines en Zircaloy-4. Thèse de Doctorat, École Centrale Paris, France.

**Ferguson I.F. (1976).** Computed X-Ray powder diffraction patterns and densities for corundum, aluminium, zirconium, delta-UZr<sub>2</sub>, and the zirconium hydrides. TRG Report 2438, United Kingdom Atomic Energy Authority.

**Furuta T. and Kawasaki S. (1982).** Reaction behavior of Zircaloy-4 in steam-hydrogen mixtures at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 105, n°2-3, pp. 119–131.

**Garde A., Mitchell D. and Comstock R. (2011).** Effects of LOCA transient time-temperature history on the extent of clad embrittlement due to oxygen and hydrogen. In *2011 Water Reactor Fuel Performance Meeting*, Chengdu, Chine, 11-14 Septembre 2011, Paper T3-038.

**Goldak J., Lloyd L. and Barrett C. (1966).** Lattice parameters thermal expansions and Grüneisen coefficients of zirconium 4.2 to 1130 K. *Physical Review*, vol. 144, n°2, pp. 478-484.

**Gosset D. and Le Saux M. (2015).** In-situ X-Ray diffraction analysis of zirconia layer formed on zirconium alloys oxidized at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 758 pp. 245-252.

**Gosset D., Le Saux M., Simeone D. and Gilbon D. (2012).** New insights in structural characterization of zirconium alloys oxidation at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 429, n°1-3, pp. 19-24.

**Grandjean C. and Hache G. (2008).** A state-of-the-art review of past programmes devoted to fuel behaviour under loss-of-coolant accident conditions. Part 3. Cladding oxidation. Resistance to quench and post-quench loads. Technical Report SEMCA 2008-093, IRSN.

**Grange M., Besson J. and Andrieu E. (1998).** Anisotropic behavior and rupture of hydrided Zircaloy-4 sheets. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, n°3, pp. 679-690.

**Große M. and Goulet C. (2010).** First results of neutron radiography and tomography of QUENCH-L0 cladding tubes. In *Quench Workshop 2010*. KIT, Allemagne, 16-18 Novembre 2010.

**Große M., Stuckert J., Steinbrück M. and Kaestner A. (2012).** Secondary hydriding during LOCA – Results from the QUENCH-L0 Test. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, n°1-3, pp. 575-582.

**Große M., Van Den Berg M., Goulet C., Lehmann E. and Schillinger B. (2011).** In-situ neutron radiography investigations of hydrogen diffusion and absorption in zirconium alloys. Proceeding of the *Ninth World Conference on Neutron Radiography* ("The Big-5 on Neutron Radiography"), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, vol. 65, n°1, pp. 253-257.

**He M. (2012).** Caractérisation du comportement à rupture des alliages de zirconium de la gaine du crayon combustible des centrales nucléaires dans la phase post-trempe d'un APRP (Accident de Perte de Réfrigérant Primaire). Thèse de Doctorat, Mines ParisTech, France.

**Hellouin de Menibus A. (2012).** Formation de blisters d'hydrures et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 en conditions d'accident d'injection de réactivité. Thèse de doctorat, Mines ParisTech, France.

**Hellouin de Menibus A., Auzoux Q., Dieye O., Berger P., Bosonnet S., Foy E., Macdonald V., Besson J. and Crépin J. (2014).** Formation and characterization of hydride blisters in Zircaloy-4 cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 449, n°1-3, pp. 132-147.

**Hu X., Terrani K.A. and Wirth B.D. (2014).** Hydrogen desorption kinetics from zirconium hydride and zirconium metal in vacuum. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, n° 1-3, pp. 87-95.

**Kaddour D. (2004).** Fluage isotherme et anisotherme dans les domaines monophasés ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et biphasés ( $\alpha + \beta$ ) d'un alliage Zr-1 %NbO. Thèse de Doctorat, Mines ParisTech, France.

**Kass S. (1962).** The development of the Zircaloys. OSTI ID: 4749323, Report Number(s): WAPD-T-1549, Westinghouse Electric Corp. Bettis Atomic Power Lab.

**Kearns J.J. (1967).** Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 22, pp. 292-303.

**Kim J.H., Lee M.H., Choi B.K. and Jeong Y.H. (2006).** Effects of oxide and hydrogen on the circumferential mechanical properties of Zircaloy-4 cladding. *Nuclear Engineering and Design*, vol. 236, n°18, pp. 1867-1873.

**Kisi E. H. and Howard C. J. (1998).** Cristal structures of zirconia phases and their inter-relation. *Key Engineering Materials*, vol. 153-154, pp. 1-36.

**Komatsu K., Takada Y., Mizuta M. and Takahashi S. (1976).** The effects of oxidation temperature and slow-cooldown on ductile-brittle behavior of Zircaloy fuel cladding. In *Specialist Meeting on the Behavior of Water Reactor Fuel Elements under Accident Conditions*, Spatind, Norvège, 13-19 Septembre 1976.

**Lanzani L. and Ruch M. (2004).** Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 324, n°2-3, pp. 165-176.

**Leech N.A. and Garlick A. (1984).** The influence of environment on the formation of fluting microstructures during fracture of Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 125, pp. 19-24.

**Le Saux M. (2008).** Comportement et rupture de gaines en Zircaloy-4 détendu vierges, hydrurées ou irradiées en situation accidentelle de type RIA. Thèse de Doctorat, Mines ParisTech, France.

**Le Saux M., Besson J., Carassou S., Poussard C. and Averty X. (2008).** A model to describe the anisotropic viscoplastic mechanical behavior of fresh and irradiated Zircaloy-4 fuel claddings under RIA loading conditions. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 378, n°1, pp. 60-69.

**Le Saux M., Besson J., Carassou S., Poussard C. and Averty X. (2010).** Behavior and failure of uniformly hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25 °C and 480 °C under various stress states, including RIA loading conditions. *Engineering Failure Analysis*, vol. 17, n°3, pp. 683-700.

**Le Saux M., Vandenberghe V., Crébier P., Brachet J.-C., Gilbon D., Mardon J.-P., Cabrera A. and Jacques P. (2014).** Influence of steam pressure on the high temperature oxidation and post-cooling mechanical properties of Zircaloy-4 and M5™ Cladding (LOCA Conditions). In *Zirconium in the Nuclear Industry : 17th International Symposium, ASTM STP 1543*, 1002-1053.

**Lynch S. (2012).** Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion Reviews*, vol. 30, n°3-4, pp. 105-123.

**Mardon J.P., Garner G.L. and Hoffmann P.B. (2010).** M5® a breakthrough in Zr Alloy. In *Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM*, Orlando, Floride, USA, 26-29 Septembre 2010, Paper 069, 577-586.

**Ma X., Toffolon-Masclat C., Guilbert T., Hamon D. and Brachet J.-C. (2008).** Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 377, pp. 359-369.

**Ma M., Xiang W., Tang B., Liang L., Wang L. and Tan X. (2015).** Non-isothermal and isothermal hydrogen desorption kinetics of zirconium hydride. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 467, pp. 349-356.

**Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie (2014).** Schéma d'un assemblage de combustible nucléaire. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-reacteurs-a-eau-pressees.html>.

**Min S.-J., Kim M.-S. and Kim K.-T. (2013).** Cooling rate-and hydrogen content-dependent hydride reorientation and mechanical property degradation of Zr-Nb alloy claddings. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, n°1-3, pp. 306–314.

**Mishra S., Sivaramakrishnan K.S. and Asundi M.K. (1972).** Formation of the gamma phase by a peritectoid reaction in the zirconium-hydrogen system. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 45, n°3, pp. 235–244.

**Moore K.E. and Young W.A. (1968).** Phase studies of the Zr-H system at high hydrogen concentrations. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 27, n°3, pp. 316–324.

**Nagase F. and Fuketa T. (2005).** Behavior of pre-hydrided Zircaloy cladding under simulated LOCA conditions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 42, n°2, pp. 209–218.

**Nath B., Lorimer G.W. and Ridley N. (1975).** Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in  $\alpha$ -zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 58, n°2, pp. 153–162.

**Padel A. and Groff A. (1976).** Variation du module de Young du zirconium  $\beta$  en fonction de la température. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 59, n°3, pp. 325–326.

**Portier L., Bredel T., Brachet J.-C., Maillot V., Mardon J.-P. and Lesbros A. (2005).** Influence of long service exposures on the thermal-mechanical behaviour of Zy-4 and M5™ alloys in LOCA conditions. *Journal of ASTM International*, vol. 2, n°2.

**Pshenichnikov A., Stuckert J., and Walter M. (2014).** Hydrides and fracture of pure zirconium and Zircaloy-4 at temperatures typical for loss-of-coolant accident conditions. In the *20th QUENCH Workshop*, KIT, Allemagne, 11 novembre 2014.

**Pshenichnikov A., Stuckert J. and Walter M. (2015).** Microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 cladding hydrogenated at temperatures typical for Loss-of-Coolant Accident (LOCA) conditions. *Nuclear Engineering and Design*, vol. 283, pp. 33–39.

**Pshenichnikov A., Stuckert J., Walter M. and Litvinov D. (2015).** Hydrides and fracture of pure zirconium and Zircaloy-4 hydrogenated at temperatures typical for loss-of-coolant accident conditions. *Proceedings of the 23rd International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-23)*.

**Puls M.P. (2012).** The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components. 1st ed. Springer-Verlag London, ISBN: 978-1-4471-4195-2.

**Raepsaet C., Bossis Ph, Hamon D., Béchade J.L. and Brachet J.C. (2008).** Quantification and local distribution of hydrogen within Zircaloy-4 PWR nuclear fuel cladding tubes at the Nuclear Microprobe of the Pierre Süe Laboratory from  $\mu$ -ERDA. *Proceedings of the 9th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology*, vol. 266, n°10, pp. 2424–2428.

**Roberts J.T.A., Jones R.L., Cubicciotti D., Miller A.K., Wahcob H.F., Smith E. and Yaggee F.L. (1979).** A stress corrosion cracking model for pellet-cladding interaction failures in light-water reactor fuel rods. In *Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP 681, 285.

**Root J.H. and Fong R.W.L. (1996).** Neutron diffraction study of the precipitation and dissolution of hydrides in Zr-2.5Nb pressure tube material. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 232, n°1, pp. 75–85.

**Root J.H., Small W.M., Khatamian D. and Woo O.T. (2003).** Kinetics of the  $\delta$  to  $\gamma$  zirconium hydride transformation in Zr-2.5Nb. *Acta Materialia*, vol. 51, n°7, pp. 2041–2053.

**Sakamoto K., Shiabata H., Une K., Ouchi A., Aomi M. and Kurata M. (2014).** Hydrogen absorption/desorption behavior through oxide layer of fuel claddings under accidental conditions. In *Water Reactor Fuel Performance Meeting/ Top Fuel / LWR Fuel Performance Meeting*, Sendai, Japon, Paper No 100007.

**Sawatzky A. (1979).** A proposed criterion for the oxygen embrittlement of zircaloy-4 fuel cladding. In *Zirconium in the Nuclear Industry (4th Conference)*, ASTM STP 681, Stratford-on-Avon, UK, pp. 479–496.

**Sidhu S.S., Satya Murthy N.S., Campos F.P. and Zauberis D.D. (1963).** Neutron and X-Ray diffraction studies of nonstoichiometric metal hydrides. *Advances in Chemistry Series*, vol. 39, pp. 87–98.

**Siefken L.J., Coryell E.W., Harvego E.A. and Hohorst J.K. (2001).** SCDAP/RELAP5/MOD 3.3 Code Manual: MATPRO - A library of materials properties for light-water-reactor accident analysis. NUREG/CR-6150, Volume 4, Revision 2.

**Spurrier J. and Scully J.C. (1972).** Fractographic aspects of the stress corrosion cracking of titanium in a methanol / HCl mixture. *Corrosion-NACE*, vol. 28, pp. 453–643.

**Steinbrück M. (2004).** Hydrogen absorption by Zr alloys at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 334, pp. 58–64.

**Steinbrück M., Ver N. and Große M. (2011).** Oxidation of advanced zirconium cladding alloys in steam at temperatures in the range of 600-1200°C. *Oxidation of Metals*, vol. 76, n°3-4, pp. 215–232.

**Stern A. (2007).** Comportement métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température. Thèse de Doctorat, Mines ParisTech, France, Rapport CEA-R-6197.

**Stern A., Brachet J.-C., Maillot V., Hamon D., Barcelo F., Poissonnet S., Pineau A., Mardon J.-P. and Lesbros A. (2008).** Investigations of the microstructure and mechanical properties of prior-beta structure as a function of the oxygen content in two zirconium alloys. *Journal of ASTM International*, vol. 5, n°4, Paper ID JAI101119.

**Stuckert J. (2010).** Mechanical properties of pre-Hydrogenated (600 – 5000 wppm) cladding Segments. *Quench Workshop*, KIT, Allemagne, 16-18 Novembre 2010.

**Toffolon C. (2000).** Étude métallurgique et calculs de diagrammes de phases des alliages base zirconium du système : Zr-Nb-Fe-(O,Sn). Thèse de doctorat, Université PARIS 6, France.

**Toffolon-Masclat C., Desgranges C., Corvalan-Moya C. and Brachet J.-C. (2011).** Simulation of the alpha(O) phase transformation due to oxygen diffusion during high temperature oxidation of zirconium alloys. *Solid State Phenomena*, vol. 172-174, pp. 652–657.

**Tran M.T. (2015).** Caractérisation des microstructures trempées et sélection des variants dans le Zircaloy-4. Thèse de Doctorat, Mines Saint-Etienne, France.

**Trégo G. (2011).** Comportement en fluage à haute température dans le domaine biphasé ( $\alpha + \beta$ ) de L'alliage M5®. Thèse de Doctorat École Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.

**Tupin M., Bisor C., Bossis P., Chêne J., Bechade J.L. and Jomard F. (2015).** Mechanism of corrosion of zirconium hydride and impact of precipitated hydrides on the Zircaloy-4 corrosion behaviour. *Corrosion Science* vol. 98, pp. 478–93.

**Turque I. (2015).** Metallurgical evolution of a highly hydrided zirconium alloy upon cooling from high temperature. *TMS 2015, 144th Annual Meeting & Exhibition*, Orlando, Florida, USA, 15-19 Mars 2015.

**Turque I., Chosson R., Le Saux M., Brachet J.-C., Vandenberghe V., Crépin J. and Gourgues-Lorenzon A.F. (2016).** Mechanical behavior at high temperature of highly oxygen- or hydrogen-enriched  $\alpha$  and (prior-)  $\beta$  phases of zirconium alloys. In *18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1597, Hilton Head, SC, USA, 15-19 Mai 2016*.

**Udagawa Y., Nagase F. and Fuketa T. (2006).** Effect of cooling history on cladding ductility under LOCA conditions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 43, n°8, pp. 844–850.

**Uetsuka H., Fuketa T. and Kawasaki S. (1981).** Zircaloy-4 cladding embrittlement due to inner surface oxidation under simulated loss-of-coolant condition. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 18, n°9, pp. 705–717.

**Vandenberghe V., Brachet J.-C., Le Saux M., Gilbon D., Billone M., Hamon D., Mardon J.-P. and Hafidi B. (2010).** Influence of the cooling scenario on the post-quench mechanical properties of pre-hydrided Zircaloy-4 fuel claddings after high temperature steam oxidation (LOCA conditions). In *Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM*, Orlando, Floride, USA, 26-29 Septembre, 2010, Paper 096, pp. 270–77.

**Veshchunov M. S. and Shestak V. E. (2012).** Models for hydrogen uptake and release kinetics by zirconium alloys at high temperatures. *Nuclear Engineering and Design*, vol. 252, pp. 96–107.

**Vogel S.C. (2013).** A review of neutron scattering applications to nuclear materials. ISRN Materials Science.

**Wongsawaeng D. and Jaiyen S. (2010).** High-temperature absolute hydrogen desorption kinetics of zirconium hydride under clean and oxidized surface conditions. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 403, pp. 1–24.

**Yamanaka S., Higuchi K. and Miyake M. (1995).** Hydrogen solubility in zirconium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 231, pp. 503–507.

**Yamanaka S., Setoyama D., Muta H., Uno M., Kuroda M., Takeda K. and Matsuda T. (2004).** Characteristics of zirconium hydrogen solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 372, n°1-2, pp. 129-135.

**Yamanaka S., Yamada K., Kurosaki K., Uno M., Takeda K., Anada H., Matsuda T. and Kobayashi S. (2002).** Analysis of the electronic structure of zirconium hydride. *Proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2000)*, vol. 330-332, pp. 313-317.

**Woo O.T. and Tangri K. (1979).** Transformation characteristics of rapidly heated and quenched Zircaloy-4-oxygen alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 79, n°1, pp. 83–94.

**Zhao Z. (2008).** Identification d'une nouvelle phase d'hydrure de zirconium et modélisation à l'échelle mésoscopique de sa précipitation. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

**Zhao Z., Morniroli J.-P., Legris A., Ambard A., Khin Y., Legras L. and Blat-Yrieix M. (2008).** Identification and characterization of a new zirconium hydride. *Journal of Microscopy*, vol. 232, n°3, pp. 410-421.

**Zuzek E., Abriata J. P., San-Martin A. and Manchester F.D. (1990).** The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, n°4, pp. 385.

**Annexe A : Diagrammes de phases binaires des systèmes  
zirconium-éléments d'addition**

Cette annexe présente les diagrammes de phases binaires du zirconium associé aux différents éléments d'addition du Zircaloy-4 et du M5®.

En ce qui concerne le Zircaloy-4 :

- le système zirconium-étain est représenté Figure A. 1 ;
- le système fer-zirconium est représenté Figure A. 2 ;
- le système zirconium-chrome est représenté Figure A. 3.

Pour ce qui est du M5®, le système zirconium-niobium est représenté Figure A. 4.

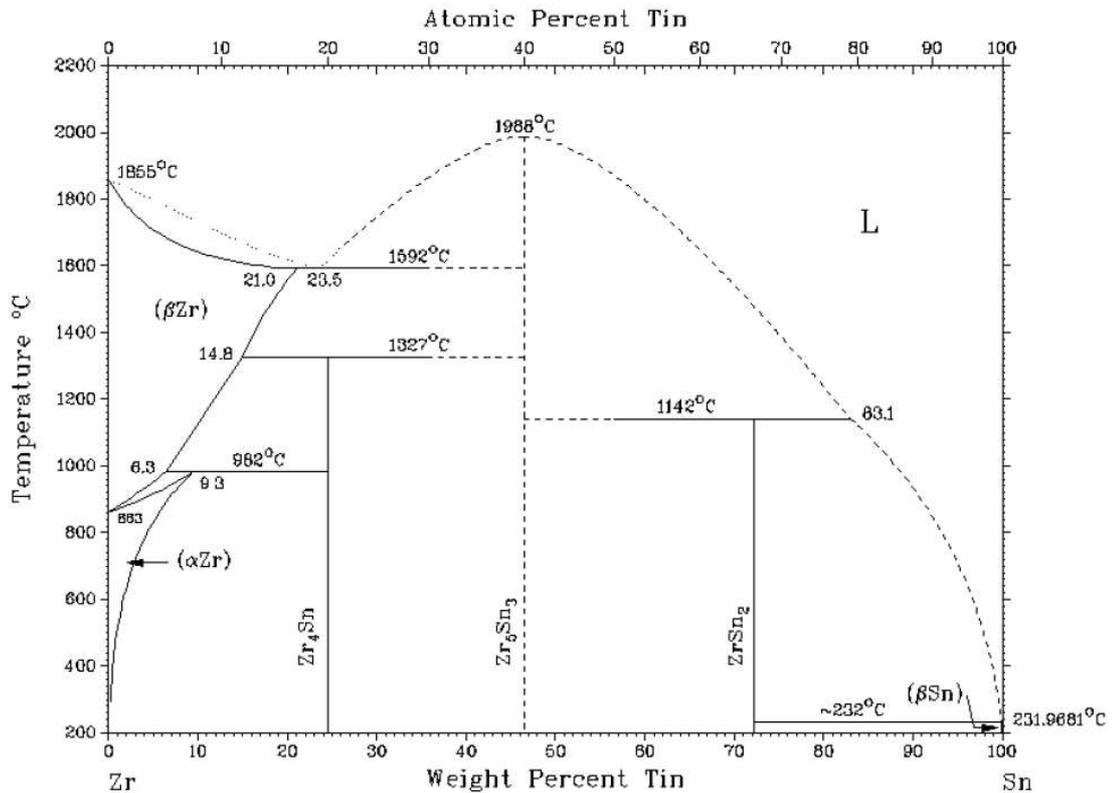


Figure A. 1 : diagramme de phases Zr-Sn à pression atmosphérique (Abriata, Bolcich et Arias, 1983).

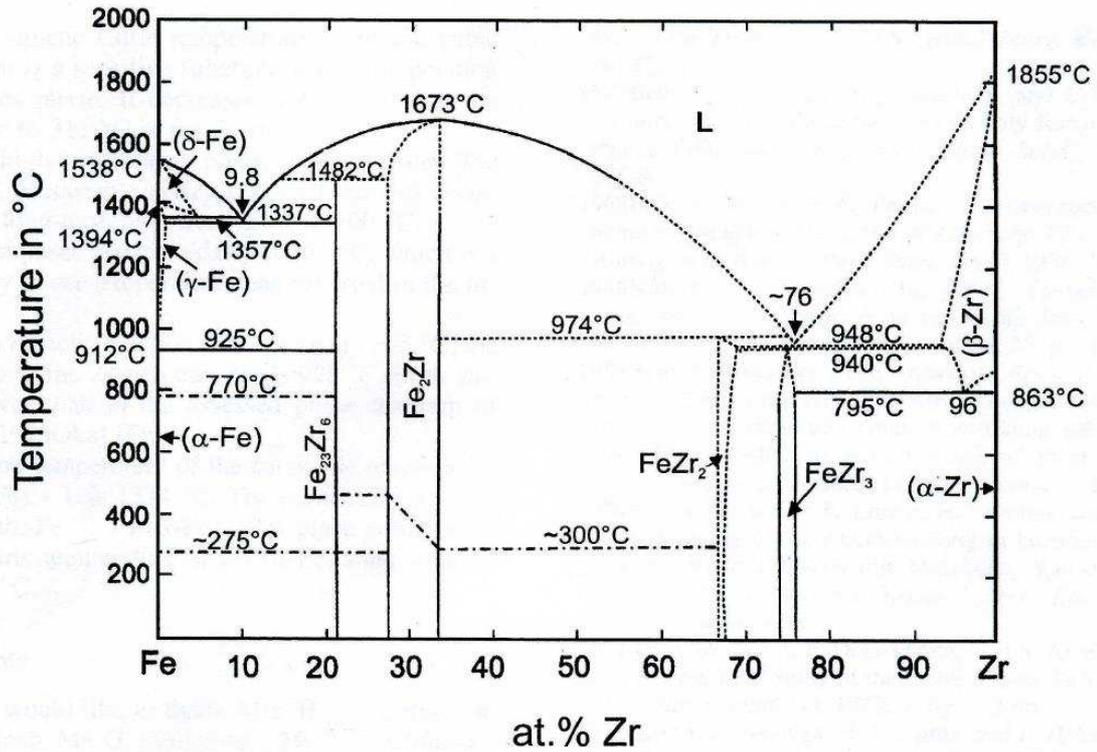


Figure A.2 : diagramme de phases Fe-Zr à pression atmosphérique (Okamoto, 1993).

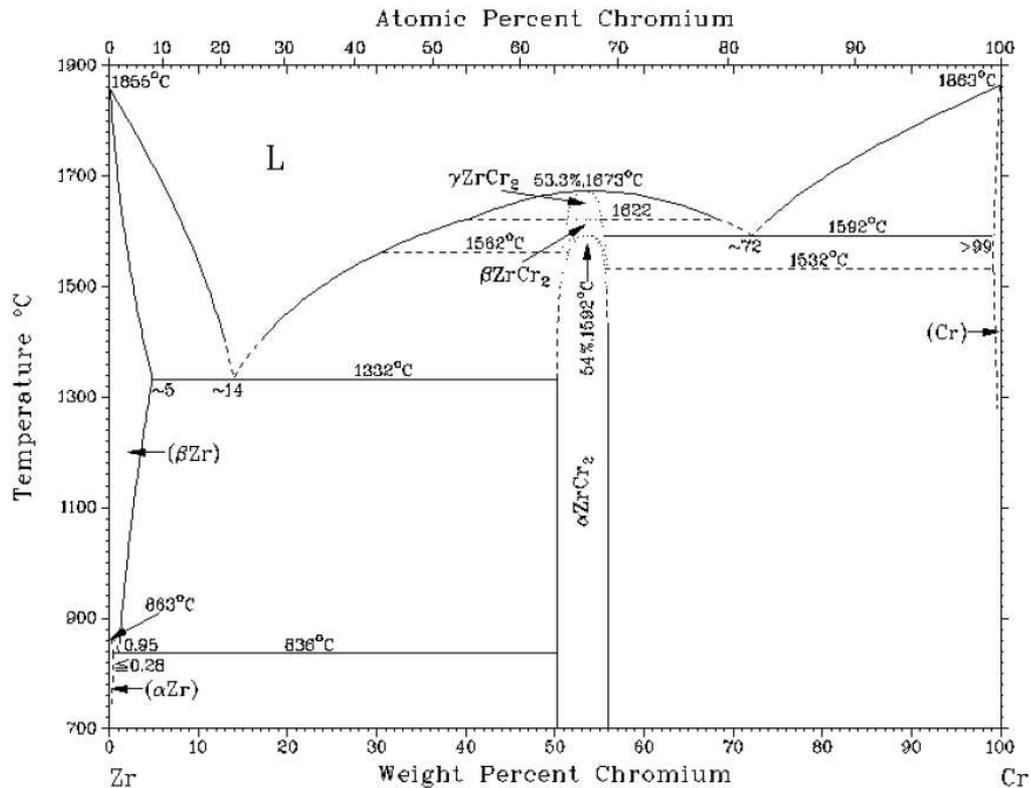


Figure A.3 : diagramme de phases Zr-Cr à pression atmosphérique (Arias et Abriata, 1986).

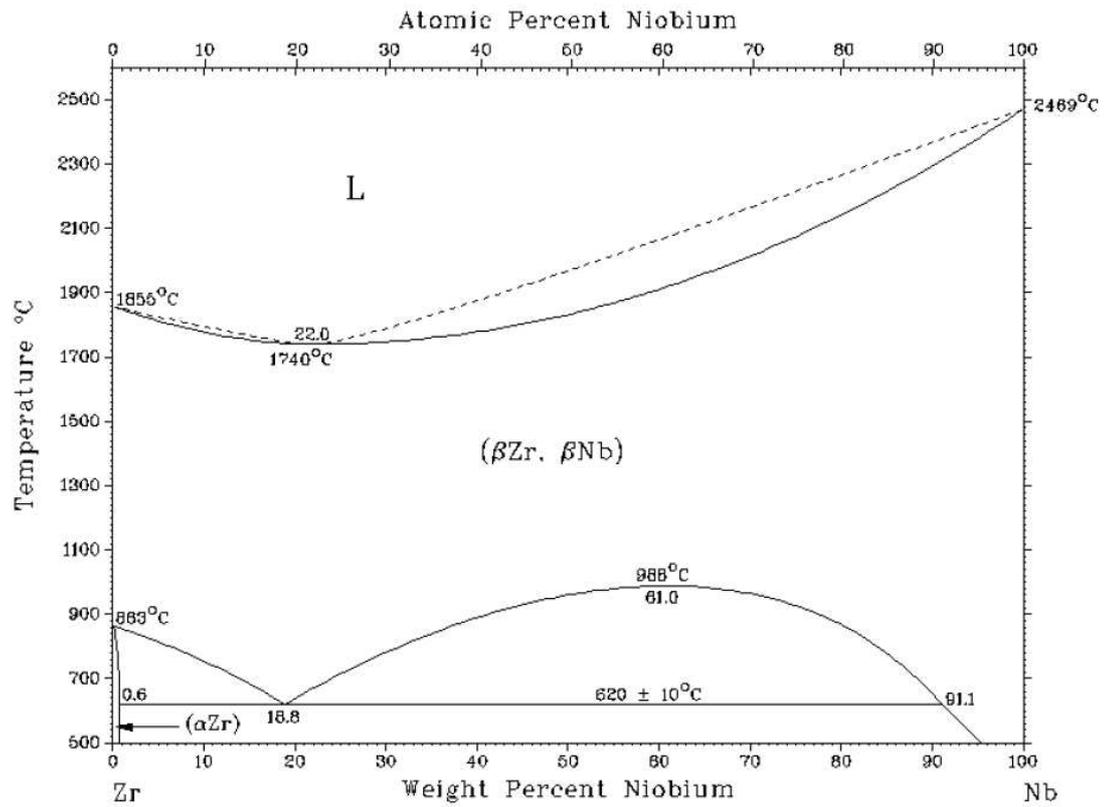


Figure A. 4 : diagramme de phases Zr-Nb à pression atmosphérique (Abriata et Bolcich, 1982a).

**Annexe B : Informations complémentaires sur les analyses de  
diffraction**

Les mesures de diffractions de neutrons ont été réalisées sur un spectromètre 2 axes (G4.1) avec un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 2,422 \text{ \AA}$ . Lors de l'acquisition, tous les « éléments » étaient fixes. Le faisceau neutronique traversait le volume de l'échantillon et les neutrons diffractés sont récoltés par un multi-détecteur couvrant une gamme angulaire de  $80^\circ$  (autour de  $12^\circ$ - $92^\circ$ ) avec un pas de  $0,1^\circ$ . Le Tableau B. 1 synthétise les informations cristallines des différentes phases considérées dans l'interprétation des diagrammes de diffractions acquis.

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Positions atomiques
$\alpha$ -Zr	P63/mmc	a = 3,232 Å c=5,147 Å	$\alpha=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ Zr (0, 0, 0)
$\zeta$ -Zr <sub>2</sub> H	P3m	a=3,30 Å c=10,29 Å	$\alpha=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ Zr1 (0.33, 0.67, 0.625) Zr2 (0.33, 0.67, 0.125) Zr3 (0.67, 0.33, 0.375) Zr4 (0.67, 0.33, 0.875) H1 (0.33, 0.67, 0.0625) H2 (0.67, 0.33, 0.1875)
$\gamma$ -ZrH	P42/n	a=4,586 Å c=4,949 Å	$\alpha=90^\circ$ Zr (0, 0, 0) H1 (0.25, 0.25, 0.25) H2 (0.25, 0.25, 0.75)
$\delta$ -ZrH <sub>1,66</sub>	Fm3m	a=4,78 Å	$\alpha=90^\circ$ Zr (0, 0, 0) H (0.25, 0.25, 0.,25)
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	I4/mmm	a=3,5199 Å c=4,450 Å	$\alpha=90^\circ$ Zr (0, 0, 0) H (0.25, 0.25, 0.25)
$\beta$ -Zr	Im-3m	a=3,610 Å	$\alpha=90^\circ$ Zr (0.5, 0.5, 0.5)
$\beta$ -Zr <sub>20</sub> Nb	Im-3m	a=3,530 Å	$\alpha=90^\circ$ Zr (0, 0, 0) Nb (0, 0, 0)
$\beta$ -Nb	Im-3m	a=3,334 Å	$\alpha=90^\circ$ Nb (0, 0, 0)
ZrO <sub>2</sub> -mono	P21/c	a=5,13 Å b=5,17 Å c=5,188 Å	$\alpha=90^\circ$ $\beta=99.24^\circ$ $\gamma=90^\circ$ Zr (0.2758, 0.0404, 0.2089) O1 (0.069, 0.342, 0.345) O2 (0.451, 0.758, 0.479)
ZrO <sub>2</sub> -tétra	P42/nmc	a=5,074 Å c=5,188 Å	Zr (0.25, 0.25, 0.2044) O (0, 0, 0)
ZrFe <sub>1,5</sub> Cr <sub>0,5</sub>	P63/mmc	a=5,006 Å c=8,193 Å	$\alpha=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ Zr (0.33, 0.67, 0.063) Fe1 (0, 0, 0) Cr1 (0, 0, 0) Fe2 (0.8307, 0.6614, 0.25) Cr2 (0.8307, 0.6614, 0.25)

Tableau B. 1 : informations cristallines des différentes phases susceptibles d'être présentes dans les alliages de zirconium.

La Figure B. 1, présente les positions des pics de diffraction relatifs à la phase d'oxyde de zirconium monoclinique ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>) et tétragonale ( $\beta$  ZrO<sub>2</sub>). Pour cette étude il a été retenu que seule la phase monoclinique est présente au sein des matériaux étudiés.

La Figure B. 2, présente les régions angulaires exclues du fait de la présence des pics relatifs au porte échantillon. Ces domaines ont pu être exclus des affinements car elles ne correspondent pas avec des pics de diffraction de phases principales.

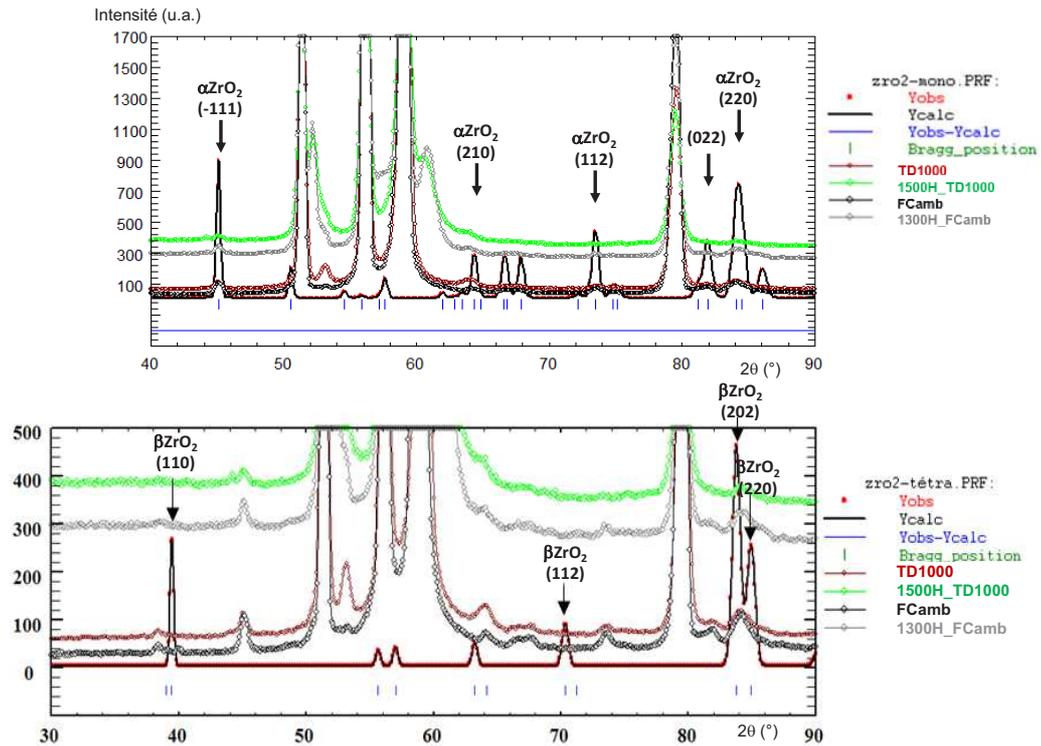


Figure B. 1 : position angulaire des pics de diffraction relatifs à la phase  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> et  $\beta$  ZrO<sub>2</sub>.

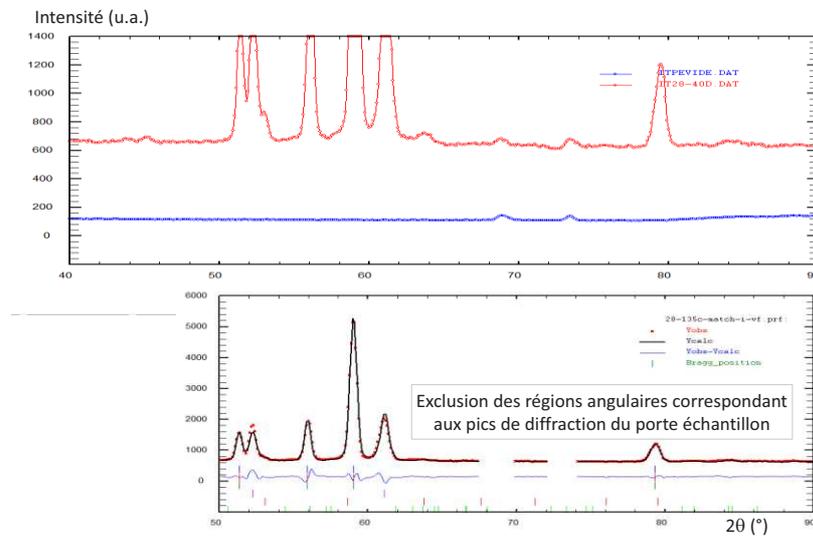


Figure B. 2 : domaines angulaires des pics de diffraction relatifs au porte échantillon.

Les analyses de diffraction de rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8-Advance. Il a été utilisé en mode Bragg-Brentano, en configuration  $\theta$ - $\theta$ . Les conditions d'analyses sont les suivantes :

- Générateur RX : anticathode Cu ( $\lambda_{K\alpha}=1,540598 \text{ \AA}$ ), U = 40kV, I = 40 mA ;
- acquisition de 25 à 140° avec un pas de 0,02°.

L'indexation des diffractogrammes a été réalisée à l'aide du logiciel Bruker-EVA couplé à la base ICDD Pdf4+.



**Annexe C : Synthèse des résultats des essais de traction  
axiale en température**

Annexe C : Synthèse des résultats des essais de traction axiale en température

N° essai	Ep59	Ep82	Ep78	Ep42	Ep84	Ep76	Ep56	Ep77
Rep. Ech.	IT39	G74-6.1	G74-5.1		G74-3.3	G74-2.1	IT39	G74-5.2
<b>[H] ppm-mass. mesurée avant essai</b>	<b>10</b>							
<b>[O] ppm-mass. mesurée avant essai</b>	<b>1 300</b>							
<b>T<sub>visée</sub> (°C)</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>135</b>	<b>350</b>	<b>350</b>	<b>500</b>	<b>700</b>	<b>700</b>
T <sub>MTS</sub> (°C)	30	30	141	365	373	536	758	756
<b>T<sub>éprouvette</sub> (°C)</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>135</b>	<b>349</b>	<b>356</b>	<b>498</b>	<b>698</b>	<b>695</b>
Écart-type T <sub>éprouvette</sub> (°C)	5	5	5	5	3	4	4	2
Rupture macro	DUCTILE							
Épaisseur utile init. (mm)	0,57	0,57	0,57	0,57	0,58	0,57	0,57	0,57
Largeur utile init. (mm)	1,99	2	2	2	1,99	2	2	2
Longueur utile init. (mm)	8	8	8	8	8	8	8	8
Section utile init. (mm <sup>2</sup> )	1,144	1,150	1,150	1,150	1,164	1,150	1,150	1,150
<b>E (GPa)</b>	<b>100</b>	-	<b>79</b>	<b>49</b>	<b>59</b>	<b>48</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
<b>Rp<sub>0.2</sub> (MPa)</b>	<b>487</b>	<b>480</b>	<b>388</b>	<b>218</b>	<b>209</b>	<b>164</b>	<b>121</b>	<b>134</b>
<b>Rm (MPa)</b>	<b>651</b>	<b>642</b>	<b>525</b>	<b>320</b>	<b>305</b>	<b>239</b>	<b>144</b>	<b>156</b>
<b>Ar (-)</b>	<b>0,044</b>	<b>0,049</b>	<b>0,042</b>	<b>0,064</b>	<b>0,064</b>	<b>0,071</b>	<b>0,033</b>	<b>0,038</b>
<b>A (-)</b>	<b>0,064</b>	<b>0,082</b>	<b>0,085</b>	<b>0,163</b>	<b>0,142</b>	<b>0,196</b>	<b>0,298</b>	<b>0,288</b>
<b>Z (-)</b>	<b>0,12</b>	<b>0,27</b>	<b>0,27</b>	<b>0,41</b>	<b>0,43</b>	<b>0,72</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>

Tableau 4.4 : Synthèse des résultats des essais de traction axiale effectués à 0,1s<sup>-1</sup> à différentes températures entre 700 et 30°C au cours du refroidissement après traitement dans le domaine de phase β sur du Zircaloy-4 non préhydruré.

N° essai	Ep46	Ep51	Ep65	Ep47	Ep53	Ep83	Ep91	Ep45
Rep. Ech.	G74-49B-C2	G74-49C-D2	G74-49D-C2	G74-49B-C1	G74-49C-C3	G74-49D-C1	G74-49D-D3	G74-49A-D1
<b>[H] ppm-mass. mesurée avant essai</b>	<b>2 120</b>	<b>2 000</b>	<b>2 100</b>	<b>1 850</b>	<b>2 000</b>	<b>1 960</b>	<b>2 520</b>	<b>2 235</b>
<b>[O] ppm-mass. mesurée avant essai</b>	<b>1 800</b>	<b>2 100</b>	<b>2 000</b>	<b>1 800</b>	<b>2 100</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>1 900</b>
<b>T<sub>visée</sub> (°C)</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>130</b>	<b>135</b>	<b>135</b>	<b>135</b>	<b>300</b>	<b>350</b>
T <sub>MTS</sub> (°C)	30	30	129	142	143	142	313	372
<b>T<sub>éprouvette</sub> (°C)</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>123</b>	<b>136</b>	<b>137</b>	<b>136</b>	<b>300</b>	<b>355</b>
Écart-type T <sub>éprouvette</sub> (°C)	5	5	4	4	3	4	4	4
Rupture macro	FRAGILE	FRAGILE	FRAGILE	FRAGILE	Quasi-fragile	FRAGILE	DUCTILE	DUCTILE
Épaisseur utile init. (mm)	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,57
Largeur utile init. (mm)	2	1,98	1,99	2	1,99	2	1,99	2
Longueur utile init. (mm)	8	8	8	8	8	8	8	8
Section utile init. (mm <sup>2</sup> )	1,170	1,158	1,164	1,170	1,164	1,170	1,164	1,150
<b>E (GPa)</b>	<b>81</b>	<b>82</b>	<b>72</b>	<b>79</b>	<b>79</b>	<b>86</b>	<b>70</b>	<b>62</b>
<b>Rp<sub>0.2</sub> (MPa)</b>	-	-	-	-	<b>460</b>	<b>500</b>	<b>401</b>	<b>370</b>
<b>Rm (MPa)</b>	<b>425</b>	<b>405</b>	<b>489</b>	<b>390</b>	<b>582</b>	<b>506</b>	<b>533</b>	<b>502</b>
<b>Ar (-)</b>	-	-	<b>0,002</b>	-	<b>0,009</b>	<b>0,002</b>	<b>0,022</b>	<b>0,038</b>
<b>A (-)</b>	-	-	<b>0,002</b>	-	<b>0,009</b>	<b>0,002</b>	<b>0,022</b>	<b>0,090</b>
<b>Z (-)</b>	<b>-0,03</b>	<b>0,09</b>	<b>0,09</b>	<b>-0,06</b>	<b>-0,04</b>	<b>0,12</b>	<b>0,10</b>	<b>0,47</b>

Tableau 4.5 : Synthèse des résultats des essais de traction axiale effectués à 0,1s<sup>-1</sup> à différentes températures entre 700 et 30°C au cours du refroidissement après traitement dans le domaine de phase β sur du Zircaloy-4 préhydruré entre 1 700 et 2 500ppm-mass.

N° essai	Ep50	Ep90	Ep44	Ep52	Ep88	Ep43	Ep49
Rep. Ech.	G74-49C-C1	G74-49D-D1	G74-49A-C3	G74-49B-D2	G74-49C-D3	G74-49A-C1	G74-49B-D1
<b>[H] ppm-mass. mesurée avant essai.</b>	<b>2 000</b>	<b>2 520</b>	<b>1 950</b>	<b>2 400</b>	<b>2 000</b>	<b>1 710</b>	<b>2 400</b>
<b>[O] ppm-mass. mesurée avant essai</b>	<b>2 100</b>	<b>2 000</b>	<b>1 900</b>	<b>1 800</b>	<b>2 100</b>	<b>1 900</b>	<b>1 800</b>
<b>T<sub>visée</sub> (°C)</b>	<b>350</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>580</b>	<b>700</b>	<b>700</b>
<b>T<sub>MTS</sub> (°C)</b>	373	422	537	537	625	756	745
<b>T<sub>Éprouvette</sub> (°C)</b>	<b>356</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>579</b>	<b>695</b>	<b>685</b>
<b>Écart-type T<sub>Éprouvette</sub> (°C)</b>	3	3	5	5	3	3	4
<b>Rupture macro</b>	DUCTILE						
<b>Épaisseur utile init. (mm)</b>	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
<b>Largeur utile init. (mm)</b>	1,99	1,99	2,00	1,99	1,98	1,99	1,99
<b>Longueur utile init. (mm)</b>	8	8	8	8	8	8	8
<b>Section utile init. (mm<sup>2</sup>)</b>	1,164	1,164	1,170	1,164	1,158	1,164	1,164
<b>E (GPa)</b>	<b>75</b>	<b>67</b>	<b>46</b>	<b>63</b>	<b>46</b>	<b>33</b>	<b>52</b>
<b>Rp<sub>0.2</sub> (MPa)</b>	<b>306</b>	<b>334</b>	<b>217</b>	<b>219</b>	<b>160</b>	<b>78</b>	<b>84</b>
<b>Rm (MPa)</b>	<b>486</b>	<b>450</b>	<b>274</b>	<b>287</b>	<b>169</b>	<b>83</b>	<b>86</b>
<b>Ar (-)</b>	<b>0,047</b>	<b>0,041</b>	<b>0,033</b>	<b>0,041</b>	<b>0,018</b>	<b>0,008</b>	<b>0,004</b>
<b>A (-)</b>	<b>0,103</b>	<b>0,098</b>	<b>0,154</b>	<b>0,153</b>	<b>0,246</b>	<b>0,296</b>	<b>0,357</b>
<b>Z (-)</b>	<b>0,51</b>	<b>0,53</b>	<b>0,74</b>	<b>0,68</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>

Tableau 4.6 : Synthèse des résultats des essais de traction axiale effectués à 0,1s<sup>-1</sup> à différentes températures entre 700 et 30°C au cours du refroidissement après traitement dans le domaine de phase β sur du Zircaloy-4 préhydruré entre 1 700 et 2 500ppm-mass. (suite).

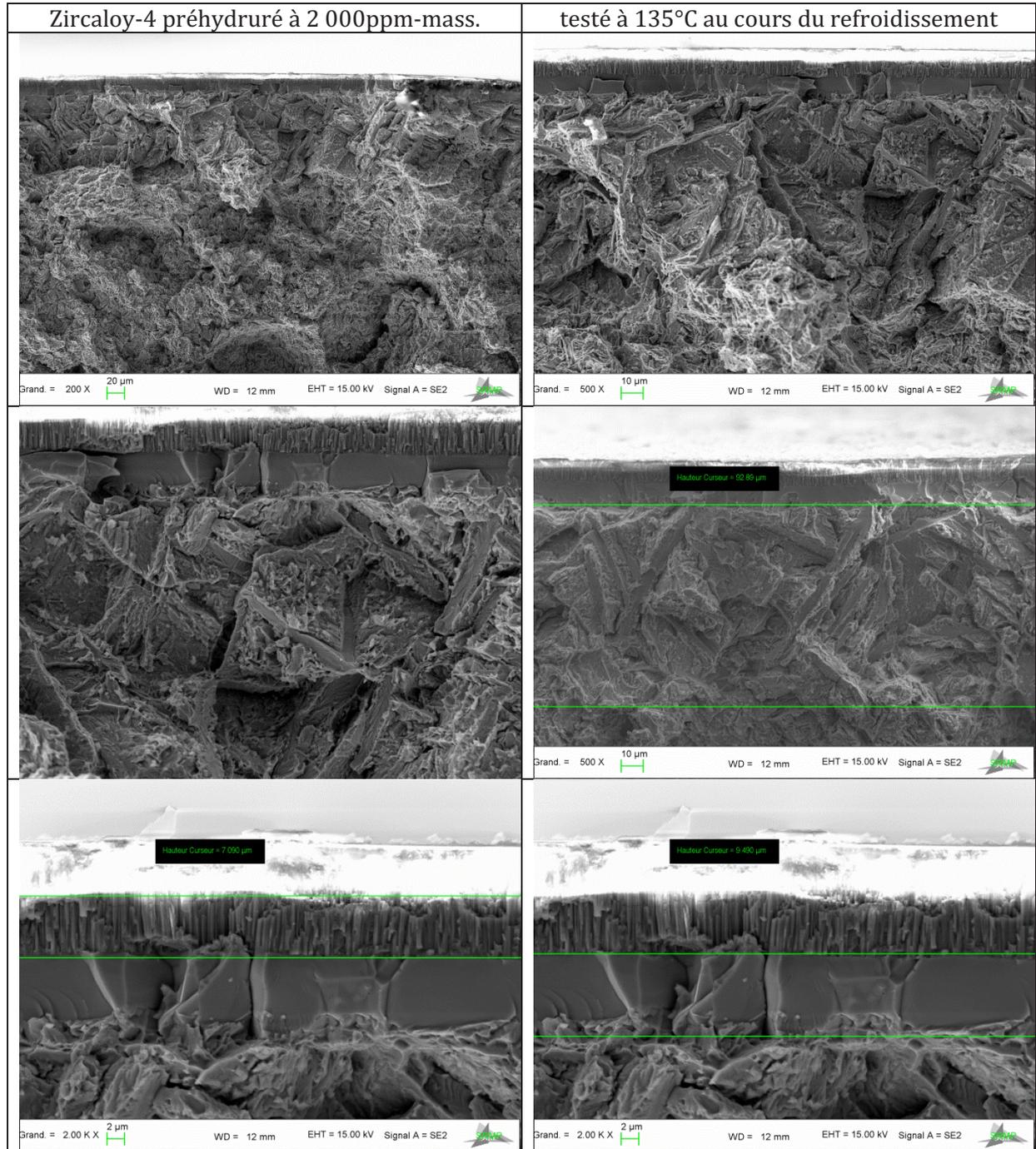
N° essai	Ep68	Ep87	Ep58	Ep62	Ep86	Ep94	Ep57	Ep60	Ep81
Rep. Ech.	G74-38B-C3	G74-38D-D3	G74-38D-C2	G74-38D-C1	G74-38B-C1	G74-38B-C2	G74-38A5-2	G74-38A5-1	G74-38D-D2
<b>[H] ppm-mass. mesurée avant essai</b>	<b>3 210</b>	<b>3 000</b>	<b>2 875</b>	<b>3 220</b>	<b>2 910</b>	<b>2 935</b>	<b>3 000</b>	<b>3 000</b>	<b>3 000</b>
<b>[O] ppm-mass. mesurée avant essai</b>	<b>1 850</b>	<b>2 100</b>	<b>2 200</b>	<b>2 200</b>	<b>1 500</b>	<b>2 200</b>	<b>2 200</b>	<b>2 200</b>	<b>2 100</b>
<b>T<sub>visée</sub> (°C)</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>135</b>	<b>350</b>	<b>350</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>700</b>	<b>700</b>
T <sub>M<sub>T</sub>S</sub> (°C)	30	30	143	372	370	423	536	726	761
T <sub>éprouvette</sub> (°C)	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>137</b>	<b>355</b>	<b>354</b>	<b>400</b>	<b>498</b>	<b>668</b>	<b>700</b>
Écart-type T <sub>éprouvette</sub> (°C)	5	5	3	3	2	2	4	2	3
Rupture macro	FRAGILE	FRAGILE	FRAGILE	Quasi-fragile	Quasi-fragile	FRAGILE	DUCTILE	DUCTILE	DUCTILE
Épaisseur utile init. (mm)	0,59	0,58	0,58	0,58	0,57	0,58	0,58	0,59	0,58
Largeur utile init. (mm)	1,99	1,99	1,99	1,99	2	1,99	1,99	1,99	1,99
Longueur utile init. (mm)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Section utile init. (mm <sup>2</sup> )	1,184	1,164	1,164	1,164	1,150	1,164	1,164	1,184	1,164
<b>E (GPa)</b>	<b>99</b>	<b>88</b>	<b>90</b>	<b>70</b>	<b>76</b>	<b>63</b>	<b>63</b>	<b>53</b>	<b>53</b>
<b>R<sub>p0,2</sub> (MPa)</b>				<b>395</b>	<b>407</b>	<b>385</b>	<b>198</b>	<b>113</b>	<b>98</b>
<b>R<sub>m</sub> (MPa)</b>	<b>306</b>	<b>383</b>	<b>401</b>	<b>485</b>	<b>496</b>	<b>394</b>	<b>262</b>	<b>114</b>	<b>102</b>
<b>Ar (-)</b>	-	-	-	<b>0,008</b>	<b>0,010</b>	<b>0,003</b>	<b>0,042</b>	<b>0,003</b>	<b>0,004</b>
<b>A (-)</b>	-	-	-	<b>0,008</b>	<b>0,010</b>	<b>0,003</b>	<b>0,163</b>	<b>0,309</b>	<b>0,278</b>
<b>Z (-)</b>	<b>0,10</b>	<b>0,17</b>	<b>0,08</b>	<b>0,11</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,10</b>	<b>0,74</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>

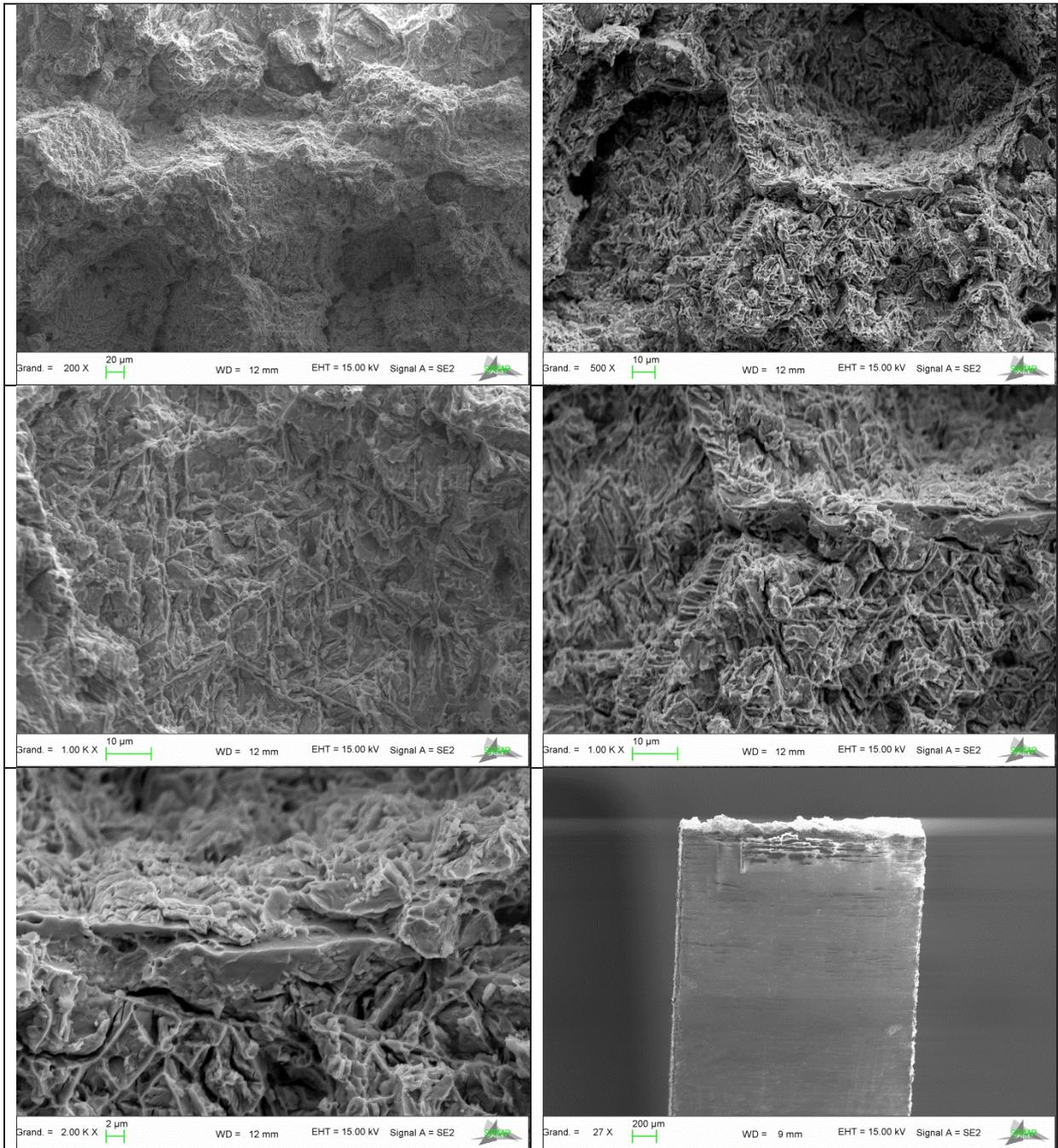
Tableau 4.7 : Synthèse des résultats des essais de traction axiale effectués à 0,1s<sup>-1</sup> à différentes températures entre 700 et 30°C au cours du refroidissement après traitement dans le domaine de phase β sur du Zircaloy-4 préhydruré entre 2 850 et 3 200ppm-mass.

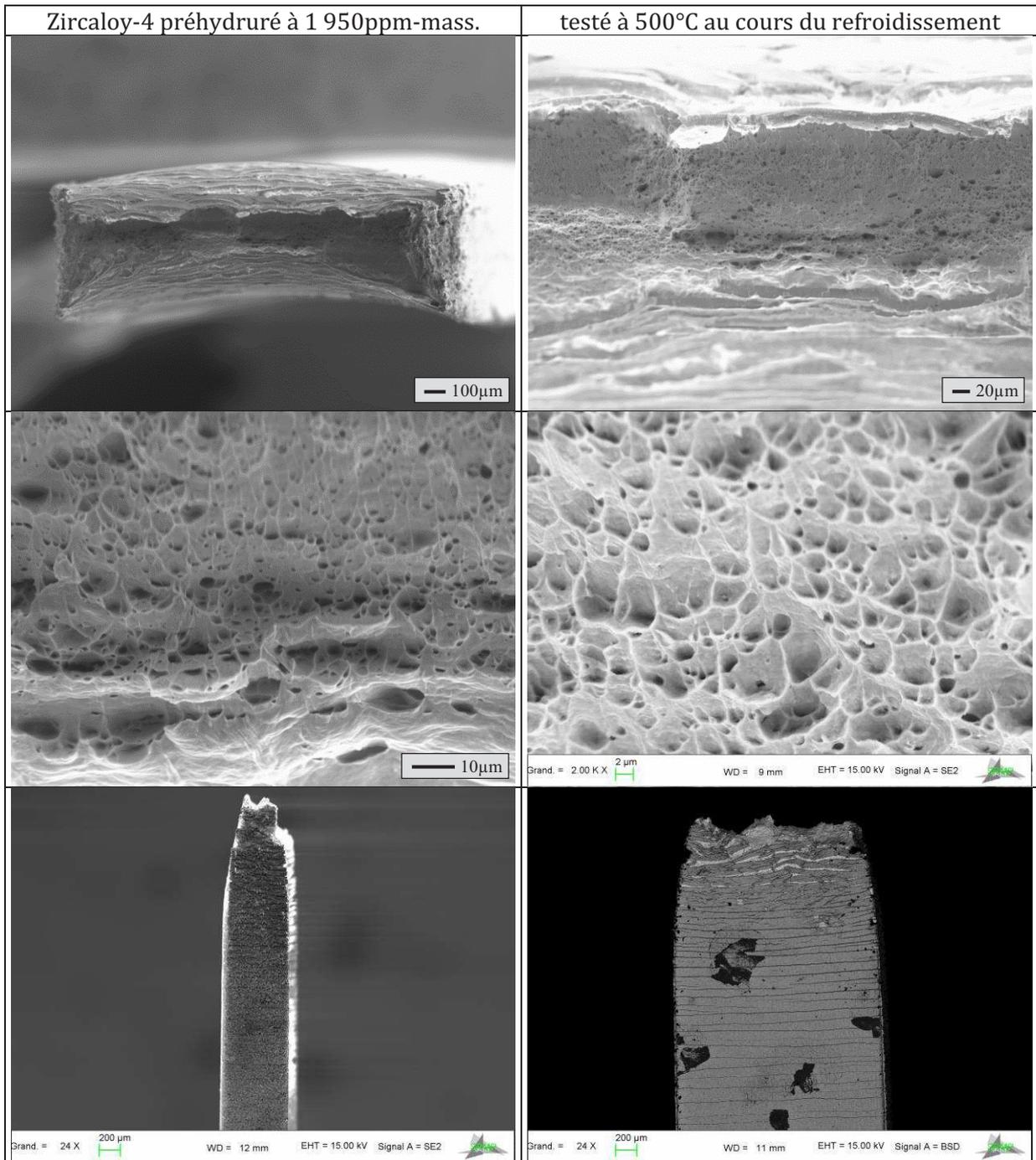


## **Annexe D : Complément des analyses fractographiques**

Cette annexe présente des images complémentaires à celles présentées dans le corps du mémoire des analyses fractographiques effectuées sur Zircaloy-4 après essais de traction axiale au cours du refroidissement depuis les HT.









## Résumé

En conditions hypothétiques d'accident par perte de réfrigérant primaire, la gaine en alliage de zirconium des crayons combustibles des réacteurs nucléaires à eau pressurisée peut être temporairement exposée à de la vapeur d'eau à haute température (jusqu'à 1 200°C) avant d'être refroidie puis trempée à l'eau. Dans certaines conditions, après éclatement, la gaine peut absorber une quantité très importante d'hydrogène (hydruration secondaire), pouvant atteindre 3 000ppm mass. localement, lors du maintien sous vapeur d'eau à haute température.

Cette étude porte sur l'effet, peu étudié jusqu'alors, de fortes concentrations en hydrogène sur les caractéristiques métallurgiques et mécaniques de deux alliages de zirconium, le Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup>, au cours et après refroidissement depuis le domaine des hautes températures, auxquelles le zirconium est en phase  $\beta$ . Un protocole a été mis au point afin de charger en hydrogène, de manière homogène jusqu'à ~3 000ppm-mass., des tronçons de tube de gainage de plusieurs centimètres de long. Les transformations de phases, la ségrégation des éléments chimiques et la précipitation des hydrures lors du refroidissement depuis le domaine d'existence de la phase  $\beta$  du zirconium ont été étudiées, pour les matériaux contenant jusqu'à ~3 000ppm-mass. d'hydrogène en moyenne, au moyen de différentes techniques : diffraction de neutrons *in-situ* en cours de refroidissement depuis 700°C, diffraction de rayons X,  $\mu$ -ERDA, et microscopie électronique notamment. Les résultats ont été confrontés à des prévisions thermodynamiques. Puis, pour étudier l'effet de fortes teneurs en hydrogène sur le comportement mécanique de la phase (ex-) $\beta$  du zirconium, des essais de traction axiale ont été effectués à différentes températures entre 20 et 700°C, au cours du refroidissement depuis le domaine de phase  $\beta$ , sur des échantillons contenant jusqu'à ~3 000ppm-mass. d'hydrogène en moyenne. Les résultats montrent que les propriétés métallurgiques et mécaniques de la phase (ex-) $\beta$  des alliages de zirconium dépendent fortement de la température et de la teneur en hydrogène.

## Mots-clés

Zircaloy-4, M5<sup>®</sup>, zirconium, APRP, hydrogène, évolutions métallurgiques, comportement mécanique

## Abstract

Under hypothetical loss-of-coolant accident conditions, fuel cladding tubes made of zirconium alloys can be exposed to steam at high temperature (up to 1 200°C) before being cooled and then quenched in water. In some conditions, after burst occurrence the cladding can rapidly absorb a significant amount of hydrogen (secondary hydriding), up to 3 000wt.ppm locally, during steam exposition at HT.

The study deals with the effect, poorly studied up to date, of high contents of hydrogen on the metallurgical and mechanical properties of two zirconium alloys, Zircaloy-4 and M5<sup>®</sup>, during and after cooling from high temperatures, at which zirconium is in its  $\beta$  phase. A specific facility was developed to homogeneously charge in hydrogen up to ~3 000wt.mass. cladding tube samples of several centimeters in length. Phase transformations, chemical element partitioning and hydrogen precipitation during cooling from the  $\beta$  temperature domain of zirconium were studied by using several techniques, for the materials containing up to ~3 000wt.ppm of hydrogen in average: *in-situ* neutron diffraction upon cooling from 700°C, X-ray diffraction,  $\mu$ -ERDA, EPMA and electron microscopy in particular. The results were compared to thermodynamic predictions. In order to study the effect of high hydrogen contents on the mechanical behavior of the (prior-) $\beta$  phase of zirconium, axial tensile tests were performed at various temperatures between 20 and 700°C upon cooling from the  $\beta$  temperature domain, on samples with mean hydrogen contents up to ~3 000ppm-mass.

The results show that metallurgical and mechanical properties of the (prior-) $\beta$  phase of zirconium alloys strongly depend on temperature and hydrogen content.

## Keywords

Zircaloy-4, M5<sup>®</sup>, zirconium, LOCA, hydrogen, metallurgical evolutions, mechanical behavior