



**HAL**  
open science

# Identification des conditions de rupture fragile des gainages combustibles en alliage de zirconium oxydés sous vapeur d'eau à haute température et trempés sous charge axiale

Ronan Thieurmel

## ► To cite this version:

Ronan Thieurmel. Identification des conditions de rupture fragile des gainages combustibles en alliage de zirconium oxydés sous vapeur d'eau à haute température et trempés sous charge axiale. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEM022 . tel-02191672

**HAL Id: tel-02191672**

**<https://pastel.hal.science/tel-02191672>**

Submitted on 23 Jul 2019

**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

Identification des conditions de rupture fragile des gainages combustibles en alliage de zirconium oxydés sous vapeur d'eau à haute température et trempés sous charge axiale.

**École doctorale n°432**

SCIENCES ET MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR

**Spécialité** SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

**Soutenue par Ronan THIEURMEL**  
**le 14 septembre 2018**

Dirigée par **Jacques BESSON**  
et **Anne-Françoise GOURGUES-LORENZON**



## COMPOSITION DU JURY :

M. GUILLOT Ivan  
UPEC, Président

M. ANDRIEU Éric  
ENSIACET, Rapporteur

M. DESQUINES Jean  
IRSN, Rapporteur

M. BRACHET Jean-Christophe  
CEA, Membre du jury

M. POUILLIER Édouard  
EDF, Membre du jury

M. BESSON Jacques  
MINES ParisTech, Membre du jury

Mme GOURGUES-LORENZON Anne-Françoise  
MINES ParisTech, Membre du jury



*À mes parents,  
aux Cacou's.*



*"Les experts : spécialiste de l'invérifiable."*

Sylvain TESSON

Aphorismes sous la lune et autres pensées sauvages (2008)



# Remerciements

Ultime épreuve de la thèse, la rédaction des remerciements est l'occasion de rendre grâce aux différents contributeurs de cette aventure de quelque 3 années.

En premier lieu, je souhaite remercier les membres du jury pour leur évaluation avertie, approfondie et critique de ce travail de thèse. Discuter de mes travaux avec des scientifiques émérites pour lesquels j'ai beaucoup d'estime a été un réel plaisir. Je tiens ainsi à remercier très sincèrement mes rapporteurs, Jean Desquines et Éric Andrieu, pour la qualité de leur relecture. Au-delà de la pertinence et de la sagesse de leurs analyses scientifiques et techniques, je tiens à souligner leur exigeante bienveillance et leur accessibilité, qualités humaines éprouvées à diverses occasions au cours de la thèse.

Je remercie également Ivan Guillot de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie Jean-Christophe Brachet, examinateur du CEA, pour son analyse consciencieuse, passionnée et généreuse de mon travail de thèse. Les différents échanges au cours de réunions, conférences, séminaires ont toujours été constructifs, instructifs et plaisants.

J'aimerais ensuite exprimer ma reconnaissance la plus sincère à mes deux directeurs de thèse, Anne-Françoise Gourgues et Jacques Besson. L'étendue de leurs connaissances, leur acuité d'esprit, leur art de la formule, leur enthousiasme, leur humilité et leur disponibilité n'ont cessé de m'impressionner. Leur curiosité scientifique et leur questionnement permanent m'ont poussé à développer les connaissances scientifiques, les méthodologies et la rigueur scientifique nécessaires à la réalisation de ce travail et m'ont challengé dans la défense de mes raisonnements. Je remercie particulièrement Anne-Françoise pour sa confiance, ses encouragements, son soutien et son suivi attentionné de la thèse.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mes encadrants de thèse industriels d'EDF R&D, Édouard Pouillier, Aurore Parrot et, moins officiellement, Antoine Ambard. Je remercie sincèrement Édouard de m'avoir fait confiance pour cette étude, d'avoir participé activement à mon intégration au sein du département MMC ainsi qu'au sein des différentes collaborations EDF-CEA-AREVA-IRSN-CdM, et plus généralement pour son concours au bon déroulement de la thèse. Sa mise en contexte de l'étude à travers le prisme de sa position d'ingénieur-chercheur, ses connaissances techniques et ses remises en question ont été précieuses.

Merci à Aurore pour le partage de ses compétences techniques et de ses connaissances exhaustives de la littérature des essais APRP, la rigueur de sa relecture du manuscrit, son rôle d'équilibriste entre l'ingénierie et la R&D d'EDF et sa disponibilité.

Antoine, à travers son expertise du zirconium et sa connaissance fine du maillage actuel de la recherche sur l'APRP, a été d'une aide précieuse et source de conseils avisés. Qu'il en soit ici remercié.

Je tiens également à remercier Frédérique Rossillon d'EDF SEPTEN pour sa minutieuse et pertinente relecture du manuscrit, orientée « ingénierie ». Les quelques paires d'heures généreusement passées à débriefer ses remarques et corrections, très constructives, m'ont été indéniablement bénéfiques.

Cette étude est le fruit de multiples contributions. Je souhaiterais vivement remercier le Centre des Matériaux des MINES ParisTech, le centre EDF-R&D Les Renardières et plus particulièrement le groupe T25 pour leur accueil et la mise en œuvre de moyens matériels et humains nécessaires à ce travail de thèse.

Au Centre des Matériaux, j'adresse mes remerciements à Lynh-Thy Tran-Hoang pour les (complexes) analyses chimiques à la microsonde, Anne Laurent et Kevin Barriere pour leur aide sur la préparation métallographique délicate des échantillons de zirconium, ainsi que Jérôme Crépin pour ses conseils sur la métallurgie du zirconium.

À EDF-R&D Les Renardières, je remercie chaleureusement le laboratoire combustible, et plus particulièrement Emmanuelle Schoener, technicienne d'élite responsable du dispositif d'essai semi-intégral APRP, pour son travail remarquable et son indéfectible optimisme.

Mes remerciements vont également à Martine Blat pour les discussions sur les vicissitudes de l'hydrogène dans le zirconium, Jacques Illien pour ses sentences proverbiales et son soutien d'exilé breton, Nathanael Mozzani pour son expertise ès MS-Office et ses conseils avisés sur la présentation des résultats, Anthony Kececioglu pour sa sympathie, ainsi que Jean-François Rit pour ses conseils en programmation.

L'originalité des faciès de rupture et des microstructures n'a pas manqué d'attiser la curiosité des experts métallurgistes du site. Je tiens ainsi à remercier Laurent Legras, Gilles Rolland, Christian Cossange, Frédéric Delabrouille, Dominique Loizard, Michel Mahé et Gilles Espinasse pour leur générosité intellectuelle, leurs expertises et leurs conseils avisés sur les observations optiques, MEB et MET.

La course à pied a été pour moi un facteur d'intégration important au sein du département MMC, sources de riches échanges scientifiques et humains dans un environnement moins formel, la forêt bellifontaine, qui indéniablement promeut la réflexion. Je tiens ainsi à remercier les « Renardeaux » Édouard, Antoine, Gilles, Luc Pouillier, Antoine Andrieu, Félix Latourte, Philippe Le Bec, et les ultra-terrestres Fred, Thomas Brossier, Christophe Domain.

Je tiens également à remercier les différents interlocuteurs externes du CEA, d'AREVA, de l'ingénierie d'EDF et de l'IRSN, rencontrés au cours de conférences, réunions et collaborations. Je remercie en particulier Matthieu Le Saux pour sa bienveillance, Didier Hamon pour les mesures de teneurs en hydrogène en neutronographie au CEA-Saclay et Gaëlle Villeveille pour les analyses à la microsonde Castaing à l'IRSN-Cadarache.

Merci à Abel Rapetti et Julien Bourniquel pour leur amitié, leur aide précieuse en MEB et en débogage en Python, ainsi que pour les discussions scientifico-politico-sportivo-écolobio passionnées ; à Quentin Tonizzo, Hayat Abdesselam et Nathan Selles pour les bons moments passés au Centre des Matériaux et leur soutien en fin de thèse ; à Ahmed Chaieb et Julien Moryousef, fidèles co-bureaux et également disciples du zirconium ; à Chaveli pour ses imitations inimitables et son rire communicatif ; aux nombreux doctorants et personnes côtoyés au CdM, à EDF ou ailleurs, qui ont rendu ces trois années agréables.

Mes remerciements vont enfin à tous mes proches pour leur soutien et leur indispensable compagnie. Merci à mes parents et ma sœur pour leur support inconditionnel, à mes amis pour leur bienveillante folie.

# Table des matières

<i>Table des matières</i> .....	1
<i>Introduction générale</i> .....	5
<b>I. Contexte, problématique et démarche de l'étude</b> .....	9
<b>I.A. Contexte industriel de l'étude, présentation du matériau et des sollicitations</b> .....	9
I.A.1. Le réacteur à eau pressurisée .....	9
I.A.2. Le matériau de gainage : les alliages de zirconium .....	11
I.A.3. Le gainage combustible en conditions nominales : oxydation et hydruration en service .....	12
I.A.4. Le scénario de l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP).....	15
I.A.5. Le référentiel APRP .....	20
<b>I.B. Problématique de l'étude du scénario d'APRP : Approches complémentaires pour améliorer la compréhension des mécanismes de rupture fragile des gainages combustibles</b> .....	22
<b>I.C. Objectif et démarche de la thèse</b> .....	23
I.C.1. Enjeux et objectifs .....	23
I.C.2. Démarche.....	23
I.C.3. Choix du matériau de l'étude : l'alliage Zy-4.....	24
<b>II. Revue bibliographique des propriétés métallurgiques et mécaniques du Zy-4 en transitoire d'APRP</b> .....	25
<b>II.A. Généralités et microstructure du Zircaloy-4 vierge</b> .....	25
II.A.1. État métallurgique et texture des gaines .....	25
II.A.2. Modes de déformation plastique.....	26
<b>II.B. Les éléments d'addition du Zy-4</b> .....	28
II.B.1. L'étain .....	29
II.B.2. Le fer et le chrome.....	30
II.B.3. L'oxygène.....	32
<b>II.C. Transformations métallurgiques d'un gainage combustible de Zy-4 au cours d'un transitoire d'APRP</b> .....	34
II.C.1. Oxydation à haute température de l'alliage Zy-4 en vapeur d'eau .....	34
II.C.2. Hydruration à haute température .....	41
II.C.3. Transformations de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ dans l'alliage Zy-4 - Effets de l'hydrogène, de l'oxygène et du scénario de refroidissement .....	45
II.C.4. Synthèse de l'évolution microstructurale d'une gaine de Zy-4 en transitoire d'APRP .....	55
<b>II.D. État de l'art sur la caractérisation thermomécanique du comportement du gainage combustible lors du refroidissement post-oxydation</b> .....	58
II.D.1. Propriétés de la zircone .....	58
II.D.2. Propriétés de la couche de phase $\alpha(O)$ .....	58
II.D.3. Comportement thermomécanique de la phase ex- $\beta$ .....	59
II.D.4. Comportement thermomécanique du matériau stratifié $ZrO_2/\alpha(O)/ex-\beta$ .....	64
<b>II.E. Bilan de l'état de l'art sur les évolutions de la microstructure et des caractéristiques mécaniques du Zy-4 en conditions d'APRP</b> .....	66
II.E.1. Mécanismes de fragilisation .....	66
II.E.2. Positionnement de la thèse dans l'état de l'art.....	67
<b>III. Comportement des gaines combustibles en Zy-4 en essais APRP</b> .....	69
<b>III.A. Revue bibliographique des essais APRP</b> .....	69
III.A.1. Ballonnement-éclatement .....	69

III.A.2. Tenue à la trempe APRP des gainages combustibles .....	73
III.A.3. Conclusions .....	81
<b>III.B. Présentation du dispositif semi-intégral d'EDF R&amp;D .....</b>	<b>82</b>
III.B.1. Démarche et objectifs des essais semi-intégraux APRP d'EDF R&D .....	82
III.B.2. Description du dispositif .....	82
III.B.3. Transitoire typique d'un essai semi-intégral APRP d'EDF R&D .....	83
III.B.4. Éprouvettes .....	84
III.B.5. Paramètres d'entrée des essais semi-intégraux APRP .....	85
III.B.6. Application de la charge axiale .....	86
III.B.7. Données enregistrées et relevées au cours de l'essai .....	87
<b>III.C. Qualification thermique du four du dispositif semi-intégral APRP .....</b>	<b>90</b>
III.C.1. Métallographie : Mesure des épaisseurs des phases $\alpha(O)$ et $ZrO_2$ et de la gaine .....	90
III.C.2. Gradient thermique azimutal .....	91
III.C.3. Gradient thermique axial .....	92
<b>III.D. Étude de l'influence des paramètres d'entrée des essais sur le comportement de la gaine lors du ballonnement-éclatement.....</b>	<b>95</b>
III.D.1. Localisation azimutale de l'éclatement .....	95
III.D.2. Température et localisation axiale de l'éclatement.....	96
III.D.3. Morphologie du ballonnement.....	98
III.D.4. Morphologie de l'éclatement.....	100
<b>III.E. Étude de l'influence des paramètres d'entrée des essais sur le comportement de la gaine lors du renoyage .....</b>	<b>102</b>
III.E.1. Durée d'oxydation « à rupture ».....	102
III.E.2. Localisation de la rupture fragile par rapport à l'éclatement .....	103
III.E.3. Localisation de la rupture fragile par rapport à la chronologie du renoyage .....	108
III.E.4. Scénario du comportement à rupture d'une gaine combustible lors d'une trempe APRP .....	114
<b>III.F. Conclusions .....</b>	<b>116</b>
<b>IV. Caractérisations microstructurales post-essais semi-intégraux APRP .....</b>	<b>119</b>
<b>IV.A. Démarche .....</b>	<b>119</b>
IV.A.1. Zones d'intérêt d'analyse des mécanismes de fragilisation .....	119
IV.A.2. Marqueurs locaux influençant la rupture et méthodes d'analyse post-mortem associées.....	120
<b>IV.B. Distribution de l'hydrogène post-essai semi-intégral APRP .....</b>	<b>121</b>
IV.B.1. Méthodes de caractérisation de la teneur en hydrogène .....	121
IV.B.2. Distribution axiale de l'hydrogène .....	121
IV.B.3. Distribution azimutale de l'hydrogène .....	126
IV.B.4. Synthèse de la distribution de l'hydrogène post-essai semi-intégral APRP .....	129
<b>IV.C. Comportement à rupture en zone ballonnée .....</b>	<b>131</b>
IV.C.1. Microstructure du cœur ex- $\beta$ dans la zone ballonnée .....	131
IV.C.2. Mesure des épaisseurs de phases .....	136
IV.C.3. Mécanisme de rupture en zone ballonnée.....	137
IV.C.4. Distribution locale des éléments chimiques .....	147
IV.C.5. Fraction de phases au sein du cœur ex- $\beta$ .....	149
IV.C.6. Comportement à rupture en zone ballonnée en fonction de la microstructure locale .....	151
IV.C.7. Conclusion sur le comportement à rupture en zone ballonnée .....	154
<b>IV.D. Comportement à rupture hors zone ballonnée .....</b>	<b>156</b>
IV.D.1. Microstructure de la phase ex- $\beta$ hors zone ballonnée.....	156
IV.D.2. Mesure des épaisseurs de phases .....	158
IV.D.3. Mécanismes de rupture hors zone ballonnée .....	169
IV.D.4. Distribution locale des éléments chimiques .....	170
IV.D.5. Comportement à rupture hors zone ballonnée en fonction de la microstructure locale .....	172
<b>IV.E. Conclusions .....</b>	<b>174</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>175</b>

---

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>175</b>
<b>Perspectives.....</b>	<b>179</b>
<b>A. <i>Tableau récapitulatif des essais semi-intégraux APRP et principaux résultats de leur analyse phénoménologique.....</i></b>	<b>181</b>
<b>B. <i>Caractérisation de la distribution de l'hydrogène par radiographie de neutrons... 185</i></b>	<b>185</b>
<b>B.1. Principe de la technique de radiographie de neutrons .....</b>	<b>185</b>
<b>B.2. Caractérisation de la teneur en hydrogène sur gainages combustibles testés dans le dispositif semi-intégral APRP par neutronographie au CEA-Saclay.....</b>	<b>187</b>
B.2.1. Gainés expertisées .....	187
B.2.2. Dispositif et étalonnage .....	188
B.2.3. Protocole d'estimation de la teneur en hydrogène par neutronographie .....	189
<b><i>Bibliographie .....</i></b>	<b>193</b>



# Introduction générale

Dans les Réacteurs nucléaires à Eau Pressurisée (REP), le combustible nucléaire est placé sous forme de pastilles à l'intérieur de gaines métalliques appelées gainages combustibles. Ces derniers constituent ainsi la première barrière de confinement entre le combustible nucléaire et l'environnement extérieur. Les alliages de zirconium sont utilisés comme matériaux de gainage et ont été identifiés dans les années 50 comme le meilleur compromis entre une section efficace d'absorption des neutrons dans les domaines thermique et rapide très faible de 0,182 barn et des propriétés thermomécaniques et de résistance à la corrosion favorables aux conditions environnementales REP.

Dans le cadre de la sûreté des centrales électronucléaires, plusieurs scénarios accidentels hypothétiques sont pris en compte dans le dimensionnement et la conception des REP. Les gaines comme le reste des composants des centrales doivent respecter des critères de sûreté propres à chaque pays.

Ainsi, le scénario d'APRP (Accident par Perte de Réfrigérant Primaire) est un accident hypothétique provoqué par une brèche dans le circuit de refroidissement primaire des REP. Il entraîne une brusque élévation de température et de pression relative au sein des gainages combustibles. Les gaines en alliage de zirconium subissent alors de fortes contraintes thermomécaniques et d'environnement (oxydation et hydruration).

En début de transitoire d'APRP, la transformation de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$  du zirconium intervient puis la gaine ballonne et éclate. La gaine s'oxyde ensuite à haute température, entraînant la formation d'une couche de dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  appelé zircone en surface et d'une couche intermédiaire de phase dite  $\alpha(O)$ , toutes deux fragiles, ainsi que l'enrichissement progressif en oxygène du cœur métallique  $\beta$ , seule phase à conserver une ductilité résiduelle lors du renoyage final. Lors de cette trempe, un éventuel blocage des gaines au sein des grilles de maintien pourrait générer une sollicitation mécanique axiale pouvant entraîner une rupture fragile orthoradiale des gaines, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à la génératrice de la gaine. Dans les années 1970, deux mécanismes de fragilisation ont été identifiés [1] [2] [3] [4] ; la rupture orthoradiale lors du renoyage intervient soit i) dans la zone ballonnée où la déformation et l'oxydation de la gaine sont maximales et la prise d'hydrogène nulle, soit ii) à quelques centimètres de part et d'autre de l'éclatement où la prise d'hydrogène est conséquente et l'oxydation est moindre. La compétition entre ces deux mécanismes de rupture est restée peu explorée dans la littérature et son étude est nécessaire pour la compréhension du comportement des gainages combustibles en conditions de trempe APRP.

Dans le but d'étudier ces mécanismes de rupture fragile des gainages combustibles en conditions de trempe APRP, plusieurs approches peuvent être employées. Une première consiste à réaliser des essais dits « analytiques » dans des environnements proches des conditions hypothétiques d'APRP, en utilisant des matériaux modèles pré-oxydés et/ou pré-hydrurés. Ces essais permettent ensuite de caractériser le comportement mécanique du matériau selon son état d'oxydation/d'hydruration.

Une autre approche, celle qui sera mise en œuvre dans cette thèse, consiste à reproduire le plus fidèlement possible l'ensemble d'un transitoire d'APRP sur des tronçons de gaines à l'aide d'un dispositif d'essai semi-intégral APRP.

La démarche de la thèse consiste dans un premier temps à établir une base d'essais reproduisant les trois comportements à la trempe sous traction axiale (non-rupture, rupture fragile dans deux types de zones de l'échantillon) puis à étudier l'influence des paramètres du transitoire d'APRP sur les deux mécanismes de fragilisation, l'oxydation et l'hydruration. À partir de la cartographie des modes de rupture en fonction des variables d'essai, il s'agit d'identifier les paramètres clés et les mécanismes physiques gouvernant la rupture fragile en conditions de trempe APRP.



Afin de rapporter au mieux les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse, ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

**Chapitre I.** Ce premier chapitre s'attache à préciser le contexte industriel et scientifique duquel se dégagent la problématique, les objectifs et la démarche scientifique de cette étude. Le matériau de l'étude et ses propriétés physiques sont présentés puis l'état du gainage combustible en conditions normales de fonctionnement est décrit, afin de justifier certains choix de paramètres d'essais. Le scénario d'APRP et les sollicitations thermomécaniques qu'il induit sur la gaine sont présentés de manière détaillée.

**Chapitre II.** Le deuxième chapitre est une synthèse bibliographique présentant de manière approfondie le comportement métallurgique et thermomécanique de l'alliage Zy-4 en conditions d'APRP « grosse brèche ». Les phénomènes d'oxydation et d'hydruration à haute température et leur influence sur la microstructure et les transformations de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$  y sont détaillés. Le comportement thermomécanique du matériau tri-couche zircon/ $\alpha$ (O)/ex- $\beta$  lors de la trempe, en fonction notamment des teneurs en oxygène et en hydrogène, est exploré.

**Chapitre III.** Cet état de l'art réalisé, le troisième chapitre s'attache à présenter les résultats de l'analyse phénoménologique des essais semi-intégraux APRP. En préambule, une synthèse bibliographique des résultats obtenus à partir de dispositifs comparables et des stratégies des différents laboratoires est réalisée. Nous tenterons ensuite de corréler les variables macroscopiques des essais au comportement des éprouvettes lors de l'éclatement et de la trempe et mettrons en évidence qu'une analyse plus fine, à l'échelle microscopique, est nécessaire.

**Chapitre IV.** Le quatrième chapitre explicite les résultats des caractérisations microstructurales menées post-essais semi-intégraux APRP. Une étude paramétrique des évolutions locales des épaisseurs de phases, de la microstructure et de la composition chimique de la phase ex- $\beta$  en fonction des variables macroscopiques des essais est réalisée.

Ces résultats d'expertise nous apporteront des éléments de compréhension sur l'influence des variables macroscopiques des essais sur le comportement à rupture des gainages combustibles.



# Chapitre I

## Contexte, problématique et démarche de l'étude

Ce chapitre présente le contexte de cette étude puis les objectifs et la démarche suivie. Il débute par un rappel sur le fonctionnement des REP, les alliages de zirconium en tant que matériau de gainage combustible et leur comportement en conditions normales de fonctionnement. L'accident APRP est décrit de manière détaillée avec les principaux phénomènes mis en jeu. Les critères de sûreté en vigueur en France et à l'étranger ainsi que leur évolution depuis les années 1970 sont succinctement abordés. Une brève synthèse des approches de compréhension des mécanismes de rupture fragile des gainages combustibles en conditions d'APRP permet de mettre en évidence les enjeux et objectifs de cette étude. Enfin, la démarche de la thèse est explicitée.

### I.A. Contexte industriel de l'étude, présentation du matériau et des sollicitations

#### I.A.1. Le réacteur à eau pressurisée

La technologie des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) constitue actuellement l'essentiel du parc électronucléaire civil international. Développés dans les années 1970 par la compagnie américaine Westinghouse, les REP de deuxième génération utilisent l'eau en tant que fluide caloporteur et qu'agent modérateur [5] [6] [7].

#### *Principe de fonctionnement d'un REP*

Un réacteur à eau pressurisée est composé de deux circuits d'eau principaux, l'un dit primaire, l'autre dit secondaire. Le combustible nucléaire est positionné dans la cuve ; ainsi la chaleur produite par la réaction de fission du combustible est transférée à l'eau du circuit primaire à travers le gainage combustible. En plus de son rôle caloporteur, l'eau du circuit primaire, enrichie d'additifs, est également utilisée pour piloter la puissance neutronique. Elle circule en circuit fermé et est pressurisée à 155 bars à une température variant de 280 °C en entrée à 320 °C en sortie de la cuve. Elle transmet ensuite à son tour sa chaleur via les générateurs de vapeur à l'eau du circuit secondaire, également en circuit fermé, et la fait bouillir. La vapeur ainsi formée entraîne les turbines qui produisent de l'énergie électrique. Le refroidissement du circuit secondaire est assuré par un circuit ouvert sur une source froide (fleuve, aéroréfrigérant). Les grandes lignes du fonctionnement d'un REP sont schématisées sur la Figure I-1.

Le combustible nucléaire français, composé de dioxyde d'uranium enrichi ( $\text{UO}_2$ ) ou de MOX <sup>(1)</sup>, est inséré sous forme de pastilles empilées à l'intérieur du gainage combustible qui est constitué par une gaine métallique de quatre mètres de long. L'ensemble pastille-gaine, rendu étanche par scellement, est appelé crayon combustible (Figure I-2 (b)). Ces crayons sont associés dans un squelette composé de grilles de maintien et de tubes guides constituant l'assemblage combustible (Figure I-2 (a)). Cette structure permet la tenue mécanique de l'ensemble et l'insertion de barres de contrôle de réactivité, qui permettent de réguler la puissance délivrée par le réacteur. Chaque assemblage est composé généralement de 264 crayons et, suivant la puissance du réacteur, le cœur peut contenir jusqu'à 250 assemblages.

---

<sup>1</sup> Combustible composé de dioxyde de plutonium ( $\text{PuO}_2$ ) et d' $\text{UO}_2$  appauvri.

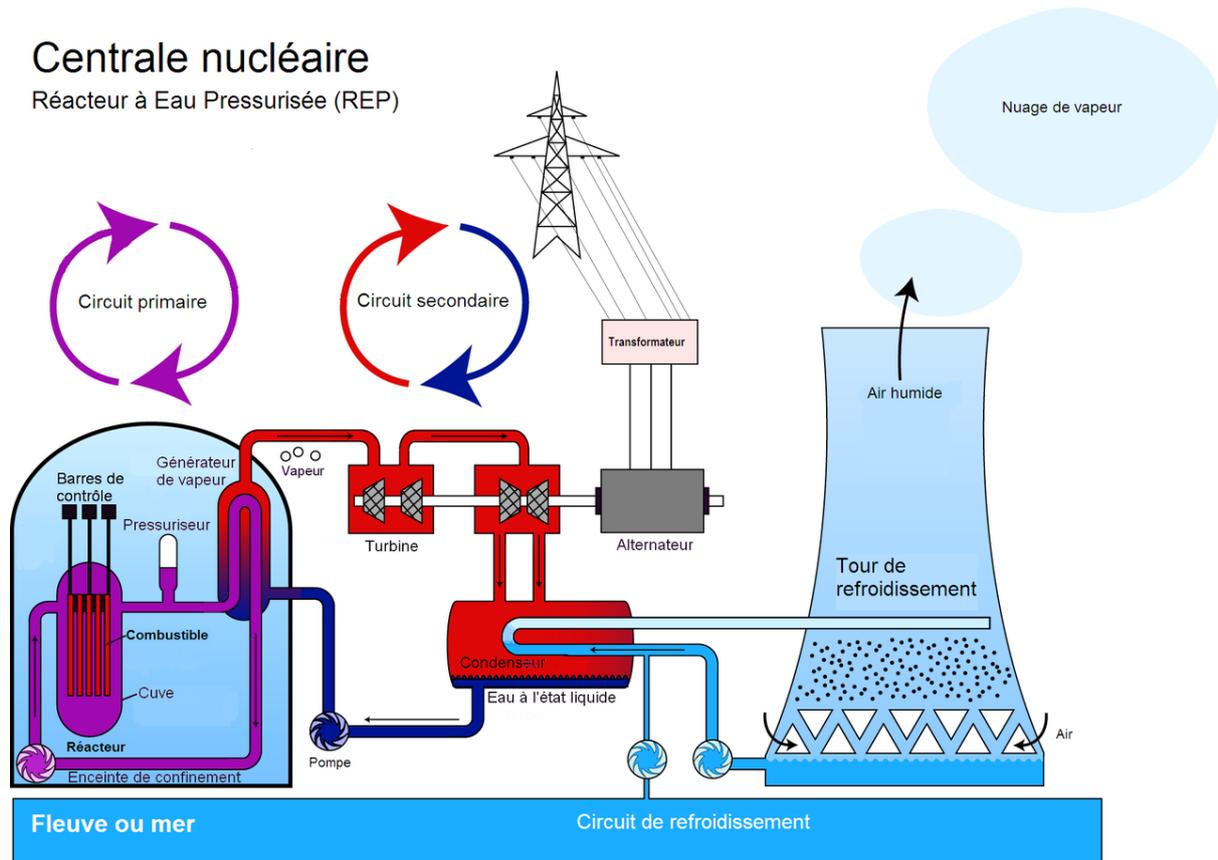


Figure I-1 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée [8].

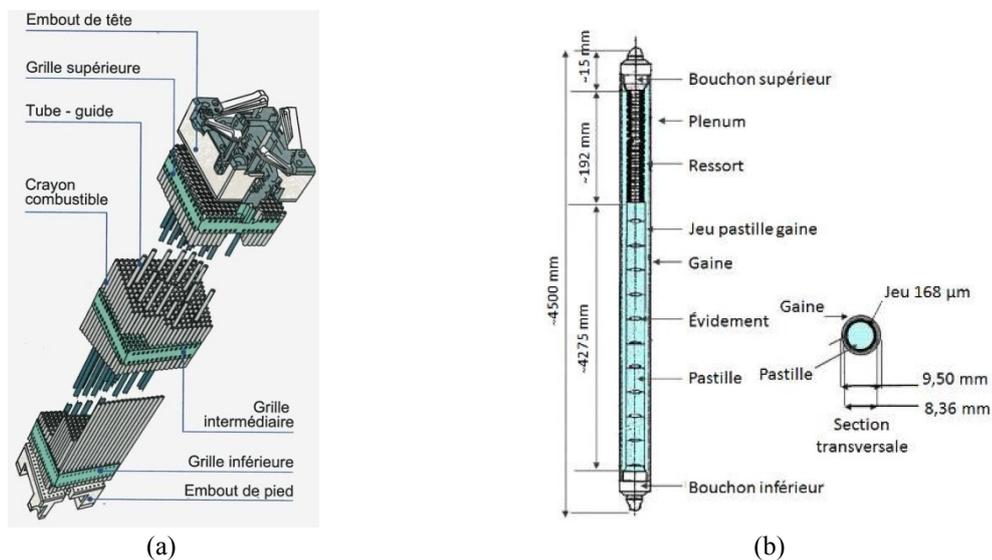


Figure I-2 : Schéma (a) d'un assemblage [9] et (b) d'un crayon combustible pour REP [6].

Les produits de la réaction nucléaire, appelés produits de fission, peuvent être relâchés par la pastille. Dans ce cas, ils sont contenus à l'intérieur de la gaine au sein du volume libre du crayon ou « gap » (espace entre les pastilles de combustible et la paroi interne de la gaine). Du point de vue de la sûreté nucléaire, le gainage constitue ainsi la première barrière de confinement des produits radioactifs contenus dans le cœur du réacteur en empêchant leur propagation dans le circuit primaire, rôle qui le contraint à respecter trois fonctions essentielles :

- Assurer le transfert de chaleur du combustible vers le fluide caloporteur ;
- Empêcher la dissémination des produits de fission et du combustible ;

- Contribuer au maintien structural de l'assemblage combustible.

## I.A.2. Le matériau de gainage : les alliages de zirconium

Les matériaux utilisés aujourd'hui pour le gainage combustible REP sont les alliages de zirconium. En effet, ils présentent actuellement le meilleur compromis de propriétés de transparence aux neutrons, de résistance à la corrosion par le milieu primaire et de tenue mécanique, comme nous allons le voir dans cette partie [7] [10] [11] [12] [13] [14] [15].

### I.A.2.1. Le zirconium

Le zirconium (Zr), élément de numéro atomique 40, est un métal de transition et appartient au groupe 4 de la classification périodique des éléments, tout comme le titane et le hafnium. Ces trois éléments possèdent le même nombre d'électrons sur leur couche électronique externe, leur octroyant des propriétés chimiques similaires. Ils présentent une structure hexagonale à température ambiante et une réactivité chimique élevée vis-à-vis de l'oxygène conférant une grande stabilité à l'oxyde formé, conduisant ainsi à une très bonne résistance à la corrosion.

Le zirconium pur présente à 862 °C une transformation de phase allotropique. La phase stable à basse température est la phase  $\alpha_{Zr}$ , de structure hexagonale de paramètres de maille  $a=0,323$  nm et  $c=0,515$  nm à 20 °C. Tout comme le titane et le hafnium, le zirconium fait partie de la sous-famille des hexagonaux présentant un rapport  $\frac{c}{a} = 1,59$  inférieur à  $\sqrt{\frac{8}{3}}$  (cas idéal de la structure hexagonale compacte). Ainsi, la structure  $\alpha_{Zr}$  est distordue par rapport à la structure hexagonale compacte idéale. De cette structure hexagonale découle une anisotropie de certaines propriétés du matériau. Notamment, dans cette configuration, les plans préférentiels de glissement plastique à basse température sont les plans prismatiques.

La phase  $\beta_{Zr}$ , stable à haute température, est cubique centrée et isotrope. La température de fusion du zirconium pur est de 1852 °C.

Les principales propriétés des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du zirconium pur sont synthétisées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Principales propriétés physiques du zirconium pur [7] [15] [14] [13] [16] [17] [18] [19].

Propriétés physiques	Phase $\alpha_{Zr}$ à 20 °C	Phase $\beta_{Zr}$ à 900 °C
Paramètre de maille (nm)	a = 0,323 c = 0,515	0,362
Masse volumique à 20 °C (g.cm <sup>-3</sup> )	6,5	6,48
Température de fusion (°C)	-	1852
Chaleur spécifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	276	325
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	21,1	29,0
Résistivité électrique ( $\mu\Omega$ .m)	0,44	1,11
Coefficient de dilatation thermique (K <sup>-1</sup> )	axe a : $5 \times 10^{-6}$ axe c : $9,5 \times 10^{-6}$	$5,5 \times 10^{-6}$
Module de Young (GPa)	axe a : 99 axe c : 125	45
Section efficace de capture d'un neutron thermique (barn)	0,18	-

### I.A.2.2. Son application nucléaire

Les alliages de zirconium possèdent des propriétés qui en font pour le moment la famille de matériaux optimale pour le gainage combustible des réacteurs à eau sous pression :

- Une faible section efficace de capture des neutrons thermiques et rapides qui permet d'optimiser le rendement des fissions nucléaires ;

- Une bonne résistance à la corrosion en conditions de service (interactions avec l'eau du circuit primaire sous pression à 350 °C) ;
- Des propriétés thermomécaniques intéressantes en conditions normales de fonctionnement ;
- Une sensibilité raisonnable des propriétés thermomécaniques et physiques à l'irradiation.

Le Zircaloy-4 est un alliage de zirconium dont les principaux éléments d'addition sont l'étain, le fer, le chrome et l'oxygène. Beaucoup utilisé jusque dans les années 2000, le Zy-4 est aujourd'hui quasiment remplacé dans les centrales électronucléaires par des alliages de zirconium contenant du niobium tels que le M5® développé par Areva ou le Zirlo™ et l'Optimized Zirlo™ élaborés par Westinghouse. Ces derniers, résultant de nouvelles optimisations de la composition chimique et de la gamme de fabrication (état recristallisé pour le M5®, détendu pour le Zirlo™ et partiellement recristallisé pour l'Optimized Zirlo™), présentent, en service, un gain en termes de croissance et de fluage sous irradiation, une tenue à la corrosion améliorée et une sensibilité à l'hydruration moindre, sans sacrifier les qualités mécaniques de la gaine.

### **I.A.3. Le gainage combustible en conditions nominales : oxydation et hydruration en service**

En fonctionnement normal, le tube de gainage est soumis à des conditions sévères. Il subit des chargements mécaniques et thermiques dans un environnement irradiant, oxydant et hydrurant.

En face interne, la gaine est en interaction avec le combustible et les produits de fission, en face externe avec l'eau pressurisée du circuit de refroidissement primaire [7] [11].

#### ***I.A.3.1. Chargement thermique***

La température de la gaine est proche de celle de l'eau du circuit primaire ([280 ; 320 °C]). Cependant, elle peut localement être plus élevée, de l'ordre de 360 °C au maximum.

#### ***I.A.3.2. Corrosion***

En fonctionnement normal, la gaine s'oxyde par interaction avec le réfrigérant. Une couche de zircone  $ZrO_2$  se forme alors en surface externe de la gaine, dont l'épaisseur dépend de son historique en réacteur, notamment via le taux de combustion (burn-up en anglais). Elle peut atteindre 100  $\mu m$  pour le Zy-4 en fin de vie (Figure I-3). Le gradient axial d'épaisseur de la couche d'oxyde est étroitement lié au gradient de la température d'interface gaine/fluide primaire. Le flux de chaleur et l'irradiation sont les paramètres susceptibles de modifier la cinétique d'oxydation. Au vu des spécifications des agents modérateurs tels que le bore et des éléments de contrôle du pH tels que le lithium, le conditionnement chimique du fluide primaire n'affecte pas la cinétique d'oxydation.

Cette couche d'oxyde diminue la conductivité thermique de la gaine, affectant ainsi le transfert de la chaleur vers le fluide.

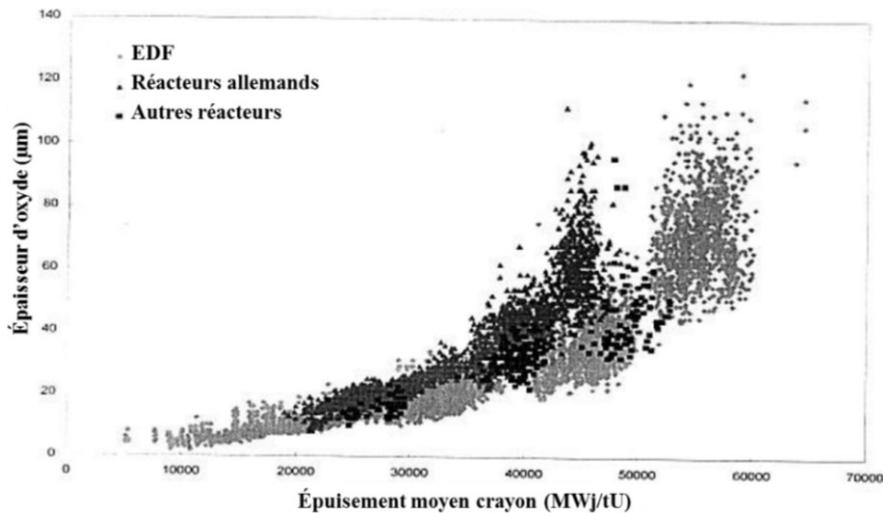


Figure I-3 : Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface externe de gaine en alliage de zirconium Zircaloy-4 optimisé en fonction du taux de combustion [20].

### I.A.3.3. Hydruration

La réaction d'oxydation libère de l'hydrogène par dissociation des molécules d'eau ; une partie de cet hydrogène (de 5 à 20 % selon les alliages) est absorbée par la gaine. Si la teneur dépasse la limite de solubilité de l'hydrogène dans l'alliage, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrures qui fragilisent la gaine [21].

Ces hydrures ont une distribution hétérogène caractéristique, avec un « rim » d'hydrures dense en peau externe sur une profondeur de 20 à 50 μm selon l'état d'oxydation suivi d'un gradient d'hydrures répartis dans la matrice de l'alliage de zirconium jusqu'à la peau interne de la gaine, après retour de la gaine à 20 °C (Figure I-4).

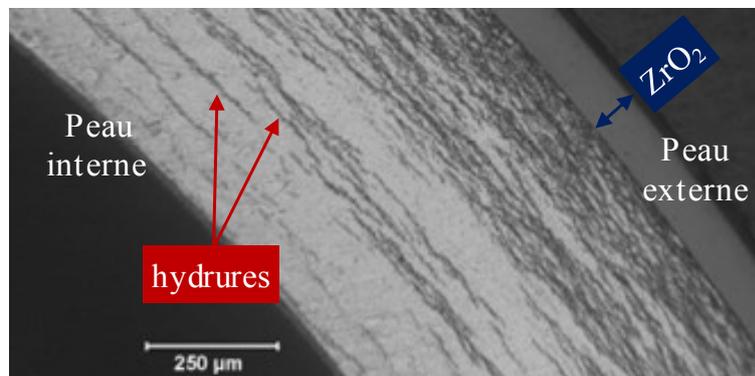


Figure I-4 : Distribution et morphologie des hydrures d'une gaine en alliage de zirconium Zircaloy-4 irradiée à haut taux de combustion (67 GWd/MTU), prélevée en fin de vie. La teneur moyenne en hydrogène a été mesurée à 740 wppm <sup>(2)</sup>. Micrographie optique [22].

La teneur en hydrogène représentative des conditions de la « fin de vie » d'un gainage combustible en Zircaloy-4 en réacteur (soit pour un taux de combustion proche de 52 GWj/tU) est de près de 600 wppm [23], soit ~6 at.% (Figure I-5).

Ces phénomènes d'oxydation et d'hydruration peuvent être limitants pour la durée de vie du crayon combustible en réacteur.

<sup>2</sup> Dans l'ensemble du document, la concentration massique en hydrogène est exprimée en wppm (weight ppm).

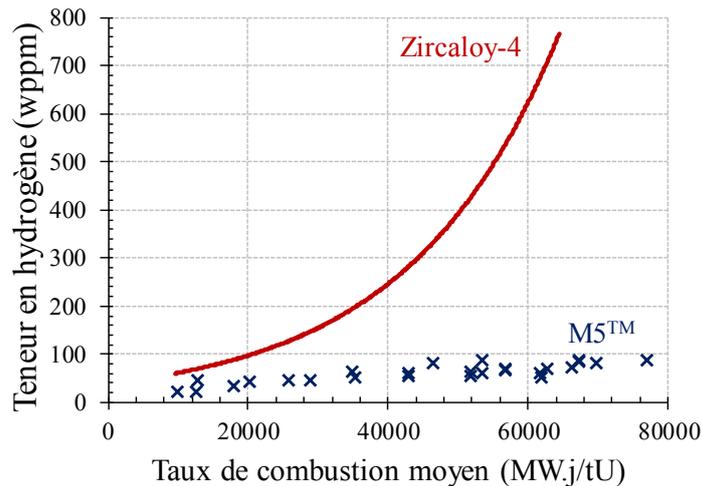


Figure I-5 : Évolution de la teneur moyenne en hydrogène en fonction du taux de combustion pour les alliages Zy-4 et M5® [24].

#### I.A.3.4. Chargement mécanique et interactions pastille-gaine

Les crayons combustibles sont pressurisés avec 20 bars d'hélium à la température ambiante à la fabrication afin de compenser partiellement la pression imposée en face externe par le fluide primaire et ainsi limiter l'effort subi par celle-ci. La pression interne des crayons combustibles augmente avec la température et le relâchement des gaz de fission. L'hélium a été choisi pour sa faible interaction avec le crayon combustible et pour sa conductivité thermique élevée.

En fonctionnement normal, la pression interne peut augmenter au cours du temps avec la production des gaz de fission. La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la gaine induit des contraintes qui provoquent une réduction du diamètre des gaines par fluage. Parallèlement, les pastilles peuvent gonfler. Ces deux mécanismes peuvent aboutir au contact entre la pastille et la paroi interne de la gaine, induisant localement une déformation et une augmentation de la température. Ce phénomène est illustré sur la Figure I-6.

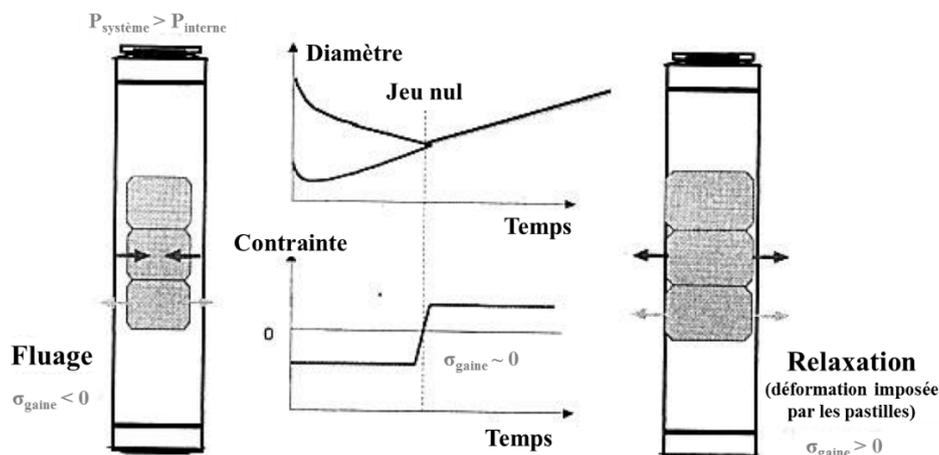


Figure I-6 : Représentation schématique des sollicitations diamétrales imposées à la gaine [20].

#### I.A.3.5. Irradiation

Les collisions élastiques entre les neutrons et la matière provoquent des déplacements d'atomes dans l'alliage. Dans le cas où les atomes déplacés ne retournent pas sur un site du réseau cristallin, des défauts se forment, sous forme lacunaire ou interstitielle. Ces défauts ont ensuite tendance à se réorganiser, par exemple en boucles de dislocations. Le taux d'endommagement est de l'ordre de 4 dpa par an, c'est-à-dire qu'en moyenne tous les atomes du réseau cristallin ont été déplacés 4 fois de leur position d'équilibre sur une année. Ces défauts d'irradiation participent à la dégradation des

propriétés mécaniques du matériau (durcissement et perte de ductilité) et induisent des déformations par fluage et croissance sous irradiation, entraînant un allongement des gaines et des tubes guides.

#### I.A.4. Le scénario de l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP)

Dans le cadre de la sûreté de l'activité nucléaire, plusieurs scénarios accidentels hypothétiques sont envisagés et ordonnés par degré de dangerosité selon quatre classes qui sont définies suivant la probabilité d'occurrence de l'accident et ses conséquences radiologiques.

Certains scénarios servent de référence dans le dimensionnement et la conception des REP, ils sont appelés Design Basis Accidents. Parmi eux, l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire APRP (*LOCA* pour *Loss Of Coolant Accident*) est de classe 4 et est provoqué par une brèche dans le circuit de refroidissement primaire, soit en amont, soit en aval de la cuve (Figure I-7). Le circuit est alors dépressurisé et la perte de l'inventaire en eau conduit au manque de refroidissabilité du cœur (c'est-à-dire son aptitude à évacuer la puissance résiduelle du cœur par circulation d'eau entre les gaines). Il y a alors une élévation rapide de la température qui entraîne la vaporisation de l'eau résiduelle dans la cuve. L'accident est maîtrisé par i) la chute des barres de contrôle, ii) la montée en température qui inhibent la fission nucléaire de l' $U_{235}$  et iii) par l'arrosage du cœur via des douches de sécurité dans un premier temps puis le renoyage du cœur par l'eau injectée par les systèmes de sécurité dans un second temps.

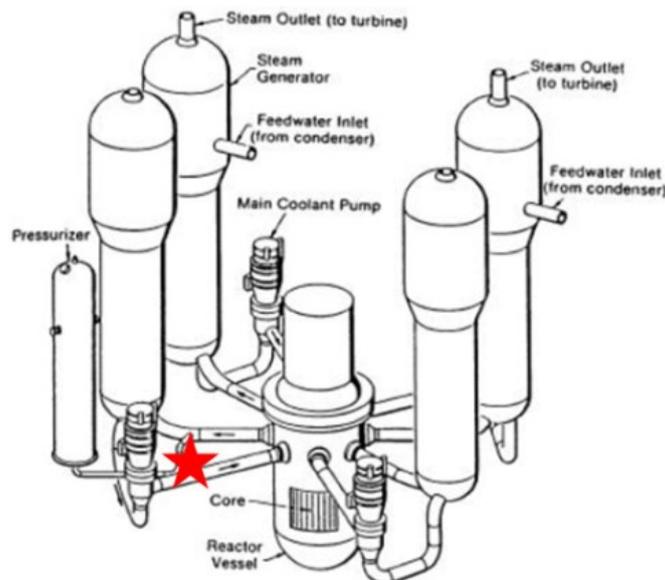


Figure I-7 : Illustration du scénario d'APRP : rupture d'une canalisation du circuit primaire [25].

Au cours de ce scénario hypothétique, les gainages combustibles subissent de fortes contraintes : thermiques (montée rapide jusqu'à une température maximale de 1200 °C), d'environnement (atmosphère oxydante de vapeur d'eau), mécaniques (différence de pression entre les faces interne et externe de la gaine).

L'APRP « grosse brèche », cadre de cette étude, serait initié par une rupture guillotine doublement débattue d'une branche froide entre le réacteur et la pompe d'alimentation principale du circuit primaire. Les gainages combustibles sont portés rapidement à haute température sous atmosphère oxydante de vapeur d'eau et avec une pression interne significative. La Figure I-8 synthétise le transitoire subi par un gainage combustible lors d'un scénario d'APRP de type « grosse brèche », les transformations métallurgiques et les contraintes mécaniques associées. Ce scénario peut être scindé en trois étapes.

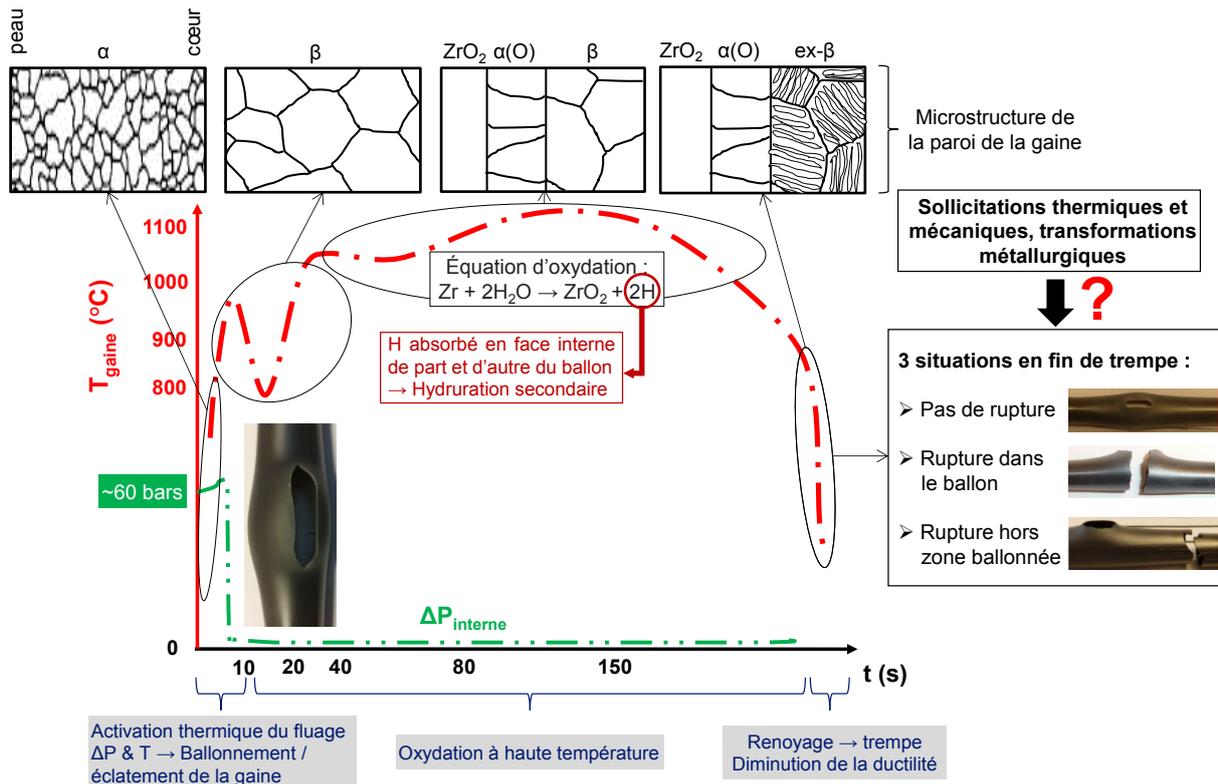


Figure I-8 : Schéma du transitoire subi par un gainage combustible lors d'un scénario d'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire de type « grosse brèche » ainsi que des transformations métallurgiques et sollicitations mécaniques associées.

#### I.A.4.1. Phase 1 – ballonnement - éclatement

En début d'accident, la dépressurisation dans la cuve du réacteur de 155 à quelques bars entraîne l'augmentation rapide de la température (de l'ordre de 20 à 100 °C/s) d'une part et de la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur des crayons combustibles d'autre part. En effet, les échanges thermiques entre la gaine et le réfrigérant sont fortement dégradés. De plus, la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la gaine est désormais de l'ordre de la pression interne qui, en fonctionnement normal, est imposée par le gaz de remplissage (l'hélium) et le relâchement des gaz de fission puis augmente avec l'élévation de température.

Lors de cette phase de chauffage, la gaine en alliage de zirconium subit une transformation de phase allotropique de la phase  $\alpha_{\text{Zr}}$  (hexagonale compacte) basse température à la phase  $\beta_{\text{Zr}}$  (cubique centrée) haute température. La montée en température et en pression peut mener dans certains cas à un ballonnement axisymétrique lié à la déformation viscoplastique à haute température de la gaine (*ballonnement*), et dans d'autres cas à une instabilité plastique conduisant à une ouverture ductile en « boutonnière » dans le sens axial (*ballonnement-éclatement*). Dans ce type de scénarios d'APRP, la température de ballonnement est proche de la température de changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Ce gonflement peut également aboutir à l'obstruction partielle des canaux thermohydrauliques d'assemblage combustible (« bouchage »), c'est-à-dire de l'espace vide entre les gaines, limitant ainsi la circulation du liquide de refroidissement et compromettant le refroidissement du cœur lors de la phase de renoyage (Figure I-9).

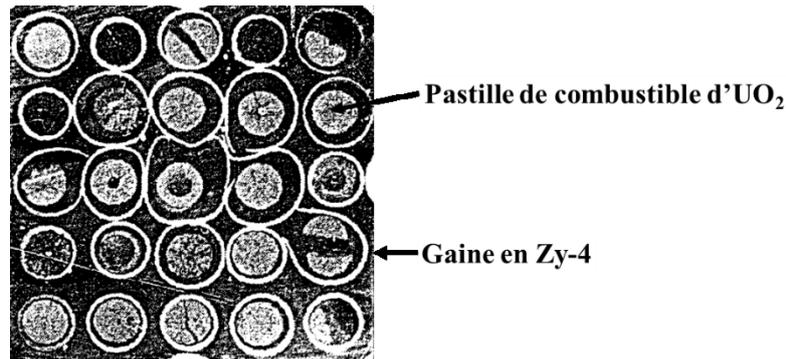


Figure I-9 : Illustration du bouchage des canaux lors des essais Phébus [26].

Ces contraintes thermomécaniques peuvent aboutir à une fragmentation puis à une relocalisation axiale du combustible observée préférentiellement au droit de l'éclatement. Ces particules de combustible peuvent entraîner des augmentations locales de température et peuvent être sujettes à une dispersion dans l'environnement primaire via la fissure d'éclatement.

Parallèlement, entre autres phénomènes, la pression de vapeur saturante est instantanément atteinte et une partie de l'eau du circuit primaire résiduelle passe en phase vapeur.

La montée en température permet également la restauration des dommages produits par l'irradiation en service [27] [23] [28] et la dissolution des hydrures.

#### I.A.4.2. Phase 2 – Oxydation à haute température et phénomène d'hydruration secondaire associé

Dans un deuxième temps, grâce au déclenchement des premiers systèmes de secours, la température au niveau des crayons combustibles est stabilisée. Lors de ce palier à haute température (jusqu'à 1200 °C), les crayons combustibles maintenus sous atmosphère de vapeur d'eau s'oxydent en phase  $\beta$  en face externe et en face interne pour les gaines présentant l'éclatement.

La microstructure de la gaine, purement  $\alpha$  en début de transitoire d'APRP, se compose dorénavant de trois microstructures dérivées (Figure I-11) :

- Des peaux externe et interne en zirconium très riche en oxygène, fragile à basse température ;
- Sous cette zirconium se présente une couche intermédiaire de phase  $\alpha$  stabilisée par l'oxygène dite  $\alpha(O)$ , également fragile ;
- Enfin, le cœur de la gaine est constitué de phase  $\beta$  à haute température, qui s'enrichit progressivement en oxygène.

Dans le domaine de la sûreté nucléaire, afin de caractériser le taux d'oxydation de la gaine combustible a été créée la grandeur ECR pour *Equivalent Cladding Reacted*. Elle représente la mesure de l'avancement de la réaction d'oxydation, définie comme la fraction de zirconium consommée (par rapport à l'épaisseur locale initiale) en supposant que l'ensemble de l'oxygène absorbé sert à la formation de zirconium parfaitement stœchiométrique ( $ECR = \frac{\Delta m}{\Delta m_{max}} \%$ , avec  $\Delta m_{max}$  l'avancement pour lequel tout le métal est transformé en zirconium).

Par ailleurs, de part et d'autre de l'éclatement la vapeur confinée et mal renouvelée s'appauvrit progressivement en oxygène et s'enrichit en hydrogène, via la dissociation des molécules d'eau et l'absorption préférentielle de l'oxygène par oxydation en surface interne de la gaine. Ainsi, une prise massive d'hydrogène se localise à quelques centimètres de la fissure d'éclatement, où il n'y a pas de couche de zirconium interne protectrice. Elle peut mener à la formation de pics dits « d'hydruration secondaire », comme c'est explicité sur la Figure I-10.

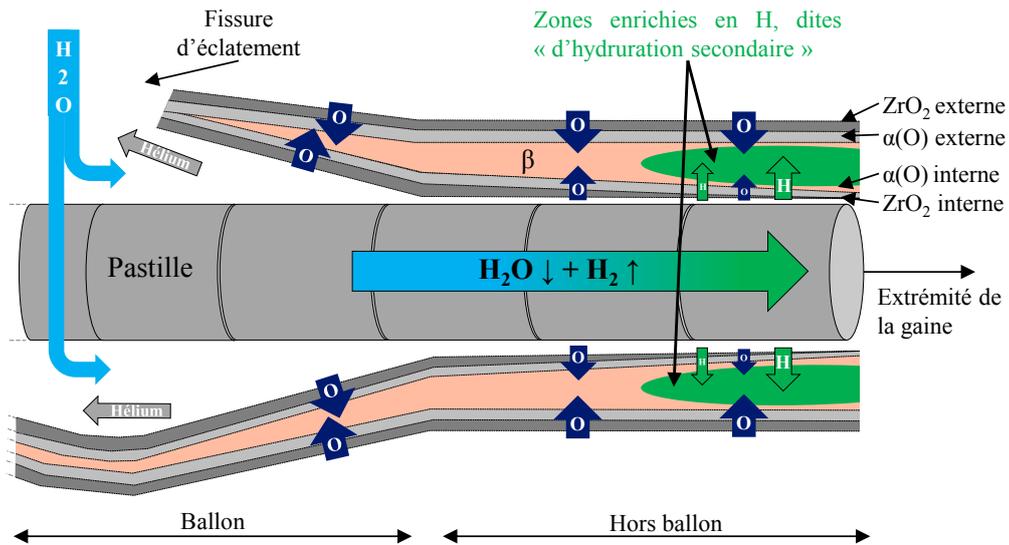


Figure I-10 : Illustration schématique de l'oxydation de la paroi interne et du phénomène d'hydruration secondaire associé d'une gaine après ballonnement-éclatement lors d'une oxydation sous vapeur à haute température, d'après [29].

L'oxydation à haute température et la prise d'hydrogène lors du phénomène d'hydruration secondaire constituent les deux mécanismes principaux de fragilisation des gaines combustibles dans les conditions de ce scénario et seront l'objet de notre attention dans cette étude. Le rôle combiné de ces deux éléments est en effet mal connu à ce jour.

#### I.A.4.3. Phase 3 – Trempe et contrainte mécanique axiale

Lors du renoyage du cœur du réacteur accidenté par les systèmes de refroidissement de secours (ECCS pour *Emergency Core Cooling System*), les gaines sont trempées au passage du front d'eau liquide. La phase  $\beta$  constituant le cœur de la gaine est transformée au cours du refroidissement. Du fait de la rapidité de la cinétique de refroidissement, la phase  $\beta$  constituant le cœur de la gaine ne suit pas la transformation en phase  $\alpha$  prévue par le diagramme d'équilibre pseudo-binaire Zr-O. Cette couche, appelée ainsi « ex- $\beta$  » après refroidissement, est la seule qui peut conserver une ductilité résiduelle à basse température. Au cours du refroidissement, elle se décompose en deux éléments microstructuraux : des plaquettes fragiles riches en O et Sn ayant crû selon les variants  $\alpha$  des anciens grains  $\beta$  et une matrice trempée riche en Fe et Cr (Figure I-11). De plus, l'hydrogène absorbé, du fait de la corrosion en service et surtout pendant le transitoire, a tendance à se localiser de manière hétérogène au niveau des joints des anciens grains  $\beta$  [30], induisant ainsi une fragilisation supplémentaire.

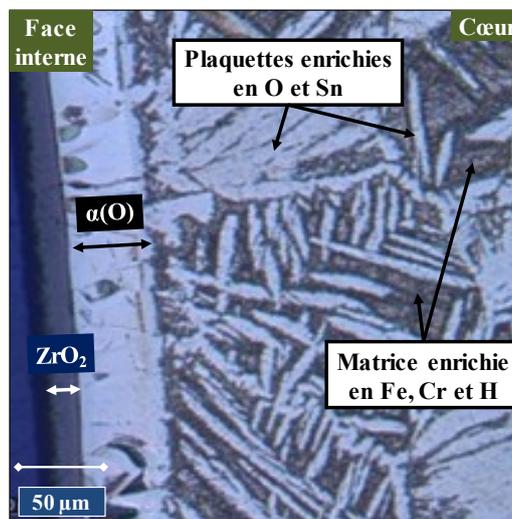


Figure I-11 : Microstructure caractéristique d'une gaine de Zy-4 après une trempe simulant un scénario d'APRP.

Parallèlement, si l'on fait l'hypothèse d'un blocage des gaines au sein des grilles de maintien, les gaines peuvent être soumises notamment à une force de traction axiale générée par les gradients thermiques présents dans la structure de l'assemblage combustible. En effet, les tubes guides ne contiennent pas de combustible et subissent une température maximale moins élevée. Au cours du refroidissement, ils vont par conséquent moins se déformer par dilatation thermique et exercer une force de traction axiale sur les crayons combustibles bloqués au sein des grilles de maintien (Figure I-12).

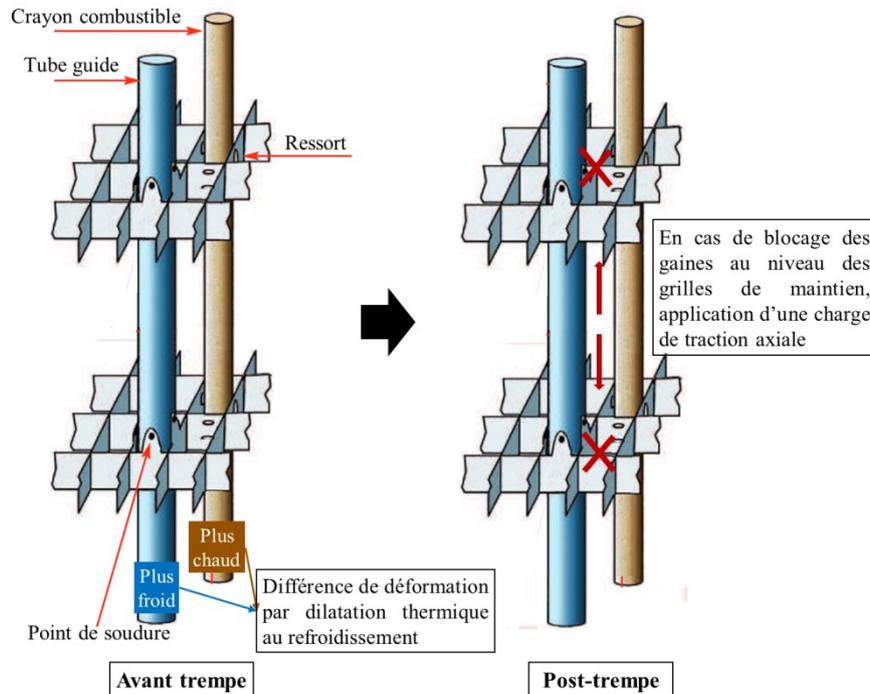


Figure I-12 : Illustration du mécanisme à l'origine de la charge axiale subie par la gaine au cours du refroidissement.

Pendant cette phase de trempe, les crayons sont susceptibles de se rompre, cette fois de manière fragile et « orthoradiale », c'est-à-dire perpendiculairement à la génératrice de la gaine.

Les résultats disponibles dans la littérature [1] [31] [32] ainsi que ceux acquis au cours de collaborations antérieures avec le CEA et Areva montrent que la rupture fragile orthoradiale, si elle a lieu, se déclenche soit dans la zone ballonnée présentant l'ouverture ductile donc fortement oxydée (Figure I-13 (b)), soit dans la section proche du ballon (>20 mm) fortement hydrurée, la zone d'hydruration secondaire (Figure I-13 (c)). Dans ces études, il a de plus été observé que la localisation du site d'amorçage de la rupture fragile orthoradiale dépend majoritairement du niveau d'oxydation de la gaine, de la teneur locale en hydrogène et de la force axiale appliquée.



Figure I-13 : Photographies des trois états caractéristiques d'une gaine ballonnée-éclatée après une trempe simulant un scénario d'APRP (EDF R&D) : (a) non-rupture lors de la trempe, (b) rupture fragile dans le ballon, (c) rupture fragile hors ballon dans la zone d'hydruration secondaire.

#### I.A.4.4. Terminologie

La rupture ductile de la gaine intervenant lors du premier stade du scénario d'APRP après ballonnement sera nommée « **éclatement** » dans la suite du document et la rupture orthoradiale pouvant se produire en fin de transitoire lors du renoyage sera nommée « **rupture fragile** ».

#### I.A.5. Le référentiel APRP

Le transitoire d'APRP conduit à une dégradation des gainages combustibles qui, nous l'avons vu, est double :

- Le ballonnement-éclatement conduisant au bouchage partiel des canaux thermohydrauliques d'assemblage combustible ;
- La tenue mécanique de la gaine, soumise, après oxydation à haute température sous vapeur, au choc thermique lors du renoyage et à de possibles sollicitations mécaniques additionnelles.

Le principe de sûreté du référentiel APRP consiste à assurer que le cœur conserve une géométrie refroidissable.

Les exigences de sûreté qui y répondent ont été formalisées par la réglementation américaine (la NRC, *Nuclear Regulation Commission*) dès les années 1970 sous la forme d'une part de critères de découplage et d'autre part de modèles d'évaluation acceptables pour la démonstration du dimensionnement de l'injection de sécurité. Les exigences de sûreté de la première barrière de confinement portent sur la conservation d'une géométrie refroidissable (étape de ballonnement-éclatement) et sur la préservation de l'intégrité structurale (mais pas forcément hermétique) de la gaine lors du renoyage.

Les critères de découplage sont des paramètres calculables et représentatifs au mieux des phénomènes physiques en jeu. Ils portent sur trois points [33] :

- Le taux d'oxydation de la gaine, évalué par le pourcentage d'épaisseur de métal oxydé (l'ECR), ne doit pas dépasser 17 %. Ce seuil permet de prendre en compte la fragilisation de la gaine relative à la diminution de l'épaisseur du cœur de gaine métallique par oxydation ;
- La température maximale de la gaine lors du transitoire d'APRP ne doit pas dépasser 1204 °C (2200 °F). Ce critère permet notamment de prendre en compte l'augmentation de la solubilité de l'oxygène dans la phase  $\beta$  qui fragilise le cœur de gaine ;

- La quantité d'hydrogène générée par la réaction d'oxydation du zirconium ne doit pas dépasser 1 % de la quantité obtenue si toute la gaine avait été consommée par oxydation sur la hauteur où elle est active en termes d'oxydation. Ce seuil permet de contrôler la quantité de dihydrogène gazeux produit, hautement explosif.

Ces critères se basent sur les résultats des essais de ductilité post-trempe et des analyses métallographiques menés par HOBSON [34] [35] et des analyses métallographiques complémentaires menées par PAWEL [36]. Lors des travaux de HOBSON, des portions de tubes de Zy-4 ont subi une oxydation double face sous vapeur à haute température suivie d'une trempe directe à l'eau, puis des essais de compression sur anneaux afin de déterminer leur ductilité résiduelle (essais qui présentent en effet les avantages d'être simples à réaliser et de requérir peu de matière), notamment à la température de saturation lors du renoyage (135 °C). La ductilité nulle était définie sur la base de la déformation macroscopique mesurée à partir de la géométrie des pièces rompues de l'anneau réassemblé et de la morphologie des surfaces de rupture.

Dans ce cas, l'ECR a été calculé en utilisant le modèle cinétique de BAKER-JUST qui sera présenté dans la suite de ce document.

Cet ensemble de critères, que nous nommerons « critère historique », vise à garantir que le seuil de fragilisation des gaines par oxydation et contraintes thermomécaniques n'est atteint que sur un faible nombre de gaines combustibles et que la dispersion du combustible est ainsi limitée. Cependant, il ne considère pas la fragilisation induite par la prise d'hydrogène en fonctionnement normal.

À de rares exceptions, il a été adopté par les autres pays nucléarisés (pour le Zy-4) et confirmé par des essais similaires (caractérisation de la ductilité post-trempe par des essais de compression sur anneaux).

Dans cette uniformité, le Japon se distingue : le critère de sûreté APRP établi par le JAEA n'est plus basé sur le concept de seuil de ductilité nulle, mais sur un seuil de rupture en ECR fonction de la teneur initiale en hydrogène des gaines, identifié lors d'essais semi-intégraux présentés dans le Chapitre III.

Afin de prendre en compte l'évolution des matériaux de gainages et du fonctionnement des centrales nucléaires ainsi que l'amélioration des connaissances sur le sujet, chaque pays tend également à faire évoluer ce référentiel de sûreté.

## **I.B. Problématique de l'étude du scénario d'APRP : Approches complémentaires pour améliorer la compréhension des mécanismes de rupture fragile des gainages combustibles**

Selon les objectifs, différentes méthodologies et techniques sont utilisées pour étudier les comportements thermomécanique et métallurgique du gainage combustible en conditions d'APRP. Ces résultats sont ensuite utilisés afin de fournir une base expérimentale pour la validation des codes modélisant les aspects thermohydraulique et thermomécanique de l'APRP et justifier le respect des critères de sûreté.

(i) Des essais analytiques sur matériaux modèles permettent d'étudier finement le comportement de la gaine dans les différents états métallurgiques qu'elle peut rencontrer en conditions d'APRP. Ils visent notamment à décorréliser les effets des différents *paramètres* du transitoire et les *effets fragilisants* de l'oxygène et de l'hydrogène.

(ii) Par ailleurs, une approche complémentaire consiste à mettre en place des essais dits « segmentés » qui ont pour but de faire subir successivement à la gaine les différentes *étapes* du transitoire et ainsi de décorréliser leurs effets sur le comportement de la gaine lors du transitoire.

(iii) Enfin, une démarche à une échelle plus globale vise à reproduire l'ensemble d'un transitoire d'APRP dans toute sa *complexité*. Ces essais dits « semi-intégraux » se veulent les plus représentatifs possible des conditions observées en réacteur. Lors d'un même essai sont chaînées les différentes étapes du scénario accidentel : ballonnement-éclatement, oxydation à haute température, trempe et éventuel chargement axial simulant le blocage axial des gaines au niveau de grilles de maintien de l'assemblage combustible. C'est dans ce cadre qu'EDF R&D a fait l'acquisition d'un dispositif d'essai semi-intégral, objet de cette étude.

Les éléments bibliographiques relatifs aux essais analytiques seront détaillés dans le Chapitre II, ceux relatifs aux essais segmentés et semi-intégraux dans le Chapitre III.

## I.C. Objectif et démarche de la thèse

### I.C.1. Enjeux et objectifs

La trempe APRP intervenant en fin de transitoire, l'étude de la tenue à la trempe des gaines de combustible doit nécessairement prendre en compte l'historique des chargements thermomécaniques ainsi que les phénomènes d'environnement et d'évolution microstructurale associés : déformation lors du ballonnement-éclatement, oxydation, prise massive d'hydrogène, changements de phase et chargement mécanique additionnel résultant d'effets de structure. C'est pour cette raison qu'EDF R&D s'est doté aux Renardières d'un dispositif semi-intégral permettant de reproduire les différentes étapes constituant les transitoires d'APRP sur un tronçon de gaine, en appliquant notamment une contrainte mécanique axiale lors du renoyage de l'éprouvette (contrairement à la plupart des essais APRP lors desquels la charge est appliquée post-trempe). Ce dispositif expérimental, inspiré des dispositifs JAEA et ANL, offre la possibilité de piloter différents paramètres des transitoires d'APRP tels que le niveau d'oxydation et la force axiale appliquée en fin de transitoire.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à améliorer la compréhension des phénomènes et mécanismes de rupture fragile ainsi qu'à déterminer les limites physiques des matériaux de gainage afin de conforter la compréhension de la rupture des gainages combustibles en conditions de trempe APRP, à partir de l'exploitation de résultats d'essais semi-intégraux APRP et des expertises associées.

Il s'agit d'identifier les paramètres clés et les mécanismes physiques gouvernant la rupture fragile en conditions de trempe APRP, de les quantifier et ainsi de développer in fine une prédiction de l'état post-trempe de la gaine, c'est-à-dire si elle rompt en zone ballonnée, hors zone ballonnée, ou ne rompt pas.

Afin d'étudier les conditions menant aux deux modes possibles de rupture fragile des gainages combustibles en conditions de trempe APRP (à savoir dans le ballon et hors ballon), la connaissance précise des gradients de géométrie, de microstructure et de composition chimique générés par le ballonnement-éclatement et l'oxydation à haute température est nécessaire et sera acquise via différentes méthodes d'expertise.

### I.C.2. Démarche

La démarche de la thèse consiste à établir une base d'essais reproduisant les trois comportements à la trempe sous traction axiale (non-rupture, rupture fragile dans deux types de zones de l'échantillon).

Nous verrons dans un premier temps en quoi la prise en compte des paramètres macroscopiques des essais semi-intégraux (morphologie de la gaine après ballonnement-éclatement, paramètres du transitoire...) seuls n'est pas suffisante pour décrire le comportement à rupture de la gaine (c'est-à-dire son état post-trempe). En effet, les résultats de l'analyse phénoménologique des essais sont dispersés et mettent en évidence la nécessité d'une analyse plus fine.

Ainsi, dans un deuxième temps des expertises à l'échelle microscopique ont été menées afin de caractériser la microstructure locale des gaines testées :

(i) Mesure des épaisseurs et surfaces de phases par microscopie optique : Nous l'avons vu précédemment, l'oxydation à haute température génère la formation d'une couche de zircone et d'une couche intermédiaire de phase  $\alpha(O)$ , toutes deux fragiles, et l'enrichissement en oxygène du cœur  $\beta$ , qui seul peut conserver une ductilité résiduelle lors de la trempe. Ainsi, des observations en microscopie optique sur des coupes transverses ont été réalisées afin d'accéder aux épaisseurs de phases ;

(ii) Composition chimique (par analyse chimique à la microsonde de Castaing) et morphologie (par microscopie optique et Microscope Électronique à Balayage, MEB) des microstructures locales au sein de la phase  $\alpha-\beta$  : Ces deux expertises permettent de déterminer le taux d'oxydation local de la gaine ;

(iii) Mesure de la teneur en hydrogène par neutronographie et par fusion-dégazage, afin de caractériser le deuxième facteur de fragilisation des gaines identifié, à savoir la prise d'hydrogène ;

(iv) Expertise fractographique au MEB : L'observation des faciès de rupture permet de caractériser les deux modes de rupture (dans le ballon et hors ballon) et d'accéder à des informations microstructurales.

Nous étudierons l'influence des paramètres macroscopiques des essais sur la microstructure locale de la gaine.

Ensuite, il s'agit d'étudier l'influence de la microstructure locale sur le comportement à rupture, c'est-à-dire l'état post-trempe de la gaine.

Enfin, à partir de la synthèse des résultats de cette approche, nous tenterons d'établir un critère prédisant l'état post-trempe de la gaine à partir des paramètres macroscopiques de l'essai semi-intégral APRP.

Le schéma synoptique de la Figure I-14 synthétise cette démarche.

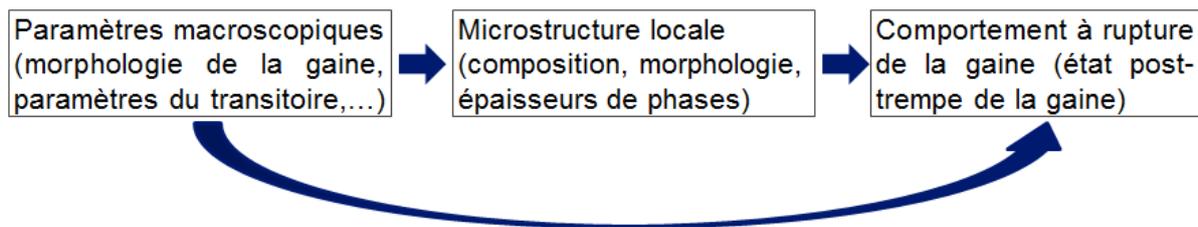


Figure I-14 : Schéma synoptique de la démarche de la thèse.

### I.C.3. Choix du matériau de l'étude : l'alliage Zy-4

Le Zy-4 a été choisi comme matériau d'étude dans ces travaux de thèse pour plusieurs raisons :

- Bien qu'il soit de moins en moins utilisé dans les centrales nucléaires, il s'agit de l'alliage de zirconium le plus étudié dans la littérature ouverte et le mieux connu. Cette étude s'insère ainsi à la suite de travaux menés par EDF-CEA-AREVA ayant comme matériau d'étude le Zy-4 ;
- Les mécanismes de fragilisation du Zy-4 en conditions hypothétiques accidentelles sont communs avec les autres alliages de zirconium utilisés en tant que gainage combustible (M5® et Zirlo™) ;
- L'approvisionnement et la publication sur cet alliage sont facilités, par rapport au M5® notamment, qui est plus sensible du point de vue de la propriété intellectuelle.

## Chapitre II

# Revue bibliographique des propriétés métallurgiques et mécaniques du Zy-4 en transitoire d'APRP

Le Zy-4 étudié dans ce travail est à l'état détendu, c'est-à-dire restauré mais non recristallisé.

Sa composition chimique est donnée dans le Tableau II-1. Ce chapitre se concentre sur la synthèse bibliographique des comportements métallurgique et mécanique de l'alliage Zy-4 au cours des transitoires d'APRP de type grosse brèche, c'est-à-dire avec une température maximale de gaine avoisinant 1200 °C. Afin de poser les bases théoriques qui aideront à la compréhension des mécanismes étudiés, dans un premier temps le rôle et les propriétés de chaque élément d'addition de l'alliage sont étudiés, à l'aide des diagrammes de phases. Ensuite, les connaissances actuelles sur l'oxydation et l'hydruration du Zy-4 à haute température sont rapportées. Il est également nécessaire de détailler les transformations de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$  sous l'effet de l'hydrogène et de l'oxygène suivant les scénarios de refroidissement.

Les connaissances sur les mécanismes d'hydruration et d'oxydation avec les cinétiques de transformation de phase permettent d'interpréter la microstructure résultant des transitoires d'APRP d'intérêt étudiés dans cette thèse. Une fois cette revue des propriétés métallurgiques du Zy-4 effectuée, le comportement thermomécanique du Zy-4 lors du refroidissement post-oxydation est présenté.

Tableau II-1 : Spécifications de composition chimique du Zy-4, en pourcentage massique (Areva).

Élément	Sn	Fe	Cr	O	C	Si	S	Zr
Spécification (wt.%)	1,2-1,5	0,18-0,24	0,07-0,13	0,10-0,15	0,01-0,018	0,007-0,012	0,001-0,0035	Bal.

### II.A. Généralités et microstructure du Zircaloy-4 vierge

#### II.A.1. État métallurgique et texture des gaines

Les gaines de Zy-4 sont mises en forme par laminage à froid au pas de pèlerin (80 % de réduction de section). Elles se présentent sous deux états métallurgiques dans les REP imposés par différents traitements thermiques, selon leur fonction :

- L'état recristallisé, utilisé pour les tubes guides, est obtenu pour des températures de traitement thermique supérieures à 550 °C. La microstructure est alors constituée de grains équiaxes de 5 à 10  $\mu\text{m}$ .
- L'état détendu, utilisé pour les gainages combustibles, est obtenu après un traitement thermique à 450-500 °C pendant quelques heures qui permet de relaxer les contraintes internes. Ce traitement ne restaure que partiellement l'écroutissage du matériau, sans recristallisation. La microstructure ainsi obtenue est proche de celle après laminage : comme illustré sur la Figure II-1, les grains sont très allongés suivant la direction de laminage (longs de 10–20  $\mu\text{m}$  selon l'axe du tube et 2–5  $\mu\text{m}$  suivant les deux autres directions).

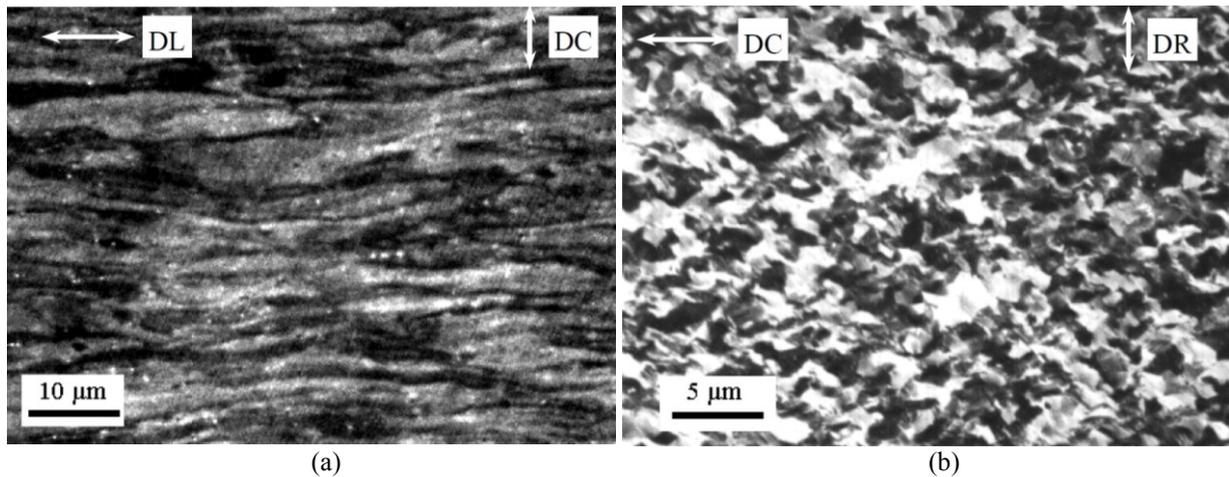


Figure II-1 : Microstructure du Zy-4 détendu (a) suivant la direction de laminage et (b) suivant la direction transverse. DL : direction de laminage (axe du tube), DC : Direction Circonférentielle, DR : Direction Radiale [37].

La conservation d'une densité de dislocations élevée permet d'obtenir une résistance mécanique élevée.

Le procédé de mise en forme associé à l'anisotropie intrinsèque de la phase  $\alpha_{Zr}$  (maille hexagonale) entraîne une texture cristallographique marquée des gainages combustibles en Zy-4 détendu, fortement anisotrope [38]. Les axes  $\langle c \rangle$  de la maille hexagonale sont perpendiculaires à la direction de laminage et sont orientés majoritairement à  $\pm 35^\circ$  de la direction radiale des tubes (Figure II-2). Cette orientation des axes  $\langle c \rangle$  est voulue pour son effet limitant sur le grandissement des gaines par croissance sous irradiation et pour son effet favorisant l'orientation circonférentielle des hydrures.

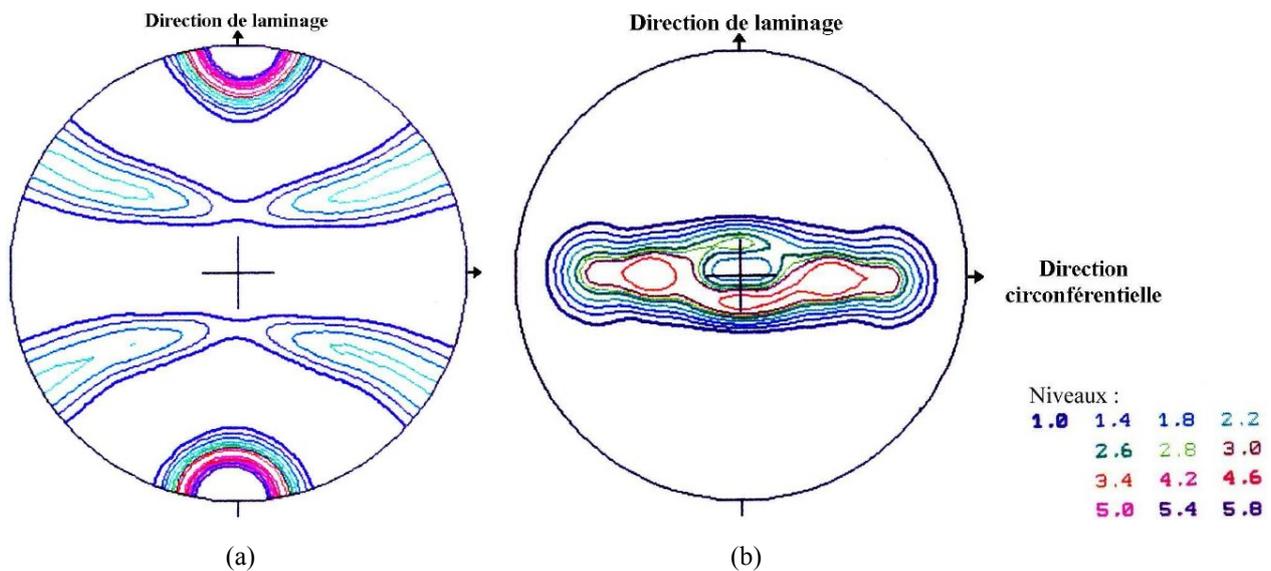


Figure II-2 : Texture cristallographique du Zy-4 détendu. Figures de pôles (a) des plans prismatiques  $\{10\bar{1}0\}$  et (b) du plan de base  $(0002)$  [37].

### II.A.2. Modes de déformation plastique

Les métaux de structure hexagonale tels que les phases  $\alpha$  du zirconium et du titane se déforment selon deux mécanismes : le glissement des dislocations et le maclage [38]. Le mode de déformation activé est influencé par la direction de sollicitation par rapport à la texture du matériau, la température, la vitesse de déformation et les éléments d'alliage.

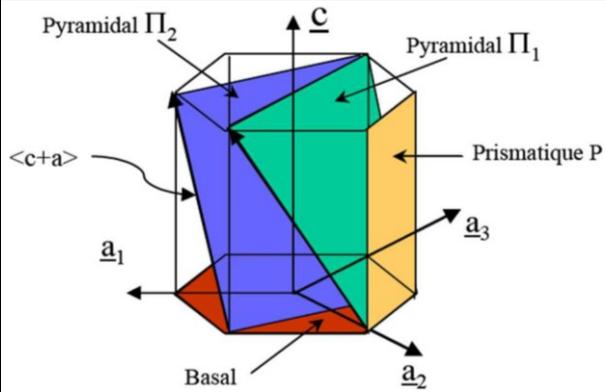
Le glissement des dislocations correspond à un cisaillement du réseau cristallographique selon un plan et une direction. Il existe quatre plans et deux directions selon lesquels les dislocations peuvent glisser, qui conduisent à cinq familles de glissement possibles condensées dans le Tableau II-2.

Le mode de déformation prépondérant dans  $\alpha_{Zr}$  est le glissement prismatique P $\langle a \rangle$ , quelles que soient la direction de sollicitation et la température [39]. L'augmentation de la température diminue les rapports des cissions critiques entre le glissement prismatique et les glissements secondaires. Le glissement secondaire qui permet d'accommoder la déformation suivant l'axe  $\langle c \rangle$  est le glissement pyramidal  $\pi_1\langle c + a \rangle$ .

Le maillage est plus rarement observé et n'est actif qu'à basse température [38].

Tableau II-2 : Systèmes de glissement des métaux de structure hexagonale compacte [40] et dénomination des principaux plans cristallographiques [41].

Plans	Normale	Directions	Nombre de systèmes de glissement
B	(0001)	$\langle a \rangle = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
P	$\{\bar{1}100\}$	$\langle a \rangle = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\pi_1$	$\{\bar{1}101\}$	$\langle a \rangle = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6
		$\langle c + a \rangle = 1/3\langle 1\bar{2}13 \rangle$	12
$\pi_2$	$\{11\bar{2}2\}$	$\langle c + a \rangle = 1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$	6



## II.B. Les éléments d'addition du Zy-4

Les éléments d'addition peuvent être distingués suivant leurs affinités respectives vis-à-vis des deux phases allotropiques. Ils sont :

- Soit  $\alpha$ -gènes : ils ont une faible limite de solubilité dans la phase  $\beta$ , stabilisent la phase  $\alpha$  et augmentent les températures de transus  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . Ils sont en solution d'insertion (O, N, C) ou de substitution (Sn) avec (sauf pour l'oxygène) un coefficient de diffusion proche de celui de l'autodiffusion du zirconium (Tableau II-4) ;
- Soit  $\beta$ -gènes : ils ont une faible limite de solubilité dans la phase  $\alpha$  (Tableau II-3), stabilisent la phase  $\beta$  et diminuent la température de transus  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . Ils sont en solution d'insertion (Fe et Cr, malgré leurs grands rayons atomiques qui sous-entendraient une position substitutionnelle, et H) et ont une vitesse de diffusion rapide.

Le Tableau II-3 présente les limites de solubilité des éléments d'addition du Zy-4 en phase  $\alpha$  (en dessous de 600 °C) et les phases susceptibles de se former. Le Zy-4 étant multi-allié, le chrome, l'étain et le fer ne sont pas observés sous cette forme mais sous forme de phases de Laves (II.B.2).

Tableau II-3 : Description des limites de solubilité (en dessous de 600 °C) ainsi que des phases susceptibles de se former dans les alliages binaires, d'après [42].

Élément	Caractère $\alpha$ ou $\beta$ -gène	Limite de solubilité à basse température (<600 °C, domaine $\alpha_{Zr}$ )		Phases secondaires susceptibles d'apparaître (d'après les diagrammes de phases binaires)
		at. %	wt. %	
Sn	$\alpha$ -gène	<2	<2	Zr <sub>4</sub> Sn
Fe	$\beta$ -gène	<0,01	<0,02	Zr <sub>3</sub> Fe
Cr	$\beta$ -gène	<0,01	<0,02	ZrCr <sub>2</sub>
O	$\alpha$ -gène	~29 %	~7 %	ZrO <sub>2</sub>

Le Tableau II-4 récapitule les coefficients de diffusion en volume des éléments d'addition du Zy-4 dans les phases  $\alpha_{Zr}$  et  $\beta_{Zr}$ .

Tableau II-4 : Tableau récapitulatif des coefficients de diffusion thermique (en volume) des éléments d'addition du Zy-4 dans le zirconium, issus de la base « Zircomob ». « Sub » signifie une diffusion de type substitutionnel et « inter » de type interstitiel [42].

Soluté	Phase considérée	Température (°C)	Coefficient pré-exponentiel ( $10^{-4}$ m <sup>2</sup> /s)	Énergie d'activation (kJ/mol)
<b>Fe (inter)</b>	$\alpha$	700	$D=3,7 \times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s	
		800	$D=3,5 \times 10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s	
		840	$D=7 \times 10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s	
	$\beta$	900-1400	$9,1 \times 10^{-3}$	113
		900-1615	$7,4 \times 10^{-3}$	108
		1285-1680	$6,2 \times 10^{-3}$	111
<b>Cr (inter)</b>	$\alpha$	620-830	$4,9 \times 10^{-3}$	126
	$\beta$	910-1240	$7 \times 10^{-3}$	142
<b>Sn (sub)</b>	$\alpha$	Dans tout le domaine d'existence	$1 \times 10^{-3}$	92
	$\beta$	Dans tout le domaine d'existence	$5 \times 10^{-3}$	163
<b>O (inter)</b>	$\alpha$	290-1500	1,32	202
		190-650	$6,61 \times 10^{-2}$	184
		650-1500	16,5	229
		1000-1415	3,92	213
	$\beta$	1000-1500	$2,63 \times 10^{-2}$	118
		1050-1200	0,98	172
<b>Zr</b>	$\alpha$	740-860	$2,1 \times 10^{-7}$	113
	$\beta$	1170-1500	$2,4 \times 10^{-4}$	126

### II.B.1. L'étain

L'étain est présent sous forme substitutionnelle dans la matrice de zirconium pour son effet bénéfique sur ses propriétés mécaniques, notamment sa limite d'élasticité. Il est très soluble en phase  $\alpha$ . En revanche, son ajout est rigoureusement dosé : il permet de contrer les effets de l'absorption d'azote, élément responsable d'une mauvaise tenue à la corrosion, mais à partir d'une certaine teneur il dégrade la résistance à la corrosion du Zy-4 en milieu primaire [43].

L'étain diffuse sous forme substitutionnelle et son coefficient de diffusion est proche de celui d'autodiffusion du zirconium (Tableau II-4). L'étain se présente dans la phase  $\beta$  en solution solide. Le diagramme de phases Zr-Sn est présenté sur la Figure II-3.

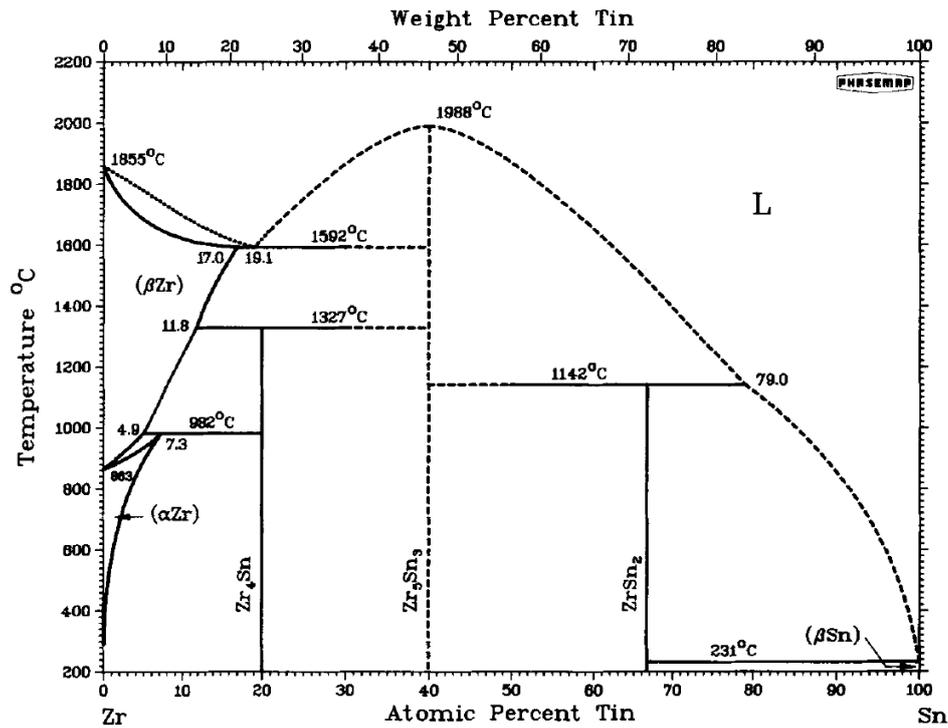


Figure II-3 : Diagramme de phases Zr-Sn [44].

### II.B.2. Le fer et le chrome

Le fer et le chrome sont tous deux peu solubles dans la phase  $\alpha$  du zirconium. En effet, leur solubilité dans la phase  $\alpha_{Zr}$  ne dépasse pas 200 ppm [45] ; ils sont alors présents dans le Zy-4 sous forme de précipités mixtes  $Zr(Cr,Fe)_2$  [46] [47]. Ce sont essentiellement des phases de Laves de structure hexagonale de type C14 issues de la réaction eutectoïde à partir de la phase  $\beta$  mère résiduelle enrichie en fer et en chrome. Ces intermétalliques peuvent également être présents sous forme cubique à faces centrées de type C15. Ils sont répartis uniformément dans la matrice et aux joints de grains [40] (Figure II-4).

Ces précipités améliorent la résistance à la corrosion et limitent la taille de grains, augmentant ainsi les propriétés mécaniques de l'alliage. Cette amélioration est fonction de la taille des précipités et de leur dispersion [48]. Leurs proportions restent faibles afin de limiter l'augmentation de la dureté qui nuirait à la mise en forme du matériau.

À haute température, le fer et le chrome sont présents dans la phase  $\beta$  en solution solide en position interstitielle ; il en est de même en phase  $\alpha$  à une température supérieure à 800 °C.

D'après les diagrammes de phases Zr-Fe et Zr-Cr présentés sur la Figure II-5 et la Figure II-6, la solubilité maximale du fer dans  $\beta_{Zr}$  est de ~7 at.% et à l'équilibre thermodynamique à 1200 °C, la solubilité maximale du fer dans  $\beta_{Zr}$  est de ~5 at.% et la solubilité maximale du chrome dans  $\beta_{Zr}$  est de ~4 wt.%.

Par ailleurs, le système Zr-Fe présenterait un eutectique à environ 16 wt.% de fer et une température, relativement basse, de 948 °C, et le système Zr-Cr présente un eutectique à environ 14 wt.% de chrome et une température, élevée, de 1332 °C. Nous verrons dans le Chapitre III que l'observation des faciès de rupture révèle la présence de marques de solidification qui indiquent qu'un eutectique, certainement plus complexe, est atteint.

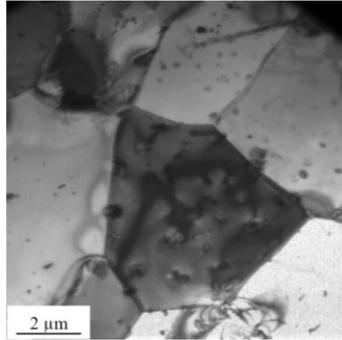


Figure II-4 : Répartition intergranulaire et intragranulaire des précipités dans le Zr-4 recristallisé. Micrographie MET [40].

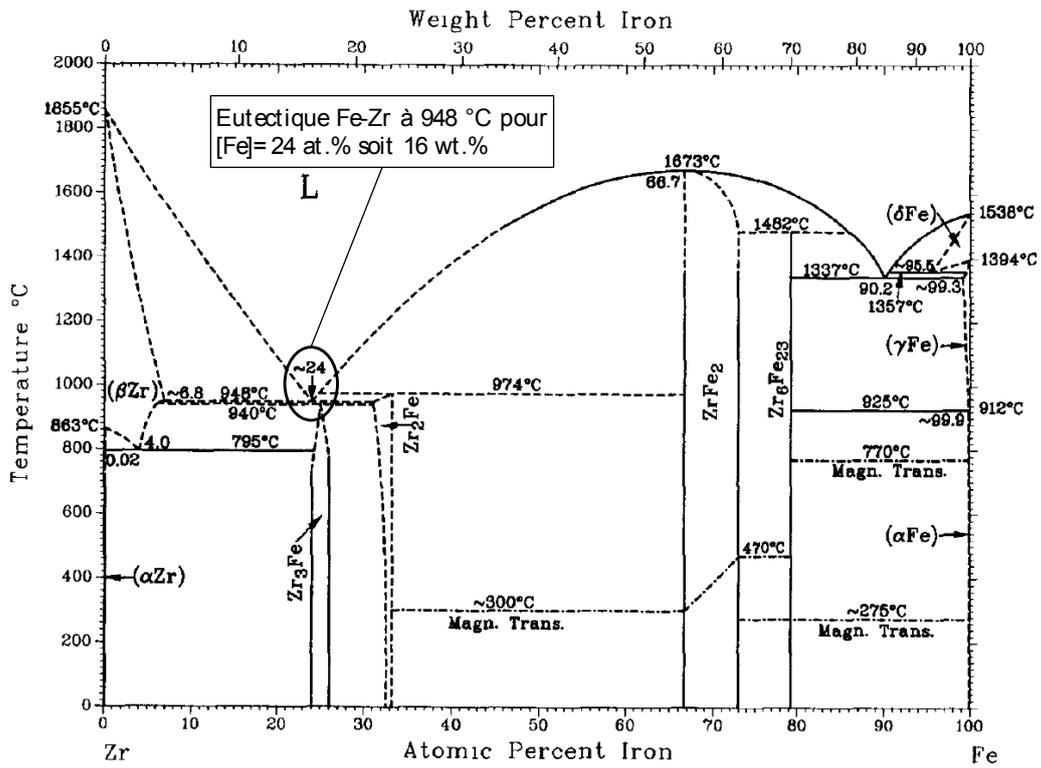


Figure II-5 : Diagramme de phases Zr-Fe [49].

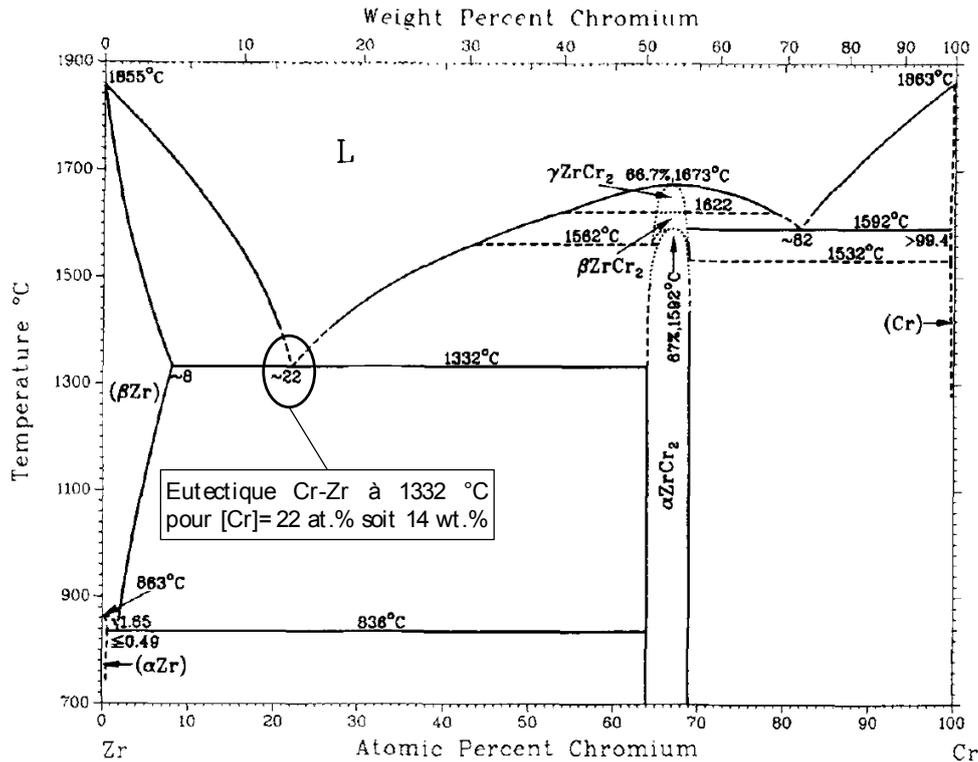


Figure II-6 : Diagramme de phases Zr-Cr [50].

### II.B.3. L'oxygène

Le zirconium a une grande affinité pour l'oxygène. L'oxygène est présent dans le Zy-4 en tant qu'élément d'addition et améliore (comme l'étain) sensiblement les propriétés mécaniques du Zy-4 par durcissement par solution solide sans nuire à sa tenue à la corrosion. La maille hexagonale du zirconium  $\alpha$  possède deux types de sites interstitiels : tétraédriques et octaédriques. Ces derniers sont les seuls suffisamment grands pour recevoir des atomes tels que l'oxygène. L'oxygène est de fait présent sous forme interstitielle sur les sites octaédriques de la matrice de Zr. Il pénètre également dans la gaine lors de l'oxydation en service et à haute température.

À partir d'une certaine teneur, l'oxygène a un effet fragilisant sur le comportement de l'alliage [42]. D'après le diagramme de phases Zr-O présenté sur la Figure II-7, à l'équilibre thermodynamique à 1200 °C (température du palier d'oxydation usuellement utilisée lors des transitoires des essais APRP et dans cette étude) :

- La solubilité maximale de l'oxygène dans la phase  $\beta$   $C_{\beta/\alpha(O)+\beta}^O$ , c'est-à-dire la concentration en oxygène de la phase  $\beta$  à l'équilibre avec  $\alpha(O)$ , est de 4 at.%, soit 0,7 wt.%.
- La solubilité minimale de l'oxygène dans la phase  $\alpha(O)$   $C_{\alpha(O)/\alpha(O)+\beta}^O$ , c'est-à-dire la concentration en oxygène de la phase  $\alpha(O)$  à l'équilibre avec  $\beta$ , est de 11 at.%, soit 2,1 wt.%.
- La solubilité maximale de l'oxygène dans la phase  $\alpha(O)$   $C_{\alpha(O)/\alpha(O)+ZrO_2}^O$ , c'est-à-dire la concentration en oxygène de la phase  $\alpha(O)$  à l'équilibre avec  $ZrO_2$ , est de 29,5 at.%, soit 6,8 wt.%.
- La concentration en O dans la zircone est de ~66,67 at.%, soit 26,0 wt.%.

Ces valeurs sont proches de celles du système Zy-4 - O et sont celles mesurées expérimentalement aux interfaces des couches composant une gaine combustible après une oxydation à haute température. Nous nous référerons à ces valeurs lors de caractérisations microstructurales des éprouvettes testées dans le dispositif semi-intégral (Chapitre IV).

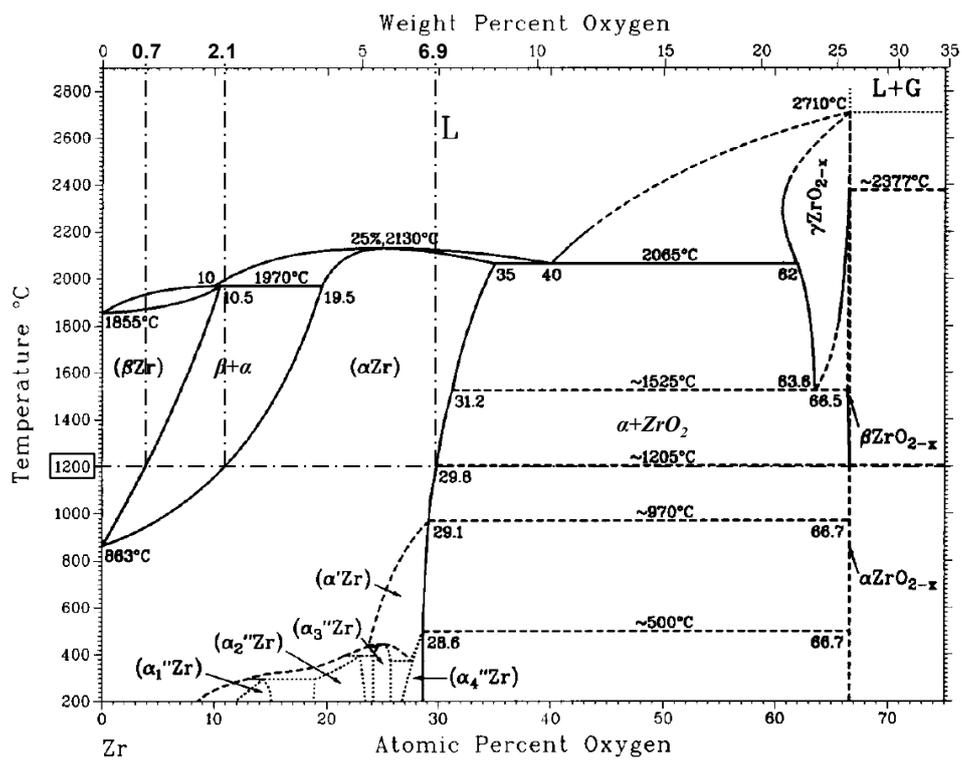


Figure II-7 : Diagramme de phases Zr-O [51].

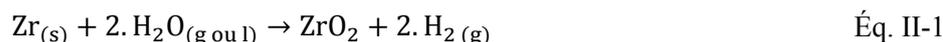
## II.C. Transformations métallurgiques d'un gainage combustible de Zy-4 au cours d'un transitoire d'APRP

### II.C.1. Oxydation à haute température de l'alliage Zy-4 en vapeur d'eau

Ce paragraphe est consacré aux travaux issus de la littérature sur l'oxydation des gainages combustibles en Zy-4 en conditions d'APRP.

#### II.C.1.1. Phénoménologie de l'oxydation du Zy-4

En réagissant avec l'eau sous forme liquide ou vapeur, le zirconium s'oxyde selon l'équation Éq. II-1 :



Cette oxydation s'accompagne de la formation d'une couche de zircone et de la libération d'hydrogène sous forme gazeuse.

En fonctionnement normal, la température maximale de gaine d'un REP est de 360 °C et la structure cristallographique stable du Zy-4 est la phase hexagonale  $\alpha$ . En réaction avec le milieu primaire, la gaine s'oxyde lentement et une couche de zircone externe se forme progressivement. La croissance de cette couche d'oxyde initiale est contrôlée par le transport anionique de l'oxygène vers l'interface oxyde-métal. À cette température, la distance de diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique est limitée à quelques micromètres. La gaine est alors constituée essentiellement de deux couches, l'oxyde externe et le métal.

À haute température ( $T > 850$  °C), l'oxydation du zirconium est également contrôlée par une étape de diffusion anionique, thermiquement activée.

Plusieurs mécanismes interviennent au cours du processus d'oxydation sous vapeur d'eau à haute température [52] [3] :

- La diffusion des molécules de vapeur d'eau à travers la couche gazeuse enrichie en hydrogène jusqu'à l'interface gaz-oxyde ;
- La réaction de dissociation des molécules d'eau à l'interface vapeur-oxyde ;
- La diffusion des anions  $\text{O}^{2-}$  à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'interface oxyde-métal ;
- La réaction d'oxydation à l'interface oxyde-métal ;
- La diffusion de l'oxygène arrivant à l'interface oxyde-métal dans le métal sous-jacent.

L'oxygène diffuse à travers la couche d'oxyde depuis l'environnement gazeux vers l'interface métal/oxyde où se déroule la réaction chimique. Une partie de cet oxygène est consommé dans cette réaction pour faire croître la couche d'oxyde, l'autre diffuse dans le métal sous-jacent.

L'augmentation locale de la teneur en oxygène dans le métal entraîne la transformation allotropique progressive de la phase  $\beta$  en phase  $\alpha$  stabilisée par l'oxygène. Elle est notée  $\alpha(\text{O})$ . Le domaine d'existence en température de la phase  $\alpha$  augmente avec la teneur en oxygène et la solubilité de l'oxygène dans la phase  $\alpha(\text{O})$  atteint 6,8 wt.% (29,5 at.%) à 1200 °C. À basse température ( $< 500$  °C), la dissolution de l'oxygène dans la matrice de zirconium se déroule préférentiellement aux joints de grains, entraînant la formation de lamelles de phase  $\alpha(\text{O})$  à ce niveau. À haute température ( $> 700$  °C), deux mécanismes de transport sont actifs : i) aux joints de grains, et ii) en volume dans les sites octaédriques de la phase  $\alpha$  du zirconium, entraînant la formation de lamelles de phase  $\alpha(\text{O})$  selon les variants  $\alpha$  des grains  $\beta$ .

La gaine oxydée à haute température en double face est donc composée de cinq couches (de l'extérieur vers l'intérieur de la gaine) : la zircone externe, l' $\alpha(\text{O})$  externe, le cœur  $\beta$ , l' $\alpha(\text{O})$  interne, la zircone interne (Figure II-8).

La Figure II-9 illustre cette diffusion de l'oxygène à travers l'épaisseur de la gaine (Figure II-9 (b)) suivant la microstructure associée après refroidissement (Figure II-9 (a)).

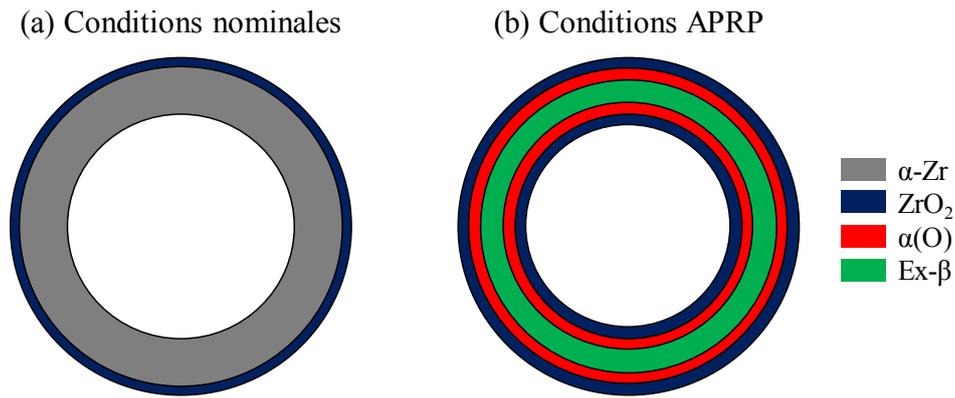


Figure II-8 : Illustration schématique de la microstructure stratifiée des gaines combustibles après (a) oxydation en conditions normales de fonctionnement et (b) oxydation à haute température en conditions d'APRP.

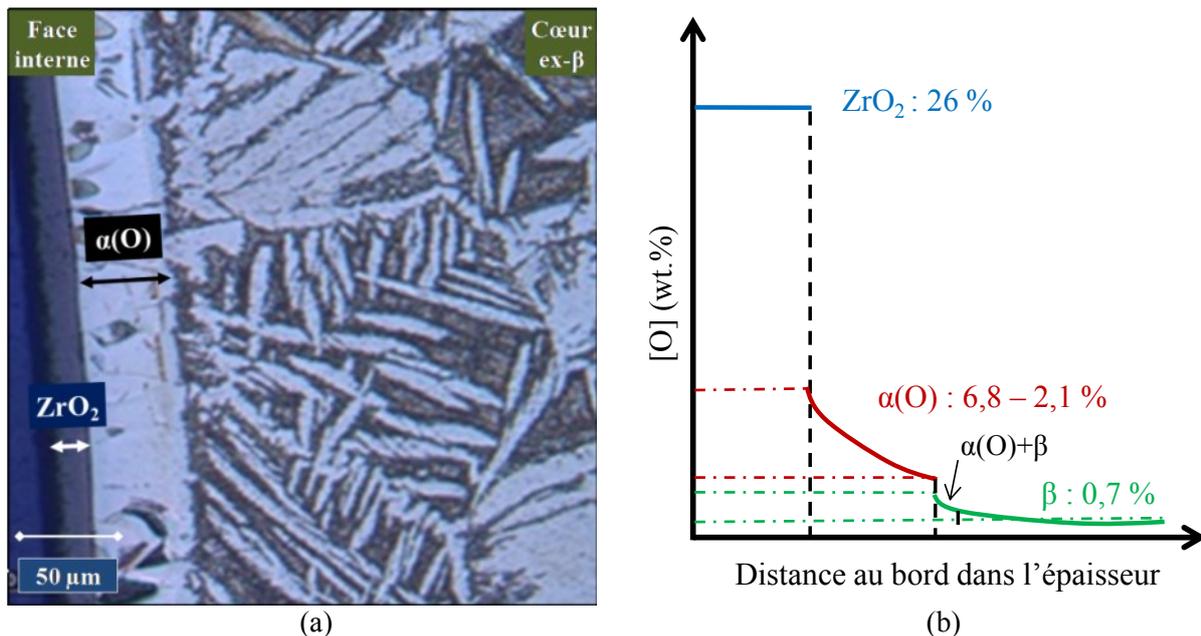


Figure II-9 : (a) Microstructure caractéristique d'une gaine vierge (avec une teneur en hydrogène faible) oxydée à 1200 °C puis refroidie et (b) schéma de la distribution moyenne de l'oxygène associée dans sa configuration à haute température.

### Contraintes internes

Des contraintes internes élevées dans la zirconie, l' $\alpha(O)$  et le substrat  $\beta$  sont générées par les expansions induites par les transformations  $\beta \rightarrow \alpha(O)$  et  $\alpha(O) \rightarrow ZrO_2$ . Le rapport des volumes molaires entre le métal et son oxyde est appelé coefficient de Pilling-Bedworth  $C_{PB}$ . Il permet de déterminer le changement de volume dû à la formation de zirconie en l'absence de contrainte. Dans le cas du zirconium et de la zirconie, le coefficient de Pilling-Bedworth est égal à 1,56.

La couche de zirconie subit une contrainte de compression dans la direction circumférentielle, qui est maximale au niveau de l'interface métal/oxyde et vaut de l'ordre de 1,2 GPa [53]. La dilatation volumique entraînée par la dissolution de l'oxygène imposerait également l'état de compression de la couche de phase  $\alpha(O)$ .

La zirconie existe sous trois formes cristallographiques. Sous 1 atm et sans contrainte appliquée :

- Pour  $T < 1205$  °C, la zirconie est sous forme monoclinique ;
- Pour  $1205 < T < 1525$  °C, la zirconie est sous forme tétragonale ;
- Pour  $1525 < T$ , la zirconie est sous forme cubique.

Les contraintes de compression liées à l'accommodation de changement de volume entre le métal et l'oxyde ainsi que la présence d'éléments dissous dans la zirconie abaissent la température de

transformation de phase allotropique monoclinique  $\leftrightarrow$  tétragonale [54]. La zircone ainsi formée sur les alliages de zirconium est sous-stœchiométrique en oxygène et l'écart à la stœchiométrie est maximal à pression atmosphérique à 1900 °C, avec une concentration en oxygène de 63 at.% au lieu de 66,67 at.%. Les défauts majoritaires au sein de la zircone sont les lacunes d'oxygène, qui permettent la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde [55].

### II.C.1.2. Cinétique d'oxydation du Zy-4 en milieu vapeur à haute température et calcul de l'ECR

Au-dessus de 1000 °C, la réaction d'oxydation des alliages de zirconium en milieu vapeur est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde d'épaisseur croissante jusqu'à l'interface oxyde-métal et la cinétique d'oxydation résultante suit une fonction parabolique. Les premiers travaux sur la cinétique d'oxydation des alliages Zircaloy sont ceux de BAKER-JUST [55] puis de CATHCART-PAWEL [56] et sont toujours utilisés aujourd'hui comme référence. On peut également citer les travaux de LEISTIKOW [57], KAWASAKI [58], URBANIC [59]. Ils montrent que la cinétique d'oxydation isotherme suit une loi parabolique, qui s'exprime par (Éq. II-2) :

$$\Delta w^2 = \delta^2 \times t \text{ (g.cm}^{-2}\text{)}^2 \quad \text{Éq. II-2}$$

avec  $\Delta w = \Delta w_{O_2}$  le gain de masse par unité de surface ( $\Delta w = \frac{\Delta m}{S}$  avec  $\Delta m$  le gain de masse et  $S$  la surface de l'échantillon exposée à la vapeur),  $t$  le temps et  $\delta^2$  la constante de loi parabolique.  $\delta^2$  suit une loi d'Arrhenius pour une température supérieure à 1000 °C et s'exprime par (Éq. II-3) :

$$\delta^2 = A \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Éq. II-3}$$

avec  $T$  la température exprimée en Kelvin et  $R$  la constante des gaz parfaits, prise égale à 8,314 J/mol/K,  $Q$  l'énergie d'activation (J/mol) et  $A$  le facteur pré-exponentiel ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les paramètres des cinétiques d'oxydation déterminées dans la littérature sont indiqués dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Paramètres des cinétiques d'oxydation du Zy-4 à haute température.

Loi	A ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Q (J/mol)
BAKER-JUST [55]	4,098	190465
LEISTIKOW [57]	0,524	174360
CATHCART-PAWEL [56]	0,3622	167190
KAWASAKI [58]	0,468	170410
URBANIC [59]	0,0364	139900

Les équations Éq. II-2 et Éq. II-3 sont considérées valides sur l'intervalle de température [1000 ; 1500 °C] pour des conditions d'oxydation isotherme sous vapeur et sur des gaines de Zy-4 vierges ne présentant pas de couche d'oxyde protectrice pré-transitoire. En dessous de 1000 °C, la cinétique d'oxydation n'est plus parabolique du fait de la transformation de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .

Les études menées sur la cinétique d'oxydation du Zy-4 depuis les années 1980 montrent que la corrélation de BAKER-JUST (BJ), très utilisée dans la littérature, est sur-prédictive (donc conservative) tandis que la corrélation de CATHCART-PAWEL (CP) est considérée comme en étant la meilleure estimation dans la gamme de températures considérée [60]. Dans la suite de l'étude, les deux corrélations seront utilisées et précisées dans chaque cas.

Ces relations empiriques ont été déterminées par des études thermogravimétriques évaluant l'évolution du gain de masse global en fonction du temps et de la température. Ce gain de masse global peut être traduit en épaisseur d'oxyde équivalente en considérant que tout l'oxygène absorbé sert à la formation de zircone parfaitement stœchiométrique. Cela constitue ainsi une méthode d'évaluation de l'ECR.

La masse de zirconium consommée par unité de surface  $\Delta w_{Zr}$  s'exprime à partir du gain de masse par unité de surface  $\Delta w_{O_2}$  selon l'équation (Éq. II-4) :

$$\Delta w_{O_2} = \Delta w_{Zr} \times \frac{M_{O_2}}{M_{Zr}} \quad \text{Éq. II-4}$$

avec  $M_{O_2}=32$  g/mol et  $M_{Zr}=91,2$  g/mol les masses molaires respectivement du dioxygène et du zirconium.

Ces études sur l'oxydation à haute température de gaines de Zy-4 ont également permis de mettre en évidence que la cinétique de croissance des épaisseurs,  $e$ , de zircon et d' $\alpha(O)$  obéit également à une loi parabolique, avec une constante  $\gamma^2$  exprimée par une loi d'Arrhenius (Éq. II-5) :

$$e^2 = \gamma^2 \times t \quad \text{Éq. II-5}$$

Les paramètres des cinétiques de la croissance des épaisseurs des couches de zircon et d' $\alpha(O)$  sont indiqués dans le Tableau II-6. La Figure II-10 compare les cinétiques de croissance des épaisseurs de phases de gaines de Zy-4 oxydées sous vapeur à 1200 °C. Il est à noter que selon les études, la proportion de phase  $\alpha(O)$  par rapport à la zircon est plus ou moins élevée : pour CATHCART-PAWEL (courbes rouges), les épaisseurs sont sensiblement égales, mais pour LEISTIKOW et URBANIC (courbes bleues et vertes) l'épaisseur d' $\alpha(O)$  est plus élevée que l'épaisseur de zircon.

Tableau II-6 : Paramètres des cinétiques de croissance des épaisseurs de zircon et d' $\alpha(O)$  lors de l'oxydation de gaines de Zy-4 à haute température sous vapeur d'eau.

Loi	$A_{\alpha(O)}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$Q_{\alpha(O)}$ (J/mol)	$A_{ZrO_2}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$Q_{ZrO_2}$ (J/mol)
LEISTIKOW [57]	0,508	182347	$7,82 \times 10^{-2}$	168127
CATHCART-PAWEL [56]	1,523	201515	$2,25 \times 10^{-2}$	150236
KAWASAKI [58]	--	--	$2,14 \times 10^{-2}$	150110
URBANIC [59]	0,153	164937	$1,30 \times 10^{-3}$	112900

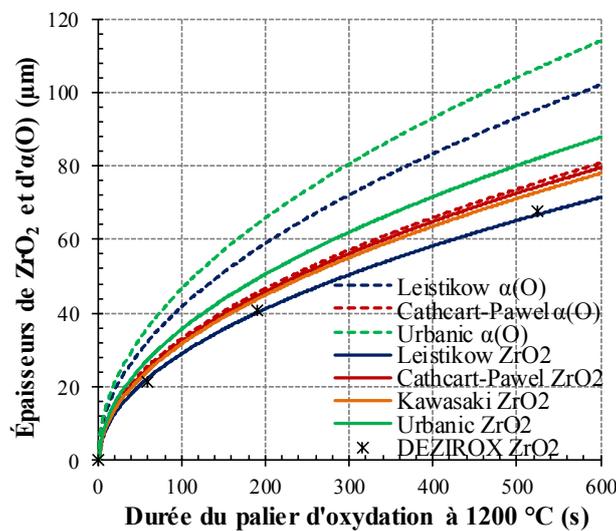


Figure II-10 : Comparaison des cinétiques de croissance des épaisseurs de zircon (traits pleins) et d' $\alpha(O)$  (traits pointillés) lors de l'oxydation de gaines de Zy-4 sous vapeur à 1200 °C selon différentes études issues de la littérature (LEISTIKOW [57], CATHCART-PAWEL [56], KAWASAKI [58], BAKER-JUST [55], URBANIC [59], LE SAUX [61] (essais DEZIROX)).

L'ECR peut être calculé de différentes manières. Deux nous seront utiles dans notre étude, qui utilisent les cinétiques d'oxydation présentées précédemment (BAKER-JUST et CATHCART-PAWEL) :

- Via la connaissance de l'historique de température et l'utilisation de cinétiques d'oxydation (qui permettent le calcul de gains de masse et d'épaisseurs de phases) ;
- Via la connaissance des épaisseurs de phases mesurées (par exemple) en microscopie optique (par exemple).

### II.C.1.2.a. Estimation de l'ECR à partir de l'historique de température et des cinétiques d'oxydation

L'estimation de l'ECR à partir de la connaissance de l'historique thermique permet de calculer l'ECR en fonction du transitoire de température. Elle est ainsi utilisée en approche inverse pour calibrer la durée de palier d'oxydation  $t_{ox}$  à  $T_{ox}$  pour un ECR visé donné, puis, en calcul direct, pour calculer l'ECR effectivement atteint à partir de la température enregistrée lors de l'essai. Elle considère que la totalité de l'oxygène absorbé participe à la formation de la couche de zircon. L'épaisseur de zircon  $e_{ZrO_2}$  est donc ici fictive.

L'épaisseur de zircon formée  $e_{ZrO_2}$  (exprimée en  $\mu m$ ) est calculée par (Éq. II-6) :

$$e_{ZrO_2} = \left( w_{Zr} \times \frac{C_{PB}}{\rho_{Zr}} \right) \times 10^7 \quad \text{Éq. II-6}$$

avec :

$\rho_{Zr}=6500 \text{ kg/m}^3$  : la densité du zirconium ( $\sim \rho_{Zy-4}$ ) ;  
 $C_{PB}=1,56$  (à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) : le coefficient de Pilling-Bedworth, rapport des volumes molaires de zircon et de zirconium  $\frac{\Omega_{ZrO_2}}{\Omega_{Zr}}$ , qui correspond au rapport des volumes de zircon formée et de zirconium consommé par la réaction d'oxydation ;  
 $w_{Zr}$  : la masse de zirconium par unité de surface consommée par la réaction d'oxydation, exprimée en  $g_{Zr}/cm^2$ .

La masse de zirconium consommé par oxydation dans un volume  $V$  entièrement transformé en  $ZrO_2$  de surface réactive  $S_0$  pour un ECR de 100 % vaut (Éq. II-7) :

$$w_{Zr}(100\%ZrO_2) \times S_0 = V \times \rho_{Zr} \quad \text{Éq. II-7}$$

Le rapport  $\frac{S_0}{V}$  dépend à la fois de la géométrie et du type d'oxydation (simple ou double face).

Ainsi, dans le cas d'un tube bouché aux deux extrémités (Éq. II-8 et Éq. II-9) :

$$\frac{S_0}{V} = \frac{1}{e_{\text{m\u00e9tal}} \left( 1 - \frac{e_{\text{m\u00e9tal}}}{2r_{\text{ext-m\u00e9tal}}} \right)} \quad \text{en oxydation simple face,} \quad \text{Éq. II-8}$$

$$\frac{S_0}{V} = \frac{2}{e_{\text{m\u00e9tal}}} \quad \text{en oxydation double face.} \quad \text{Éq. II-9}$$

L'épaisseur de métal post-ballonnement  $e_{\text{m\u00e9tal}}$  (en  $\mu m$ ) utilisée dans le calcul de l'ECR tient compte :

- D'une réduction géométrique initiale, utilisée dans la littérature afin de simuler la perte de métal par l'oxydation en service (formation d'une couche de zircon pré-transitoire) ;
- D'une réduction liée à l'amincissement par ballonnement de la gaine.

Le rayon externe post-ballonnement  $r_{\text{ext-m\u00e9tal}}$  s'exprime alors (Éq. II-10) :

$$r_{\text{ext-m\u00e9tal}} = \left( r_{\text{ext-nominal}} - \frac{e_{ZrO_2\text{-pr\u00e9-transitoire}}}{C_{PB}} \right) - e_{\text{r\u00e9duction-m\u00e9canique}} \quad \text{Éq. II-10}$$

avec :

$r_{\text{ext-nominal}}$  le rayon externe nominal de la gaine ;  
 $e_{ZrO_2\text{-pr\u00e9-transitoire}}$  l'épaisseur de la couche de zircon pré-transitoire ;  
 $e_{\text{r\u00e9duction-m\u00e9canique}}$  l'épaisseur réduite mécaniquement.

L'épaisseur moyenne de métal après ballonnement est estimée à partir de la déformation circonférentielle  $\varepsilon_{\theta\theta}$  au niveau du ballon en faisant l'hypothèse de conservation de la section du tube et d'une déformation homogène (Éq. II-11).

$$S_{\text{nominale}} = S_{\text{m\u00e9tal}}, \text{ soit } \pi(r_{\text{ext-nominal}}^2 - r_{\text{int-nominal}}^2) = \pi(r_{\text{ext-m\u00e9tal}}^2 - r_{\text{int-m\u00e9tal}}^2) \quad \text{Éq. II-11}$$

avec  $S_{\text{nominale}}$  la section de la gaine (soit  $\sim 16 \text{ mm}^2$ ),  $S_{\text{métal}}$  la section de la gaine post-ballonnement,  $r_{\text{int-nominale}}$  le rayon interne nominal de la gaine,  $r_{\text{int-métal}}$  et  $r_{\text{ext-métal}}$  les rayons interne et externe de la gaine post-ballonnement (Figure II-11).

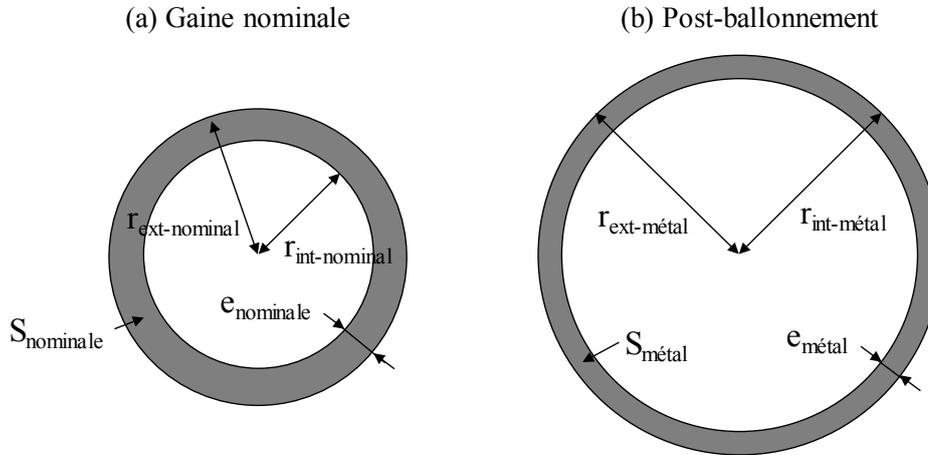


Figure II-11 : Schéma de la gaine (a) avant et (b) après éclatement.

La déformation circonférentielle est déterminée à partir de la mesure du rayon maximal du ballon par la relation (Éq. II-12) :

$$\varepsilon_{\theta\theta} = \left( \frac{r_{\text{ext-max}} - r_{\text{ext-nominale}}}{r_{\text{ext-nominale}}} \right) \quad \text{Éq. II-12}$$

Après résolution de l'équation du second degré Éq. II-11 en prenant en compte l'équation Éq. II-12, l'épaisseur de métal après oxydation en réacteur, réduction mécanique et ballonnement s'exprime par (Éq. II-13) :

$$e_{\text{métal}} = (1 + \varepsilon_{\theta\theta}) \times r_{\text{ext-nominale}} - \sqrt{[(1 + \varepsilon_{\theta\theta})^2 - 1] \times r_{\text{ext-nominale}}^2 + r_{\text{int-nominale}}^2} \quad \text{Éq. II-13}$$

Pour une masse de zirconium consommé par oxydation par unité de surface  $w_{\text{Zr}}$  donnée, l'ECR s'exprime par (Éq. II-14) :

$$\text{ECR} = \frac{w_{\text{Zr}}}{w_{\text{Zr}}(100\% \text{ZrO}_2)} \times 100 = \frac{w_{\text{Zr}} \times S_0}{\rho_{\text{Zr}} V} \times 100 \quad \text{Éq. II-14}$$

L'ECR (%) s'exprime donc par (Éq. II-15 et Éq. II-16) :

$$\text{ECR} = \frac{w_{\text{Zr}}}{\rho_{\text{Zr}} \times e_{\text{métal}} \left(1 - \frac{e_{\text{métal}}}{2r_{\text{ext-métal}}}\right)} \times 10^9 \quad \text{en oxydation simple face} \quad \text{Éq. II-15}$$

$$\text{ECR} = \frac{2 \times w_{\text{Zr}}}{\rho_{\text{Zr}} \times e_{\text{métal}}} \times 10^9 \quad \text{en oxydation double face} \quad \text{Éq. II-16}$$

avec  $w_{\text{Zr}}$  en  $\text{g/cm}^2$ ,  $\rho_{\text{Zr}}$  en  $\text{kg/m}^3$  et  $e_{\text{métal}}$  en  $\mu\text{m}$ .

Ainsi, à partir des relevés de températures peuvent être calculés les ECR sur l'ensemble du transitoire selon différentes hypothèses :

- Selon les deux corrélations (BJ et CP) ;
- Sur la géométrie initiale ou sur la géométrie déformée avant oxydation ;
- En oxydation simple et double face.

La Figure II-12 représente l'évolution de l'ECR en fonction de la durée du palier d'oxydation sous vapeur à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  en double face d'une gaine de Zy-4 de  $570 \mu\text{m}$  d'épaisseur, calculée selon les cinétiques d'oxydation de différentes études. Comme cela a été évoqué précédemment, BAKER-JUST surestime de manière importante la cinétique d'oxydation (courbe bleue) et CATCHART-PAWEL est considérée comme la corrélation de référence (courbe rouge).

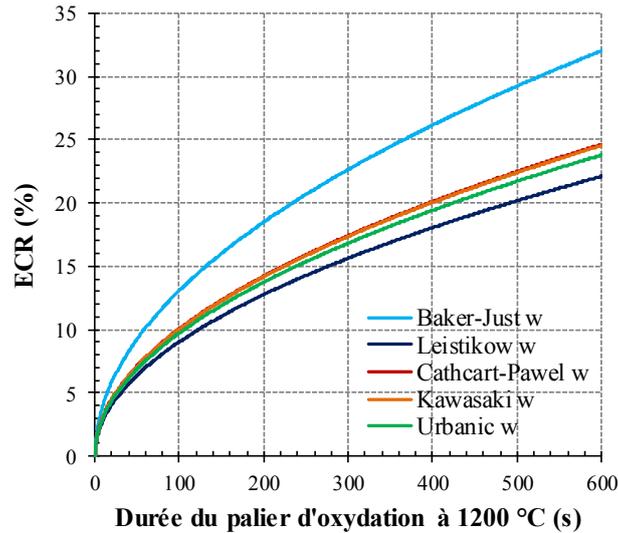


Figure II-12 : Évolution de l'ECR en fonction de la durée du palier d'oxydation (double face) d'une gaine de Zy-4 de 570 µm d'épaisseur sous vapeur à 1200 °C selon différentes cinétiques issues de la littérature (LEISTIKOW [57], CATHCART-PAWEL [56], KAWASAKI [58], BAKER-JUST [55], URBANIC [59]).

### II.C.1.2.b. Estimation de l'ECR à partir des mesures d'épaisseurs de phases

Une deuxième approche consiste à calculer l'ECR à partir des mesures d'épaisseurs de phases réalisées notamment en microscopie optique. Elle est utilisée pour déterminer l'ECR local réel post-mortem.

En tenant compte de la formation de la couche  $\alpha(O)$  riche en oxygène, BRACHET exprime l'épaisseur de phase  $\alpha(O)$  en épaisseur de phase  $ZrO_2$  équivalente en utilisant le rapport des concentrations atomiques moyennes en oxygène des phases  $\alpha(O)$  et  $ZrO_2$  ( $C_{\alpha(O)}/C_{ZrO_2}$ ). Le choix des teneurs moyennes est légitime, car le gradient de concentration en O est linéaire dans la couche  $\alpha(O)$  et négligeable dans la zirconite. Ce rapport est évalué à 0,225 par BRACHET [62].

Il en résulte l'expression de l'ECR suivante (Éq. II-17) :

$$ECR = \frac{e_{ZrO_2} + C_{PB} e_{\alpha(O)} \left( \frac{C_{\alpha(O)}}{C_{ZrO_2}} \right)}{C_{PB} \times e_{\text{métal}}} \quad \text{Éq. II-17}$$

### II.C.1.3. Phénomène de breakaway

La forme stable de l'oxyde de zirconium qui se développe en conditions d'APRP à haute température est la zirconite tétragonale. Elle est dense, adhérente et protectrice vis-à-vis de la prise d'hydrogène. Cependant, sous certaines conditions intervient la transformation allotropique vers la phase monoclinique (stable à basse température), plus poreuse et moins protectrice. Cette transformation de phase s'initie localement à l'interface métal-oxyde et se développe rapidement à travers la couche d'oxyde, associée à une variation de volume élevée. Elle s'accompagne généralement d'une augmentation de la cinétique d'oxydation, qui passe d'une dépendance au temps parabolique à linéaire, et d'une prise d'hydrogène de la gaine. Ce phénomène est connu sous le nom de breakaway [22]. Ce phénomène n'étant observé que pour des temps d'oxydation longs supérieurs à 1500 s à 1000 °C sur du Zy-4, il n'entre pas dans le cadre de cette étude [23], où les temps d'oxydation sont inférieurs à 700 s.

### II.C.1.4. Bilan de l'oxydation à haute température

Le zirconium a une grande affinité pour l'oxygène. À haute température, les alliages de zirconium s'oxydent rapidement selon une cinétique parabolique et la gaine devient un matériau stratifié avec un cœur  $\beta$  contenant à l'équilibre à 1200 °C 0,5 wt.% d'oxygène, des couches intermédiaires d' $\alpha(O)$

contenant de 2 à 7 wt.% d'oxygène et des couches de  $ZrO_2$  au niveau de l'interface avec la vapeur contenant ~26 wt.% d'oxygène. Le phénomène de breakaway n'est pas considéré car il intervient pour des durées d'oxydation hors du cadre de notre étude. Les corrélations cinétiques d'oxydation de référence sont celles de CATHCART-PAWEL et de BAKER-JUST, cette dernière surestimant l'oxydation et étant utilisée dans les critères de sûreté APRP internationaux.

Les croissances des épaisseurs des couches de zircone et d' $\alpha(O)$  suivent également des cinétiques paraboliques et, selon les études, la croissance de l'épaisseur d' $\alpha(O)$  est plus rapide que celle de la zircone.

Il existe deux méthodes de calcul de l'ECR, grandeur qui permet de quantifier le taux d'oxydation et qui est couramment utilisée dans la littérature ; i) l'une à partir du transitoire thermique subi par la gaine, d'une corrélation cinétique (généralement BAKER-JUST ou CATHCART-PAWEL) ainsi que de la mesure de la déformation locale de la gaine et ii) l'autre post-mortem à partir des mesures des épaisseurs de phases. Ces deux méthodes permettent de prendre en compte la géométrie locale de la gaine.

Ces méthodes et données seront utilisées pour analyser et comparer nos résultats.

## II.C.2. Hydruration à haute température

La teneur en hydrogène des gainages combustibles est de l'ordre d'une dizaine de wppm à l'état de réception. Cependant, en fonctionnement normal la teneur en hydrogène représentative de la fin de vie des gaines en Zy-4 peut atteindre 600 wppm [23] et en conditions accidentelles les teneurs en hydrogène peuvent atteindre quelques milliers de wppm, soit 10 à 30 at.%. L'hydrogène est présent dans la matrice soit en solution solide sur les sites octaédriques et tétraédriques de la phase  $\alpha_{Zr}$ , soit, une fois la limite de solubilité atteinte, précipité sous forme d'hydrures de composition  $ZrH_x$ . L'hydrogène est un élément  $\beta$ -gène ; il partitionne lors de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  et se concentre dans la phase  $\beta$ . Ainsi, la précipitation des hydrures a lieu préférentiellement aux joints de grains de la phase  $\alpha_{Zr}$ , qui sont les dernières zones transformées et la teneur en hydrogène au sein des couches de  $ZrO_2$  et d' $\alpha(O)$  est négligeable [63] [64].

La formation des hydrures peut intervenir avec l'augmentation de la teneur en hydrogène et/ou lors du refroidissement. La prise d'hydrogène a un effet sur les propriétés mécaniques, métallurgiques et sur la résistance à la corrosion du matériau de gainage. L'effet de l'hydrogène dépend évidemment de sa concentration, mais aussi de l'orientation et de la répartition des hydrures. La prise d'hydrogène peut être problématique en service mais également lors des opérations de manutention, lors du transport et de l'entreposage et surtout en cas de situations accidentelles.

Sur la gaine, ses effets sont multiples :

- La présence d'hydrogène augmente de manière significative la limite de solubilité de l'oxygène au sein de l'alliage en phase  $\alpha$  et en phase  $\beta$ , favorisant ainsi la prise d'oxygène et affectant par conséquent les propriétés du Zy-4 ;
- L'hydrogène, que ce soit sous forme d'hydrures ou en solution solide, a un effet fragilisant sur le comportement de l'alliage et diminue ses propriétés mécaniques.

### II.C.2.1. Le système Zr-H

À l'équilibre, la limite de solubilité de l'hydrogène dans la matrice  $\alpha_{Zr}$  est dépendante de la température, comme le montre le diagramme de phases Zr-H établi par ZUZEK [65] et présenté sur la Figure II-14. Elle suit une loi de type Arrhenius [66] [67]. Elle est maximale à la température du palier eutectoïde, 550 °C et atteint 700 wppm (~6 at.%). Elle est négligeable pour des températures inférieures à 100 °C (inférieure à 1 wppm à température ambiante).

Lors d'une variation de température, la limite de solubilité de l'hydrogène dans l' $\alpha_{Zr}$  présente une hystérésis (Figure II-13). La limite de solubilité lors de la précipitation est différente de celle lors de la dissolution. Au refroidissement, la concentration en hydrogène dans la phase  $\alpha_{Zr}$  est supérieure à la limite de solubilité au chauffage, synonyme d'un phénomène de sursaturation.

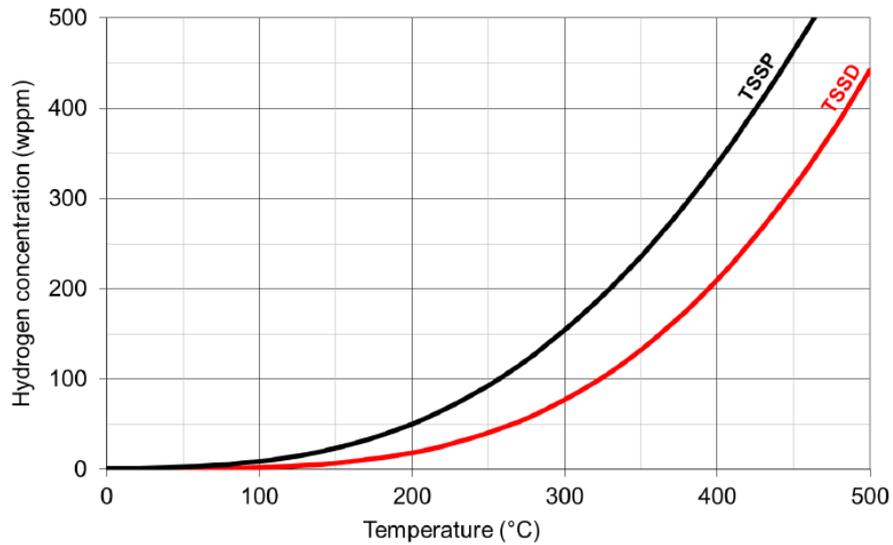


Figure II-13 : Hystérésis de la limite de solubilité dans la phase  $\alpha$  du Zy-4 détendu, en dissolution (TSSD) et en précipitation (TSSP), d'après KAMMENZIND [68] repris par HELLOUIN DE MÉNIBUS [69].

De plus, SOMENO repris par VESCHUNOV [70] a montré que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du zirconium suit une loi d'Arrhenius, selon (Éq. II-18) :

$$D_H^\varphi = A^\varphi \times \exp\left(-\frac{B^\varphi}{RT}\right) \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad \text{Éq. II-18}$$

avec  $\varphi$  la phase  $\alpha$  ou la phase  $\beta$ . Les coefficients de l'équation Éq. II-18 sont donnés dans le Tableau II-7. L'activation thermique de la diffusion de l'hydrogène dans le zirconium est basse. À 1200 °C, le coefficient  $D_H$  est de l'ordre de  $3,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ .

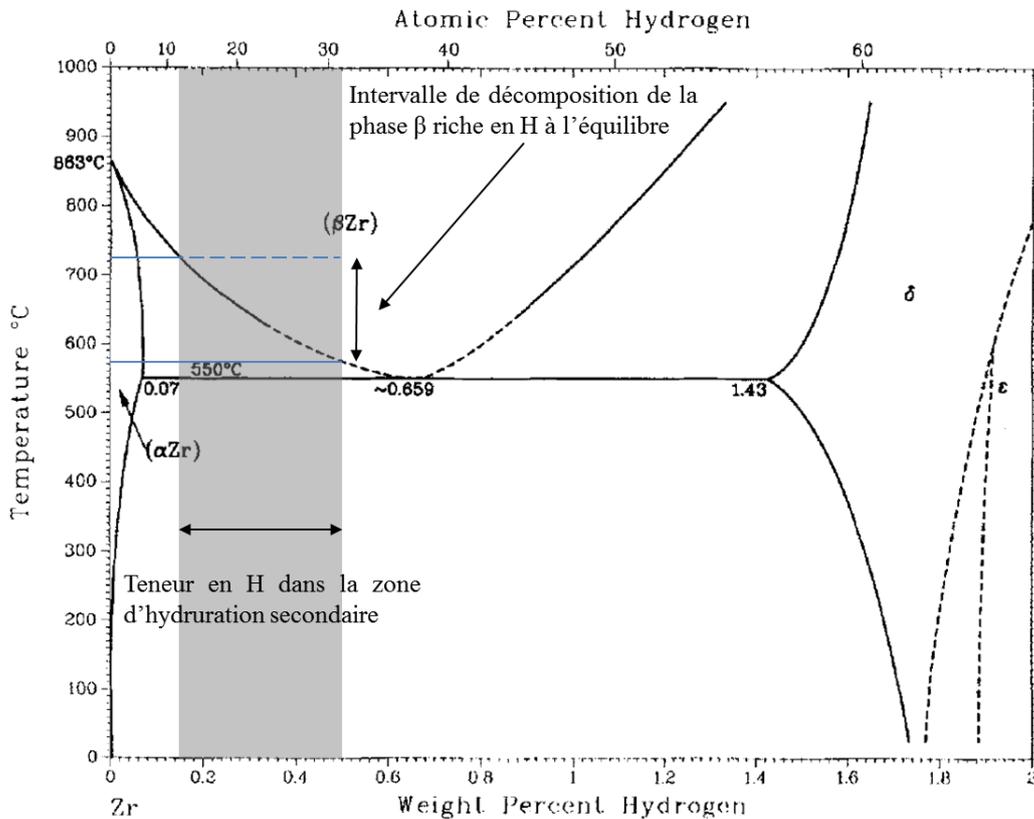


Figure II-14 : Diagramme de phases partiel Zr-H, d'après ZUZEK [65].

Tableau II-7 : Coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du zirconium [70].

Phase $\phi$	Coefficient pré-exponentiel A ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	Énergie d'activation B ( $\text{kJ/mol}$ )
$\alpha$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	38,1
$\beta$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	35,1

### II.C.2.2. Nature des hydrures formés après hydruration à haute température

Les hydrures stables se forment dans le domaine  $\text{ZrH}_{1,6}$ - $\text{ZrH}_{2,0}$  du diagramme de phases Zr-H. Ils peuvent exister sous deux formes :

- Une phase delta ( $\delta$ ), de stœchiométrie  $\text{ZrH}_{1,5}$  à  $\text{ZrH}_{1,66}$  à température ambiante, de structure cubique à faces centrées, de densité 5,65, qui se forme pour des vitesses de refroidissement lentes ( $< 1,3$  °C/min). Sa précipitation entraîne une augmentation de volume d'environ 17 %. C'est l'hydrure stable à température ambiante et le plus couramment formé dans les conditions nominales de service des réacteurs. Il précipite sous forme de plaquettes plus ou moins larges selon l'histoire thermique du matériau. Pour des températures de précipitation plus élevées, sa stœchiométrie peut varier de  $\text{ZrH}_{1,3}$  à  $\text{ZrH}_{1,7}$  ;
- Une phase epsilon ( $\epsilon$ ), de stœchiométrie  $\text{ZrH}_{1,7}$  à  $\text{ZrH}_2$  de structure tétragonale centrée. Il est observé dans des rims d'hydrures de teneur supérieure à 3000 wppm [71].

Deux hydrures métastables ont également été observés :

- L'hydrure gamma ( $\gamma$ ), de stœchiométrie  $\text{ZrH}$ , de structure tétragonale à faces centrées. Il précipite sous forme d'aiguilles orientées selon les trois directions équivalentes  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de la matrice d' $\alpha_{\text{Zr}}$  [72]. Cet hydrure métastable se forme par un processus hybride de cisaillement de la maille hexagonale de la phase  $\alpha_{\text{Zr}}$  combinée à une migration des atomes d'hydrogène. Ses conditions de formation sont discutées dans la littérature. Pour de très faibles teneurs en hydrogène ( $< 50$  wppm), PSHENICHNIKOV [73] considère que seuls les hydrures- $\gamma$  sous forme d'aiguilles existent, sans signe d'hydrures- $\delta$ . Dans ce cas, ces hydrures- $\gamma$  sont répartis de manière homogène dans le métal et n'ont pas d'impact sur les propriétés mécaniques du matériau. Sous l'effet de la température ou d'un gradient de contrainte, l'hydrogène peut se relocaliser et entraîner la formation d'hydrures- $\delta$ .

NATH [72] observe que les hydrures- $\gamma$  ne sont présents que pour des teneurs en hydrogène inférieures à 500 wppm et sont favorisés par des vitesses de refroidissement élevées depuis 550 °C.

Pour des teneurs en hydrogène élevées ( $1000 < [\text{H}] < 4700$  wppm), DAUM [71] et PSHENICHNIKOV [73] ont détecté la présence d'hydrures- $\gamma$  pour différents scénarios de refroidissement en présence d'hydrures- $\delta$  majoritaires. Cette coexistence peut être expliquée par les propriétés de ces deux hydrures : les hydrures- $\gamma$  ont un volume de maille plus faible et accommodent mieux la déformation que les hydrures- $\delta$ . Les hydrures- $\delta$  seraient donc formés à partir des hydrures- $\gamma$ .

- L'hydrure zêta ( $\zeta$ ), de stœchiométrie  $\text{Zr}_2\text{H}$ , de structure hexagonale compacte. Il a été mis en évidence par ZHAO quel que soit le scénario de refroidissement [74].

Lors d'analyses par diffraction de neutrons sur des échantillons de Zy-4 contenant environ 3000 wppm d'hydrogène, TURQUE [75] détermine l'intervalle de température de précipitation des hydrures à [520 ; 540 °C]. La précipitation des hydrures apparaît donc à une température très proche de la température de transformation eutectoïde  $\beta \rightarrow \alpha + \delta$  donnée par le diagramme de phases Zr-H (Figure II-14), à savoir 550 °C. Ces résultats sont également cohérents avec l'intervalle de température de précipitation des hydrures calculé par l'auteur ([554 ; 560 °C]).

L'orientation morphologique de cette précipitation est gouvernée par trois paramètres principaux :

- La texture du matériau, qui dans le cas des gaines favorise une précipitation circonférentielle des hydrures ;
- L'orientation morphologique des joints de grains ;

- Les contraintes : les hydrures présentant un volume plus grand que celui de la phase  $\alpha_{Zr}$ , ils se développent préférentiellement dans un plan perpendiculaire à la plus grande contrainte principale.

La diffusion de l'hydrogène dans la matrice  $\alpha_{Zr}$  est plus rapide que dans l'oxyde et plus élevée que dans l'hydrure- $\delta$ .

Par ailleurs, à notre connaissance peu de publications traitent de la distribution de l'hydrogène dans des gaines de Zy-4 pré-hydrurées et ayant subi une incursion dans le domaine  $\beta$ .

Les travaux de TURQUE [75], PSHENICHNIKOV [76] et de GROSSE [73] mettent en évidence que tout l'hydrogène absorbé n'a pas précipité sous forme d'hydrures lors d'un transitoire d'APRP, bien que la limite de solubilité de l'hydrogène dans l' $\alpha_{Zr}$  à température ambiante soit de quelques dizaines de wppm. GROSSE a ainsi établi qu'une partie de l'hydrogène serait retenu en solution au sein du réseau cristallin du zirconium distordu du fait du refroidissement rapide (trempe) en fin de transitoire d'APRP. Cette sursaturation d'hydrogène en solution solide dans la phase  $\alpha_{Zr}$  est estimée par TURQUE à 1000 wppm pour une teneur globale en hydrogène de 3300 wppm [75].

De plus, les analyses en diffraction des rayons X menées par PSHENICHNIKOV [76] révèlent la présence d'hydrures- $\gamma$  et - $\delta$  ; cependant, aucun hydrure macroscopique n'est détecté en microscopie optique. La fragilisation par l'hydrogène des gaines ayant subi un transitoire d'APRP pourrait donc être causée par des hydrures à l'échelle nanométrique et par l'hydrogène en solution solide dans l'ex- $\beta$ .

Le paramètre « a » de la maille  $\alpha_{Zr}$  évolue peu après hydruration. En revanche, le paramètre « c » croît de manière continue de 5,146 (Zy-4 à l'état de réception) jusqu'à 5,160±0,0005 Å à température ambiante avec l'insertion d'atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels tétraédriques [73] (Zy-4 hydruré à 6500 wppm). Cette évolution du volume unitaire en fonction de la teneur en hydrogène est le marqueur de contraintes additionnelles au sein de la matrice qui, selon PSHENICHNIKOV, pourraient générer une fissure ayant la capacité de se propager entre deux couches atomiques de zirconium [73].

### II.C.2.3. Effet de l'hydrogène sur l'oxydation du Zy-4 en conditions d'APRP

Dans [3], GRANDJEAN et HACHE récapitulent différentes études sur le sujet. Les travaux menés par le CEA à Grenoble (programme CINOG) et à Saclay et par le JAEA montrent que la teneur en hydrogène n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation. Cependant, la solubilité de l'oxygène dans la phase  $\beta$  augmente significativement avec la teneur de celle-ci en hydrogène [77] (élément  $\beta$ -gène) (Figure II-15). Les travaux expérimentaux de la Figure II-16 sont en accord avec ces données thermodynamiques. Ainsi, à 1200 °C, la solubilité maximale de l'oxygène dans  $\beta_{Zr}$  du Zy-4 est de 0,5 wt.% en l'absence d'hydrogène, de 0,8 wt.% pour [H]=600 wppm et ~3 wt.% pour [H]=4000 wppm.

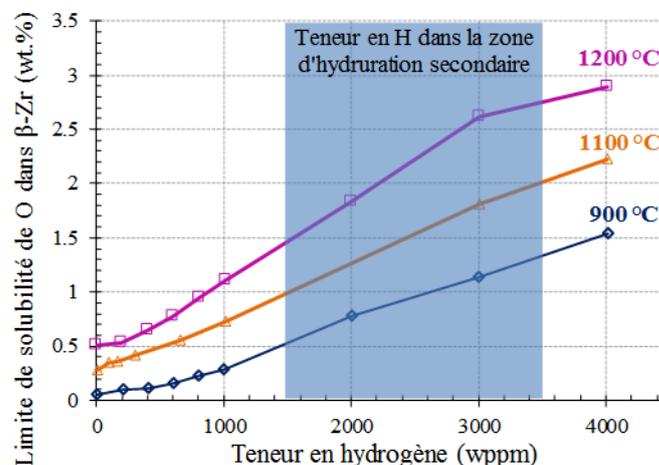


Figure II-15 : Simulation de l'évolution de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase  $\beta$  en fonction de la teneur en hydrogène du Zy-4 à différentes températures [77].

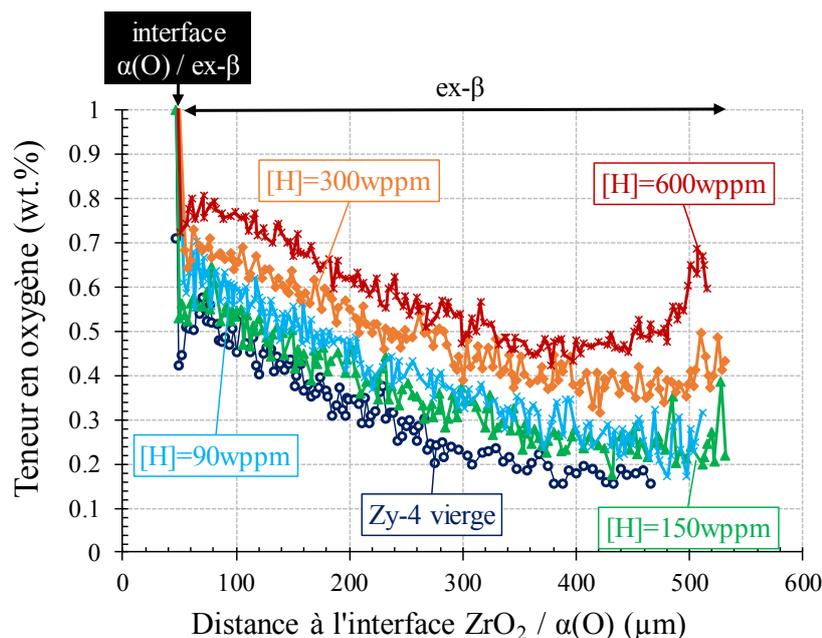


Figure II-16 : Profils de diffusion de l'oxygène mesurés à la microsonde de Castaing sur des échantillons de Zy-4 pré-hydrurés à 0, 90, 150, 300 et 600 wppm puis oxydés sous vapeur à 1200 °C pendant 1200 s, d'après [77] repris par [52]. (L'augmentation de teneur en hydrogène près de la paroi interne sur le profil "[H]=600 wppm" est due à un très léger phénomène d'oxydation interne.)

#### II.C.2.4. Bilan de l'hydruration à haute température

De l'hydrogène peut être absorbé par la gaine en conditions normales de fonctionnement ou à haute température lors du transitoire d'APRP. Dans ce dernier cas, les teneurs peuvent atteindre 30 at.%.

Au refroidissement, l'hydrogène est en solution solide à haute température puis partitionne du fait de son caractère  $\beta$ -gène de la phase fille  $\alpha$  vers la phase mère  $\beta$  et précipite à environ 550 °C (température du palier eutectoïde du système Zr-H) sous forme d'hydrures, principalement  $\delta$ . La teneur en hydrogène est négligeable dans les couches de  $ZrO_2$  et  $\alpha(O)$  et faible dans les inclusions d' $\alpha(O)$ .

Lors d'une trempe à partir du domaine  $\beta$ , une partie de l'hydrogène serait retenue en solution. La présence des hydrures formés après un passage en phase  $\beta$  est attestée par des analyses en diffraction des rayons X. Cependant, les hydrures ne sont pas décelables à l'échelle macroscopique et il est nécessaire de réaliser de complexes expertises en microscopie électronique en transmission pour en observer.

L'augmentation de la teneur en hydrogène s'accompagne de l'augmentation de la solubilité de l'oxygène dans la phase  $\beta$ , ce qui participe à la fragilisation de la gaine.

### II.C.3. Transformations de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ dans l'alliage Zy-4 - Effets de l'hydrogène, de l'oxygène et du scénario de refroidissement

#### II.C.3.1. Aspects cristallographiques de la transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ dans le zirconium

Rappelons qu'à 863 °C, le zirconium pur subit une transformation de phase allotropique de la phase  $\alpha$  basse température, hexagonale compacte, à la phase  $\beta$  haute température, cubique centrée. L'enthalpie de transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  est de 46,2 kJ.mol<sup>-1</sup> [78] (cité dans [79]).

La transformation de phase au chauffage  $\alpha \rightarrow \beta$  est un phénomène diffusif pour des vitesses de chauffage inférieures à 100 °C.s<sup>-1</sup> tandis que les auteurs convergent pour qualifier la transformation de phase au refroidissement  $\beta \rightarrow \alpha$  de martensitique sans diffusion, c'est-à-dire sans diffusion où le cisaillement est important. BURGERS [80] a proposé un mécanisme pour décrire cette dernière d'un point de vue cristallographique (Figure II-17). La transformation obéit à des relations d'orientation, dites de BURGERS. Le plan basal  $\{0001\}_\alpha$  de la phase fille hexagonale  $\alpha$  est parallèle à l'un des plans  $\{110\}_\beta$  de phase mère cubique centrée  $\beta$  et l'un des axes  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$  est parallèle à l'une des directions

$\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta$  appartenant au plan  $\{110\}_\beta$  cité (à une petite distorsion près). La transformation est décrite par BURGERS comme un cisaillement de 22 % selon les plans  $\{11\bar{2}\}_\beta$  parallèlement à la direction  $\langle 111 \rangle_\beta$  puis d'un réarrangement atomique pour atteindre les paramètres de la maille hexagonale  $\alpha$ .

Le nombre des variants activés est alors élevé : il existe 12 orientations de grains  $\alpha$  possibles (6 plans  $\{110\}_\beta \times 2$  directions  $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta$ ) à partir d'une orientation de grain  $\beta$ , en accord avec AKHTAR [81] et CRÉPIN [82]. L'application des relations de BURGERS implique que les axes  $\bar{c}$  des 12 variants  $\alpha$  différents issus d'un même grain  $\beta$  ne peuvent faire entre eux que trois angles différents : 0, 60, ou 90°.

La transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  s'accompagne d'une contraction volumique [83] [84], la maille élémentaire de la phase  $\beta$  étant plus compacte ( $V_\beta=23,503 \text{ \AA}^3$ ) que celle de la phase  $\alpha$  ( $V_\alpha=23,807 \text{ \AA}^3$ ) [79].

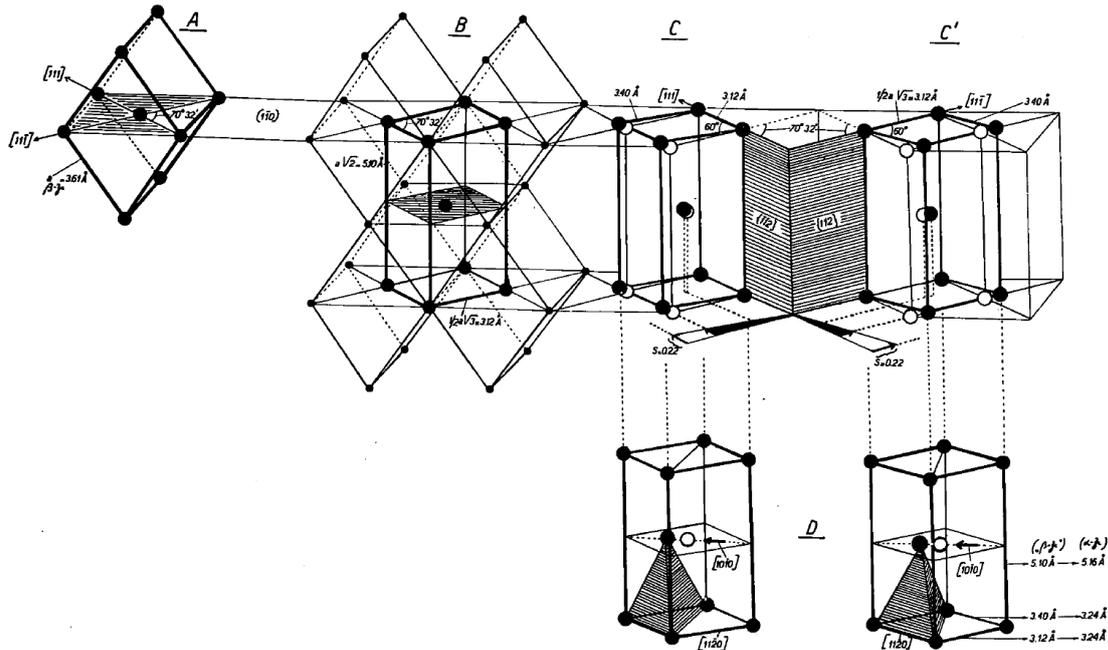


Figure II-17 : Transformation de la phase  $\beta$  cubique centrée vers la phase  $\alpha$  hexagonale compacte selon le mécanisme de BURGERS [80].

### II.C.3.2. Effets des éléments d'alliage sur la transformation de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$

La cristallographie de la transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  n'est pas affectée par les éléments d'addition du Zy-4, étant donné leurs faibles teneurs. Les relations d'orientation et les paramètres de maille de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$  dans le Zy-4 sont considérés comme identiques à ceux du zirconium pur.

En revanche, suivant leur caractère  $\alpha$ -gène ou  $\beta$ -gène, les éléments d'addition influencent la transformation de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , notamment sa température. La seule utilisation des diagrammes de phases binaires ne suffit pas pour étudier le Zy-4 qui est multi-allié et divers diagrammes d'équilibre ont été proposés [45] [77] [85] [86]. Ainsi, les températures de changement de phase augmentent avec les éléments  $\alpha$ -gènes et diminuent avec les éléments  $\beta$ -gènes.

Les éléments d'alliage modifient également le mécanisme de transformation de phase au refroidissement. Martensitique dans le zirconium pur, la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  est influencée par la diffusion dans le Zy-4. Les éléments  $\alpha$ -gènes diffusent de la phase  $\beta$  vers la phase  $\alpha$  naissante et inversement pour les éléments  $\beta$ -gènes. En fonction du transitoire thermique (température, vitesse de chauffage ou de refroidissement) et de la microstructure, la transformation de phase sera plutôt de type martensitique ou plutôt de type diffusionnel.

Les teneurs en oxygène et en hydrogène varient fortement au sein des gaines lors d'un transitoire d'APRP, nous nous proposons de détailler leur influence sur les températures de transformations de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .

**II.C.3.2.a. Effet de la teneur en oxygène sur les températures de changement de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$**

CHUNG et KASSNER ont établi un diagramme d'équilibre pseudo-binaire Zy-4 – O [85] (Figure II-18) qui fait actuellement référence, via des mesures de résistivité et des analyses métallographiques sur des échantillons homogénéisés à différentes températures puis trempés.

Plus la teneur en oxygène est élevée, plus la solubilité de l'oxygène dans la phase  $\alpha(O)$  augmente et plus le domaine d'existence en température de la phase  $\alpha(O)$  est étendu.

La température du transus inférieur est peu impactée par la teneur en oxygène pour une concentration en oxygène inférieure à 1 wt.%, tandis que celle du transus supérieur augmente davantage avec la teneur en oxygène.

Les concentrations en oxygène à l'équilibre des phases  $\alpha$  et  $\beta$  pour les transformations  $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$  et  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  de la Figure II-18 peuvent être représentées par les relations (Éq. II-19 et Éq. II-20) :

$$\ln(C_\alpha) = -2,28 + 0,535 \times \ln(T - 1083) \quad \text{Éq. II-19}$$

$$\ln(C_\beta) = 5,02 - \frac{8220}{T} \quad \text{Éq. II-20}$$

pour  $T > 1280$  K, avec  $C_\alpha$  et  $C_\beta$  les concentrations en oxygène de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$  (en wt.%) et  $T$  la température (en K).

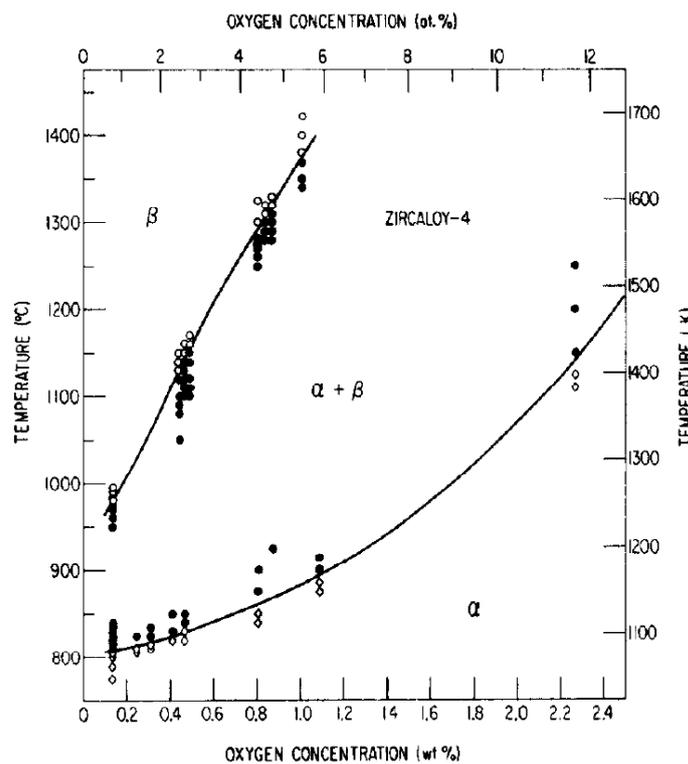


Figure II-18 : Diagramme de phases pseudo-binaire Zy-4 – O établi par CHUNG et KASSNER [85].

**II.C.3.2.b. Effet de la teneur en hydrogène sur les températures de changement de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$**

L'hydrogène est un élément  $\beta$ -gène, par conséquent il étend le domaine  $\alpha + \beta$  en abaissant la température du transus inférieur (Figure II-19). Son effet est significatif à partir de 150 wppm. En revanche, la température de transus supérieur est très peu impactée par la teneur en hydrogène jusqu'à 1000 wppm. La transformation de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$  intervient dans un premier temps au niveau des joints de grains, où la vitesse de diffusion de l'hydrogène et la teneur en hydrogène sont les plus élevées.

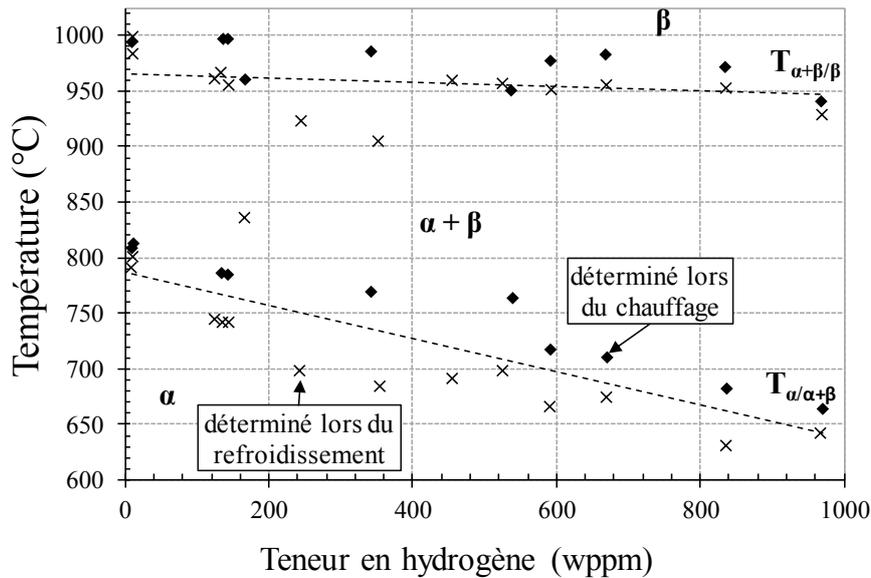


Figure II-19 : Évolution des températures de transformations de phase  $\alpha/\beta$  du Zy-4 mesurées au chauffage et au refroidissement (10 °C/min) en calorimétrie en fonction de la teneur en hydrogène [87]. Les lignes en pointillés sont supposées être représentatives des températures d'équilibre.

### II.C.3.3. Transformation de phase en conditions dynamiques

La microstructure résultant de la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  dépend, nous venons de le voir, de la composition chimique du matériau (notamment des teneurs en oxygène et en hydrogène) ainsi que du scénario de refroidissement, défini, dans le cas d'un cycle de type scénario d'APRP, par deux paramètres : la température de trempe  $T_{\text{trempe}}$  et la vitesse de refroidissement avant trempe  $V_{\text{ref}}$ .

#### II.C.3.3.a. Effet de la vitesse de refroidissement - Microstructure

Deux domaines de transformation, délimités par la vitesse critique de trempe martensitique  $V_c$ , sont identifiés pour le Zy-4. Cette vitesse  $V_c$  est de l'ordre de 1000-1500 °C/s [42].

- Pour des vitesses de trempe  $V_{\text{ref}}$  élevées ( $V_{\text{ref}} > V_c$ ), la transformation s'effectue sans diffusion. C'est donc une transformation de type martensitique qui aboutit à une structure en « aiguilles » ou « fines plaquettes » de phase  $\alpha'$ , de réseau cristallin légèrement distordu par rapport à celui de la phase  $\alpha$  et sursaturé en fer et en chrome [42]. La présence de macles est suggérée dans certains travaux [86].
- Pour des vitesses de trempe inférieure à  $V_c$ , la transformation allotropique est gouvernée par la diffusion des éléments  $\beta$ -gènes (Fe, Cr) du germe  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  non transformée et réciproquement des éléments  $\alpha$ -gènes (O, Sn) de la phase  $\beta$  vers le germe  $\alpha$ . La transformation est alors qualifiée de type bainitique ou « Widmanstätten » par analogie aux alliages de titane [82].

La germination s'effectuerait par cisaillement et cette transformation entraîne la formation de précipités. La microstructure obtenue est de type Widmanstätten, constituée de grains lamellaires  $\alpha$  présentant un gradient de concentration en éléments  $\alpha$ -gènes (enrichissement en étain et probablement en oxygène du centre des lamelles) et de précipités des éléments  $\beta$ -gènes, de type  $\text{ZrFeCr}_{2x}$ , au niveau des joints de lamelles des dernières fractions de phase  $\beta$  transformée [88] (Figure II-20 et Figure II-21).

L'enchevêtrement de ces lamelles dépend de la vitesse de refroidissement. Deux types de microstructures se distinguent, en fonction de la vitesse de refroidissement et des possibles lieux de germination des cristaux  $\alpha$  :

- Pour des vitesses suffisamment lentes (de l'ordre de 15 °C/s), la morphologie des lamelles  $\alpha$  est dite en « plaquettes parallèles ». Les joints des grains  $\beta$  constituent alors des sites de germination privilégiés. Seul un type de variant  $\alpha$  est activé par joint de grains  $\beta$  et les grains  $\alpha$  vont croître en lamelles parallèles présentant la même orientation cristallographique (Figure II-21 et Figure II-22 (a)). Les plaquettes ont la

dimension du grain  $\beta$  dans deux directions (100-1000  $\mu\text{m}$ ) et sont minces dans la troisième direction (10-20  $\mu\text{m}$ ) ;

- Pour des vitesses de refroidissement plus élevées (mais toujours inférieures à  $V_c$ ), la germination se fait alors plutôt en volume sur les défauts intragranulaires (précipités insolubles en phase  $\beta$ ). Le nombre des variants activés est élevé et la microstructure est un enchevêtrement de lamelles. La morphologie ainsi obtenue est dite en « panier tressé » ou « vannerie » (Figure II-22 (b)).

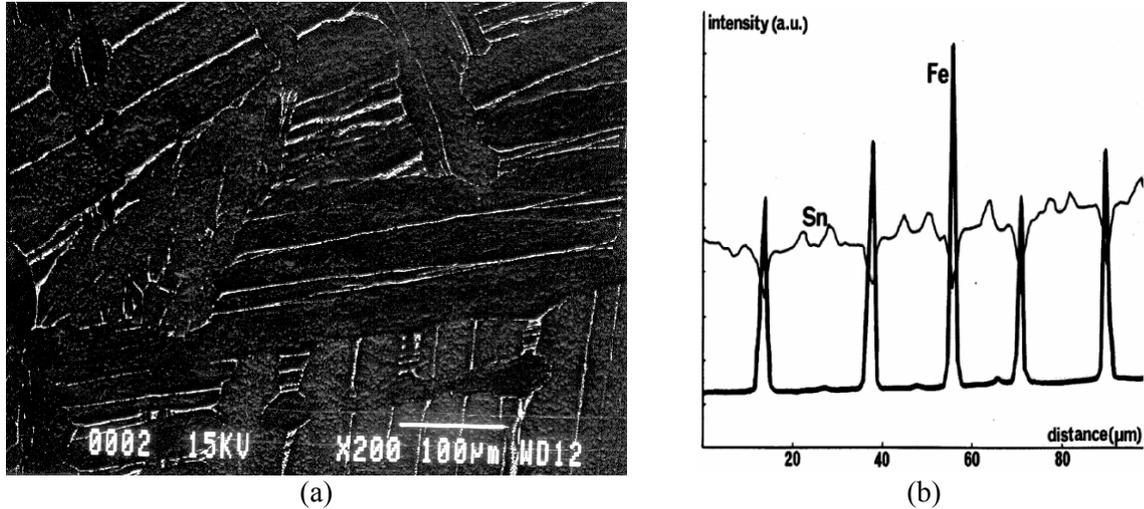


Figure II-20 : (a) Révélation de la microstructure après attaque chimique et (b) profil de composition en fer et en étain du zirconium grade 702 traité  $\beta$ . Mise en évidence de la partition des éléments d'addition au cours de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  au cours du refroidissement [89].

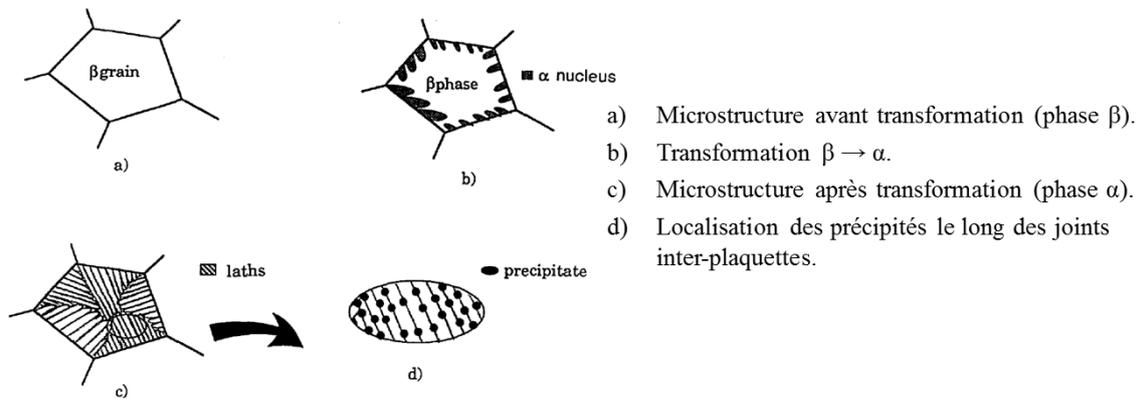


Figure II-21 : Schéma simplifié du mécanisme de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  du zirconium grade 702 traité  $\beta$  à faible vitesse de refroidissement ( $\sim 15$   $^{\circ}\text{C/s}$ ), avec germination des phases de Laves aux joints de grains [88].

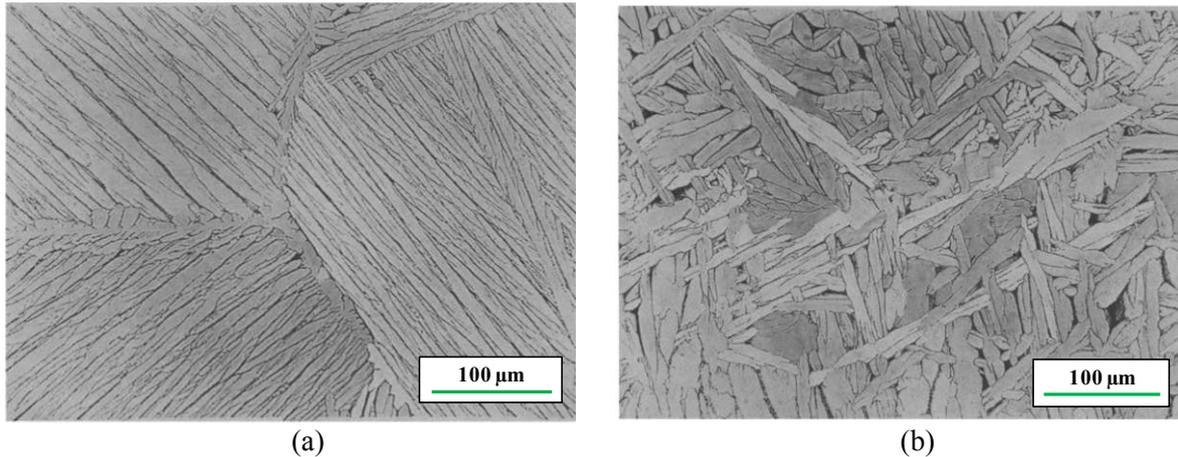


Figure II-22 : Microstructure de type Widmanstätten (a) en « lamelles parallèles » et (b) en « panier tressé » du Zircaloy [90].

### II.C.3.3.b. Effet de la vitesse de refroidissement – Cinétique

La température de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  diminue avec la vitesse de refroidissement (Figure II-23). Pour avoir une modélisation de l'évolution des températures de transformation de phase en fonction des vitesses de chauffage et de refroidissement, on pourra se référer aux travaux de FORGERON [91].

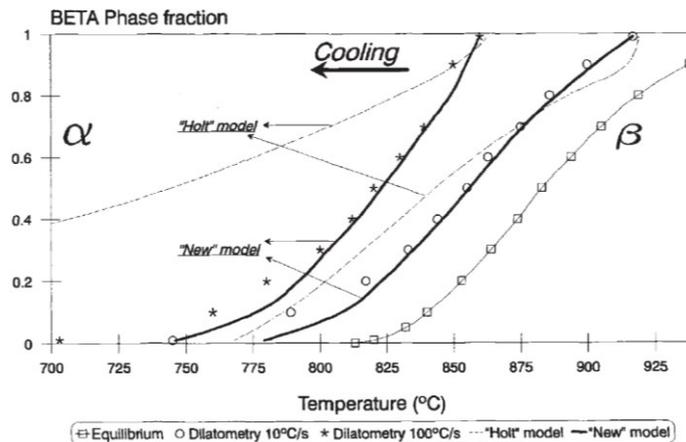


Figure II-23 : Évolution de la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  du Zy-4 en fonction de la vitesse de refroidissement, obtenue en dilatométrie et par le calcul [91].

### II.C.3.3.c. Effets conjugués de la teneur en oxygène et de la vitesse de refroidissement sur les températures de transformation $\beta \rightarrow \alpha$

Peu de données permettant d'établir un diagramme TRC du Zy-4 sont disponibles actuellement dans la littérature. Néanmoins, dans ses travaux de thèse [42], STERN a étudié le comportement métallurgique et mécanique du Zy-4 oxydé à haute température. Pour cela, il a mis au point un protocole d'obtention d'échantillons sous forme de plaquettes de composition homogène dont les concentrations en oxygène et les microstructures sont représentatives de celles obtenues au sein de gaines oxydées à haute température en atmosphère vapeur d'eau puis trempées. Ces teneurs couvrent à la fois la phase  $\beta$  (de 0,14 à 0,9 wt.% en oxygène) et la phase  $\alpha(O)$  (de 2 à 4 wt.% en oxygène). Il a réalisé des essais de dilatométrie et de calorimétrie sur ces matériaux synthétiques afin de déterminer l'influence de la teneur en oxygène et de la vitesse de refroidissement (1, 10 et 100 °C/s) à partir de 1250 °C sur les températures de transformations  $\beta \rightarrow \alpha$ .

De la même façon qu'à l'équilibre, l'effet de l'oxygène est l'élargissement du domaine biphasé ( $\alpha + \beta$ ) avec l'augmentation de la température de transus supérieur et le statu quo pour le transus inférieur pour les trois vitesses de refroidissement étudiées (Figure II-24).

En revanche, les températures de transus inférieur et supérieur diminuent lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

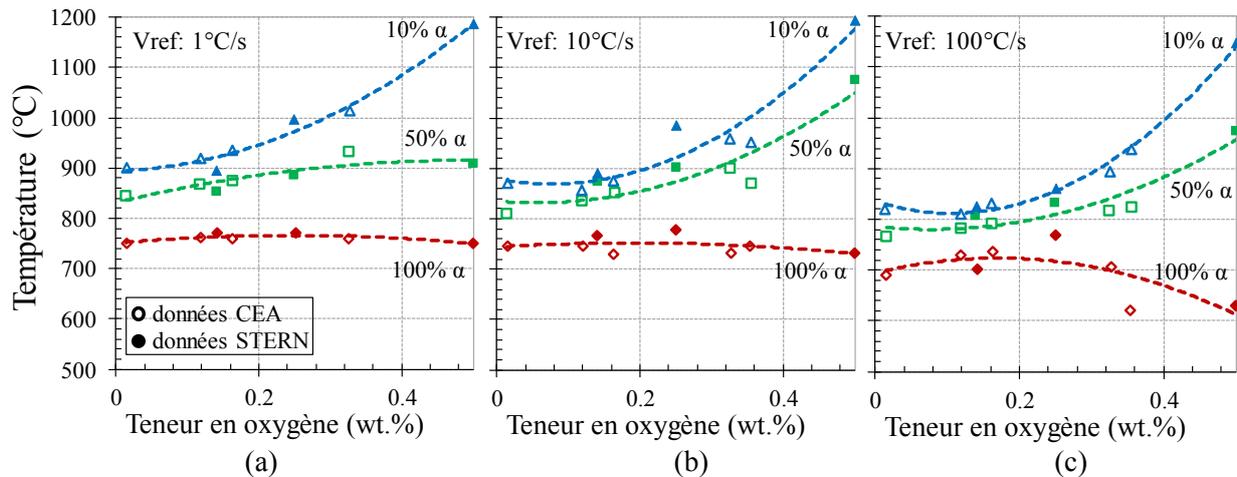


Figure II-24 : Synthèse des essais dilatométriques issus de données CEA et de la thèse de STERN pour un refroidissement à partir du domaine  $\beta$  à une vitesse de (a) 1, (b) 10 et (c) 100 °C/s pour le Zy-4 [42].

#### II.C.3.3.d. Effet de la teneur en oxygène - Microstructure

Au cours de la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ , les éléments d'addition partitionnent en fonction de leurs affinités thermodynamiques, préférentiellement vers la phase  $\beta$  ou vers la phase  $\alpha$  (Figure II-25). Cette partition des éléments chimiques engendre la formation de deux sous-structures [92] (Figure II-25) :

- des plaquettes riches en éléments  $\alpha$ -gènes (O et Sn) ayant crû selon les variants  $\alpha$  des grains  $\beta$  formés à haute température. L'orientation de ces lamelles respecte les relations de BURGERS décrites en II.C.3.1. Par la suite, nous les nommerons lamelles de phase  $\alpha(O)$ .
- une matrice riche en éléments  $\beta$ -gènes (Fe, Cr et H), que nous nommerons matrice inter-lamelles.

Leurs compositions respectives sont dépendantes de celle du matériau ainsi que du scénario de refroidissement. Pour du Zy-4 vierge, la teneur de la matrice appauvrie en O est de l'ordre de 0,14 wt.% tandis que celle des lamelles enrichies en oxygène varie de 1,3 à 1,75 wt.% ou plus selon la composition globale en oxygène [42]. Ces sous-structures font de l'ex- $\beta$  un matériau micro-composite. La proportion de lamelles enrichies en oxygène est d'autant plus grande que la teneur globale en oxygène est élevée, en accord avec les diagrammes de phases [42]. En effet, la température de transus supérieur augmente avec la teneur en oxygène, étendant le domaine biphasé et ainsi le domaine de température où l'oxygène a le temps de partitionner. De plus, la concentration en oxygène des lamelles enrichies en éléments  $\alpha$ -gènes augmente avec la teneur globale en oxygène, tandis que la teneur en oxygène de la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes ne varie pas avec la teneur globale en oxygène (Figure II-26 (a)). Comme attendu, la nanodureté suit la même évolution que la teneur locale en oxygène, ce dernier étant un élément durcissant des alliages à base zirconium (Figure II-26 (b)). Par ailleurs, la prise d'oxygène locale dans les lamelles de phase  $\alpha(O)$  se traduit par une augmentation de la taille de maille dans la direction de l'axe c, mais pas dans celle de l'axe a (Figure II-26 (c) et (d)).

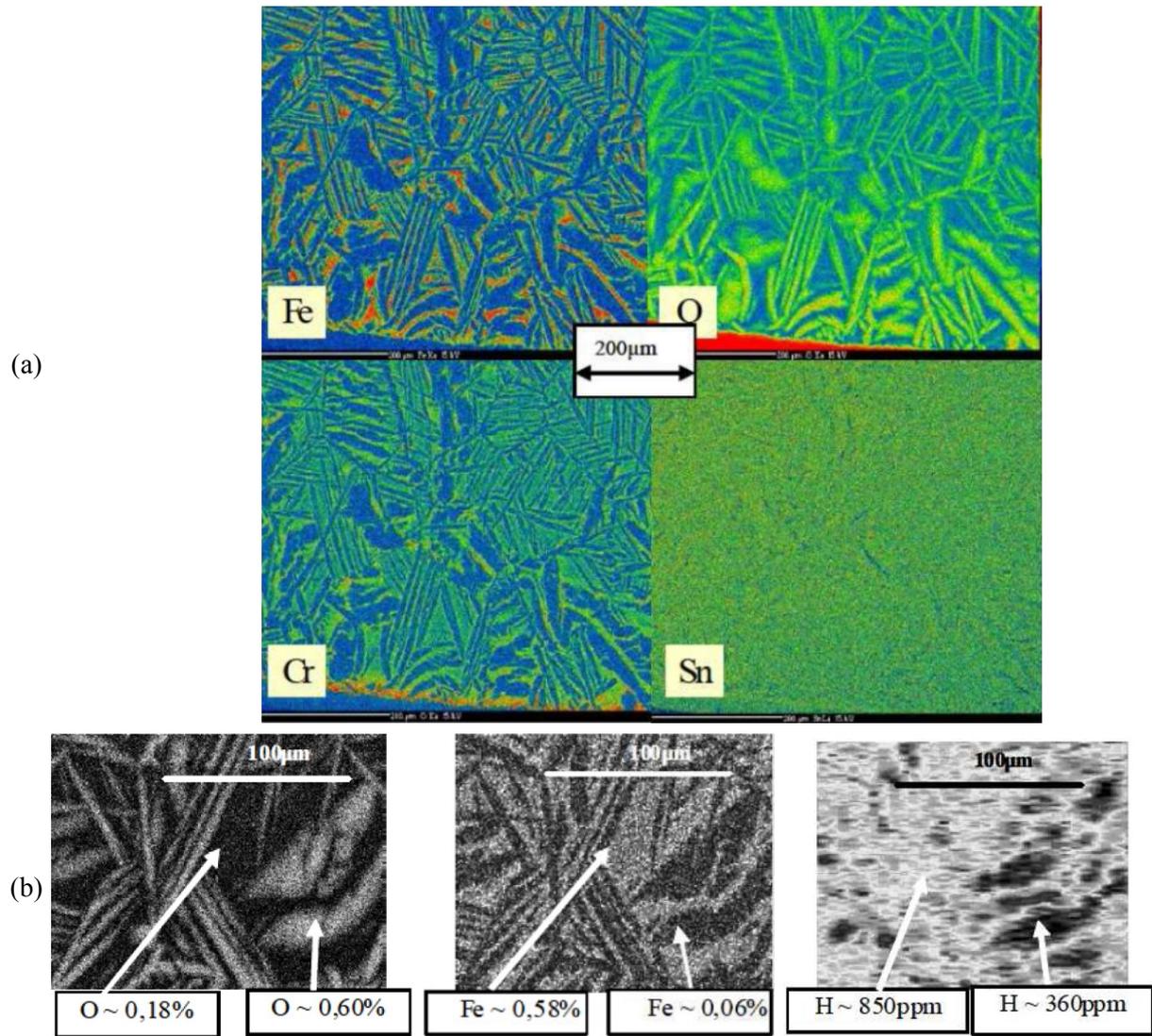


Figure II-25 : Illustration de la partition des éléments d'alliage au cours de la transformation de phase  $\beta/\alpha$  au refroidissement en conditions d'APRP. (a) Cartographies chimiques du fer, de l'oxygène, du chrome et de l'étain, à la microsonde de Castaing et (b) cartographies chimiques et teneurs caractéristiques en oxygène, fer (microsonde de Castaing) et hydrogène (microsonde nucléaire, micro-ERDA) d'une gaine de Zy-4 pré-hydrurée à 600 wppm, oxydée en simple face pendant 1 min à 1200 °C, refroidie à  $\sim 10$  °C/s jusqu'à 800 °C puis trempée à l'eau [92].

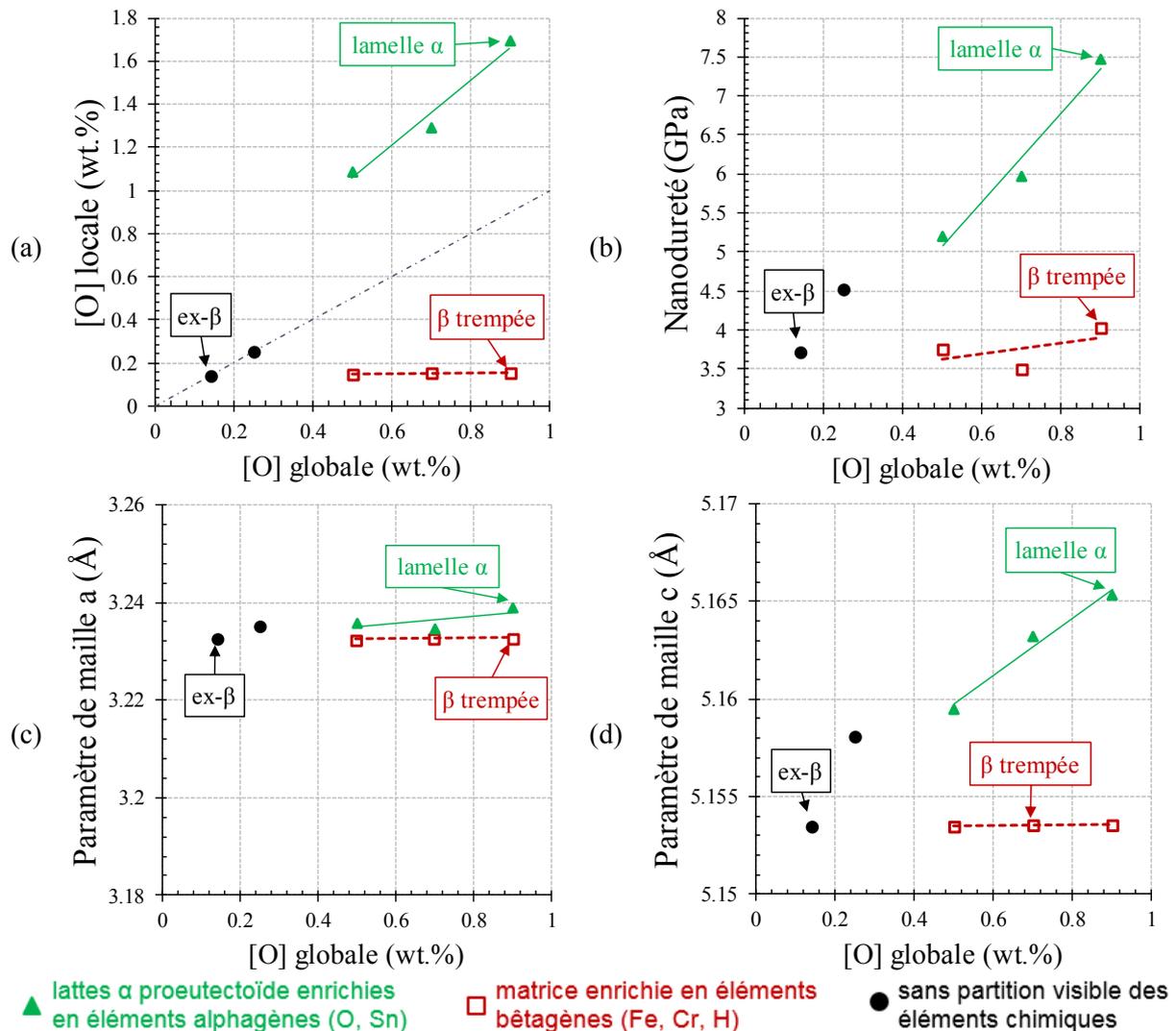


Figure II-26 : Représentation de l'influence de la teneur globale en oxygène sur (a) la partition de l'oxygène (teneur locale), (b) la nanodureté, (c) le paramètre de maille a et (d) le paramètre de maille c de la phase enrichie en éléments  $\alpha$ -gènes et de la phase enrichie en éléments  $\beta$ -gènes du Zy-4 trempé à partir de  $\sim 1250$  °C, d'après [42].

### II.C.3.3.e. Effets conjugués du scénario de refroidissement et de la teneur en oxygène sur la microstructure

Les conclusions de plusieurs publications divergent quant aux conditions de température et de teneur en oxygène de début de partition des éléments chimiques. En effet, DJAFFER (données internes CEA, 2005, reprises dans la thèse de STERN [42]) montre une partition des éléments chimiques sur un échantillon de Zy-4 vierge oxydé selon un ECR de 17 % et directement trempé à l'eau depuis 1250 °C (Figure II-27), avec la présence de plusieurs dizaines de % de lamelles  $\alpha(O)$  au sein du cœur ex- $\beta$ . Cette observation est confirmée par TORRES [64] et DESQUINES [93] sur des échantillons de Zy-4 vierge oxydés sous vapeur puis directement trempés à l'eau depuis 1200 °C, qui déterminent l'évolution de la fraction de phase  $\alpha(O)$  en fonction de l'ECR. Ces résultats tendent à démontrer que, dans le cas d'une teneur en oxygène suffisamment élevée, la microstructure comprenant des lamelles  $\alpha$  enrichies en éléments  $\alpha$ -gènes et d'une matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes se forme lors du palier d'oxydation à 1200 °C.

En revanche, à partir d'observations en trempé directe, BRACHET affirme que la partition des éléments chimiques n'intervient pas lors du palier d'oxydation à 1200 °C [94].

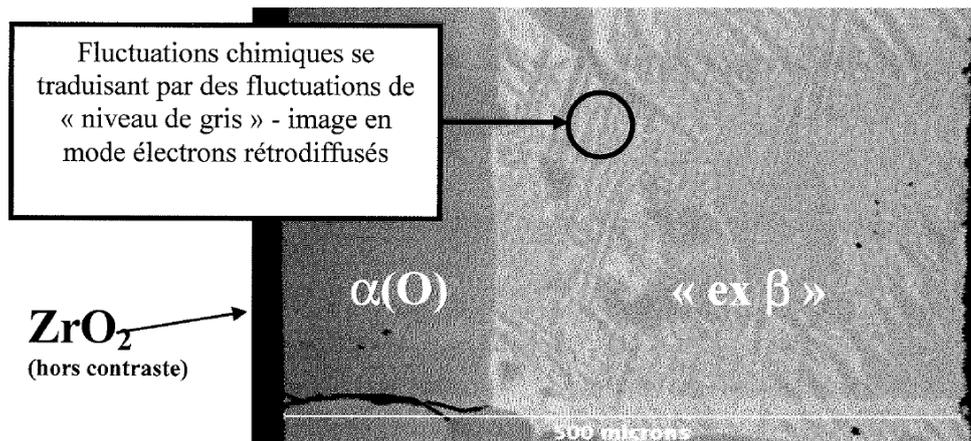


Figure II-27 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'une gaine oxydée à 1250 °C selon un ECR de 17 % sous atmosphère de vapeur d'eau et directement trempée dans un bac d'eau (K. DJAFFER, données internes CEA, 2005, reprises dans la thèse de STERN [42]).

En accord avec les études sur matériau non oxydé (II.C.3.3.a), la microstructure du Zy-4 enrichi en oxygène est d'autant plus fine que la température de trempe ou la vitesse de refroidissement sont élevées [42] [94].

À partir des mesures quantitatives de la composition des lamelles riches en éléments  $\alpha$ -gènes et de la matrice riche en éléments  $\beta$ -gènes en fonction de la température de trempe (Tableau II-8), STERN [42] a établi que la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  serait gouvernée par la diffusion en volume de l'oxygène dans la phase  $\beta$  et il propose un scénario de transformation en deux étapes, énoncées auparavant par BRACHET [94] :

1. Germination et enrichissement des lamelles de phase  $\alpha$  en oxygène jusqu'à la concentration d'équilibre. La distance inter-lamelles dépend directement de la vitesse de refroidissement ;
2. Réhomogénéisation de l'oxygène et décomposition de la phase  $\beta$  résiduelle de type eutectoïde à la fin du domaine biphasé  $\alpha + \beta$ , avec précipitation des phases de Laves entre les lamelles  $\alpha(O)$ .

Si les tendances de l'évolution de la composition en fonction de la température de trempe mesurée expérimentalement par STERN sont en accord avec le diagramme de phases Zy-4 - O, les gammes de valeurs diffèrent. En effet, pour une température supérieure à 900 °C, les fractions de phase  $\alpha(O)$  (en % $_{\alpha(O)}$ ) mesurées sont plus élevées que celles indiquées par le diagramme de phases (46 % $_{\alpha(O)}$  mesurée pour 16 % $_{\alpha(O)}$  d'après le diagramme de phases à 1100 °C, 55 pour 23 % $_{\alpha(O)}$  à 1000 °C, 63 pour 48 % $_{\alpha(O)}$  à 900 °C, 87 pour 100 % $_{\alpha(O)}$  à 800 °C) et ce malgré une vitesse de refroidissement lente (1 °C/s).

Tableau II-8 : Teneurs en oxygène mesurées dans les lamelles enrichies en éléments  $\alpha$ -gènes et dans la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes par microsonde de Castaing (\* trempe directe) [42]. Échantillons étudiés en dilatométrie, chauffés à 1250 °C puis refroidis à 1 °C/s jusqu'à la trempe (~200 °C/s).

$T_{\text{trempe}}$ (°C)	Mesurées à la microsonde				Calculées d'après le diagramme de phases Zy-4 – O		
	[O] globale (wt.%)	[O] max (lamelle $\alpha(O)$ ) (wt.%)	[O] min ( $\beta_{\text{trempee}}$ ) (wt.%)	Fraction de phase $\beta_{\text{trempee}}$ (%)	[O] $_{\alpha}$ (wt.%)	[O] $_{\beta}$ (wt.%)	Fraction de phase $\beta_{\text{trempee}}$ (%)
1250*	-	-	-	~100		0,7	-
1200					2,4	0,6	-
1100	0,67	[1,23 ; 1,31]	[0,19 ; 0,27]	54	2,1	0,4	84
1000	0,54	[1,01 ; 1,06]	[0,18 ; 0,23]	45	1,7	0,2	77
900	0,57	[1,01 ; 1,03]	[0,19 ; 0,21]	37	1,1		52
800	0,68	[1,12 ; 1,21]	[0,13 ; 0,22]	13			0
700	0,42	[1,01 ; 1,18]	[0,04 ; 0,21]	~0			
600	0,51	[0,81 ; 0,89]	[0,03 ; 0,11]	~0			

#### II.C.4. Synthèse de l'évolution microstructurale d'une gaine de Zy-4 en transitoire d'APRP

La transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  après oxydation à haute température et la microstructure résultante dépendent :

- De la température et de la durée du palier d'oxydation à haute température, qui déterminent la prise d'oxygène du cœur ex- $\beta$  ainsi que la microstructure  $\alpha/\beta$  (la fraction de lamelles de phase  $\alpha(O)$  formées à haute température). Les diagrammes de phases Zy-4 – O et Zr – H servent de référence pour étudier le comportement métallurgique du Zy-4 et permettent d'obtenir des informations pertinentes sur son comportement en dynamique. Cependant, peu d'études ont qualifié les effets combinés de l'hydrogène et de l'oxygène.
- De la teneur en oxygène, qui augmente la température de début de transformation de phase (surtout  $T_{\alpha+\beta/\beta}$ ) ;
- De la teneur en hydrogène, qui diminue la température de début de transformation de phase (surtout  $T_{\alpha/\alpha+\beta}$ ) ;
- Du scénario de refroidissement : la vitesse de refroidissement détermine le caractère plus ou moins martensitique de la transformation de phase et joue un rôle sur la finesse de la microstructure résultante et notamment sur la fraction de lamelles de phase  $\alpha(O)$ .

Les deux schémas sur la Figure II-28 et la Figure II-29 synthétisent l'évolution microstructurale d'une gaine de Zy-4 lors d'une oxydation (double face) à haute température et lors d'un refroidissement post-oxydation.

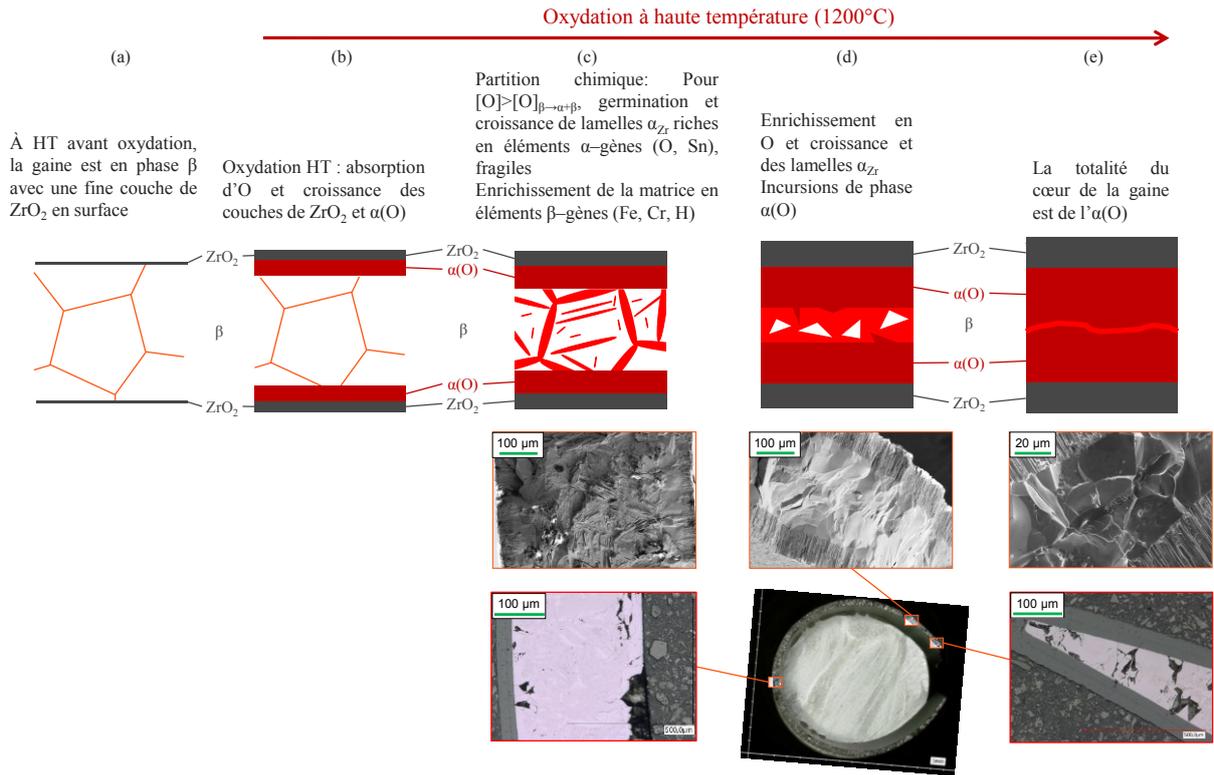


Figure II-28 : Schéma de l'évolution microstructurale d'une gaine de Zy-4 à haute température (1200 °C). Observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage issues de cette étude.

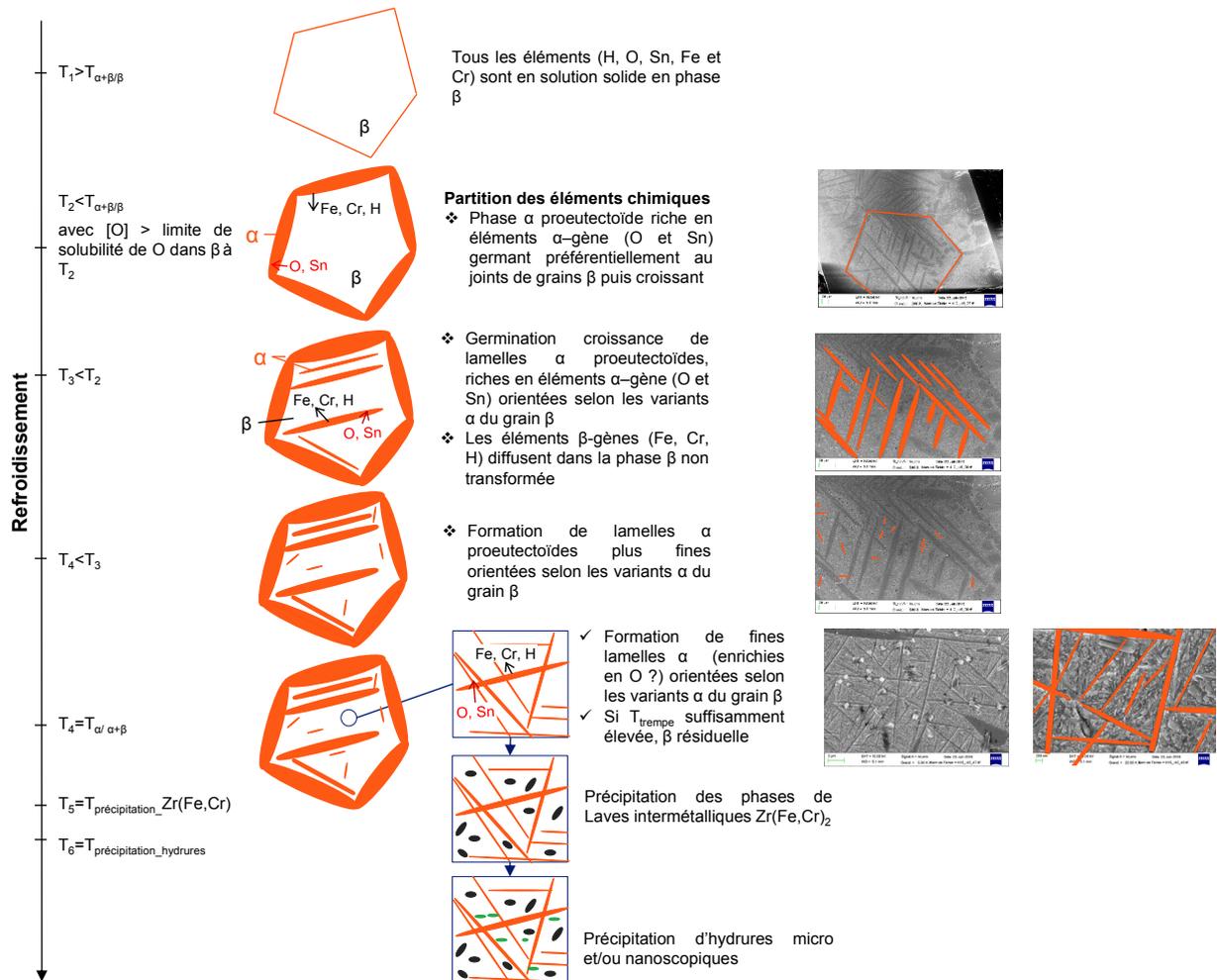


Figure II-29 : Schéma de l'évolution de la microstructure d'une gaine de Zy-4 oxydée à haute température à partir du domaine totalement  $\beta$ , à l'échelle d'un grain de la phase mère. Observations en microscopie électronique à balayage issues de cette étude.

## II.D. État de l'art sur la caractérisation thermomécanique du comportement du gainage combustible lors du refroidissement post-oxydation

Après oxydation, la gaine est un matériau composite à trois couches aux comportements distincts : la zirconite, l' $\alpha(O)$  et l'ex- $\beta$  (une fois refroidie).

### II.D.1. Propriétés de la zirconite

Le comportement de la zirconite est élastique-fragile. Elle rompt de manière fragile et intergranulaire. Les observations fractographiques mettent en évidence le caractère colonnaire de la zirconite et un liseré au milieu de la couche où est rejeté l'étain. Les grains de zirconite ont une largeur de l'ordre du micromètre et une hauteur proche de la distance entre l'interface et le liseré d'étain.

Suivant la durée d'oxydation, des fissures peuvent survenir au sein de la couche de zirconite et un phénomène de desquamation peut se produire. Peu de données existent sur les propriétés à rupture de la zirconite pure.

En comparant les courbes d'essais EDC (Expansion Due à la Compression) sur des gaines trempées et des gaines trempées et sablées (afin d'ôter les couches  $\alpha(O)$  et  $ZrO_2$ ), HE [95] a mis en évidence un effet non négligeable de la zirconite et de l' $\alpha(O)$ . Cette dernière présentant de nombreuses fissures radiales, cette meilleure résistance des gaines non sablées est attribuée à la zirconite.

### II.D.2. Propriétés de la couche de phase $\alpha(O)$

La couche intermédiaire  $\alpha(O)$  est composée de grains sensiblement équiaxes dont la taille correspond généralement à l'épaisseur de la couche. De même que la zirconite, la phase  $\alpha(O)$  présente un comportement fragile. Son mode de rupture est intergranulaire, mis en évidence par un faciès plat et lisse, et intragranulaire par clivage, caractérisé par des marches et des rivières.

Elle présente une sensibilité significative à la fissuration et est généralement considérée comme n'apportant pas de résistance mécanique à la gaine après oxydation [42] [96] [95].

STERN [42] a mis en évidence les contraintes à rupture de l' $\alpha(O)$  enrichie à 2 et 4 wt.% d'oxygène à 20 et 135 °C (Figure II-30) en testant des plaquettes de Zy-4 par flexion 4 points, données qui seront à corréler par la suite au comportement à rupture observé lors de nos essais et notamment des lamelles de phases  $\alpha(O)$  dont la concentration en oxygène est similaire.

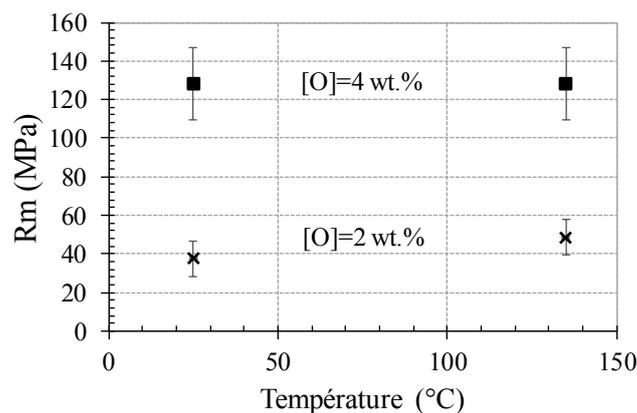


Figure II-30 : Évolution de la contrainte à rupture ( $R_m$ ) en fonction de la température pour du Zy-4 en phase  $\alpha(O)$  enrichi à 2 wt.% et 4 wt.% d'oxygène [42].

## II.D.3. Comportement thermomécanique de la phase ex-β

### II.D.3.1. Effet de l'oxygène

#### II.D.3.1.a. Comportement mécanique macroscopique

La microstructure de la couche ex-β d'un échantillon de Zy-4 oxydé à haute température puis trempé est de type Widmanstätten. Afin de caractériser le caractère micro-composite du matériau, une approche consiste à étudier indépendamment le comportement mécanique des lamelles de phase α(O) et de la matrice inter-lamelles.

Ainsi, CHOSSON [97] a synthétisé les informations sur la transition ductile/fragile de la phase α d'alliages de zirconium, en fonction de leur teneur en oxygène, de différentes études, en y incorporant ses résultats de thèse (Figure II-31) (SAWATZKY [98] (traction), STERN [42] (traction et flexion) et GARDE [99] (traction jusqu'à 1,1 % d'oxygène, mode de sollicitation inconnu pour les tenues supérieures), BURTON [100] (fluage), CHOW [101] (fluage), CHOUBEY [102] (compression), TSENG [103] (compression), CHOSSON [97] (fluage)). Les échantillons sont obtenus après une oxydation en phase β et un traitement thermique d'homogénéisation sous atmosphère contrôlée permettant d'obtenir de l'ex-β monophasée. Il propose d'exprimer la frontière entre le domaine fragile et le domaine ductile par (Éq. II-21) :

$$w_O = 1,2 \times 10^{-6} \times T^2 + 1,8 \times 10^{-3} \times T + 5,7 \times 10^{-1} \quad \text{Éq. II-21}$$

avec  $w_O$  la teneur d'oxygène (wt.%) et  $T$  la température (°C).

D'après ces résultats, la teneur en oxygène d'une phase α équiaxe ayant pour température de transition ductile/fragile 700 °C (température caractéristique de la trempe d'un APRP) est de ~2,3 wt.%.

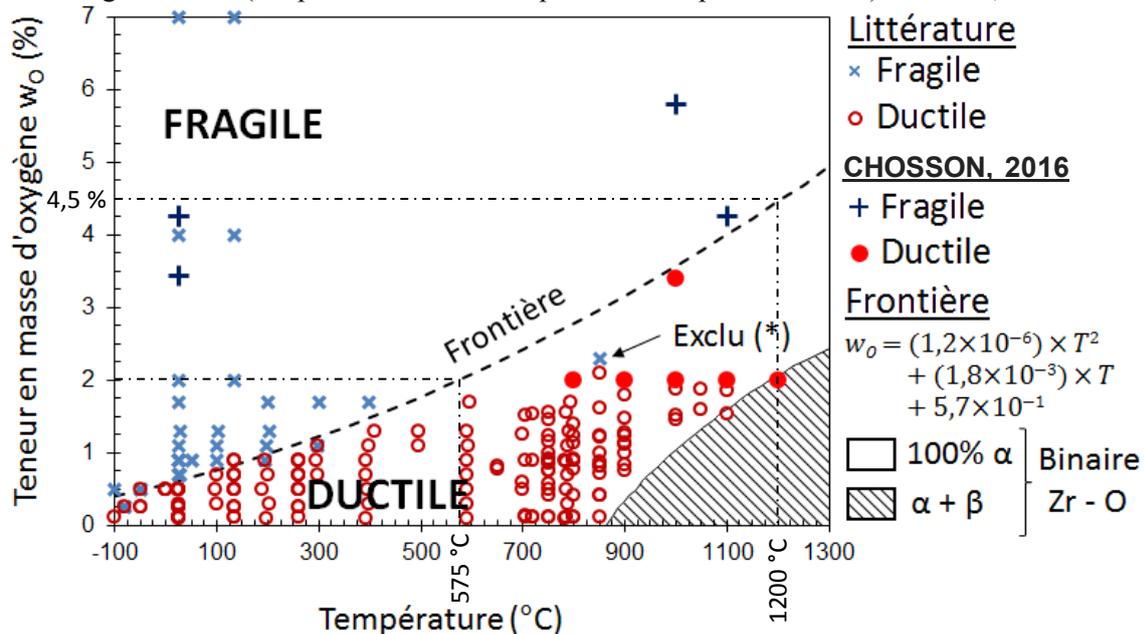


Figure II-31 : Transition ductile/fragile dans la phase α équiaxe enrichie en oxygène des alliages à base de zirconium en fonction de la température et de la teneur massique en oxygène (données expérimentales sur le M5®, le Zy-2 et le Zy-4) [97].

STERN [42] a caractérisé le comportement mécanique de la couche ex-β monophasée en fonction de la teneur en oxygène et de la température d'essai par le biais d'essais classiques de traction sur éprouvettes plates. Les résultats démontrent que la résistance maximale à rupture et la limite d'élasticité diminuent de façon linéaire lorsque la température d'essai augmente et que, pour une température donnée, la charge à rupture augmente avec la teneur en oxygène (Figure II-32).

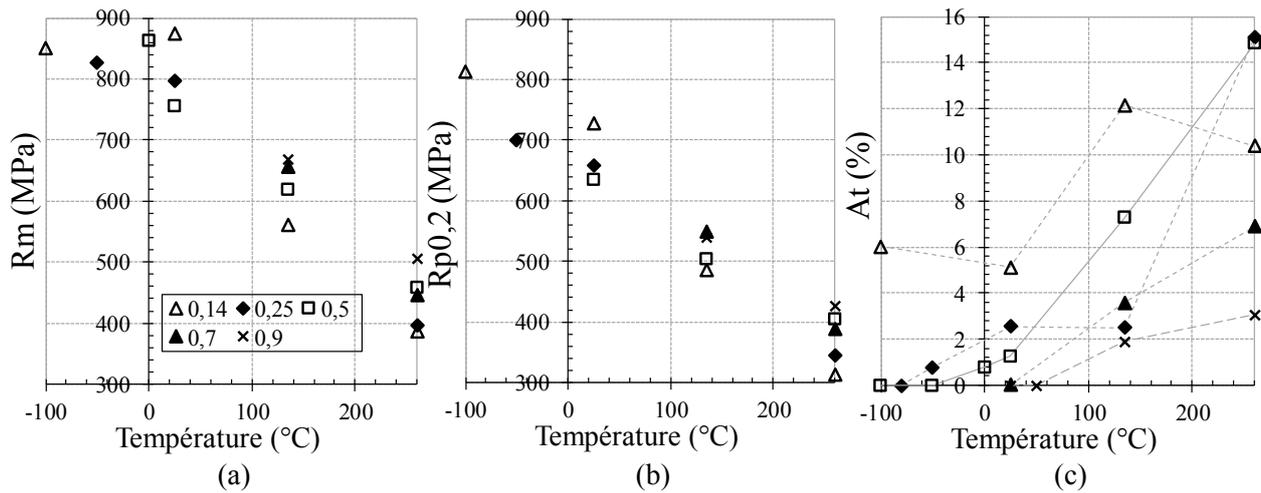


Figure II-32 : Évolution (a) de la résistance maximale à rupture  $R_m$ , (b) de la limite d'élasticité  $R_{p0,2}$  et (c) de l'allongement total à rupture  $A_t$  (courbe de transition ductile-fragile) en fonction de la température du Zy-4 (ex- $\beta$ ) pour différentes teneurs en oxygène (0,14 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9 wt.%) [42].

L'allongement total à rupture et certains faciès de rupture mettent également en évidence une transition « ductile-fragile » du comportement, qui est corrélée à la partition des éléments chimiques intervenant lors de la transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  au refroidissement.

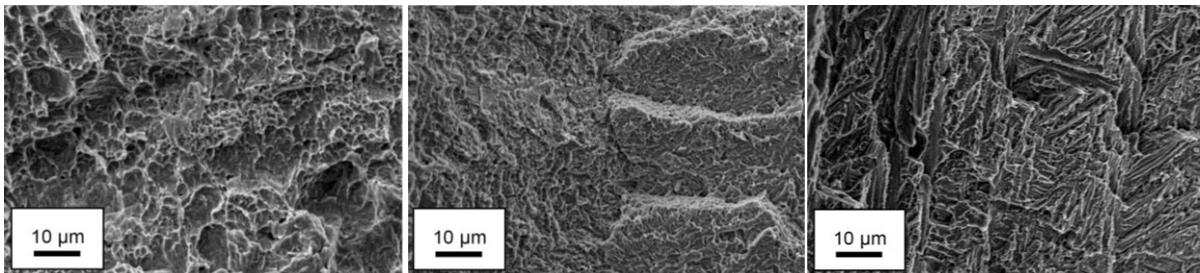
#### II.D.3.1.b. Mécanismes physiques de la rupture

Dans ses travaux de thèse, CABRERA [96] illustre également ce changement de mécanisme de rupture de la couche ex- $\beta$  en fonction de la teneur en oxygène locale (Figure II-33). Pour une faible teneur en oxygène, la couche ex- $\beta$  est homogène et rompt de manière ductile. Sa surface de rupture est alors caractérisée par des cupules de forme sphérique de 1 à 10  $\mu\text{m}$  (Figure II-33 (a)). Pour des teneurs en oxygène plus élevées, les fluctuations de la teneur locale en oxygène entraînent une rupture bimodale : les lamelles enrichies en oxygène rompent de manière fragile par clivage et la matrice inter-lamelles pauvre en oxygène rompt de manière ductile (Figure II-33 (b)). Le mode de rupture macroscopique est alors fragile. STERN [42] en propose un scénario, qui consiste en un amorçage fragile dans les lamelles riches en oxygène, suivi d'une déchirure ductile des ligaments ductiles de la matrice inter-lamelles pauvre en oxygène. Ce phénomène est accentué pour un enrichissement en oxygène plus élevé (Figure II-33 (c)).

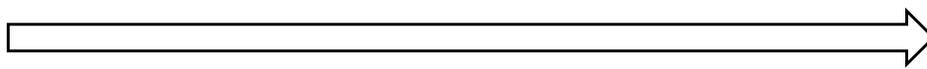
(a) Couche ex- $\beta$  d'une gaine en Zy-4 oxydée 467s à 1100 °C, ECR de 6 %  
→ [O] locale estimée: **0,2 wt.%**

(b) Couche ex- $\beta$  d'une gaine en Zy-4 oxydée 520 s à 1200 °C, ECR de 10 %  
→ [O] locale estimée: **0,4 wt.%**

(c) Couche ex- $\beta$  d'une gaine en Zy-4 oxydée 1492 s à 1200 °C, ECR de 17 %  
→ [O] locale estimée: **0,6 wt.%**



Rupture ductile



Rupture fragile

Figure II-33 : Évolution du mécanisme de rupture à température ambiante du cœur ex- $\beta$  en fonction de la teneur en oxygène de gaines en Zy-4 oxydées à haute température sous vapeur en simple face et trempées, d'après [96].

### ***II.D.3.2. Effet de l'hydrogène***

#### **II.D.3.2.a. Comportement mécanique macroscopique**

TURQUE [75] a caractérisé le comportement mécanique de la couche ex- $\beta$  sur-hydrurée (1700 à 3200 wppm d'hydrogène) au cours du refroidissement via des essais de traction. La teneur en oxygène de ses échantillons est de  $0,21 \pm 0,1$  wt.%. Cette prise d'oxygène est inhérente au procédé de chargement en hydrogène.

Trois modes de rupture macroscopique, définis selon l'allongement plastique à rupture, sont observés : ductile, quasi fragile et fragile (Figure II-34 (c) et (d)).

À partir de l'incorporation de ses résultats aux données de la littérature, elle propose une transition ductile/fragile en fonction de la température et de la teneur en hydrogène (Figure II-34 (d)). Une hypothèse avancée pour expliquer les différences de résultats selon les auteurs est la différence de scénarios de refroidissement appliqués. L'hydrogène a peu d'effet sur la ductilité macroscopique du Zy-4 au-dessus de 550 °C, mais en dessous, la température de transition ductile/fragile augmente avec la teneur en hydrogène. La précipitation de l'hydrogène sous forme d'hydrures semble donc être l'élément fragilisant du matériau.

Par ailleurs, la limite d'élasticité diminue quand la température augmente et, pour une température inférieure à 550 °C, augmente avec la teneur en hydrogène (Figure II-34 (b)). Dans le domaine ductile, la charge à rupture diminue quand la température augmente et, pour une température inférieure à 550 °C, augmente avec la teneur en hydrogène (Figure II-34 (a)). En revanche, la charge à rupture augmente avec la température dans le domaine fragile.

De plus, l'effet de l'hydrogène sur le renforcement et le durcissement du matériau diminue avec la température.

Pour une température supérieure à 550 °C, la charge à rupture et la limite d'élasticité diminuent avec la teneur en hydrogène (Figure II-34 (a) et (b)).

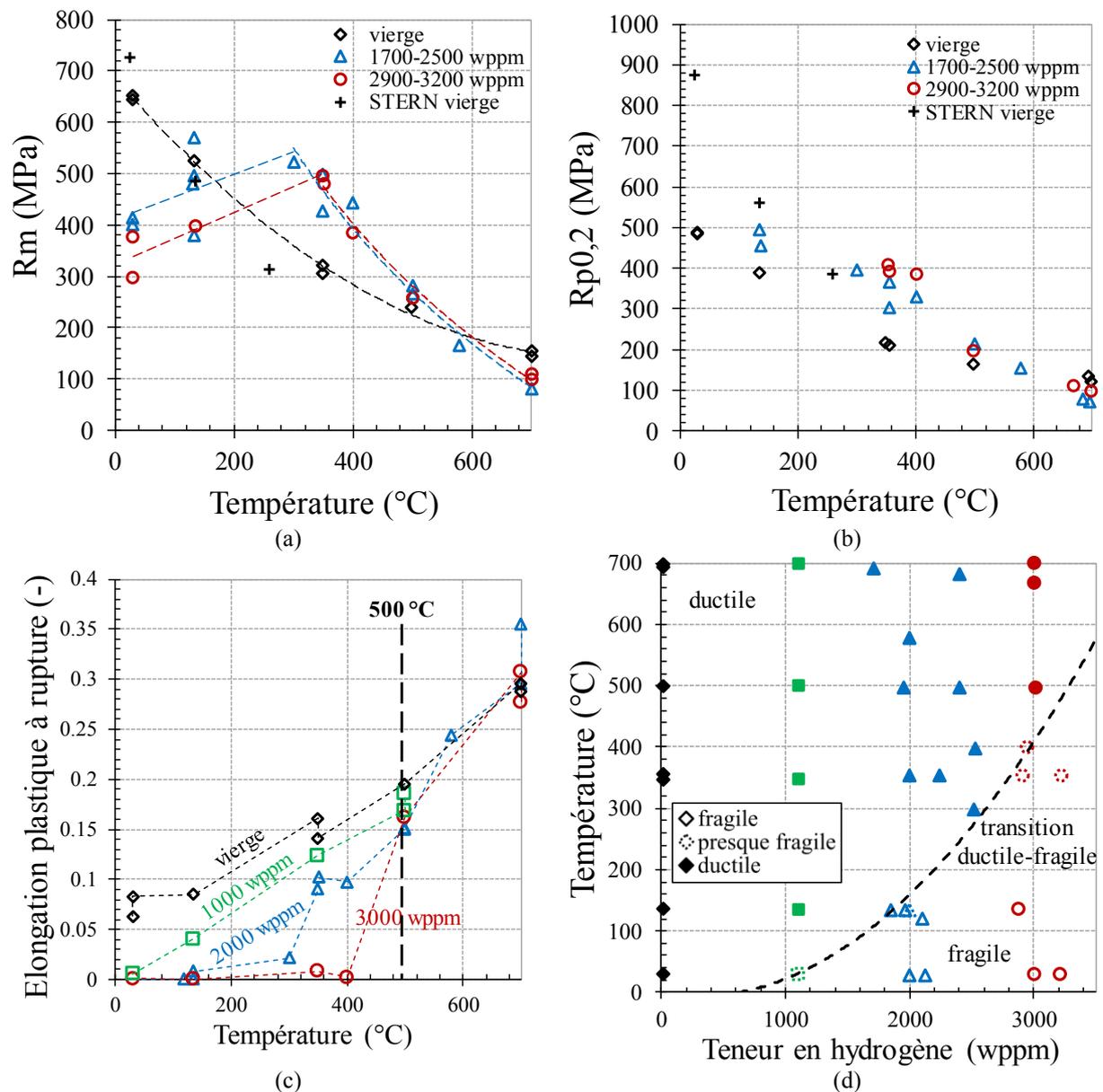


Figure II-34 : Évolution thermique (a) de la charge à rupture  $R_m$ , (b) de la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2 % [75] et de l'élongation plastique à rupture  $A_t$  [104] identifiée lors d'essais de traction uniaxiale sous air d'éprouvettes de Zy-4 pré-hydrurées à différentes teneurs, lors du refroidissement à partir du domaine  $\beta$  et (b) transition ductile/fragile en fonction de la température et de la teneur en hydrogène en découlant [104]. Le matériau est considéré comme macroscopiquement ductile pour  $A_t > 0,01$  ; presque fragile pour  $0,005 \leq A_t \leq 0,01$  et fragile pour  $A_t < 0,005$ .

#### II.D.3.2.b. Mécanismes physiques de la rupture

Les hydrures- $\delta$  ont un volume de maille plus élevé que l' $\alpha_{Zr}$ . L'augmentation de volume de maille et la diffusion rapide de l'hydrogène impliquent une différence de contraintes entre les hydrures et la matrice qui ne peut pas être accommodée par les hydrures, fragiles, et peut mener, pour de fortes teneurs en hydrogène, à la rupture du tube au refroidissement sans appliquer de chargement mécanique. C'est ce qu'a observé PSHENICHNIKOV [73] pour des concentrations en hydrogène supérieures à 15000 wppm sur des gaines de Zy-4 pré-hydrurées par voie gazeuse à haute température puis refroidies à température ambiante à 5 °C/s.

À partir de l'analyse fractographique d'échantillons hydrurés à différentes teneurs et à différentes températures, PSHENICHNIKOV [73] met évidence que le domaine au sein duquel s'effectue l'hydruration (totalement  $\beta$ ,  $\alpha + \beta$  ou totalement  $\alpha$ ) a une influence significative sur le comportement mécanique du matériau.

En effet, si l'hydruration s'effectue dans le domaine  $\alpha$ , les cœurs des grains  $\alpha$  sont pauvres en hydrogène et ductiles et les hydrures sont localisés au niveau des joints de grains  $\alpha_{Zr}$ , fragiles (Figure II-35 (a)). La rupture est alors intercrystalline. La phase  $\alpha_{Zr}$  préserve un caractère ductile, matérialisé par la présence de cupules. La présence des hydrures au niveau des joints de grains conduit à la formation d'un réseau de fissures intercrystallines, générées par la contrainte et l'incompatibilité de déformation.

En revanche, si l'hydruration s'effectue dans le domaine totalement  $\beta$ , au cours de la transformation eutectoïde  $\beta \rightarrow \alpha + \delta$  se forment des aiguilles d' $\alpha_{Zr}$  qui ne contiennent pas ou très peu d'hydrogène. Elles sont longues et interconnectées, formant un réseau ductile qui apporte au matériau une certaine ductilité (Figure II-35 (b)).

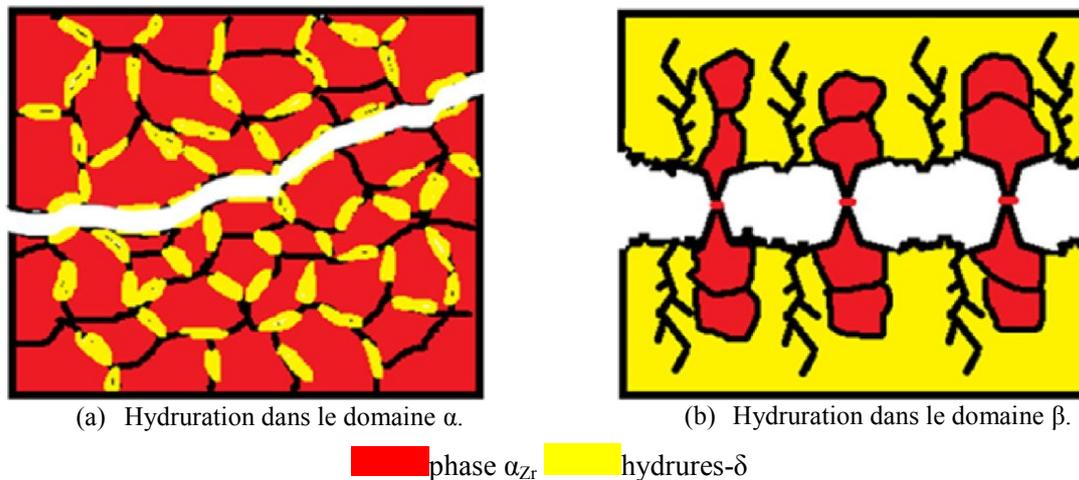


Figure II-35 : Schémas de la rupture de Zy-4 hydruré dans le domaine (a)  $\alpha$  et (b)  $\beta$  [73].

La Figure II-36 présente les faciès de rupture d'éprouvettes de Zy-4 hydrurées en phase totalement  $\beta$  à différents teneurs. En accord avec le schéma précédent, les aiguilles d' $\alpha_{Zr}$ , ductiles et interconnectées (flèches en trait pointillé), forment un réseau tolérant de la déformation. Entre ces aiguilles se trouve une structure fragile dite « flake-like » (flèches en trait plein). Logiquement, la fraction de phase ductile diminue quand la teneur en hydrogène augmente (comparaison entre les deux fractographies présentées sur la Figure II-36) : la fraction et l'épaisseur des aiguilles d' $\alpha_{Zr}$  ductiles diminuent et la phase inter-aiguilles se fragilise.

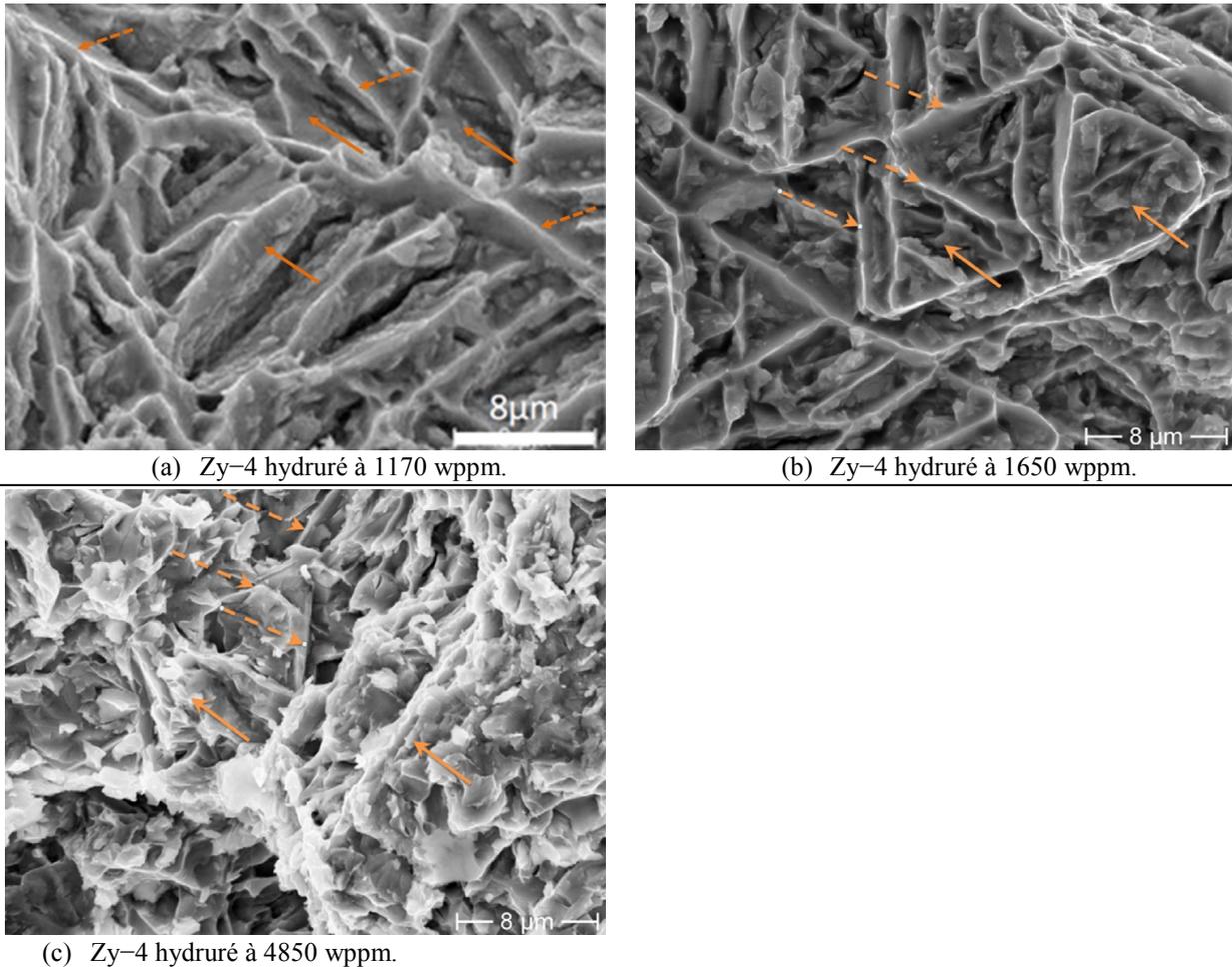


Figure II-36 : Surfaces de rupture d'éprouvettes de Zy-4 hydrurées en phase totalement  $\beta$  à (a) 1170 wppm, (b) 1650 wppm et (c) 4850 wppm [73].

#### II.D.4. Comportement thermomécanique du matériau stratifié $ZrO_2/\alpha(O)/ex-\beta$

Une seconde approche consiste à caractériser le comportement du matériau micro-composite sur des échantillons à la microstructure représentative de l'ex- $\beta$  post-APRP. Généralement, les essais sont réalisés sur des échantillons stratifiés  $ZrO_2/\alpha(O)/ex-\beta$  (oxydation en simple ou double face). De nombreux types d'essais ont été réalisés dans le but de justifier la tenue mécanique des gaines en conditions d'APRP en déterminant la ductilité post-trempe de tronçons de gaines [22] : compression sur anneaux (Ring Compression Tests, RCT) [94], expansion due à la compression (Expansion Due to Compression, EDC) [95], traction axiale [23]. Le seuil de ductilité est généralement déterminé par rapport à un seuil d'allongement à rupture, choisi arbitrairement par les auteurs, d'où des précautions à prendre dans la comparaison de ces données de ductilité post-trempe.

GUILBERT [105] et DESQUINES [93] ont fait récemment une comparaison de ces essais mécaniques de caractérisation de la ductilité post-trempe (Figure II-37), en testant des éprouvettes de Zy-4 de différentes géométries préalablement oxydées sous vapeur à 1200 °C en simple ou double face et trempées à l'eau directement après le palier d'oxydation. Les cinq essais comparés, réalisés à froid, comprennent les essais de compression sur anneaux (RCT), des essais de compression sur segments d'anneaux (CCT), des essais de traction axiale (AT), des essais de traction sur anneaux (RTT) et sur anneaux chanfreinés (pRTT). Les auteurs confirment la décroissance de la contrainte à rupture avec l'augmentation de l'ECR (Figure II-37) et de la teneur en hydrogène (Figure II-37 (b)) ainsi que l'homogénéité des résultats suivant les types d'essais (Figure II-37 (a)).

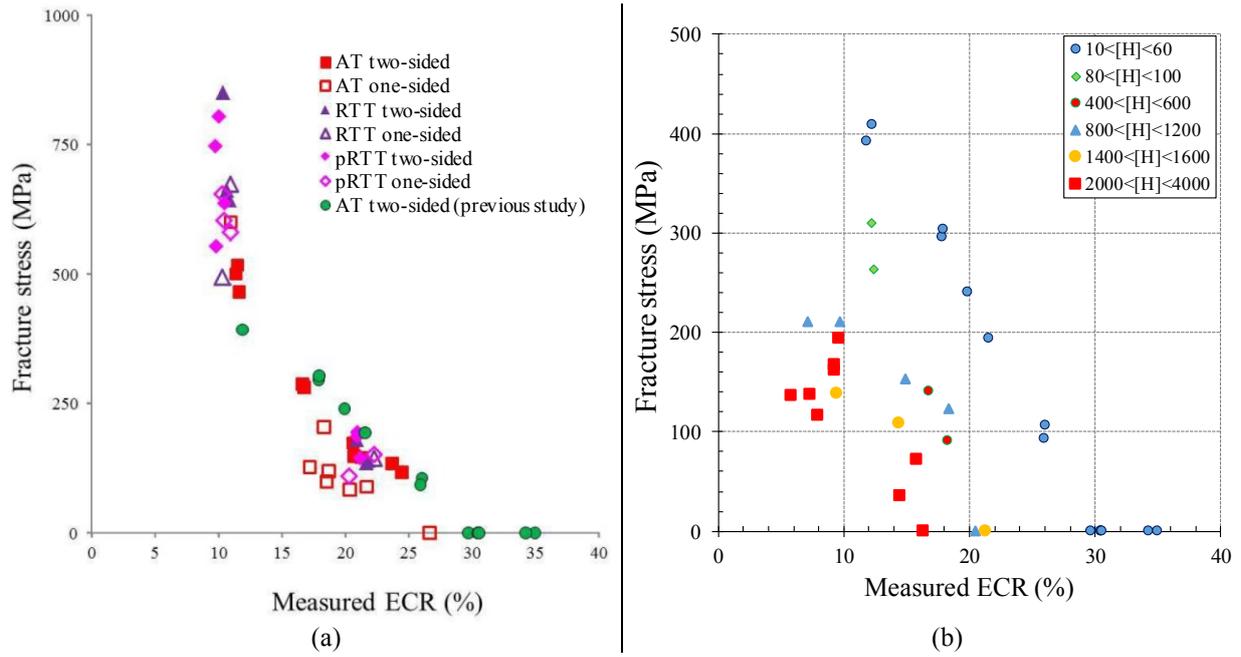


Figure II-37 : (a) Évolution de la contrainte à rupture en fonction de l'ECR d'échantillons de Zy-4 vierge oxydés à 1200 °C testés selon différents types d'essais [105] et (b) évolution de la contrainte à rupture fonction de l'ECR et de la teneur en hydrogène déterminée lors d'essais de traction axiale sur éprouvettes bi-jambes de Zy-4, d'après [93].

## II.E. Bilan de l'état de l'art sur les évolutions de la microstructure et des caractéristiques mécaniques du Zy-4 en conditions d'APRP

Au cours d'un scénario d'APRP, la gaine combustible subit des sollicitations thermiques (haute température et trempe), mécaniques (pression interne en début de transitoire et chargement mécanique axial en fin de transitoire) et environnementales (hydruration et oxydation) extrêmes.

Il faut noter que les défauts d'irradiation sont restaurés lors de la montée en température en début de transitoire d'APRP. Ainsi, les effets des défauts d'irradiation sur le comportement thermomécanique des gaines en trempe APRP peuvent être négligés [23] et ne sont pas considérés ici. Les études de la littérature sont donc généralement effectuées sur des gaines non irradiées.

Dans ce chapitre a été rappelée l'influence de l'hydrogène, de l'oxygène et du scénario de refroidissement sur les propriétés métallurgiques et mécaniques de cet alliage :

### II.E.1. Mécanismes de fragilisation

Après oxydation, l'ex- $\beta$  est la seule couche pouvant conserver un potentiel de ductilité. Plusieurs mécanismes capables de fragiliser le cœur ex- $\beta$  et d'affaiblir la gaine ont été identifiés.

#### II.E.1.1. *Un effet purement géométrique : La réduction de section du cœur ex- $\beta$*

Au cours de l'oxydation (qu'elle soit en service ou lors du transitoire accidentel), les couches de zirconium et d' $\alpha$ (O) croissent et réduisent l'épaisseur du cœur ex- $\beta$ , seule couche conservant encore une ductilité résiduelle. Ce mécanisme est pris en compte par le seuil de 17 % d'ECR dans le critère historique de la NRC [106] [4], calculé avec la corrélation de BAKER-JUST.

À ce mécanisme géométrique d'affaiblissement du gainage combustible peut être associée la réduction de section due à la déformation de la gaine, en particulier au droit du ballonnement-éclatement.

#### II.E.1.2. *Effets de l'oxygène*

##### II.E.1.2.a. **La fragilisation généralisée par l'oxygène issu du phénomène de « breakaway »**

Le dioxyde de zirconium existe sous différentes formes cristallographiques. La zirconium tétragonale qui se forme en conditions d'APRP est dense, adhérente et protectrice vis-à-vis de la prise d'hydrogène. Cependant, sous certaines conditions elle peut se transformer en phase monoclinique (phase formée en conditions normales de fonctionnement du réacteur par exemple) et perdre son caractère dense et protecteur. Cette transformation induit une augmentation de la cinétique d'oxydation et le phénomène est appelé « breakaway ».

##### II.E.1.2.b. **La fragilisation par l'oxygène du cœur ex- $\beta$**

La solubilité de l'oxygène dans la phase  $\beta$  augmente avec la température et la teneur en hydrogène (incorporé en service ou de manière localisée lors de l'hydruration secondaire). Sa ductilité après refroidissement décroît à partir de faibles temps d'oxydation à haute température. C'est pour limiter ce point qu'ont été mis en place le seuil de température de 1204 °C (2200 °F) et le seuil de 17 % en ECR du critère historique de la NRC.

#### II.E.1.3. *Effet de l'hydrogène*

L'hydrogène est absorbé par la gaine selon trois mécanismes principaux :

##### II.E.1.3.a. **Prise d'hydrogène lors du fonctionnement normal du réacteur**

De l'hydrogène issu de la corrosion de la gaine est absorbé dans le métal. Il est à noter que contrairement au phénomène d'hydruration secondaire, la prise d'hydrogène est relativement homogène axialement (la variabilité axiale est de  $\pm 100$  wppm). Cette prise d'hydrogène en

fonctionnement, de l'ordre de 600 wppm pour une gaine de Zy-4 en fin de vie en réacteur, est prise en compte dans les nouveaux référentiels de sûreté.

#### **II.E.1.3.b. Prise d'hydrogène de manière localisée lors du phénomène d'hydruration secondaire**

L'hydrogène libéré par la réaction d'oxydation de la paroi interne de la gaine est absorbé à quelques centimètres au-dessous et au-dessus de l'éclatement et vient fortement diminuer la ductilité localement.

#### **II.E.1.3.c. Prise d'hydrogène lors du « breakaway »**

Le « breakaway » génère des fissures dans la zircone monoclinique (en faces interne et externe) qui permettent l'absorption de l'hydrogène.

#### **II.E.1.3.d. Effet fragilisant de l'hydrogène**

L'hydrogène est majoritairement localisé dans la matrice inter-lamelles du cœur ex- $\beta$  (il est présent en très faible quantité dans la zircone et l' $\alpha(O)$ ). La mesure d'hydrogène étant habituellement donnée sur toute l'épaisseur de gaine (mesure globale), il est par conséquent pertinent de la ramener à la section du cœur ex- $\beta$ . L'hydrogène a un effet fragilisant sur le cœur ex- $\beta$  pour une température inférieure à la température de l'eutectoïde. Ainsi, l'ex- $\beta$  enrichi à 2800 wppm d'hydrogène est fragile dès 400 °C. La solubilité de l'oxygène dans le Zy-4 augmentant avec la teneur en hydrogène, le cœur ex- $\beta$  est également indirectement fragilisé par la prise d'hydrogène.

Mis à part le mécanisme de fragilisation par « breakaway », tous les mécanismes de fragilisation cités ci-dessus sont actifs dans le domaine d'intérêt étudié dans ces travaux.

### **II.E.2. Positionnement de la thèse dans l'état de l'art**

Cependant, cet état de l'art permet de mettre en évidence plusieurs points clés peu étudiés dans la littérature :

- Les effets combinés de l'oxygène et de l'hydrogène ;
- L'analyse fine du comportement mécanique du cœur ex- $\beta$  en fonction de sa microstructure (composition chimique et fraction de lamelles de phase  $\alpha(O)$ ).

De plus, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de rupture fragile des gainages combustibles en conditions d'APRP, il est nécessaire de reproduire les deux lieux de rupture. Ces synergies entre les différents mécanismes de thermochimie et de thermomécanique peuvent être étudiées en détail grâce aux dispositifs d'essais semi-intégraux.



## Chapitre III

# Comportement des gaines combustibles en Zy-4 en essais APRP

### III.A. Revue bibliographique des essais APRP

Nous l'avons abordé en I.B, différentes méthodologies et techniques sont utilisées pour étudier les comportements thermomécanique et métallurgique du gainage combustible en conditions d'APRP. Cette partie s'attache à faire une revue bibliographique des principaux dispositifs expérimentaux caractérisant les phénomènes intervenant lors des étapes successives du scénario d'APRP « grosse brèche » et des programmes expérimentaux associés. Les principaux résultats ainsi obtenus sont présentés et certains seront ensuite étudiés plus en détail puis comparés à ceux obtenus au cours de cette étude en III.D.

L'état de l'art peut ainsi être divisé en trois parties :

- Le ballonnement et l'éclatement de la gaine, entraînant le blocage partiel du flux réfrigérant dans les canaux de refroidissement ;
- La refroidissabilité de l'assemblage avec un taux de blocage du flux réfrigérant élevé, phénomène qui n'entre pas dans le cadre de cette étude ;
- L'oxydation à haute température et la fragilisation de la gaine, ainsi que sa capacité à résister aux contraintes imposées par le choc thermique lors du renoyage et post-renoyage.

#### III.A.1. Ballonnement-éclatement

La possibilité d'obtenir des déformations élevées de gaines entraînant le bouchage partiel des canaux de flux réfrigérant, lors de la première étape du transitoire d'APRP, a fait l'objet de nombreuses études associées à différents dispositifs expérimentaux dans plusieurs pays.

##### III.A.1.1. Essais de ballonnement-éclatement sur crayon

Des essais analytiques sur crayons unitaires ont été mis en place afin de caractériser le ballonnement-éclatement des gaines intervenant au début du transitoire d'APRP et ainsi de modéliser par des lois les propriétés thermomécaniques (fluage, critère d'éclatement) en fonction de la température, de la vitesse de chauffage et de la pression interne.

Les principaux objectifs de ces programmes expérimentaux sont d'explorer les effets de paramètres tels que la pression interne, la vitesse de chauffage, la température, le gradient thermique azimutal et la pré-oxydation sur la déformation de la gaine. Ces résultats expérimentaux sont ensuite utilisés pour développer et valider des modèles de déformation.

Ils mettent en évidence que la température d'éclatement diminue lorsque la pression interne augmente et augmente lorsque la vitesse de chauffage augmente (jusqu'à 1000 °C) (Figure III-1 (a)).

De plus, l'évolution de la déformation circonférentielle maximale à rupture en fonction de la température d'éclatement est corrélée aux transformations de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  (Figure III-1 (b)). Un premier maximum de déformation à rupture intervient à  $\sim 820$  °C pour le Zy-4 vierge, proche de la température de transition de phase  $\alpha$  hexagonale au domaine biphasé ( $\alpha + \beta$ ), puis un minimum de déformation à rupture au cœur du domaine biphasé ( $\alpha + \beta$ ) à  $\sim 920$  °C et un second maximum de déformation à rupture, selon de la vitesse de chauffage, au début du domaine monophasé  $\beta$  cubique centré.

Par ailleurs, dans le domaine  $\alpha$  la déformation circonférentielle maximale à rupture diminue lorsque la vitesse de chauffage augmente et inversement dans le domaine  $\beta$ . Cette inversion du comportement de la déformation à rupture avec la vitesse de chauffage dans le domaine  $\beta$  est attribuée par ERBACHER [107] à l'influence de l'oxydation du Zircaloy.

L'hydrogène abaissant la température de transus  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ , la température d'éclatement et la déformation circonférentielle maximale diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale en hydrogène [87] [32] [31].

Le ballonnement-éclatement est influencé au premier ordre par le gradient azimuthal de température. En effet, de faibles variations azimuthales de température entraînent une déformation de la paroi de la gaine relativement symétrique et conduisent par conséquent la gaine à se déformer considérablement avant d'éclater. La taille du ballon est alors élevée. En revanche, en réacteur des sources de variations azimuthales de température peuvent exister du fait de la position asymétrique qu'adoptent les pastilles de combustible lors du ballonnement [108] [109]. Une augmentation du gradient thermique azimuthal est alors associée à une diminution sensible de la déformation circonférentielle à rupture (Figure III-2) : les propriétés mécaniques de la gaine diminuent localement et mènent à une réduction locale de l'épaisseur de la partie chaude de la gaine.

Enfin, l'éclatement est localisé azimuthalement au point chaud de la gaine.

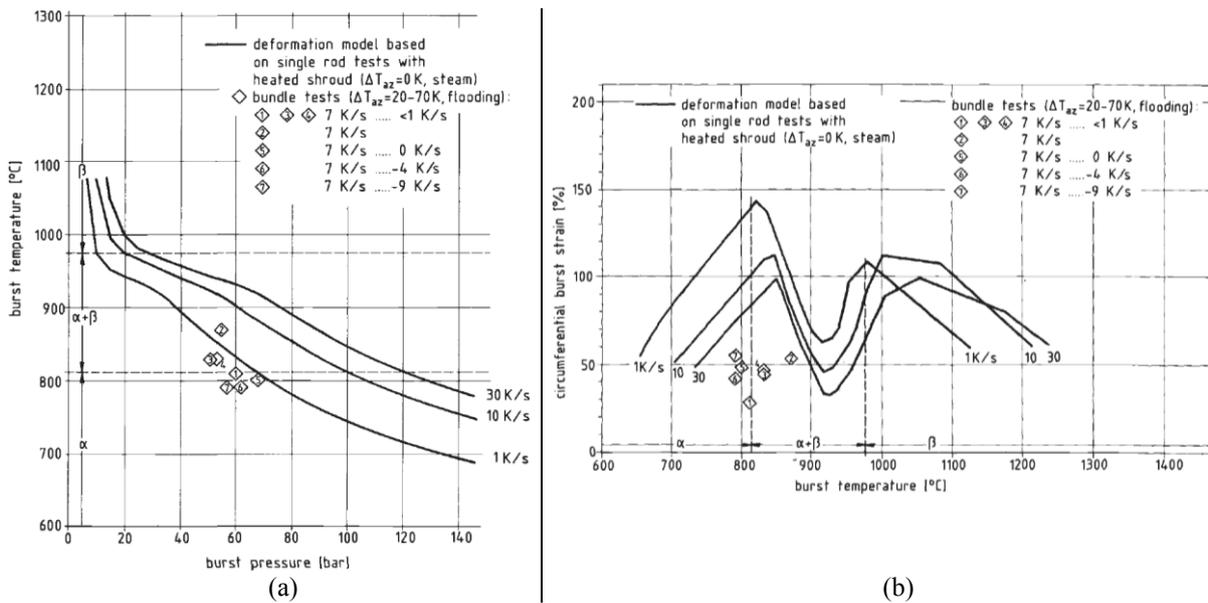


Figure III-1 : Évolutions (a) de la température d'éclatement en fonction de la pression d'éclatement et (b) de la déformation circonférentielle maximale à rupture en fonction de la température d'éclatement. Essai de ballonnement-éclatement de type REBEKA sur mono-crayon de Zy-4 de 10,75 mm de diamètre externe et de 725  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [107].

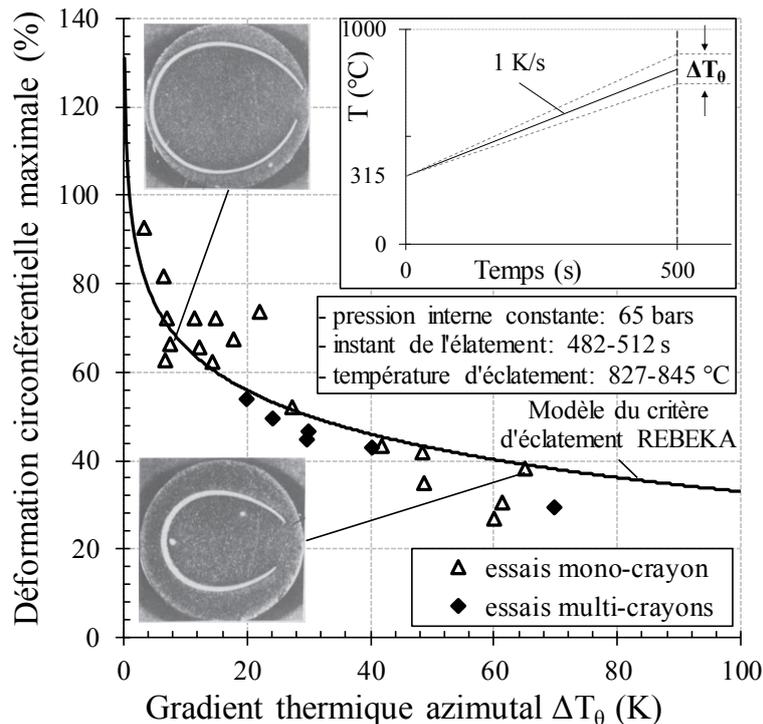


Figure III-2 : Influence du gradient thermique azimuthal sur la déformation circonférentielle maximale, identifiée lors des essais semi-intégraux mono et multi-crayons REBEKA sur du Zy-4, d'après [107].

Parmi les dispositifs sur mono-crayon mis au point afin de caractériser le comportement en déformation de tubes de Zy-4 à haute température lors du ballonnement éclatement sous atmosphère contrôlée, nous pouvons en distinguer quatre principaux dont nous utiliserons les données par la suite.

#### III.A.1.1.a. Les essais EDGAR (CEA)

Les essais EDGAR mis au point par le CEA [91] sont des essais à effets séparés dont l'objectif principal est de fournir une base de données thermomécaniques pour établir des modèles physiques introduits dans les codes de calcul (CUPIDON et CATHARE). Des transitoires de pression interne et de température (chauffage résistif direct) sont imposés à des portions de gaines de 50 cm de long d'alliages de zirconium vierges et pré-hydrurés jusqu'à 600 wppm sous atmosphère contrôlée (air, vapeur ou gaz neutre). Des essais de fluage isotherme ont permis l'identification d'une loi viscoplastique de type Norton pour modéliser le comportement de la gaine en déformation, couplée ensuite à un modèle métallurgique identifié à partir de résultats expérimentaux de calorimétrie et de dilatométrie pour modéliser le comportement de la gaine en conditions anisothermes. Les résultats expérimentaux montrent que la déformation à rupture diminue lorsque la température augmente dans les domaines  $\alpha$  et  $\alpha + \beta$  (avec une discontinuité au niveau de la transition de phase  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ ) et que cette tendance s'inverse dans le domaine  $\beta$  au-delà du maximum de déformation. Le comportement de la gaine est alors modélisé en fonction du domaine de phase (monophasé quasi- $\alpha$ , biphasé  $\alpha + \beta$ , monophasé quasi- $\beta$ ) et, dans le cas du domaine biphasé, de la fraction de phase  $\beta$ . Parallèlement, un critère de rupture en contrainte seuil a été identifié.

#### III.A.1.1.b. Essais REBEKA (KfK)

Le laboratoire KfK (Centre de recherche nucléaire de Karlsruhe) en Allemagne [110] a développé un modèle de comportement à l'éclatement de gaines de Zircaloy qui considère que la gaine éclate lorsque la contrainte locale atteint la contrainte limite d'éclatement. Cette dernière est considérée dépendre de la température et de la teneur en oxygène du matériau. Afin de valider ce modèle, KfK a mis en place les essais REBEKA sur mono-crayon, lors desquels une portion de gaine de 325 mm de long est chauffée via une résistance thermique interne en alliage base nickel isolée de la gaine par des pastilles d'alumine creuses. Les températures et déformations de l'éclatement calculées à partir des

historiques de température et de pression interne sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus.

#### III.A.1.1.c. Programme MRBT (ORNL)

Au sein du programme MRBT, des essais similaires ont été réalisés à ORNL (*Oak Ridge National Laboratory*) aux États-Unis dans les années 1970 [111]. Une gaine de 915 mm est chauffée via une résistance thermique interne isolée de la gaine. La gaine est chauffée à 25–30 °C/s sous vapeur pour un large intervalle de pressions internes initiales. À partir des enregistrements en cours d'essai de la température de surface et de la pression interne de la gaine ainsi que des mesures de déformation post-mortem, une expression analytique de l'évolution de la température d'éclatement en fonction de la pression interne d'éclatement est proposée. De plus, la sensibilité élevée de la déformation circonférentielle maximale à rupture avec d'une part la température d'éclatement et d'autre part le gradient thermique azimutal est également observée. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux des essais EDGAR et REBEKA.

#### III.A.1.1.d. Autres essais

On peut citer également les dispositifs élaborés au laboratoire Springfield au Royaume-Uni (PROPAT), aux *Chalk River Nuclear Laboratories* au Canada [112], aux *Fuel Element Laboratories* en Angleterre [28], à l'*Alliance Research Center* aux États-Unis [113], à *Kraftwerk Union AG* en Allemagne [114], à ANL (*Argonne National Laboratory*) aux États-Unis [108] [22] (matériau vierge et irradié), au JAEA au Japon [32] [115] (matériau vierge, pré-hydruré et irradié) et à l'IRSN [116], dont les résultats ont confirmé l'influence au premier ordre de la température de transformation de phase  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$  sur la ductilité de la gaine.

Les essais de ballonnement-éclatement poursuivis par des oxydations à haute température, un refroidissement contrôlé et un éventuel chargement mécanique seront présentés en III.A.2.

#### III.A.1.2. Essais de ballonnement-éclatement multi-crayons

Des essais à l'échelle supérieure ont été réalisés sur des assemblages expérimentaux, afin d'étudier l'influence des paramètres de l'assemblage sur le ballonnement-éclatement : la taille des ballons, leur position axiale, leur caractère coplanaire, le taux d'obstruction des canaux de refroidissement de l'assemblage résultant et la refroidissabilité des gaines. Des essais multi-crayons ont ainsi été mis au point sur matériau non irradié et sur matériau irradié.

Un premier point important est que le comportement thermomécanique des gaines de Zircaloy dans une géométrie d'assemblage est cohérent avec les mécanismes identifiés lors des essais sur mono-crayon. De plus, il n'est pas noté d'influence de l'environnement nucléaire et de l'irradiation sur la déformation circonférentielle des éprouvettes au sein d'un assemblage [107].

Lors des essais multi-crayons REBEKA réalisés au KfK (Karlsruhe) [117] [118], les conditions de renoyage choisies sont spécifiques aux réacteurs allemands et favorisent un gradient thermique axial élevé des gaines donc une taille du ballon faible. Sous ces conditions, les interactions mécaniques entre les gaines sont rares et faibles et l'effet de taille de l'assemblage est négligeable (Figure III-3).

À l'opposé, les essais multi-crayons menés à ORNL (États-Unis) [119] avec des conditions thermo hydrauliques différentes (refroidissement lent sous vapeur) montrent que la déformation des gaines au centre de l'assemblage entraîne des interactions avec les crayons voisins, avec un effet d'échelle : pour un assemblage constitué d'un faible nombre de crayons, les gaines se comportent comme lors d'un essai sur mono-crayon, leur déformation circonférentielle n'est pas entravée (les gaines externes peuvent se déformer sans interaction sur leur partie externe), tandis que pour un assemblage plus fourni, leur déformation circonférentielle est entravée.

Les essais multi-crayons menés au JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) [120] confirment les résultats précédents et mettent en évidence que l'interaction mécanique entre gaines au sein d'un assemblage peut également avoir pour effet de ré-homogénéiser le gradient thermique azimutal (donc entraîner une augmentation de la taille du ballon et du taux d'obstruction des canaux de refroidissement). Par conséquent, sous des conditions menant à des interactions significatives entre les gaines au sein d'un assemblage, la distribution spatiale des déformations de ballonnement et

l'obstruction des canaux de refroidissement résultante ne peuvent pas être évaluées de manière réaliste uniquement d'après les essais sur crayon [121].

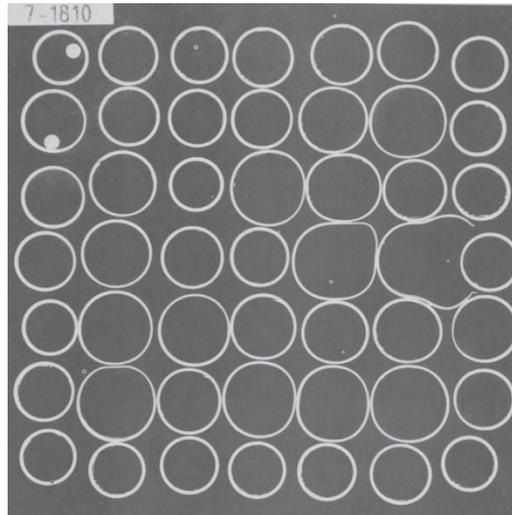


Figure III-3 : Coupe transverse à la position axiale correspondant au blocage de flux réfrigérant maximum de l'assemblage lors de l'essai REBEKA 7 [122].

### III.A.2. Tenue à la trempe APRP des gainages combustibles

Dans le Chapitre II ont été décrits les cinétiques d'oxydation à haute température du Zy-4 établies par différents laboratoires et le comportement mécanique post-trempe des trois couches de la gaine.

En complément de ces essais analytiques sur matériaux modèles, des essais reproduisant l'ensemble d'un tel transitoire ont été mis en place afin de déterminer précisément les comportements métallurgique et thermomécanique des gaines lors d'un transitoire d'APRP.

Les transitoires d'essais appliqués consistent en un palier d'homogénéisation thermique à  $\sim 350$  °C. La gaine subit ensuite une rampe de montée en température sous air ou sous vapeur entre 1 et 25 °C/s lors de laquelle elle ballonne et éclate. Elle est oxydée à haute température (généralement 1200 °C) sous vapeur avec un débit de vapeur choisi suffisamment élevé pour que l'approvisionnement en vapeur ne soit pas le facteur limitant de l'oxydation, c'est-à-dire supérieur au débit critique à partir duquel la cinétique d'oxydation est indépendante du débit de vapeur d'eau (« steam starvation »), établi à 1 mg/cm<sup>2</sup>/s par KAWASAKI [58] et AOMI [123].

L'alimentation du four est coupée et la gaine refroidit naturellement jusqu'à la trempe, qui varie selon les dispositifs : elle consiste au lâcher de l'éprouvette dans un bac d'eau ou en la montée d'un front d'eau (« renoyage »). Dans ce dernier cas, on définit la « température de début de trempe » par la température de la gaine pour laquelle le renoyage est déclenché.

L'instrumentation de ces essais (acquisition en continu de la température, de la pression interne et de la charge axiale appliquée si charge il y a) et leur expertise permettent d'accéder à plusieurs informations, telles que les températures, pressions et charges axiales caractéristiques du transitoire, la morphologie du ballonnement-éclatement, le profil de teneur en hydrogène et d'épaisseurs de phases (micrographies optiques) et la distribution locale des éléments chimiques (MET et microsonde de Castaing). Des caractérisations mécaniques sont également effectuées, par le biais d'essais de traction axiale post-trempe sur les gaines et sur des éprouvettes de traction prélevées sur les gaines.

#### III.A.2.1. Essais APRP à effets séparés type CEA sur crayon

Les essais APRP sont dits à effets séparés si le transitoire est séquencé en différentes étapes successives. C'est le cas des essais menés par le CEA et décrits par BRACHET dans [124], lors desquels un tronçon de gaine de Zy-4 ou de M5® est ballonné-éclaté au sein du dispositif EDGAR puis rempli de pastilles d'alumine, bouché, oxydé à haute température sous vapeur dans le dispositif DEZIROX et trempé (lâcher de l'éprouvette dans un bac d'eau). L'objectif est de décorrélérer et mieux maîtriser les différentes étapes du transitoire. Les résultats de ces essais se distinguent notamment par

une analyse fine de la distribution des éléments chimiques au sein de la gaine, par microsonde de Castaing et micro-ERDA (hydrogène), et permettent de mieux caractériser la partition des éléments chimiques en fonction de leur caractère  $\alpha$ -gène (oxygène et étain pour une faible teneur en oxygène) ou  $\beta$ -gène (fer, chrome, hydrogène et étain pour une teneur en oxygène élevée) lors d'un transitoire d'APRP [94] [124]. Ils mettent en évidence le caractère inhomogène de la distribution azimutale de l'hydrogène.

### *III.A.2.2. Essais semi-intégraux APRP type JAEA sur crayon*

Certains instituts ont développé des approches plus globales visant à reproduire l'ensemble d'un transitoire d'APRP dans toute sa complexité et se voulant les plus représentatifs possible des conditions observées en réacteur. Ainsi, lors d'un même essai les différentes étapes du scénario accidentel se succèdent : ballonnement-éclatement, oxydation à haute température, renoyage et éventuel chargement axial afin de prendre en compte les possibles contraintes axiales subies par les gaines lors de la trempe APRP.

Ce type d'essais constitue désormais une référence internationale. Il est utilisé pour justifier les critères de sûreté APRP japonais et qualifier le comportement des matériaux de gainages combustibles.

À la fin des années 1970, dans le cadre d'études de sûreté, le JAEA a conçu le premier dispositif semi-intégral APRP afin d'étudier les conditions de rupture lors du renoyage en conditions simulant un APRP [30] [1]. Une deuxième campagne d'essais a été menée dans les années 2000, sur les mêmes principes [31] [32] [115] [125].

L'éprouvette est placée au sein d'un tube en quartz permettant de contrôler l'atmosphère d'essai. Elle est pressurisée sous argon, chauffée via un four à lampes, oxydée sous un flux de vapeur et le renoyage s'effectue via la montée d'un front d'eau par le bas de l'éprouvette. Simultanément au déclenchement du renoyage est appliqué un chargement mécanique axial. Pour cela, l'extrémité haute de l'éprouvette est fixée à la machine de traction à la fin de l'étape d'oxydation isotherme. La contraction axiale du tube étant limitée, voire empêchée, l'effort en traction augmente au cours du refroidissement puis du renoyage. L'effort est ensuite contrôlé de façon à atteindre le chargement axial visé. L'objectif des essais est de définir un taux d'oxydation (ECR) limite à partir duquel, pour une charge axiale donnée, la gaine rompt lors du renoyage. Cette grandeur est appelée l'ECR à rupture.

Cependant, l'évaluation de cet effort de traction axiale subi par les gainages combustibles en conditions accidentelles réelles est complexe et il n'existe pas de conditions de chargement mécanique standard. Aussi différentes conditions de chargement axial ont-elles été appliquées lors des essais semi-intégraux JAEA (Figure III-4) :

- Conditions non contraintes (effort nul) : aucun chargement mécanique n'est appliqué à la gaine ;
- Conditions totalement contraintes (blocage total) : le déplacement axial de la gaine est interdit et une cellule de charge permet de mesurer le chargement subi par la gaine au cours de l'essai. Le chargement axial mesuré lors du renoyage est alors de l'ordre de 2000 N [31] et les résultats de tenue à la trempe ainsi obtenus sont conservatifs. Les conditions non contraintes et totalement contraintes sont utilisées par le JAEA comme une première approche pour étudier le comportement des gainages combustibles lors d'un renoyage APRP ;
- Conditions de contraintes intermédiaires : sur la base des travaux de MURATA [126] et HONMA [127] qui évaluent, à partir de résultats expérimentaux, la charge réaliste subie par les gaines lors de la trempe APRP à respectivement 157 N et entre 167 et 430 N, le JAEA a sélectionné trois charges axiales plus réalistes entre les essais totalement libres et les essais totalement contraints : 390, 540 et 735 N [31].

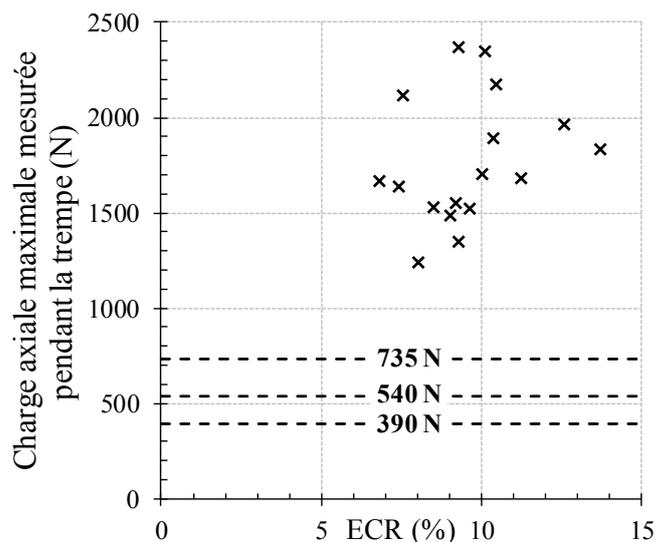


Figure III-4 : Charge axiale maximale mesurée lors du renoyage en conditions totalement contraintes lors des essais semi-intégraux APRP JAEA [31].

Le JAEA s'attache à étudier le comportement en conditions d'APRP de gaines vierges, hydrurées et irradiées. Les effets du chargement axial, du niveau de burn-up (et par conséquent de la pré-hydruration, de la pré-oxydation et de l'irradiation aux neutrons) et de l'ECR sont étudiés.

L'absorption d'hydrogène, nulle au droit de l'éclatement et présentant un pic de 2000-3000 wppm de part et d'autre du ballon, est identifiée par la méthode de fusion-dégazage. Aussi l'effet de la pré-hydruration sur l'hydruration secondaire est-il négligeable. Le profil de teneur en hydrogène sera décrit plus en détail dans le Chapitre IV.

De plus, les résultats de ces essais ont mis en évidence l'existence d'une compétition entre deux mécanismes de fragilisation des gaines, l'oxydation et la prise d'hydrogène en zone d'hydruration secondaire, explicités par deux lieux de rupture fragile sous chargement axial lors du renoyage :

- en zone ballonnée, où le taux d'oxydation est maximal et la prise d'hydrogène nulle ;
- en zone d'hydruration secondaire hors zone ballonnée, où la teneur en hydrogène est élevée et l'oxydation moindre.

Les auteurs indiquent que la rupture intervient au passage du front de renoyage ou juste après [32]. Ils estiment que la température de la surface externe au niveau de la rupture est inférieure à 100 °C (mais que la température de la paroi interne de la gaine est vraisemblablement plus élevée).

Le comportement à rupture lors du renoyage est dépendant au premier ordre du taux d'oxydation de la gaine caractérisé par le seuil de rupture en ECR, qui est défini comme l'ECR le plus faible pour lequel la rupture de la gaine lors de l'essai est observée. Ce seuil de rupture en ECR diminue lorsque la teneur de pré-hydruration, testée entre 0 et 1420 wppm afin d'étudier l'influence de hauts burn-up, et/ou la charge axiale augmentent (Figure III-5 et Figure III-6).

D'après la Figure III-5, l'ECR à rupture est moins sensible à la teneur en hydrogène à partir d'une teneur en hydrogène d'environ 500 wppm. Une hypothèse quant à ce seuil en ECR à rupture en fonction de la teneur en hydrogène nous est donnée par les travaux de TURQUE [75] et LE HONG [104]. En effet, ils mettent en évidence que la transition ductile/fragile du Zy-4 avec une teneur en oxygène d'environ 0,21 wt.% intervient à 100 °C pour une teneur en hydrogène de 1600 wppm (Figure II-34). Or, nous l'avons vu dans le chapitre II, l'hydrogène partitionne au cours de l'oxydation et du refroidissement vers la matrice inter-lamelles du cœur ex-β. Sa concentration dans les couches de zircon et d'α(O) ainsi que dans les inclusions d'α(O) est négligeable. Aussi la teneur en hydrogène dans la matrice inter-lamelles est-elle plus élevée que la teneur globale mesurée. On peut ainsi faire l'hypothèse qu'une fois dans le domaine fragile le comportement à rupture du matériau est moins dépendant de la teneur en hydrogène.

Les essais réalisés sur des gaines irradiées montrent que les comportements mécaniques (ballonnement et comportement à rupture) du matériau irradié et du matériau non irradié avec la même teneur en hydrogène sont équivalents et que le burn-up n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation [115] [125].

Ces résultats ont permis la révision du critère de sûreté APRP japonais, qui n'est plus basé sur le concept de seuil de ductilité nulle, mais sur le seuil de rupture en ECR fonction de la teneur initiale en hydrogène des gaines.

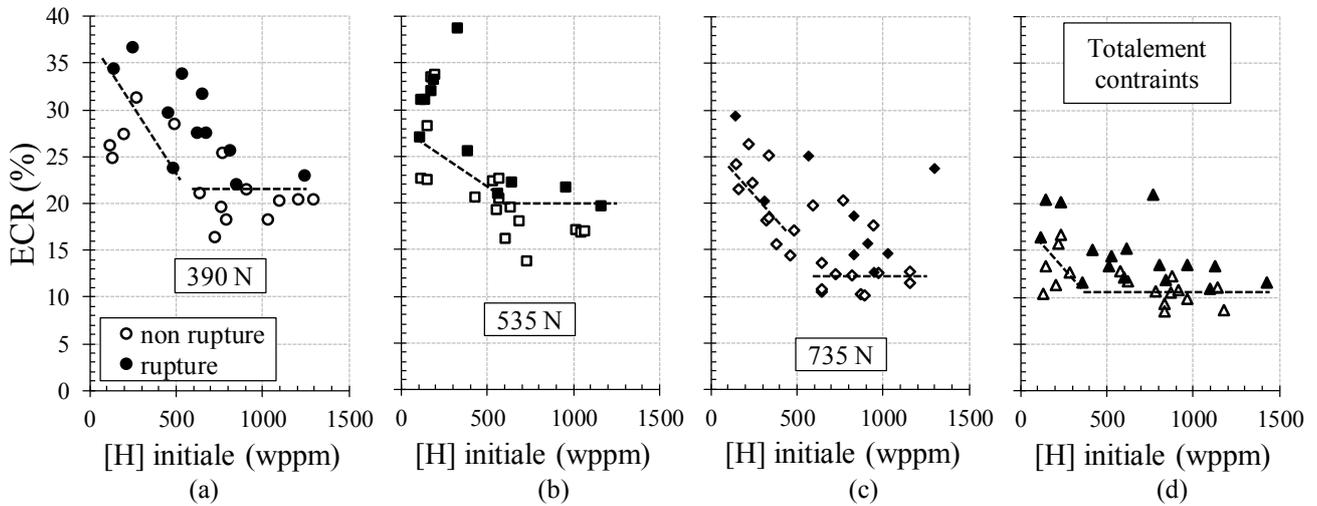


Figure III-5 : Comportement à rupture de gaines de Zy-4 en fonction de l'ECR<sup>(3)</sup> et de la teneur initiale en hydrogène avec un chargement axial de (a) 390 N, (b) 535 N, (c) 735 N et (d) en conditions totalement contraintes, identifié lors d'essais semi-intégraux type JAEA [31]. Lors de la plupart de ces essais, la rupture est intervenue en zone ballonnée.

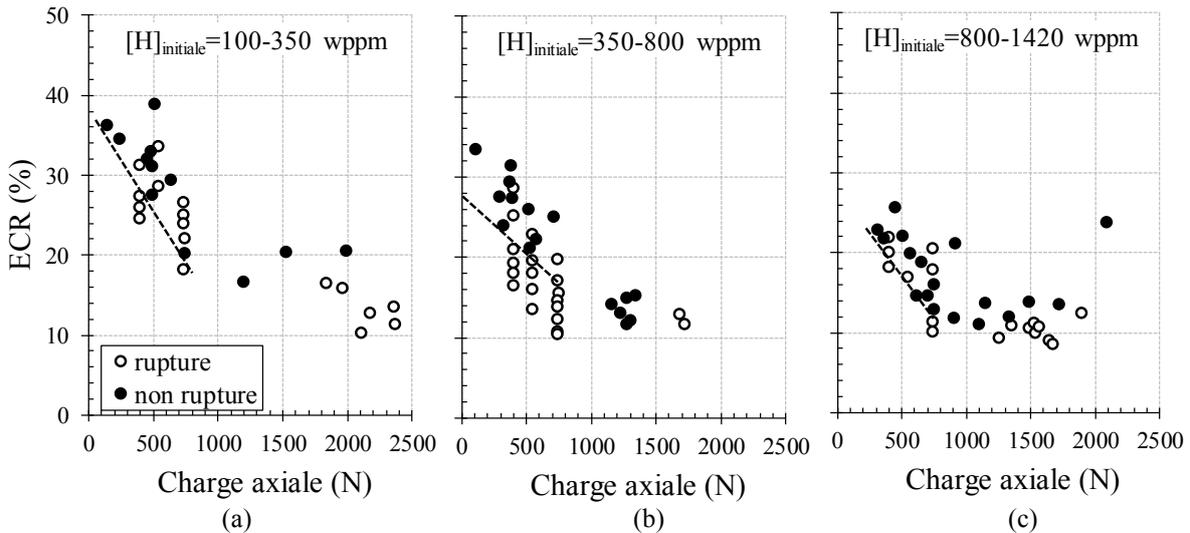


Figure III-6 : Comportement à rupture de gaines de Zy-4 en fonction de l'ECR<sup>(3)</sup> et du chargement axial avec une teneur initiale en hydrogène de (a) 100-350 wppm, (b) 350-800 wppm et (c) 800-1420 wppm, identifié lors d'essais semi-intégraux type JAEA [31]. Les chargements axiaux les plus élevés (>800 N) correspondent aux conditions totalement contraintes. Lors de la plupart de ces essais, la rupture est intervenue en zone ballonnée.

### III.A.2.3. Essais semi-intégraux ANL sur crayon

À partir du milieu des années 1990, la NRC (organe de réglementation du nucléaire aux États-Unis) a financé un programme de recherche à ANL afin d'étudier l'influence du taux de combustion sur le comportement en conditions d'APRP des gainages combustibles et de confirmer le respect des critères APRP en vigueur aux États-Unis pour de nouveaux types de gainages.

<sup>3</sup> L'ECR est ici calculé en zone ballonnée en utilisant la corrélation cinétique de BAKER-JUST (qui surestime l'oxydation) sur la durée du palier d'oxydation (l'oxydation durant le chauffage et le refroidissement est négligée) en prenant en compte la réduction de section de la gaine due à la déformation engendrée par le ballonnement-éclatement (calculée à partir de la circonférence du ballon mesurée en micrographie optique), en considérant une oxydation double face (même oxydation en face interne qu'en face externe).

Dans ce cadre, un dispositif d'essai semi-intégral APRP, placé par la suite en cellule « chaude » (c'est-à-dire destiné à tester des matériaux irradiés), a été mis en place, sur le même principe que celui du JAEA présenté précédemment [22]. Les deux principales différences consistent en la nature du gaz de mise sous pression interne (hélium et non argon) et l'absence d'application d'un chargement axial lors du refroidissement en fin d'essai. Des essais sont réalisés à la fois pour un refroidissement avec un renoyage à 800 °C et pour un refroidissement sans renoyage, qui représentent les deux cas limites des températures calculées des gaines lors du renoyage post-APRP.

Les profils de teneurs en hydrogène déterminés par fusion-dégazage sont en accord avec ceux obtenus par les autres laboratoires et parfaitement symétriques par rapport au ballon.

La ductilité post-renoyage est étudiée par des essais de compression sur anneaux (en zone courante) à température ambiante et à 135 °C. Le seuil de fragilisation des gaines vierges, établi à ECR-CP<sup>(4)</sup> = 17-20 %, semble indépendant de la température de début de trempe (< 800 °C). En revanche, pour des teneurs initiales en hydrogène de 600 wppm, il atteint 8-9 % pour un refroidissement sans renoyage et 5 % pour un renoyage à 800 °C (Figure III-7).

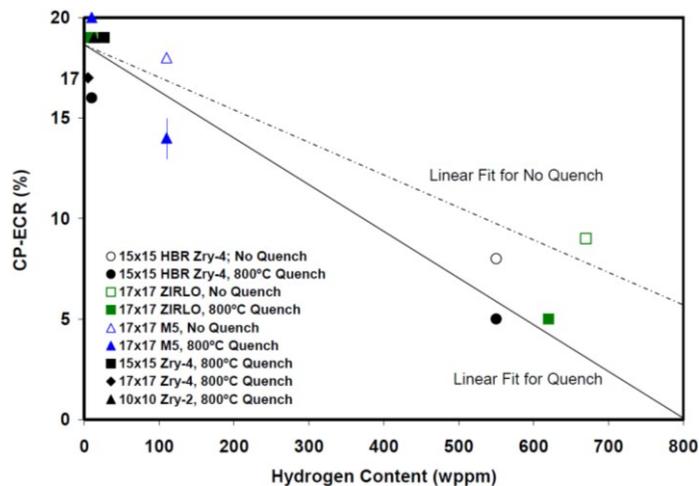


Figure III-7 : Transition ductile-fragile exprimée en fonction de l'ECR<sup>(4)</sup> et de la teneur initiale en hydrogène de gaines de Zry-4, ZIRLO<sup>TM</sup> et M5<sup>®</sup> non irradiées et irradiées (HBR), oxydées à 1200 °C et trempées à 800 °C ou refroidies sans renoyage [22]. Ces essais ANL ont été suivis d'essais de flexion 4 points qui ont montré une localisation de la rupture située systématiquement dans le ballon (et pas dans la zone d'hydruration secondaire), d'où le critère en teneur initial en hydrogène.

#### III.A.2.4. Essais semi-intégraux KIT multi-crayons

Dans le cadre du *Nuclear Safety Program*, afin d'étudier l'influence des hauts burn-up et de la nature de nouveaux alliages sur le comportement des gainages combustibles en conditions d'APRP et de confirmer le respect des critères APRP dans les réacteurs nucléaires allemands, des essais sur assemblage ont été réalisés au *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT).

Une portion d'assemblage de gaines combustibles, instrumentées de thermocouples, est placée au sein d'une enceinte. Les gaines sont pressurisées et le chauffage se fait via des barreaux chauffants internes. Lors de ces essais, il n'y a pas d'application d'un chargement axial simultanément au renoyage et seuls de faibles ECR sont explorés.

Deux générations de dispositifs ont été mises en place :

- Dans les années 1980, le dispositif FR2 [128] [129] : Les résultats des essais sur matériau irradié (avec un burn-up de 35 MWd/kgU) et sur matériau non irradié présentant la même teneur en hydrogène sont comparables en termes de déformation des gaines lors des essais. En revanche, un phénomène de relocalisation du combustible fragmenté au droit de l'éclatement est observé, phénomène qui peut entraîner des augmentations locales de la température et de la cinétique d'oxydation ;

<sup>4</sup> L'ECR est ici calculé en zone ballonnée en utilisant la corrélation de CATHCART-PAWEL sur l'ensemble du transitoire thermique mesuré et en prenant en compte la déformation due au ballonnement-éclatement.

- Depuis la fin des années 1990, le dispositif QUENCH [130] [131] : des essais sur matériau non irradié ont vocation à étudier de manière approfondie l'hydruration secondaire et de qualifier de nouveaux alliages de gaines combustibles pour des conditions simulant des burn-up plus faibles. L'essai QUENCH-L0 est particulièrement intéressant dans le cadre de notre étude. Les assemblages sont constitués de 21 gaines de Zy-4 d'une longueur de ~2,5 m. Ces dernières sont maintenues par cinq grilles. La taille de maille de l'assemblage est de 14,3 mm et correspond au design d'un assemblage REP 16x16. Afin de réduire la taille des canaux de refroidissement et d'être plus représentatif des conditions en réacteur, des gaines additionnelles sont insérées dans les coins de l'assemblage (ces gaines sont appelées « corner rods »).

Le chauffage est électrique et se fait à partir de l'intérieur des éprouvettes. Des résistances de tungstène (QUENCH-L0) sont insérées au sein de pastilles creuses de zircone, dont la capacité calorifique est proche de celle des pastilles d'UO<sub>2</sub>. L'assemblage est entouré d'une enceinte de Zr 702 qui permet de guider les flux de gaz et de simuler l'environnement adiabatique du cœur du réacteur, d'une couche isolante de fibre de zircone de 37 mm d'épaisseur et d'une double paroi d'acier pour refroidir le dispositif.

Initialement, les éprouvettes subissent un maintien isotherme (stabilisé à 800 K pour la température maximale) et sont indépendamment pressurisées à 35, 40, 45, 50 et 55 bars au krypton. Les choix du krypton et des pressions relativement basses sont justifiés par la volonté de réduire les risques de fuite (par rapport à l'hélium notamment).

Les gaines ballonnent et éclatent ensuite lors de la rampe de chauffage à 2,5 °C/s sous un balayage d'un mélange de vapeur et d'argon. Un palier de 30 s est alors imposé à une température inférieure à 1300 K, avant l'injection de vapeur à 50 g/s, trempant l'assemblage jusqu'à 400 K.

L'utilisation de la neutronographie permet de déterminer la distribution tridimensionnelle de l'hydrogène [132]. À l'issue des essais QUENCH, des essais de traction sont effectués sur des tronçons de gaines de ~0,5 m et sur des éprouvettes de traction prélevées dans ces tronçons de gaines. Nous utiliserons les résultats de ces essais dans le Chapitre IV.

#### **III.A.2.5. Essais intégraux APRP multi-crayons PHEBUS**

L'IRSN a lancé le programme PHEBUS-LOCA décrit dans [133], qui consiste en des essais intégraux (donc en environnement nucléaire) sur des assemblages de crayons emplis de pastilles de combustible. Les transitoires appliqués visent à reproduire l'ensemble d'un transitoire hypothétique d'APRP grosse brèche, de la phase d'éclatement au renoyage final. Ces essais, menés entre 1980 et 1984, ont ainsi fourni des résultats sur le comportement à l'éclatement des gaines et l'obstruction des canaux de refroidissement cohérents avec ceux des essais de ballonnement-éclatement multi-crayons présentés en III.A.1.2. Les résultats d'oxydation et de comportement à rupture lors du renoyage sont également en accord avec ceux de la littérature et confirment l'importance de la limite en température du critère de sûreté APRP (1204 °C), au-delà de laquelle la diffusion de l'oxygène dans la phase  $\beta$  est significative.

Les principaux essais APRP sont renseignés dans le Tableau III-1 avec les paramètres d'entrée du transitoire et les résultats essentiels.

Tableau III-1 Synthèse des principaux essais de ballonnement-éclatement et des principaux essais APRP <sup>(5)</sup>. « - » signifie que les données ne sont pas disponibles.

Organisme et référence(s)	Mode de chauffage	Paramètres d'entrée du transitoire	Charge axiale (N)	Éprouvettes	Résultats de l'éclatement	Principaux résultats
JAEA UETSUKA 1981 [30]	Four à lampes infrarouges (W)	Refroidissement à l'air $V_{ch} = 15-20$ °C/s $T_{oxydation} = 880-1167$ °C ECR = - $P_{interne} = 10-50$ kg/cm <sup>2</sup>	Pas de charge axiale	Zy-4 L = 200 mm O.D. = 10,75 mm $e_{gain} = 725$ µm pastilles : Oui, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [H] <sub>initiale</sub> = 0	$T_{écl} = 850-950$ °C $\epsilon_{\theta\theta} = -$	Profil de [H] et d'épaisseur de ZrO <sub>2</sub> interne Ductilité post-trempe (essais de compression sur anneaux)
JAEA UETSUKA 1983 [1]	Four à lampes infrarouges (W)	$V_{renoyage} = 40$ mm/s $T_{trempe} \sim T_{oxydation}$ $V_{ch} = 15-20$ °C/s $T_{oxydation} = 920-1330$ °C ECR-BJ = 11-43 % $P_{interne} = 30$ kg/cm <sup>2</sup>	Conditions totalement contraintes et totalement libres + essai de traction post-essai APRP si non-rupture	Zy-4 14×14 L = 500 mm O.D. = 10,72 mm $e_{gain} = 620$ µm pastilles : Oui, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $e_{gap} = 0,14$ mm [H] <sub>initiale</sub> = 0	$T_{écl} \sim 900$ °C $\epsilon_{\theta\theta} = -$	Profil de [H] et d'épaisseur d'ex-β Position de la rupture, ECR à rupture, charge à rupture
JAEA NAGASE 2004 [32]	Four à lampes infrarouges (W)	$V_{renoyage} = 30-40$ mm/s $V_{ch} = 10$ °C/s $T_{oxydation} = 950-1250$ °C ECR = 7-75 % $P_{interne} = 5$ MPa à $T_{ambiante}$	Conditions totalement contraintes et totalement libres	Zy-4 17×17 L = 580 mm O.D. = 9,50 mm $e_{gain} = 570$ µm [H] <sub>initiale</sub> = 0, 400-600 wppm	$T_{écl} = 700-800$ °C $\epsilon_{\theta\theta} \sim 35$ % vierge ~ 29 % pré-H	Taille de ballon, température de l'éclatement Position de la rupture, ECR à rupture, charge à rupture, profil de [H]
JAEA NAGASE 2005 [31]	Four à lampes infrarouges (W)	$V_{renoyage} = 30$ mm/s $T_{trempe} = 700$ °C $V_{ch} = 10$ °C/s $T_{oxydation} = 950-1250$ °C ECR = 7-60 % $P_{interne} = 5$ MPa à $T_{ambiante}$	390, 535, 735 N, conditions totalement contraintes	Zy-4 17×17 L = 580 mm O.D. = 8,99 mm $e_{gain} = 510$ µm [H] <sub>initiale</sub> = 100-1420 wppm	$T_{écl} = 660-885$ °C $\epsilon_{\theta\theta} = 10-40$ %	Taille de ballon, température de l'éclatement, contrainte à l'éclatement Charge axiale maximale en conditions totalement contraintes, ECR à rupture, profil de [H]
ANL CHUNG [4]	Chauffage résistif direct	$V_{renoyage} = 2,5-6,5$ mm/s $T_{trempe} = T_{oxydation} - 700$ °C $V_{ch} = 10$ °C/s $T_{oxydation} = 1000-1300$ °C	Conditions totalement contraintes	Zy-4, Zy-2, M5®, Zirlo™ L = 200 mm O.D. = 10,9 mm $e_{gain} = 635$ µm	$T_{écl} \sim 770$ °C $\epsilon_{\theta\theta} = 65-100$ % $A_{écl} = 80-150$ mm <sup>2</sup>	Morphologie et température du ballonnement-éclatement Mesures d'épaisseurs de phases Ductilité post-trempe

<sup>(5)</sup>  $V_{ch}$  : vitesse de chauffage.  $T_{oxydation}$  : durée du palier d'oxydation.  $T_{trempe}$  : température de début de renoyage.  $P_{interne}$  : pression interne.  $V_{renoyage}$  : vitesse de montée du front de renoyage. L, O.D.,  $e_{gain}$  et  $[H]_{initiale}$  : longueur, diamètre externe, épaisseur et teneur initiale en hydrogène des éprouvettes.  $e_{gap}$  : épaisseur du jeu pastille-gaine.  $T_{écl}$  : température d'éclatement.  $A_{écl}$  : aire de la fissure d'éclatement.  $\epsilon_{\theta\theta}$  : déformation circonférentielle maximale à rupture.

		$P_{\text{interne}} = 6,89 \text{ MPa (He ou Ar)}$		pastilles : Oui, $\text{Al}_2\text{O}_3$ $e_{\text{gap}} = 0,09 \text{ mm}$ $[\text{H}]_{\text{initiale}} = 0-700 \text{ wppm}$		
KIT QUENCH-L0 Essai multi-crayons STUCKERT [130]	Chauffage via des barreaux chauffants internes	Trempe par injection de vapeur $T_{\text{trempe}} \sim T_{\text{oxydation}}$ $T_{\text{oxydation}} = 300-1080 \text{ }^\circ\text{C}$ ECR-BJ = 2-4 % $V_{\text{ch}} = 2,5^\circ\text{C/s}$ $P_{\text{interne}} = 35-55 \text{ bars (Kr)}$	Pas de charge axiale	Zy-4 16×16 $L = 2,5 \text{ m}$ O.D. = 10,75 mm $e_{\text{gain}} = 725 \text{ } \mu\text{m}$ pastilles : oui, $\text{ZrO}_2$ $e_{\text{gap}} = 0,075 \text{ mm}$ $[\text{H}]_{\text{initiale}} = 0$	$T_{\text{écl}} = 850-950 \text{ }^\circ\text{C}$ $\varepsilon_{\theta\theta} = 25-50 \%$ $A_{\text{écl}} = 9-97 \text{ mm}^2$	Morphologie, position, orientation du ballon Profil 3D de [H] par neutronographie, profil azimutal de la zirconie Caractérisation microstructurale fine (MET et DRX) Essais de traction post-trempe sur gaine
ANL BILLONE [22]	Four à lampes infrarouges	$T_{\text{trempe}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ou pas de trempe $V_{\text{ch}} = 5^\circ\text{C/s}$ $P_{\text{interne}} = 8 \text{ MPa}$ $T_{\text{oxydation}} = 1000, 1100, 1200 \text{ }^\circ\text{C}$	Pas de charge axiale	Zy-4, Zy-2 O.D. = 9,50-11,2 mm $e_{\text{gain}} = 570-800 \text{ } \mu\text{m}$ pastilles : oui, $\text{ZrO}_2$ $[\text{H}]_{\text{initiale}} = 0-600 \text{ wppm}$	$T_{\text{écl}} = 730-791 \text{ }^\circ\text{C}$ $\varepsilon_{\theta\theta} = 35-70 \%$ $A_{\text{écl}} = 6-33 \text{ mm}^2$	Profil de [H] Cinétique d'oxydation Ductilité post-trempe (RCT)
CEA Essais segmentés EDGAR +DEZIROX BRACHET 2017 [124]	Chauffage résistif direct	$V_{\text{ch}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{oxydation}} = 530 \text{ s à } 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{oxydation}} = 160 \text{ s à } 1200 \text{ }^\circ\text{C}$	Pas de charge axiale	$\text{M5}^{\text{TM}} 17 \times 17$ $L = 150 \text{ mm}$ O.D. = 9,50 mm $e_{\text{gain}} = 570 \text{ } \mu\text{m}$ pastilles = Oui, $\text{Al}_2\text{O}_3$ $[\text{H}]_{\text{initiale}} = 0$	$T_{\text{écl}} = 850-950 \text{ }^\circ\text{C}$ $\varepsilon_{\theta\theta} \sim 20 \%$	Profil de [H] Caractérisation de la distribution locale des éléments chimiques

### III.A.3. Conclusions

Les essais APRP réalisés depuis les années 1970 se veulent une approche réaliste visant à caractériser le comportement mécanique de tronçons de gaines combustibles lors d'un transitoire d'APRP.

Ils constituent une base de données expérimentales importante et mettent en évidence deux lieux de fragilisation de la gaine lors du renoyage : dans la zone ballonnée (oxydation et amincissement maximaux) et dans la zone d'hydruration secondaire (oxydation et prise d'hydrogène élevées). Cependant, l'étude bibliographique de ces essais met en évidence plusieurs points critiques à approfondir.

Tout d'abord, comme nous le verrons en III.D, une dispersion importante des résultats de l'analyse phénoménologique des essais est observée de façon systématique, tant au niveau du ballonnement-éclatement qu'au niveau de la rupture lors du refroidissement final. Dans ce dernier cas, cette dispersion est peu explorée dans la littérature ouverte. L'influence de la géométrie du ballonnement-éclatement sur la rupture n'est notamment pas abordée. Une expertise plus fine est nécessaire afin de justifier cette dispersion.

De plus, parmi les dispositifs évoqués, seul celui du JAEA permet l'application de la charge axiale simultanément au renoyage et ainsi d'accéder au comportement mécanique des gaines lors de conditions de refroidissement final représentatives du renoyage accidentel. Or l'interprétation de ces essais est très macroscopique et souvent peu détaillée dans la production scientifique de ce laboratoire japonais.

Enfin, la compétition entre les deux mécanismes de fragilisation et les facteurs clés influençant tel ou tel mécanisme sont peu présentés dans la littérature ouverte.

Dans ce cadre, l'acquisition par EDF R&D d'un dispositif semi-intégral permet la réalisation d'essais expérimentaux maîtrisés et la liberté de choix de méthodes de caractérisation adaptées afin de tenter de répondre aux insuffisances précédentes.

### III.B. Présentation du dispositif semi-intégral d'EDF R&D

#### III.B.1. Démarche et objectifs des essais semi-intégraux APRP d'EDF R&D

Le dispositif semi-intégral APRP a été conçu afin d'améliorer la compréhension du comportement des gaines combustibles lors d'un accident APRP. Il permet de reproduire les conditions thermiques, mécaniques, de pression et d'environnement relatives à un tel transitoire à échelle réduite et sur matériau non irradié. Il s'agit notamment d'identifier les paramètres clés de fragilisation des gaines et de mettre en évidence leur degré d'influence sur le comportement des gaines en conditions d'APRP. Cette problématique a été abordée via la réalisation d'essais sur des transitoires complets sur une seule machine, en pilotant les conditions initiales d'essai telles que la vitesse de rampe de chauffage, la durée du palier d'oxydation, la charge appliquée lors du renoyage ou l'état initial du matériau (vierge ou pré-hydruré).

#### III.B.2. Description du dispositif

Le dispositif semi-intégral APRP, conçu en collaboration avec Studsvik, est décrit en détail dans les rapports de conception [134] et de qualification [135] rédigés par Studsvik. Voici ses principaux éléments :

- un four infrarouge constitué de 4 lampes halogènes à infrarouge court ;
- un tube en quartz, assurant le confinement de l'atmosphère d'essai ;
- un générateur de vapeur transformant en vapeur un débit contrôlé d'eau liquide déminéralisée et désaérée (afin notamment d'éliminer la présence d'azote, élément fragilisant significativement les alliages de zirconium). L'injection de vapeur se fait par le bas du tube de quartz ;
- un système de balayage à l'argon de l'enceinte du tube de quartz, permettant la purge avant essai ;
- un dispositif de chargement axial sous la forme d'un système poids-poulie et d'une cellule de force, permettant l'application graduelle d'une charge pouvant aller jusqu'à 1000 N. Un système électromécanique permet de contrôler la vitesse d'application du chargement ;
- un réservoir de trempe d'eau déminéralisée pressurisée à 4,5 bars ;
- un système de mise sous pression interne de l'éprouvette et de contrôle de cette pression jusqu'à 180 bars.

Le dispositif semi-intégral APRP et ses différentes composantes sont présentés sur la Figure III-8 et la Figure III-9.

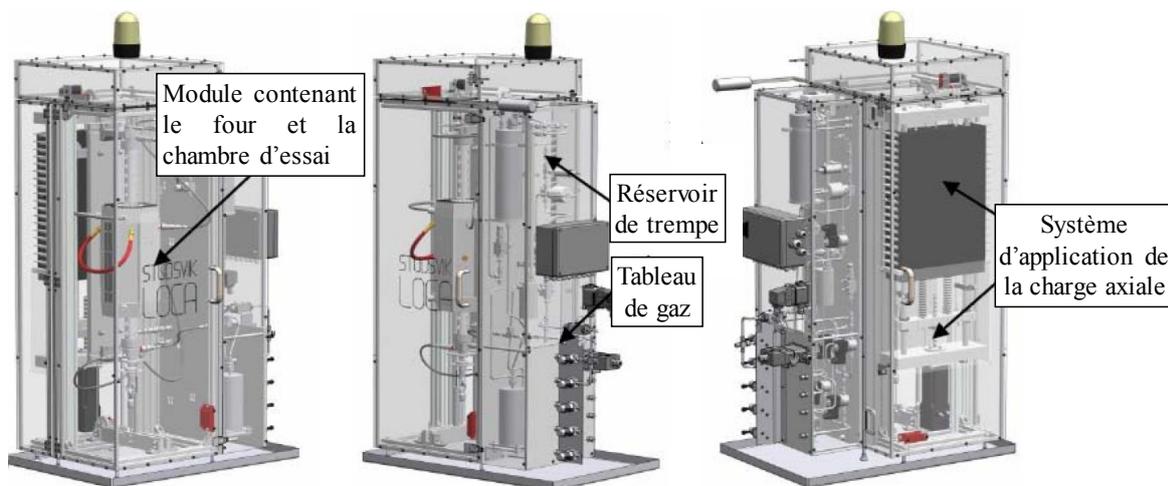


Figure III-8 : Schéma du dispositif d'essai semi-intégral APRP sous différentes vues, d'après [134].

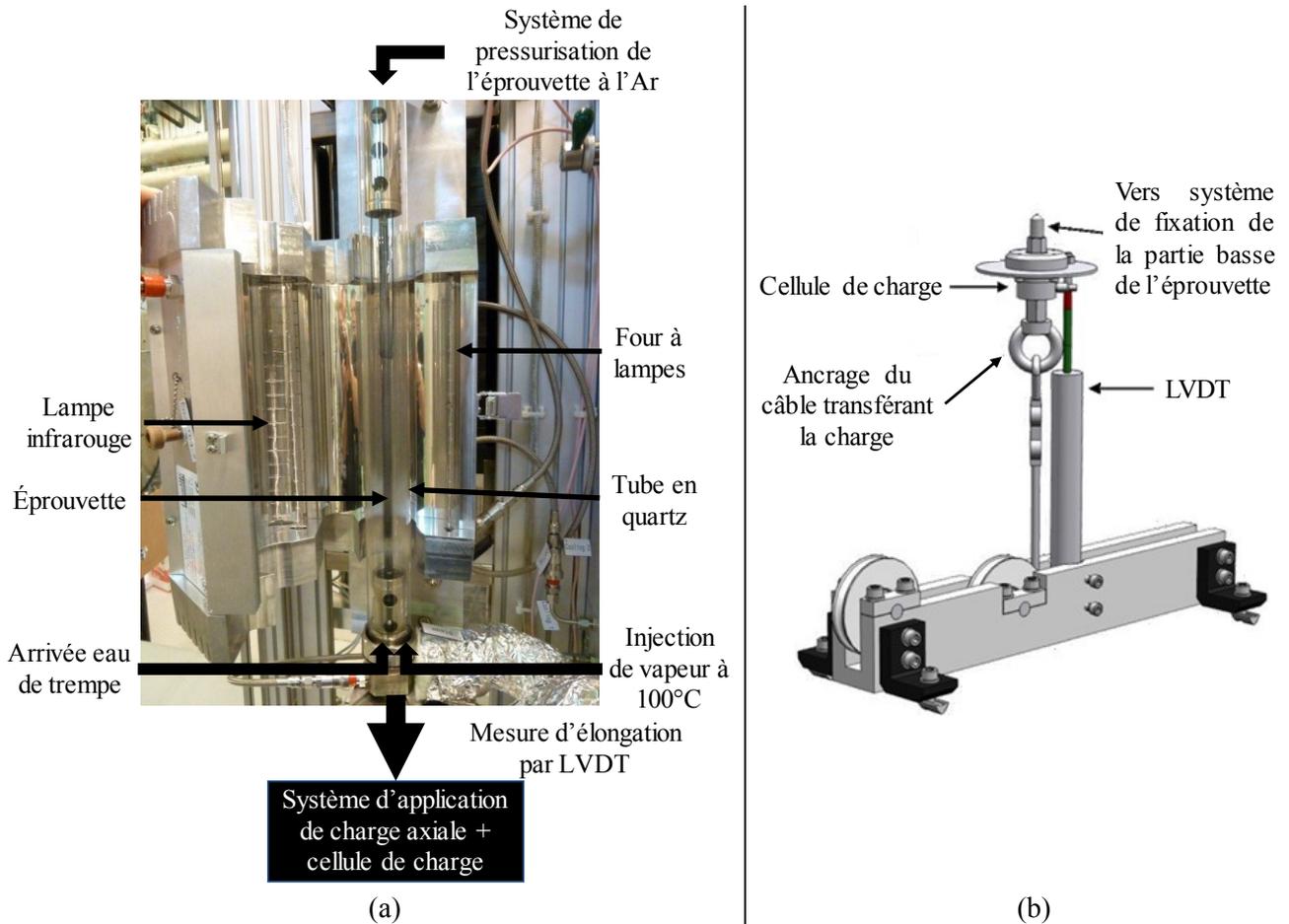


Figure III-9 : (a) Photographie d'une éprouvette montée au sein du dispositif semi-intégral APRP. (b) Schéma de l'arrimage de l'éprouvette au système d'application du chargement axial, de la cellule de charge et du capteur de déplacement axial (LVDT).

### III.B.3. Transitoire typique d'un essai semi-intégral APRP d'EDF R&D

Tout d'abord, l'éprouvette (dont la géométrie sera présentée en III.B.4) est pressurisée à environ 50 bars (5 MPa). Une faible charge axiale de l'ordre de 15 N à température ambiante est imposée afin de s'assurer de l'alignement et de la bonne mise en place du système d'application du chargement axial.

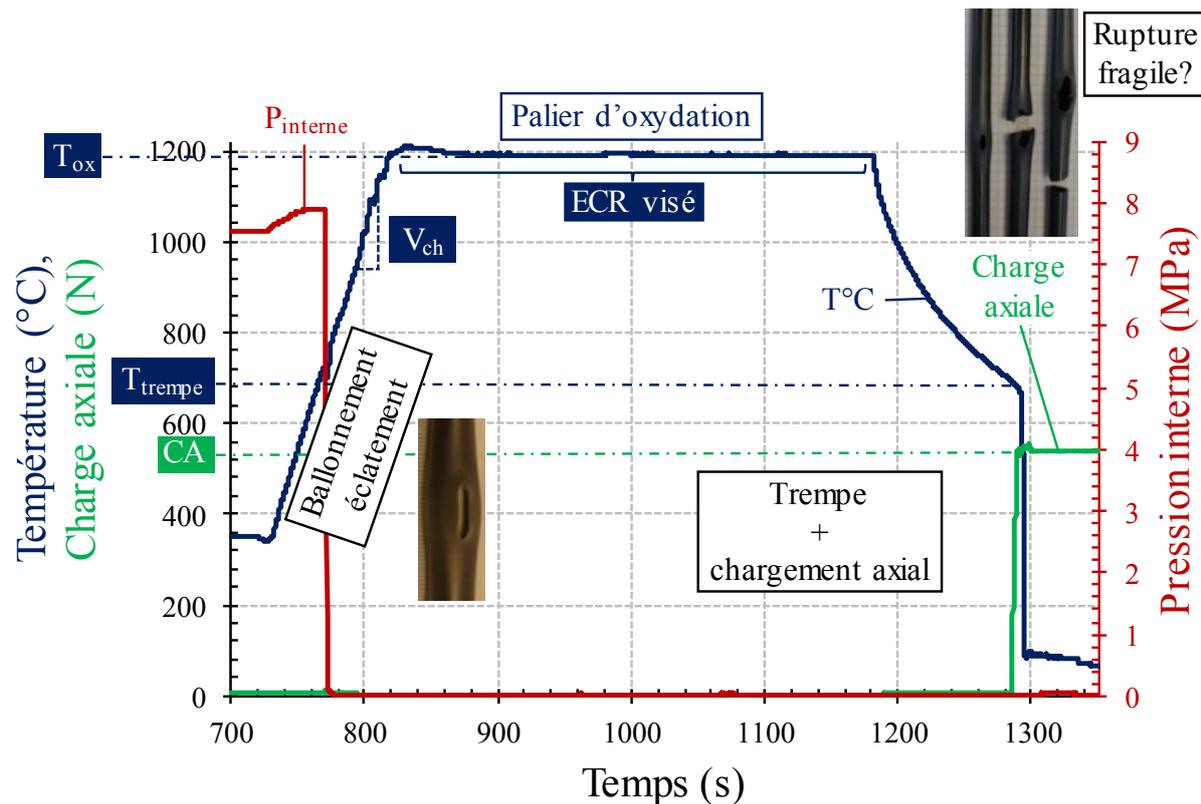
La gaine est maintenue pendant 10 min sous balayage vapeur à une température de stabilisation de 350 °C, correspondant à la température en fonctionnement normal. Un débit d'eau déminéralisée de 600 mL/h est injecté en entrée du générateur de vapeur et porté à 360 °C. Le flux de vapeur d'eau est de l'ordre de  $10 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit dix fois supérieur au débit critique de « steam starvation » (III.A.2).

L'éprouvette subit ensuite une rampe de montée en température, définie par sa vitesse de chauffage  $V_{\text{ch}}$  jusqu'à un palier d'oxydation à haute température. Lors de cette phase de chauffage, l'éprouvette ballonne puis éclate vers 750–800 °C sous l'effet conjugué de la pression interne et de l'élévation de température.

À l'issue du palier d'oxydation isotherme, dont la durée  $t_{\text{ox}}$  et la température  $T_{\text{ox}}$  définissent l'état d'oxydation de la gaine, l'alimentation du four est coupée et la gaine refroidit naturellement jusqu'à la température de début de trempe  $T_{\text{trempe}}$ , toujours sous flux de vapeur d'eau. La gaine est alors brutalement refroidie via la montée d'un front d'eau liquide à la vitesse de 27 mm/s et la contrainte axiale est simultanément appliquée.

La fragilisation de la gaine due aux transformations métallurgiques et l'application de la charge axiale peuvent mener à sa rupture finale. L'enregistrement d'un transitoire d'APRP lors d'un essai semi-intégral est présenté sur la Figure III-10.

Le chargement axial et le renoyage de l'éprouvette sont maintenus pendant quelques minutes.



#### III.B.4. Éprouvettes

Les éprouvettes testées au sein du dispositif semi-intégral APRP d'EDF R&D sont des tronçons des gaines utilisées à la fois en service en centrale et lors de travaux expérimentaux (Figure III-11). Dans cette étude, les gaines proviennent de coulées industrielles d'AREVA. D'une longueur de 300 mm, elles sont éventuellement pré-hydrurées au préalable suivant l'état de matériau désiré. Ces essais étant réalisés sur du matériau non irradié, des pastilles en alumine sont insérées au sein des éprouvettes afin de limiter le volume de gaz dans l'échantillon et de simuler le comportement thermique du combustible. En effet, l'alumine et l'oxyde d'uranium présentent des propriétés thermiques similaires. Les pastilles ont un diamètre externe de  $7,9 \pm 0,05$  mm et une longueur de  $24,5 \pm 0,1$  mm. Les éprouvettes sont ensuite assemblées aux extrémités par soudure par faisceau d'électrons à des embouts en barre à bouchon également en Zy-4. Il n'y a donc pas d'évent pouvant éventuellement faciliter l'oxydation de la paroi interne.

Les éprouvettes sont montées au sein du dispositif semi-intégral APRP via des raccords Swagelok. Le bas de l'éprouvette est ainsi bouché et la mise sous pression interne à l'argon se fait par le haut de l'éprouvette.

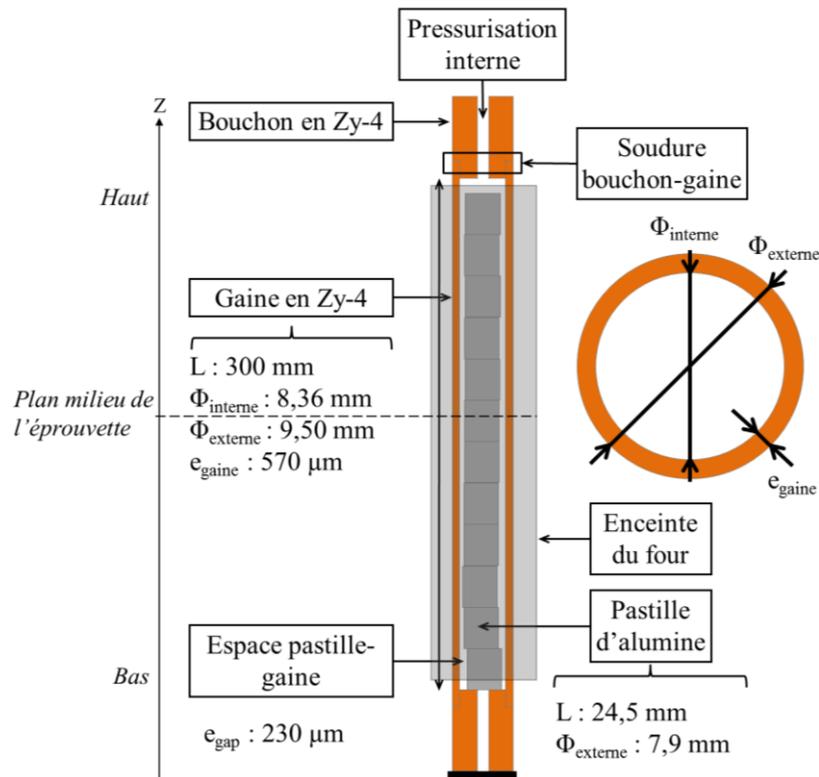


Figure III-11 : Vue schématique et dimensions essentielles d'une éprouvette dédiée au dispositif semi-intégral APRP.

### Chargement cathodique en hydrogène

En fonctionnement normal, la gaine absorbe de l'hydrogène produit par la réaction d'oxydation en surface externe de la gaine. Afin d'étudier l'influence de la prise d'hydrogène initiale sur le comportement des gainages combustibles en conditions d'APRP, des éprouvettes ont été pré-hydrurées par chargement cathodique au département MMC d'EDF R&D. Ce procédé consiste au préalable en un décapage chimique des éprouvettes dans une solution d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique, afin de s'affranchir de la fine couche d'oxyde présente en surface. La profondeur de retrait est de l'ordre de 2 à 4 μm. L'étape de chargement est ensuite effectuée : les gaines sont plongées dans une solution diluée de KOH et soumise à une tension électrique pendant une dizaine de jours dans le cas d'une hydruration visée de 600 wppm. Un traitement thermique d'homogénéisation en ampoule sous argon (24 h à 430 °C) finalise le procédé. La teneur en hydrogène des éprouvettes ainsi chargées est contrôlée par analyse chimique (procédé de fusion-dégazage) sur une bague prélevée à chaque extrémité des éprouvettes. La teneur visée choisie est de 600 wppm, qui est la teneur en hydrogène d'un gainage combustible en Zy-4 en « fin de vie » en réacteur et à celle couramment utilisée dans les études sur le sujet [32] [22] [94].

### III.B.5. Paramètres d'entrée des essais semi-intégraux APRP

Dans l'optique d'identifier les facteurs clés de la fragilisation des gainages combustibles en conditions d'APRP, plusieurs paramètres d'entrée peuvent être pilotés lors d'un essai :

- Paramètres matériau : état initial du matériau [H] : vierge ou pré-hydruré à 600 wppm.
- Transitoire thermique :
  - vitesse de chauffage  $V_{ch}$  : typiquement 5 ou 10 °C/s (vitesses usuellement identifiées dans la littérature et utilisées lors d'essais semi-intégraux dans d'autres laboratoires) ;
  - état d'oxydation de la gaine, piloté par la température  $T_{ox}$  et la durée  $t_{ox}$  du palier d'oxydation (l'oxydation lors du chauffage et du refroidissement est considérée comme négligeable devant l'oxydation isotherme, comme cela a été montré dans la suite de l'étude). La température d'oxydation isotherme est fixée à 1200 °C (température de référence dans la littérature) ;

- température de début de trempe  $T_{\text{trempe}}$  : 700 °C (température de renoyage de référence dans la littérature) et un essai à 500, 800, 900 et 1200°C ;
- Intensité du chargement axial CA : 250, 540, 750 N et 800 N. La section initiale des gaines étant de 16 mm<sup>2</sup>, la contrainte axiale nominale est respectivement de 16, 34 et 47 MPa. Ces valeurs sont justifiées par les résultats expérimentaux et de calculs issus de la littérature (III.A.2.2).
- Valeur de la pression interne initiale  $P_{\text{interne\_initiale}}$  : 50-60 bars à température ambiante. Lors de la première campagne d'essais menée par Studsvik, la pression interne des éprouvettes, fixée initialement à 50 bars à température ambiante, s'est échelonnée entre 45 et 64 bars avant le lancement de l'essai, avec une moyenne de 58 bars. Aussi pour la deuxième campagne d'essai à EDF R&D avons-nous choisi de fixer la pression interne initiale à 58 bars.

Les valeurs choisies pour ces paramètres sont répertoriées sur le Tableau III-2 :

Tableau III-2 : Cartographie des paramètres explorés lors des essais semi-intégraux APRP.

Vitesse de chauffage $V_{\text{ch}}$ (°C/s)	État d'oxydation			Teneur initiale en hydrogène [H] (wppm)	$T_{\text{trempe}}$ (°C)	Charge axiale visée CA (N)
	Température d'oxydation visée $T_{\text{ox}}$ (°C)	ECR visé <sup>(6)</sup> (%)	Durée d'oxydation $t_{\text{ox}}$ (s)			
5 10	~1200	[14 ; 35]	[114 ; 712]	<15 (→ vierge) 600 (→ pré-H)	[500 ; 1200]	250 540 750 800

### III.B.6. Application de la charge axiale

La vitesse de mise en charge de l'éprouvette varie selon la valeur de charge axiale visée (Tableau III-3). Pour les charges visées de 250 et 540 N, elle est linéaire jusqu'à la valeur cible (Figure III-12). Pour les charges visées de 750 et 800 N, elle est linéaire jusqu'à 600-700 N puis augmente lentement jusqu'à la valeur cible. Afin de qualifier de manière pertinente la mise en charge, les valeurs de charges axiales d'intérêt prises en compte seront la charge maximale éprouvée et la charge à rupture de l'éprouvette (qui sont égales en cas de rupture de l'éprouvette).

Tableau III-3 : Vitesse de mise en charge axiale de l'éprouvette lors d'un essai semi-intégral APRP en fonction de la charge axiale visée.

Charge axiale visée (N)	250	540	750 - 800
Vitesse de mise en charge (N/s)	75	110	220

<sup>6</sup> L'ECR est ici calculé en zone courante (sans prise en compte du ballonnement) à partir du transitoire thermique visé avec l'hypothèse d'une oxydation double face en utilisant la corrélation cinétique de BAKER-JUST.

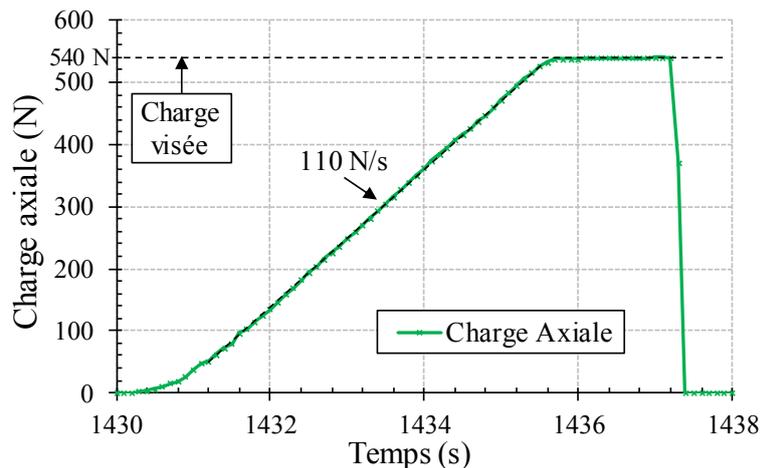


Figure III-12 : Mise en charge axiale d'une éprouvette lors d'un essai semi-intégral APRP d'EDF R&D. Cas d'un essai avec une éprouvette rompue sous une charge axiale visée de 540 N.

Par ailleurs, l'important sur ce point est la chronologie de montée du front de renoyage par rapport à la mise en charge de l'éprouvette.

Lors des essais réalisés avec une charge axiale de 540 N (majorité des essais), la charge visée est atteinte lorsque le front de renoyage atteint la position axiale de  $-80$  mm par rapport au plan milieu de l'éprouvette (Figure III-13). Ainsi, comme nous le verrons par la suite (III.E.3), dans la plupart des cas les zones aux résistances mécaniques les plus faibles sont renoyées après que la charge axiale maximale a été atteinte.

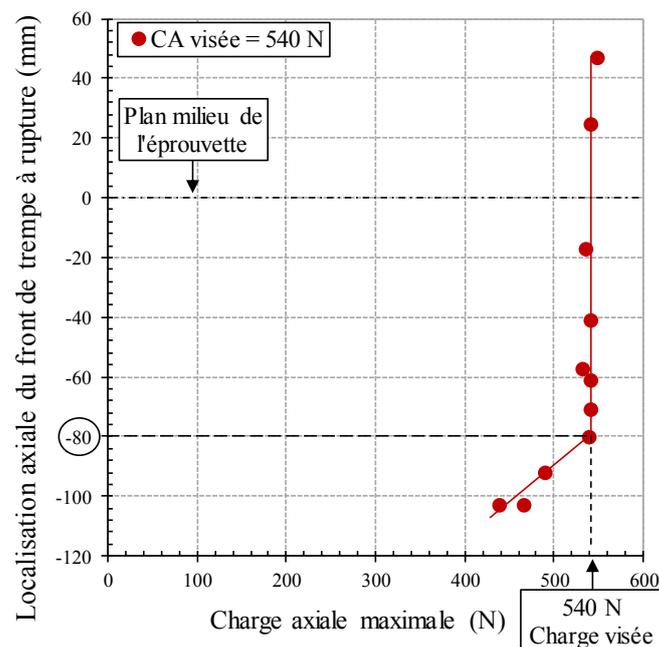


Figure III-13 : Chronologie du chargement axial en fonction de la montée du front de renoyage évaluée pour les essais avec une charge axiale visée de 540 N. Chaque point de mesure est issu d'un essai différent.

### III.B.7. Données enregistrées et relevées au cours de l'essai

#### III.B.7.1. Instrumentation des essais

Le dispositif permet l'acquisition de la température, de la pression interne, de la charge axiale, de la puissance du four et de la variation de longueur de l'éprouvette toutes les 0,1 s.

- Température

Deux thermocouples coaxiaux de type N permettent le suivi de la température :

- À 50 mm au-dessus du plan milieu. Le thermocouple est ligaturé sur l'éprouvette au moyen d'un fil de platine (Figure III-14). Le platine a été choisi pour son absence d'interactivité chimique avec le Zy-4 et la zircone à haute température. Malgré un eutectique Zr-Pt à 1185 °C et un eutectique Zr-Ni à 960 °C, il n'a pas été constaté de marques de fusion lors des essais, la couche de zircone isolant vraisemblablement le Zy-4 à la fois du platine et du thermocouple. La température mesurée par ce thermocouple est la température d'asservissement du dispositif.



Figure III-14 : Fixation du thermocouple à +50 mm au-dessus du plan milieu via une ligature de fil platine.

- Au niveau de la partie haute de l'éprouvette. Ce thermocouple relève la température de l'atmosphère du tube de quartz et joue le rôle de sécurité (en cas de dysfonctionnement du thermocouple en contact avec l'échantillon).

- Pression interne

L'évolution de la pression interne est suivie via un manomètre. Lors de la mise sous pression de l'éprouvette avant essai, une vanne permet d'isoler le dispositif de mise sous pression de l'éprouvette une fois la valeur visée atteinte. Cependant, il subsiste un grand volume libre de gaz hors de l'éprouvette qui ne subit pas le transitoire thermique et va par conséquent accommoder la dilatation thermique de l'argon au sein de l'éprouvette. Ce procédé de mise sous pression des échantillons est différent de ceux utilisés lors des essais de certaines campagnes JAEA [32] ou des essais EDGAR. Dans le premier cas, une fois mise sous pression à 50 bars, la gaine est bouchée aux deux extrémités puis testée. Dans cette configuration le volume libre de gaz est donc presque nul et à haute température (avant éclatement) le rapport pression interne – température s'accroît par rapport aux essais semi-intégraux d'EDF R&D. Les essais EDGAR sont en revanche effectués à pression contrôlée et sans pastilles au sein des gaines, et présentent donc une évolution de la pression interne avec la température proche de nos essais, même si le volume de gaz plus élevé dû à l'absence de pastilles est suspecté d'avoir un effet sur l'éclatement. En effet, les photographies post-mortem des gaines testées dans EDGAR présentées par FORGERON [91] mettent en évidence un éclatement plus important caractérisé par une largeur de l'ouverture ductile plus élevée.

- Charge axiale

Une cellule de force permet le suivi de la charge axiale appliquée au cours de l'essai.

- Puissance du four

La puissance du four est également enregistrée sous le nom d'« Output ».

- Déplacement

Le déplacement axial de la gaine est suivi via un capteur LVDT situé en bas de l'éprouvette au niveau du raccord avec le dispositif de traction axiale.

Ces enregistrements à des instants clés du transitoire permettent d'identifier des paramètres caractéristiques de l'essai :

- Éclatement :
  - température de l'éclatement ;

- pression interne maximale, atteinte juste avant l'éclatement ;
- Rupture fragile lors du renoyage :
  - temps à rupture, afin d'estimer la position du front de renoyage au moment de la rupture et de déterminer la température à rupture ;
  - température à l'instant de la rupture à +50 mm par rapport au plan milieu.

### III.B.7.2. Métrologie post-essai

La métrologie a pour objectif d'obtenir la géométrie macroscopique de la gaine après essai.

- Localisation de la rupture par rapport à l'éclatement et au plan milieu.
- Localisation de l'éclatement par rapport au plan milieu donc au gradient thermique (axial et azimutal) du four (III.C.2 et III.C.3).
- Dimensions macroscopiques de la zone ballonnée-éclatée : longueur et largeur de la fissure générée par éclatement, aire de cette fissure estimée par une ellipse de grand axe sa longueur et de petit axe sa largeur, diamètre maximal du ballon, diamètre perpendiculaire au diamètre maximal du ballon, longueur du ballon, périmètre maximal du ballon (Figure III-15).

La caractérisation de la morphologie de la zone ballonnée-éclatée est importante, car ses dimensions conditionnent à la fois le taux d'oxydation du ballon et la pénétration et le renouvellement de la vapeur entre la paroi interne de la gaine et les pastilles d'alumine donc également l'oxydation de la paroi interne et l'hydruration secondaire hors zone ballonnée.

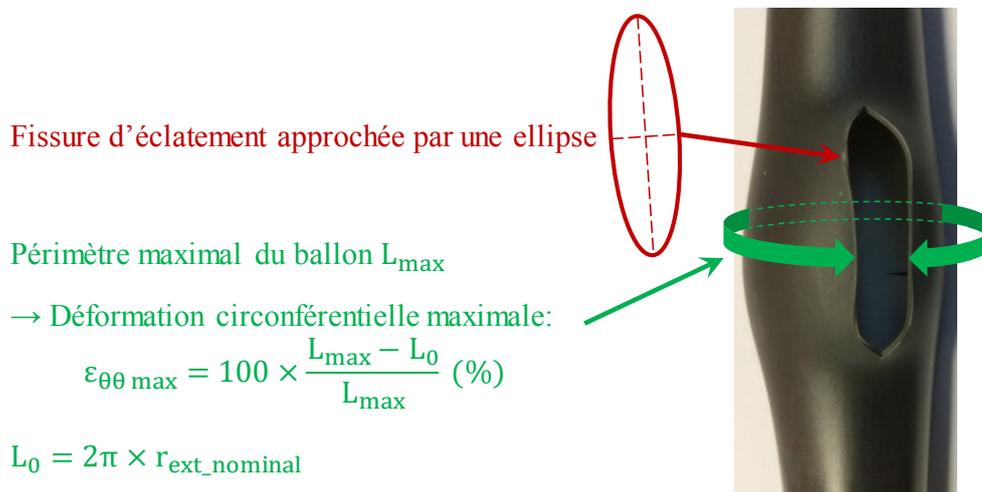


Figure III-15 : Schéma des grandeurs caractéristiques du ballonnement-éclatement.

### III.C. Qualification thermique du four du dispositif semi-intégral APRP

La mesure du gradient thermique à partir des mesures d'épaisseurs de phases est considérée comme plus fiable que celle obtenue via des thermocouples fixés sur les parois externes de la gaine. En effet, dans ce dernier cas un mauvais positionnement des thermocouples sur la gaine et des phénomènes de masquage du tube lorsque plusieurs thermocouples sont fixés avec un fil platine peuvent générer des incertitudes sur la mesure de température de la gaine.

Trois qualifications thermiques statiques du four ont été effectuées. Ces essais consistent à effectuer un essai semi-intégral APRP sans pression interne (pas de ballonnement-éclatement) ni application de chargement axial lors du renoyage puis à mesurer les épaisseurs de zircone et de phase  $\alpha(O)$  sur des coupes transverses réalisées tous les 1 cm selon la procédure présentée ci-dessous. S'en déduisent enfin les gradients thermiques axiaux et azimutaux subis par la gaine.

- Première qualification à Studsvik une fois le dispositif fonctionnel ;
- Deuxième qualification après la réalisation d'une trentaine d'essais à Studsvik afin de vérifier la stabilité des gradients thermiques
  - o Pour ces deux premières qualifications, oxydation à 1170 °C au thermocouple de régulation pendant 200 s.
- Troisième qualification à la réception du dispositif semi-intégral APRP à EDF R&D
  - o Oxydation à 1193 °C au thermocouple de régulation pendant 363 s.

Lors de la première qualification, les thermocouples ont été maintenus par un clip en Inconel X-750. Cependant, le contact Inconel - Zy-4 mène à l'eutectique fer-zirconium à haute température dans les conditions d'essais et vient parasiter l'essai. Par conséquent, une fixation du thermocouple par un fil de platine a été utilisée dans la suite des essais, notamment lors de la deuxième qualification.

#### III.C.1. Métallographie : Mesure des épaisseurs des phases $\alpha(O)$ et $ZrO_2$ et de la gaine

À partir de chaque coupe métallographique obtenue en microscopie optique, une mesure des épaisseurs de phases est effectuée tous les 45 degrés à partir de l'azimut 0 défini par la position de l'éprouvette au sein du dispositif APRP afin de caractériser le gradient azimutal de distribution des phases (Figure III-16 (a)). La méthode utilisée consiste à relever une dizaine de pointés par interface autour de l'azimut considéré ( $\theta \pm 2^\circ$ ) puis à approximer les profils par des cercles de même centre  $(x_0 ; y_0)$  (qui correspond au centre de la gaine) et de rayons  $R_{ZrO_2\_ext}$ ,  $R_{ZrO_2\_int}$ ,  $R_{\alpha(O)\_int}$  (Figure III-16 (b)). Les épaisseurs de phases sont obtenues par différence de ces rayons. La température locale moyenne du palier d'oxydation est ensuite calculée avec la corrélation cinétique de CATHCART-PAWEL, en connaissant la durée du palier d'oxydation. Cette mesure ne permet pas de prendre en compte les variations de température autour de la température moyenne, dont notamment l'overshoot en début de palier.

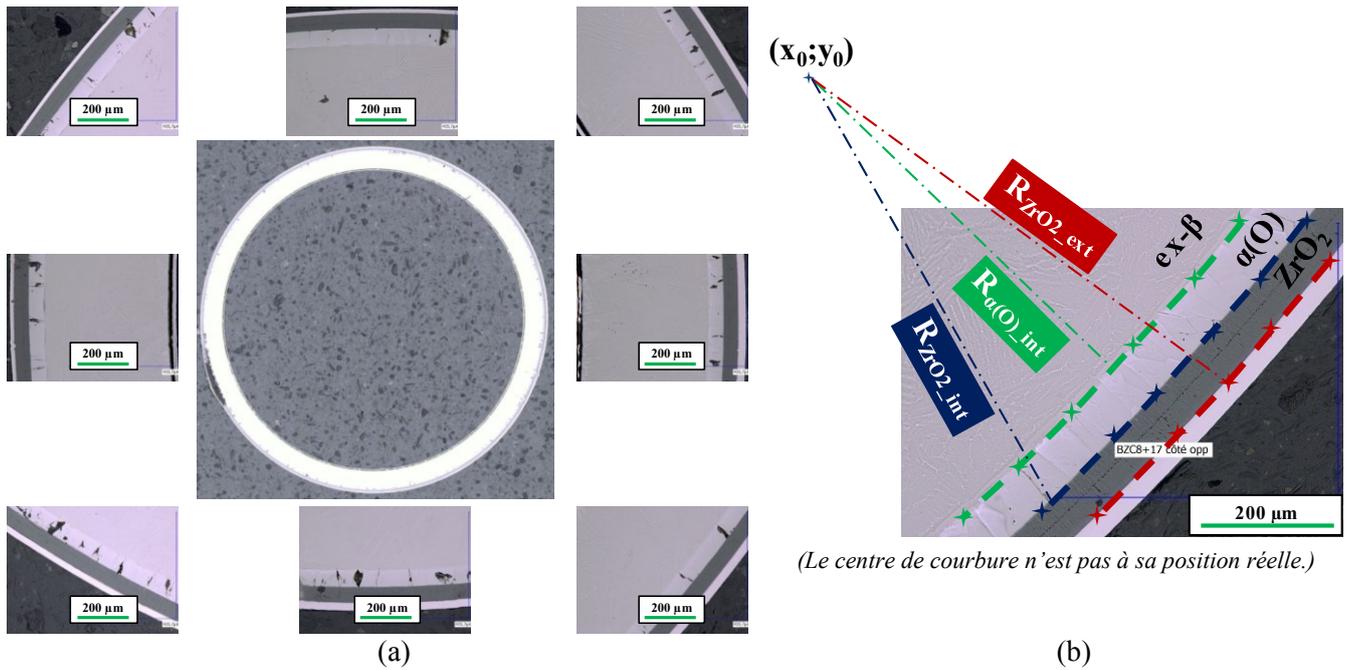


Figure III-16 : Illustration de la procédure de mesure des épaisseurs de phases. (a) Métallographies optiques d'une coupe transverse de la gaine tous les 45° et (b) illustration de la méthode de mesure des épaisseurs de phases.

### III.C.2. Gradient thermique azimuthal

La Figure III-17 présente le gradient thermique azimuthal pour différentes cotes axiales, calculé à partir de mesures d'épaisseurs de phases lors de la troisième qualification. Il est calculé comme la différence entre la température locale calculée avec la corrélation de CATHCART-PAWEL et la température moyenne à la cote considérée (pour rappel, l'éprouvette utilisée pour établir le gradient thermique n'a pas subi de pression interne afin de s'affranchir de l'effet potentiel de l'éclatement sur l'oxydation). Le gradient thermique azimuthal varie entre  $-15$  et  $+15$  °C et est constant suivant la cote axiale. La température maximale se situe sur la plage  $[135 ; 180^\circ]$  et la température minimale se situe à  $270^\circ$ . Ces observations sont cohérentes avec les résultats de la première campagne de qualification, présentés sur la Figure III-18.

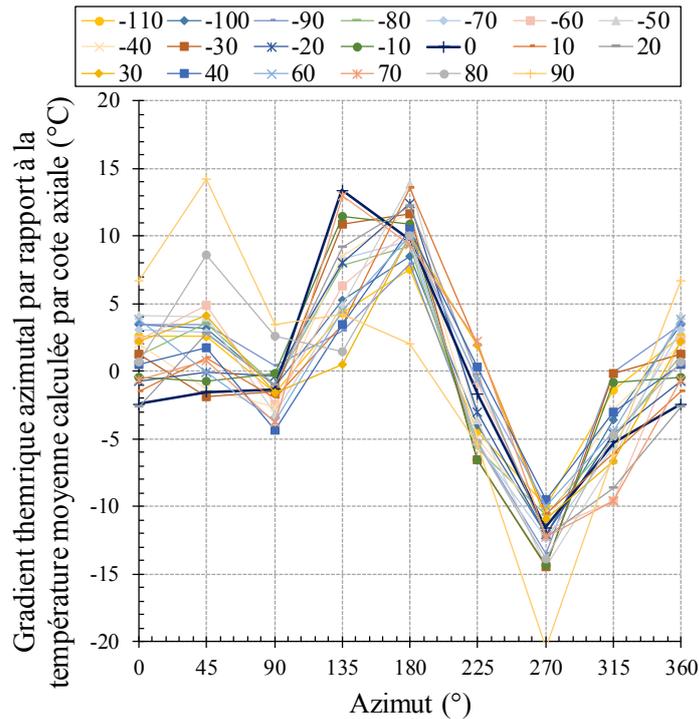


Figure III-17 : Gradient thermique azimuthal de l'éprouvette lors d'un essai semi-intégral APRP lors de la troisième qualification pour un temps de palier d'oxydation de 363 s, représenté pour différentes cotes axiales ( $[-110 ; +90 \text{ mm}]$ ). Gradient calculé par mesure d'épaisseur de phase à partir de la corrélation de CATHCART-PAWEL (II.C.1.2).

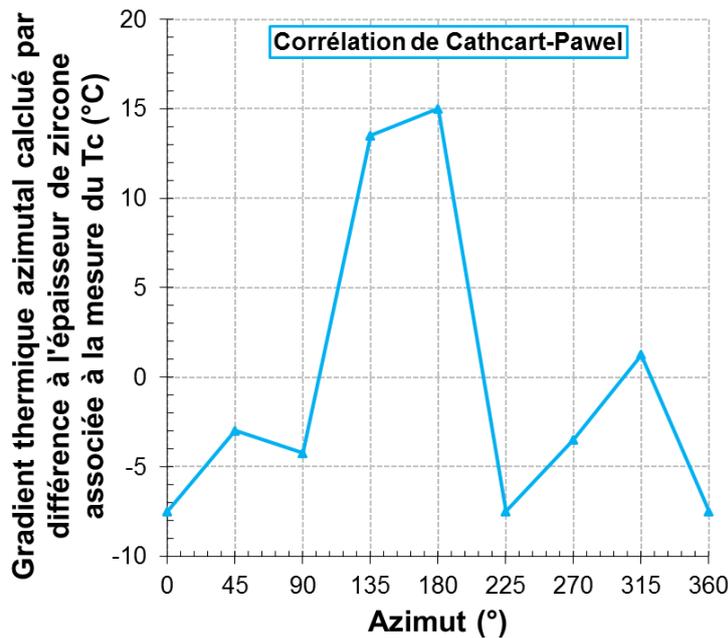


Figure III-18 : Gradient thermique azimuthal établi lors de la première qualification au droit du plan milieu de l'éprouvette. Gradient calculé à partir de l'écart d'épaisseur de  $\text{ZrO}_2$  avec celle mesurée au droit du thermocouple et en utilisant la température mesurée au thermocouple et la corrélation de CATHCART-PAWEL.

### III.C.3. Gradient thermique axial

Le gradient thermique axial établi par mesure d'épaisseur de phases lors de la troisième qualification est présenté sur la Figure III-19. Il est inférieur à  $20 \text{ °C}$  entre les cotes  $-50$  et  $+50 \text{ mm}$  par rapport au plan milieu de l'éprouvette et le point chaud est situé à la cote  $+15 \text{ mm}$ .

La comparaison des trois qualifications est présentée sur la Figure III-20.

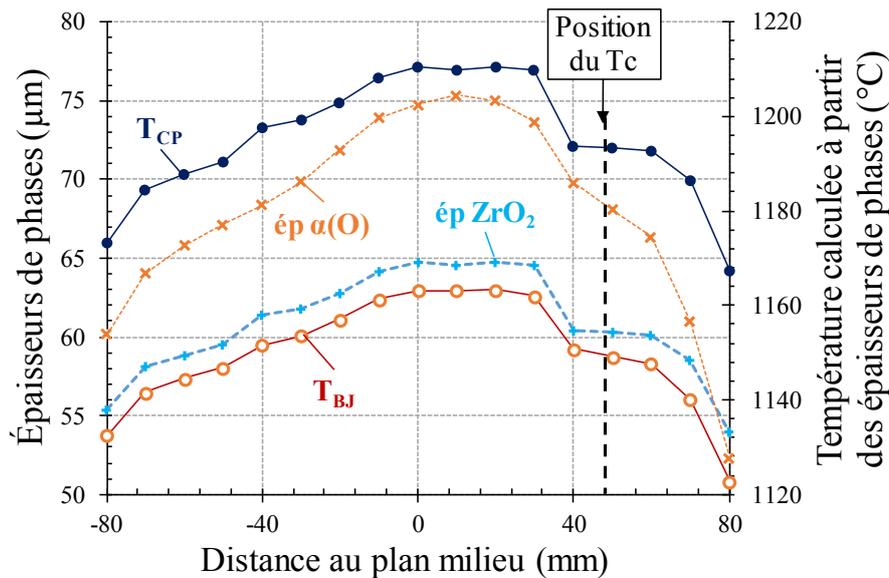


Figure III-19 : Gradients d'épaisseurs de phases et gradients de température associés calculés à partir des épaisseurs de phases avec les corrélations cinétiques de BAKER-JUST ( $T_{BJ}$ ) et de CATHCART-PAWEL ( $T_{CP}$ ) lors de la troisième qualification pour un temps de palier d'oxydation de 363 s.

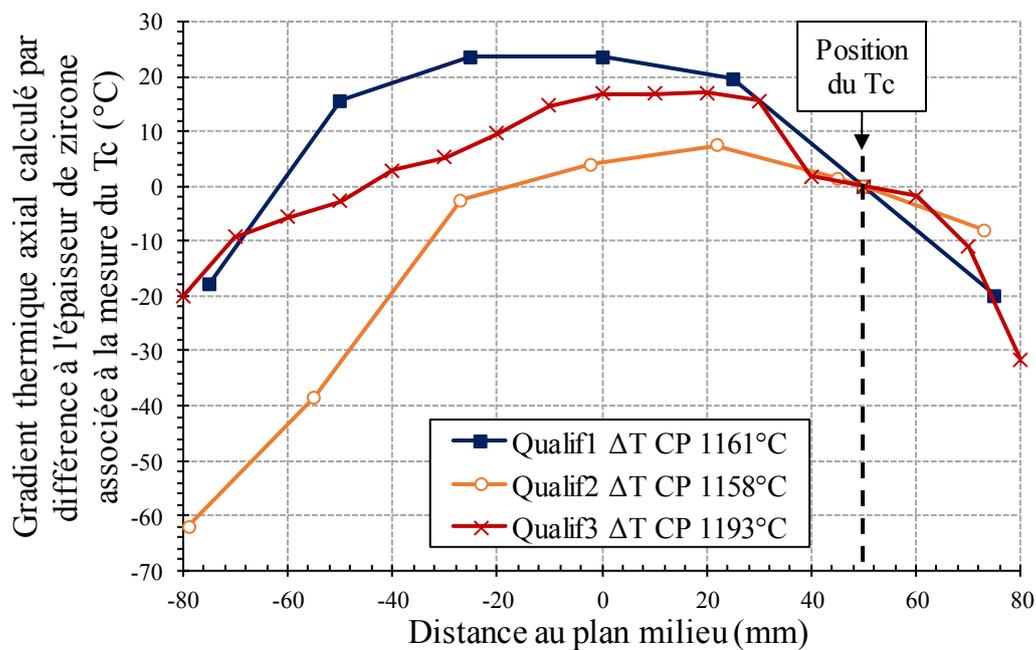


Figure III-20 : Comparaison des trois qualifications de gradient thermique axial menées sur le dispositif semi-intégral APRP d'EDF R&D. Gradient calculé à partir de l'écart d'épaisseur de  $ZrO_2$  avec celle mesurée au droit du thermocouple et en utilisant la température mesurée au thermocouple.

Première qualification :

Les résultats de la première qualification montrent que la température est homogène sur l'intervalle  $[-25 ; +25 \text{ mm}]$  autour du plan milieu de l'échantillon. L'écart entre la température au thermocouple d'asservissement à 50 mm du plan milieu et celle au point le plus chaud est de 22,5 °C.

Deuxième qualification :

L'écart entre les températures au plan milieu et à 50 mm au-dessus du plan milieu est de 5 °C et entre les températures au point le plus chaud et 50 mm au-dessus du plan milieu est de 7,5 °C.

Nous utiliserons cette qualification lors de l'exploitation des essais semi-intégraux APRP menés à Studsvik.

Troisième qualification :

L'écart entre la température à une distance  $x$  du plan milieu et la température au thermocouple d'asservissement à +50 mm du plan milieu peut être approché par le polynôme suivant (Éq. III-1) :

$$\Delta T(x) = a \times x^4 + b \times x^3 + c \times x^2 + d \times x + e \quad \text{Éq. III-1}$$

avec :  $a = -9 \times 10^{-8} \text{ K.mm}^{-4}$  ;  $b = -3 \times 10^{-5} \text{ K.mm}^{-3}$  ;  $c = -5,5 \times 10^{-3} \text{ K.mm}^{-2}$  ;  $d = 0,118 \text{ K.mm}^{-1}$  ;  $e = 15 \text{ K}$ .

Nous utiliserons cette qualification lors de l'exploitation des essais semi-intégraux APRP menés à EDF R&D.



### III.D.2. Température et localisation axiale de l'éclatement

Les valeurs minimales, maximales et moyennes de la température d'éclatement, de la déformation circonférentielle maximale du ballon et de l'aire de la fissure d'éclatement sont rassemblées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Tableau récapitulatif de la température d'éclatement, de l'aire de la fissure d'éclatement et de la déformation circonférentielle maximale du ballon ( $\epsilon_{\theta\theta \max}$ ) en fonction de la teneur initiale en hydrogène et de la vitesse de chauffage.

Éch.	V <sub>ch</sub> (°C/s)	P <sub>max</sub> (bars)	Valeurs	T <sub>éclatement</sub> (°C)	Aire de la fissure d'éclatement (mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_{\theta\theta \max}$ (%)
Pré-H	5	[5,2 ; 6,9]	Min	700	14	24
			Max	760	88	42
			Moy	730	33	32
	10	[5,2 ; 6,9]	Min	680	7	18
			Max	790	56	38
			Moy	730	26	29
	10	[6,9 ; 7,9]	Min	620	37	27
			Max	710	63	34
			Moy	670	50	30
Vierges	5	[5,2 ; 6,9]	Min	730	17	28
			Max	820	115	51
			Moy	770	44	37
	10	[5,2 ; 6,9]	Min	670	8	21
			Max	890	82	53
			Moy	770	30	32
	10	[6,9 ; 7,9]	Min	650	3	7
			Max	830	115	61
			Moy	730	34	39

La Figure III-22 (a) explore la corrélation entre la température d'éclatement et la localisation de l'éclatement par rapport au plan milieu de l'éprouvette en fonction de la teneur initiale en hydrogène (éprouvettes vierges ou pré-hydrurées à 600 wppm) et de la vitesse de chauffage (5 ou 10 °C/s). Une dispersion importante de la température d'éclatement est observée, commune aux essais de la littérature (Figure III-23 et Figure III-25). Elle est comprise entre 625 et 785 °C pour les échantillons pré-hydrurés et 647 et 887 °C pour les échantillons vierges dans les conditions de l'étude.

Sur l'intervalle de pression exploré, la température d'éclatement diminue avec l'augmentation de la pression interne maximale (Figure III-22 (b)). En effet, la vitesse de fluage augmente avec la contrainte, l'éclatement intervient donc à une température plus faible.

La vitesse de chauffage ne semble avoir qu'une faible influence sur la température d'éclatement, que ce soit pour les éprouvettes vierges ou les éprouvettes pré-hydrurées. Ce constat a guidé notre choix de fixer la vitesse de chauffage à 10 °C/s lors des campagnes d'essais menées à EDF R&D.

En accord avec les travaux de JAEA et du CEA [87], la température d'éclatement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en hydrogène. En effet, l'hydrogène abaisse la température de transus  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$  de 819 °C (Figure III-22 (b)) et la transformation de phase  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$  conduit à une augmentation de la vitesse de fluage du Zy-4 [87].

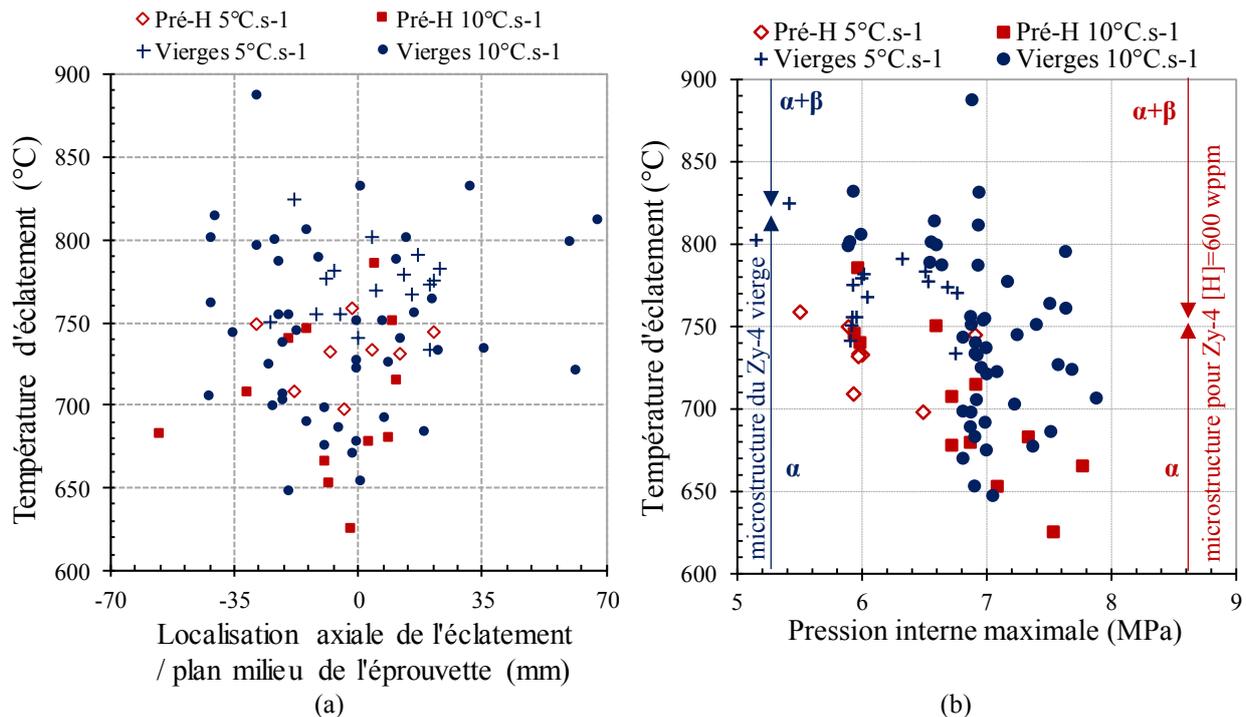


Figure III-22 : Absence de corrélation entre la température d'éclatement et (a) la localisation axiale de l'éclatement par rapport au plan milieu de l'éprouvette et (b) la pression interne maximale en fonction de la teneur initiale en hydrogène et de la vitesse de chauffage. Les températures de transus  $\alpha \rightarrow \beta$  sont calculées d'après [136] pour une vitesse de chauffage de 10 °C/s.

L'éclatement intervient essentiellement sur l'intervalle  $[-40 ; +25 \text{ mm}]$  par rapport au plan milieu de l'éprouvette (moyenne  $-2 \text{ mm}$ ), intervalle relativement étendu. La localisation de l'éclatement est indépendante de la température d'éclatement et de la pression d'éclatement dans les conditions testées (Figure III-23). Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature.

La température moyenne d'éclatement observée lors de notre étude sur les éprouvettes vierges est de l'ordre de celle mesurée lors des essais ANL, mais est inférieure de 100 °C à celle mesurée lors des essais FR2 et de 150 °C à celle mesurée lors des essais QUENCH-L0 (Figure III-23 et Figure III-25). Sur matériau pré-hydruré, elle est inférieure de 70 °C à celle mesurée lors des essais JAEA.

Une première explication des basses températures d'éclatement observées lors de nos essais peut résider dans la géométrie des éprouvettes. En effet, nos éprouvettes ont une épaisseur (570  $\mu\text{m}$ ) généralement plus faible que celles des études antérieures (725  $\mu\text{m}$  pour FR2 et QUENCH-L0 par exemple).

Un deuxième élément peut être la différence du mode de chauffage entre notre dispositif (chauffage infrarouge externe, avec un effet de "pompage thermique" des pastilles d'alumine plus froides lors du chauffage de la gaine) et ceux de QUENCH et FR2 (chauffage interne avec des pastilles chauffantes). Enfin, le gradient thermique azimuthal plus significatif dans notre dispositif peut mener à un éclatement anticipé des éprouvettes.

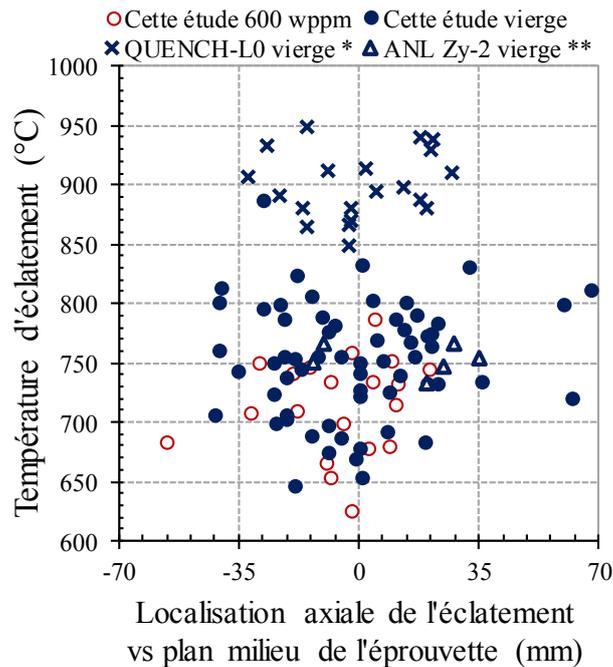


Figure III-23 : Évolution de la localisation axiale de l'éclatement comparée à celle observée lors des essais QUENCH-L0 (KIT) \* [130] et ANL \*\* [22].

### III.D.3. Morphologie du ballonnement

Une dispersion importante de la déformation circonférentielle maximale du ballon, définie comme la variation de périmètre au droit de l'éclatement par rapport à la géométrie initiale de gaine, a été observée (Figure III-24).

Elle est en accord avec celle observée dans les résultats de la littérature explicités sur la Figure III-25, notamment les essais APRP sur le dispositif FR2 sur du Zy-4 vierge et sur du Zy-4 irradié [128] [129], les essais APRP type ANL sur du Zy-2 vierge [22], les essais APRP multi-crayons KIT sur Zy-4 vierge [130] et les essais semi-intégraux JAEA sur Zy-4 pré-hydruré [31], sur l'intervalle de pression [45 ; 75 bars].

Cette dispersion est moins importante pour les essais sur matériau pré-hydruré et pour une vitesse de chauffage de 5 °C/s. Cependant, cette différence pourrait s'expliquer simplement par un effectif statistique plus faible pour ces essais. La déformation circonférentielle maximale du ballon est comprise entre 7 et 61 % (moyenne 37 %) pour les échantillons vierges et entre 18 et 41 % (moyenne 30 %) pour les échantillons pré-hydrurés. En accord avec les travaux de NAGASE [31], la déformation circonférentielle maximale du ballon diminue avec l'augmentation de la teneur en hydrogène.

La déformation circonférentielle maximale à rupture observée lors de notre étude sur les éprouvettes vierges est en accord avec la littérature, hormis les essais EDGAR du CEA lors desquels la déformation circonférentielle maximale à rupture peut dépasser 100 % [91]. Cette différence est cohérente avec le mode de chauffage utilisé : en effet, dans le cas des essais EDGAR, le chauffage direct par effet Joule impose un gradient azimuthal très faible conduisant à une déformation par ballonnement élevée, tandis que dans le cas du dispositif de cette étude (similaire à ceux utilisés dans les essais ANL et JAEA), le gradient thermique azimuthal est significatif.

Quant au matériau pré-hydruré, elle est légèrement supérieure à celles obtenues par le JAEA.

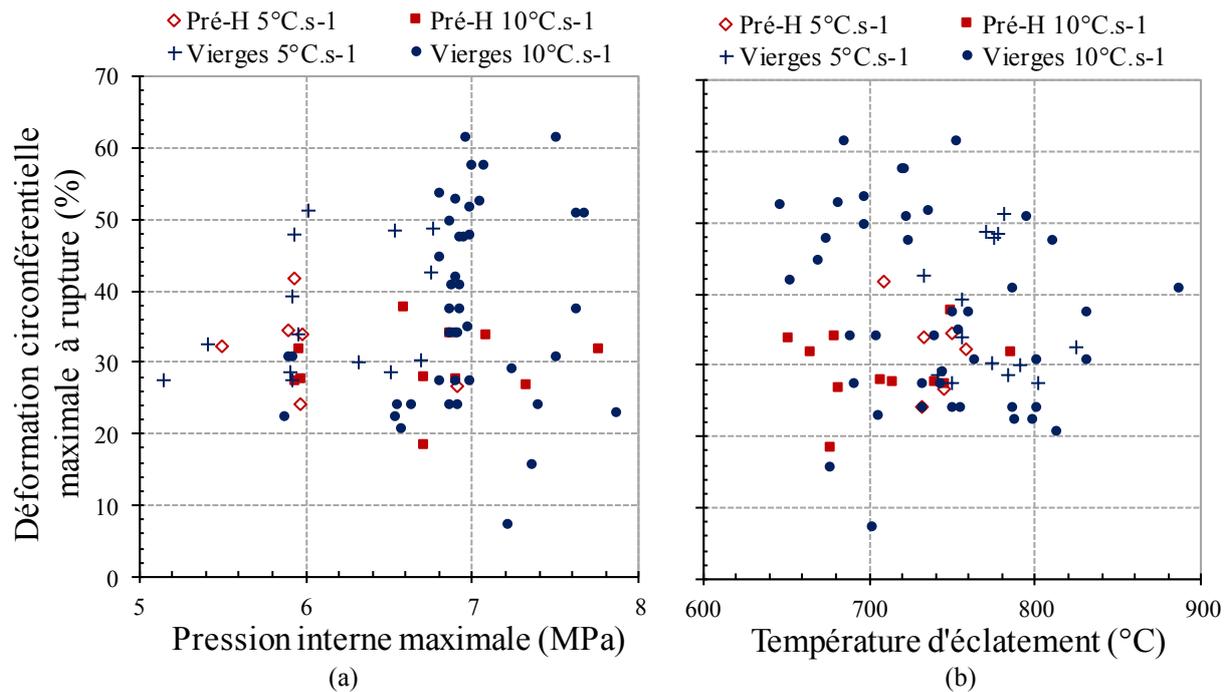


Figure III-24 : Absence de corrélation entre la déformation circonférentielle maximale du ballon et (a) la pression interne maximale et (b) la température d'éclatement en fonction de la teneur initiale en hydrogène et de la vitesse de chauffage.

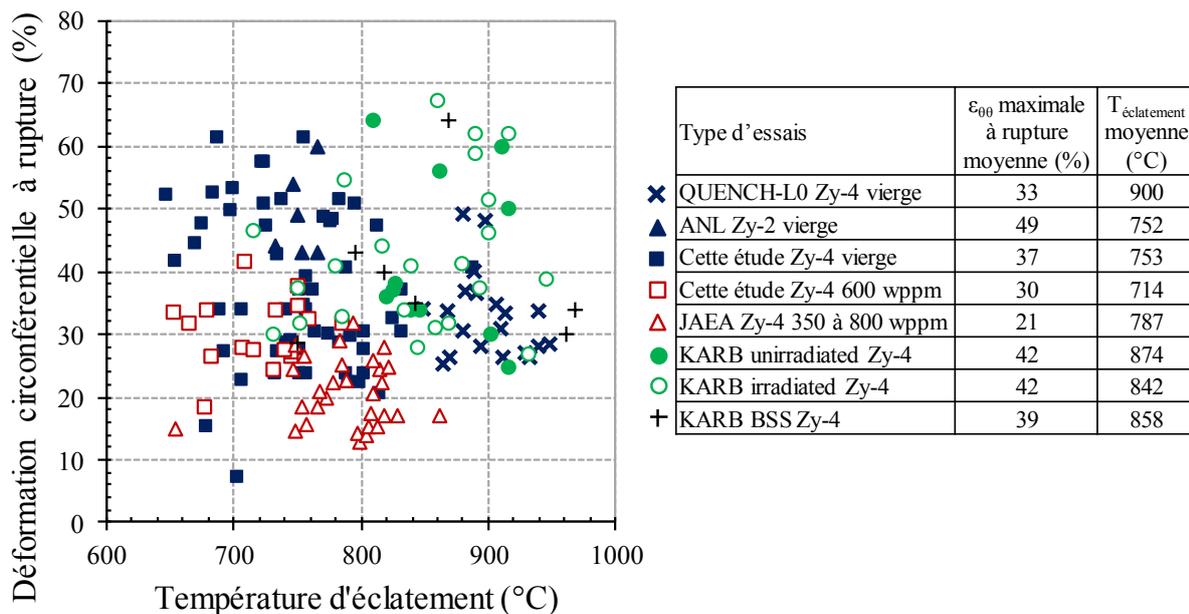


Figure III-25 : Cartographie de la déformation circonférentielle maximale à rupture et la température d'éclatement en fonction de la teneur initiale en hydrogène. Comparaison aux essais APRP JAEA sur du Zy-4 pré-hydruré [31], QUENCH-L0 sur du Zy-4 vierge [130], FR2 sur du Zy-4 vierge et du Zy-4 irradié (indiqués par KARB dans la légende) [129] pour une pression interne comprise entre 45 et 75 bars et des vitesses de chauffage de 5 et 20 °C/s.

Une flexion très faible des éprouvettes est parfois observée (bien moins marquée que sur l'illustration de la Figure III-26). Dans ce cas, la déformation circonférentielle maximale à rupture et l'éclatement se situent du côté concave de la courbure de l'éprouvette, en accord avec les résultats des essais APRP menés par ANL [22] et par le KIT sur le dispositif FR2 (KIT) [129]. Les vidéos du ballonnement-éclatement réalisées par BILLONE [22] permettent de mettre en évidence que lors de la rampe de chauffage intervient tout d'abord la déformation en flexion de l'éprouvette (Figure III-26), juste avant le ballonnement dû au fluage anisotrope et à la déformation plastique de la phase  $\alpha$ , et l'éclatement. L'effet de rétroaction de l'éclatement pourrait également accentuer ce phénomène.

Ces déformations en flexion de l'éprouvette sont uniquement observées lors des essais APRP mono-crayon de type ANL et multi-crayons FR2 (KIT) [129] et QUENCH [130]. Ils sont moindres, voire nuls (ou non mentionnés), pour les essais sur les autres dispositifs APRP. Les résultats du KIT semblent montrer que ce phénomène dépend également du procédé de maintien axial de l'éprouvette au sein du dispositif APRP. En effet, lors de l'essai QUENCH-L0, les résistances utilisées sont en tungstène et présentent une rigidité significative à la température d'éclatement et ont un effet stabilisant sur les gaines, qui se déforment très peu en flexion. En revanche, lors de l'essai QUENCH-L1, les résistances utilisées sont en tantale et sont ductiles à haute température ; une déformation en flexion significative des gaines est alors observée [130]. Cette déformation peut influencer la rupture en ajoutant une composante de flexion.



Figure III-26 : Photographie d'une éprouvette de Zy-2 type 9x9 ayant subi un essai semi-intégral APRP type ANL. Mise en évidence de la déformation en flexion de la gaine lors de l'essai [22].

#### III.D.4. Morphologie de l'éclatement

L'aire de la fissure d'éclatement, estimée par une ellipse de grand axe sa longueur et de petit axe sa largeur, subit une dispersion du même ordre que la déformation circonférentielle maximale du ballon. Elle est comprise entre 3 et 115 mm<sup>2</sup> (moyenne 35 mm<sup>2</sup>) pour les échantillons vierges et entre 7 et 88 mm<sup>2</sup> (moyenne 34 mm<sup>2</sup>) pour les échantillons pré-hydrurés et paraît peu sensible à la pré-hydruration et à la vitesse de chauffage (Figure III-27). À partir de ces essais, l'effet de la teneur initiale en hydrogène semble être une diminution des valeurs supérieures de l'aire de la fissure d'éclatement. La taille de la fissure est en accord avec les résultats de la littérature, notamment ceux du KIT (Figure III-28).

Enfin, il n'existe pas de corrélation entre la morphologie du ballonnement (caractérisée par la déformation circonférentielle maximale du ballon et la géométrie de l'éclatement (caractérisée par l'aire de la fissure d'éclatement) (Figure III-28).

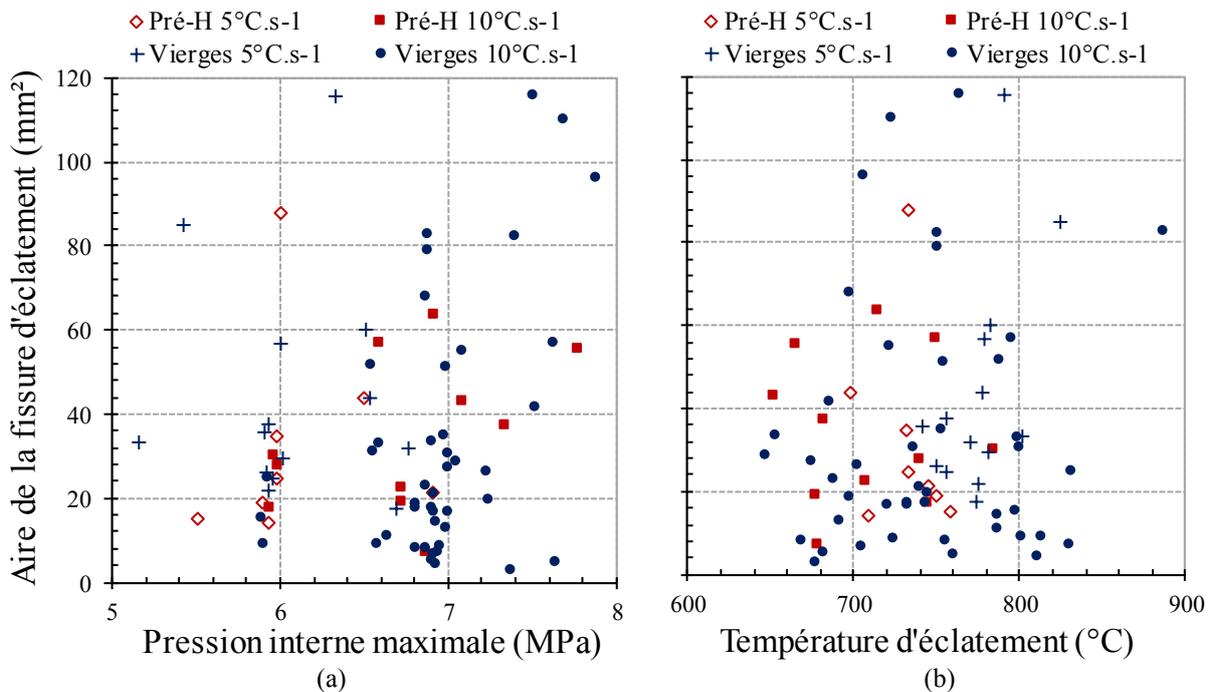


Figure III-27 : Absence de corrélation entre l'aire de la fissure d'éclatement et (a) la pression interne maximale et (b) la température d'éclatement en fonction de la teneur initiale en hydrogène et de la vitesse de chauffage.

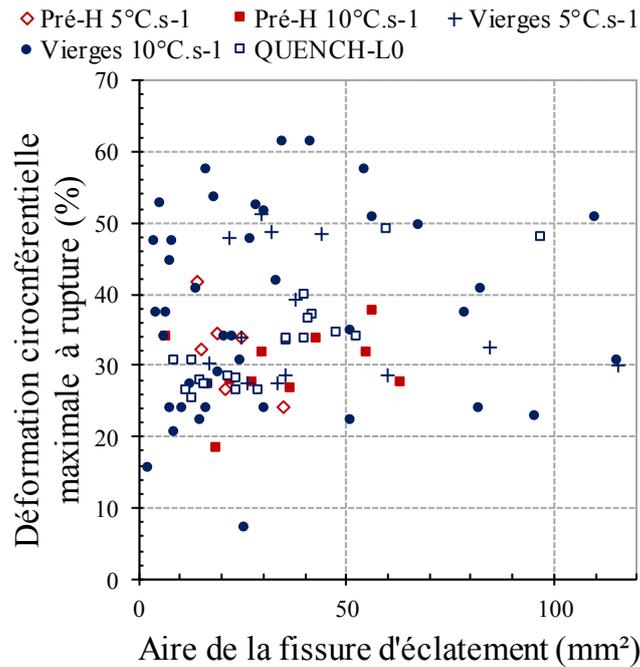


Figure III-28 : Absence de corrélation entre la déformation circonférentielle maximale du ballon et l'aire de la fissure d'éclatement en fonction de la teneur initiale en hydrogène et de la vitesse de chauffage. Comparaison aux essais QUENCH-L0 [130].

Par ailleurs, l'observation post-essai des gaines pré-hydrurées par chargement cathodique permet de constater qu'elles présentent un aspect blanchâtre en surface. Cette considération a déjà été relevée lors d'essais APRP segmentés menés par le CEA sur des gaines pré-hydrurées par chargement cathodique. Une hypothèse quant à ce changement de couleur est une composition chimique différente de la couche de zircone externe induite par le procédé de chargement cathodique en hydrogène. À notre connaissance, cette observation n'est pas documentée par EDF ni le CEA. Ce phénomène n'a pas d'incidence sur la cinétique d'oxydation de la gaine (la cinétique d'oxydation mesurée lors de ces essais est identique pour le matériau vierge et le matériau pré-hydruré à 600 wppm).

### III.E. Étude de l'influence des paramètres d'entrée des essais sur le comportement de la gaine lors du renoyage

Il s'agit dans un second temps d'étudier l'influence des paramètres d'essai sur le comportement macroscopique de la gaine lors du renoyage et de la rupture fragile éventuelle.

#### III.E.1. Durée d'oxydation « à rupture »

Usuellement (surtout concernant le JAEA), les résultats d'essais semi-intégraux sont présentés en fonction de l'ECR. Cela permet de s'affranchir de la température d'oxydation et de la géométrie de la gaine. Cependant, ce travail étant axé sur la compréhension des mécanismes de rupture, nous avons choisi de ne pas suivre cette voie, pour plusieurs raisons :

- Dans la littérature, la définition de l'ECR n'est pas toujours claire : il est parfois local (et, dans ce cas, prend en compte la géométrie locale de la gaine, par exemple la déformation due au ballonnement-éclatement), parfois global (et calculé à partir de l'épaisseur initiale de gaine). Il peut de plus être déterminé soit à partir de la mesure des épaisseurs de phases soit à partir du transitoire thermique appliqué ;
- La température d'oxydation visée pour nos essais est toujours de 1200 °C, il est par conséquent équivalent dans notre cas d'exprimer nos résultats en fonction de la durée du palier d'oxydation ou en fonction de l'ECR visé ;
- La température d'oxydation a une influence importante sur la microstructure de la gaine donc sur ses propriétés thermomécaniques. Présenter les résultats sans prendre en compte la température d'oxydation isotherme masque une variable supplémentaire qui complexifie l'interprétation des résultats.

Néanmoins, les ECR « à rupture », définis comme les ECR minimaux nécessaires à la rupture pour une charge donnée, ont été calculés dans la zone ballonnée à partir de l'ensemble des essais et sont en accord avec les seuils de rupture expérimentaux proposés en 2014 dans le cadre de la rénovation du référentiel APRP à partir des essais JAEA.

La Figure III-29 explore l'influence de la durée du palier d'oxydation, de la charge axiale maximale appliquée lors du renoyage et de la teneur initiale en hydrogène sur le comportement à rupture de la gaine pour deux températures d'oxydation (au niveau du thermocouple à +50 mm du plan milieu), 1180 et 1190 °C, qui ont été définies à partir des deux premières qualifications du gradient thermique présentées en III.C.3. En utilisant la troisième qualification du gradient thermique, les températures correspondantes au point chaud sont respectivement de 1196,5 et 1206,5 °C.

On définit la durée d'oxydation « à rupture » comme la durée minimale du palier d'oxydation nécessaire à la rupture pour une charge donnée.

Conformément aux résultats de la littérature, d'après les essais avec un palier d'oxydation à 1180 °C la durée d'oxydation « à rupture » diminue lorsque la teneur en hydrogène ou la charge axiale appliquée augmentent. De plus, l'influence de la teneur en hydrogène sur la durée d'oxydation « à rupture » diminue lorsque la charge axiale augmente, en accord avec les travaux de NAGASE [31]. Le faible nombre d'essais pour de faibles durées de palier d'oxydation ne nous permet pas de conclure pour les essais avec un palier d'oxydation à 1190 °C.

Il est à noter que la définition de ce seuil n'est pas suffisante (au sens mathématique du terme), c'est-à-dire que pour des durées d'oxydation supérieures la gaine peut résister. Cette dispersion des résultats est plus significative pour les essais sur matériau vierge. Dans le cas d'une oxydation à 1190 °C, pour une charge axiale imposée à 540 N (concernant la majorité des essais), la rupture de la gaine lors du renoyage intervient à partir d'une durée d'oxydation isotherme de 230 s, mais une gaine oxydée pendant 615 s n'a pas rompu.

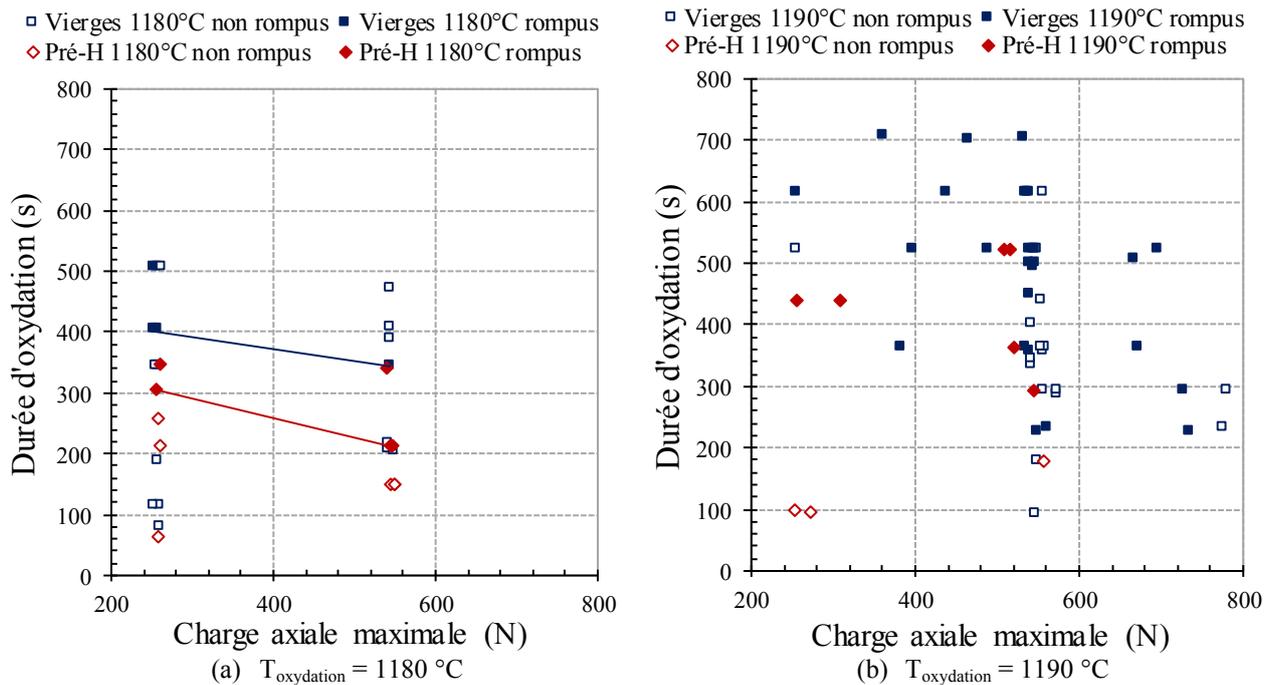


Figure III-29 : Évolution du comportement à rupture des gaines (état rompu ou non rompu) en fonction de la durée du palier d'oxydation à (a) 1180 °C et (b) 1190 °C, de la charge axiale maximale mesurée lors du renoyage et de la teneur initiale des gaines en hydrogène. Les segments matérialisent les durées les plus basses pour lesquelles sous une charge donnée au moins une rupture est constatée (durée d'oxydation « à rupture »).

### III.E.2. Localisation de la rupture fragile par rapport à l'éclatement

La Figure III-30 explore la corrélation entre la localisation axiale de la rupture et la durée d'oxydation en fonction de la charge maximale appliquée et de la teneur initiale en hydrogène.

Excepté une éprouvette qui présente deux fissures orthoradiales au niveau du ballon (Figure III-30 (b)), les gaines pré-hydrurées rompent de manière systématique et exclusive dans la zone ballonnée (pas de fissure orthoradiale incomplète hors zone ballonnée).

En revanche, conformément aux résultats de la littérature [1], deux localisations de la rupture fragile lors du renoyage sont identifiées pour les échantillons vierges :

- Au droit de l'éclatement (38 % d'occurrence).
- En dessous de la zone ballonnée (62 % d'occurrence), dans la zone d'hydruration secondaire, qui débute à une vingtaine de millimètres du ballon.

La Figure III-30 permet de mettre en évidence deux enseignements complémentaires :

- Pour les éprouvettes vierges, il n'y a pas de corrélation entre le lieu de rupture fragile et le temps d'oxydation sur l'intervalle exploré, c'est-à-dire que pour n'importe quel temps d'oxydation entre 225 et 705 s, en cas de rupture fragile lors du renoyage les deux lieux de rupture sont observés ;
- La localisation de la rupture fragile est également indépendante de la charge axiale appliquée lors du renoyage (de 250 à 750 N).

La durée du palier d'oxydation et la charge axiale appliquée lors du renoyage ne sont donc pas les paramètres d'ordre un déterminant la localisation de la rupture fragile lors du renoyage.

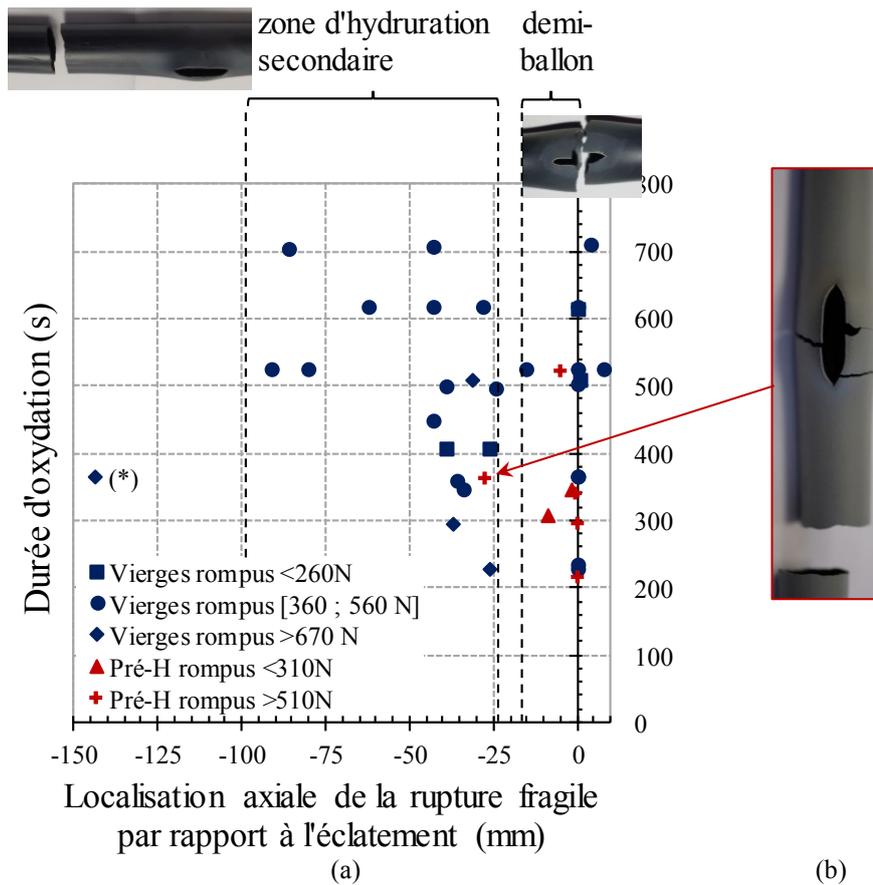


Figure III-30 : (a) : Localisation de la rupture en fonction de la durée d'oxydation. Résultats d'essais semi-intégraux APRP EDF avec oxydation isotherme à 1200 °C. (b) : Illustration des fissures orthoradiales incomplètes dans le ballon de la seule éprouvette pré-hydrurée à 600 wppm ayant rompu hors zone ballonnée. (\*) Cette éprouvette a rompu à 25 mm au-dessus de la soudure.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la première campagne d'essais semi-intégraux JAEA menée dans les années 1980 [1]. Lors de ces essais menés par UETSUKA, la majorité des gaines testées en conditions totalement contraintes rompent hors zone ballonnée entre 20 et 60 mm du ballon (Figure III-31). Il n'est pas précisé dans le texte si la rupture intervient au-dessous ou au-dessus du ballon, mais la Figure III-31 (b) laisse entendre qu'elle interviendrait en dessous, dans la partie en contact en premier avec le front de renoyage. Les éprouvettes n'ayant pas rompu lors des essais semi-intégraux JAEA sont soumises à un essai de traction à froid. Dans ce cas, la rupture fragile intervient dans les mêmes proportions hors zone ballonnée et en zone ballonnée.

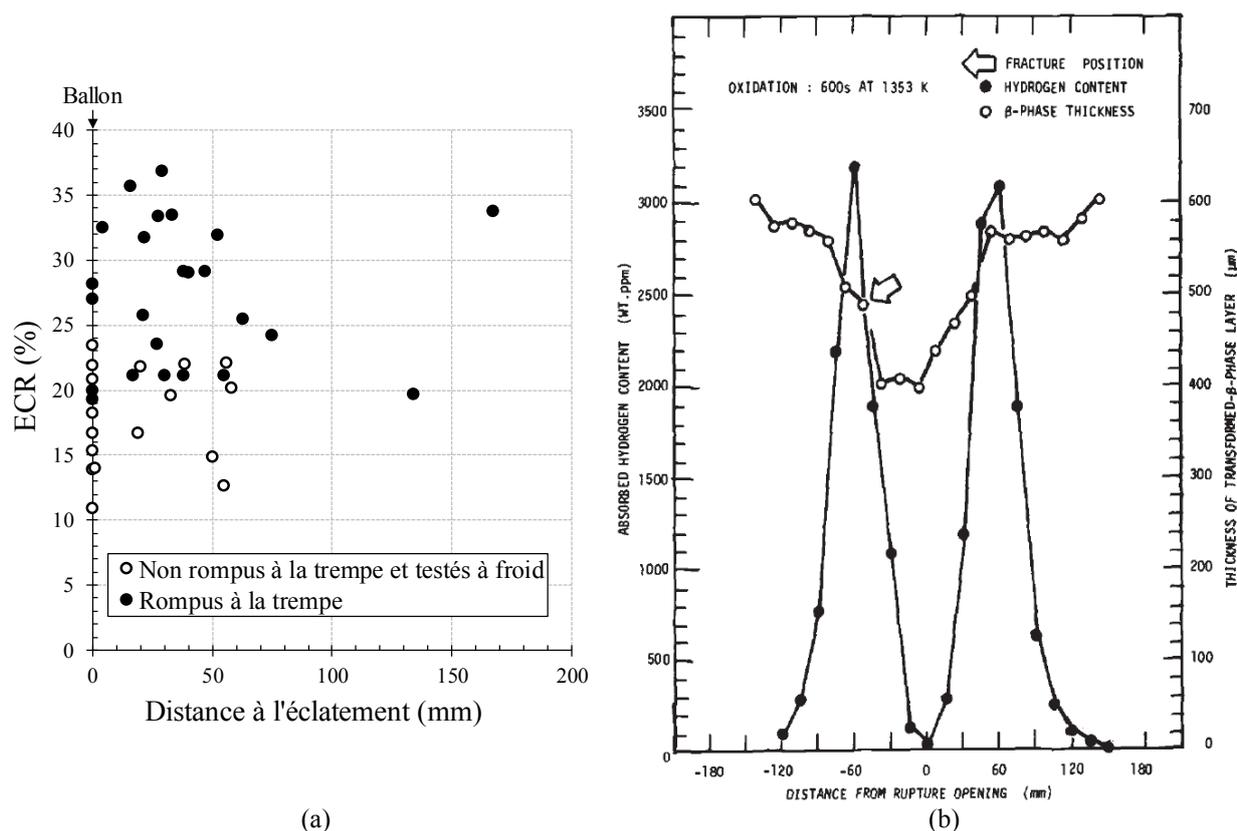


Figure III-31 : (a) Absence de corrélation entre l'ECR <sup>(7)</sup> et la localisation de la rupture fragile par rapport à l'éclatement, établie à partir d'essais semi-intégraux APRP JAEA sur Zy-4 vierge en conditions totalement contraintes menés par UETSUKA, d'après [1]. (b) Corrélation entre les distributions d'hydrogène et d'épaisseur de phase ex- $\beta$  d'une gaine de Zy-4 oxydée à 1080 °C pendant 10 min lors d'un essai semi-intégral JAEA [2]. Éprouvette de type 14×14 : diamètre externe de 10,72 mm et épaisseur de 620  $\mu\text{m}$ .

En revanche, lors de la deuxième campagne d'essais menée dans les années 2000, NAGASE trouve des résultats différents de ceux d'UETSUKA et n'évoque pas de raisons quant à cette différence. Il établit que la localisation de la rupture est dépendante du chargement axial appliqué lors du renoyage [32] : en conditions non contraintes, la rupture intervient majoritairement hors zone ballonnée (au-dessus et au-dessous du ballon), tandis qu'en conditions totalement contraintes (conditions de blocage axial), elle intervient dans le ballon (Figure III-32). NAGASE justifie ce résultat par le fait qu'en conditions totalement contraintes, la rupture fragile intervient pour de plus faibles ECR donc pour de plus faibles hydrurations secondaires, insuffisantes pour être le lieu de la rupture lors du renoyage. Nous l'avons vu, l'hydruration fragilise le Zy-4 oxydé à haute température [137]. Le seuil d'oxydation à rupture diminue donc avec l'augmentation de la teneur initiale en hydrogène en conditions contraintes. (Nous le verrons dans le Chapitre IV, la teneur en hydrogène en fin de transitoire d'APRP au droit de l'éclatement est égale à la teneur initiale en hydrogène.)

En revanche, en conditions non contraintes sous des ECR plus élevés, l'hydruration secondaire est telle que la rupture intervient hors zone ballonnée et que la teneur initiale en hydrogène n'a pas d'influence sur le seuil de rupture en termes d'ECR.

Lors d'essais à chargement axial imposé (390, 535 et 735 N), la rupture intervient également essentiellement dans le ballon (42 occurrences sur 47 essais) selon NAGASE [31].

<sup>(7)</sup> L'ECR est ici calculé en zone courante (pas de prise en compte de la déformation due au ballonnement-éclatement) en utilisant la corrélation de BAKER-JUST sur la durée du palier d'oxydation avec la température moyenne mesurée au niveau de la rupture, avec l'hypothèse d'une oxydation double face.

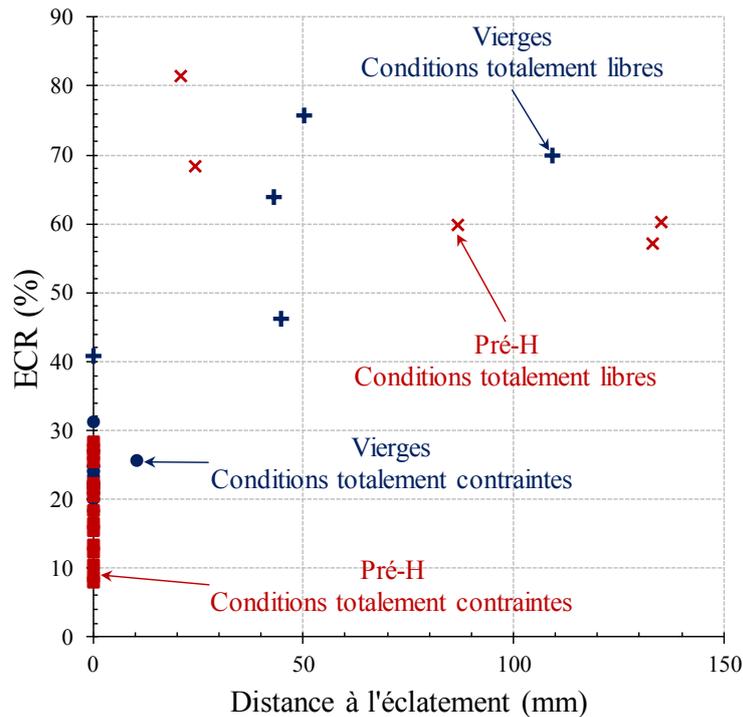


Figure III-32 : Évolution de l'ECR<sup>(8)</sup> en fonction de la localisation axiale de la rupture par rapport à l'éclatement observée lors d'essais APRP type JAEA en conditions non contraintes (totalement libres) et totalement contraintes sur des gaines de Zy-4 vierges et pré-hydrurées entre 400 et 800 wppm (d'après [32]). Éprouvette de type 17×17 : diamètre externe de 9,50 mm et épaisseur de 570  $\mu$ m.

Les conclusions du KIT quant à la localisation de la rupture, exposées par GROSSE et STUCKERT [130], sont différentes. On rappelle que les essais sont assez différents : essais multi-crayons avec de faibles durées d'oxydation et des barreaux internes chauffants. Ils ont réalisé des essais de traction sur des tronçons de  $\sim 0,5$  m des gaines issues de l'essai QUENCH-L0 afin d'accéder au comportement mécanique des gaines ballonnées-éclatées.

Les courbes contraintes-déformations de trois éprouvettes ayant rompu à des lieux différents par rapport à l'éclatement sont présentées sur la Figure III-33. Les auteurs indiquent que la rupture est principalement influencée par la forme de l'éclatement. Si les bords de l'éclatement présentent une discontinuité telle qu'une rayure ou une petite fissure tangentielle, la rupture intervient dans la zone ballonnée indépendamment de la position du tube dans l'assemblage, où la concentration de contrainte est maximale.

En cas d'absence de discontinuité sur les bords de l'éclatement, la rupture dépend de la position du tube dans l'assemblage. S'il est proche du centre de l'assemblage, il a subi un palier d'oxydation à plus haute température et présente un degré d'oxydation et d'hydruration plus élevé ; la rupture intervient alors dans les bandes d'hydruration secondaire proches de l'éclatement. S'il est en périphérie de l'assemblage, la rupture est ductile et intervient après striction hors de l'éclatement. La Figure III-34 présente les paramètres de rupture pour l'ensemble des gaines de l'assemblage de l'essai QUENCH-L0.

L'essai semi-intégral de notre étude, chaînant les différentes séquences du transitoire d'APRP, ne permet pas d'observer les lèvres de l'éclatement avant le renoyage final et l'application de la charge axiale.

<sup>(8)</sup> L'ECR est ici calculé en zone courante (pas de prise en compte de la déformation due au ballonnement-éclatement) en utilisant la corrélation cinétique de BAKER-JUST, sur la durée du palier d'oxydation à la température moyenne mesurée au niveau de la rupture et en considérant une oxydation double face.

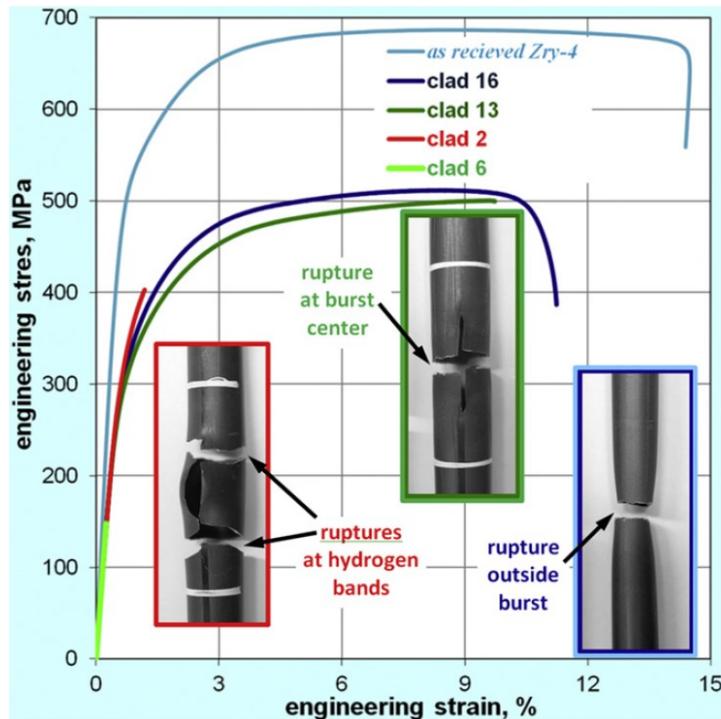


Figure III-33 : Résultats des essais de traction sur gaine post-QUENCH-L0. Mise en évidence des différents modes de rupture [130].

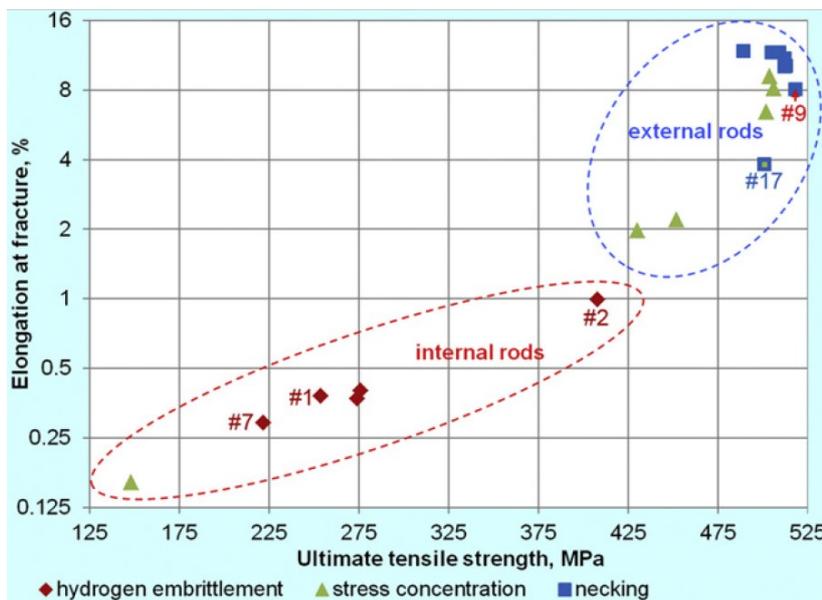


Figure III-34 : Corrélation entre l'allongement à rupture (échelle logarithmique) et la résistance à la traction en fonction du mode de rupture (fragilisation par l'hydrogène dans la zone d'hydruration secondaire, fragilisation par concentration de contrainte dans la zone ballonnée et striction hors zone ballonnée) [130].

Pour notre étude, la Figure III-35 explore la corrélation entre la morphologie du ballonnement-éclatement (aire de la fissure d'éclatement et déformation circumférentielle maximale du ballon) et la localisation axiale de l'éclatement. Il s'avère que pour les éprouvettes vierges, lorsque l'aire de la fissure d'éclatement est supérieure à 30 mm<sup>2</sup>, la rupture fragile intervient systématiquement hors ballon. Cette condition est suffisante. Par ailleurs, aucune autre corrélation entre la morphologie du ballonnement-éclatement et la localisation axiale de la rupture n'est observée à partir des résultats de ces essais.

Ainsi, l'amincissement de la gaine dans le ballon (qui tend à accroître le taux d'oxydation local) et la taille de la fissure d'éclatement qui pilote la pénétration de la vapeur d'eau dans le volume entre la

paroi interne de la gaine et les pastilles, ne sont pas des paramètres d'ordre un sur la compétition entre la rupture dans le ballon et la rupture hors zone ballonnée pour la gamme de durées d'oxydation à 1200 °C explorée.

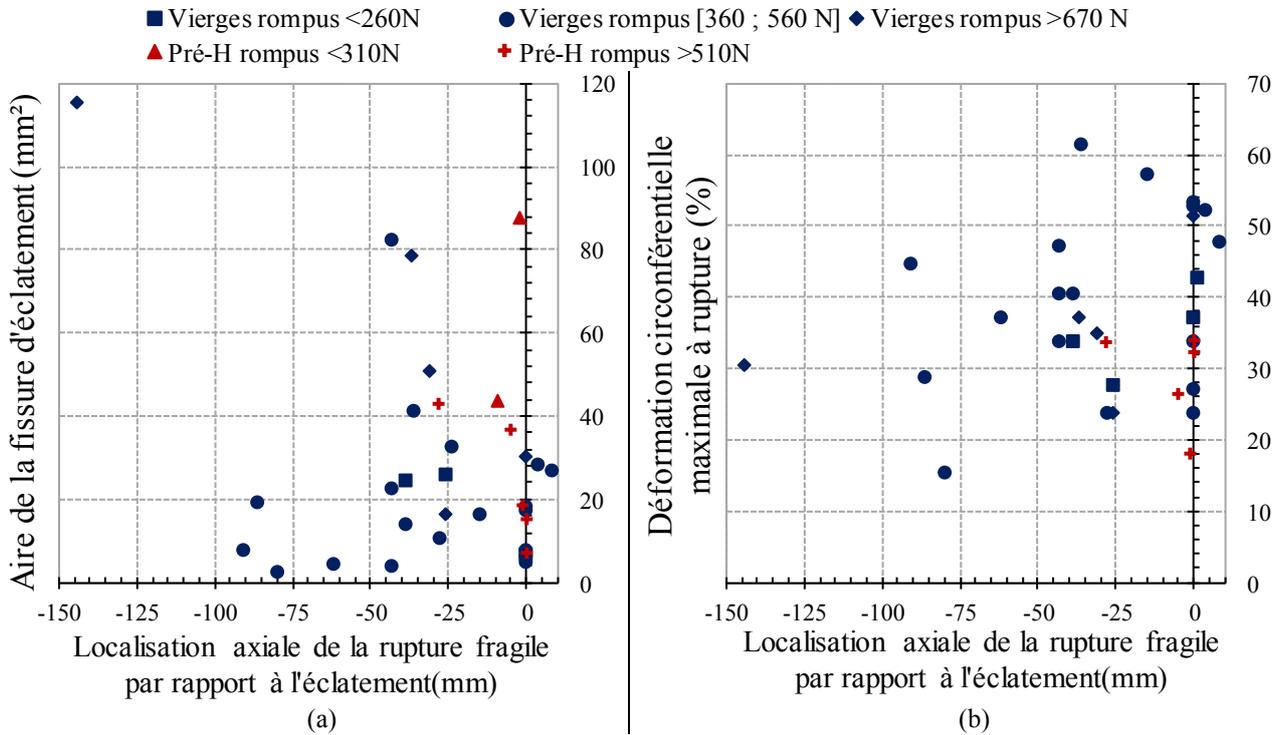


Figure III-35 : Absence de corrélation entre la localisation axiale de la rupture et (a) l'aire de la fissure d'éclatement et (b) la déformation circonférentielle maximale du ballon en fonction de la charge axiale appliquée et de la teneur initiale en hydrogène.

### III.E.3. Localisation de la rupture fragile par rapport à la chronologie du renoyage

Un facteur a priori important de la rupture fragile est la chronologie du passage du front de renoyage, le changement brutal de température affectant la microstructure et les propriétés mécaniques de la gaine.

Le renoyage des gaines entraîne la disparition du film de vapeur qui recouvre la surface externe de la gaine puis l'ébullition. Cet événement intervient toujours plus ou moins à la même température, appelée température de Leidenfrost. CHUNG et KASSNER [4] ont montré que, lors du renoyage en conditions d'APRP de gaines de Zy-4 oxydées, le remouillage des gaines intervient entre 475 et 600 °C. Le choc thermique induit par le changement brutal des conditions de transfert thermique entraîne des contraintes internes élevées du fait des différences de dilatation thermique des phases constituant la gaine. Ces contraintes internes associées à la chute de la ductilité locale de la gaine peuvent mener à sa rupture, si elle est suffisamment fragilisée par l'oxydation.

D'après HACHE [138], la majeure partie de l'hydrogène reste en solution solide dans la phase  $\beta$  à la température de Leidenfrost, qui dans ce cas a peu d'effet sur la résistance à la rupture de la gaine. En revanche, en dessous de la température de Leidenfrost l'hydrogène précipite sous forme d'hydrures (à la température eutectoïde, ~550 °C) qui vont sévèrement diminuer la ductilité de la gaine et impacter sa résistance à la rupture, comme nous l'avons vu dans le Chapitre II. De plus, la phase  $\alpha$  enrichie à une teneur en oxygène supérieure à 2 wt.% (teneur caractéristique des incursions d' $\alpha(O)$  au sein de l'ex- $\beta$ ) est fragile (Chapitre II).

Le front de renoyage rencontre tout d'abord la zone d'hydruration secondaire située sous le ballon puis le ballon et enfin la zone d'hydruration secondaire au-dessus du ballon.

Pour rappel, lors des essais semi-intégraux réalisés par le JAEA les auteurs indiquent que la rupture intervient au passage du front de renoyage ou juste après [32].

En revanche, lors des essais de cette étude, deux cas distincts sont observés (Figure III-36) :

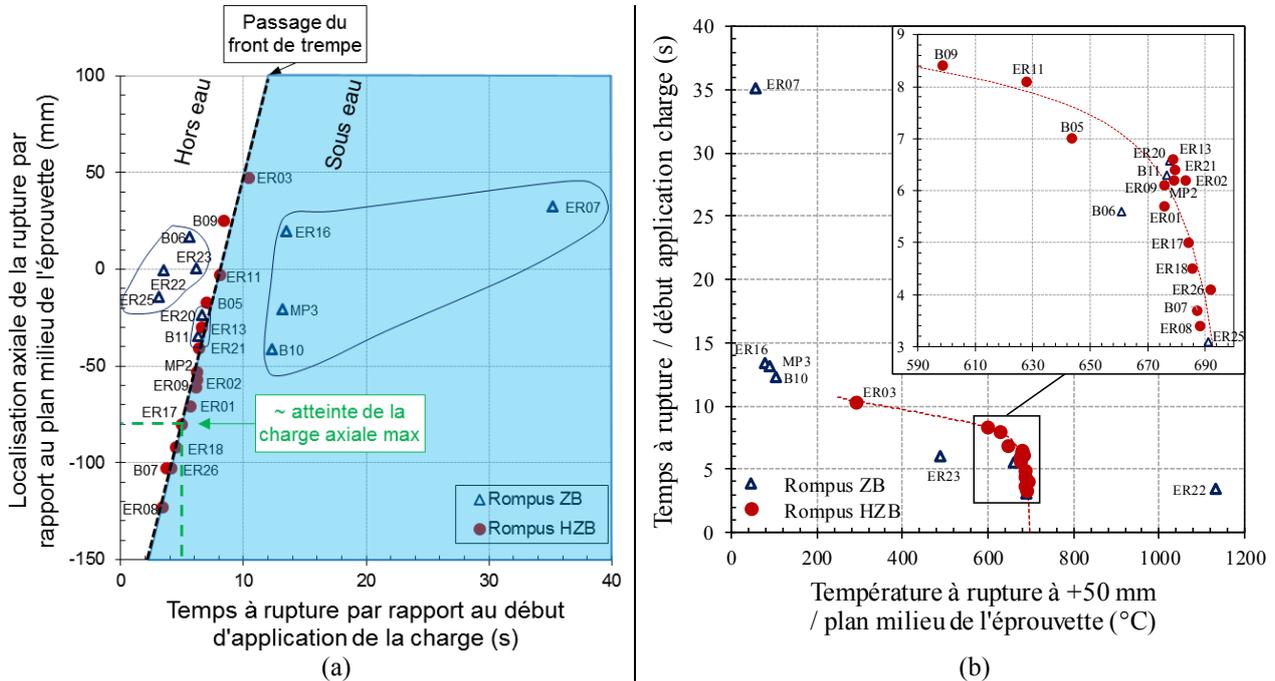


Figure III-36 : Comportement à rupture en fonction de la chronologie du renoyage. (a) Localisation de la rupture fragile par rapport au passage du front de trempage ; (b) temps à rupture en fonction de la température de renoyage. ZB = Zone Ballonnée, HZB = Hors Zone Ballonnée.

### III.E.3.1. Rupture hors zone ballonnée systématiquement au passage du front de renoyage

La rupture hors zone ballonnée intervient systématiquement au passage du front de renoyage, qui entraîne un choc thermique et la précipitation des hydrides. Dans ce cas, le ballon est encore chaud. Ainsi, la chronologie de renoyage par le bas de l'éprouvette justifie, en partie, que la rupture hors zone ballonnée soit localisée de manière systématique sous le ballon (et aucunement au-dessus du ballon) : la zone d'hydruration secondaire située en dessous de l'éclatement est trempée en premier.

De plus, ce résultat indique que si la zone d'hydruration secondaire résiste au passage du front de renoyage la rupture n'interviendra pas dans cette zone (alors même que la charge est maintenue à sa valeur maximale).

### III.E.3.2. Rupture dans la zone ballonnée indépendante du renoyage

En revanche, la rupture dans la zone ballonnée semble indépendante de la chronologie du renoyage. Elle intervient avant, pendant ou après le passage du front de renoyage. Ces résultats peuvent être analysés au cas par cas.

#### III.E.3.2.a. Éprouvettes rompues en zone ballonnée avant renoyage

Parmi les quatre éprouvettes ayant rompu avant le renoyage (ER22, ER23, ER25, B06), deux ont subi une température de début de trempage différente du reste des essais, 500 et 1200 °C.

- Éprouvette trempée à 1200 °C

ER22 a été renoyée directement après la fin du palier d'oxydation à 1200 °C. Le profil de température mesuré par le thermocouple (situé à 50 mm au-dessus du plan milieu de l'éprouvette) est donné sur la Figure III-37.

Pour cette éprouvette, deux lieux de rupture sont observés : dans le ballon et à  $-55$  mm du ballon (Figure III-38). La rupture dans le ballon intervient à  $400$  N lors de la rampe de montée en charge, à environ  $120$  mm au-dessus du front de renoyage. La température à rupture dans le ballon est donc très proche de celle mesurée au niveau du thermocouple, à savoir  $1130$  °C. À cette température, on s'attend d'une part à ce que la microstructure testée ne soit pas la même qu'à la température de début de trempé usuelle de  $700$  °C et d'autre part à ce que sa résistance mécanique en termes de charge à rupture soit plus faible malgré une meilleure ductilité. Cependant, la rupture de l'éprouvette est brutale (pas de décroissance de la vitesse de chargement axial observée sur la Figure III-37) et la déformation à rupture n'est pas suffisamment significative pour entraîner une réduction macroscopique notable de la section.

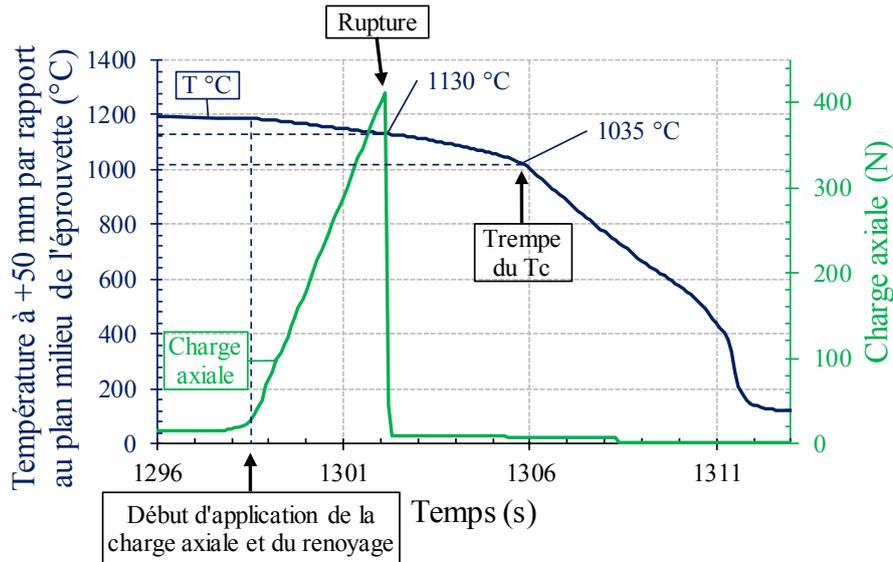


Figure III-37 : Transitoire thermomécanique de l'essai semi-intégral avec renoyage direct à l'issue du palier d'oxydation à  $1200$  °C. Profil de température mesurée par le thermocouple à  $+50$  mm du plan milieu de l'éprouvette et de la charge axiale.

Nous proposons le scénario suivant pour expliquer l'observation de deux lieux de rupture pour cette éprouvette, qui est explicité sur la Figure III-39 :

Une première précision est que le ballon est bien localisé sur le plan milieu de l'éprouvette, sa localisation par rapport au gradient thermique axial n'explique donc pas le mode de rupture particulier de l'éprouvette.

Une fois la charge limite à rupture atteinte, la gaine rompt en zone ballonnée sous l'application du chargement axial avant le passage du front de renoyage. À ce moment, la zone d'hydruration secondaire située sous le ballon n'est pas renoyée. Du fait de cette rupture, la partie basse de l'éprouvette descend alors brutalement d'une dizaine de centimètres entraînant le renoyage instantané de la zone d'hydruration secondaire. Le choc thermique provoque la fragilisation de la gaine hors ballon et l'instauration de contraintes internes suffisamment significatives pour aboutir in fine à la rupture de la partie basse de l'éprouvette, sans autres formes d'application de chargement mécanique : elle est retenue uniquement par le bas et la charge induite par gravité est faible.

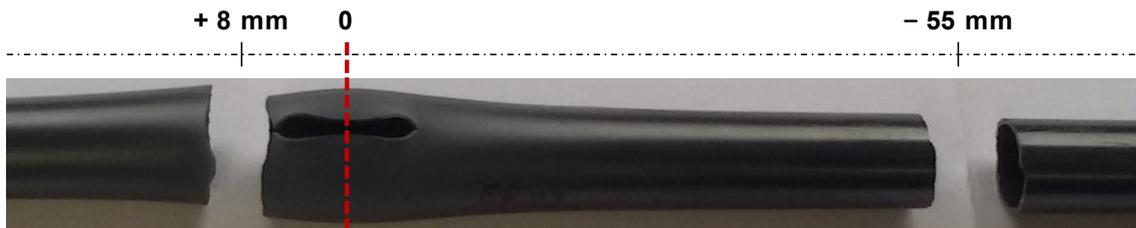


Figure III-38 : Éprouvette ER22 post-essai semi-intégral APRP, avec une température de début de trempé de  $1200$  °C. Double rupture dans le ballon et en zone d'hydruration secondaire.

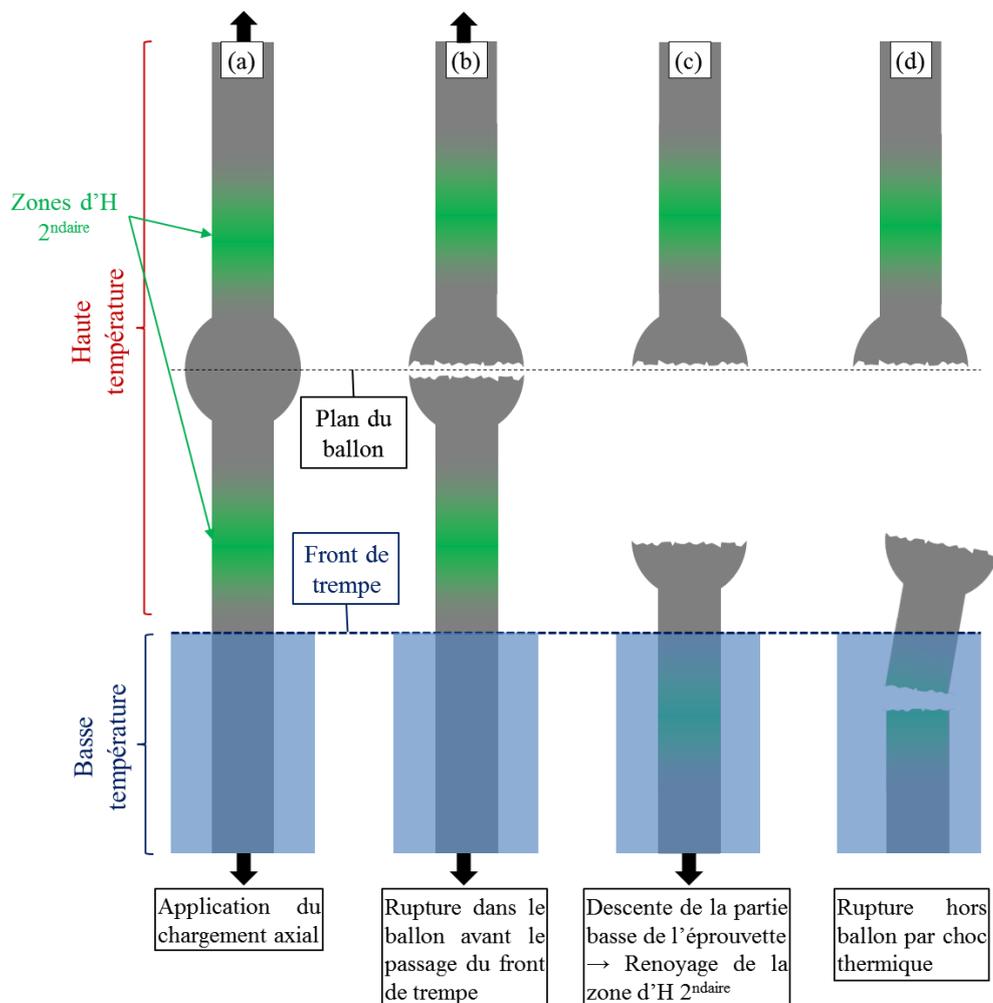


Figure III-39 : Proposition de scénario de la double rupture de l'éprouvette ER22 trempée à 1200 °C.

L'étude fractographique de cette éprouvette corrobore cette hypothèse. Sur le faciès de rupture en zone ballonnée on note la présence d'un film d'oxydation en surface de couche  $\alpha(O)$  et du cœur  $\text{ex-}\beta$ , caractéristique d'une oxydation à très haute température (Figure III-40). Dans ce cas, la rupture a donc eu lieu à très haute température avant le passage du front d'eau et la surface de rupture s'est ensuite oxydée.

En revanche, le faciès de rupture hors ballon ne présente aucun indice d'oxydation post-rupture, ce qui indique dans ce cas une rupture à plus basse température donc une fois la gaine renoyée.

Un autre argument en faveur de ce scénario réside dans la position post-essai de la gaine : le morceau central de l'éprouvette a été retrouvé posé sur la partie basse de l'éprouvette et en appui sur la paroi du tube de quartz, comme schématisé sur la Figure III-41.

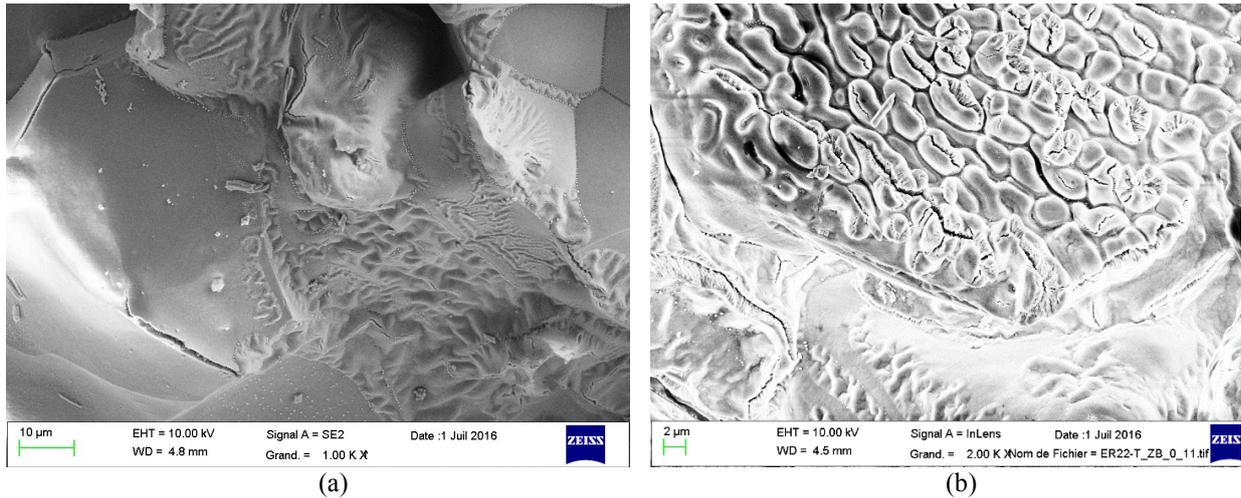


Figure III-40 : Mise en évidence de l'oxydation post-rupture avant renouage du faciès de rupture en zone ballonnée de l'éprouvette ER22 trempée à 1200 °C.

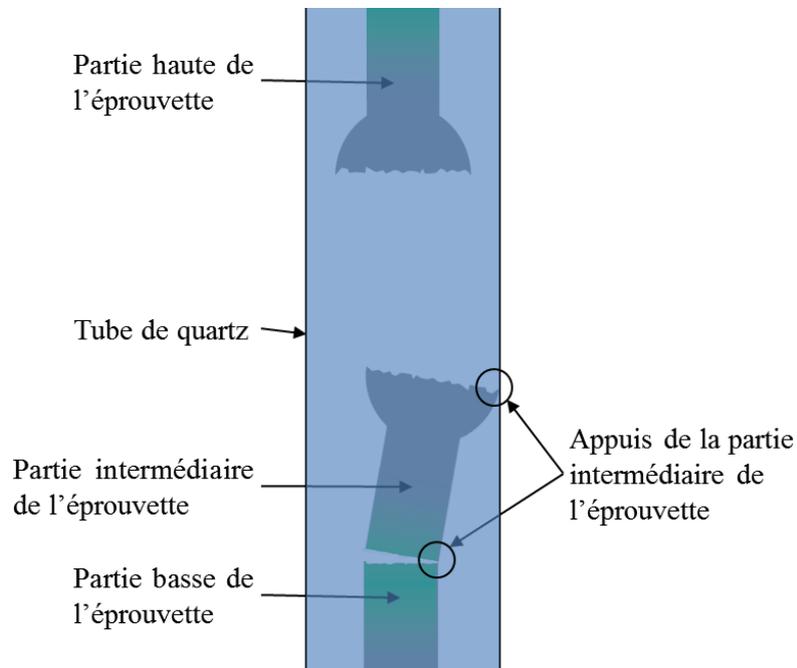


Figure III-41 : État post-essai semi-intégral de l'éprouvette ER22, ayant subi une trempe à 1200 °C.

#### - Éprouvette trempée à 500 °C

ER23 a été renouée après refroidissement à vitesse modérée jusqu'à 500 °C, température pour laquelle, nous l'avons vu dans le Chapitre II, la fragilisation par l'oxygène de la gaine est plus importante. À cette température, les inclusions de phase  $\alpha(O)$  au sein du cœur  $\beta$  sont fragiles. En effet, comme nous le verrons dans le Chapitre IV, dans la zone ballonnée et suffisamment loin des extrémités de l'éclatement, la teneur en oxygène des inclusions de phase  $\alpha(O)$  au sein du cœur  $\beta$  est de ~2 wt.% et, d'après le diagramme établi par CHOSSON [97] (Figure II-31), la transition ductile-fragile pour cette teneur en oxygène se situe à 575 °C.

Par ailleurs, comme nous le verrons dans le paragraphe ci-après, les deux seules autres éprouvettes ayant rompu avant le passage du front de renouage (pour des températures à rupture supérieures à 650 °C) présentent des taux d'oxydation et des charges à rupture élevés, synonymes d'une fragilisation du ballon et d'un chargement significatifs. Pour des taux d'oxydation plus faibles et une température de renouage de 700 °C, la rupture intervient pendant ou après le passage du front de renouage, c'est-à-dire à une température inférieure à 100 °C.

Par conséquent, ce résultat tend à montrer que le seuil de température de fragilisation du ballon est de l'ordre de 500 °C.

- Éprouvettes trempées à 700 °C

Les deux autres éprouvettes ayant rompu avant le passage du front de renoyage présentent des taux d'oxydation et des charges à rupture élevés (durées de palier d'oxydation de 707 et 614 s).

L'observation fractographique de ces éprouvettes ne révèle pas de marques d'oxydation à haute température post-rupture ; les faciès de rupture sont similaires à ceux des éprouvettes rompues en zone ballonnée au passage du front de renoyage ou après renoyage, contrairement à l'éprouvette renoyée à 1200 °C.

Ces comportements à rupture obtenus pour trois températures de trempe différentes tendent à montrer que la contrainte à rupture du ballon dépend de sa température et des mécanismes différents affaiblissant la contrainte à rupture de la gaine. Ces mécanismes sont la plasticité et le fluage pour des températures élevées (typiquement 1200 °C) et la fragilisation pour des températures basses (< 500 °C).

Ainsi, pour une cinétique de refroidissement donnée, la rupture en zone ballonnée intervient à une température d'autant plus élevée (par conséquent plus tôt, voire avant le passage du front de renoyage) que la charge est élevée.

**III.E.3.2.b. Éprouvettes rompues en zone ballonnée au passage du front de renoyage**

Les éprouvettes ER20 et B11 ont rompu au passage du front de renoyage pour des temps d'oxydation relativement faibles (363 s).

**III.E.3.2.c. Éprouvettes rompues en zone ballonnée après renoyage**

Les éprouvettes B10, ER07, ER16 et MP3 ont rompu après le passage du front de renoyage. Les gaines sont alors totalement refroidies : la température mesurée par le thermocouple à +50 mm par rapport au plan milieu de l'éprouvette au moment de la rupture est inférieure à 100 °C dans les quatre cas. Par exemple, l'éprouvette ER07 a rompu plus de 25 s après le passage du front de renoyage. L'observation de l'allongement de l'éprouvette via l'enregistrement du LVDT met en évidence une légère contraction de l'éprouvette lors du renoyage, donc ne présente aucun signe de fissuration sous critique.

Ces quatre éprouvettes présentent soit une durée de palier d'oxydation relativement faible soit une charge axiale relativement faible, excepté l'éprouvette MP3 (Tableau III-5). Par conséquent, ces éprouvettes sont fragilisées à la limite de la rupture et il est nécessaire que la charge axiale soit appliquée suffisamment longtemps pour que la fissure en zone ballonnée s'amorce puis se propage. Ainsi, en zone ballonnée le facteur de durée de refroidissement sous charge est important.

Ces ruptures différées d'éprouvettes vierges en zone ballonnée, au comportement macroscopique fragile, ne sont pas expliquées. Afin de mieux appréhender ce phénomène, une perspective intéressante consisterait à enrichir la base expérimentale avec un maintien long de la charge axiale sur les éprouvettes non rompues.

Tableau III-5 : Durée du palier d'oxydation à 1200 °C et charge axiale appliquées lors des essais semi-intégraux ayant mené à la rupture en zone ballonnée après renoyage.

Éprouvette	$t_{\text{oxydation}}$ (s)	Charge axiale (N)
<b>B10</b>	228	540
<b>ER07</b>	614	250
<b>ER16</b>	233	540
<b>MP3</b>	523	700

### III.E.3.3. Rupture hors zone ballonnée avec fissure orthoradiale incomplète dans le ballon

Par ailleurs, parmi nos essais, quatre éprouvettes ayant rompu hors ballon (donc au passage du front de renoyage dans cette zone) présentent une fissure orthoradiale incomplète dans le ballon (Figure III-42). Cette fissure s'amorce au niveau des lèvres de l'éclatement avant le passage du front de renoyage et se propage jusqu'à l'opposé de la fissure d'éclatement, zone où la gaine et le cœur ex- $\beta$  sont les plus épais et les plus à même de stopper sa propagation. De toute évidence, elle se forme avant la rupture fragile hors ballon de la gaine, cette dernière ne pouvant raisonnablement pas engendrer une onde de choc et des contraintes suffisantes pour entraîner son amorçage et sa propagation. La gaine rompt ensuite au passage du front de renoyage hors zone ballonnée. De même que pour les éprouvettes rompues en zone ballonnée avant le passage du front de renoyage (III.E.3.2), l'observation fractographique des fissures orthoradiales incomplètes en zone ballonnée ne révèle pas de marques d'oxydation à haute température, entre l'amorçage de la fissure et le renoyage du ballon. Ce constat confirme que la cinétique d'une surface « fraîche » de gaine est sensiblement plus faible à 700 °C qu'à 1200 °C. L'observation de cette fissure orthoradiale incomplète dans le ballon confirme également l'existence d'une compétition entre les deux modes de rupture.



Figure III-42 : Illustration de la compétition entre les deux mécanismes de rupture fragile lors d'un essai semi-intégral APRP. Éprouvette rompue hors zone ballonnée et présentant une fissure orthoradiale au droit de l'éclatement. (Les lèvres de l'éclatement, très oxydées et fragiles, se sont effritées en fin d'essai, d'où cette forme de fissure d'éclatement incomplète.)

### III.E.4. Scénario du comportement à rupture d'une gaine combustible lors d'une trempe APRP

À partir de l'analyse du comportement à rupture des gaines en fonction de la chronologie du renoyage sous charge des essais semi-intégraux, le scénario suivant est proposé (Figure III-43).

Une fois la température de début de trempe atteinte, simultanément sont déclenchées la montée du front d'eau dans le tube de quartz et l'application du chargement axial. Cette disposition est détaillée sur la Figure III-44 : le bas de l'éprouvette, renoyé, est à moins de 100 °C tandis que le reste de l'éprouvette, jusqu'à une certaine distance du front d'eau, est à plus de 650 °C. Sous l'effet du chargement axial, une fissure orthoradiale peut s'amorcer des bords des lèvres de l'éclatement. Cette fissure peut se propager vite et entraîner la rupture rapide de l'éprouvette (rupture ZB), pour des temps d'application de la charge courts. Le ballon est alors à haute température et la surface de rupture, selon la température de début de trempe, peut plus ou moins s'oxyder.

Lorsque le front d'eau atteint la zone d'hydruration secondaire sous le ballon, cette dernière est fragilisée de manière significative par le choc thermique et la précipitation des hydrures et peut rompre instantanément (rupture HZB). Dans le cas d'une fissure orthoradiale dans le ballon incomplète, on assiste ainsi à une rupture hors ballon et à une fissure dans le ballon. Une fois dépassée par le front de renoyage, la zone d'hydruration secondaire résiste à l'application de la charge.

En revanche, la rupture en zone ballonnée peut intervenir à tout instant, y compris quelques dizaines de secondes après la fin du renoyage et le refroidissement effectif de la gaine.

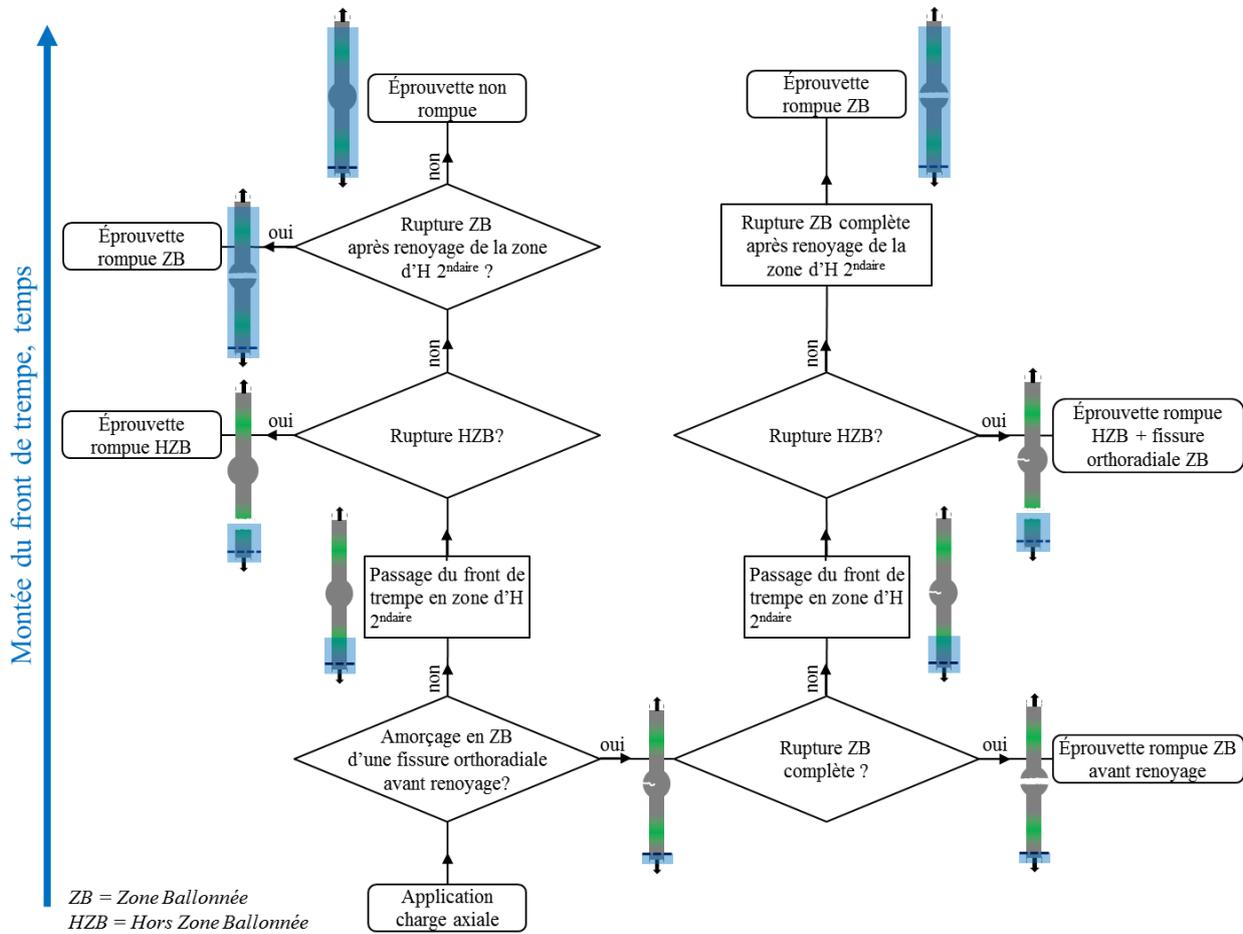


Figure III-43 : Proposition de scénario de la rupture en fonction de la chronologie du renoyage lors d'un transitoire d'APRP. (Cas d'une trempe à 700 °C.)

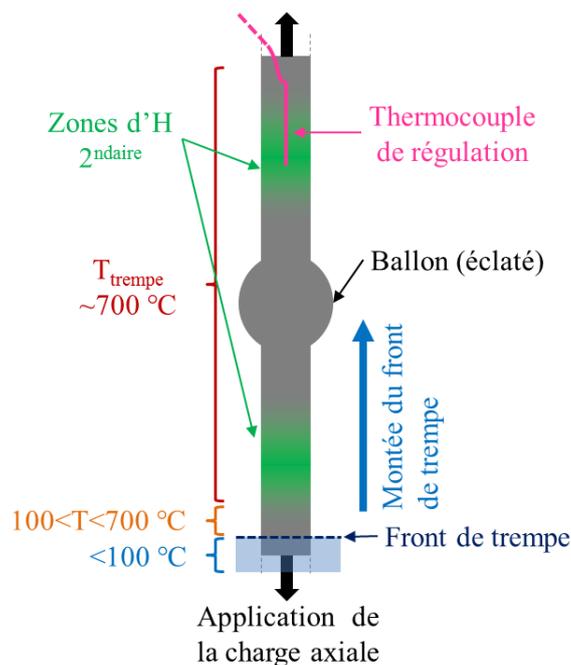


Figure III-44 : Schéma illustrant les sollicitations thermomécaniques et l'état du matériau lors d'un renoyage en simulation APRP d'une gaine combustible. (Cas d'une trempe à 700 °C.)

### III.F. Conclusions

Au sein de ce chapitre une synthèse bibliographique des typologies d'essais APRP visant à évaluer le comportement à rupture de gaines combustible de Zy-4 lors d'un transitoire d'APRP a été réalisée. Les différents dispositifs mis en place ont été présentés, permettant d'introduire le dispositif d'essai semi-intégral utilisé dans cette étude. Son fonctionnement et la démarche expérimentale ont été détaillés. Les résultats de l'analyse phénoménologique de ces essais ont été ensuite présentés et comparés à ceux de la littérature.

Les essais APRP, testant des gaines vierges, pré-hydrurées, amincies et irradiées afin d'étudier l'influence de la corrosion et de l'hydruration en fonctionnement normal en réacteur (supposant que les effets principaux de la corrosion en fonctionnement normal sont la prise d'hydrogène et la réduction d'épaisseur de métal), peuvent classés en deux catégories :

- Les essais à effets séparés pour lesquels le transitoire est séquencé en différentes étapes successives (ballonnement-éclatement, oxydation à haute température et trempe, résistance mécanique).
- Les essais intégraux visant à reproduire l'ensemble d'un transitoire d'APRP. Un transitoire thermomécanique est appliqué aux gaines emplies de pastilles de céramique. La gaine est pressurisée en interne par un gaz inerte et chauffée grâce un four infrarouge (JAEA, ANL, EDF R&D) ou grâce un chauffage résistif (KIT). Dans la première partie du transitoire, la gaine ballonne et éclate. La gaine est ensuite oxydée à haute température de manière isotherme, puis sa température diminue lentement jusqu'à la trempe, où la gaine est brutalement refroidie. Uniquement lors des essais JAEA et EDF R&D, une charge axiale est simultanément appliquée lors du renoyage.

La première information à noter est l'existence d'une dispersion importante des résultats des essais semi-intégraux menés lors de cette étude en termes de ballonnement-éclatement, en accord avec les résultats de la littérature. Cette dispersion, inhérente au phénomène d'instabilité viscoplastique du ballonnement-éclatement, concerne la localisation axiale, la morphologie et la température du ballonnement-éclatement. De plus, aucune corrélation n'est mise en évidence entre ces observables. Par exemple, l'aire de la fissure d'éclatement, que l'on suppose conditionner la pénétration et le renouvellement de la vapeur entre la paroi interne de la gaine et les pastilles d'alumine (avec la déformation circonférentielle maximale du ballon), paraît indépendante de la température d'éclatement, de la pression interne et de la déformation circonférentielle maximale du ballon (dans la gamme explorée). Le même résultat est observé pour la déformation circonférentielle maximale du ballon.

Cependant, plusieurs tendances, également en accord avec la littérature, sont mises en évidence.

La localisation azimutale de l'éclatement est cohérente avec les gradients thermiques azimutaux, supposés dus aux différences de puissance des lampes inhérentes à leur vieillissement, et axiaux, mesurés expérimentalement.

La température d'éclatement, la déformation circonférentielle maximale du ballon et les valeurs supérieures de l'aire de la fissure d'éclatement diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale en hydrogène, observations attribuées par NAGASE à l'influence de la teneur en hydrogène sur la température de changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ . De même, la température d'éclatement diminue avec l'augmentation de la pression interne de l'éprouvette. Au contraire, la vitesse de chauffage (5 et 10 °C/s) ne semble avoir qu'une faible influence sur le ballonnement-éclatement.

Les résultats en termes de déformation circonférentielle maximale du ballon, d'aire de fissure d'éclatement et de température d'éclatement sont en accord avec ceux de la littérature. Les écarts éventuels peuvent être expliqués par les différences de géométrie de gaines ou de gradient thermique azimutal des dispositifs utilisés.

Ainsi, la diversité de géométries de ballonnement-éclatement, liée à l'instabilité du phénomène, introduit trois variables supplémentaires à prendre en compte qui complexifient l'exploitation des résultats : la géométrie de l'éclatement, la géométrie du ballonnement, la localisation axiale du ballonnement (qui conditionne le transitoire thermique subi par l'éprouvette ; dans certains cas notamment, la zone d'hydruration secondaire risque parfois de se situer en dehors de la « zone utile » du four, où la température est la plus homogène).

Lors des essais réalisés dans cette étude, la rupture du matériau pré-hydruré intervient systématiquement dans le ballon tandis que la rupture du matériau vierge intervient de manière quasi équivalente dans le ballon ou hors zone ballonnée, sans influence de la morphologie du ballonnement, de la charge ou du temps d'oxydation. Seule l'aire de la fissure d'éclatement semble avoir un effet sur la localisation de la rupture : lorsqu'elle excède 30 mm<sup>2</sup>, la rupture intervient hors zone ballonnée sur matériau vierge. Ces résultats confirment la compétition entre les deux mécanismes de fragilisation suivants :

- Par déformation et oxydation dans la zone ballonnée : la vapeur en face interne de la gaine est bien renouvelée à cet endroit et l'oxydation est double face, affectant de manière similaire les faces interne et externe. La prise d'hydrogène est nulle (la teneur en hydrogène y est donc égale à sa valeur initiale) et la déformation de la gaine entraîne une augmentation du taux d'oxydation.
- Par prise d'hydrogène et oxydation en zone d'hydruration secondaire : l'oxydation en face interne est moindre et la prise d'hydrogène (via la paroi interne) est maximale.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors de la première campagne d'essais semi-intégraux du JAEA menés par UETSUKA, mais pas avec ceux de la deuxième menée par NAGASE, qui présentent une rupture exclusivement en zone ballonnée sous application d'un chargement axial. GROSSE et STUCKERT concluent que la localisation de la rupture fragile est affectée par plusieurs paramètres complexes tels que la présence de microfissures sur les bords de l'éclatement.

Par ailleurs, un résultat significatif de l'analyse phénoménologique des essais semi-intégraux APRP est la proposition d'un scénario du comportement à rupture des gaines en fonction de la chronologie du renoyage sous charge. La rupture en zone d'hydruration secondaire intervient systématiquement au passage du front de renoyage tandis que la rupture dans le ballon semble indépendante du renoyage, avec dans ce cas la propagation plus ou moins rapide d'une fissure orthoradiale initiée aux bords des lèvres de l'éclatement.

Cependant, la dispersion importante des résultats de l'analyse phénoménologique des essais semi-intégraux rend difficile la détermination de corrélations entre le comportement à rupture des gaines combustibles et les résultats de l'analyse phénoménologique des essais semi-intégraux.

Aussi est-il nécessaire de caractériser de manière plus fine ces éprouvettes afin d'en améliorer la compréhension, en particulier en cherchant une corrélation entre l'état microstructural (dans le ballon et dans la zone d'hydruration secondaire) et les mécanismes de rupture de ces gaines. C'est ce que nous nous proposons d'approfondir dans le Chapitre IV.



## Chapitre IV

# Caractérisations microstructurales post-essais semi-intégraux APRP

L'analyse phénoménologique des essais semi-intégraux APRP (évolution de la localisation de la rupture en fonction de la morphologie du ballonnement-éclatement, de la charge axiale et du transitoire thermique) n'est pas suffisante pour discriminer les deux mécanismes de rupture des gainages combustibles en conditions d'APRP (Chapitre III). Une approche complémentaire consiste à expertiser de manière plus fine ces essais. Ainsi, des expertises à l'échelle microscopique ont été menées afin de caractériser la microstructure locale des gaines testées et de la relier aux conditions de rupture.

### IV.A. Démarche

Notre démarche consiste dans un premier temps à analyser l'influence des paramètres macroscopiques des essais (morphologie du ballonnement-éclatement, durée du palier d'oxydation à haute température, température de renoyage) sur la microstructure locale de la gaine, caractérisée par sa composition chimique locale, sa morphologie, les épaisseurs de phases...

Ensuite, il s'agit d'étudier l'influence de la microstructure locale sur le comportement à rupture de la gaine, c'est-à-dire sur l'état post-trempe de la gaine (si elle rompt en zone ballonnée, rompt hors zone ballonnée, ou ne rompt pas lors de l'essai).

#### IV.A.1. Zones d'intérêt d'analyse des mécanismes de fragilisation

L'objectif étant de discriminer les deux mécanismes de rupture (en zone ballonnée et hors zone ballonnée), des bagues (de hauteur ~5 mm) sont systématiquement prélevées par découpe à la scie à fil à des endroits spécifiques de la gaine, aux trois lieux où a été relevée la rupture fragile (Chapitre III) : dans la zone ballonnée (~0), à ~-40 mm et ~-80 mm de l'éclatement (Tableau IV-1 et Figure IV-1). Ces bagues sont ensuite enrobées dans une résine conductrice et leur microstructure locale, notamment les épaisseurs de couches et la distribution des phases dans le cœur ex- $\beta$ , est caractérisée par métallographie.

Tableau IV-1 : Localisation des coupes transverses effectuées de manière systématique sur les éprouvettes post-essais semi-intégraux APRP.

État post-trempe de l'éprouvette APRP	Distance à l'éclatement (mm)			
	Rupture en zone ballonnée	Rupture hors zone ballonnée		Non-rupture
		à ~-40 mm	à ~-80 mm	
Position axiale des prélèvements	Sous le faciès de rupture 0	Droit du ballon 0	Droit du ballon 0	Droit du ballon 0
	-40 mm	Sous le faciès de rupture	-40 mm	-40 mm
	-80 mm	-80 mm	Sous le faciès de rupture	-80 mm

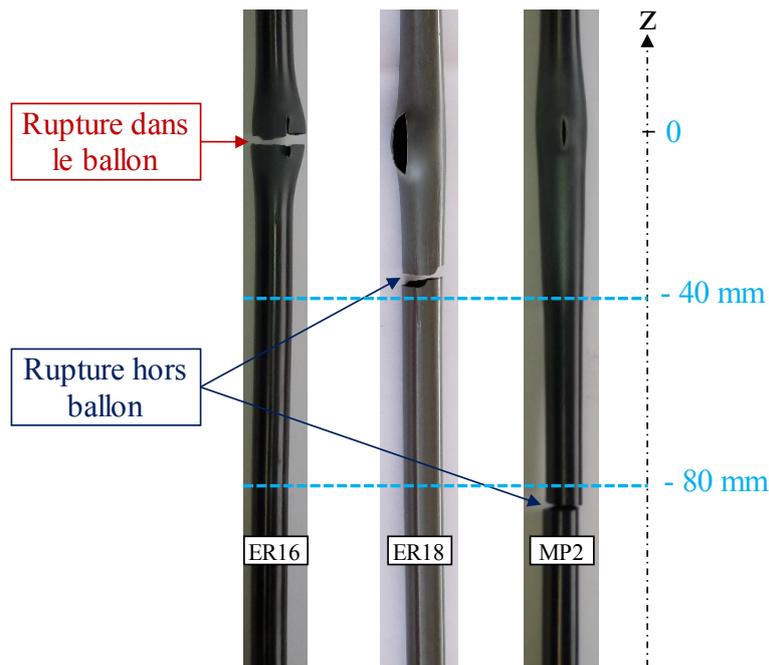


Figure IV-1 : Illustration de la localisation axiale des coupes transverses post-essais semi-intégraux APRP.

#### IV.A.2. Marqueurs locaux influençant la rupture et méthodes d'analyse post-mortem associées

Quatre marqueurs de fragilisation ont été identifiés et explorés grâce à la méthode de caractérisation idoïne :

- Les mécanismes de rupture et informations microstructurales annexes mis en évidence par expertise fractographique au MEB ;
- Les sections portantes d'ex- $\beta$ , de  $ZrO_2$  et d' $\alpha(O)$ , via des mesures d'épaisseurs et de surfaces de phases à partir des micrographies optiques sur les coupes transverses polies ;
- La teneur en hydrogène, deuxième facteur de fragilisation des gaines identifié, via les analyses en hydrogène par fusion-dégazage et en neutronographie. Les couches de zircone et d' $\alpha(O)$  contenant très peu d'hydrogène [63], la teneur en hydrogène est rapportée à la section du cœur ex- $\beta$  à partir des mesures de surfaces de phases ;
- La composition chimique et la morphologie microstructurale locales au sein de la phase ex- $\beta$  par analyse chimique à la microsonde de Castaing.

Il s'agit ensuite de comparer les microstructures des différentes éprouvettes afin d'établir une corrélation entre le profil microstructural de la gaine (épaisseurs de phases, teneur en hydrogène), la localisation et le mécanisme de la rupture lors de la trempe APRP.

## IV.B. Distribution de l'hydrogène post-essai semi-intégral APRP

### IV.B.1. Méthodes de caractérisation de la teneur en hydrogène

Afin de déterminer le profil axial de teneur en hydrogène, deux méthodes ont été utilisées.

- La désorption thermique (ou fusion-dégazage), méthode destructive : Un tiers de bague de 1,5 mm de hauteur est porté à fusion dans un creuset en graphite. Les gaz dissous sont relâchés et entraînés par un flux d'argon vers un catharomètre, qui mesure la teneur en hydrogène à partir de la variation de conductibilité du mélange gazeux analysé. L'appareil, EMGA, est étalonné au préalable. La teneur en hydrogène pour cette cote axiale est la moyenne des mesures réalisées sur les trois tiers de bague. L'observation des creusets après les mesures révèle la fusion parfois incomplète de la zircone lors du chauffage à 2500 °C. Cependant, RAEPSAET et coll. [63] ont montré grâce à des mesures en  $\mu$ -ERDA que la teneur en hydrogène dans la zircone et l' $\alpha$ (O) est négligeable.
- La neutronographie (ou radiographie de neutrons) : Cette méthode non destructive repose sur la section efficace de capture de neutrons élevée de l'hydrogène par rapport à celle du zirconium et des autres éléments d'alliage du Zy-4. Les éprouvettes sont soumises à un flux de neutrons et le négatif du signal transmis est proportionnel à la teneur en hydrogène. Elle est décrite de manière plus détaillée en Annexe B.

### IV.B.2. Distribution axiale de l'hydrogène

Le profil de teneur en hydrogène caractéristique mesuré post-essai semi-intégral, présenté sur la Figure IV-2, est asymétrique par rapport à l'éclatement :

- La prise d'hydrogène est quasi nulle au droit de l'éclatement (la vapeur est suffisamment renouvelée et la teneur en hydrogène est alors égale à la teneur initiale en hydrogène, à savoir < 50 wppm pour les éprouvettes vierges et ~600 wppm pour les éprouvettes pré-hydrurées) ;
- Hors zone ballonnée, la vapeur confinée dans l'espace entre la paroi interne de la gaine et les pastilles est mal renouvelée. Ainsi, elle s'enrichit progressivement en hydrogène produit par l'oxydation de la paroi interne de la gaine et, à partir d'une certaine pression partielle d'hydrogène, ce dernier est absorbé par la gaine :
  - o En dessous de l'éclatement, la distribution axiale en hydrogène évolue sous la forme d'un pic à une distance comprise entre -40 et -80 mm de l'éclatement, pic qui atteint 2500 à 3500 wppm. La largeur de ce pic d'hydruration secondaire varie entre 50 et 100 mm et la prise d'hydrogène est nulle de part et d'autre de ce pic ;
  - o En revanche, au-dessus de l'éclatement la prise d'hydrogène est nulle jusqu'à ~+50 mm de l'éclatement, croît lentement jusqu'à ~1000 wppm à ~100 mm de l'éclatement puis augmente significativement pour atteindre jusqu'à 6000 wppm à l'extrémité de l'éprouvette (avant la soudure avec l'embout).

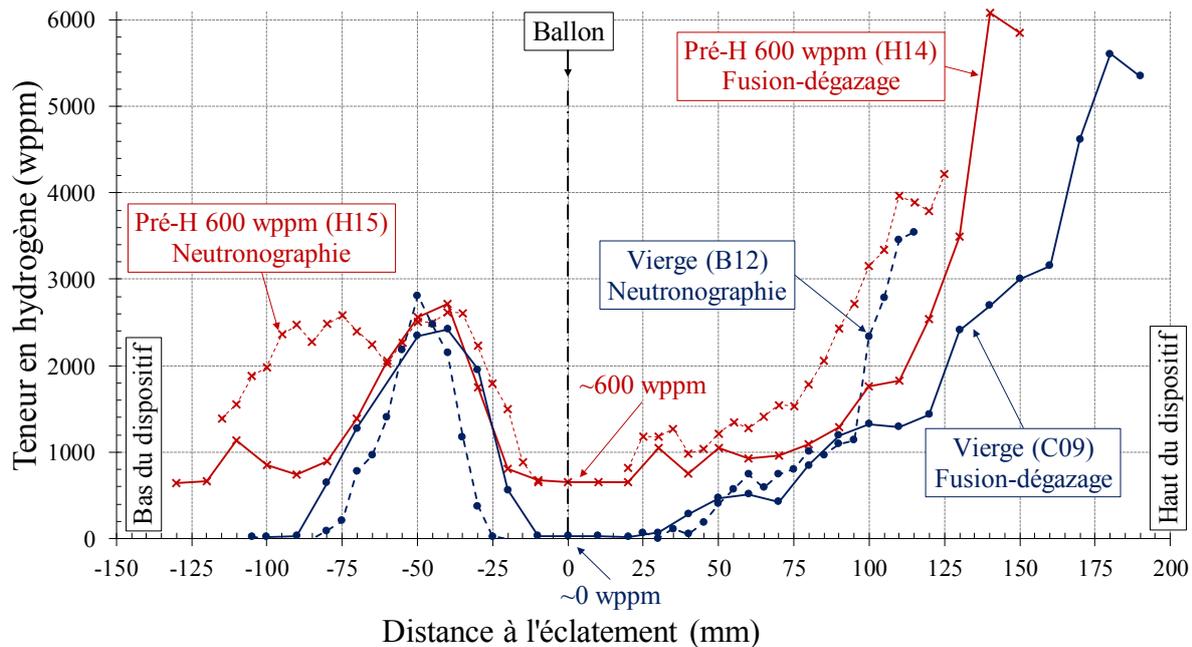


Figure IV-2 : Comparaison des profils axiaux de teneur en hydrogène mesurés post-essais semi-intégraux APRP par neutronographie (traits pleins) et par fusion-dégazage (traits pointillés) sur des gaines de Zy-4 et influence de la pré-hydruration sur le profil axial de teneur en hydrogène (éprouvettes vierges en traits bleus et éprouvettes pré-hydrurées à 600 wppm en traits rouges).

#### IV.B.2.1. Corrélation entre les profils axiaux de teneur en hydrogène et d'épaisseur de phases

Sur la Figure IV-3 sont superposés les profils axiaux de teneur en hydrogène et d'épaisseur de zircon interne et externe. Le profil axial d'épaisseur de zircon externe est en accord avec le gradient thermique axial du dispositif identifié dans le Chapitre III, à savoir que la zone de température maximale est centrée une dizaine de millimètres au-dessus du plan milieu de l'éprouvette. Le profil axial d'épaisseur de zircon interne est asymétrique par rapport au ballon : sa décroissance à partir du ballon est plus brutale au-dessous qu'au-dessus du ballon. Au vu du profil axial d'épaisseur de zircon externe, le gradient thermique axial ne permet pas l'expliquer. Par conséquent, ce phénomène est causé par une différence de composition chimique de l'atmosphère de l'espace entre la paroi interne de la gaine et les pastilles au-dessous et au-dessus du ballon. Une hypothèse pourrait être l'orientation verticale de l'éprouvette et la direction d'injection de la vapeur d'eau par le bas du tube en quartz qui favoriseraient la pénétration et le renouvellement local de la vapeur par la fissure d'éclatement vers la partie haute de l'éprouvette. Cependant, une telle asymétrie de l'épaisseur de zircon interne n'est pas observée lors d'essais semi-intégraux APRP similaires (types ANL et JAEA), présentant les mêmes orientations de l'éprouvette et de l'injection de la vapeur (Figure IV-4).

D'après la Figure IV-3, le profil axial de teneur en hydrogène est corrélé au profil axial d'épaisseur de zircon interne. En effet, une décroissance brutale de l'épaisseur de zircon, synonyme d'une baisse significative du renouvellement local de la vapeur donc d'une augmentation de la pression partielle en hydrogène, est associée à une augmentation de l'absorption d'hydrogène.

Cependant, si la corrélation du profil axial de teneur en hydrogène avec le profil axial d'épaisseur de zircon interne pourrait expliquer un décalage du pic d'hydruration secondaire de quelques centimètres au-dessus du ballon vers le haut, elle ne permet pas de justifier le profil effectivement observé.

Par ailleurs, on pourrait postuler que l'absorption massive d'hydrogène ne se fait qu'en dessous d'un seuil maximal d'épaisseur de zircon interne, la zircon formée à 1200 °C étant communément attribuée à une barrière limitant la prise d'hydrogène [29] [32].

Or, lors de nos essais la prise d'hydrogène ne peut être associée ni à un seuil maximal d'épaisseur de zircon interne ni à une hétérogénéité de l'épaisseur de zircon interne (la Figure IV-3 est un exemple et n'est pas typique quant à l'épaisseur de zircon interne en dessous de laquelle une absorption

massive d'hydrogène est observée). En effet, une prise massive d'hydrogène (supérieure à 1500 wppm) a été observée pour des épaisseurs de zircon interne, homogènes, de 40 à 50  $\mu\text{m}$ . Une explication quant à l'absorption massive d'hydrogène malgré une zircon interne épaisse, en supposant que cette dernière n'est pas poreuse, peut résider dans la prise en compte chronologie de l'oxydation. En effet, au début du palier d'oxydation, l'épaisseur de zircon interne en dehors du ballon serait suffisamment faible pour ne pas entraver l'absorption d'hydrogène par la paroi interne de la gaine, qui est rapide d'après GROSSE [139]. La prise d'hydrogène ne serait limitée qu'une fois une certaine épaisseur seuil de zircon interne atteinte.

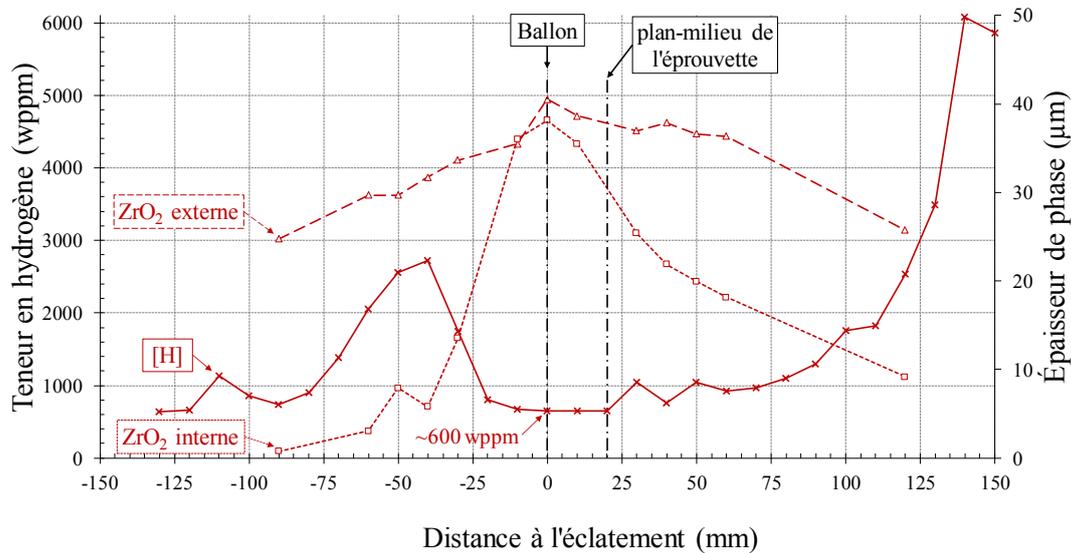


Figure IV-3 : Corrélation entre le profil axial de teneur en hydrogène et les profils axiaux d'épaisseur de zircon interne et de zircon externe post-essais semi-intégraux APRP. Cas d'une éprouvette de Zy-4 pré-hydrurée à 600 wppm avec un palier d'oxydation à 1200 °C de 98 s (H14).

#### IV.B.2.2. Comparaison avec les résultats de la littérature

Cette asymétrie du profil de teneur en hydrogène et du profil d'épaisseur de zircon interne par rapport à l'éclatement n'est pas en accord avec la majorité des résultats de la littérature, essais lors desquels l'éprouvette est également placée à la verticale dans le dispositif et la vapeur d'eau (généralement) injectée par le bas du tube en quartz. En effet, les profils de teneur en hydrogène usuellement publiés présentent une forme en « M » parfaitement symétrique. C'est notamment le cas de ceux mesurés lors des essais segmentés CEA (Figure IV-5) et des essais semi-intégraux ANL (Figure IV-4) et KIT [130]. Seuls ceux publiés par le JAEA le sont parfois moins (Figure IV-6).

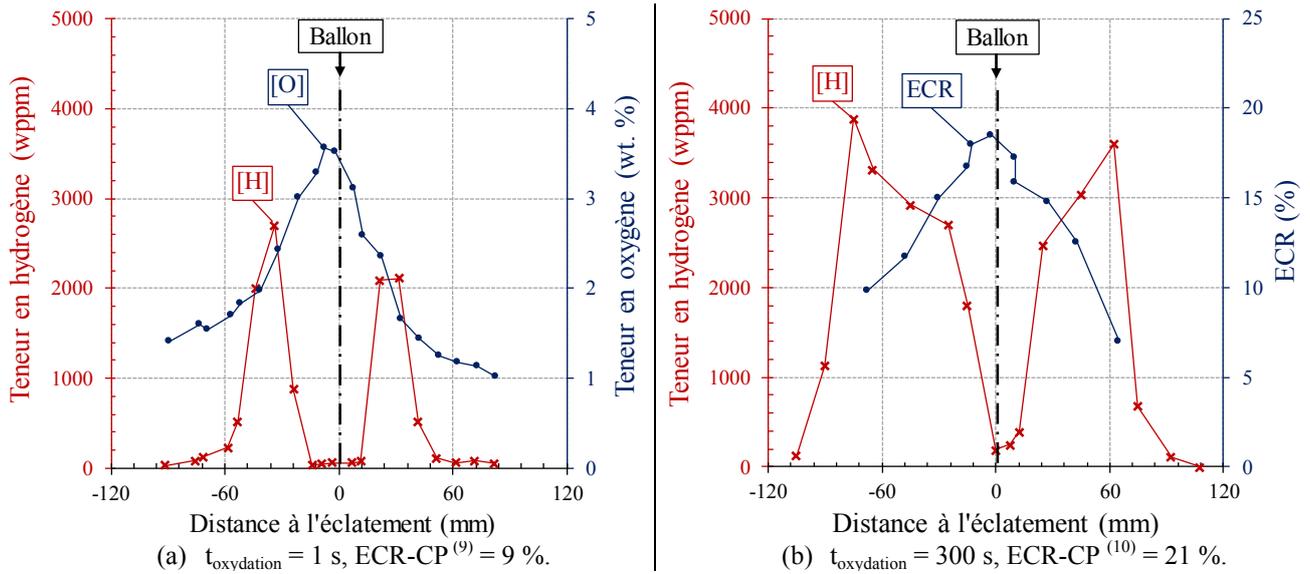


Figure IV-4 : Profils axiaux de teneur en hydrogène et (a) de teneur en oxygène et (b) d'ECR<sup>(10)</sup>. Essais semi-intégraux APRP type ANL sur des gaines de Zy-2 oxydées à 1204 °C pendant (a) 1 s et (b) 300 s puis trempées à 800 °C [22].

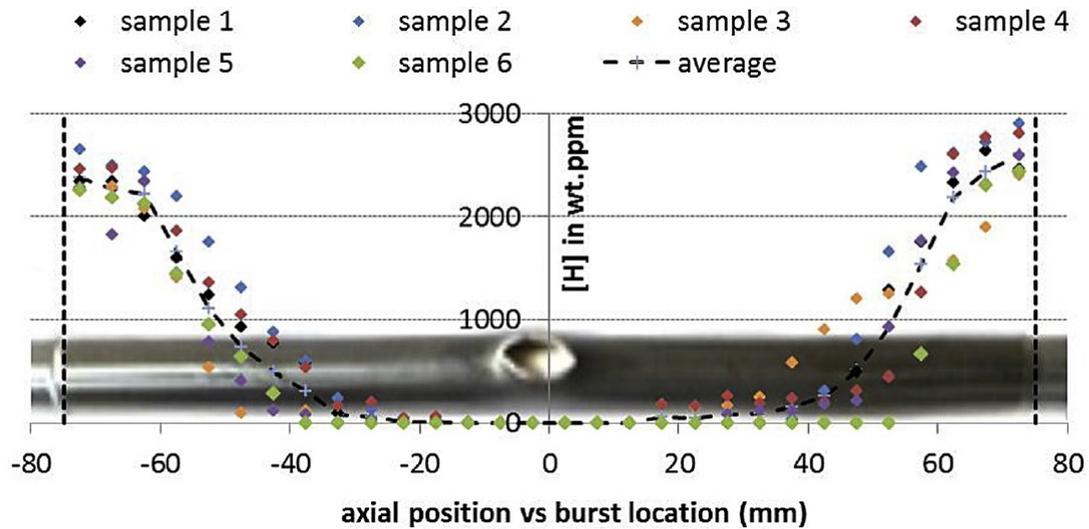


Figure IV-5 : Profils de teneurs en hydrogène (moyennés sur la circonférence) déterminés par neutronographie de six éprouvettes de M5® ayant subi un essai segmenté APRP type CEA, oxydées à 1200 °C pendant 160 s sous vapeur puis directement trempées [29].

<sup>9</sup> ECR-CP : L'ECR est ici calculé en zone ballonnée en utilisant la corrélation de CATHCART-PAWEL sur l'ensemble du transitoire thermique mesuré et en prenant en compte la déformation due au ballonnement-éclatement.

<sup>10</sup> L'ECR est ici calculé à partir de la mesure de la teneur en oxygène  $C_O$  par la méthode de fusion-dégazage [6].

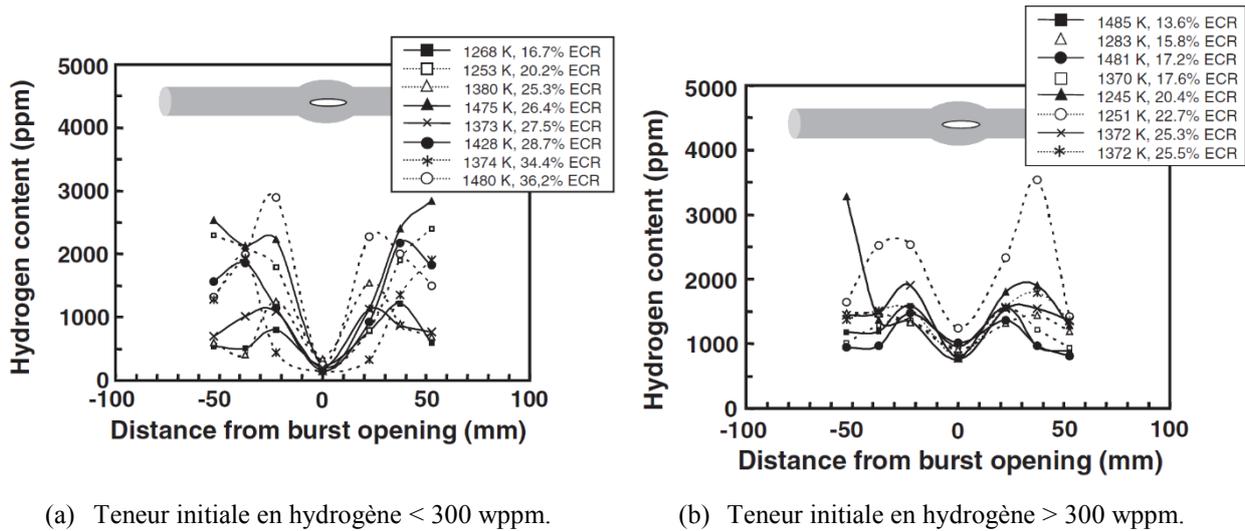


Figure IV-6 : Profils axiaux de teneurs en hydrogène d'éprouvettes de Zy-4 ayant subi un essai semi-intégral APRP type JAEA (a) avec une teneur initiale en hydrogène inférieure à 300 wppm et (b) une teneur initiale en hydrogène supérieure à 700 wppm [31].

Afin d'expliquer cette différence de forme du profil de teneur en hydrogène, une hypothèse émise était l'influence de la nature du gaz utilisé pour la mise sous pression interne des gaines. En effet, le laboratoire ANL utilise de l'hélium, plus léger et fugace que l'argon utilisé lors de cette étude et qui par gravité est supposé être moins bien remplacé par la vapeur d'eau dans la partie haute de l'éprouvette. Les conclusions du stage réalisé par DUARTE [140] modélisant la mécanique des fluides au niveau de la pénétration de la vapeur via la fissure d'éclatement vont dans ce sens. Ainsi, nous avons réalisé un essai semi-intégral avec une mise sous pression interne de l'éprouvette à l'hélium, mais le profil de teneur en hydrogène est similaire au cas avec mise sous pression à l'argon (Figure IV-7). Ainsi, lors d'un essai semi-intégral APRP, la nature du gaz de mise sous pression interne de la gaine (argon ou hélium) n'a pas d'influence sur le profil de prise d'hydrogène. Enfin, la rupture n'intervenant jamais au-dessus de l'éclatement (Chapitre III), cette asymétrie est sans conséquence sur l'étude des mécanismes de rupture au renoyage.

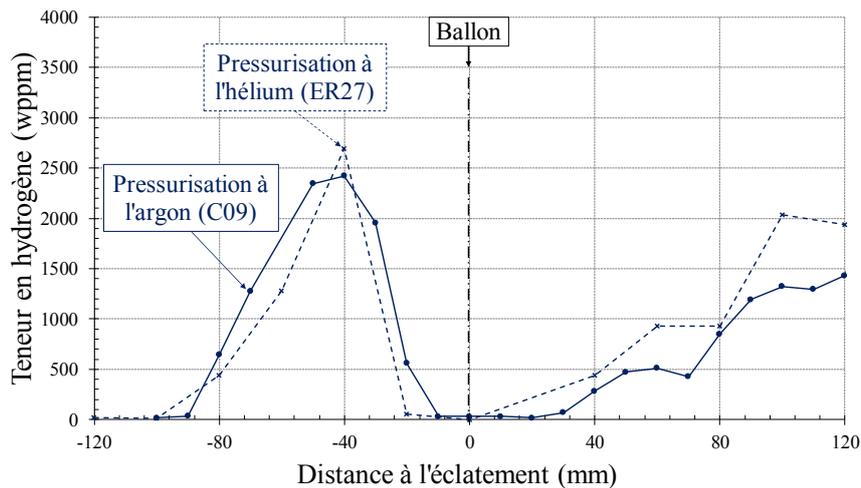


Figure IV-7 : Influence de la nature du gaz de mise sous pression interne initiale sur la prise d'hydrogène lors d'un essai semi-intégral APRP. Profils de teneur en hydrogène de deux éprouvettes initialement pressurisées à l'argon (trait plein) et à l'hélium (trait pointillé).

### IV.B.2.3. Localisation axiale de la rupture par rapport au profil axial de teneur en hydrogène

La rupture hors zone ballonnée est localisée entre l'éclatement et le maximum du pic d'hydruration secondaire (Figure IV-8) et sous l'éclatement, dans une zone à la fois riche en hydrogène et pour laquelle le taux d'oxydation est élevé.

Les auteurs publient peu de précisions sur la localisation de la rupture hors zone ballonnée par rapport aux profils de teneur en hydrogène et de taux d'oxydation. La seule donnée à notre connaissance, issue d'une publication d'UETSUKA [1], est reportée sur la Figure IV-8 et elle est en accord avec nos résultats.

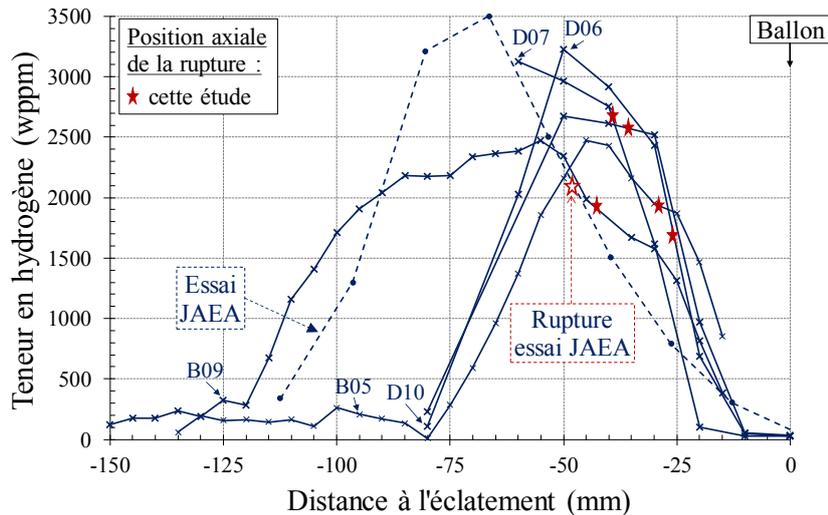


Figure IV-8 : Localisation axiale de la rupture hors zone ballonnée de gaines de Zy-4 vierge lors d'essais semi-intégraux APRP par rapport aux profils axiaux de teneur en hydrogène. Résultats de cette étude (traits pleins) et d'un essai semi-intégral JAEA sur une gaine de Zy-4 oxydée à 1050 °C pendant 30 min (trait pointillé) [1].

### IV.B.3. Distribution azimutale de l'hydrogène

Lors de notre étude, la distribution azimutale de l'hydrogène n'a pas été caractérisée, la méthode par fusion-dégazage et la neutronographie (telle qu'elle est actuellement utilisée par le CEA) ne permettant pas d'accéder à cette information.

En revanche, plusieurs laboratoires s'y sont attachés, notamment :

- Le CEA par micro Elastic Recoil Detection Analysis ( $\mu$ -ERDA, autrement appelée microsonde nucléaire) et Laser Induced Breakdown Spectroscopy Microprobe ( $\mu$ -LIBS). Ces deux techniques permettent de réaliser une cartographie quantitative de l'hydrogène à l'échelle du micromètre.
- Le KIT par tomographie aux neutrons, qui permet de reconstruire le profil tridimensionnel de teneur en hydrogène à partir de radiographies aux neutrons réalisées à plusieurs azimuts.

Les mesures de tomographie aux neutrons du KIT sont réalisées sur le dispositif ICON à l'Institut Paul Scherrer (PSI, Villigen, Suisse) sur des éprouvettes testées en assemblage sur le dispositif QUENCH du KIT (Chapitre III). Elles ont permis l'identification de bandes d'hydrogène obliques de part et d'autre de l'éclatement, qui semblent se former à l'interface entre la paroi interne oxydée et la paroi interne non oxydée, pour des ECR très faibles (Figure IV-9). Il est à noter que l'orientation de ces bandes par rapport à l'éclatement n'est pas constante d'un essai à l'autre.

Il n'a pas été mis en évidence de corrélation entre la prise d'hydrogène et la pression interne. Les principaux paramètres influençant la prise d'hydrogène sont :

- La durée entre l'éclatement et la trempe  $\tau_Q$  ;
- La température du palier d'oxydation ;

- Le volume libre de l'éprouvette (espace entre la paroi interne de la gaine et les pastilles). Son épaisseur doit être suffisante pour ne pas limiter la pénétration de la vapeur à l'intérieur de la gaine.

À partir des résultats de l'essai QUENCH-L0 (très faibles ECR), STUCKERT établit une corrélation linéaire (Éq. IV-1) entre la teneur maximale du pic d'hydruration secondaire et la durée du palier d'oxydation, avec  $\tau_0$  la durée moyenne de dépressurisation de la gaine après éclatement (en secondes)<sup>11</sup> :

$$C_H(\text{wppm}) = 31,8 \times (\tau_Q - \tau_0) \quad \text{Éq. IV-1}$$

Pour des ECR plus élevés, les bandes enrichies en hydrogène sont plus larges (Figure IV-10).

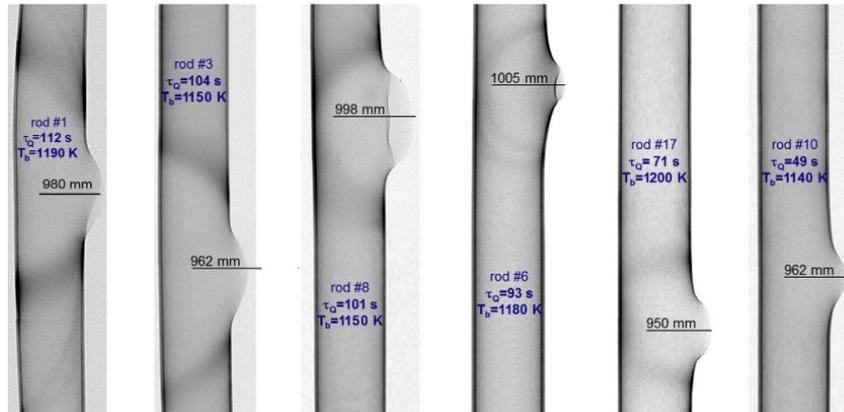


Figure IV-9 : Radiographies aux neutrons de gaines issues de l'essai QUENCH-L0. Mise en évidence des bandes d'hydrogène de part et d'autre de l'éclatement [130].

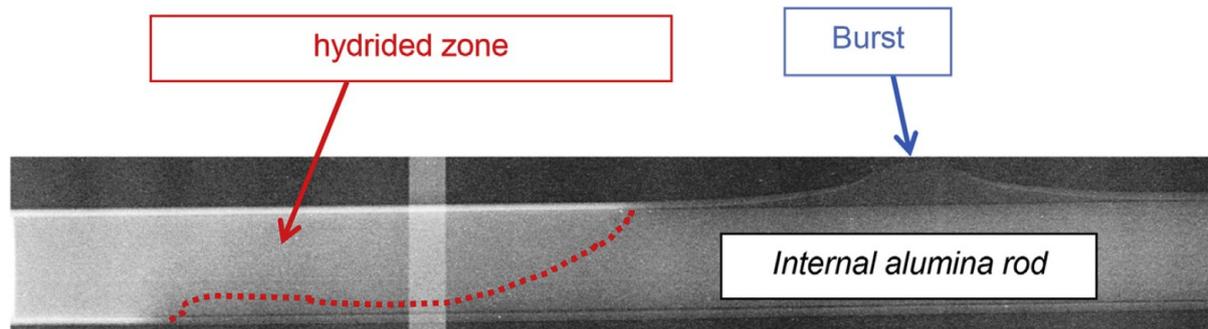


Figure IV-10 : Radiographie aux neutrons caractéristique d'une gaine de M5® ayant subi un essai segmenté APRP type CEA [29]. Plus la couleur est claire, plus la teneur en hydrogène est élevée.

Les cartographies de la distribution en hydrogène réalisées en micro-ERDA et en micro-LIBS confirment l'inhomogénéité azimutale de la teneur en hydrogène (Figure IV-11). Pour une même position axiale, la teneur en hydrogène peut être nulle pour une position azimutale donnée et supérieure à 2000 wppm à l'opposé. Cette distribution de l'hydrogène sous forme de bandes est attribuée par BRACHET [29] aux fluctuations locales de l'épaisseur de l'espace entre la paroi interne de la gaine et les pastilles d'alumine, qui modifient localement l'approvisionnement en vapeur.

Ces mesures confirment également que la zircone et l' $\alpha(\text{O})$  contiennent très peu d'hydrogène.

Les observations de TORRES [141] en  $\mu$ -ERDA sur du Zy-4 hydruré et oxydé à 1200 °C confirment la répartition de l'hydrogène au sein de la phase ex- $\beta$  : l'absorption en hydrogène est faible au sein des lattes de phase  $\alpha(\text{O})$  et élevée au sein de la matrice inter-lamelles (enrichie en éléments  $\beta$ -gènes). TORRES [141] montre également que l'hydrogène n'est pas réparti de manière homogène dans la phase inter-lamelles mais qu'un enrichissement local d'une épaisseur de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$  est présent à l'interface avec la phase  $\alpha(\text{O})$  (Figure IV-12).

<sup>11</sup> Contrairement à nos essais, la durée entre l'éclatement et l'instant où la pression interne décroît jusqu'à la pression atmosphérique,  $\tau_0$ , n'est pas négligeable. Lors de l'essai QUENCH-L0,  $\tau_0$  est l'ordre de 38 s.

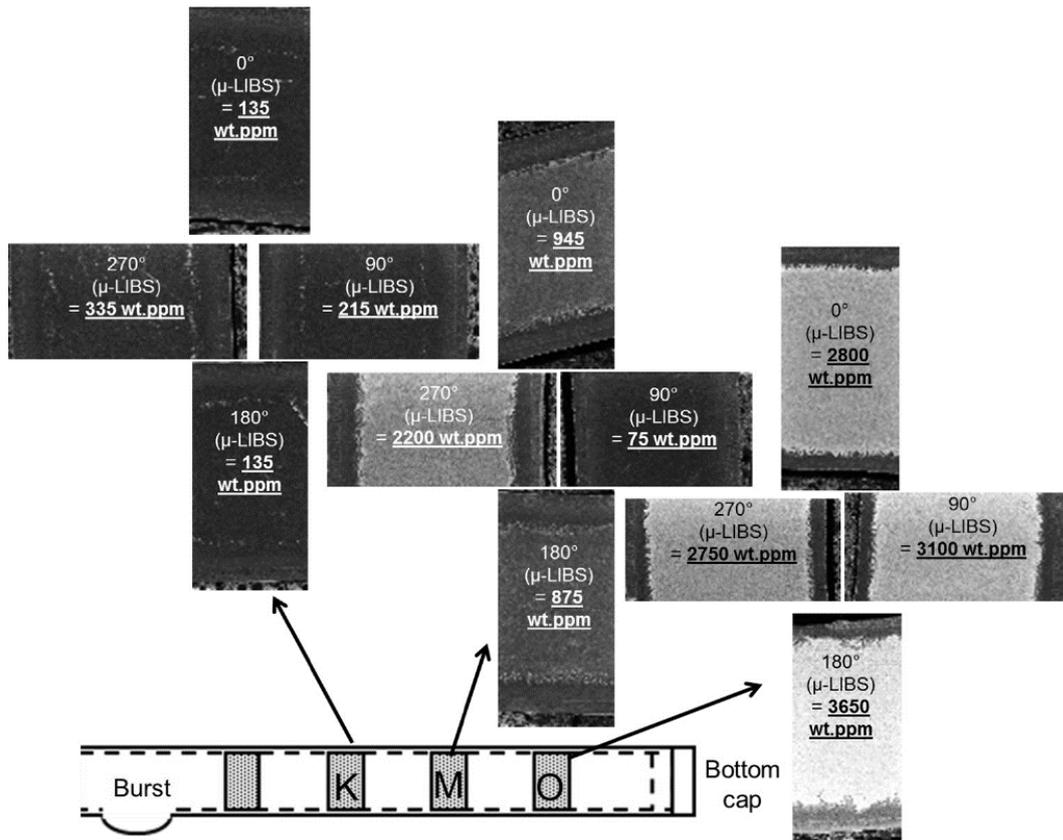


Figure IV-11 : Cartographies quantitatives micro-LIBS de la distribution de l'hydrogène à différents azimuts d'une éprouvette de M5® ayant subi un essai APRP type CEA, oxydée 160 s à 1200 °C puis directement trempée [29]. L'azimut est exprimé à partir de l'orientation de l'éclatement. Plus la couleur est claire, plus la teneur en hydrogène est élevée.

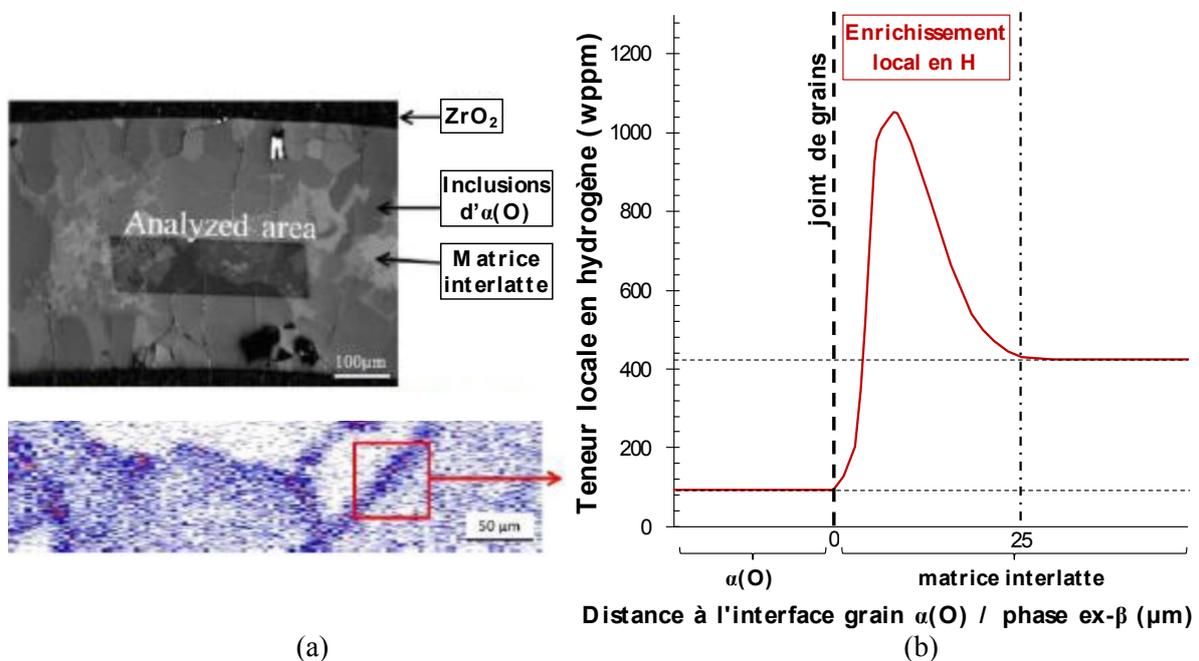


Figure IV-12 : (a) Distribution de l'hydrogène mesuré par micro-ERDA sur une éprouvette de Zy-4 oxydée à 1200 °C pendant 624 s avec un mélange de vapeur d'argon, puis trempée directement et (b) profil de diffusion de l'hydrogène à l'interface entre un grain α(O) et la matrice inter-lamelles enrichie en éléments β-gènes (dans la zone encadrée en rouge) (d'après [141]).

À une échelle plus fine, la croissance d'hydrures macroscopiques sous forme de plaquettes (comme en réacteur) n'est pas observée [73] [142] [30].

La microstructure des alliages de zirconium fortement enrichis à la fois en hydrogène et en oxygène à haute température est mal connue. Au cours de ses travaux de thèse [64], TORRES a fait appel à une caractérisation chimique en Microscopie Électronique à Transmission (MET) du Zy-4 hydruré, oxydé à 1200 °C et ayant subi une trempe directe ou un refroidissement contrôlé, afin de déterminer la nature et la répartition des phases à l'interface entre les inclusions  $\alpha(\text{O})$  et la matrice inter-lamelles.

L'interprétation de ces expertises menées en collaboration avec LEGRAS [143] s'est révélée limitée par la complexité de la microstructure du métal trempé, par le faible nombre de zones explorées ainsi que par la technique de préparation des lames minces, qui peut induire la précipitation des hydrures et par conséquent biaiser l'interprétation des résultats.

Deux types d'aiguilles micrométriques, dont les spectres d'analyse obtenus en EDXS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) et en EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) sont compatibles avec la phase  $\alpha_{\text{Zr}}$ , ont été identifiés : des aiguilles de l'ordre de 100-200 nm de large sans enrichissement en oxygène et des aiguilles de l'ordre de 500-1000 nm de large avec un faible enrichissement en oxygène détecté. Les clichés de diffraction de la matrice entre ces aiguilles sont compatibles avec la phase  $\beta_{\text{Zr}}$ . Des précipités intermétalliques et des hydrures- $\delta$   $\text{ZrH}_2$  sont identifiés au niveau de l'interface entre les inclusions d' $\alpha(\text{O})$  ou les aiguilles  $\alpha_{\text{Zr}}$  et la matrice  $\beta_{\text{Zr}}$  [143].

À partir d'observations au MET et d'analyses en diffraction des rayons-X sur des éprouvettes post-essais APRP en zone d'hydruration secondaire, UETSUKA [30] avait déjà émis l'hypothèse de l'existence d'une grande quantité d'hydrures- $\delta$  d'une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$  dans la matrice inter-lamelles au voisinage de l'interface avec les inclusions d' $\alpha(\text{O})$ .

#### IV.B.4. Synthèse de la distribution de l'hydrogène post-essai semi-intégral APRP

La prise d'hydrogène mesurée post-essai semi-intégral APRP est nulle au droit du ballon et asymétrique par rapport au ballon. Au-dessous du ballon, elle présente un pic de l'ordre de 2500-3500 wppm à -50 mm du ballon et au-dessus du ballon une absorption nulle à proximité du ballon puis une absorption significative au niveau de l'extrémité haute de l'éprouvette. D'après la littérature, la distribution de l'hydrogène est inhomogène azimutalement. Ce phénomène est attribué à la variation du volume libre entre les pastilles et la paroi interne de la gaine qui modifie la pénétration et le renouvellement de la vapeur.

La teneur en hydrogène dans les couches de  $\text{ZrO}_2$  et d' $\alpha(\text{O})$  est quasi nulle, elle est faible dans les inclusions d' $\alpha(\text{O})$ . En revanche, en accord avec son caractère  $\beta$ -gène, elle est élevée dans la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes et sa répartition est complexe et difficile à caractériser : l'hydrogène est détecté en DRX sous forme d'hydrures- $\delta$  et par MET à l'interface entre les inclusions d' $\alpha(\text{O})$  ou les aiguilles  $\alpha_{\text{Zr}}$  et la matrice  $\beta_{\text{Zr}}$ .

La comparaison entre la localisation de la rupture, le profil de teneur en hydrogène et le profil d'oxydation met en évidence les deux cas cités dans le Chapitre III et schématisés sur la Figure IV-13 :

- Hors zone ballonnée, la rupture est localisée entre l'éclatement et le maximum du pic d'hydruration secondaire, sur une portion de gaine où les teneurs en hydrogène et en oxygène sont élevées.
- Dans la zone ballonnée, où l'oxydation est maximale et la prise d'hydrogène est nulle.

Ces deux zones présentent des microstructures et des mécanismes de rupture différents, aussi dans la suite avons-nous choisi de présenter de manière disjointe les résultats relatifs à ces deux zones à l'échelle microscopique.

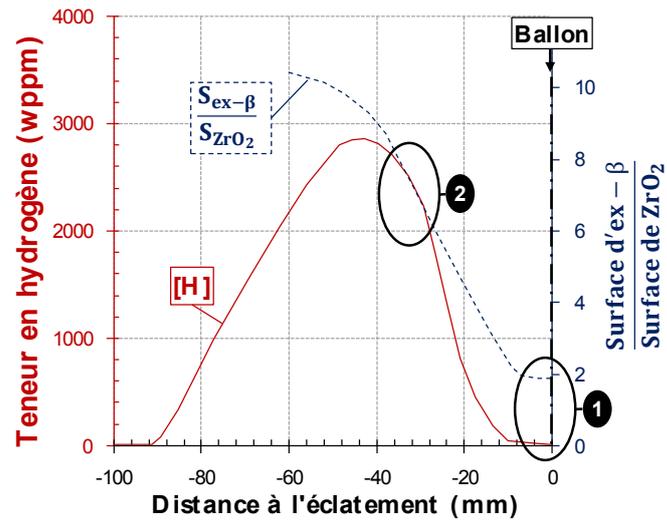


Figure IV-13 : Schéma des deux localisations de la rupture fragile lors d'une trempe APRP reportées sur le profil de teneur en hydrogène et le profil d'oxydation : (1) en zone ballonnée et (2) en zone d'hydruration secondaire.

## IV.C. Comportement à rupture en zone ballonnée

### IV.C.1. Microstructure du cœur ex- $\beta$ dans la zone ballonnée

Le ballon présente un gradient azimuthal de microstructure marqué, généralement symétrique par rapport au plan de l'éclatement (Figure IV-14 et Figure IV-15).

**N.B.** Les techniques de préparation métallographique du Zy-4 post-transitoire d'APRP les plus efficaces consistent au polissage sous une solution d'attaque chimique contenant de l'acide fluorhydrique afin d'obtenir une surface plane et de révéler la microstructure du cœur ex- $\beta$  sans détériorer les couches d' $\alpha(O)$  et de  $ZrO_2$ . Pour des raisons de sécurité inhérentes à l'utilisation de l'acide fluorhydrique, cette démarche n'a pas été possible dans les locaux d'EDF. Aussi un protocole de polissage sans attaque chimique a-t-il été établi, suffisamment abrasif pour révéler la microstructure du cœur ex- $\beta$  en limitant le fluage de la matrice inter-lamelles molle. La contrepartie est l'endommagement de la couche d' $\alpha(O)$  avec le déchaussement important des grains, observable sur la Figure IV-14. Quelques observations microstructurales obtenues après polissage sous solution d'acide fluorhydrique, réalisées par l'IRSN dans le cadre de la caractérisation chimique à la microsonde de Castaing, sont présentées dans ce mémoire. Dans ce cas, la méthode de polissage est précisée.

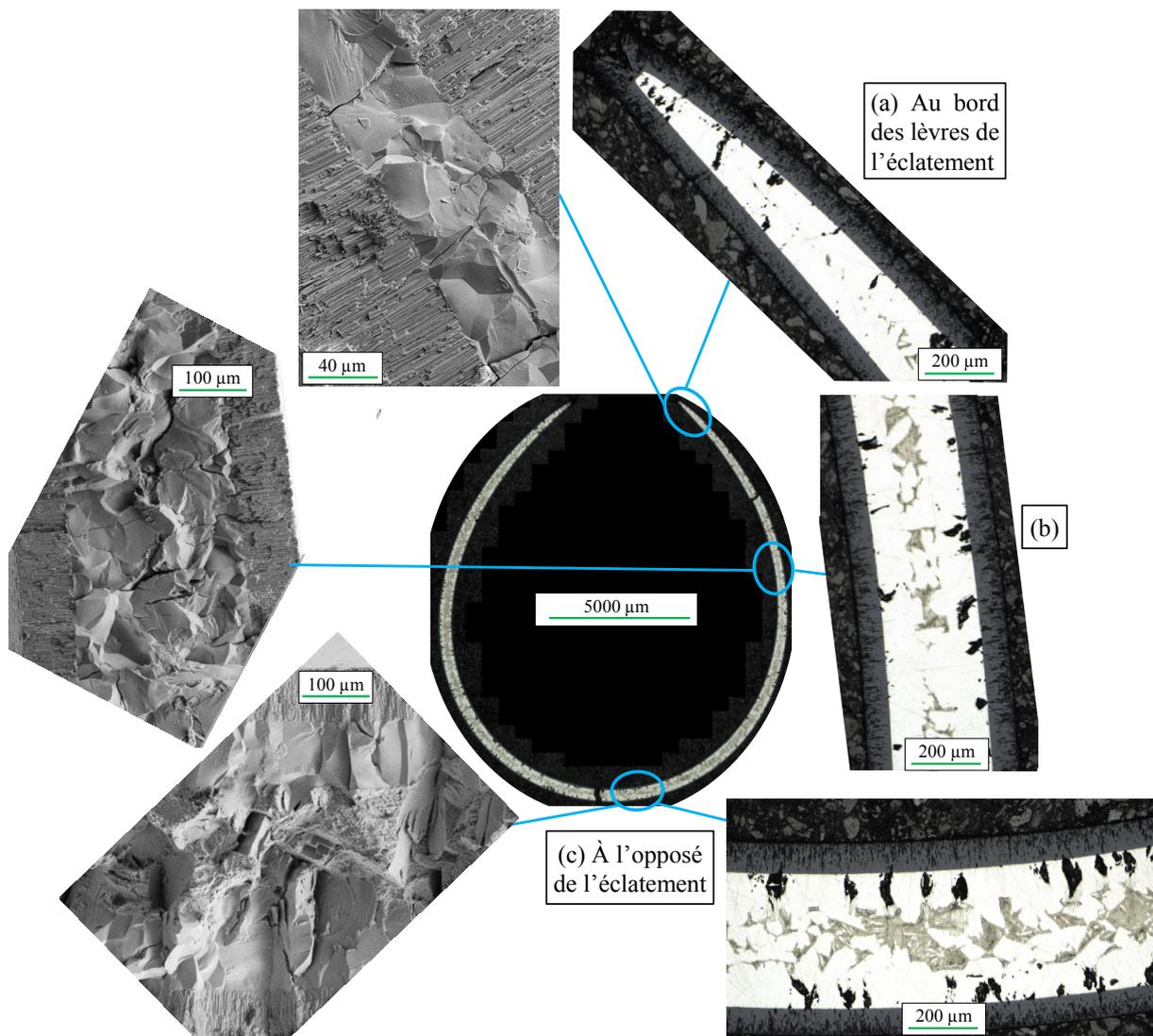


Figure IV-14 : Microstructure d'une éprouvette post-essai semi-intégral APRP avec un palier d'oxydation de 523 s à 1200 °C. Métallographies optiques (images de droite) et fractographies MEB en électrons secondaires (images de gauche).

Le gradient microstructural, qui est engendré par la morphologie de la gaine après ballonnement-éclatement, est en fait un gradient azimutal de taux d'oxydation :

- Au niveau des lèvres de l'éclatement, l'épaisseur de gaine est très faible ; le taux d'oxydation  $y$  est par conséquent très élevé et la fraction de phase  $\text{ex-}\beta$  est significativement amoindrie, voire nulle. Les extrémités des lèvres de l'éclatement sont composées exclusivement de  $\text{ZrO}_2$  et d' $\alpha(\text{O})$  et, lorsqu'on s'éloigne de l'éclatement, l'épaisseur d' $\text{ex-}\beta$  augmente proportionnellement avec l'épaisseur de gaine : d'abord sous la forme d'un fin liseré rejeté entre les grains d' $\alpha(\text{O})$  interne et externe (Figure IV-15 (a) et Figure IV-14 (a)), puis sous la forme d'une couche, le cœur d' $\text{ex-}\beta$  (Figure IV-15 (b) et Figure IV-14 (b)). Ce dernier est composé d'inclusions de phase  $\alpha(\text{O})$  de forme non définie et d'une matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes. Les inclusions et la matrice semblent être deux ensembles percolés. L'observation au MEB permet une caractérisation plus fine de la microstructure de la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes, qui se présente sous la forme d'une structure multi-phasée, mise en évidence par des niveaux de gris différents (Figure IV-15 (a.3) et Figure IV-15 (a.4)), donc sans doute de composition chimique différente : deux phases claires en îlots aux contours arrondis (les phases 1 et 2 de la Figure IV-15 (a.4)) et enchâssées dans une matrice sombre (la phase 3 de la Figure IV-15 (a.4)). De la décohérence est observée entre les phases 1 et 2 et la phase 3. Ces trois phases sont le fruit de transformations de phase au refroidissement et de la partition des éléments chimiques. La taille et la fraction de ces îlots augmentent lorsque le taux d'oxydation augmente.

Ces observations pourraient être un marqueur du caractère eutectoïde ou eutectique de la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes et, comme nous le verrons en IV.C.3, sont cohérentes avec l'étude fractographique des éprouvettes.

L'analyse chimique réalisée à la microsonde de Castaing, présentée en IV.C.4, ne présente pas une résolution suffisante pour permettre de caractériser cette structure multi-phasée ; elle permet uniquement, plus grossièrement, d'accéder à la composition « globale » de la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes et des inclusions d' $\alpha(\text{O})$ . Dans cette configuration (taux d'oxydation très élevé), la teneur en fer mesurée peut atteindre des valeurs de l'ordre de 15 wt.% (Figure IV-16). Si l'on considère une configuration avec l' $\text{ex-}\beta$  représentant 1 % de l'épaisseur de gaine initiale et que le fer et le chrome sont absents de la zircone et de l' $\alpha(\text{O})$ , un rapide calcul permet de vérifier que la teneur en fer dans l' $\text{ex-}\beta$  est du même ordre de grandeur (20 wt.%).

Une analyse chimique plus fine en microscopie électronique en transmission serait nécessaire pour compléter ces informations.

L'hypothèse de scénarios de formation de cette microstructure est la suivante :

À 1200 °C, l'oxydation de la gaine entraîne la croissance des couches de zircone et d' $\alpha(\text{O})$  internes et externes ainsi que la germination/croissance des inclusions  $\alpha(\text{O})$ . Ainsi, la fraction de phase  $\text{ex-}\beta$  enrichie en éléments  $\beta$ -gènes est fortement réduite, sa concentration en éléments  $\beta$ -gènes augmente par le biais de la partition des éléments chimiques. Cette évolution de composition peut entraîner le passage en phase liquide ou le franchissement d'un éventuel point eutectoïde de la phase  $\text{ex-}\beta$  enrichie en éléments  $\beta$ -gènes. La microstructure finale dépend de l'historique de température, du gradient de composition chimique à haute température et de la contrainte mécanique. Les diagrammes de phases tendent à corroborer ce scénario. En effet, d'après les diagrammes de phases binaires Zr – Fe et Zr – Cr présentés dans le Chapitre II, le zirconium présente un eutectique à 948 °C avec le fer pour une teneur en fer de 16 wt.%, valeur très proche de celles mesurées dans l' $\text{ex-}\beta$  pour un fort taux d'oxydation local (~15 wt.%).

De plus, d'après la modélisation thermodynamique du système Zr-Fe-Cr de LAFAYE [144] (Figure IV-17), la température de l'eutectique Zr-Fe-Cr est inférieure à 1080 °C pour le rapport de concentrations nominales en fer et en chrome du Zy-4.

Cependant, les travaux menés dans cette étude ne permettent pas de déterminer l'influence de ces phases liquides sur l'amorçage et la propagation d'une fissure orthoradiale dans le ballon donc sur la rupture dans le ballon.

- À l'opposé de l'éclatement, les épaisseurs de gaine et d'ex- $\beta$  (dans le plan orthoradial du ballon) sont maximales et le taux d'oxydation local est minimal (Figure IV-14 (c) et (d)). On observe au sein de la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes des précipités de l'ordre de la centaine de nanomètres, taille caractéristique des phases de Laves dans le Zy-4 ainsi que des précipités observés en fond de cupules des faciès de rupture ductiles (IV.C.3).
- Pour de faibles taux d'oxydation locaux, les inclusions de phase  $\alpha(O)$  sont soit formées au niveau des anciens joints de grains  $\beta$ , soit sous forme de plaquettes ayant crû selon les variants  $\alpha$  des grains  $\beta$  (Figure IV-18). Ces plaquettes peuvent être assimilées à des lamelles de quelques micromètres d'épaisseur et de quelques dizaines voire centaines de micromètres de longueur et de largeur. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de l'étude fractographique présentée en IV.C.3. Malgré les difficultés rencontrées lors du polissage dans le ballon, la microstructure des inclusions d' $\alpha(O)$  semble identique dans le ballon (Figure IV-18 (a)) et hors zone ballonnée (Figure IV-18 (b)).

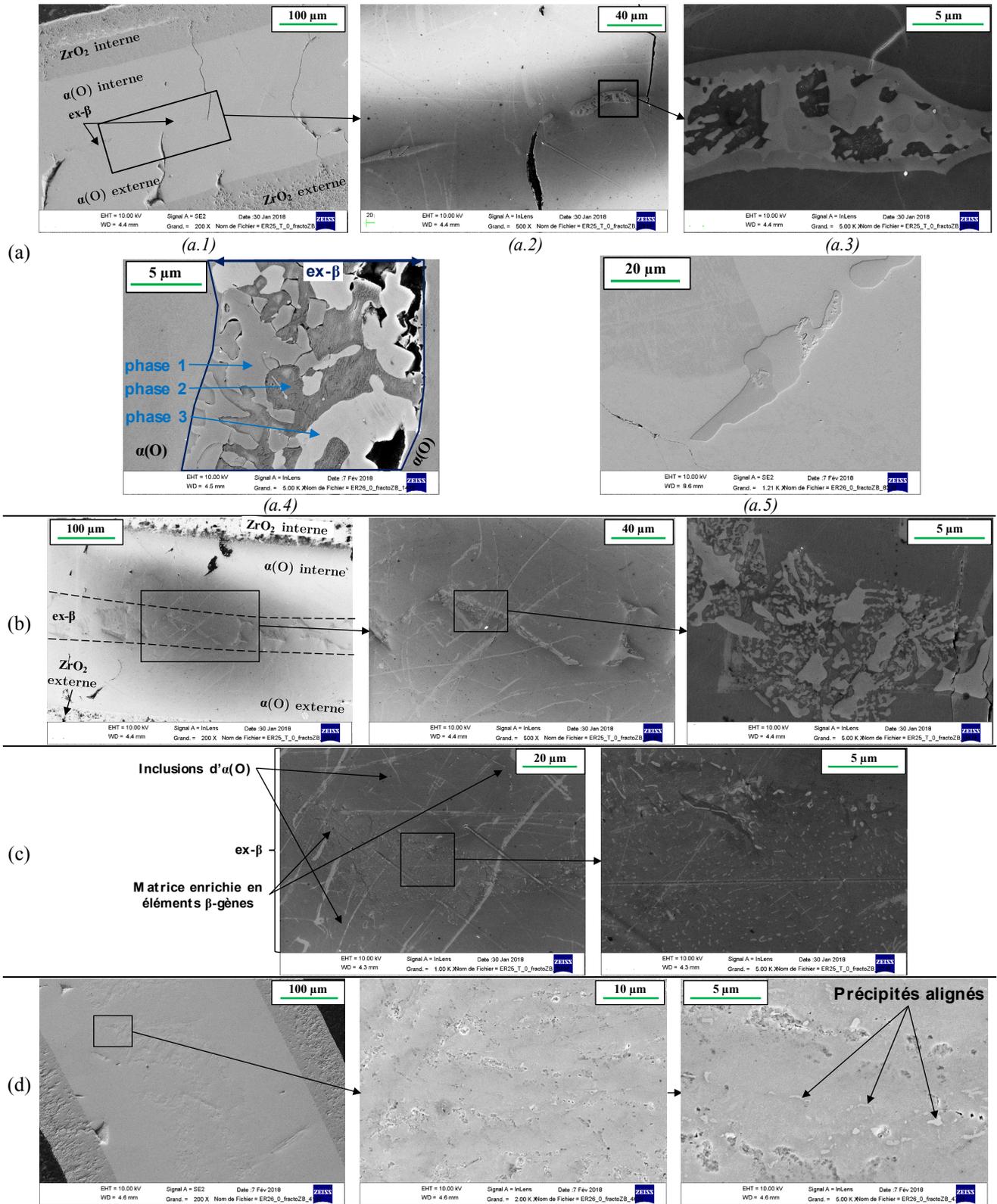


Figure IV-15 : Microstructure caractéristique du cœur ex- $\beta$  d'une éprouvette vierge dans le ballon post-essai semi-intégral, du plus près des lèvres de l'éclatement (a) à l'opposé de l'éclatement (d). Micrographies MEB en électrons secondaires après polissage sous acide fluorhydrique. (Éprouvettes ER25 et ER26,  $t_{\text{oxydation}} = 712 \text{ s.}$ )

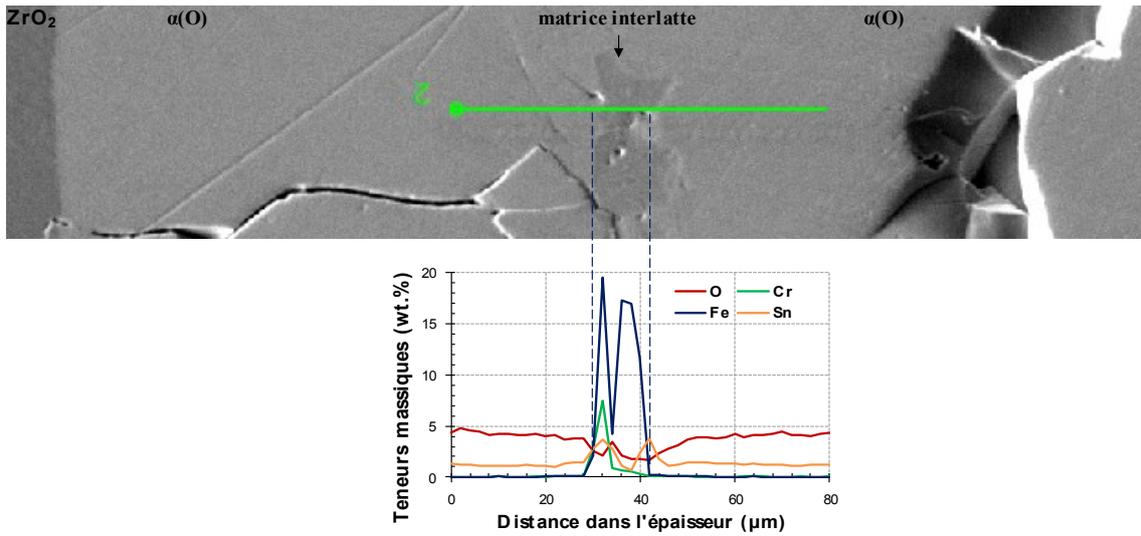


Figure IV-16 : Profil de composition chimique post-essai semi-intégral dans une section fortement amincie localement (taux d'oxydation élevé près des lèvres de l'éclatement). Mise en évidence de la partition du fer et du chrome dans la matrice interlamelles où leur composition peut atteindre des valeurs proches des eutectiques avec le zirconium.

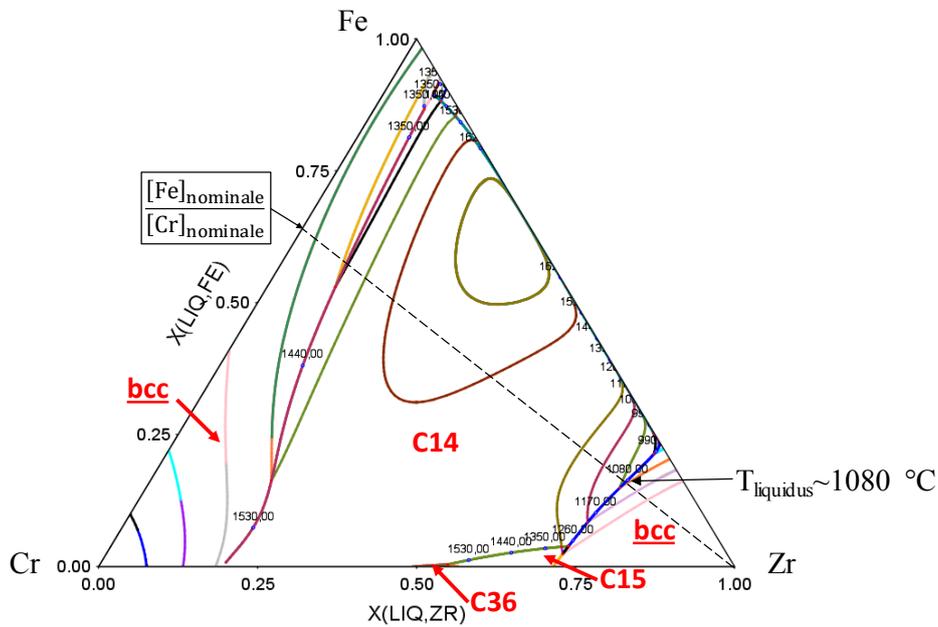


Figure IV-17 : Projection du liquidus du système Cr-Fe-Zr avec les domaines de solidification, d'après [144].

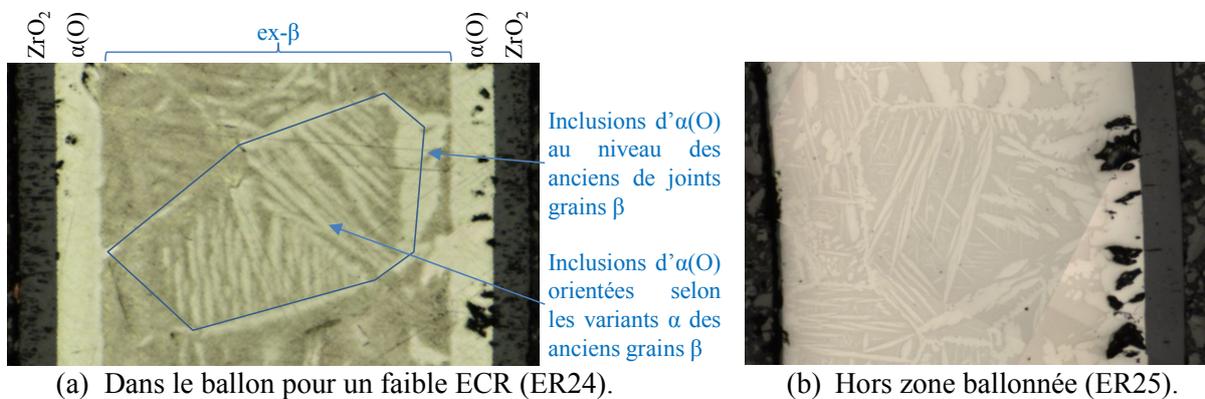


Figure IV-18 : (a) Microstructure caractéristique du cœur ex-β d'une éprouvette vierge dans le ballon post-essai semi-intégral, avec un faible taux d'oxydation. (b) Comparaison à la microstructure hors zone ballonnée.

## IV.C.2. Mesure des épaisseurs de phases

### IV.C.2.1. Procédure d'exploitation des mesures d'épaisseurs de phases

Le profil azimuthal des épaisseurs de phases et les surfaces de phases sont mesurés à partir de chaque coupe transverse observée en microscopie optique (Figure IV-19 (a)).

La méthode, qui est explicitée dans la Figure IV-19, consiste dans un premier temps à déterminer le profil des six interfaces de phases (gaz/ZrO<sub>2</sub> externe, ZrO<sub>2</sub> externe/ $\alpha$ (O) externe,  $\alpha$ (O) externe/ex- $\beta$ , ex- $\beta$ / $\alpha$ (O) interne,  $\alpha$ (O) interne/ZrO<sub>2</sub> interne, ZrO<sub>2</sub> interne/gaz) en relevant les coordonnées d'environ 200 pointés par interface ((Figure IV-19 (b)) et Figure IV-19 (c)). Un script a été créé afin ensuite de calculer l'évolution azimuthale des épaisseurs de phases à partir de ces profils (Figure IV-19 (d)), puis d'en déduire les épaisseurs de phases moyennes, minimales et maximales, les surfaces de phases... Dans la suite du mémoire, l'épaisseur de phase à une cote axiale donnée est la moyenne de son évolution azimuthale à cette cote.

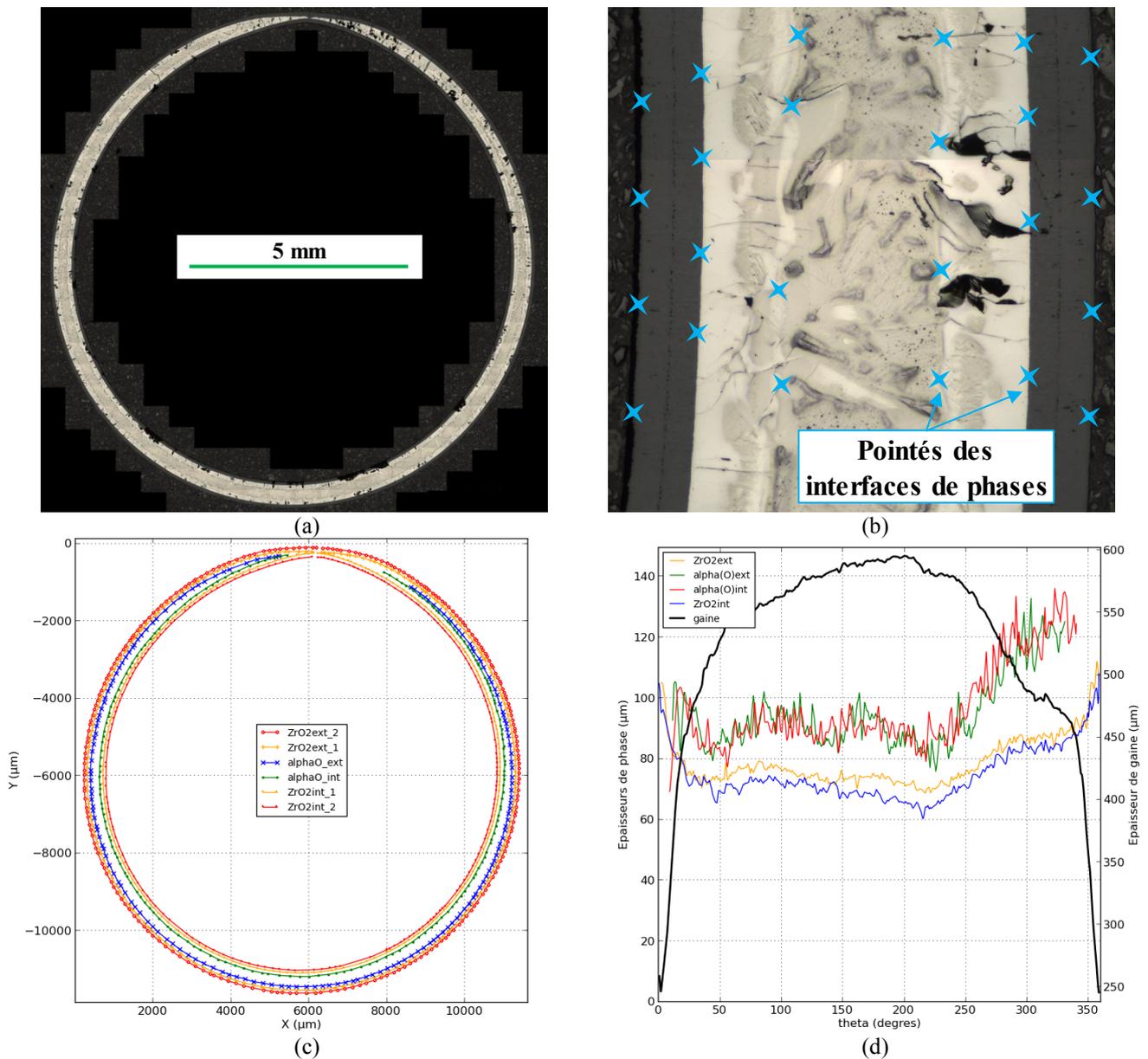


Figure IV-19 : Procédure d'exploitation des mesures d'épaisseurs de phases, avec (a) la micrographie de l'ensemble de la coupe transverse, (b) l'illustration des pointés des interfaces de phases, (c) les profils des interfaces de phases, (d) l'évolution azimuthale des épaisseurs de phases et de gaine. Application au droit du ballon d'une éprouvette ayant subi un essai semi-intégral APRP avec un palier d'oxydation de 523 s à 1200 °C (éprouvette ER17,  $t_{\text{oxydation}}=523$  s.). L'éclatement est à l'azimut  $\theta=0^\circ$ .

#### IV.C.2.2. Variations azimutales des épaisseurs de phases

En zone ballonnée, la vapeur dans le volume libre entre la paroi interne de la gaine et les pastilles est suffisamment bien renouvelée pour que l'oxydation en paroi interne et en paroi externe soit identique. Ainsi, les épaisseurs de phases internes et externes sont très proches et les épaisseurs de zircon et d' $\alpha(O)$  internes et externes suivent la même évolution azimutale (Figure IV-19 (d)).

#### IV.C.2.3. Cinétique d'oxydation à 1200 °C

La cinétique de croissance de la couche de zircon est comparable à celle établie par CATHCART-PAWEL (Chapitre II) et suit bien une loi parabolique (Figure IV-20). Le ballon subit par conséquent bien un palier d'oxydation à 1200 °C. De plus, la déformation circonférentielle du ballon, donc l'épaisseur locale du ballon, et la teneur initiale en hydrogène n'ont pas d'effet sur l'épaisseur de la couche de zircon.

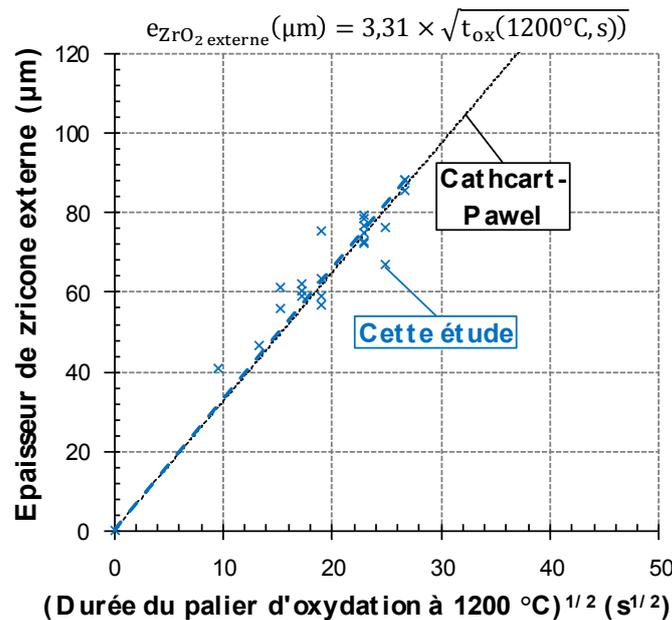


Figure IV-20 : Comparaison de la cinétique de croissance de l'épaisseur de zircon (externe) à 1200 °C identifiée lors de cette étude avec la corrélation de CATHCART-PAWEL [56].

### IV.C.3. Mécanisme de rupture en zone ballonnée

Une méthode intéressante pour caractériser les mécanismes de rupture en lien avec la microstructure est l'expertise des faciès de rupture par fractographie MEB.

Que ce soit pour les éprouvettes vierges ou pré-hydrurées, la surface de rupture est macroscopiquement plate et orthogonale à la principale direction de chargement mécanique. Les lèvres de l'éclatement, très fragiles, se brisent parfois lors de la trempe ou lors des opérations post-essai (démontage de l'éprouvette, découpe à la scie à fil).

#### IV.C.3.1. Couche de $ZrO_2$

En accord avec les données de la littérature, la zircon possède une microstructure colonnaire, orientée dans la direction radiale de la gaine (direction de croissance de l'oxyde). La largeur des colonnes est de l'ordre de 500 nm. Sur les surfaces de rupture est observé le liseré d'étain, ce dernier diffusant trop lentement pour échapper au front d'oxydation. Les fissures dans la zircon, rarement observées, se propagent dans la direction radiale ou au niveau du liseré d'étain (Figure IV-21 (c)).

#### IV.C.3.2. Couche intermédiaire $\alpha(O)$

La couche intermédiaire  $\alpha(O)$ , composée de grains relativement équiaxes dont la taille peut atteindre l'épaisseur de la couche, est fragile et rompt de manière intergranulaire (facettes planes autour d'un point triple) et intragranulaire (Figure IV-21 (b)). Dans ce dernier cas, le mécanisme de rupture principal est le clivage. Il est mis en évidence par la présence de marches et de rivières de clivage. Le clivage peut dans certains cas être orienté suivant deux directions, voire parfois trois, en cohérence avec les observations de CABRERA [96].

Par ailleurs, de nombreuses fissures intergranulaires et intragranulaires sont observées dans la couche  $\alpha(O)$  dans le sens radial, ainsi que, moins fréquemment, dans les inclusions de phase  $\alpha(O)$  (Figure IV-21 (b), Figure IV-21 (c) et Figure IV-22). La propagation des fissures dans les inclusions de phase  $\alpha(O)$  est stoppée ou déviée à l'interface avec la phase ductile (Figure IV-22). Ainsi, en accord avec CHOSSON [97], la déformation viscoplastique de la matrice inter-lamelles ductile gêne la propagation des fissures dans la gaine.

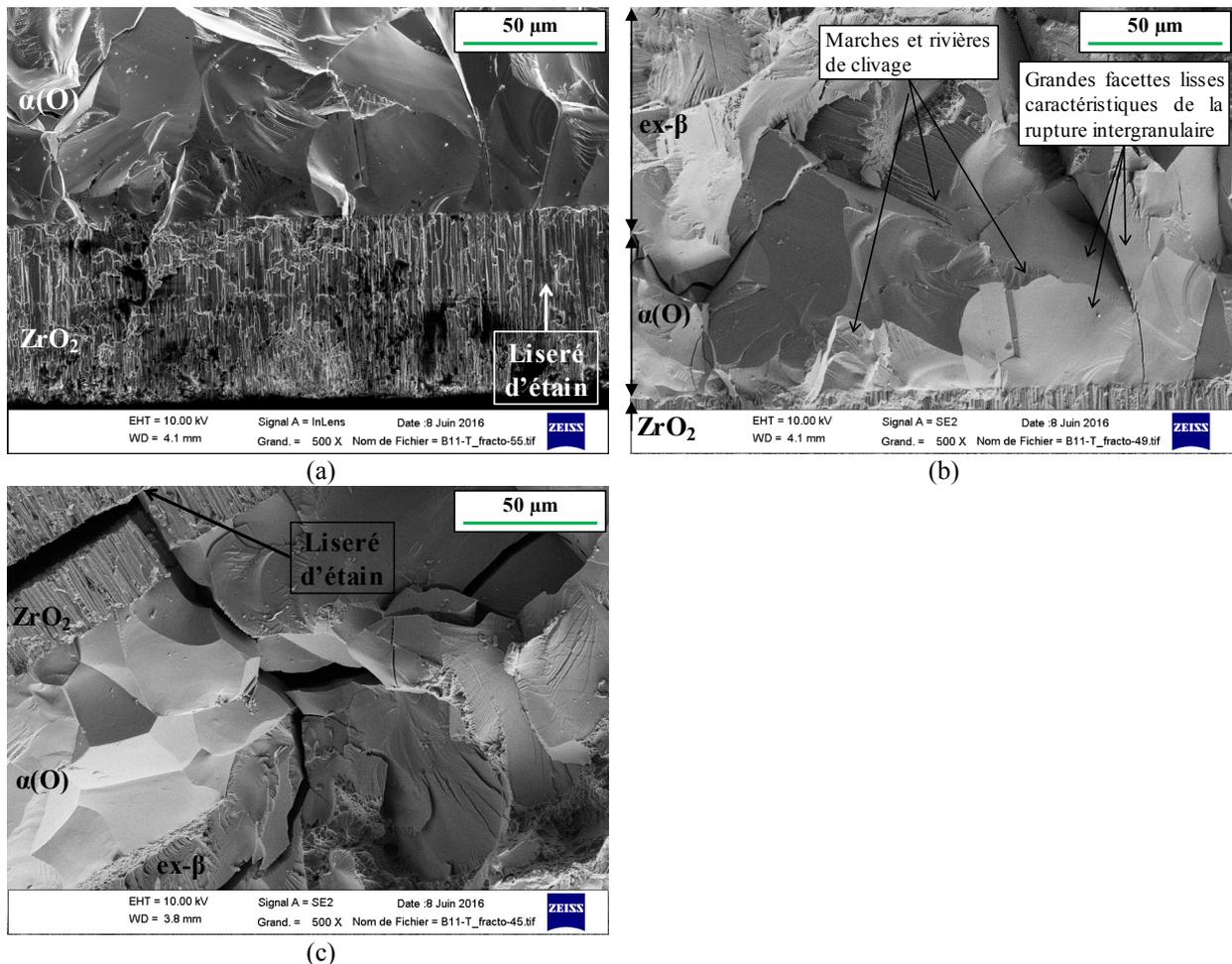


Figure IV-21 : Morphologie de la surface de rupture de la couche de zirconie et de la couche intermédiaire  $\alpha(O)$ . Fractographies MEB en électrons secondaires post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette vierge ayant rompu dans le ballon. (Éprouvette B11,  $t_{oxydation}=363$  s.)

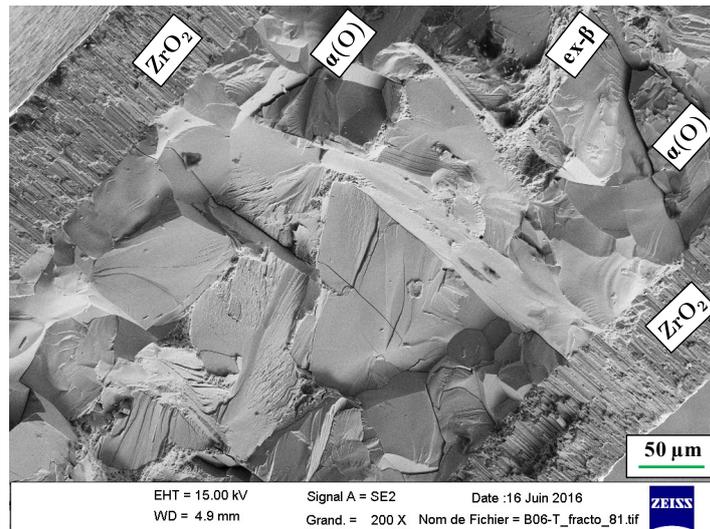


Figure IV-22 : Illustration de la propagation de fissures dans la phase  $\alpha(O)$  stoppées à l'interface avec la phase ductile. Fractographie MEB post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette vierge rompue dans le ballon. (Éprouvette B06,  $t_{\text{oxydation}}=614$  s.)

#### IV.C.3.3. Cœur ex- $\beta$

Seul le cœur ex- $\beta$  peut conserver de la ductilité post-trempe. Sa microstructure après essai semi-intégral APRP requiert par conséquent toute notre attention.

De manière générale, le faciès de rupture reproduit bien le comportement mécanique attendu, à savoir celui d'un matériau micro-composite (Figure IV-23), composé de :

##### IV.C.3.3.a. Inclusions de phase $\alpha(O)$ fragiles

Elles se présentent sous la forme de plaquettes ou de lattes grossières, en accord avec la microstructure observée en micrographie optique (IV.C.1). Leur teneur en oxygène est de l'ordre de la valeur théorique du diagramme de phases dans le domaine  $\alpha+\beta$  (2,5 wt.% en cas d'absence d'hydrogène) et est assez élevée pour induire le franchissement de la transition ductile-fragile. Les inclusions de phase  $\alpha(O)$  ont ainsi le même comportement que la couche  $\alpha(O)$  et rompent de manière fragile par clivage. Suivant l'orientation de ces plaquettes par rapport à la rupture, une même microstructure peut donner lieu à différentes morphologies de surfaces de rupture (Figure IV-24) : les plaquettes enrichies en éléments  $\alpha$ -gènes croissant selon les variants  $\alpha$  des grains  $\beta$  formés à haute température, le faciès de rupture peut varier macroscopiquement entre deux anciens grains  $\beta$  (dont la taille atteint plusieurs centaines de micromètres), voire entre deux variants  $\alpha(O)$  dans un même grain  $\beta$ . Plusieurs plans de clivage existent au sein d'un même ancien grain  $\beta$ . L'orientation cristalline et l'orientation morphologique étant sans doute corrélées, plusieurs orientations du plan de clivage par rapport à la lamelle sont possibles.

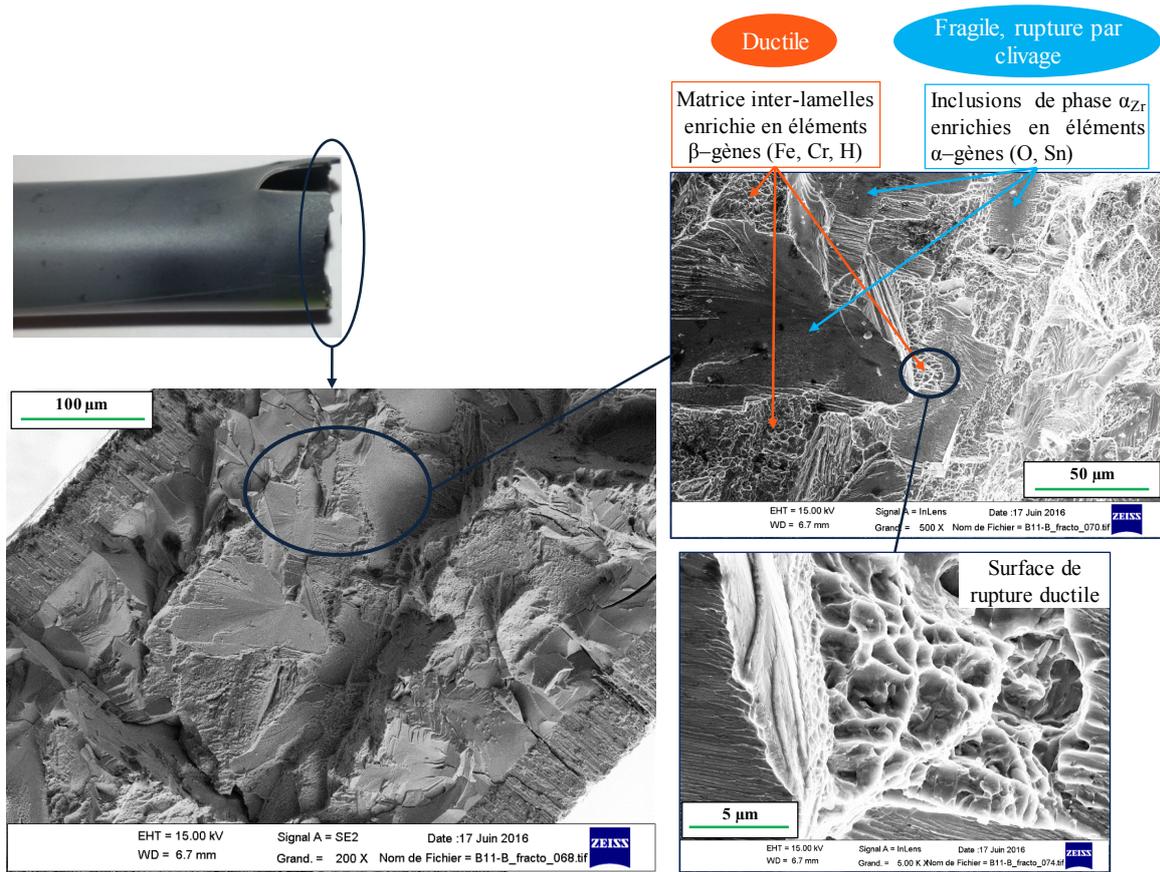


Figure IV-23 : Illustration de la microstructure caractéristique du cœur ex- $\beta$ . Fractographie MEB post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette vierge ayant rompu hors zone ballonnée. (Éprouvette B11,  $t_{\text{oxydation}}=614$  s.)

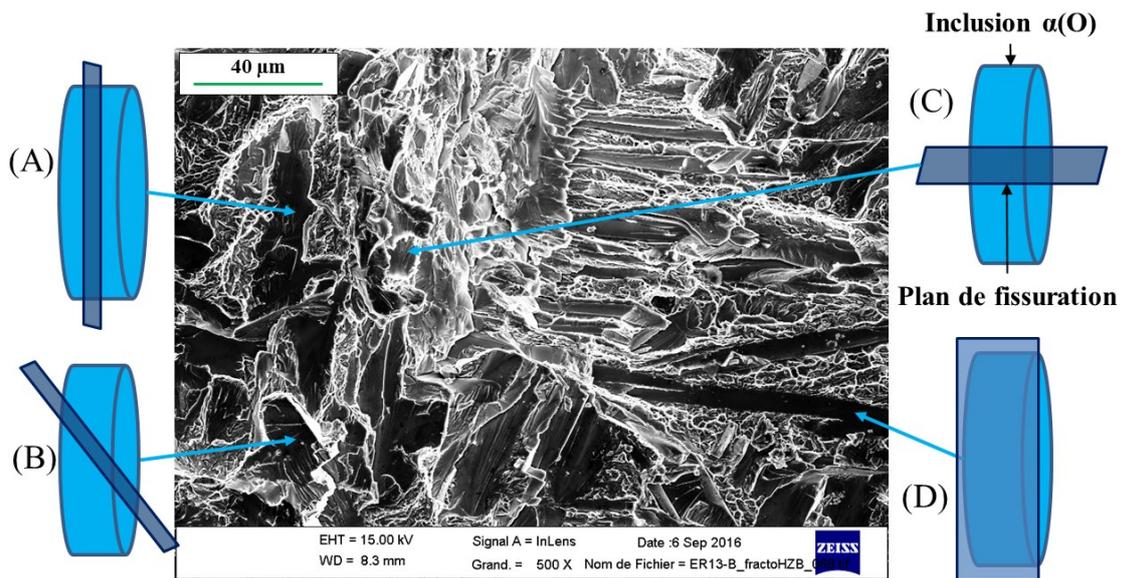


Figure IV-24 : Illustration de l'influence de l'orientation des plaquettes riches en éléments  $\alpha$ -gènes par rapport à l'orientation de la rupture sur le faciès de rupture. (Éprouvette B06,  $t_{\text{oxydation}}=614$  s.)

L'interface entre la phase ex- $\beta$  enrichie en éléments  $\alpha$ -gènes et la phase ex- $\beta$  enrichie en éléments  $\beta$ -gènes est plus ou moins franche et constitue parfois une zone de quelques micromètres d'épaisseur (Figure IV-25). Ce phénomène est observé exclusivement sur les plaquettes de phase  $\alpha(O)$  dont le plan de plus grande dimension est orthogonal à la rupture (cas (A) de la Figure IV-24) et est quasi inexistant sur celles dont la tranche contient le plan de la rupture (cas (C) de la Figure IV-24).

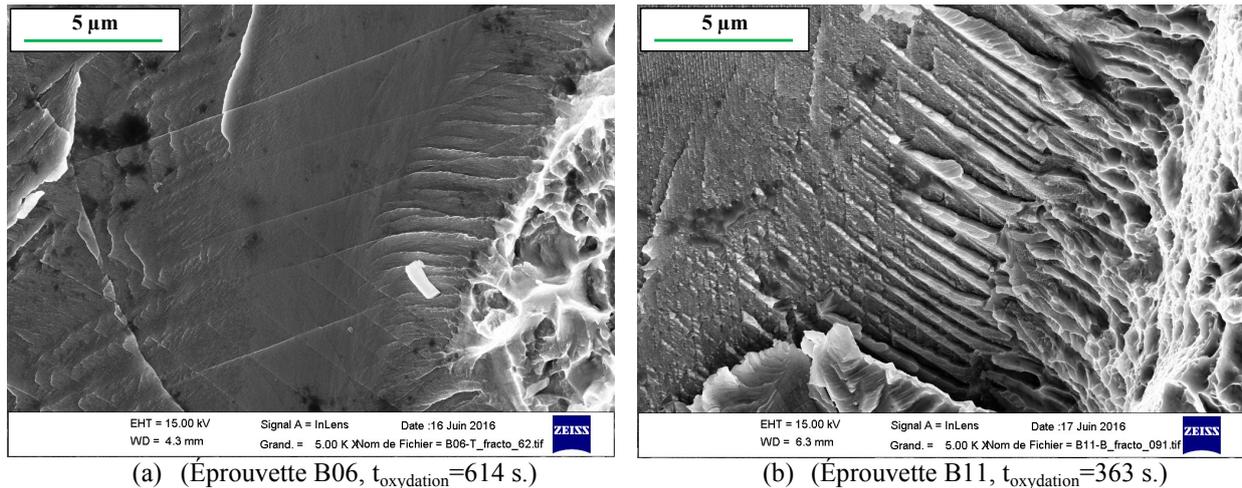
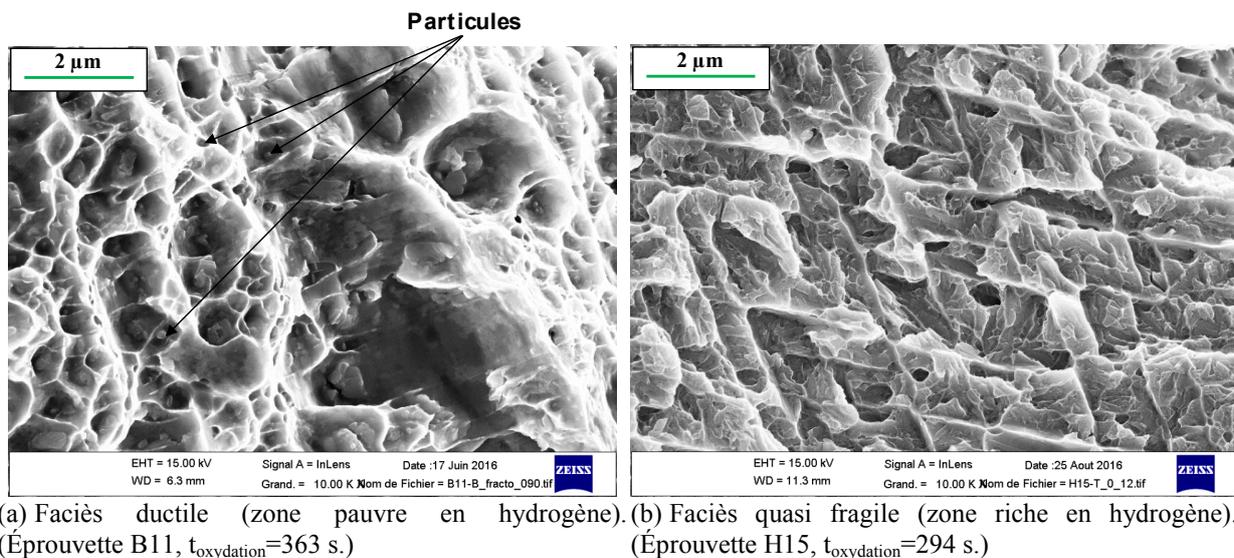


Figure IV-25 : Illustration de l'interface entre les inclusions de phase  $\alpha(O)$  fragiles (enrichies en éléments  $\alpha$ -gènes) et la matrice inter-lamelles plus ductile (enrichie en éléments  $\beta$ -gènes). Fractographie MEB post-essai semi-intégral APRP d'éprouvettes vierges rompues en zone ballonnée.

#### IV.C.3.3.b. Matrice inter-lamelles

Elle est enrichie en éléments  $\beta$ -gènes (Fe, Cr et H dans le cas d'une éprouvette pré-hydrurée). Elle présente un comportement ductile pour une teneur locale en hydrogène supposée suffisamment faible (Figure IV-26 (a)) et un comportement dit « quasi fragile » pour une teneur en hydrogène supposée plus élevée (Figure IV-26 (b)).



(a) Faciès ductile (zone pauvre en hydrogène). (b) Faciès quasi fragile (zone riche en hydrogène). (Éprouvette B11,  $t_{\text{oxydation}}=363$  s.) (Éprouvette H15,  $t_{\text{oxydation}}=294$  s.)

Figure IV-26 : Faciès de rupture caractéristiques de zones riches en éléments  $\beta$ -gènes et (a) supposées pauvres en hydrogène et (b) supposées riches en hydrogène. Fractographies MEB post-essai semi-intégral APRP en zone ballonnée d'une éprouvette vierge (a) et (b) d'une éprouvette pré-hydrurée à 600 wppm.

##### IV.C.3.3.b.1. Matrice inter-lamelles pauvre en hydrogène, ductile

Les zones ductiles sont composées de cupules d'un diamètre de l'ordre du micromètre (Figure IV-26 (a)), mais leur taille peut varier entre une centaine de nanomètres et quelques micromètres. Le processus de rupture ductile implique typiquement trois étapes : (a) germination de cavités, (b) croissance des cavités par déformation plastique de la matrice environnante et (c) coalescence des cavités entraînée par l'interaction entre elles, menant à la rupture finale.

Il subsiste parfois en fond de cupule des précipités d'une taille inférieure à 100 nm. La taille de ces particules ne permet pas d'effectuer une analyse chimique quantitative au MEB en EDS. La tendance

attendue est un enrichissement en fer et en chrome par rapport à la matrice environnante, s'il s'agit bien de phases de Laves Zr-Fe-Cr précipitées lors de la transition de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ .

Comme l'a montré BERTOLINO [145], ces particules agissent en tant que sites de germination des cavités principalement par décohesion entre elles et la matrice. En effet, il n'est pas observé de fragmentation de ces particules. Par ailleurs, CARÉ [146] a observé que l'endommagement ductile du zirconium  $\alpha$  polycristallin en traction simple à température ambiante commence par une croissance de cavités aux joints triples, puis sur les précipités pour des contraintes plus élevées.

Les modes de croissance et de coalescence des cavités, donc la forme des cupules des surfaces de rupture, dépendent de l'état de contrainte local et du mode de rupture : ouverture ou cisaillement. Dans le premier cas, LE SAUX [147] a montré que les cavités se formant sous la surface de rupture sont presque sphériques et que la coalescence des cavités consiste principalement en la striction interne des ligaments intercavités [148] (Figure IV-27 (a)). Les cupules sont alors plutôt équiaxes sur les surfaces de rupture (Figure IV-28 (a)). En revanche, lorsque la déformation se localise en bande de cisaillement, la croissance des cavités est limitée et la coalescence des cavités intervient majoritairement par cisaillement interne entre les cavités [149], bien que de la striction interne soit également observée (Figure IV-27 (b)). Les cupules sur les surfaces de rupture ont alors une forme parabolique et allongée et sont orientées selon la direction de cisaillement (Figure IV-28 (b)).

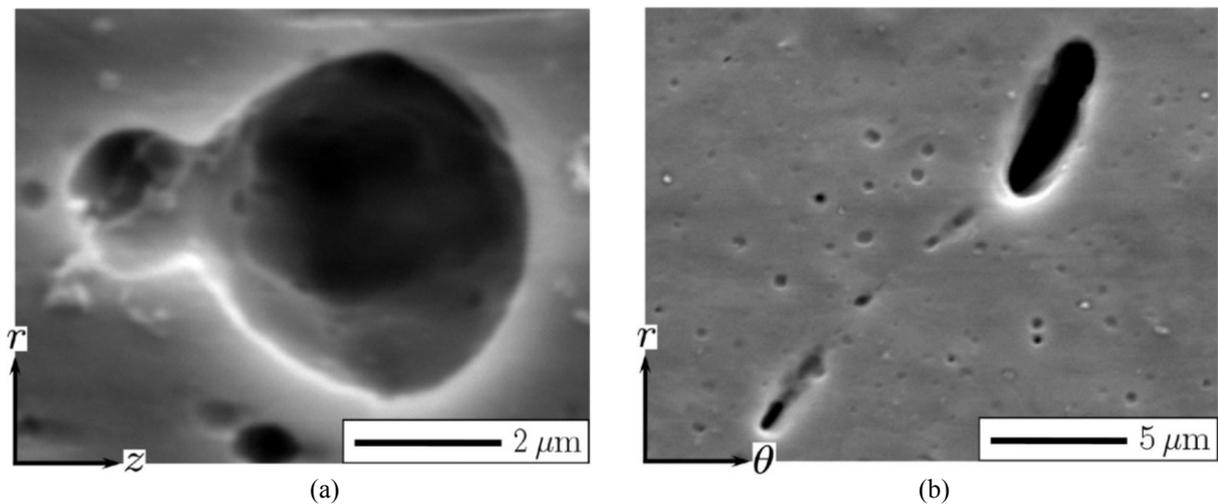


Figure IV-27 : Illustration des deux modes de coalescence : (a) par striction interne des ligaments inter-cavités et (b) cisaillement interne entre cavités [147].

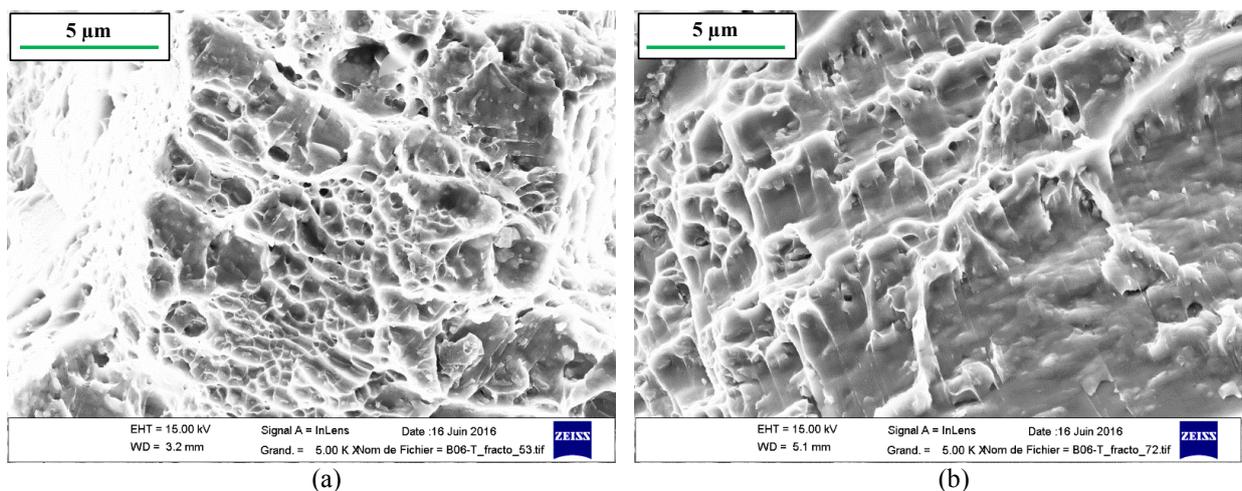


Figure IV-28 : Illustration des deux types de surfaces de rupture de la matrice inter-lamelles, (a) avec des cupules équiaxes et (b) paraboliques et allongées selon la direction de cisaillement. Fractographie MEB post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette vierge rompue dans le ballon. (Éprouvette B06,  $t_{\text{oxydation}}=614$  s.)

La complexité des surfaces de rupture et de leur orientation par rapport à la direction de sollicitation ne nous permet pas de comparer la densité de phases de Laves et la taille des cupules d'un faciès de rupture d'une éprouvette vierge de Zy-4 non oxydé. On s'attend à une augmentation du nombre de phases de Laves et à une diminution de la taille des cupules, l'oxydation entraînant la formation d'inclusions de phase  $\alpha(O)$  donc l'enrichissement en fer et en chrome de la matrice inter-lamelles.

#### IV.C.3.3.b.2. Matrice inter-lamelles riche en hydrogène, quasi fragile

Dans le cas des éprouvettes pré-hydrurées, la présence d'hydrogène est la source d'une inhomogénéité microstructurale supplémentaire de la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes, matérialisée par l'alternance de deux mécanismes de rupture : la fractographie révèle la présence de zones ductiles (où la teneur en hydrogène est sans doute faible) et de zones quasi fragiles caractéristiques d'une teneur en hydrogène élevée. La Figure IV-29 illustre cette répartition. Ainsi, on parcourt une transition ductile-fragile en parcourant azimuthalement le ballon.

Les morphologies de faciès quasi fragiles consistent en un amalgame de zones clivées et de zones ductiles. Cette structure multi-échelle présente (Figure IV-26 (b) et Figure IV-30) :

- Des ponts ductiles parfois très géométriques, régulièrement disposés et suivant des orientations particulières, qui rappellent les variants  $\alpha$  et semblent correspondre à la structure aciculaire de Widmanstätten de la matrice riche en éléments  $\beta$ -gènes de l'ex- $\beta$  non déformée.
- Un premier maillage de crêtes rectilignes à l'échelle du micromètre puis un second à l'échelle de 200 nm sont identifiables. Les angles entre ces ligaments ductiles sont de l'ordre de  $60^\circ$  (Figure IV-31).
- Entre ces maillages de ponts ductiles (entre les crêtes), la présence de fonds de cupules et de micro-facettes plans, de rivières de clivage et de marches révèlent la complexité du faciès de rupture, dit « quasi fragile ».
- Toujours au sein de ces maillages de ponts ductiles, des cavités, parfois de forme hexagonale, sont observées. Ces défauts sont de taille variable. Les bordures de ces cavités sont très lisses, planes, franches, équiaxes et tendent à montrer l'absence de déformation. Ces caractéristiques ne correspondant pas à des cupules classiques. Une explication peut résider dans les travaux de Jérôme CRÉPIN [150] : les plans de glissement préférentiels sont les plans prismatiques de la maille hexagonale liés aux symétries de la structure cristalline. Le matériau va se déformer selon ces plans, la cavité va croître lentement et prendre une forme hexagonale.

Contrairement aux structures ductiles, dans les structures quasi fragiles ne sont pas observées de particules.

Dans la matrice ex- $\beta$  des ballons d'éprouvettes pré-hydrurées, le principal facteur fragilisant n'est plus l'oxygène mais l'hydrogène. Si l'on se reporte aux travaux de PSHENICHNIKOV [73] (Chapitre II), les ponts ductiles sont pauvres en hydrogène et concentrent la ductilité résiduelle de la gaine, encadrant des zones hydrurées.

Cette microstructure quasi fragile varie azimuthalement : les ponts ductiles sont plus ou moins prononcés (Figure IV-32 (a) → (g)).

Dans les ballons d'éprouvettes pré-hydrurées, les zones ductiles présentent des populations de cupules similaires à celles observées sur les fractographies de zones pauvres en hydrogène (les faciès des échantillons vierges rompus dans la zone ballonnée), composées de cupules de taille et de forme variables selon l'orientation de la déformation par rapport au plan local de la rupture (Figure IV-32 (h) → (i)). De la même façon que pour les ballons vierges, des particules sont également observées au sein de ces cupules.

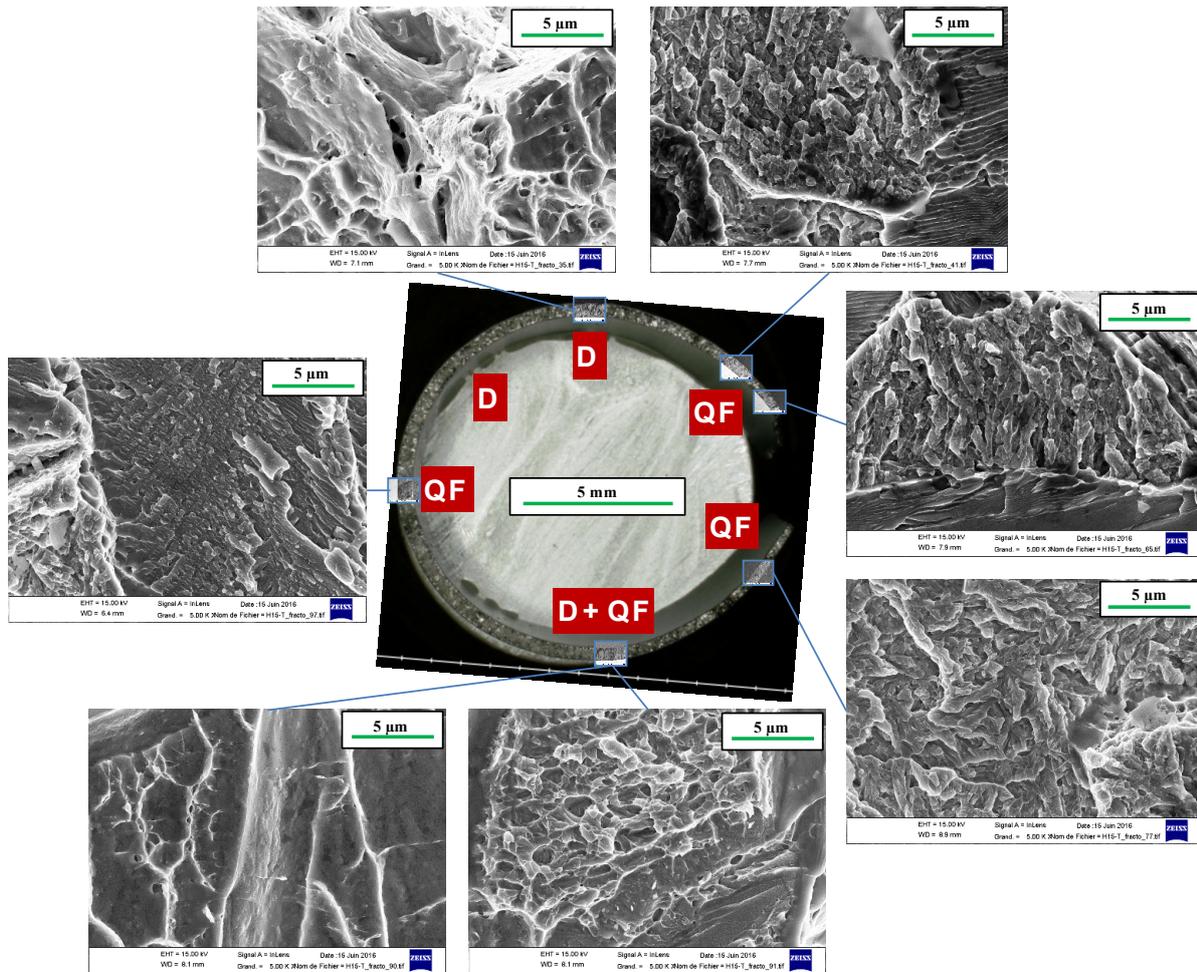


Figure IV-29 : Illustration de l'évolution azimuthale de la microstructure de la matrice riche en éléments  $\beta$ -gènes d'une section de gaine de teneur en hydrogène élevée. Fractographie MEB post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette pré-hydrurée à 600 wppm rompue en zone ballonnée. Modes de rupture de la matrice inter-lamelles : D=Ductile, QF=Quasi Fragile. (Éprouvette H15,  $t_{\text{oxydation}}=294$  s.)

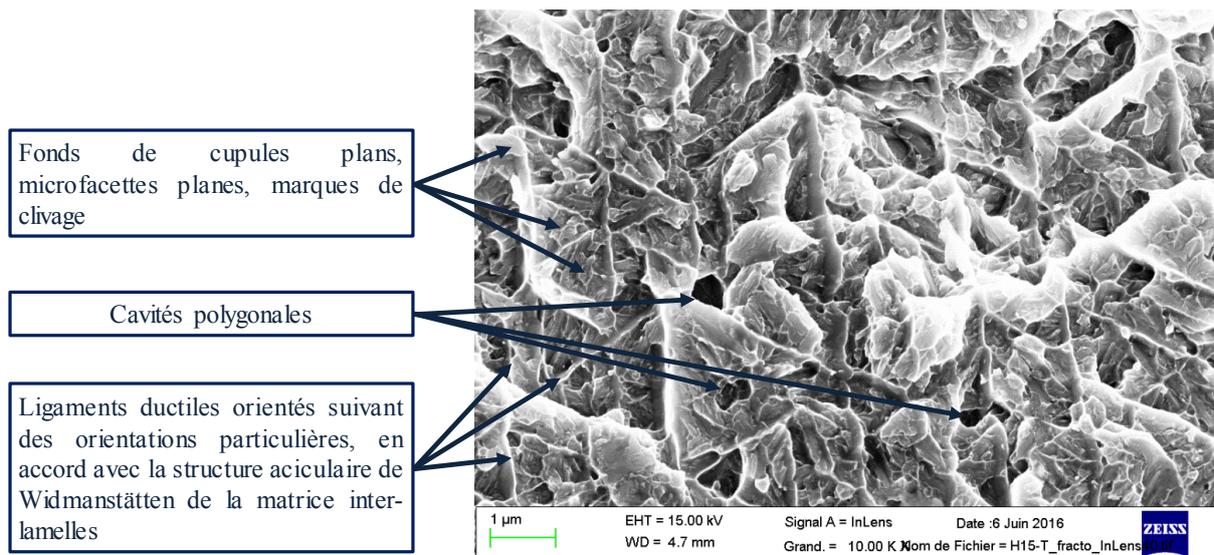


Figure IV-30 : Illustration d'un faciès de rupture quasi fragile. Fractographie MEB post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette pré-hydrurée rompue en zone ballonnée. (Éprouvette H15,  $t_{\text{oxydation}}=294$  s.)

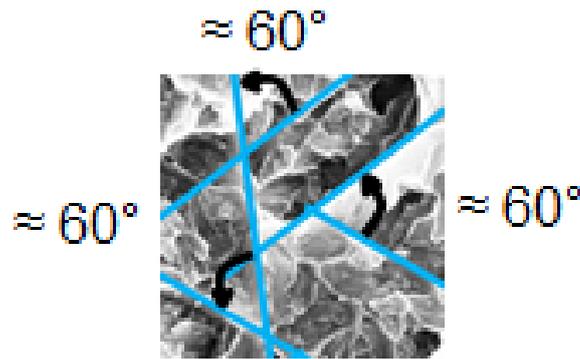


Figure IV-31 : Mise en évidence de l'orientation des ligaments ductiles de la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes du cœur ex- $\beta$  hydruré.

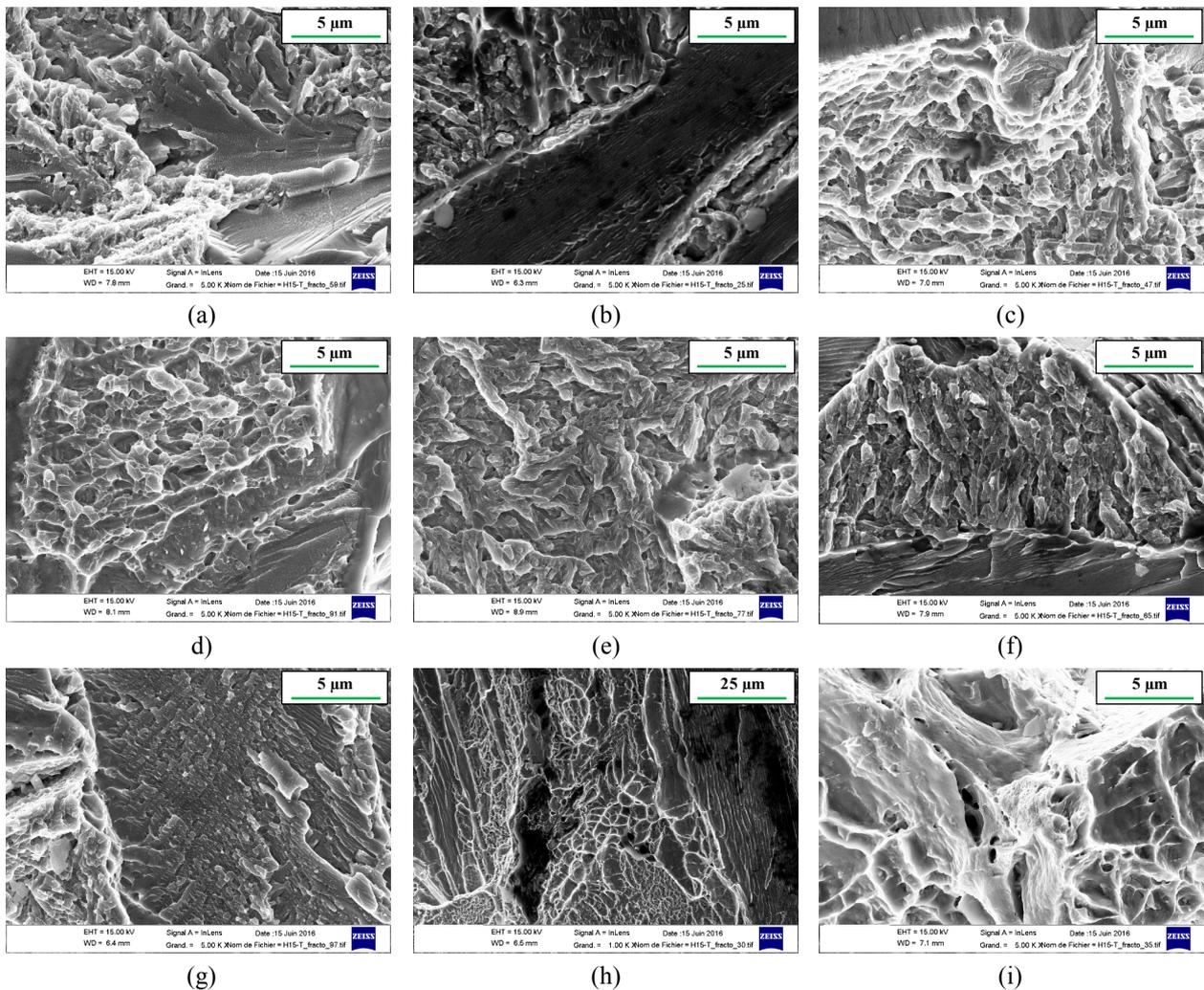


Figure IV-32 : Illustration des différentes microstructures d'un faciès de rupture post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette pré-hydrurée à 600 wppm rompue dans la zone ballonnée. Fractographies MEB. (a) → (g) : microstructures quasi fragiles ; (h) → (i) : microstructures ductiles. (Éprouvette H15,  $t_{oxydation} = 294$  s.)

#### IV.C.3.3.b.3. Observation de structures de solidification et/ou eutectoïdes au niveau des lèvres de l'éclatement

Près des lèvres de l'éclatement, la gaine est fortement amincie. L'épaisseur des couches de zircon et d' $\alpha(O)$  internes et externes étant constantes azimuthalement (au premier ordre), la fraction de phase ex- $\beta$  est significativement amoindrie, voire nulle. Par conséquent, le taux d'oxydation local est très élevé. Pour les éprouvettes vierges rompues dans la zone ballonnée, deux microstructures additionnelles sont

systématiquement observées sur les surfaces de rupture : une structure de solidification dendritique et une structure eutectique ou eutectoïde. Il y a donc eu fusion partielle locale lors de l'essai semi-intégral. Ces deux structures sont en accord avec celles observées sur les micrographies MEB sur coupes polies présentées en IV.C.2.2. Cependant, dès qu'on s'éloigne des lèvres de l'éclatement, la matrice inter-lamelles se déforme de manière ductile avec la présence de cupules comme cela a été présenté précédemment, bien que les micrographies MEB sur coupes polies révèlent une structure de type eutectoïde ou eutectique.

- **Structure de solidification dendritique :**

Une microstructure à l'aspect dendritique, en forme de fougère, peut tapisser les surfaces lisses et planes de grains  $\alpha(O)$  rompus de façon intergranulaire (Figure IV-33). Elle semble parfois bidimensionnelle, avec la présence de zones de décohésion, parfois tridimensionnelle, ce qui implique des propriétés corrosives de cette phase liquide pour qu'elle se propage au niveau d'un joint entre deux grains  $\alpha(O)$ .

Ces dendrites sont trop fines pour effectuer une analyse chimique quantitative. Cependant, une analyse qualitative en EDS met évidence un enrichissement en fer et en chrome par rapport au support de propagation  $\alpha(O)$ . La fusion partielle serait donc liée au fait que l'eutectique (Zr, Cr, Fe, Sn) aurait localement été atteint à 1200 °C.

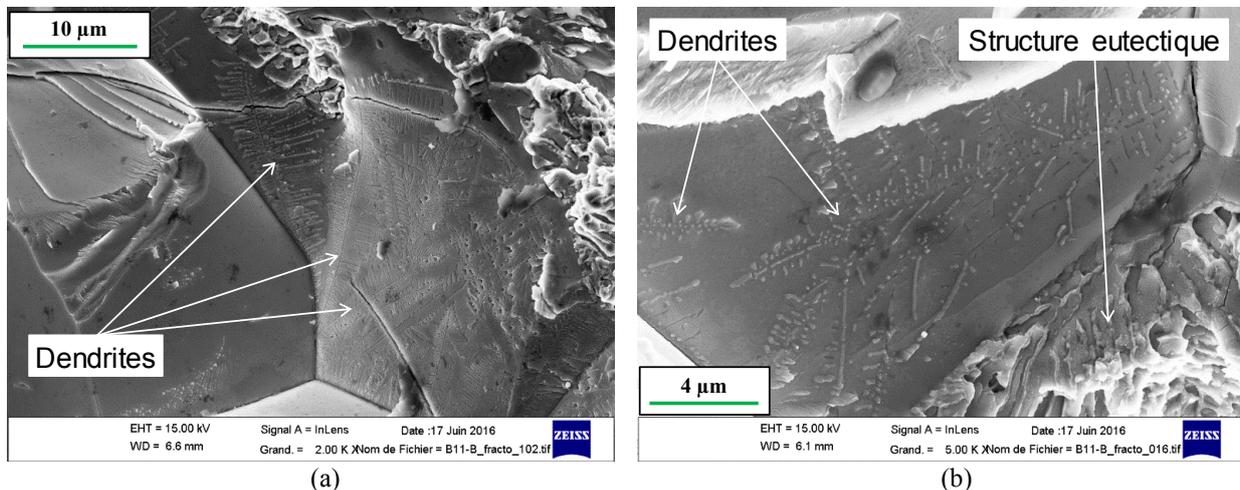


Figure IV-33 : Exemple de structures de solidification dendritique observées lors de la fractographie MEB post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette vierge rompue en zone ballonnée. (Éprouvette B11,  $t_{\text{oxydation}}=363$  s.)

- **Structure eutectique ou eutectoïde :**

La matrice riche en éléments  $\beta$ -gènes peut se présenter sous la forme d'une microstructure fine biphasée caractéristique d'une structure eutectique ou eutectoïde (Figure IV-33 (b) et Figure IV-34), dont la forme et la taille sont cohérentes avec celles de la microstructure observée en micrographie optique (Figure IV-15 (a.1) et Figure IV-15 (b)). Une phase de cet eutectique est ductile et rompt en se déchirant (zones claires sur la Figure IV-34) tandis que la seconde est fragile, tolère très peu de déformation et casse par clivage (zones sombres sur la Figure IV-34). L'analyse chimique qualitative en EDS révèle que les ligaments ductiles sont riches en fer et en chrome et pauvres en étain, tandis que la phase fragile est, comparativement aux ligaments ductiles, riche en étain et pauvre en fer et chrome. En revanche, cette méthode ne permet pas de doser l'oxygène (du fait de l'interférence des pics de l'oxygène et du carbone, de la facilité d'évaporation de l'oxygène entraîné par sa vitesse de diffusion élevée et d'une possible contamination par l'atmosphère du laboratoire ou du MEB).

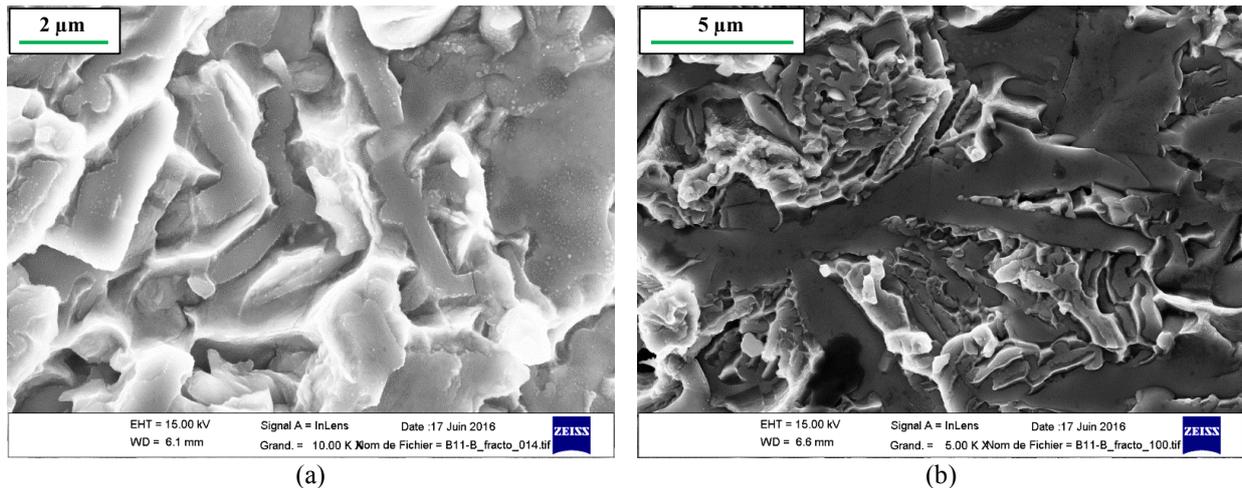


Figure IV-34 : Exemple de structures multiphasées observées lors de la fractographie MEB post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette vierge rompue en zone ballonnée. (Éprouvette B11,  $t_{\text{oxydation}} = 363$  s.)

L'influence de ces structures de solidification et/ou eutectoïdes au niveau des lèvres de l'éclatement sur le comportement à rupture n'est pas établie, mais est sans doute faible dans cette zone déjà fortement oxydée et fragile. Lesdites structures participent vraisemblablement à l'amorçage de la fissure au niveau des lèvres de l'éclatement.

#### IV.C.4. Distribution locale des éléments chimiques

Afin de caractériser la partition des éléments chimiques dans le cœur ex- $\beta$  en fonction de leur affinité avec la phase  $\beta$  ou la phase  $\alpha$ , des analyses chimiques quantitatives et semi-quantitatives ont été menées. Cette partition est assistée par la diffusion de l'oxygène qui entraîne la transformation progressive d'une partie de la phase  $\beta$  en inclusions de phase  $\alpha(O)$  [77] [151].

**N.B.** Différents laboratoires ont été sollicités pour réaliser ces expertises (IRSN, Centre des Matériaux, EDF R&D Les Renardières, CAMECA). Cependant, l'analyse de ce type d'échantillon nécessite l'utilisation de méthodes de polissage et d'échantillons étalons spécifiques de grande qualité. Seules les mesures quantitatives réalisées par l'IRSN dans leur laboratoire de Cadarache, qui possède une expérience conséquente dans l'analyse chimique de ce type de matériau, seront présentées ici.

La distribution locale des éléments chimiques observée post-essais semi-intégraux APRP sur les cartographies chimiques semi-quantitatives à la microsonde de Castaing est cohérente avec celle attendue au vu de la microstructure observée sur les micrographies optiques et les fractographies MEB (Figure IV-35).

Dans la couche de zircone, le fer et le chrome sont à l'état de traces et l'étain présente un liseré de haute concentration d'une épaisseur de l'ordre du micromètre. Dans la couche d' $\alpha(O)$ , le fer et le chrome sont également en faible quantité. À l'interface entre la couche d' $\alpha(O)$  et le cœur ex- $\beta$  est généralement observée une surconcentration en fer et en chrome.

Le cœur ex- $\beta$  est biphasé, composé d'inclusions de phase  $\alpha(O)$  enrichies en oxygène, fragiles et d'une matrice inter-lamelles enrichie en fer et en chrome, en accord avec leur caractère  $\beta$ -gène, ductile en l'absence d'hydrogène (Figure IV-36). Pour des taux d'oxydation modérés, la distribution de l'étain est beaucoup plus homogène. En revanche, pour des taux d'oxydation élevés un rejet de l'étain dans la phase  $\beta$  est noté (Figure IV-35). Cette observation est en accord avec les travaux menés par BRACHET [152] qui suggèrent qu'à partir d'une teneur en oxygène dans la phase  $\beta$  à haute température de 0,5 à 0,7 wt.%, le comportement de l'étain passe d' $\alpha$ -gène à  $\beta$ -gène.

Les teneurs en fer et en chrome dans l'ex- $\beta$  augmentent avec le taux d'oxydation, le fer et le chrome étant chassés par la croissance des inclusions de phase  $\alpha(O)$ . Dans le cas où la fraction d'inclusions de

phase  $\alpha(O)$  au sein du cœur ex- $\beta$  est très élevée, la teneur en fer peut atteindre des valeurs de l'ordre de 15 wt.% (Figure IV-16).

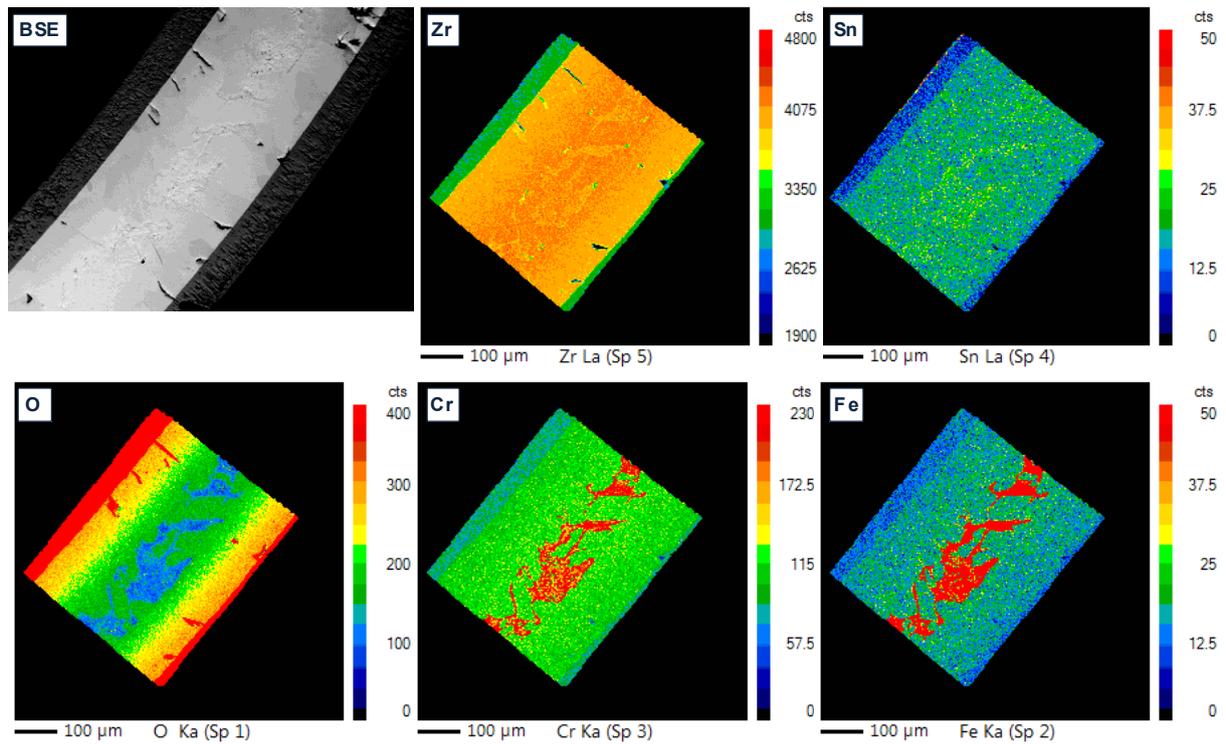


Figure IV-35 : Cartographie chimique qualitative à la microsonde de Castaing d'une éprouvette post-essai semi-intégral APRP au droit du ballon.

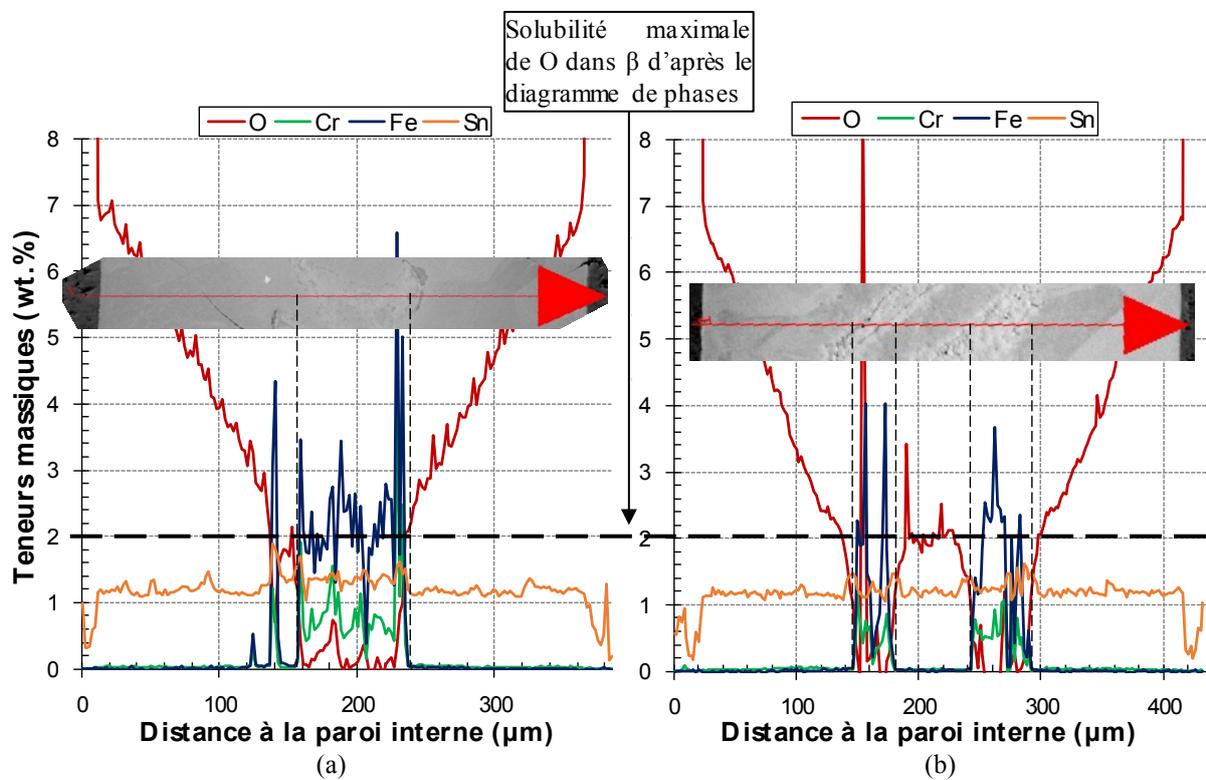


Figure IV-36 : Profils d'analyse chimique quantitative à la microsonde de Castaing post-essais semi-intégraux APRP au droit du ballon et microstructures correspondantes (clichés MEB aux électrons rétrodiffusés).

Par ailleurs, la teneur en oxygène des inclusions de phase  $\alpha(O)$  est de l'ordre de 2 wt.% et est égale à la teneur en oxygène de l'interface  $\alpha(O)/ex-\beta$  (Figure IV-36 (b)). Cela tend à indiquer que l'équilibre thermodynamique est atteint, en accord avec GUILBERT [153]. Elle est similaire à celle mesurée par TORRES dans le cadre de ses travaux de thèse et à celle donnée par le diagramme de phases Zr-O (Figure IV-37). En revanche, les profils chimiques quantitatifs n'ont pas permis de mesurer la teneur en oxygène au sein de la matrice inter-lamelles.

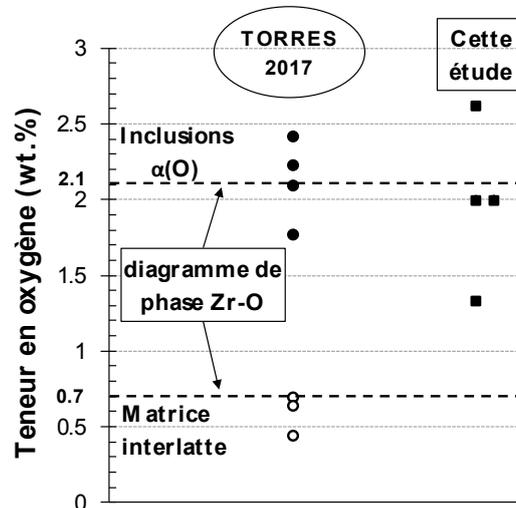


Figure IV-37 : Évolution de la teneur en oxygène dans les inclusions de phase  $\alpha(O)$  au sein du cœur ex- $\beta$  mesurée post-essai semi-intégral APRP au droit de l'éclatement. Comparaison aux teneurs mesurées par TORRES [142] sur du Zy-4 oxydé à 1200 °C et au diagramme de phases Zr-O à 1200 °C.

#### IV.C.5. Fraction de phases au sein du cœur ex- $\beta$

Les observations microstructurales et les analyses chimiques mettent en évidence le caractère micro-composite du cœur ex- $\beta$ , composé d'inclusions de phase  $\alpha(O)$  et de la matrice inter-lamelles, aux comportements mécaniques différents. Aussi est-il important de quantifier la distribution de ces deux phases. Un moyen de mesure de la fraction d'inclusions de phase  $\alpha(O)$  au sein de l'ex- $\beta$  consiste à utiliser des méthodes d'analyse d'image sur les micrographies optiques précédemment présentées. Cependant, cette approche est difficile à appliquer directement aux micrographies obtenues. En effet, le contraste entre les deux phases n'est pas suffisamment marqué et constant pour que des techniques de seuillage (par exemple) soient appliquées. La procédure suivie, présentée sur la Figure IV-38, a donc consisté à accentuer le contraste entre les deux phases en coloriant manuellement l'une des deux phases (a), puis en numérisant l'image (b), en sélectionnant la zone d'intérêt (c) et en déduisant les fractions de phases par analyse d'image (d).

L'incertitude associée à cette méthode (générée par l'efficacité de la révélation de la microstructure lors du polissage, l'observation en microscopie optique, la colorisation manuelle, le traitement d'image et les effets d'échantillonnage) est estimée à 10 %.

La fraction d'inclusions de phase  $\alpha(O)$  augmente lorsque le taux d'oxydation local augmente (Figure IV-39 ; le taux d'oxydation local est alors déterminé via le rapport des épaisseurs locales du cœur ex- $\beta$  et de la gaine). Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats de DESQUINES [93].

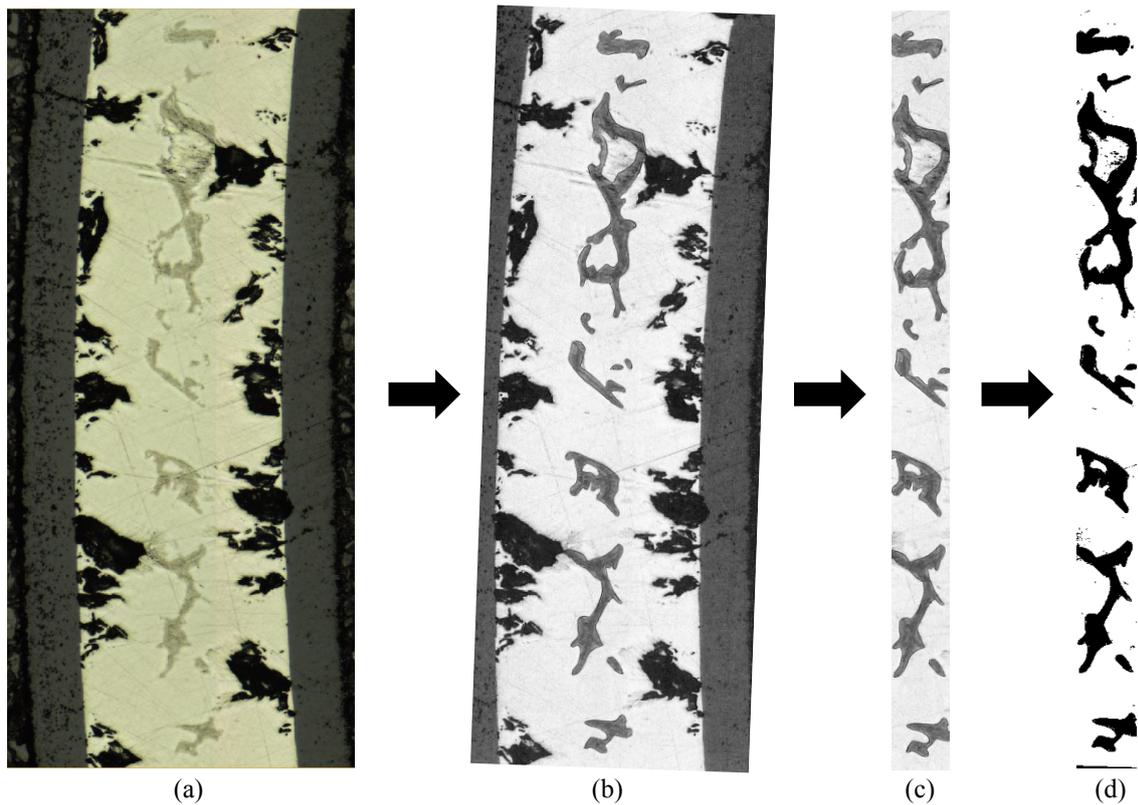


Figure IV-38 : Schématisation de la méthode de mesure de fraction de phases au sein du cœur  $\text{ex-}\beta$  à partir des métallographies optiques. Image (a) initiale, (b) après colorisation, (c) après sélection du cœur  $\text{ex-}\beta$  et (d) après seuillage.

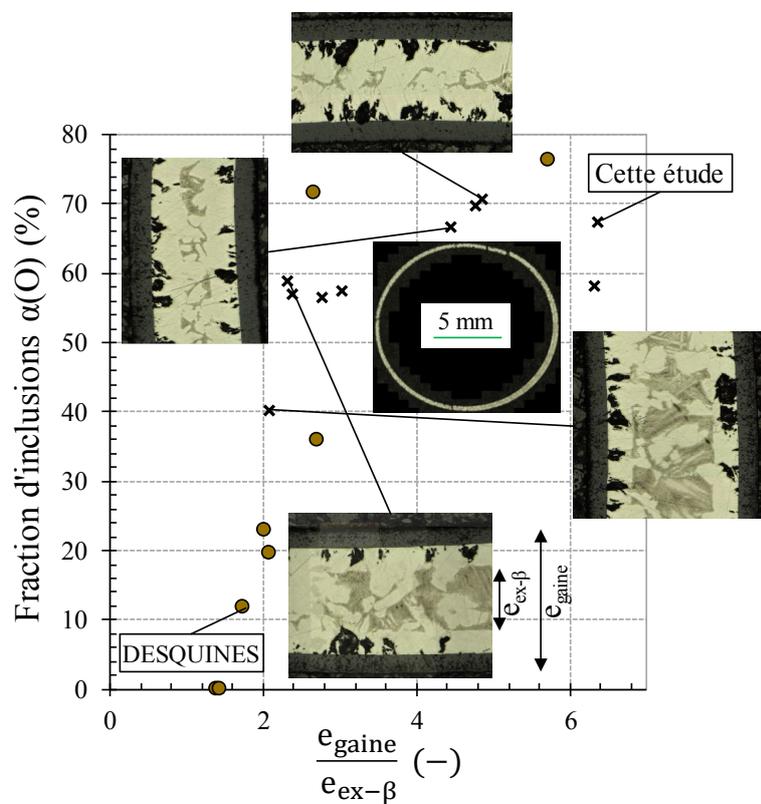


Figure IV-39 : Évolution de la fraction d'inclusions  $\alpha(O)$  au sein du cœur  $\text{ex-}\beta$  en fonction du rapport des épaisseurs locales du cœur  $\text{ex-}\beta$  et de gaine sur des éprouvettes vierges post-essais semi-intégraux APRP au droit du ballon. Illustration avec les métallographies optiques de l'éprouvette ER21 à quatre azimuts. Comparaison avec les résultats de DESQUINES [93] obtenus sur des éprouvettes bi-jambes oxydées à 1200 °C sous un mélange vapeur + argon et trempées directement après le palier d'oxydation.

### IV.C.6. Comportement à rupture en zone ballonnée en fonction de la microstructure locale

Il s'agit dans cette partie de tenter de corrélérer le comportement à rupture des éprouvettes en zone ballonnée à la microstructure locale caractérisée via les méthodes présentées précédemment.

#### IV.C.6.1. Scénario de la rupture proposé par DESQUINES

À partir d'essais de traction sur des éprouvettes bi-jambes de Zy-4 vierges et pré-hydrurées directement trempées à l'issue d'un palier d'oxydation à 1200 °C sous vapeur, DESQUINES [93] propose un scénario de rupture des gaines (Figure IV-40).

Après l'oxydation à haute température, la couche  $\alpha(O)$  est la zone la plus fragile de la gaine et présente des fissures radiales. Lors de la trempe et du chargement mécanique axial, certaines de ces fissures se propagent dans la zircone. À l'interface entre l' $\alpha(O)$  et l'ex- $\beta$ , il se forme une concentration de contrainte au niveau de la pointe de fissure, qui peut être caractérisée par le facteur d'intensité de contrainte ( $K_I$ ), l' $\alpha(O)$  étant fragile. L'éprouvette rompt lorsque le facteur d'intensité de contrainte est égal à la ténacité ( $K_{IC}$ ) du cœur ex- $\beta$  à l'interface avec l' $\alpha(O)$ .

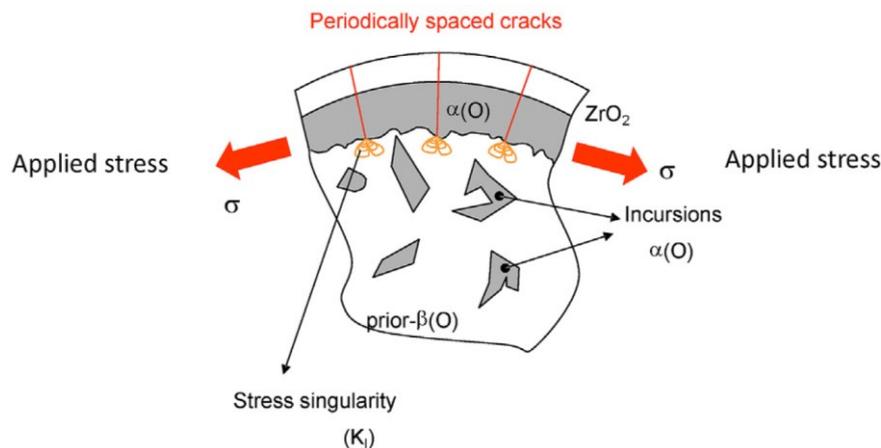


Figure IV-40 : Scénario de la mécanique de la rupture d'une gaine en alliage de zirconium sous chargement mécanique axial post-transitoire d'APRP, avec l'amorçage de la fissure dans l' $\alpha(O)$  et la zircone [93].

#### IV.C.6.2. Seuil à rupture en épaisseur de zircone externe

En zone ballonnée, l'oxydation est le paramètre de premier ordre de fragilisation des gaines. Elle est caractérisée, au premier ordre, par l'épaisseur ou la surface de zircone externe (dans le ballon, l'oxydation en face interne et en face externe est identique).

La Figure IV-41 permet de mettre en évidence l'existence de seuils d'épaisseur de zircone externe au droit de l'éclatement définissant la rupture de l'éprouvette au cours d'un essai semi-intégral APRP. Ce seuil d'épaisseur de zircone externe semble diminuer avec l'augmentation de la charge axiale, mais des essais complémentaires sont nécessaires afin d'étoffer la base expérimentale et de confirmer cette observation. Parmi les trois charges axiales explorées (250 N, 540 N et 750 N), seule 540 N présente un nombre d'essais satisfaisant. D'une part, à partir d'une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$  de zircone externe dans le ballon, l'éprouvette vierge rompt systématiquement lors de l'essai, que ce soit dans le ballon ou hors zone ballonnée (Figure IV-41 (b)). D'autre part, pour un essai une rupture est intervenue pour une épaisseur inférieure (53  $\mu\text{m}$ ), en zone ballonnée.

Ce seuil à rupture en fonction de l'épaisseur de zircone externe dans le ballon est applicable à 1200 °C et ne semble pas transposable à une autre température.

En effet, pour deux températures d'oxydation différentes, la microstructure et la composition chimique du cœur ex- $\beta$  (notamment la solubilité de l'oxygène dans  $\beta_{Zr}$ ) sont différentes. Par exemple, pour un même ECR de 20 % (donc la même quantité d'oxygène absorbée), le temps d'oxydation à 1200 °C

correspondant <sup>(12)</sup> est de 395 s et l'épaisseur de zircon externe formée <sup>(13)</sup> de 64,6  $\mu\text{m}$ , tandis que le temps d'oxydation à 1000 °C correspondant est de 4583 s et l'épaisseur de zircon externe formée de 84  $\mu\text{m}$ .

En zone ballonnée, la surface du cœur ex- $\beta$  enrichi en éléments  $\beta$ -gènes est très faible. Par conséquent, sa participation à la tenue mécanique du ballon lors du chargement axial est limitée. Les couches de zircon, les couches d' $\alpha(\text{O})$  et les inclusions d' $\alpha(\text{O})$ , malgré leur fragilité, tiennent donc un rôle prépondérant dans la résistance mécanique du ballon.

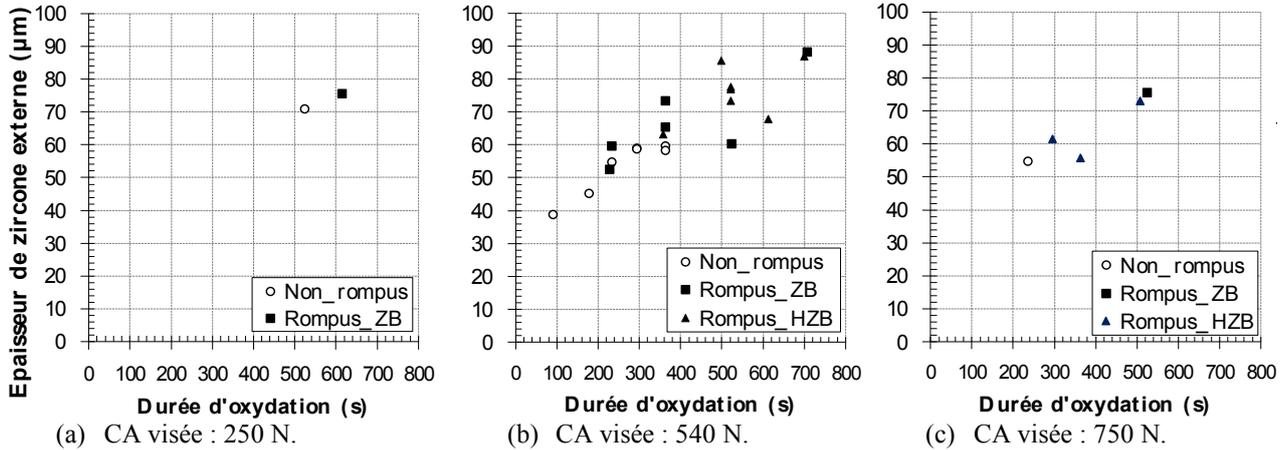


Figure IV-41 : Cartographie de la rupture des éprouvettes vierges lors des essais semi-intégraux APRP en fonction de la durée d'oxydation et de l'épaisseur de zircon externe dans le ballon pour trois charges axiales visées : (a) 250 N, (b) 540 N et (c) 750 N.

**N.B.** Une précision importante : Du fait de l'indépendance de la rupture dans le ballon par rapport à la montée du front de trempe, dans la suite de cette partie seront comparées les éprouvettes ayant rompu dans le ballon et celles n'ayant pas rompu. Ne sont pas considérées celles ayant rompu hors zone ballonnée. En effet, pour ces dernières il est impossible de déterminer si leur ballon aurait pu résister à l'essai complet (la rupture hors zone ballonnée fait fusible).

#### IV.C.6.3. Recherche d'un seuil à rupture en contrainte

Afin d'affiner l'analyse des essais, de nombreuses corrélations ont été testées, telles que la contrainte maximale en supposant que toute la charge est supportée par la gaine, par l'ex- $\beta$ , par l'ex- $\beta$  + la zircon... en fonction d'une combinaison des surfaces ou des épaisseurs de phases (Figure IV-42). Les contraintes à rupture ainsi identifiées sont globalement en accord avec celles de DESQUINES [93] obtenues à partir d'essais de traction à froid sur des éprouvettes bi-jambes de Zy-4 vierge oxydées à 1200 °C puis trempées directement après le palier d'oxydation (Figure IV-43) sur une plage de taux d'oxydation plus large. Même si ces résultats sont dispersés et ne permettent pas de déterminer de manière satisfaisante des conditions de rupture dans les gammes de charges axiales et de transitoires thermiques explorés (il n'est notamment pas mis en évidence de seuil en contrainte en ex- $\beta$ ), le comportement à rupture en fonction des surfaces de phases est cohérent avec celui attendu. En effet, de manière générale, pour une même contrainte dans l'ex- $\beta$ , un ballon avec un rapport surface d'ex- $\beta$ /surface de  $\text{ZrO}_2$  plus faible rompt et un ballon avec un rapport surface d'ex- $\beta$ /surface de  $\text{ZrO}_2$  plus élevé ne rompt pas lors de l'essai.

Les essais segmentés menés par DESQUINES comportent des différences importantes par rapport à nos essais qui peuvent permettre d'expliquer la dispersion de ces résultats, au niveau :

- De la géométrie des éprouvettes : gaine ballonnée-éclatée pour les essais semi-intégraux APRP vs éprouvette bi-jambes pour les essais de DESQUINES. Les lèvres de l'éclatement, où

<sup>(12)</sup> Calculé avec la corrélation cinétique en prise d'oxygène de CATHCART-PAWEL, avec l'hypothèse d'une oxydation en double face [17].

<sup>(13)</sup> Calculée avec la corrélation cinétique en épaisseur de zircon de CATHCART-PAWEL [17].

l'oxydation est maximale, affaiblissent les propriétés mécaniques macroscopiques du ballon et sont le lieu de l'amorçage de la fissure orthoradiale entraînant la rupture de la gaine.

- Du remplissage des éprouvettes (présence vs absence de pastilles d'alumine insérées dans les éprouvettes). Les pastilles peuvent modifier l'environnement thermique de la paroi interne de la gaine.
- Du transitoire thermique (renoyage à 700 °C vs trempe directe à 1200 °C), qui modifie la microstructure de l'éprouvette donc ces propriétés mécaniques.
- Et surtout du transitoire mécanique (application de la charge axiale lors du renoyage vs essais de traction à froid post-trempe). Lors des essais semi-intégraux, la charge axiale est appliquée lors du renoyage. D'une part, la gaine subit donc un chargement mécanique à chaud, à la température de renoyage pour laquelle ses propriétés mécaniques sont plus faibles qu'à température ambiante. D'autre part, la température est décroissante lors du chargement mécanique et induit des contraintes thermiques et des transformations microstructurales. En revanche, lors des essais menés par DESQUINES l'éprouvette subit un essai de traction à froid post-trempe donc à température constante.

Une surface (en section) d'ex- $\beta$  dans le ballon inférieure à 8 mm<sup>2</sup> (pour une section initiale de gaine de 16 mm<sup>2</sup>) (Figure IV-42 (a)) ou un rapport entre la surface d'ex- $\beta$  et la surface totale de zircône (toujours en section) inférieur à 1,8 (Figure IV-42 (b)) entraînent systématiquement la rupture de la zone ballonnée lors d'un essai semi-intégral APRP.

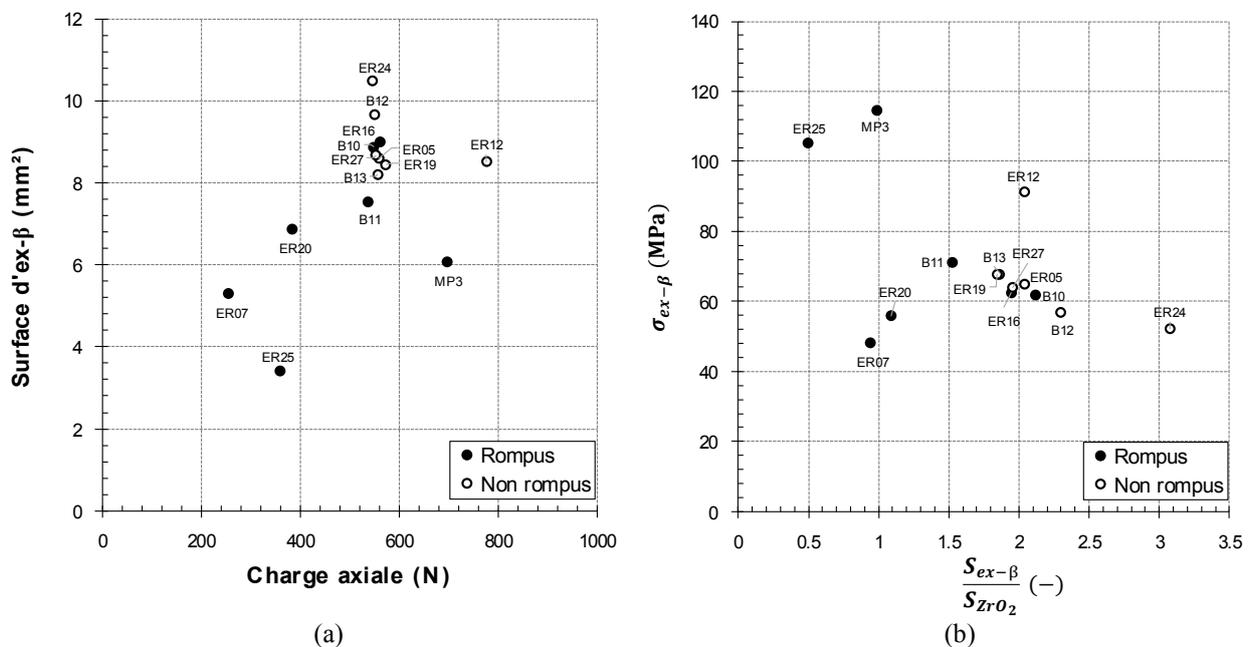


Figure IV-42 : Cartographies de la rupture des éprouvettes vierges lors des essais semi-intégraux APRP en fonction (a) de la surface d'ex- $\beta$  et de la charge axiale maximale et (b) de la contrainte maximale  $\sigma_{ex-\beta} = \frac{F_{max}}{S_{ex-\beta}}$  (en supposant que toute la charge est supportée par l'ex- $\beta$ ) et du rapport de la surface d'ex- $\beta$  et de la surface totale de zircône.

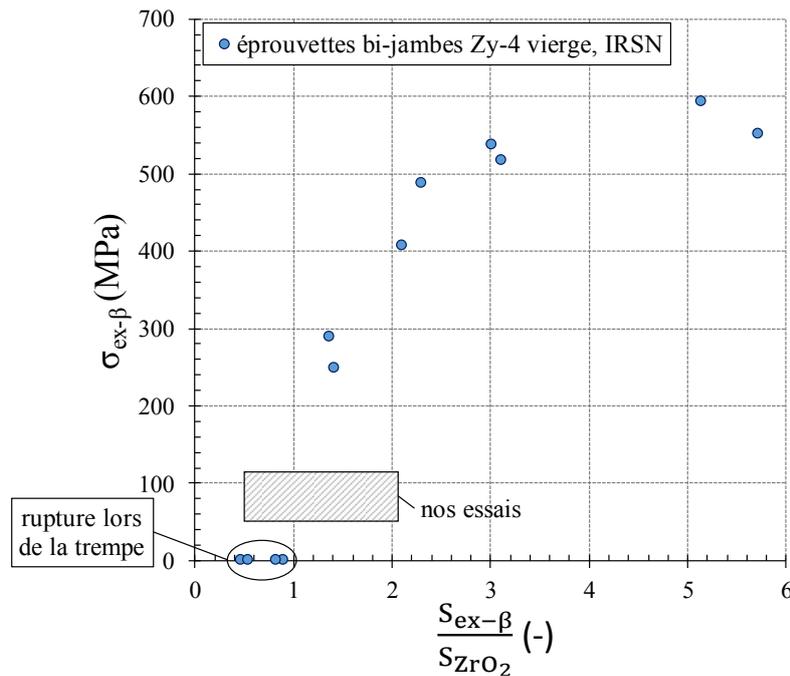


Figure IV-43 : Cartographie de la contrainte à rupture (force axiale à rupture rapportée à la section d'ex-β) en fonction du rapport de la surface d'ex-β et de la surface totale de zircon, obtenue lors d'essais de traction sur des éprouvettes bi-jambes de Zy-4 vierge oxydées à 1200 °C puis directement trempées après le palier d'oxydation [93].

#### IV.C.7. Conclusion sur le comportement à rupture en zone ballonnée

Tout d'abord, la cinétique d'oxydation mesurée est en accord avec la corrélation de référence de la littérature, à savoir celle de CATHCART-PAWEL, ce qui confirme que le ballon atteint bien la température d'oxydation visée (1200 °C).

En zone ballonnée, l'oxydation en face interne et en face externe est identique du fait du bon approvisionnement en vapeur par la fissure d'éclatement. La microstructure du cœur ex-β est micro-composite ; elle est composée d'inclusions d' $\alpha(O)$ , pauvres élément β-gènes et riches en étain et en oxygène (2,2 wt.% en l'absence d'hydrogène), qui germent au niveau des joints de grains β et croissent au niveau de ces joints et à l'intérieur des grains β selon les variants  $\alpha$  des grains β.

De plus, la gaine présente un gradient azimutal de microstructure donc de propriétés mécaniques : le gradient de géométrie induit par la déformation lors du ballonnement-éclatement entraîne un gradient de taux d'oxydation local. Près des lèvres de l'éclatement, l'épaisseur locale de gaine est faible ; la fraction et la taille des inclusions de phase  $\alpha(O)$  sont très élevées. Les teneurs en fer et en chrome dans l'ex-β dans la matrice inter-lamelles sont alors élevées, le fer et le chrome étant chassés par la croissance des inclusions de phase  $\alpha(O)$ . Elles peuvent atteindre des valeurs proches de l'eutectique Zr-Fe-Cr, ce qui tend à confirmer le scénario de formation des structures eutectoïdes et de structures de solidification observées à proximité des lèvres de l'éclatement. Cependant, leur effet sur l'amorçage de la fissure finale et la rupture, dans une zone déjà fragilisée de façon importante par l'oxydation, n'est pas clairement identifié.

Lorsqu'on s'éloigne des lèvres de l'éclatement, la fraction et la taille des inclusions de phase  $\alpha(O)$  diminuent. Au sein de la matrice inter-lamelles des ballons vierges, au comportement ductile, la partition des éléments chimiques entraîne la précipitation de particules d'une taille de l'ordre de celle des phases de Laves ainsi que des précipités observés en fond de cupules des surfaces de rupture.

En présence d'hydrogène, la microstructure de la matrice inter-lamelles est qualifiée de quasi fragile : elle est composée de réseaux de ligaments  $\alpha$  conservant de la ductilité et respectant des orientations spécifiques, entre lesquels le matériau est fragile. L'observation des faciès de rupture d'éprouvettes pré-hydrurées met en évidence le gradient azimutal de la teneur en hydrogène, avec une alternance de zones ductiles et de zones quasi fragiles.

En zone ballonnée, la teneur en hydrogène et l'épaisseur de zircon sont les deux principaux paramètres contrôlant la rupture. D'après ces essais, la morphologie du ballonnement-éclatement

semble avoir une faible influence sur la rupture en zone ballonnée. Les contraintes à rupture sont en accord avec les données de la littérature, mais sur l'intervalle de taux d'oxydation exploré il n'existe pas de critère de rupture en contrainte en  $\text{ex-}\beta$ .

## IV.D. Comportement à rupture hors zone ballonnée

### IV.D.1. Microstructure de la phase ex- $\beta$ hors zone ballonnée

Hors zone ballonnée, de même que pour de faibles taux d'oxydation en zone ballonnée, les inclusions de phase  $\alpha(O)$  sont soit formées au niveau des anciens joints de grains  $\beta$ , soit sous forme de plaquettes ayant crû selon les variants  $\alpha$  des grains  $\beta$  (Figure IV-44). Ces observations confirment que l'hydrogène a peu d'influence sur la transformation de  $\beta$  en inclusions  $\alpha(O)$ , en accord avec de DESQUINES [93]. En effet, lors de travaux sur des gaines de Zy-4 vierges et pré-hydrurées oxydées à 1200 °C puis trempées sans refroidissement préalable, ce dernier a montré que la fraction de matrice inter-lamelles du cœur ex- $\beta$  est indépendante de la teneur en hydrogène.

En revanche, la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes présente une microstructure de type martensitique, avec un entrelacs de fines aiguilles de phase  $\alpha$  orientées selon des directions préférentielles, qui correspondent aux variants  $\alpha$  des anciens grains  $\beta$  (Figure IV-44 et Figure IV-45). Ces observations sont en accord avec les résultats de l'étude fractographique présentés en IV.D.3 et avec les observations réalisées par TORRES [64] ainsi que LEGRAS [143] présentées en IV.B.3.

Par ailleurs, la température de trempé semble avoir peu d'influence sur la microstructure de la phase inter-lamelles enrichie en éléments  $\beta$ -gènes (Figure IV-44 et Figure IV-45). Elle se forme donc après 700 °C lors de la trempé.

Cependant, la température de trempé a une influence sur la microstructure des inclusions de phase  $\alpha(O)$  : plus elle est élevée, plus les inclusions d' $\alpha(O)$  sont fines et nombreuses (et plus la fraction d'inclusions d' $\alpha(O)$  est faible), en accord avec la littérature [42] (Figure IV-46). Les lamelles s'épaississent lorsque le refroidissement est ralenti, aux dépens de la germination de nouvelles lamelles. La Figure IV-44 met en évidence la densité élevée de fines lamelles d' $\alpha(O)$  après un renoyage directement après le palier d'oxydation à 1200 °C.

En accord avec TORRES [64] et DJAFFER cité par STERN [42], une partie des inclusions d' $\alpha(O)$  est formée lors du palier d'oxydation à 1200 °C, avec la partition des éléments d'alliage. Lors du refroidissement lent, ces inclusions croissent et de nouvelles inclusions sont formées. Enfin, lors du renoyage la matrice inter-lamelles adopte une microstructure de trempé, dont la morphologie de la microstructure varie peu avec sa composition chimique, qui est gérée par la partition des éléments d'alliage au cours de la formation de la phase  $\alpha(O)$  en grosses lamelles, en accord avec le scénario proposé en conclusion du Chapitre II.

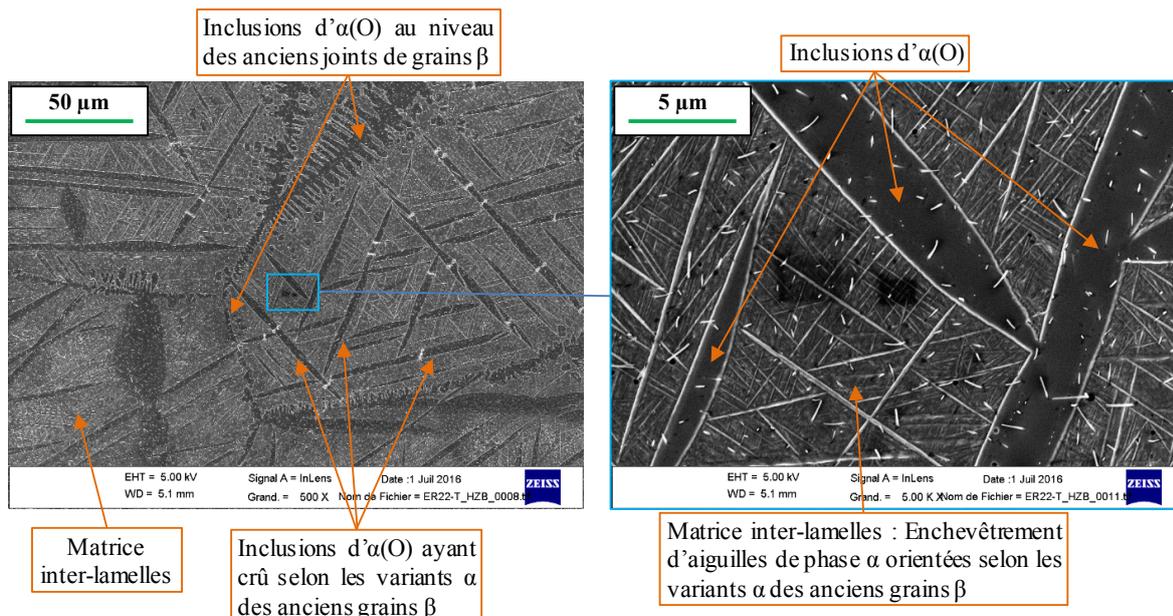


Figure IV-44 : Microstructure du cœur ex- $\beta$  hors zone ballonnée ; mise en évidence de la microstructure de Widmanstätten en panier tressé de la matrice inter-lamelles du cœur. Métallographies MEB d'une coupe transverse à -55 mm du ballon après attaque chimique d'une éprouvette vierge post-essai semi-intégral APRP renoyée à 1200 °C. (Éprouvette ER22 ;  $t_{\text{oxydation}}=523$  s.)

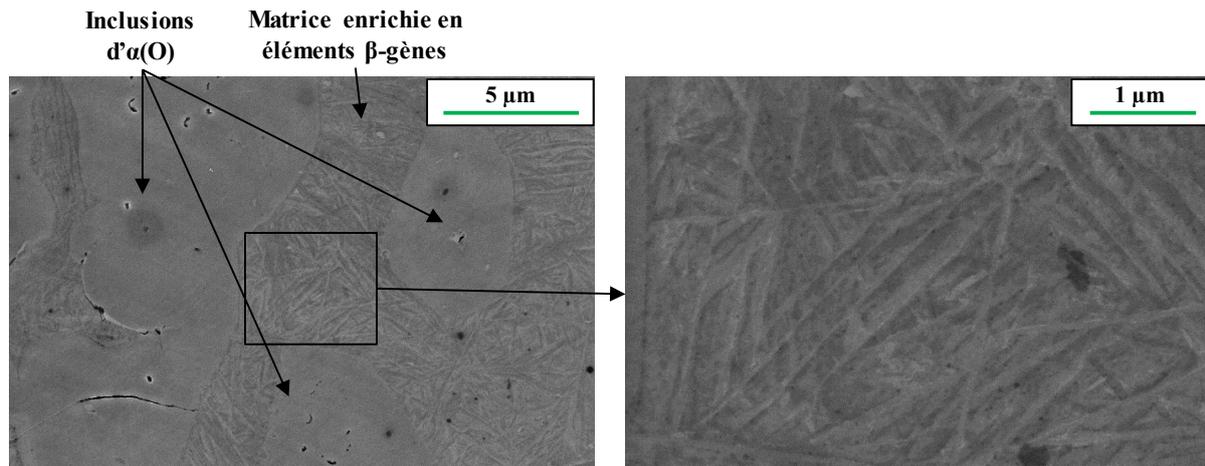


Figure IV-45 : Mise en évidence de la microstructure de Widmanstätten en panier tressé de la matrice enrichie en éléments  $\beta$ -gènes. Métallographies MEB d'une coupe transverse à  $-40$  mm du ballon d'une éprouvette vierge post-essai semi-intégral APRP trempée à  $700$  °C après polissage à l'acide fluorhydrique. (Éprouvette ER26 ;  $t_{\text{oxydation}}=712$  s.)

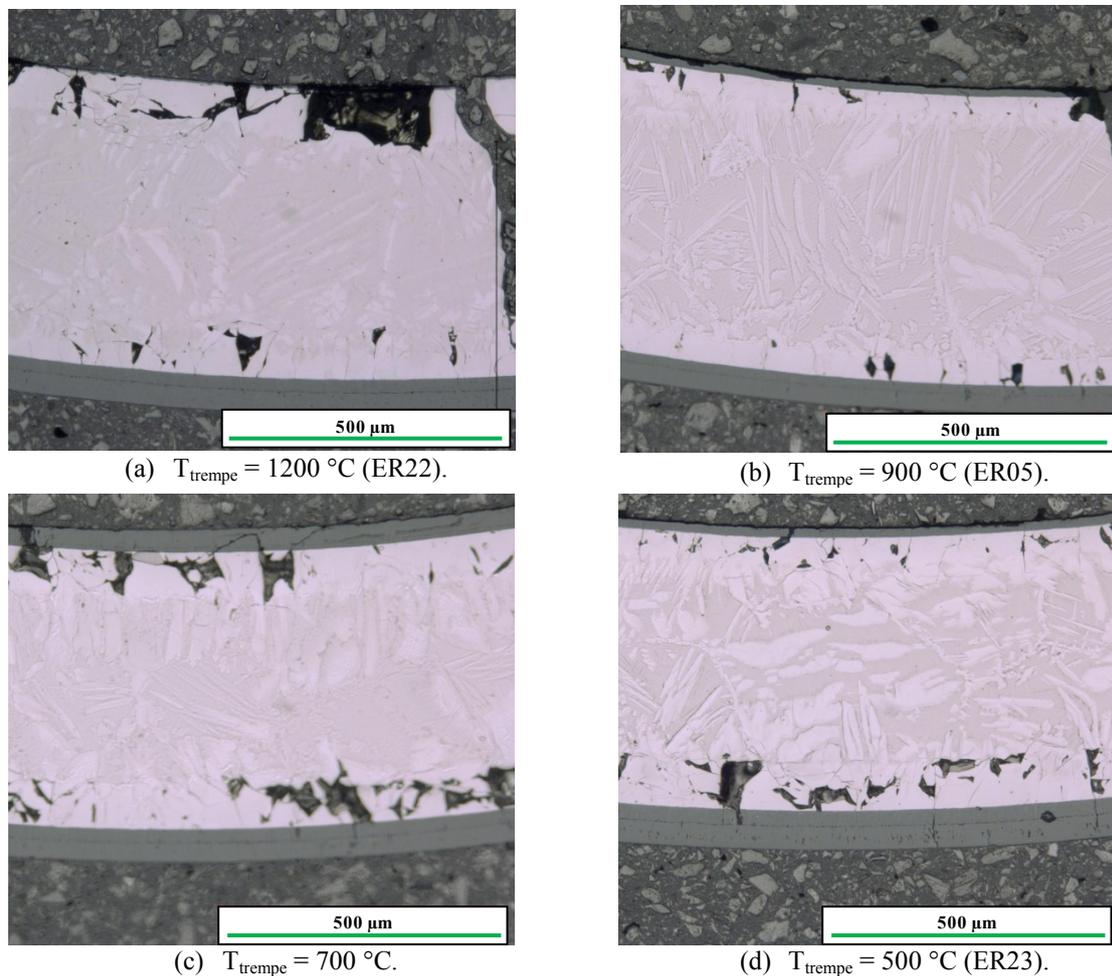


Figure IV-46 : Mise en évidence de l'augmentation de la taille et de la fraction volumique des inclusions de phase  $\alpha(O)$  avec la diminution de la température de trempage. Micrographies optiques post-essais semi-intégraux APRP hors zone ballonnée.

## IV.D.2. Mesure des épaisseurs de phases

### IV.D.2.1. Évolution axiale des épaisseurs de phases

Hors zone ballonnée, à partir d'une distance à l'éclatement de quelques centimètres (typiquement 3-4 cm), l'épaisseur de zircon interne est significativement inférieure à l'épaisseur de zircon externe : la vapeur est confinée et mal renouvelée dans le volume libre de l'éprouvette, ce qui entraîne un approvisionnement en oxygène et par conséquent une oxydation moins importants qu'en paroi interne (Figure IV-47 (a)).

Cette diminution de l'épaisseur relative de zircon interne ( $\frac{\text{épaisseur de zircon interne}}{\text{épaisseur de zircon externe}}$ ) peut également s'accompagner d'une diminution de l'épaisseur relative d' $\alpha(O)$  interne ( $\frac{\text{épaisseur d}'\alpha(O) \text{ interne}}{\text{épaisseur d}'\alpha(O) \text{ externe}}$ ).

Elle est en accord avec les résultats de la littérature, notamment ceux du CEA (Figure IV-47 (b)). Ils ont été obtenus sur des éprouvettes plus courtes, d'une longueur de 150 mm (pour rappel nos éprouvettes mesurent 300 mm de longueur) donc plus sensibles aux effets de bords.

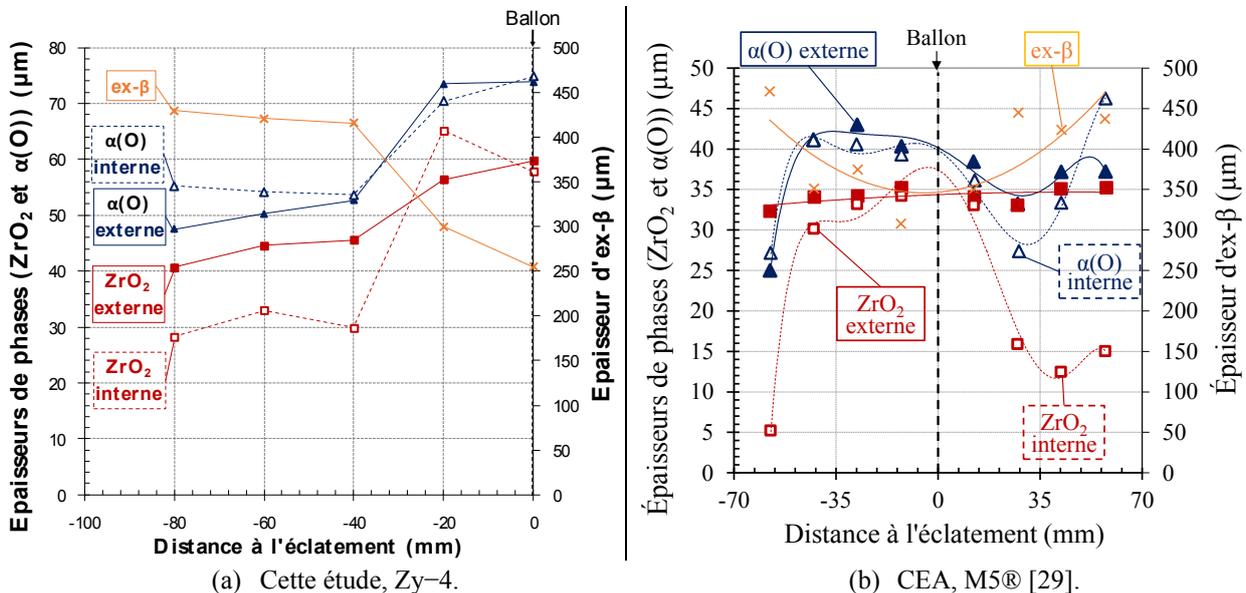


Figure IV-47 : Profils des épaisseurs (moyennées sur la circonférence) de zircon et d' $\alpha(O)$  internes et externes ainsi que du cœur ex- $\beta$ . (a) Éprouvette de Zy-4 ayant subi un essai semi-intégral APRP, oxydée à 1200 °C pendant 363 s. (b) Éprouvette de M5® ayant subi un essai segmenté APRP type CEA, oxydée à 1200 °C pendant 160 s puis directement trempée [29].

Afin d'expliquer l'évolution des épaisseurs des couches d' $\alpha(O)$  interne et externe, BRACHET [29] formule l'hypothèse que ces dernières dépendent de la teneur en hydrogène du cœur  $\beta$  à haute température. En effet, la solubilité maximale de l'oxygène dans la phase  $\beta$  augmente avec la teneur en hydrogène. Autrement dit, plus la teneur en hydrogène augmente, plus la phase  $\beta$  peut absorber d'oxygène, et plus la vitesse de déplacement de l'interface  $\alpha(O)/\beta$  est lente. Ce phénomène est illustré sur la Figure IV-48.

Cependant, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer les variations d'épaisseur de phase  $\alpha(O)$  observées sur la Figure IV-47 (b), car le profil de teneur en hydrogène sur cette éprouvette est symétrique par rapport à l'éclatement, ni celles observées dans notre étude (Figure IV-49, même si la valeur moyenne du rapport des épaisseurs de zircon et d' $\alpha(O)$  externes augmente avec la teneur en hydrogène).

Certes en moyenne l'épaisseur d' $\alpha(O)$  externe normalisée par l'épaisseur de zircon externe (cette dernière est le marqueur des conditions thermiques subies par la gaine) augmente avec la teneur en hydrogène, mais le rapport entre ces deux grandeurs est très dispersé et augmente avec la teneur en hydrogène. Ce constat tend à montrer qu'il y a un équilibre entre les deux débits d'oxygène relatifs qui pilotent la croissance de la couche  $\alpha(O)$ , de la couche  $\alpha(O)$  vers  $\beta$  et de  $\beta$  vers la couche  $\alpha(O)$ .

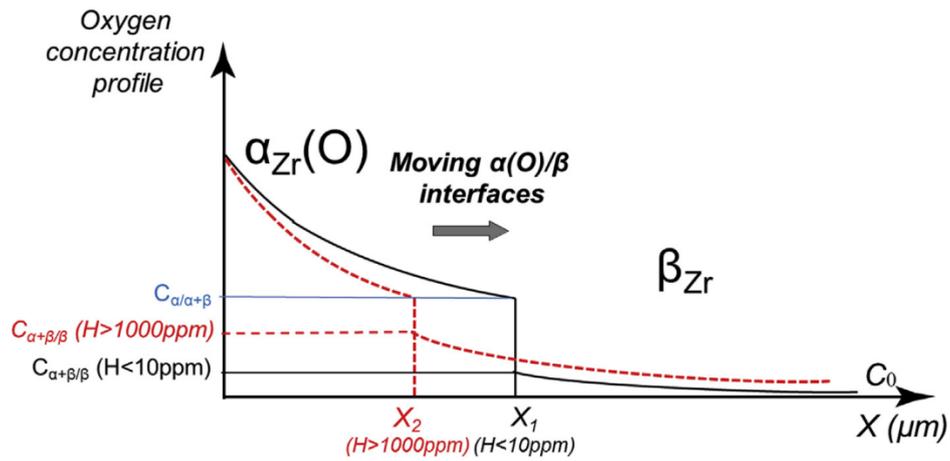


Figure IV-48 : Illustration de l'effet de l'hydrogène sur l'épaisseur d' $\alpha(O)$ , dû à la variation de solubilité de l'oxygène dans la phase  $\beta$  [29].

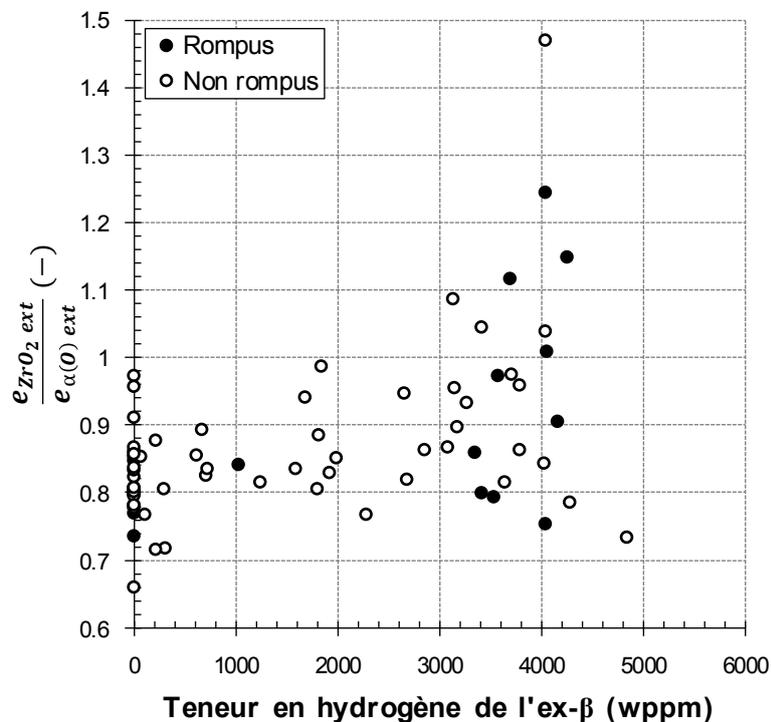


Figure IV-49 : Évolution de l'épaisseur de zircone externe rapportée à l'épaisseur d' $\alpha(O)$  interne en fonction de la teneur en hydrogène rapportée à l'épaisseur d'ex- $\beta$ .

**N.B.** Légende des graphiques hors zone ballonnée :

Des mesures sont réalisées à plusieurs positions axiales pour une même gaine. Ainsi, « Rompus » / « Non rompus » signifient que l'éprouvette a rompu/n'a pas rompu à la position axiale considérée. Ainsi, une même éprouvette peut présenter des mesures à deux positions axiales différentes ayant des états post-essai différents (rompu et non rompu).

La comparaison des mesures des épaisseurs de phases et des surfaces de phases met en évidence des corrélations différentes si l'on se place dans le ballon ou hors ballon, qui s'expliquent par les différences de déformations locales de la gaine dans ces deux configurations (Figure IV-50). En effet, dans le ballon les déformations circonférentielles et radiales sont élevées ; la surface d'interaction entre la vapeur et la gaine est donc plus élevée qu'hors ballon, où la déformation est faible, voire nulle. En considérant que la cinétique d'oxydation est indépendante de l'épaisseur de gaine, le rapport d'une épaisseur  $e$  et d'une surface  $S$  de phase vaut :

$\frac{e}{S} \approx \frac{1}{2\pi r}$ , avec  $r_{ZB} > r_{HZB} \approx r_{nominal}$ , avec  $r$  le rayon interne de la phase,  $r_{ZB}$  et  $r_{HZB}$  les rayons internes en zone ballonnée et hors zone ballonnée respectivement de la phase. Par conséquent, plus la gaine est déformée localement et plus la surface d'oxyde formée est élevée. La dispersion de déformation des gaines dans le ballon permet d'expliquer la dispersion de la corrélation épaisseur/surface de phase observée dans le ballon.

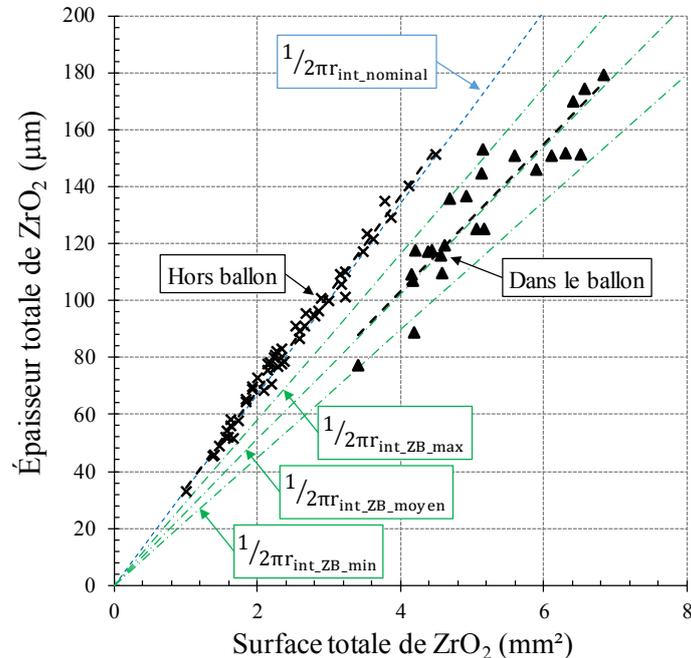


Figure IV-50 : Comparaison de l'épaisseur de phase en fonction de la surface de phase. Illustration avec la zircone (interne + externe). Avec  $r_{int\_nominal}=4,18$  mm ;  $r_{int\_ZB\_moyen}$ ,  $r_{int\_ZB\_min}$  et  $r_{int\_ZB\_max}$  respectivement la moyenne, le minimum et le maximum des rayons internes moyens des gaines mesurés en zone ballonnée.

### Influence de l'épaisseur de zircone interne sur la prise d'hydrogène

D'après la Figure IV-51, il n'y a pas de corrélation entre la prise d'hydrogène et l'épaisseur de zircone interne lors de nos essais, hormis pour de faibles épaisseurs de zircone interne (< 27 µm) où la teneur en hydrogène rapportée au cœur ex-β est systématiquement élevée (> 3000 wppm). La distance de diffusion de l'hydrogène dans la gaine étant faible, la Figure IV-51 tend à montrer que, dans le cas de nos essais, une épaisseur de zircone interne élevée n'est pas nécessairement un indicateur de l'absence de prise d'hydrogène.

On peut envisager un effet de la chronologie de l'oxydation interne sur l'hydruration secondaire : lors de l'oxydation à haute température, l'hydrogène produit par la réaction d'oxydation est absorbé par la paroi interne de la gaine jusqu'à une certaine épaisseur de zircone interne. L'absorption d'hydrogène dans cette zone serait ensuite limitée et se décalerait de part et d'autre de l'éclatement en accompagnant la chronologie de l'oxydation interne.

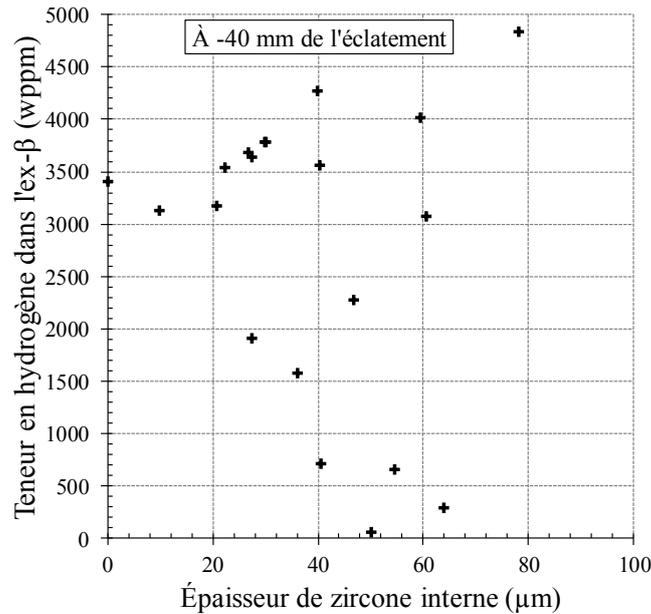


Figure IV-51 : Évolution de la teneur en hydrogène rapportée au cœur ex-β en fonction de l'épaisseur de zircone interne, à -40 mm de l'éclatement.

#### IV.D.2.2. Recherche de l'influence de la morphologie du ballonnement-éclatement sur l'oxydation de la paroi interne hors zone ballonnée

La morphologie du ballonnement-éclatement conditionne, en partie, la pénétration et le renouvellement de la vapeur dans le volume libre de l'éprouvette via la fissure d'éclatement lors de l'essai. Elle conditionne donc a priori également le profil d'oxydation de la paroi interne et le profil d'hydruration secondaire, ce que nous nous proposons d'explorer ici.

De la même façon que pour l'analyse phénoménologique des essais semi-intégraux (Chapitre III), nous avons choisi de caractériser la morphologie du ballonnement-éclatement par la déformation circonférentielle maximale et l'aire de la fissure d'éclatement. Par ailleurs, l'oxydation en face interne est caractérisée par l'épaisseur de zircone interne, normalisée par l'épaisseur de zircone externe afin de s'affranchir du temps d'oxydation des essais et de possibles variations locales de la température d'oxydation.

D'après la Figure IV-52, l'oxydation de la paroi interne hors zone ballonnée (à -40 et -80 mm du ballon) semble indépendante de l'aire de la fissure d'éclatement et de la déformation circonférentielle maximale du ballon.

Cette absence de corrélation peut être due à la non-prise en compte de l'agencement des pastilles internes et de la courbure de la gaine après éclatement qui vont perturber plus ou moins la pénétration de la vapeur par la fissure de l'éclatement et complexifier le chemin d'approvisionnement en gaz à travers le volume libre de l'éprouvette.

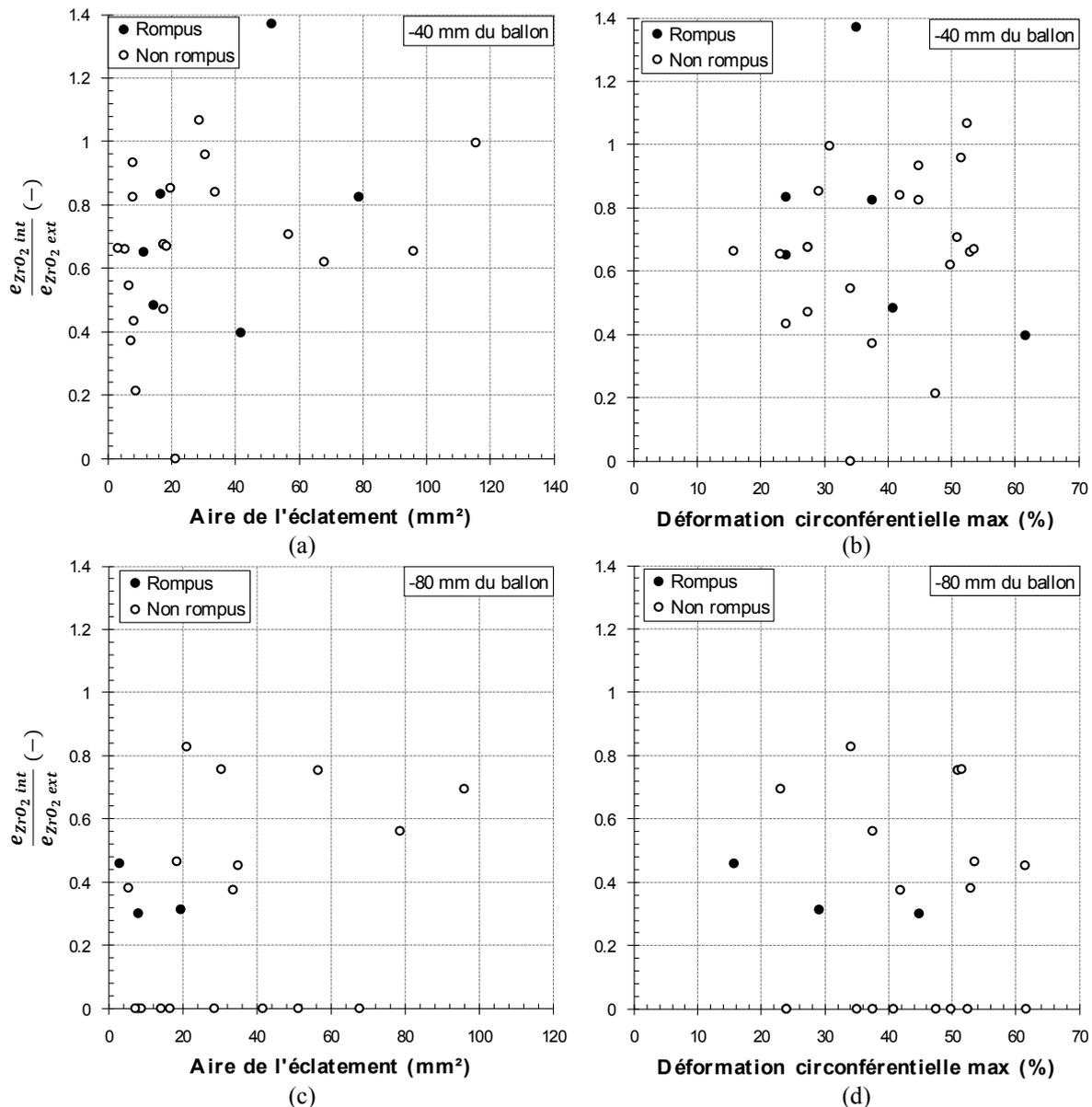


Figure IV-52 : Mise en regard de la morphologie du ballonnement-éclatement et de l'oxydation de la paroi interne. Évolution de l'épaisseur de zircone interne normalisée par l'épaisseur de zircone externe en fonction de l'aire de la fissure d'éclatement et de la déformation circonférentielle maximale du ballon à -40 mm (respectivement (a) et (b)) et -80 mm du ballon (respectivement (c) et (d)).

#### IV.D.2.3. Surépaisseurs locales de la zircone externe

Lors des expertises métallographiques, des surépaisseurs locales de la couche de zircone externe, orientées vers l'intérieur de la gaine, sont observées sur certaines éprouvettes (Figure IV-53). Ces surépaisseurs ne sont pas systématiques et sont observées dans le ballon et hors zone ballonnée. De manière générale, elles sont plus nombreuses et marquées (en profondeur) à environ -40 mm du ballon qu'au droit du ballon ou qu'à une distance significative du ballon (~-80 mm) (Figure IV-54). Il est à noter que 40 mm est une distance suffisamment proche du ballon pour que la gaine soit impactée par la déformation du ballonnement-éclatement (Figure IV-55). D'après ces essais, les surépaisseurs à -40 mm du ballon semblent être indépendantes de la durée du palier d'oxydation à 1200 °C (en termes de taille et de fréquence). En revanche, au niveau du ballon et à -80 mm, le nombre de surépaisseurs augmente avec la durée du palier d'oxydation.

Dans très peu de cas cependant ces surépaisseurs sont observées à différentes positions axiales éloignées de la gaine (à -40 mm et -80 mm du ballon) pour les mêmes positions azimutales, laissant penser à un défaut long orienté parallèlement à l'axe de la gaine.

À leur niveau la couche d' $\alpha(O)$  garde généralement la même épaisseur et pénètre donc dans la phase ex- $\beta$ . Ces défauts semblent être orientés dans le sens axial de la gaine et sont parfois suffisamment longs pour être observés à la même position azimutale sur le faciès de rupture et sur la coupe polie sous-jacente distante de quelques millimètres (Figure IV-56). En revanche, ce type de surépaisseur n'a jamais été observé dans la couche de zircone interne.

Ce type de défaut est parfois observé sur le faciès de rupture (Figure IV-56 (a)), mais leur présence n'entraîne pas systématiquement la rupture à leur position axiale. De plus, la complexité des faciès de rupture ne nous permet pas d'affirmer que ce type de défaut est à l'origine de la rupture. Ainsi, il est difficile de déterminer l'influence des surépaisseurs locales de zircone externe sur la rupture.

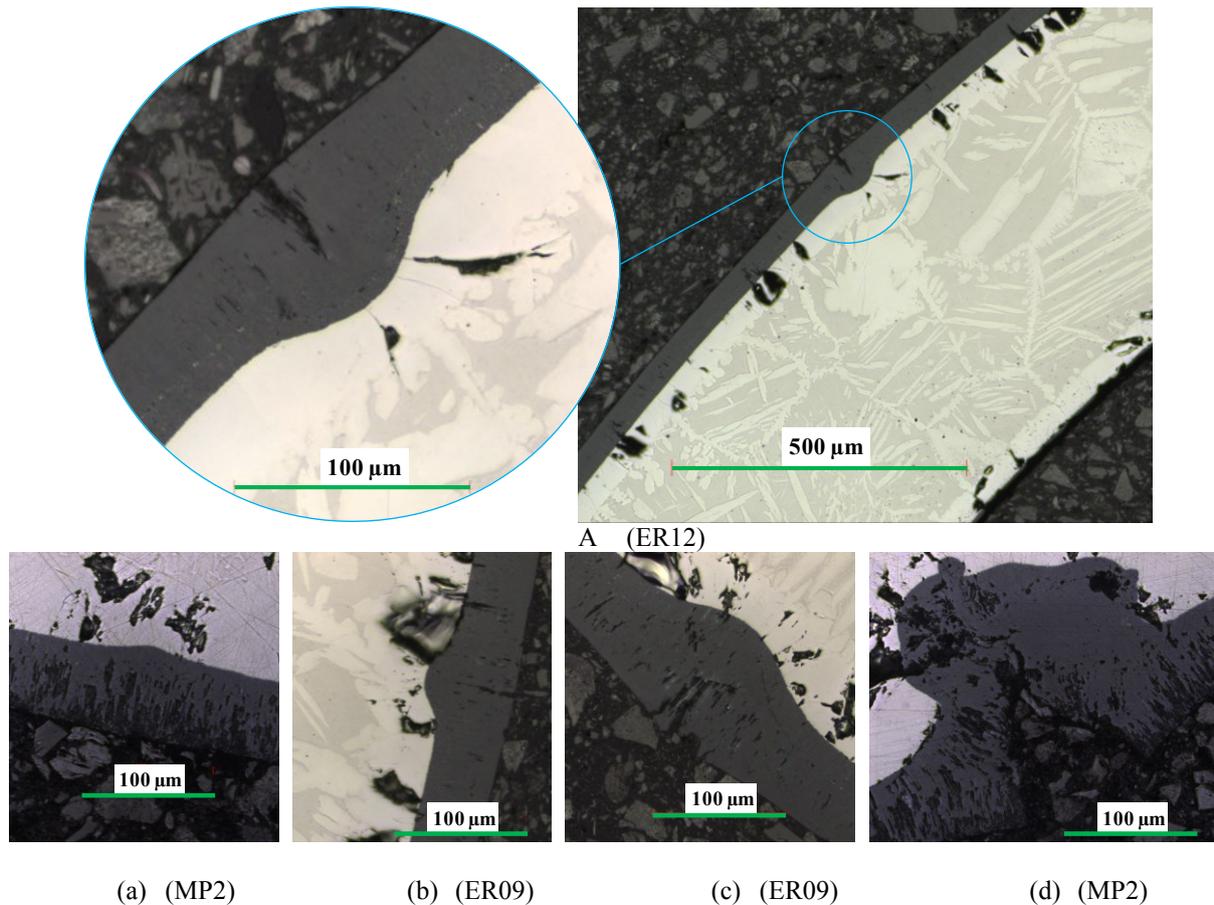


Figure IV-53 : Typologies des surépaisseurs de zircone externe observées post-essais semi-intégraux APRP.

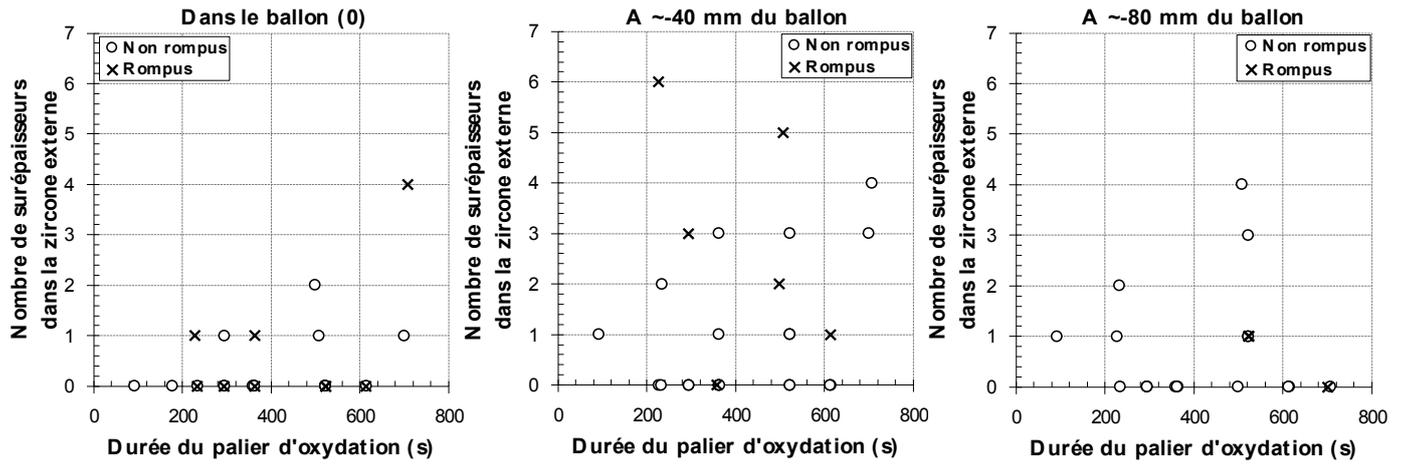


Figure IV-54 : Influence de la durée de palier d'oxydation à 1200 °C et de la distance à l'éclatement sur le nombre de surépaisseurs de zircon externe observées post-essais semi-intégraux APRP.

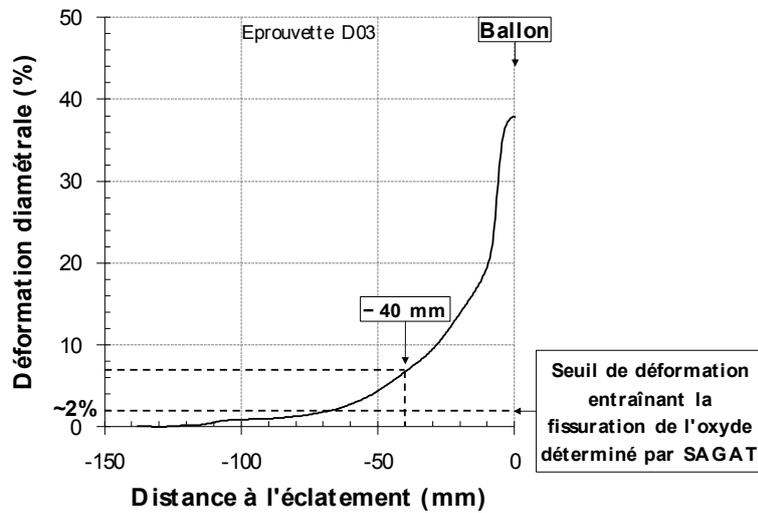
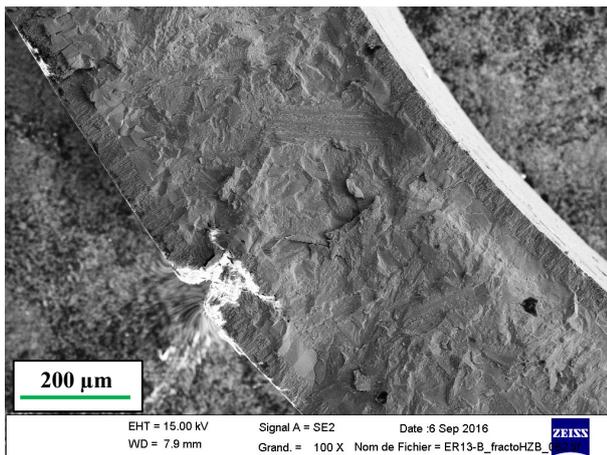
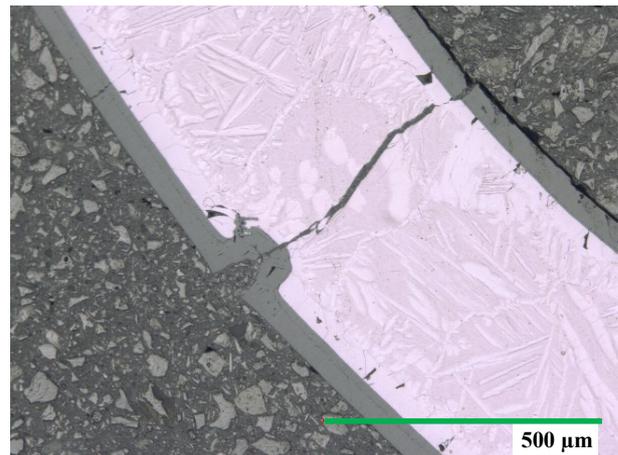


Figure IV-55 : Profilométrie caractéristique d'une éprouvette post-essai semi-intégral APRP.



(a)



(b)

Figure IV-56 : Mise en évidence de l'orientation axiale des surépaisseurs de zircon externe. (a) Fractographie MEB et (b) micrographie optique sous-jacente d'une éprouvette rompue hors zone ballonnée lors d'un essai semi-intégral APRP avec un palier d'oxydation de 294 s à 1200 °C (éprouvette ER13 ;  $t_{\text{oxydation}}=294$  s).

L'origine et le moment de création de ces défauts ne sont pas établis. Plusieurs hypothèses ont été envisagées et successivement écartées.

- Ces défauts pourraient être le résultat de rayures axiales des éprouvettes préalables à l'essai. Cependant, leur taille est très supérieure à la tolérance de fabrication et le fait que leur répartition azimutale et axiale ne soit pas systématique à gaine donnée tend à infirmer cette hypothèse.
- Ils ne présentent pas l'aspect caractéristique jaune d'une pollution à l'azote, défaut parfois observé sur des défauts similaires lors d'essais d'oxydation à haute température.
- Une autre hypothèse est la fissuration, lors du ballonnement éclatement, de la micro-couche d'oxyde formée en début d'essai, permettant à la vapeur d'accéder directement au métal donc d'accélérer localement la cinétique d'oxydation, sur le modèle des travaux de SAGAT [154] [155] sur des gaines de Zircaloy pré-oxydées, pressurisées et soumises à une rampe de température. Le scénario proposé par SAGAT (pour une oxydation significative) consiste dans un premier temps en la formation de la zircone et de l' $\alpha(O)$ , qui implique des contraintes supplémentaires de traction dans le cœur  $\alpha/\beta$  (Figure IV-57 (a)). Puis l'augmentation de température entraîne l'affaiblissement des propriétés mécaniques de ce dernier, qui se déforme. À partir d'une déformation de 2 %, la zircone se fissure et l'oxydation est localement accélérée (Figure IV-57 (b)→(d)). L'aspect de ces défauts présente de grandes similitudes avec ceux observés dans cette étude (Figure IV-57 (e)) et à -40 mm, zone où leur localisation est la plus significative, la déformation est supérieure au seuil de fissuration de la zircone défini par SAGAT de 2 % (Figure IV-55). Cependant, le fait que leur répartition azimutale et axiale ne soit pas systématique à gaine donnée tend également à infirmer cette hypothèse. De plus, après éclatement, la contrainte circonférentielle est presque nulle donc il n'y aurait plus lieu d'avoir la fissure.

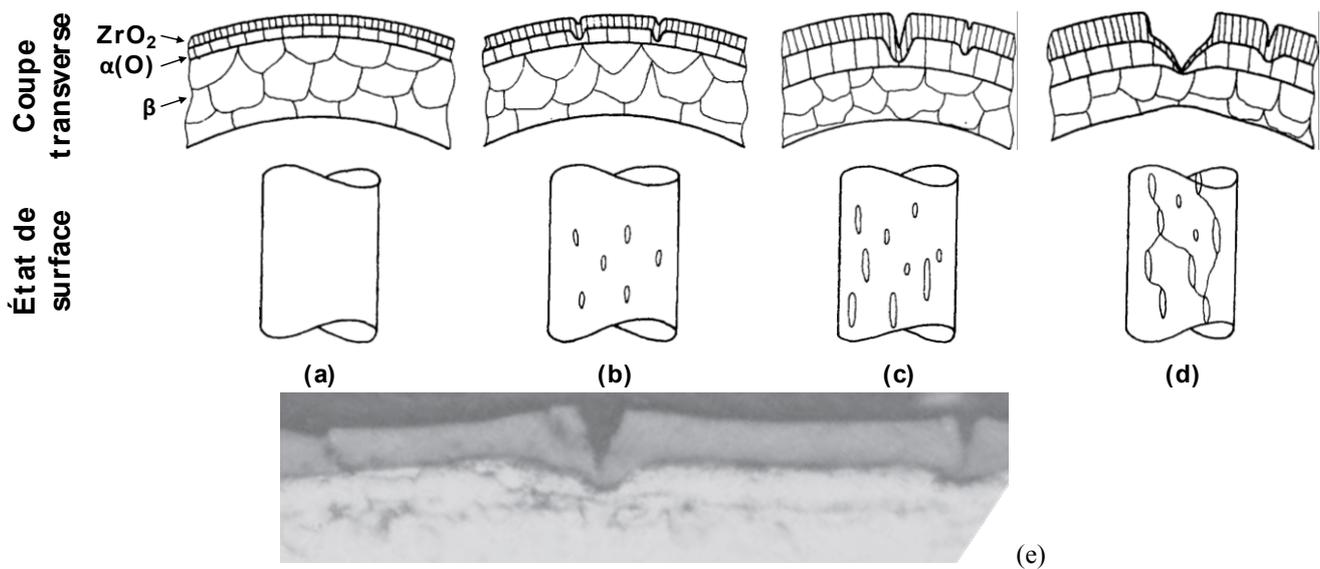


Figure IV-57 : (a)→(d) Scénario de l'évolution de la déformation d'une gaine de Zircaloy pré-oxydée pressurisée et soumise à une rampe de température sous vapeur [154]. (e) Micrographie optique correspondante [155].

Une autre éventualité est la fissuration de la zircone due à une augmentation de la contrainte circonférentielle locale avec l'épaisseur de zircone, contrainte circonférentielle en compression pour de faibles épaisseurs de zircone puis en traction pour des épaisseurs de zircone élevées. Elle se base sur les travaux de PREUSS [53] qui a étudié le profil de contrainte dans la zircone en fonction de la distance à l'interface métal/oxyde de gaines d'Optimized-ZIRLO oxydées sous vapeur à 415 °C (Figure IV-58 (a)). Ce profil est en accord avec les résultats issus de [156] obtenus sur des gaines de Zy-4 recristallisé oxydées sous air à 415 °C.

À l'interface entre la zircone et le métal, les contraintes circonférentielles sont en compression et atteignent 1200 MPa [53] (Figure IV-58 (a)). Un gradient de contraintes circonférentielles dans l'épaisseur de zircone est observé et à partir de  $\sim 70\text{-}80\ \mu\text{m}$  la zircone est en tension.

Bien que les conditions d'oxydation soient différentes dans le cas d'un APRP, nous proposons le scénario présenté sur la Figure IV-59 pour expliquer la formation de ces surépaisseurs de zircone

externe. Au fur et à mesure de la croissance de l'épaisseur de zircone, la valeur absolue de la contrainte au niveau de l'interface zircone-gaz diminue du fait de la courbure de la gaine (Figure IV-58 (b) et Figure IV-59 (a)→(c)). À partir d'une certaine épaisseur, la zircone passe en tension ce qui peut entraîner l'amorce d'une fissure (Figure IV-59 (d)) facilitant l'accès de l'oxygène au métal sous-jacent et catalysant ainsi localement l'oxydation (Figure IV-59 (e)). Cependant, les conditions de leur formation sont systématiquement réunies et avec ce scénario les défauts sont attendus plus fréquemment.

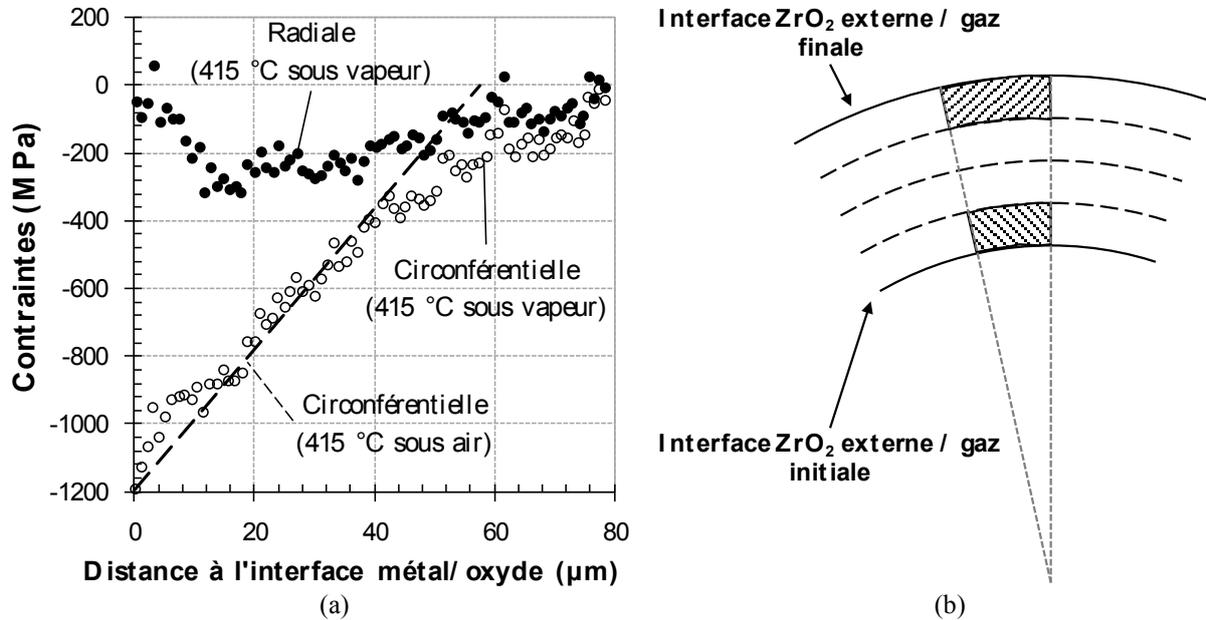


Figure IV-58 : (a) Profil de contraintes résiduelles dans l'épaisseur de zircone externe à partir de l'interface métal/oxyde pour une gaine d'Optimized-ZIRLO oxydée sous vapeur pendant 600 jours à 415 °C. Contraintes circonférentielles et radiales mesurées par diffraction des rayons X synchrotron à l'ESRF, d'après [53]. Comparaison aux contraintes résiduelles mesurées dans des gaines de Zy-4 oxydées sous air à 415 °C [156]. (b) Schéma explicatif de la diminution de la contrainte circonférentielle de compression avec la distance à l'interface  $ZrO_2/\alpha(O)$ .

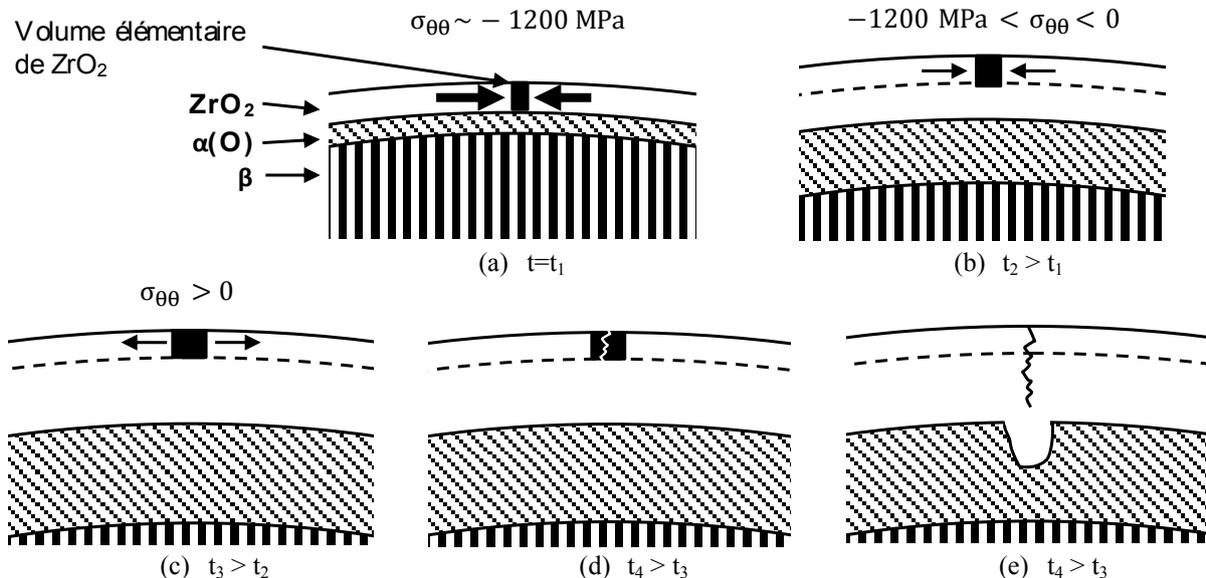


Figure IV-59 : Proposition de scénario de formation des surépaisseurs de zircone externe observées lors des essais semi-intégraux APRP.

Ces surépaisseurs locales de zircon externe ne sont pas les seules hétérogénéités azimutales.

#### *IV.D.2.4. Évolution azimutale des épaisseurs de phases*

Deux situations sont observées hors zone ballonnée :

- Soit les épaisseurs de zircon et d' $\alpha(O)$  internes et externes suivent la même évolution azimutale, comme dans le ballon (Figure IV-60 (a)) ;
- Soit il existe une (et une seule) diminution locale de l'épaisseur de zircon interne et/ou de l'épaisseur d' $\alpha(O)$  interne sur un secteur angulaire de 40 à 100°, où elles peuvent être presque nulles (Figure IV-61 et Figure IV-60 (b)). Cette inhomogénéité azimutale des épaisseurs de phases internes est locale axialement : pour deux positions axiales différentes avec des épaisseurs de phases internes moyennes semblables, elle peut être présente pour la position axiale la plus proche de l'éclatement et absente pour la position axiale la plus éloignée de l'éclatement.

L'hypothèse d'un gradient thermique azimutal n'est pas pertinente pour expliquer (ce phénomène) cette inhomogénéité azimutale des épaisseurs de phases internes, les épaisseurs de phases externes étant quasi uniformes azimutalement (au gradient thermique azimutal déterminé lors de la qualification thermique du four près). En accord avec la littérature [130] [29] [4], l'hypothèse envisagée pour expliquer ce phénomène est la variation locale de l'épaisseur de l'espace entre la paroi interne de la gaine et les pastilles. En effet, les douze pastilles d'alumine, insérées au sein des gaines avant l'essai pour simuler le comportement thermique du combustible, ont une hauteur de 24,5 mm et un diamètre de 7,9 mm (Chapitre II) et leur empilement au sein de la gaine n'est pas contrôlé et peut évoluer au cours de l'essai, notamment lors de l'éclatement. Suivant leur configuration au sein de la gaine, les pastilles peuvent modifier :

- En cas de contact (Figure IV-62), la thermique de la gaine, les pastilles ayant des propriétés thermiques différentes du Zy-4. Cependant, l'évolution de la thermique des pastilles au cours de l'essai nous est inconnue, les pastilles n'étant pas instrumentées de dispositifs permettant le suivi de la température.
- En cas de contact, la chimie de l'interface avec la gaine. L'épaisseur de l'espace entre la paroi interne de la gaine et les pastilles est alors localement nulle, les interactions entre la vapeur et la gaine sont donc diminuées et par conséquent l'oxydation est limitée.
- L'environnement du volume libre de l'éprouvette, les pastilles constituant autant d'obstacles perturbant les écoulements gazeux et l'approvisionnement en vapeur d'eau.

L'observation de cette inhomogénéité azimutale des épaisseurs de phases internes est en accord avec les résultats de la littérature, notamment ceux du KIT [130] pour des temps de palier d'oxydation à haute température plus courts et par conséquent pour des épaisseurs de phases plus faibles (l'épaisseur de zircon externe est de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ ) (Figure IV-63), ceux du CEA [29] et ceux d'ANL [4]. Des essais ont été réalisés en remplaçant les 12 pastilles par un unique barreau d'alumine centré, de la longueur de la hauteur cumulée des 12 pastilles. L'observation des inhomogénéités azimutales des épaisseurs de phases internes est similaire au cas avec empilement de pastilles, attribuées au contact pastille-gaine dû à la flexion de la gaine lors de l'éclatement.

Cette inhomogénéité azimutale des épaisseurs de phases internes est associée à une prise d'hydrogène massive ( $[\text{H}]_{\text{ex-}\beta} \geq 1800 \text{ wppm}$ ). Cependant, à partir de cette étude il nous est impossible de déterminer leur rôle sur l'absorption d'hydrogène.

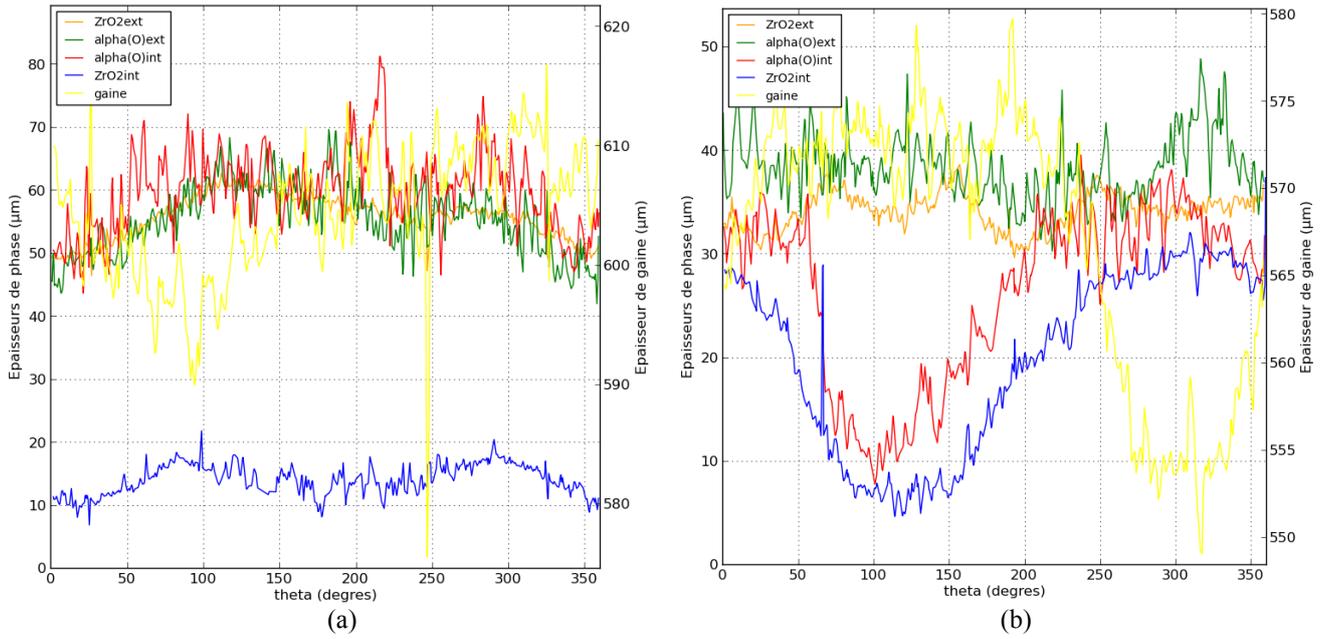


Figure IV-60 : Évolutions azimutales des épaisseurs de phases et de gaine caractéristiques de la zone hors ballon, (a) sans (épreuve ER01) et (b) avec une inhomogénéité azimutale des épaisseurs de phases internes (épreuve ER24).

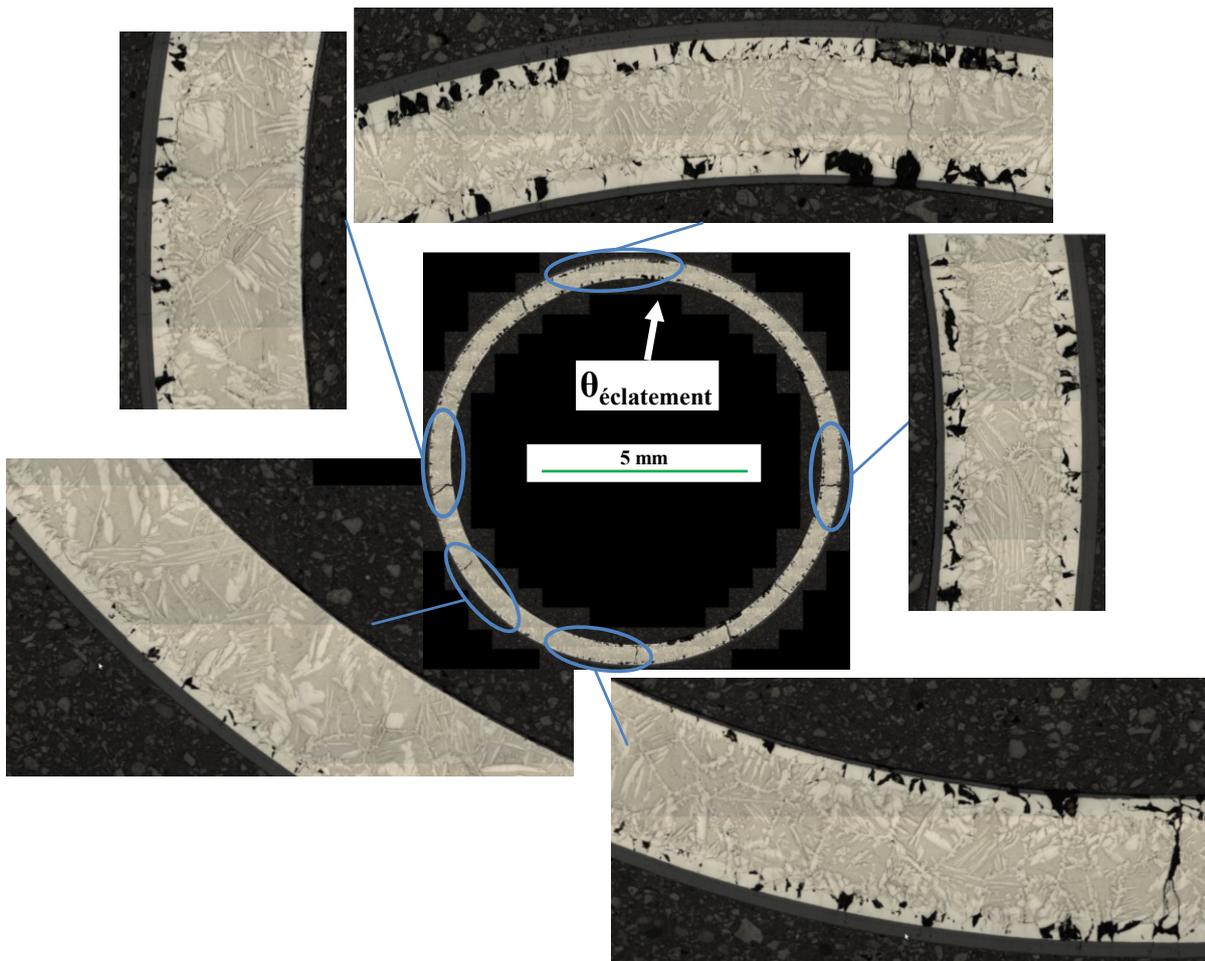


Figure IV-61 : Illustration de l'inhomogénéité des épaisseurs de phases en face interne hors zone ballonnée d'une gaine combustible de Zy-4 post-essai semi-intégral APRP. (Épreuve ER21 ;  $t_{\text{oxidation}}=363$  s.)

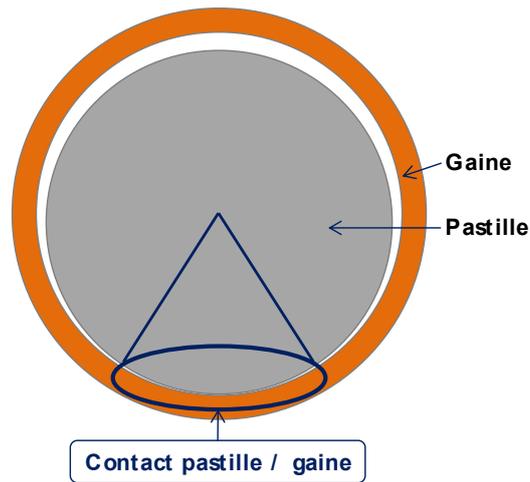


Figure IV-62 : Hypothèse de l'origine de l'inhomogénéité azimutale des épaisseurs de phases internes : illustration schématique du contact pastille/gaine.

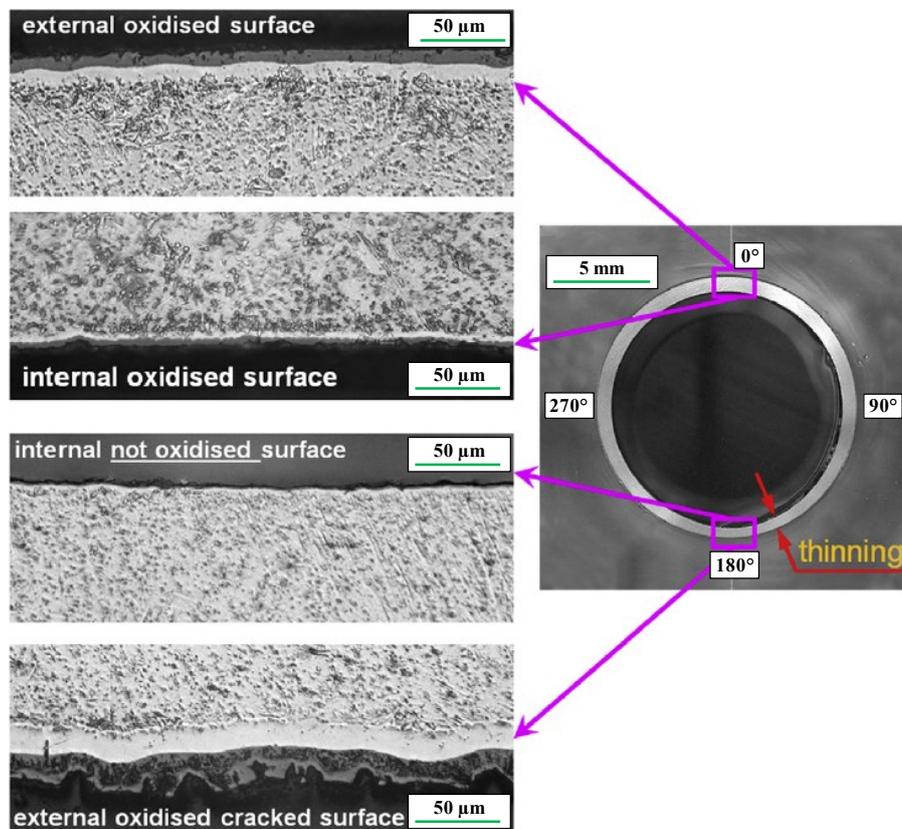


Figure IV-63 : Métallographie à 20 mm de l'éclatement de la gaine #3 issue de l'assemblage de l'essai QUENCH-L0 à 0° et 180° par rapport à l'opposé de l'éclatement. Mise en évidence de l'inhomogénéité de l'oxydation de la paroi interne, d'après [130].

### IV.D.3. Mécanismes de rupture hors zone ballonnée

Nous l'avons vu, la rupture hors zone ballonnée intervient dans la zone d'hydruration secondaire pour des teneurs en hydrogène élevées ( $[H] > 1500$  wppm). Les faciès de rupture sont similaires à ceux observés en zone ballonnée sur matériau pré-hydruré : il existe des variations azimutales de la microstructure de la phase enrichie en éléments  $\beta$ -gènes avec une alternance de zones ductiles et de zones quasi fragiles (Figure IV-64).

La microstructure en zone d'hydruration secondaire (d'une éprouvette vierge ou pré-hydrurée) est comparable à celle de la zone ballonnée d'une éprouvette pré-hydrurée. En revanche, la géométrie donc le comportement mécanique dans ces deux situations sont différents.

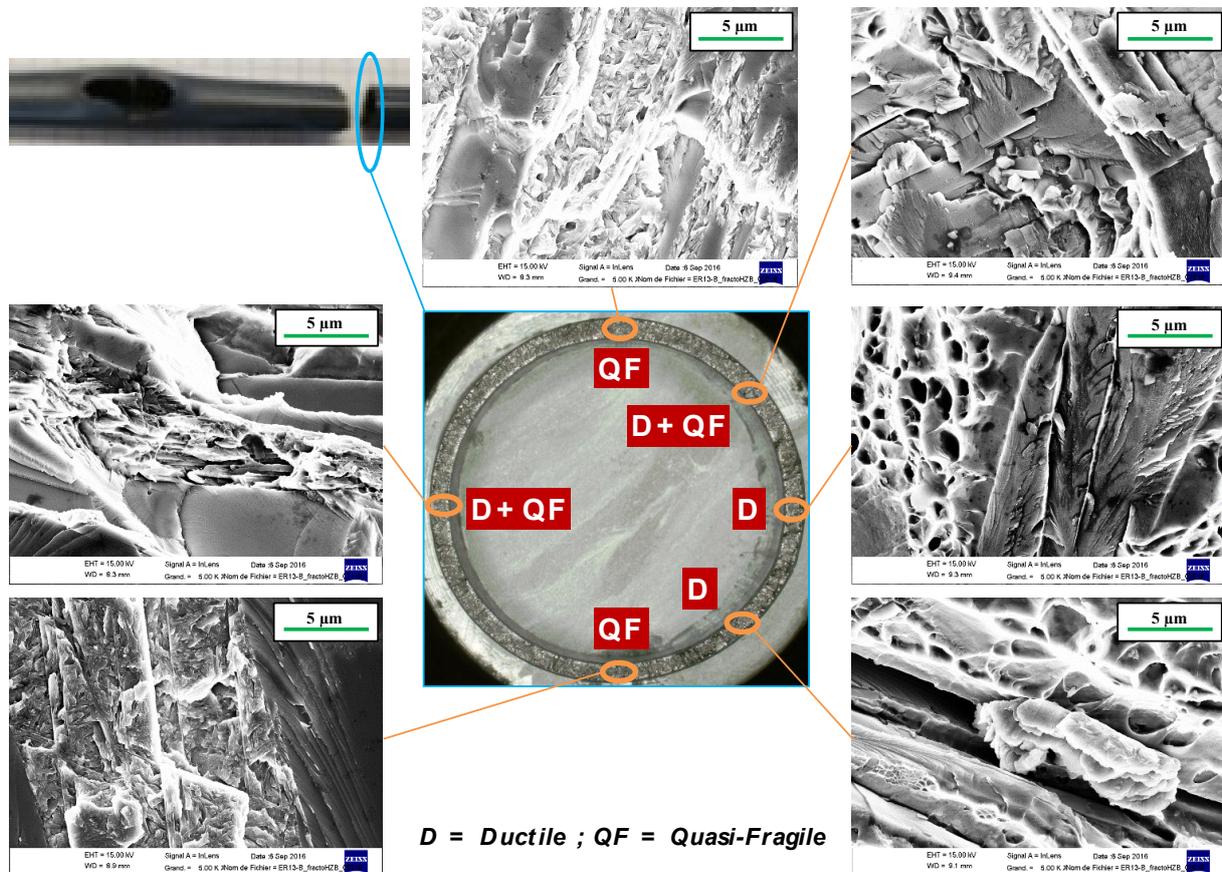


Figure IV-64 : Illustration de l'évolution de la microstructure de la matrice riche en éléments  $\beta$ -gènes d'une section de gaine de teneur en hydrogène élevée. Fractographies MEB post-essai semi-intégral APRP d'une éprouvette vierge rompue hors zone ballonnée. Modes de rupture de la matrice inter-lamelles : D=Ductile, QF=Quasi Fragile. (Éprouvette ER13 ;  $t_{\text{oxydation}}=294$  s.)

#### IV.D.4. Distribution locale des éléments chimiques

Hors zone ballonnée, la teneur en oxygène des inclusions de phase  $\alpha(O)$  augmente avec la teneur en hydrogène au sein du cœur  $\text{ex-}\beta$ , en faisant l'hypothèse que la prise d'hydrogène au sein des couches de  $\text{ZrO}_2$  et d' $\alpha(O)$  est négligeable (Figure IV-65) [63] [64]. Pour des teneurs en hydrogène inférieures à 700 wppm, l'influence de la teneur en hydrogène sur la teneur en oxygène des inclusions de phase  $\alpha(O)$  n'est pas décelable. La teneur en oxygène dans les inclusions de phase  $\alpha(O)$  est alors de l'ordre de 2 wt.%. En revanche, pour des teneurs en hydrogène de 5000 wppm la teneur en oxygène dans les inclusions de phase  $\alpha(O)$  atteint  $\sim 5$  wt.%.

Ces résultats sont en accord avec l'évolution de l'augmentation de la solubilité maximale de l'oxygène dans la phase  $\beta$  avec l'augmentation de la teneur en hydrogène [77] et avec les résultats des travaux de thèse de TORRES [142] (Figure IV-65).

Cette augmentation de la teneur en oxygène dans  $\beta$  conjuguée à la prise d'hydrogène participe à la fragilisation locale de la gaine.

Par ailleurs, la partition des éléments chimiques est similaire à celle observée en zone ballonnée, avec un enrichissement en éléments  $\beta$ -gènes Fe et Cr dans la matrice inter-lamelles au niveau de l'interface avec les inclusions  $\alpha(O)$  (Figure IV-66). Elle ne semble donc pas influencée qualitativement par l'hydrogène.

Enfin, la distribution des éléments chimiques ne semble pas influencée par le scénario de refroidissement. En effet, le profil de composition chimique sur une section de gaine renoyée à

1200 °C (Figure IV-67) est similaire à celui d'une gaine renoyée à 700 °C (Figure IV-66), notamment la teneur en oxygène des inclusions  $\alpha(O)$  et de la matrice inter-lamelles.

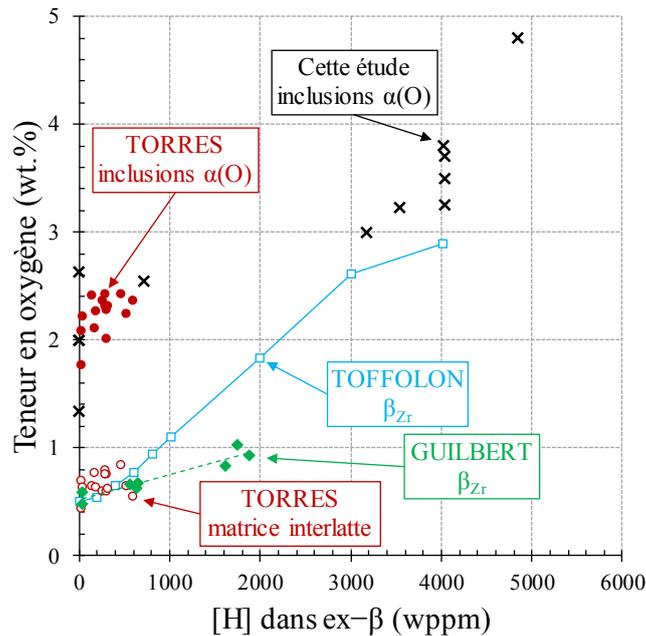


Figure IV-65 : Évolution de la teneur en oxygène de la phase ex- $\beta$  en fonction de la teneur en hydrogène rapportée au cœur ex- $\beta$  (hypothèse que la teneur en hydrogène dans les couches de zircon et d' $\alpha(O)$  est négligeable). Comparaison des résultats de cette étude (teneur en oxygène mesurée dans les inclusions de phase  $\alpha(O)$  à la microsonde de Castaing) avec ceux de TORRES à 1200 °C [142] (mesures à la microsonde de Castaing dans les inclusions de phase  $\alpha(O)$  et dans la matrice inter-lamelles) et de TOFFOLON à 1200 °C [77] obtenus par calculs d'équilibre thermodynamique dans la phase  $\beta_{Zr}$  du  $Zr-4$ .

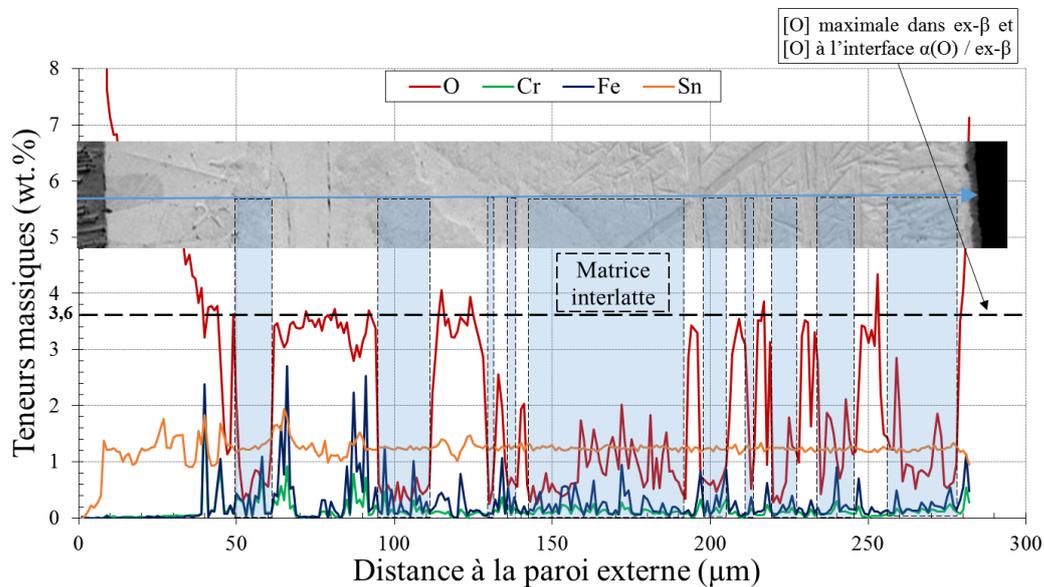


Figure IV-66 : Profil de composition chimique mesuré en microsonde de Castaing post-essai semi-intégral APRP hors zone ballonnée sur une éprouvette vierge (ER25 ;  $t_{oxydation}=712$  s), superposé à la microstructure correspondante (cliché MEB en électrons rétrodiffusés).

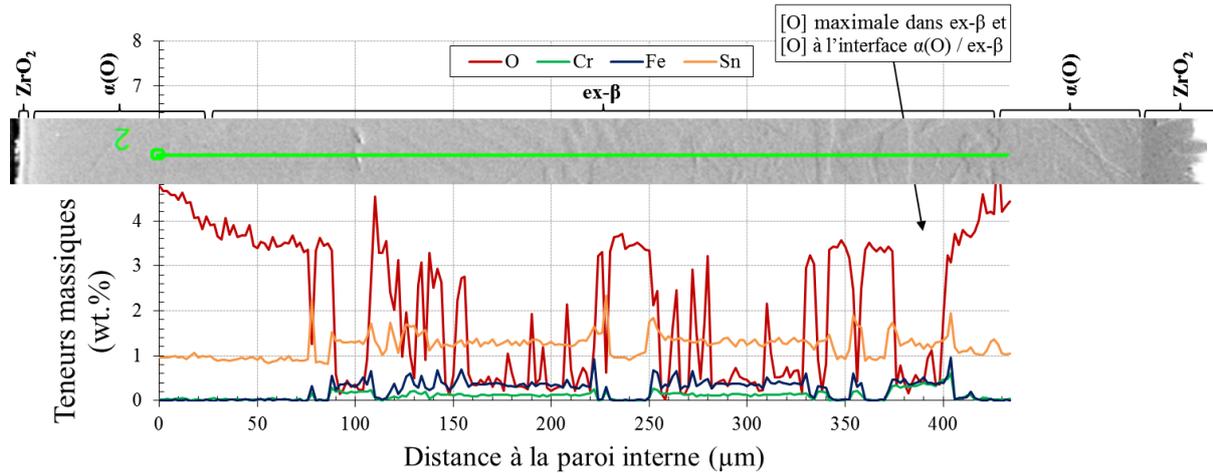


Figure IV-67 : Profil de composition chimique mesuré en microsonde de Castaing post-essai semi-intégral APRP hors zone ballonnée sur une éprouvette vierge renoyée à 1200 °C (éprouvette ER22 ;  $t_{\text{oxydation}}=523$  s), superposé à la microstructure correspondante (cliché MEB en électrons secondaires).

#### IV.D.5. Comportement à rupture hors zone ballonnée en fonction de la microstructure locale

La cartographie de la contrainte axiale maximale rapportée à la surface d'ex- $\beta$  (qui permet de prendre en compte l'amincissement du cœur ex- $\beta$ ) en fonction de la teneur en hydrogène rapportée au cœur ex- $\beta$  met en évidence l'existence d'une frontière entre les éprouvettes dont la zone d'hydruration secondaire résiste au passage du front de trempe (sous chargement axial) et celles dont la zone d'hydruration secondaire est susceptible de rompre (Figure IV-68). Plus la teneur locale en hydrogène est élevée, plus la contrainte à rupture est faible.

Il existe ainsi une corrélation entre le comportement à rupture hors zone ballonnée et la microstructure locale de la gaine. Ce seuil de contrainte à rupture en fonction de la teneur en hydrogène hors zone ballonnée (à laquelle est corrélée la teneur moyenne en oxygène du cœur ex- $\beta$ ) peut être approché par la loi linéaire (Éq. IV-2) :

$$\sigma_{\text{ex-}\beta} = \frac{F_{\text{max}}}{S_{\text{ex-}\beta}} = A - B \times [\text{H}]_{\text{ex-}\beta} \quad \text{Éq. IV-2}$$

avec  $A=127$  MPa et  $B=0,0228$  MPa.wppm<sup>-1</sup>.

**N.B.** On rappelle que le cœur ex- $\beta$  s'entend inclusions  $\alpha(\text{O})$  comprises.

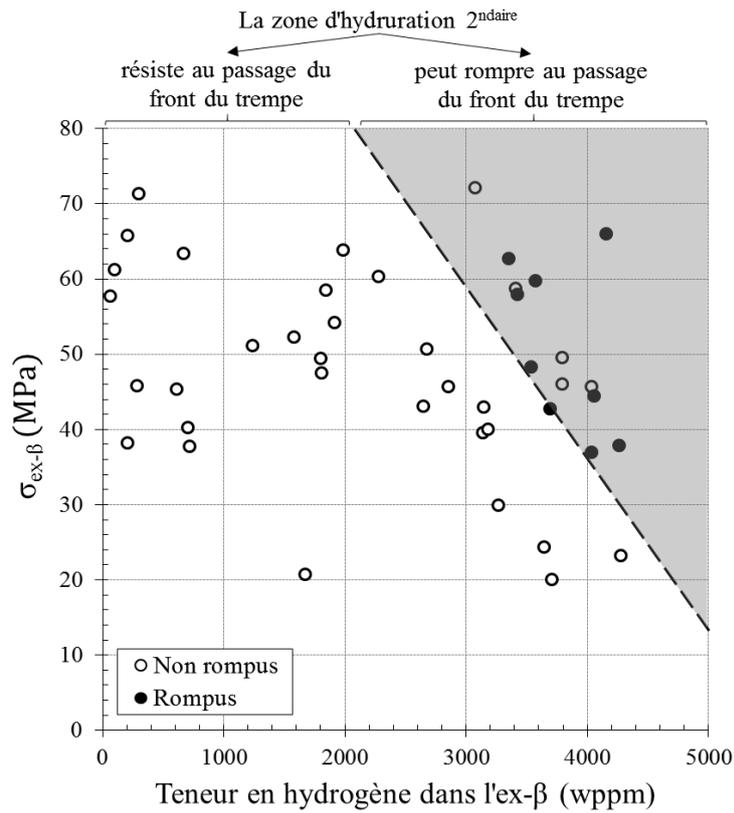


Figure IV-68 : Évolution de la contrainte maximale  $\sigma_{ex-\beta} = \frac{F_{max}}{S_{ex-\beta}}$  (en supposant que toute la charge est supportée par le cœur ex- $\beta$ ) en fonction de la teneur en hydrogène dans le cœur ex- $\beta$  (sous l'hypothèse que la teneur en hydrogène dans la zircone et l' $\alpha(O)$  est nulle).

## IV.E. Conclusions

Le chapitre précédent était dédié à l'exploitation de la phénoménologie des essais semi-intégraux mis en regard des résultats de la littérature, résultats qui mettent en évidence la nécessité de caractériser à une échelle plus fine les éprouvettes issues de ces essais semi-intégraux. C'est ce à quoi s'est attaché ce chapitre.

Dans le cas des éprouvettes vierges, les deux lieux de rupture identifiés, le ballon et la zone d'hydruration secondaire sous le ballon, présentent des microstructures et des mécanismes de rupture différents. Ces différences proviennent du profil axial de prise d'hydrogène, du taux d'oxydation local et de la morphologie locale de la gaine.

En zone ballonnée, la prise d'hydrogène est nulle : la teneur en hydrogène est inférieure à 20 wppm dans le cas des éprouvettes vierges et égale à 600 wppm dans le cas des éprouvettes pré-hydrurées.

Du fait du ballonnement-éclatement, deux facteurs favorisent un taux d'oxydation local élevé :

- la gaine est amincie de manière significative, augmentant la surface active d'oxydation par unité de volume de métal à oxyder ;
- les approvisionnements en vapeur en face interne et en face externe sont équivalents, d'où une oxydation rapide sur les deux faces.

Par ailleurs, des marques de solidification sont observées à proximité des lèvres de l'éclatement ; à partir d'un certain taux d'oxydation local, l'enrichissement en fer et en chrome de la phase inter-lamelles, entraîné par la partition des éléments chimiques au sein du cœur ex- $\beta$ , est tel que l'eutectique Zr-Fe-Cr est atteint. Cependant, ces travaux ne permettent pas d'établir quel est le rôle de ces phases liquides sur l'amorçage et la propagation d'une fissure orthoradiale dans le ballon donc sur la rupture dans le ballon.

En l'absence d'hydrogène, la rupture est potentiellement ductile dans le sens où la phase inter-lamelles rompt en formant des cupules.

Les essais semi-intégraux réalisés ne permettent pas de mettre en évidence l'existence d'une corrélation entre une contrainte à rupture et un autre paramètre microstructural tel que la surface de zirconium par exemple.

En revanche, en présence d'hydrogène la rupture dans le ballon est dite quasi fragile : la phase inter-lamelles est alternativement sous forme ductile et sous forme quasi fragile, entrelacs d'un réseau de ligaments de phase  $\alpha$  ductiles dans une matrice fragile enrichie en hydrogène.

Hors zone ballonnée, l'oxydation est moindre (la gaine est peu déformée et l'approvisionnement en vapeur en face interne est limité) et la teneur en hydrogène est élevée.

Les épaisseurs internes de  $ZrO_2$  et d' $\alpha(O)$  sont inhomogènes. Cette observation est attribuée aux éventuels contacts pastille-gaine engendrés par la déformation de la gaine due au ballonnement-éclatement ainsi que par la mobilité de l'empilement des pastilles.

Des surépaisseurs dans la couche de zirconium externe sont observées. Leur répartition azimutale et leur taille sont irrégulières et ne semblent pas corrélées aux paramètres des essais. Lors de ces travaux, leur effet sur la rupture des gaines n'a pas été formellement identifié.

Une loi de seuil de contrainte à rupture en fonction de la teneur en hydrogène est proposée. Elle permet de déterminer des conditions de non-rupture hors zone ballonnée, au passage du front de trempe.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale

Dans le cadre des scénarios hypothétiques d'APRP, les gainages combustibles en alliage de zirconium des REP subissent des sollicitations thermomécaniques sévères dans des environnements chimiques très oxydants. En effet, l'évolution des conditions de pression et de température additionnée au fluide réfrigérant sous forme de vapeur conduisent dans certains cas à un mécanisme de ballonnement-éclatement suivi d'une oxydation entraînant une prise d'hydrogène, qui peuvent occasionner une diminution du potentiel ductile des gainages combustibles.

Le travail de thèse a consisté à approfondir la compréhension des mécanismes de rupture fragile lors du renoyage final associés à différentes microstructures de la gaine ainsi qu'à identifier et à quantifier l'influence des paramètres clés de la rupture.

Afin de mieux appréhender les comportements mécanique et métallurgique de la gaine lors d'un transitoire d'APRP, plusieurs campagnes d'essais sur un dispositif d'essai semi-intégral ont été réalisées et exploitées.

L'originalité de ce dispositif réside dans la reproduction de l'ensemble d'un transitoire hypothétique d'APRP sur un tronçon de gaine, en appliquant notamment une contrainte mécanique axiale lors du renoyage de l'éprouvette (contrairement à la plupart des essais APRP lors desquels la charge est appliquée post-trempe), et dans la possibilité de piloter différents paramètres des transitoires d'APRP. La démarche a consisté dans un premier à étudier l'influence des paramètres des transitoires d'APRP et des résultats de l'analyse phénoménologique des essais tels que la durée du palier d'oxydation, la teneur initiale en hydrogène du matériau, la charge axiale, la morphologie du ballonnement-éclatement sur la microstructure locale post-trempe de la gaine (épaisseurs de phases, homogénéité des couches de  $ZrO_2$  et d' $\alpha(O)$ , distribution des éléments chimiques). Il s'agissait ensuite de déterminer l'influence de la microstructure locale sur l'état post-trempe de la gaine, c'est-à-dire si elle a rompu dans le ballon, si elle a rompu hors zone ballonnée ou si elle n'a pas rompu. La finalité étant de développer une prédiction de l'état post-trempe de la gaine à partir du transitoire d'APRP appliqué.

Les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse peuvent être organisés en trois parties.

### **Comportement des gaines lors du ballonnement-éclatement**

Les caractéristiques du ballonnement-éclatement mesurées lors de ces essais (déformation circonférentielle maximale à rupture et aire de la fissure d'éclatement) sont en accord avec les résultats de la littérature, à savoir que ces caractéristiques sont comprises dans un intervalle relativement large, que ce soit en termes de localisation axiale, de morphologie ou de température.

La dispersion des caractéristiques géométriques de l'éclatement, inhérente à ce type d'essais [157], fournit une base d'éprouvettes différentes en introduisant des variables supplémentaires à prendre en compte dans l'interprétation des résultats du comportement à rupture de la gaine lors du renoyage et dont l'influence sur la rupture n'est pas documentée dans la littérature à notre connaissance :

- les géométries de l'éclatement et du ballonnement, qui conditionnent a priori la pénétration et le renouvellement de la vapeur entre la paroi interne de la gaine et les pastilles d'alumine donc l'oxydation de la paroi interne de la gaine et l'hydruration secondaire.
- la localisation axiale de l'éclatement, qui conditionne le transitoire thermique subi par les zones d'intérêt de l'éprouvette (zone ballonnée et zone d'hydruration secondaire sous le ballon).

### **Évolution des propriétés métallurgiques des gaines lors de l'oxydation et du renouage**

Lors de l'oxydation à haute température, l'oxydation sous vapeur de la gaine entraîne la formation d'une couche de zircone colonnaire et d'une couche de phase  $\alpha(O)$  sur un substrat  $\beta$ .

Une méthodologie semi-automatique de mesure des épaisseurs et des surfaces des couches constitutives de la gaine post-essai ( $ZrO_2$  externe/interne,  $\alpha(O)$  externe/interne, ex- $\beta$ ) à partir des micrographies optiques sur des sections transverses a été développée. La qualité de la méthode développée a été validée grâce à des mesures manuelles d'épaisseurs de phases à partir des micrographies optiques et une comparaison avec la cinétique de croissance des épaisseurs de phases proposée par CATHCART-PAWEL [158].

Ces observations ont permis de mettre en évidence que, contrairement au ballon où l'ouverture de la fissure d'éclatement permet le renouvellement de la vapeur dans le volume libre de l'éprouvette, les épaisseurs de  $ZrO_2$  et/ou d' $\alpha(O)$  internes sont inférieures aux épaisseurs de phases externes et sont parfois inhomogènes azimuthalement hors zone ballonnée. Cette inhomogénéité azimuthale locale, également observée par BRACHET [124], STUCKERT [130] et CHUNG [159] mais dont l'influence sur la prise d'hydrogène et la rupture n'est pas renseignée, peut être imputée aux éventuels contacts pastille-gaine engendrés par la déformation de la gaine due au ballonnement-éclatement ainsi que par la mobilité de l'empilement des pastilles qui perturbe les écoulements gazeux et modifie les interactions entre la vapeur et la gaine, et influence donc l'oxydation de la paroi interne de la gaine. Les observations post-mortem montrent qu'elle n'est pas corrélée à la localisation azimuthale de l'éclatement.

Par ailleurs, les épaisseurs de phases locales nous permettent d'accéder aux contraintes à rupture calculées à partir des charges axiales enregistrées lors de l'essai pour caractériser le comportement mécanique local des éprouvettes.

Le profil de prise d'hydrogène des éprouvettes issues du dispositif semi-intégral de l'étude, mesuré par fusion-dégazage et par neutronographie, est asymétrique par rapport au ballon, contrairement aux résultats d'une partie de la littérature. La prise d'hydrogène présente un pic de 2500 à 3500 wppm à environ -50 mm du ballon, est nulle dans le ballon et faible quelques centimètres au-dessus du ballon puis la quantité d'hydrogène absorbée croît continûment dans la partie supérieure de l'éprouvette. Aucune prise d'hydrogène dans les embouts supérieurs n'a cependant été observée. Le pic de prise en hydrogène dans la partie basse de l'éprouvette est généralement obtenu dans les zones où l'épaisseur de zircone est faible et non protectrice ou est inhomogène, mais pas nécessairement.

L'asymétrie du profil de teneur en hydrogène reste mal comprise à ce jour, même si plusieurs propositions d'explication peuvent être avancées. Cependant, la différence du profil de teneur en hydrogène par rapport aux résultats de la littérature ne concerne pas le bas de l'éprouvette, qui subit en premier le renouage et où intervient systématiquement la rupture lors de nos essais. Cette différence n'a donc pas d'incidence sur l'interprétation de la rupture.

La caractérisation d'une éprouvette renouée directement après le palier d'oxydation (sans refroidissement lent entre 1200 °C et 700 °C), l'observation d'inclusions de phase  $\alpha(O)$ , préférentiellement au niveau des joints de grains  $\beta$  et à partir des joints de grains  $\beta$  selon les variants  $\alpha$  des grains  $\beta$ , tendent à confirmer que la partition des éléments chimiques au sein du cœur  $\beta$  en fonction de leur caractère  $\alpha$ -gène ou  $\beta$ -gène débute lors de l'oxydation isotherme à 1200 °C, comme l'avaient mis en évidence CHUNG [159] et STERN [42]. Les inclusions de phase  $\alpha(O)$  s'enrichissent en oxygène et, pour un taux d'oxydation suffisamment faible, en étain. La phase inter-lamelles s'enrichit en fer, en chrome, en étain pour un taux d'oxydation suffisamment élevé et en hydrogène pour une éprouvette pré-hydrurée ou en zone d'hydruration secondaire. Sa structure après refroidissement est de type martensitique, constituée de fines lattes également orientées selon les variants  $\alpha$  issus des grains  $\beta$ .

### **Comportement à rupture des gaines lors du renouage**

Les résultats quant à la localisation de la rupture fragile confirment la compétition serrée entre deux mécanismes de fragilisation pour des durées importantes du palier d'oxydation, mise en évidence notamment lors des essais semi-intégraux du JAEA documentés par UETSUKA [160] puis NAGASE [157] sur un dispositif analogue :

- En zone ballonnée, la déformation de la gaine lors du ballonnement entraîne l'amincissement de la gaine et la vapeur est bien renouvelée. L'oxydation est donc ici maximale et la prise d'hydrogène est nulle.
- En zone d'hydruration secondaire, si l'oxydation est moindre, la prise d'hydrogène est maximale.

Ainsi, pour les durées importantes du palier d'oxydation dans cette étude, la rupture des gaines vierges intervient de manière quasi équivalente dans le ballon ou hors zone ballonnée. La prise en compte du profil de teneur en hydrogène, absente des publications du JAEA, a permis d'établir que la rupture hors zone ballonnée intervient entre le maximum du pic d'hydruration secondaire (situé sous l'éclatement) et l'éclatement. De plus, les analyses montrent que, dans la gamme explorée, la localisation de la rupture n'est pas influencée par la morphologie du ballonnement, la charge axiale ou la durée du palier d'oxydation. Le déroulement des essais semi-intégraux ne nous permet pas d'inspecter les lèvres de la fissure d'éclatement entre le moment de l'éclatement et le palier d'oxydation. Il ne permet donc pas de confirmer l'influence d'éventuelles microfissures sur la localisation de la rupture fragile évoquée par STUCKERT [130].

Quant aux éprouvettes pré-hydrurées, la teneur initiale en hydrogène dans le ballon associée à l'oxydation en cours d'essai est suffisante pour entraîner une rupture quasi systématique dans le ballon.

À partir de l'analyse phénoménologique des essais et de l'observation des faciès de rupture, un scénario du comportement à rupture des gaines en fonction de la chronologie du renoyage sous chargement axial, inédit à notre connaissance, est proposé :

- La rupture en zone d'hydruration secondaire intervient systématiquement au passage du front de renoyage, le refroidissement brutal entraînant à la fois la précipitation des hydrures et des contraintes mécaniques ;
- La rupture dans le ballon n'intervient pas nécessairement au passage du front de trempe, avec dans ce cas la propagation plus ou moins rapide d'une fissure orthoradiale initiée aux bords des lèvres de l'éclatement. Des essais exploratoires, faisant varier la température de renoyage, tendent à montrer une influence de cette dernière sur la rupture en zone ballonnée, qui intervient avant le renoyage aux températures de 500 et 1200 °C.

Un seuil de rupture expérimental en termes d'épaisseur de zircone dans le ballon (c'est-à-dire d'épaisseur de zircone dans le ballon minimale pouvant entraîner la rupture lors du renoyage, qu'elle intervienne dans le ballon ou hors ballon) a été identifié à 53 µm pour le matériau vierge à 1200°C pour une charge axiale de 540N. Il ne semble pas influencé par la morphologie du ballonnement-éclatement. De plus, à partir d'une épaisseur de 60 µm de zircone externe dans le ballon, l'éprouvette vierge rompt systématiquement lors de l'essai.

Dans la zone ballonnée, les essais semi-intégraux réalisés ne permettent pas de mettre en évidence l'existence d'une corrélation entre une contrainte à rupture et un autre paramètre microstructural tel que la surface de zircone, hormis l'épaisseur de zircone. Autrement dit, c'est la durée (et la température) du palier d'oxydation qui semble le paramètre macroscopique d'ordre un de la dégradation des propriétés mécaniques du ballon.

En revanche, en zone d'hydruration secondaire, il a été possible de proposer un seuil en contrainte à rupture fonction de la teneur en hydrogène, de la forme :

$$\sigma_{\text{ex}-\beta} = 127\text{MPa} - 0,0228 \times [\text{H}]_{\text{ex}-\beta}(\text{wppm}).$$

Cette corrélation permet de déterminer des conditions de non-rupture hors zone ballonnée, au passage du front de trempe.

L'analyse fractographique quasi systématique des éprouvettes a permis de confirmer que l'alternance du mode local de rupture peut être reliée aux fluctuations chimiques en oxygène et en hydrogène [42] [94]. En effet, d'une part les inclusions de phase  $\alpha(\text{O})$  rompent de manière fragile principalement par clivage. D'autre part, en l'absence d'hydrogène, la phase inter-lamelles est ductile et rompt en formant des cupules. En revanche, en présence d'hydrogène, le comportement à rupture de la phase inter-

lamelles est inhomogène : elle rompt alternativement sous forme ductile et sous forme quasi fragile, caractérisée alors par un réseau de ligaments de phase  $\alpha$  ductiles dans une matrice fragile enrichie en hydrogène. L'expertise des faciès de rupture hors zone ballonnée et des éprouvettes pré-hydrurées, rarement documentée pour de telles teneurs en oxygène et en hydrogène, a également permis de mettre en évidence l'alternance azimutale des modes de rupture de la phase inter-lamelles, du mode ductile au mode quasi fragile, que l'on pourrait attribuer à l'inhomogénéité de la distribution azimutale de l'hydrogène montrée par BRACHET [124].

Pendant cette étude, il a également été fait état de marques de solidification à proximité des lèvres de l'éclatement, et cela pour un taux d'oxydation local supérieur à 45 %, dont l'observation n'est pas renseignée dans la littérature ouverte à notre connaissance. L'enrichissement en fer et en chrome de la phase inter-lamelles, entraîné par la partition des éléments chimiques au sein du cœur ex- $\beta$  et caractérisé avec la microsonde de Castaing, a montré que l'eutectique Zr-Fe-Cr a été atteint. Ces travaux ne permettent pas de conclure quant au rôle de ces phases formées par refroidissement d'un liquide dans l'amorçage et la propagation de la fissuration orthoradiale dans le ballon donc dans la rupture dans le ballon. Cependant, la répartition au niveau des joints de grains  $\alpha(O)$  de ces phases formées par refroidissement d'un liquide pourrait laisser penser au mouillage des joints de grains  $\alpha(O)$  pouvant entraîner une éventuelle décohésion intergranulaire.

## Perspectives

L'étude réalisée a permis de mieux qualifier les comportements métallurgique et mécanique de tronçons de gaines ayant subi un essai reproduisant un APRP en environnement non irradié.

Cependant, de nombreuses zones d'ombres restent à éclaircir, notamment au niveau du comportement microstructural du matériau au cours du scénario d'APRP.

Tout d'abord, lors de cette étude nous nous sommes concentrés sur des durées d'oxydation élevées afin d'entraîner la rupture de l'éprouvette lors du renoyage. Si cette approche présente les avantages de reproduire fidèlement les sollicitations thermomécaniques subies par une gaine lors d'un transitoire d'APRP (rupture lors du chargement mécanique concomitant au renoyage) et a permis l'identification d'un scénario du comportement à rupture de la gaine en fonction du renoyage, la variabilité de la température lors du renoyage et le manque d'information qu'entraîne la non-rupture d'une éprouvette tendent *a posteriori* à faire naître un programme expérimental complémentaire afin de mieux appréhender les mécanismes de rupture. Il consisterait à explorer des plages de durée d'oxydation incluant de plus faibles valeurs et, dans le cas où l'éprouvette n'a pas rompu lors de la trempe, à appliquer une sollicitation mécanique jusqu'à rupture après le retour à température ambiante, grâce au système de chargement mécanique du dispositif semi-intégral.

De plus, il serait nécessaire d'améliorer la maîtrise de l'éclatement afin d'obtenir des ballonnements-éclatements reproductibles. Des essais exploratoires avec l'usinage d'un défaut pour favoriser sa localisation axiale au plan milieu de l'éprouvette et une modification du transitoire pour obtenir un éclatement isotherme, ont été menés mais ne se sont pas révélés fructueux.

Dans ce cadre, la thèse de Julien MORYOUSEF, qui vise à améliorer la compréhension de cette étape de l'APRP, a été lancée par EDF R&D en partenariat avec le Centre des Matériaux. Cette thèse s'appuie sur des essais expérimentaux sur le dispositif semi-intégral APRP utilisé dans cette étude, doté d'un nouveau four et d'une instrumentation permettant le suivi de la déformation de l'éprouvette pendant les essais.

Cette nouvelle instrumentation serait également pertinente pour le suivi vidéo du renoyage et ainsi valider le scénario de rupture des gaines en fonction du renoyage et observer l'influence de la présence de microfissures sur les lèvres de l'éclatement sur le comportement à rupture de la gaine.

D'autres modifications de l'utilisation du dispositif d'essai semi-intégral APRP seraient également intéressantes. Le suivi de l'évolution thermique des pastilles d'alumine et de la paroi interne de la gaine permettrait d'affiner la connaissance des sollicitations subies par le matériau au cours du transitoire d'essai APRP.

Les microstructures de phases inter-lamelles d'une gaine fortement oxydée et d'une gaine oxydée et hydrurée sont très complexes et encore mal connues. Elles nécessitent une étude approfondie et l'utilisation de moyens conséquents tels que la découpe par FIB (micro-usinage par faisceau d'ions) et la Microscopie Électronique à Transmission, afin notamment de localiser les hydrures formés lors du renoyage et plus généralement de mieux comprendre les microstructures riches en hydrogène après renoyage.

Par ailleurs, l'étude des contraintes internes présentes au sein de l'épaisseur de la gaine après son oxydation permettrait de mieux appréhender leur influence sur la fragilisation du matériau et sur l'amorçage de la fissure menant à la rupture.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence d'une corrélation entre une contrainte à rupture et un autre paramètre microstructural dans la zone ballonnée. Aussi la contribution des couches  $ZrO_2$  et  $\alpha(O)$  à la résistance mécanique de la gaine est-elle non négligeable et semble-t-elle plus complexe que ce qui est généralement admis ; son étude serait donc pertinente.

Enfin, les résultats obtenus dans ce travail de thèse sur le comportement à rupture en zone d'hydruration secondaire de gaines de Zy-4 seront utiles pour le développement de nouveaux produits combustibles e-ATF (enhanced Accident Tolerant Fuel) et inversement. En effet, ces nouveaux types de gainage, généralement constitués d'un matériau revêtu d'une couche d'un second matériau protecteur, inhibent l'oxydation en face externe et limitent fortement les ruptures en zone ballonnée. Si la géométrie du ballonnement-éclatement et l'enrichissement en oxygène diffèrent, la confrontation des résultats des études des deux types de gainages pourrait permettre d'améliorer mutuellement la compréhension des phénomènes de rupture en zone d'hydruration secondaire.

## Annexes

### A. Tableau récapitulatif des essais semi-intégraux APRP et principaux résultats de leur analyse phénoménologique

Tableau A-1 : Tableau récapitulatif des essais semi-intégraux APRP et principaux résultats de leur analyse phénoménologique. Avec : " $V_{ch}$ " la vitesse de chauffage visée, " $T_{renoyage}$ " la température de renoyage visée, " $AL$ " la charge axiale visée, " $[H]$ " la teneur initiale en hydrogène, " $ECR$  visé" calculé en zone courante (hors zone ballonnée) en oxydation double face avec la corrélation cinétique de BAKER-JUST sur la durée du palier d'oxydation (en négligeant l'oxydation durant les étapes de chauffage et le refroidissement), " $t_{ox}$ " la durée du palier d'oxydation, " $\theta_{écl.}$ " l'azimut de l'éclatement, " $L_{écl.}$ " et " $l_{écl.}$ " respectivement la longueur et la largeur de l'éclatement, " $L_{ballon}$ " et " $l_{ballon}$ " respectivement le diamètre maximal du ballon et le diamètre perpendiculaire au diamètre maximal du ballon, " $Loc. rupture vs écl.$ " la localisation de la rupture par rapport à l'éclatement, " $Loc. écl. vs plan milieu$ " la localisation de l'éclatement par rapport au plan milieu, " $P_{max}$ " la pression interne maximale mesurée, " $T_{écl.}$ " la température mesurée à +50 mm / plan milieu au moment de l'éclatement, " $AL_{max}$ " la charge axiale maximale mesurée lors de l'essai, " $T_{ox}$ " la température moyenne du palier d'oxydation mesurée à +50 mm / plan milieu, " $A_{écl.}$ " l'aire de l'éclatement, " $\epsilon_{\theta\theta}$ " la déformation circonférentielle maximale à rupture.

Nom ép.	$V_{ch}$ (°C)	$T_{renoyage}$ (°C)	$AL$ (N)	$[H]$ (wppm)	$ECR$ visé (%)	$t_{ox}$ (s)	$\theta_{écl.}$ (°)	$L_{écl.}$ (mm)	$l_{écl.}$ (mm)	$L_{ballon}$ (mm)	$l_{ballon}$ (mm)	Loc. rupture vs écl. (mm)	Loc. écl. vs plan milieu (mm)	$P_{max}$ (MPa)	$T_{écl.}$ (°C)	$AL_{max}$ (N)	$T_{ox}$ (°C)	$A_{écl.}$ (mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_{\theta\theta}$ (%)
C11	5	700	250	0	15	81	145	18	6	15.5	12.7	-	-18	5.4	825	260	1174	84.8	32.7
C13	5	700	250	0	15	114	160	12.5	3.4	14.1	11.5	-	4	5.2	802	261	1176	33.4	27.7
D01	5	700	250	0	20	114	350	17	4.5	14.5	12.1	-	23	6.5	783	253	1180	60.1	28.7
D02	5	700	250	0	30	506	135	8	-	14.8	13.1	1	20	6.8	733	252	1177	-	42.7
D03	5	700	250	0	30	507	150	13.7	3.3	14.3	11.5	-	0	5.9	741	258	1178	35.5	28.7
D04	5	700	250	0	30	507	50	14	2	15.5	13.6	-	21	5.9	775	264	1177	22.0	48.1
D05	5	700	250	0	25	346	0	16	3.5	16	13.7	-	-9	6.5	777	257	1178	44.0	48.4
D06	5	700	250	0	27	405	170	9.5	3.5	14	12.3	-26	-25	5.9	751	259	1178	26.1	27.7
D07	5	700	250	0	27	405	140	12.6	2.5	14.8	12.4	-39	-12	6.0	756	254	1177	24.7	34.0
D08	5	700	250	0	25	345	350	16	3	15.5	12.8	-	-5	5.9	756	255	1178	37.7	39.4
D14	5	700	250	0	22	189	165	10.5	2.1	14.3	11.8	-	20	6.7	774	258	1179	17.3	30.3
A01	5	700	250	0	27	405	170	13.6	3	15.8	13.6	-	5	6.8	770	254	1177	32.0	48.8
H01	5	700	250	610	20	214	145	12	1.5	15.3	13.5	-	-18	5.9	709	259	1178	14.1	41.7
H02	5	700	250	582	25	260	170	12	2	14.4	12.2	-	-29	5.9	750	257	1178	18.8	34.7

H03	5	700	250	585	27	305	165	14	4	14.1	11.7	-9	-4	6.5	698	257	1178	44.0	-
H11	5	700	250	636	25	346	185	14	8	12.1	11.5	-2	-8	6.0	733	260	1177	88.0	-
H10	5	700	250	632	17	63	165	11.7	2.3	13.6	11.4	-	21	6.9	745	257	1180	21.1	26.7
H04	10	700	540	580	17	151	35	18	4	15.1	13	-	10	6.6	750	549	1181	56.5	37.7
H05	10	700	540	605	20	215	20	11	2	13.8	11.6	-	-14	5.9	746	546	1180	17.3	27.3
H06	10	700	540	613	25	340	155	8	3	12.9	11	-1	3	6.7	678	540	1178	18.8	18.3
H12	10	700	540	621	20	214	160	11	2.6	13.6	11.6	-	-31	6.7	707	544	1177	22.5	28.0
D09	5	700	540	0	20	208	130	15	2.5	16.2	13.8	-	-7	6.0	782	543	1179	29.5	51.4
D10	5	700	540	0	25	345	160	-	12	15.7	13.5	-34	15	6.0	768	545	1177	-	-
D11	5	700	540	0	20	205	180	18	4	15.9	13.3	-	13	6.0	779	551	1177	56.5	-
D13	5	700	540	0	25	216	320	21	7	15.1	12.6	-	17	6.3	791	543	1180	115.5	30.0
H07	5	700	540	603	17	151	40	12.6	2.5	14.4	12.2	-	4	6.0	733	544	1178	24.7	34.0
H08	5	700	540	605	20	215	140	8.4	2.3	14.1	12.1	0	-2	5.5	759	547	1179	15.2	32.3
H09	5	700	540	592	17	151	150	12.7	3.5	13.7	11.4	-	11.5	6.0	732	549	1177	34.9	24.3
H13	10	700	250	622	14	96	40	13.2	2.9	13.2	11.5	-	5	6.0	786	273	1196	30.1	31.7
H14	10	700	250	625	14	98	170	11	3.2	14.1	12	-	-19	6.0	740	253	1194	27.6	27.7
A05	10	700	540	0	25	334	150	12.1	2.6	14.5	12	-	1	5.9	832	542	1194	24.7	30.7
A06	10	700	540	0	25	345	180	12.2	3.2	13.7	11.6	-	-41	6.6	801	542	1194	30.7	24.0
A07	10	700	540	0	27	400	165	6.9	1.6	12.4	10.8	-	-40	6.6	814	542	1194	8.7	20.6
A14	10	700	540	0	30	496	340	13.1	3.2	14	11	-24	-23	6.6	800	544	1192	32.9	-
B01	10	700	540	0	30	501	140	13.5	-	13.9	12.1	0	-14	6.0	806	548	1194	-	-
A11	10	700	540	0	25	388	145	8.7	2.2	13.3	11.2	-	60	5.9	799	545	1180	15.0	22.3
A12	10	700	540	0	25	408	340	14.5	4.5	13.6	11.8	-	-11	6.5	789	544	1179	51.2	22.3
A13	10	700	540	0	27	473	135	7.7	1.5	14.3	12	-	14	5.9	801	545	1178	9.1	30.7
B05	10	700	540	0	32.5	614	153	7	2	13.2	11.4	-28	11	6.6	787	535	1192	11.0	24.0
B06	10	700	540	0	32.5	614	319	10	1	15.1	13.2	0	16	6.9	756	537	1192	7.9	24.0
B07	10	700	540	0	32.5	614	128	6	1	15.1	13	-62	-41	7.6	761	438	1192	4.7	37.4
B08	10	700	540	0	32.5	614	-	-	1	-	-	-	-	7.2	777	556	1194	-	-
B09	10	700	540	0	32.5	614	54	10	0.5	14.71	13.39	-43	68	6.9	811	541	1193	3.9	47.4

B10	10	700	540	0	20	228	35	8	1	14.51	12.89	0	-42	6.9	705	549	1193	6.3	34.0
B11	10	700	540	0	25	363	160	11	2	13.78	12.3	0	-35	6.8	743	536	1193	17.3	27.3
B12	10	700	540	0	17.5	178	182	20	7	17.97	15.14	-	-25	7.7	724	550	1198	110.0	50.8
B13	10	700	540	0	22.5	294	188	11	1	15.18	13.25	-	9	7.0	725	556	1194	8.6	47.4
B14	10	700	540	0	27.5	440	308	8	2	13.49	11.61	-	8	7.0	692	553	1195	12.6	27.3
ER01	10	700	540	0	30	448	140	21	5	15.64	13.6	-43	-28	6.9	887	541	1198	82.5	40.7
ER02	10	700	540	0	35	704	308	10.52	2.75	14.97	12.49	-43	-14	6.9	689	532	1193	22.7	34.0
ER03	10	700	540	0	30	523	37	8.29	2.53	13.38	12.77	-15	62	7.0	721	547	1192	16.5	57.5
ER09	10	700	540	0	30	499	310	9	2	14.95	13.23	-39	-22	6.9	787	540	1193	14.1	40.7
ER15	10	700	540	0	22.5	288	332	18.83	3.71	16.85	14.57	-	0	7.1	722	573	1192	54.9	57.5
H15	10	700	540	600	22.5	294	7	9	1	14.2	12.5	0	9	6.9	680	545	1192	7.1	34.0
ER04	10	800	540	0	25	358	339	11	3	13.26	11.45	-	-21	7.2	703	556	1195	25.9	7.2
ER05	10	900	540	0	25	363	28	11	2	14.75	11.85	-	36	6.9	734	559	1195	17.3	27.3
ER06	10	700	250	0	30	523	17	18	4	16.6	14.77	-	-28	7.6	795	256	1194	56.5	50.8
ER07	10	700	250	0	32.5	614	343	9	1	14.52	12.73	0	32	6.9	831	256	1192	7.1	37.4
ER08	10	700	750	0	25	363	329	21	7	14.88	12.66	-144	21	7.5	764	672	1193	115.5	30.7
ER11	10	700	750	0	20	226	43	10.33	2.02	13.4	11.23	-26	23	6.9	733	734	1198	16.4	24.0
ER12	10	700	750	0	20	233	190	12.06	2.22	14.2	11.98	-	12	6.9	740	776	1198	21.0	34.0
ER13	10	700	750	0	22.5	294	151	18.24	5.49	16.08	12.74	-37	7	6.9	751	728	1193	78.6	37.4
ER14	10	700	750	0	22.5	294	323	18.92	5.52	14.09	10.94	-	0	7.4	751	781	1195	82.0	24.0
ER16	10	700	540	0	20	233	137	8.4	0.8	15.7	14.3	0	19	6.9	683	562	1193	5.3	52.8
ER17	10	700	540	0	30	523	135	3	1.2	11.8	11.4	-80	0	7.4	677	539	1191	2.8	15.6
ER18	10	700	540	0	30	523	135	7.6	1.3	14.7	12.9	-91	-1	6.8	670	489	1192	7.8	44.7
ER19	10	700	540	0	22.5	294	326	14.2	3	15.2	13.1	-	1	6.9	653	573	1193	33.5	41.7
ER20	10	700	540	0	25	363	172	11.1	2.1	16.6	14.1	0	-24	6.8	699	384	1194	18.3	53.5
ER21	10	700	540	0	25	358	156	14.3	3.7	17.2	15.6	-36	-5	7.5	686	540	1192	41.6	61.5
ER22	10	1200	540	0	30	523	351	14.4	2.4	15.7	13.5	8	-9	7.0	675	398	1192	27.1	47.8
ER23	10	500	540	0	30	523	-	-	-	-	-	0	0	7.6	727	545	1193	-	-
ER24	10	700	540	0	12.5	91	33	17.6	4.9	16.3	13.7	-	-9	6.9	698	547	1200	67.7	49.8

ER25	10	700	540	0	35	707	198	14.5	2.5	16.1	14.2	4	-19	7.1	647	360	1192	28.5	52.5
ER26	10	700	540	0	35	700	155	11.2	2.2	14.2	12.9	-86	-17	7.2	745	465	1192	19.4	29.0
ER27	10	700	540	0	30	363	199	18.29	6.67	14.2	11.88	-	-21	7.9	706	554	1193	95.8	22.9
H17	10	700	540	600	30	523	21	14.3	3.3	13.5	11.7	-5	-56	7.3	683	508	1192	37.1	26.7
H18	10	700	540	600	27.5	440	54	16.1	5	14.1	12.1	-162	11	6.9	715	307	1192	63.2	27.7
H19	10	700	540	600	27.5	440	332	-	-	-	-	-56	-2	7.5	625	256	1193	-	-
H20	10	700	540	600	25	363	209	15.6	3.5	14.4	12.4	-28	-8	7.1	653	519	1194	42.9	33.7
H21	10	700	540	600	30	523	214	15.6	4.5	15	12.3	-142	-9	7.8	665	515	1192	55.1	31.7
MP1	10	700	540	0	30	523	186	12.6	3.51	17.11	14.15	-	-19	7.0	754	549	1192	34.7	61.4
MP2	10	700	800	0	30	508	312	15.34	4.24	14.64	12.57	-31	-22	7.0	755	668	1192	51.1	34.9
MP3	10	700	800	0	30	523	208	14.95	2.59	15.31	13.47	0	-21	7.0	737	697	1192	30.4	51.5

## B. Caractérisation de la distribution de l'hydrogène par radiographie de neutrons

La neutronographie constitue actuellement la seule méthode de caractérisation de la distribution de l'hydrogène qui soit non destructive et quantitative avec des résolutions spatiale et en concentration en hydrogène suffisantes (respectivement  $\sim 25 \mu\text{m}$  et  $\sim 50 \text{ wppm}$ ).

La radiographie de neutrons est utilisée par différents laboratoires pour caractériser la distribution de l'hydrogène au sein de tubes de gainage depuis les années 1970 [161], notamment au KIT [162] [163] [164] [131] et au CEA [124].

### B.1. Principe de la technique de radiographie de neutrons

Le principe de la technique de radiographie de neutrons réside dans la relation de proportionnalité entre la section efficace de capture de neutrons et la fraction atomique d'hydrogène  $\left(\frac{\text{H}}{\text{Zr}}\right)_{\text{at}}$  [162] [165] [166].

En effet, pour chaque pixel  $(x,y)$ , si l'intensité du flux de neutrons transmis est notée  $I(x,y)$ , l'intensité du flux de neutrons initial (sans échantillon)  $I_0(x,y)$ , l'intensité de fond  $I_B(x,y)$ , alors l'image transmise  $T(x,y)$  est exprimée par :

$$T(x,y) = \frac{I(x,y) - I_B(x,y)}{I_0(x,y) - I_B(x,y)} = \frac{\text{PSL}_{\text{éché}}}{\text{PSL}_{\text{back}}} = \exp\left(-\sum_{\text{total}}(x,y) \times s(x,y)\right) \quad (\text{B.1})$$

avec  $\sum_{\text{total}}(x,y)$  la section efficace neutronique volumique macroscopique totale (exprimée en  $\text{m}^{-1}$ ) et  $s(x,y)$  l'épaisseur de métal traversée par les neutrons (*neutron path length*, en m).

Dans le cas d'une gaine orientée verticalement de rayons interne  $R_{\text{int}}$  et externe  $R_{\text{ext}}$  et de centre O de coordonnées  $(x_0 ; y_0)$  (Figure B-1), l'épaisseur de métal traversée  $s(x,y)$  peut être calculée par :

$$\begin{cases} s = 2 \times \left( \sqrt{R_{\text{ext}}^2 - |x - x_0|^2} - \sqrt{R_{\text{int}}^2 - |x - x_0|^2} \right) & \text{si } |x - x_0| \leq R_{\text{int}} \\ s = 2 \times \sqrt{R_{\text{ext}}^2 - |x - x_0|^2} & \text{si } R_{\text{ext}} \geq |x - x_0| \geq R_{\text{int}} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

avec  $x$  la position horizontale considérée (Figure B-1).

Un écran radio-luminescent à mémoire (ERLM) placé en aval de l'échantillon quantifie la fluence du flux de neutrons transmis.

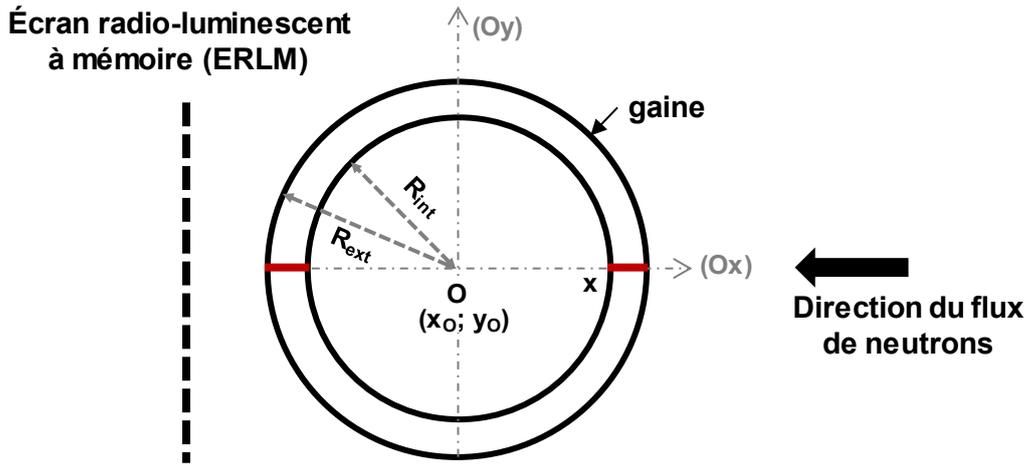


Figure B-1 : Schéma en coupe transverse d'une gaine pour le calcul de l'épaisseur de métal traversée par le flux de neutrons lors d'un tir de neutronographie.

La section efficace macroscopique volumique  $\Sigma_{\text{total}}$  peut s'exprimer comme la somme de l'ensemble des sections efficaces microscopiques  $\sigma_i$  des isotopes  $i$  du matériau (exprimées en  $\text{m}^2$ ) pondérées par leur densité volumique  $N_i$ , exprimée en  $\text{m}^{-3}$  :

$$\Sigma_{\text{total}} = \sum_i N_i \sigma_i = N_{\text{Zr}} \sigma_{\text{Zr}} + N_{\text{Sn}} \sigma_{\text{Sn}} + \dots + N_{\text{Cr}} \sigma_{\text{Cr}} + N_{\text{H}} \sigma_{\text{H}} + N_{\text{O}} \sigma_{\text{O}} \quad (\text{B.3})$$

Les concentrations en éléments d'alliage Fe, Sn et Cr étant axialement uniformes au sein de la gaine et la section efficace thermique de l'oxygène étant négligeable par rapport à celle de l'hydrogène (Tableau B-1), la section efficace macroscopique de la gaine varie linéairement avec le ratio d'hydrogène  $\left(\frac{\text{H}}{\text{Zr}}\right)_{\text{at}}$  [166] [167].

Enfin, la concentration en hydrogène est proportionnelle au contraste de l'image formée par le flux de neutrons transmis sur l'écran radio-luminescent (Figure B-2).

Tableau B-1 : Tableau récapitulatif des sections efficaces des principaux éléments au contact des neutrons au sein des dispositifs nucléaires civils [168] (1 barn =  $1.10^{-28} \text{ m}^2$ ).

		Section efficace de capture des neutrons thermiques (barn)
<b>Modérateur et réfrigérant</b>	1H	0.2
	2H	$3.10^{-4}$
<b>Matériaux de structure et divers</b>	Zr-90	$6.10^{-3}$
	Fe-56	2
	Cr-52	0.5
	O-16	$1.10^{-4}$

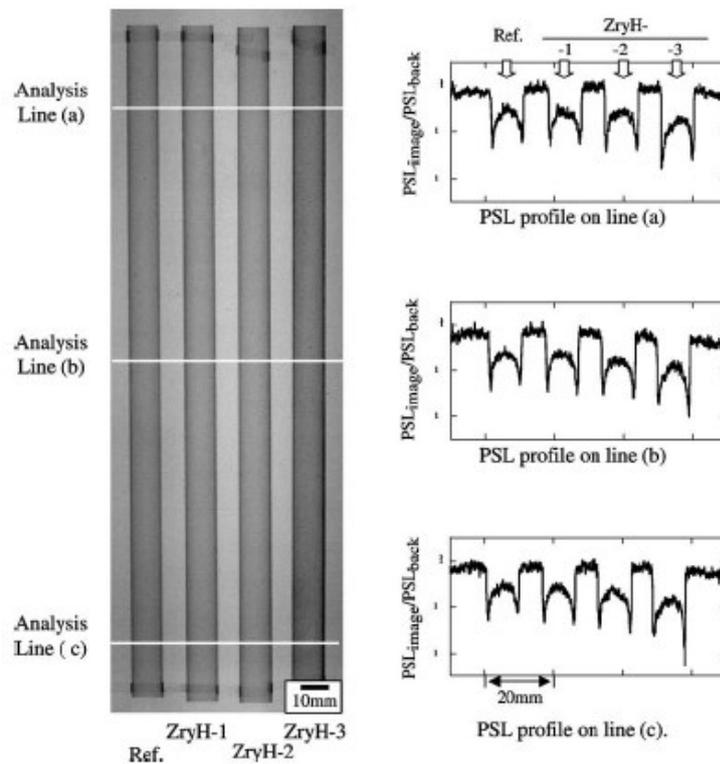


Figure B-2 : Images et profils d'intensité du signal transmis obtenus en neutronographie de quatre gaines hydrurées à différentes cotes axiales [167].

## B.2. Caractérisation de la teneur en hydrogène sur gaines combustibles testés dans le dispositif semi-intégral APRP par neutronographie au CEA-Saclay

### B.2.1. Gains expertisées

Quatorze gaines issues des campagnes d'essai sur le dispositif semi-intégral APRP ont été expertisées par radiographie aux neutrons au sein de la casemate d'irradiation située à l'extrémité du guide G4 du réacteur ORPHÉE au CEA-Saclay. L'énergie du flux de neutrons est de  $7.10^{-3}$  eV, et sa fluence de  $4.10^8$  n/cm<sup>2</sup>/s.

Le Tableau B-2 en condense les caractéristiques majeures.

Tableau B-2 : Conditions d'essais semi-intégraux APRP des éprouvettes expertisées en neutronographie.

Éch.	Oxydation		Ballon		Éclatement	Rupture fragile
	ECR visé (%)	t <sub>ox</sub> (s)	Localisation vs plan milieu (mm)	ε <sub>θθ</sub> (%)	A <sub>fissure</sub> (mm <sup>2</sup> )	Localisation vs éclatement (mm)
B05	32,5	614	11	39	11	-28
B06	32,5	614	16	59	8	0
B09	32,5	614	68	55	4	-43
B11	25	363	-35	45	17	0
B12	17,5	177	-25	89	110	-
H15	22,5	294	9	49	7	0
H16	17,5	178	-10	54	44	-
ER07	32,5	613	32	53	7	0

### B.2.2. Dispositif et étalonnage

Les gaines sont placées au sein du montage présenté Figure B-3. Si la hauteur totale du faisceau de neutrons est de 150 mm, la hauteur utile exploitée est limitée à 120 mm afin de s'affranchir des effets de bords.

Afin d'étalonner la mesure de la teneur en hydrogène dans les gaines testées, des tronçons de gaines en alliages de zirconium (Zircaloy-4 bas étain AFA-2G et M5<sup>TM</sup>) de teneurs en hydrogène connues (0, 704, 1140, 1668, 2228, 2448, 3300 wppm) sont positionnés au sein du montage. Les teneurs en hydrogène de ces étalons ont été déterminées selon la méthode classique de mesure de conductivité thermique après fusion-dégazage au CEA-Saclay. Contrairement à EDF, l'analyseur en hydrogène du CEA a été étalonné à de hautes teneurs en hydrogène avec des gaz étalons.

Les pastilles d'alumine ont été ôtées des gaines et des étalons.

La Figure B-3 présente le positionnement des différentes gaines à analyser au sein du montage et la fenêtre de mesure exploitable.

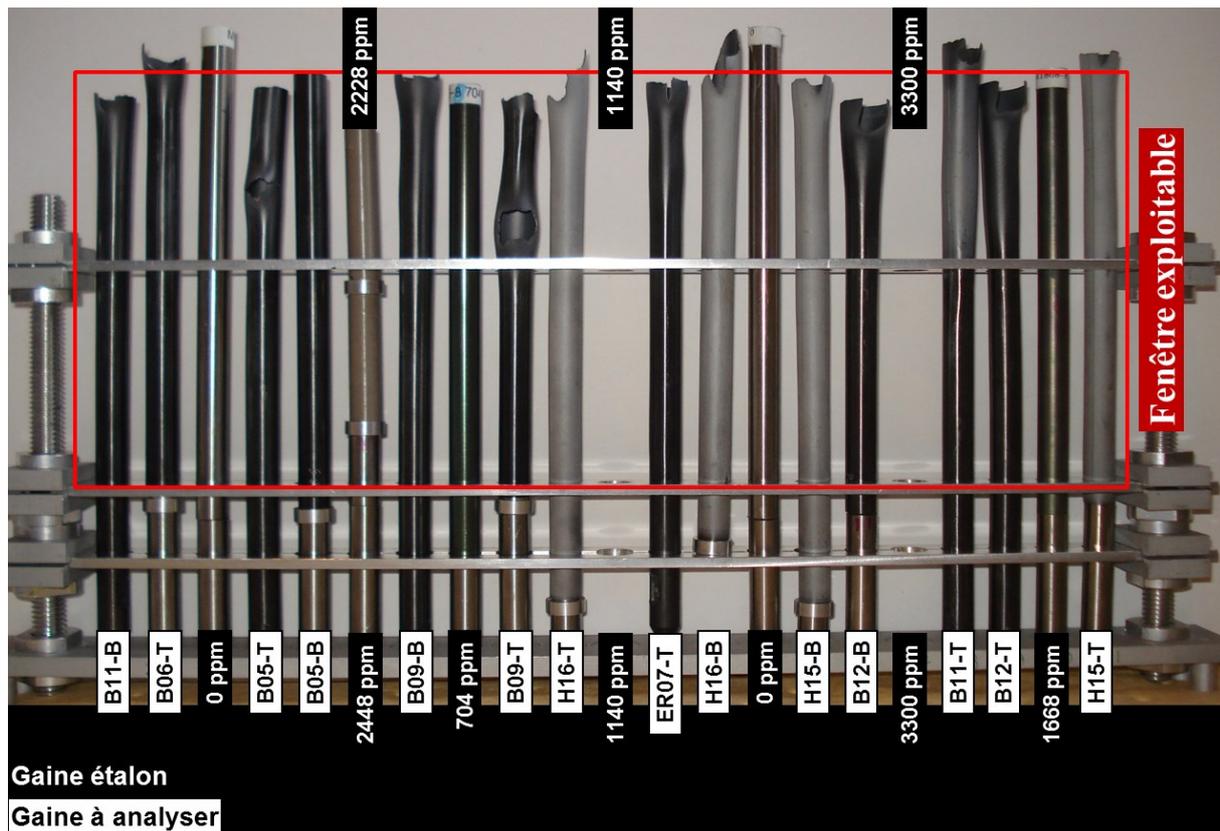


Figure B-3 : Photographie du montage de neutronographie avant essai. Il manque sur cette photo les étalons 1140 et 3300 wppm qui ont été insérés dans le montage juste avant le tir. T=Top (partie haute de l'éprouvette), B=Bottom (partie basse de l'éprouvette).

### B.2.3. Protocole d'estimation de la teneur en hydrogène par neutronographie

L'irradiation est effectuée par défilement à vitesse constante de l'ensemble support / détecteur devant le faisceau de neutrons. La neutronographie alors obtenue est présentée Figure B-4.

L'installation d'imagerie 2D étant située en bout de ligne, le flux de neutrons subit des fluctuations. Afin de s'en affranchir, la neutronographie est scindée en filiations de 5 mm de hauteur. Chaque filiation est ensuite exploitée par traitement d'image (Figure B-5). La Figure B-5 met également en évidence la corrélation entre l'intensité du signal neutronique et le couple épaisseur de métal traversée / teneur en hydrogène de la gaine.

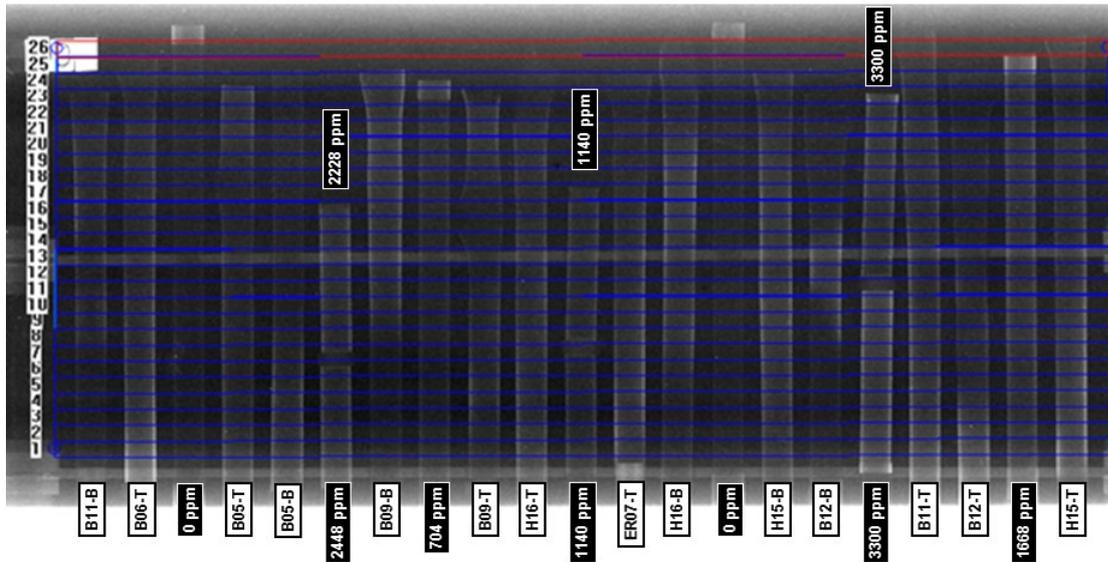


Figure B-4 : Neutronographie du montage complet (échantillons testés au sein du dispositif semi-intégral APRP + étalons). Plus la gaine est riche en hydrogène, plus elle est brillante. Les bandes horizontales d'intensité observées sur toute la largeur de l'image sont dues à des fluctuations du flux de neutron, l'installation d'imagerie 2D étant située en bout d'une ligne.

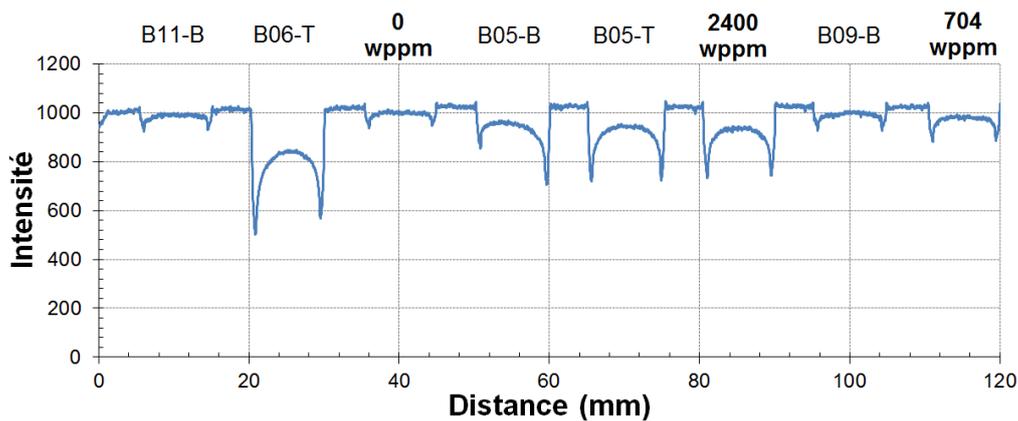


Figure B-5 : Profil d'intensité moyenné sur la filiation 1 du tir de neutronographie à 0°.

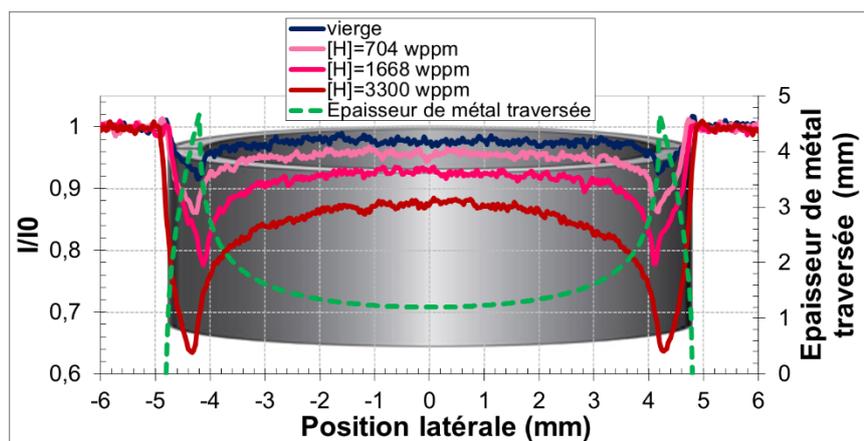


Figure B-6 : Évolution de l'intensité du signal neutronique en fonction de la position latérale de la gaine.

Le signal transmis mesuré correspond à la convolution des réponses des deux faces opposées de la gaine traversées par le flux neutronique. Ainsi, afin de s'affranchir des effets d'épaisseur de métal traversé est exploité uniquement l'intervalle  $[-3,2 ; +3,2 \text{ mm}]$  autour de l'axe central de la gaine (Figure B-6). Cet intervalle correspond à un quart de la gaine, et un tir permet donc d'analyser une

moitié de gaine (les deux faces opposées). Un deuxième tir en tournant la gaine d'un angle de 90° permet d'expertiser la totalité de la gaine, en moyennant les résultats obtenus pour les deux angles de tir.

Pour chaque étalon, l'intensité mesurée est moyennée sur l'intervalle  $[-3,2 ; +3,2 \text{ mm}]$  et rapportée à sa teneur en hydrogène permettant ainsi, à partir d'une régression linéaire, de corrélérer l'intensité mesurée à la teneur en hydrogène pour chaque gaine (Figure B-7).

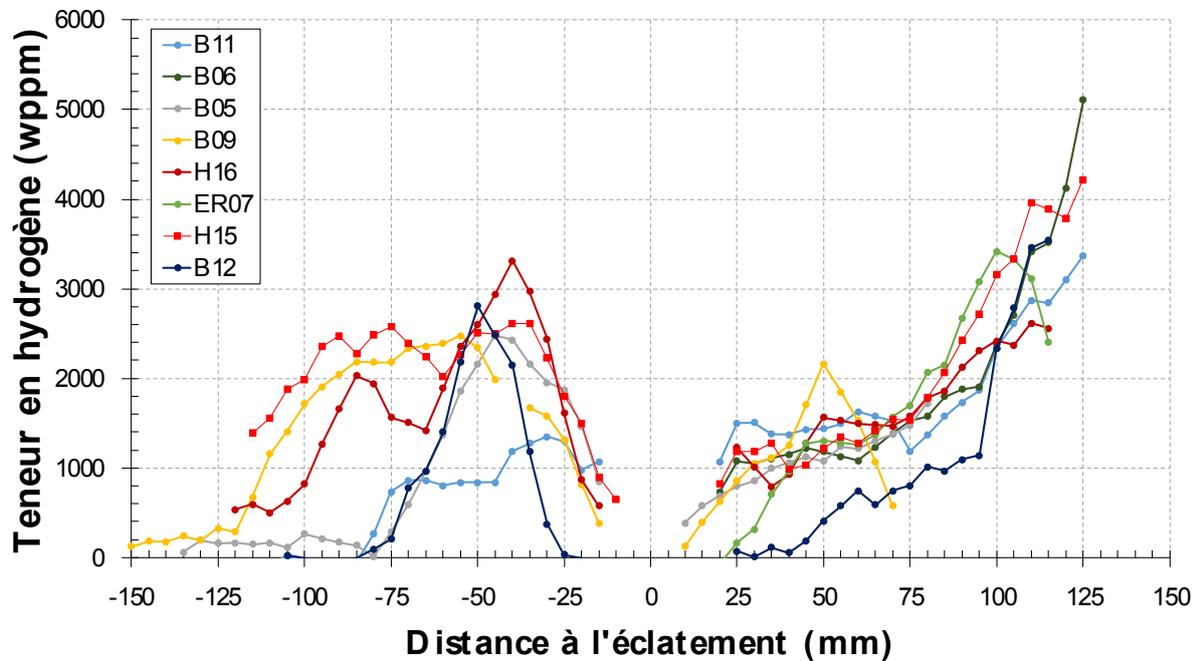


Figure B-7 : Profils axiaux de teneur en hydrogène mesurés post-essais semi-intégraux par neutronographie sur des gaines de Zy-4 vierges (B11, B06, B05, B09, ER07, B12) et pré-hydrurées à 600 wppm (H15 et H16).



# Bibliographie

- [1] H. UETSUKA, T. FURUTA et S. KAWASAKI, «Failure-bearing capability of oxidized Zircaloy-4 cladding under simulated loss-of-coolant condition», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 20, n° 11, pp. 941-950, 1983.
- [2] T. FURUTA, H. UETSUKA et S. KAWASAKI, «Estimation of conservatism of present embrittlement criteria for Zircaloy fuel cladding under LOCA», *Zirconium in the Nuclear Industry : Sixth International Symposium, ASTM STP824*, pp. 734-746, 1984.
- [3] C. GRANDJEAN et G. HACHE, «A state of the art review of past programs devoted to fuel behaviour under LOCA conditions - Part 3 : cladding oxidation, resistance to quench and post quench loads», Technical report IRSN/DPAM/SEMCA 2008-093, 2008.
- [4] H. M. CHUNG et T. F. KASSNER, «Embrittlement criteria for Zircaloy fuel cladding applicable to accident situations in Light-Water-Reactor : Summary report», Technical report NUREG/CR-1344 (ANL-79-48), U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1980.
- [5] P. BACHER, «Réacteurs nucléaires. Généralités», *Techniques de l'ingénieur*, BN3020 V1, 10 janvier 2005.
- [6] P. BOIRON, «Réacteurs à eau ordinaire pressurisée», *Techniques de l'ingénieur*, BN3100 V1, 2008.
- [7] C. LEMAIGNAN et A. MOTTA, *Zirconium alloys in nuclear applications. Chapter 7 from Nuclear materials, Part 2*, B.R.T. Frost Editions, reprint from volume 10B from Materials Science and Technology, a Comprehensive Treatment, 1994.
- [8] S. KUNTOFF, «Réacteur à eau pressurisée», *Wikipedia*, [https://fr.wikipedia.org/wiki/Réacteur\\_à\\_eau\\_pressurisée](https://fr.wikipedia.org/wiki/Réacteur_à_eau_pressurisée). [Accès le 01 juillet 2015].
- [9] «<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-reacteurs-a-eau-pressurisee.html>», <http://www.developpement-durable.gouv.fr>, [Accès le 10 mars 2015].
- [10] R. TRACCUCCI et J. LECLERCQ, «Thermomécanique du combustible des réacteurs à eau sous pression», *Techniques de l'ingénieur*, B3060 V2, 10 février 1996.
- [11] A. BARBU et J.-P. MASSOUD, «Comportement des matériaux dans le cœur des REP», *Techniques de l'ingénieur*, BN3760 V1, 10 janvier 2008.
- [12] J.-P. MARDON, «Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée», *Techniques de l'ingénieur*, BN3700 V1, 10 juillet 2008.
- [13] P. BARBERIS, «Propriétés du zirconium et du hafnium», *Techniques de l'ingénieur*, M4785 V2, 10 février 2015.
- [14] D. CHARQUET, «Propriétés du zirconium et du hafnium», *Techniques de l'ingénieur*, COR360 V1, 10 octobre 1985.
- [15] R. TRICOT, «Zirconium et hafnium - Métallurgie», *Techniques de l'ingénieur*, M2360 V1, 10 octobre 1994.
- [16] P.-F. PARADIS et W.-K. RHIM, «Thermophysical properties of zirconium at high temperature», *Journal of Materials Research*, vol. 14, n° 9, pp. 3713-3719, 1999.
- [17] M. RÖSNER-KUHN, K. DREWES, H. FRANZ et M. G. FROHBERG, «Enthalpy measurements of the solid high-temperature  $\beta$ -phase of titanium and zirconium by levitation drop calorimetry», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 316, n° 1-2, pp. 175-178, 2001.
- [18] N. D. MILÖSEVIĆ et K. D. MAGLIĆ, «Thermophysical properties of solid phase zirconium at high temperatures», *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, n° 4, pp. 1140-1159, 2006.
- [19] T. TERAI, Y. TAKAHASHI, S. MASUMURA et T. YONEOKA, «Heat capacity and phase transition of Zircaloy-4», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 247, pp. 222-226, 1997.
- [20] V. REBEYROLLE et A. FRICHET, «Impact des conditions de sollicitation du crayon de combustible sur les performances attendues du matériau de gainage», *Journal de physique IV France, 43ème colloque de métallurgie de l'INSTN, Matériaux pour le nucléaire : les enjeux des prochaines décennies*, vol. 11, pp. 91-97, avril 2001.
- [21] H.-M. TUNG, T.-C. CHEN et C.-C. TSENG, «Effects of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4 sheets», *Materials Science & Engineering A*, vol. 659, pp. 172-178, 2016.

- [22] M. BILLONE, Y. YAN, T. BURTSEVA et R. DAUM, «Cladding embrittlement during postulated loss-of-coolant accidents», Technical report, Argonne National Laboratory (United States), 2008.
- [23] L. PORTIER, T. BREDEL, J.-C. BRACHET, V. MAILLOT, J.-P. MARDON et A. LESBROS, «Influence of long service exposures on the thermal-mechanical behavior of Zy-4 and M5™ alloys in LOCA conditions», *Zirconium in the Nuclear Industry : Fourteenth International Symposium, ASTM STP1467*, pp. 896-920, 2004.
- [24] J.-P. MARDON, G. L. GARNER et P. B. HOFFMANN, «M5® a breakthrough in Zr alloy», *Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM*, n° 069, 2010.
- [25] Nuclear Energy Agency (NEA), «Nuclear fuel behaviour in Loss-of-Coolant-Accident (LOCA) conditions : State-of-the-art report», Technical report n°6846, 2009.
- [26] B. ADROGUER, C. HUEBER et M. TROTABAS, «Behaviour of PWR fuel in LOCA conditions - PHEBUS test 215», *OECD-CSNI/IAEA specialists' meeting on water reactor fuel safety and fission product release in off-normal and accident conditions : Summary report*, pp. 38-51, 1983.
- [27] T. TORIMARU, T. YASUDA et M. NAKA, «Changes in mechanical properties of irradiated Zircaloy-2 fuel cladding due to short term annealing», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 238, n° 2-3, pp. 169-174, 1996.
- [28] K. M. ROSE et E. D. HINDLE, «Diameter increases in steam generating heavy water reactor Zircaloy cans under loss-of-coolant accident conditions», *Zirconium in the Nuclear Industry : Third International Conference, ASTM STP633*, pp. 24-35, 1976.
- [29] J.-C. BRACHET, D. HAMON, M. LE SAUX, V. VANDENBERGHE, C. TOFFOLON-MASCLET, É. ROUESNE, S. URVOY, J.-L. BÉCHADE, C. RAEPSAET, J.-L. LACOUR, G. BAYON et F. OTT, «Study of secondary hydriding at high temperature in zirconium based nuclear fuel cladding tubes by coupling information from neutron radiography/tomography, electron probe micro analysis, micro-ERDA and laser induced breakdown spectroscopy microprobe», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 488, pp. 267-286, 2017.
- [30] H. UETSUKA, T. FURUTA et S. KAWASAKI, «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, 1981.
- [31] F. NAGASE et T. FUKETA, «Behavior of pre-hydrated Zircaloy-4 cladding under simulated LOCA conditions», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 42, n° 2, pp. 209-218, 2005.
- [32] F. NAGASE et T. FUKETA, «Effect of pre-hydrating on thermal shock resistance of Zircaloy-4 cladding under simulated Loss-of-Coolant Accident conditions», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 41, n° 7, pp. 723-730, 2004.
- [33] Atomic Energy Commission Rule-Making Hearing, «Opinion of the Commission, Docket RM-50-1», 1973.
- [34] D. O. HOBSON et P. L. RITTENHOUSE, «Embrittlement of Zircaloy clad fuel rods by steam during LOCA transients», Technical report ORNL-4758, Oak Ridge National Laboratory, United States, 1972.
- [35] D. HOBSON, «Ductile-brittle behavior of Zircaloy fuel cladding», *ANS Topical Meeting on Water Reactor Safety, CONF-730304*, 1973.
- [36] R. E. PAWEL, «Oxygen diffusion in  $\beta$  Zircaloy during steam oxidation», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 50, n° 3, pp. 247-258, 1974.
- [37] O. FANDEUR, «Étude expérimentale et modélisation mécanique de la corrosion sous contrainte des gaines en Zircaloy-4», Thèse de doctorat, École Centrale Paris, 2001.
- [38] E. TENCKHOFF, «Deformation mechanisms, texture, and anisotropy in zirconium and Zircaloy», *ASTM STP966*, 1988.
- [39] P. GEYER, «Comportement élasto-viscoplastique de tubes en Zircaloy-4 : approche expérimentale et modélisation micromécanique», Thèse de doctorat, Mines Paristech, 1999.
- [40] A. SERRES, «Corrosion sous contrainte par l'iode du Zircaloy-4 : cinétiques de fissuration et influence de l'irradiation sur l'amorçage», Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2008.
- [41] F. ONIMUS, «Approche expérimentale et modélisation micromécanique du comportement des alliages de zirconium irradiés», Thèse de doctorat, École Centrale Paris, 2003.
- [42] A. STERN, «Comportements métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température», Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2007.
- [43] K. LINGA MURTY et I. CHARIT, «Texture development and anisotropic deformation of zircaloys», *Progress in Nuclear Energy*, vol. 48, n° 4, pp. 325-359, 2006.

- [44] J. P. ABRIATA, J. C. BOLCICH et D. ARIAS, «The Sn-Zr (Tin-Zirconium) system», *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, n° 2, pp. 147-154, 1983.
- [45] D. CHARQUET, R. HAHN, E. ORTLIEB, J. P. GROS et J. F. WADIER, «Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in ZnSnFeCr alloys», *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP1023*, pp. 405-422, 1988.
- [46] R. VERSACI et M. IPOHORSKI, «Intermetallic precipitates in Zircaloy-4 alloys», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 52, pp. 115-118, 1974.
- [47] N. V. BANGARU, R. A. BUSCH et J. H. SCHEMEL, «Effect of beta quenching on the microstructure and corrosion of Zircaloys», *Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP939*, pp. 341-363, 1985.
- [48] P. RUDLING, K. LUNDBLAD VANNESJÖ, G. VESTERLUND et A. R. MASSIH, «Influence of second-phase particles on Zircaloy corrosion in BWR environment», *Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP939*, pp. 292-306, 1985.
- [49] H. OKAMOTO, «Fe - Zr (Iron - Zirconium)», *Journal of Phase Equilibria*, vol. 14, n° 5, pp. 652-653, 1993.
- [50] D. ARIAS et J. P. ABRIATA, «The Cr-Zr (Chromium-Zirconium) system», *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, n° 3, pp. 237-244, 1986.
- [51] J. P. ABRIATA, J. GARCÉS et R. VERSACI, «The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system», *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, n° 2, pp. 116-124, 1986.
- [52] B. MAZÈRES, «Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium», Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [53] M. PREUSS, P. FRANKEL, S. LOZANO-PEREZ, D. HUDSON, E. POLATIDIS, N. NI, J. WEI, C. ENGLISH, S. STORER, K. B. CHONG, M. FITZPATRICK, P. WANG, J. SMITH, C. GROVENOR, G. SMITH, J. SYKES, B. COTTIS, S. LYON, L. HALLSTADIUS, R. J. COMSTOCK, A. AMBARD et M. BLAT-YRIEIX, «Studies regarding corrosion mechanisms in zirconium alloys», *Zirconium in the Nuclear Industry : Sixteenth International Symposium, ASTM STP1529*, pp. 649-681, 2010.
- [54] J. DEBUIGNE, «Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal», Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Paris, 1966.
- [55] L. BAKER et L. C. JUST, «Studies of metal-water reaction at high temperatures, III. Experimental and theoretical studies of the zirconium-water reaction», Technical report, Argonne National Laboratory, United States, 1962.
- [56] J. V. CATHCART, R. E. PAWEL, R. A. McKEE, R. E. DRUSCHEL, G. J. YUREK, J. J. CAMPBELL et S. H. JURY, «Zirconium metal-water oxidation kinetics IV. Reaction rate studies», Technical report, Oak Ridge National Laboratory, United States, 1977.
- [57] S. LEISTIKOW, G. SCHANZ et H. V. BERG, «Kinetics and morphology of isothermal steam oxidation of Zircaloy-4 at 700-1300 °C», Technical report n°2587, Karlsruhe (Germany), 1978.
- [58] S. KAWASAKI, T. FURUTA et M. SUZUKI, «Oxidation of Zircaloy-4 under high temperature steam atmosphere and its effect on ductility of cladding», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 15, pp. 589-596, 1978.
- [59] V. URBANIC et T. HEIDRICK, «High-temperature oxidation of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 in steam», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 75, n° 2, pp. 251-261, 1978.
- [60] M. C. BILLONE, H. M. CHUNG et Y. YAN, «Steam oxidation kinetics of zirconium alloys», Technical report, Argonne National Laboratory (United States), 2002.
- [61] M. LE SAUX, J.-C. BRACHET, V. VANDENBERGHE, D. GILBON, J.-P. MARDON et B. SEBBARI, «Influence of pre-transient oxide on LOCA high temperature steam oxidation and post-quench mechanical properties of Zircaloy-4 and M5™ cladding», *Water Reactor Fuel Performance Meeting*, 2011.
- [62] J.-C. BRACHET, «Calcul du taux d'oxydation "ECR" d'échantillons en alliage base Zr oxydés à haute température en fonction des épaisseurs des phases et de leurs concentrations respectives en oxygène - Comparaison avec le calcul de l'ECR par pesée», Document technique, CEA-DMN, France, 2008.
- [63] C. RAEPSAET, P. BOSSIS, D. HAMON, J.-L. BÉCHADE et J.-C. BRACHET, «Quantification and local distribution of hydrogen within Zircaloy-4 PWR nuclear fuel cladding tubes at the nuclear microprobe of the Pierre Süe Laboratory from  $\mu$ -ERDA», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. B 266, pp. 2424-2428, 2008.
- [64] É. TORRES, «Spécificités de la mobilité de l'oxygène et de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 en condition APRP et conséquences mécaniques», Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2017.

- [65] E. ZUZEK, J. P. ABRIATA, A. SAN-MARTIN et F. D. MANCHE, «The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System», *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, n° 4, pp. 385-395, 1990.
- [66] J. J. KEARNS, «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, 1967.
- [67] J. J. KEARNS, «Dissolution kinetics of hydride platelets in Zircaloy-4», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 27, pp. 64-72, 1968.
- [68] B. KAMMENZIND, D. FRANKLIN, W. DUFFIN et H. PETERS, «Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4», *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP1295*, pp. 338-370, 1995.
- [69] A. HELLOUIN DE MENIBUS, «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, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [70] M. S. VESHCHUNOV et V. E. SHESTAK, «Models for hydrogen uptake and release kinetics by zirconium alloys at high temperatures», *Nuclear Engineering and Design*, vol. 252, pp. 96-107, 2012.
- [71] R. S. DAUM, Y. S. CHU et A. T. MOTTA, «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, 2009.
- [72] B. NATH, G. LORIMER et N. RIDLEY, «Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in  $\alpha$ -zirconium», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 58, n° 2, pp. 153-162, 1975.
- [73] A. PSHENICHNIKOV, J. STUCKERT et M. WALTER, «Hydride precipitation, fracture and plasticity mechanisms in pure zirconium and Zircaloy-4 at temperatures typical for the postulated loss-of-coolant accident», *Nuclear Engineering and Design*, vol. 301, pp. 366-377, 2016.
- [74] Z. ZHAO, «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, 2008.
- [75] I. TURQUE, «Effets de fortes teneurs en hydrogène sur les propriétés métallurgiques et mécaniques des gaines en alliage de zirconium après incursion à haute température», Thèse de doctorat, Mines ParisTech, 2016.
- [76] A. PSHENICHNIKOV, J. STUCKERT et M. WALTER, «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, 2015.
- [77] C. TOFFOLON-MASCLET, C. DESGRANGES, C. CORVALAN-MOYA et J.-C. BRACHET, «Simulation of the  $\beta\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr(O)}$  phase transformation due to oxygen diffusion during high temperature oxidation of zirconium alloys», *Solid State Phenomena*, vol. 172-174, pp. 652-657, 2011.
- [78] C. LEMAIGNAN, «Métallurgie des alliages de zirconium pour le nucléaire», Compte rendu de séminaire au CEA Saclay, 1999.
- [79] S. FRÉCHINET, «Transformations et comportements du Zircaloy-4 en conditions anisothermes», Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, 2001.
- [80] W. G. BURGERS, «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, 1934.
- [81] A. AKHTAR, «The allotropic transformation bcc - hcp in zirconium», *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, n° 11, pp. 1735-1741, 1976.
- [82] J. CRÉPIN, T. BRETHERAU, D. CALDEMAISON, A. BARBU et G. JAZKIEROWITCZ, «Journal de Physique IV», vol. 09, n° PR4, pp. 173-178, 1999.
- [83] A. MIQUET, D. CHARQUET et C. ALLIBERT, «Solid state phase equilibria of Zircaloy-4 in the temperature range 750-1050°C», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 105, n° 2-3, pp. 132-141, 1982.
- [84] J.-C. BRACHET, J.-L. BÉCHADE, A. CASTAING, L. LE BLANC et T. JOUEN, «Relationship between crystallographic texture and dilatometric behaviour of a hexagonal polycrystalline material», *Materials Science Forum*, vol. 273-275, pp. 529-534, 1998.
- [85] H. M. CHUNG et T. F. KASSNER, «Pseudo-binary Zircaloy-oxygen phase diagram», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 84, pp. 327-339, 1979.
- [86] O. T. WOO et K. TANGRI, «Transformation characteristics of rapidly heated and quenched Zircaloy-4 oxygen alloys», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 79, n° 1, pp. 82-94, 1979.
- [87] J.-C. BRACHET, L. PORTIER, T. FORGERON, J. HIVROZ, D. HAMON, T. GUILBERT, T. BREDEL,

- P. YVON, J.-P. MARDON et P. JACQUES, «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», *Zirconium in Nuclear Industry : 13th International Symposium, ASTM STP 1423*, pp. 673-701, 2002.
- [88] J. CRÉPIN, T. BRETHERAU et D. CALDEMAISON, «Plastic deformation mechanisms of  $\beta$  treated zirconium», *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, n° 10, pp. 3709-3719, 1995.
- [89] J. CRÉPIN, «Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement du zirconium grade 702 traité bêta. Applications aux cordons de soudure», Thèse de doctorat, École Polytechnique, 1995.
- [90] D. CHARQUET et E. ALHERITIÈRE, «Influence of impurities and temperature on the microstructure of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 after the beta  $\rightarrow$  alpha phase transformation», *Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP939*, pp. 284-291, 1985.
- [91] T. FORGERON, J.-C. BRACHET, F. BARCELO, A. CASTAING, J. HIVROZ, J.-P. MARDON et C. BERNAUDAT, «Experiment and modeling of advanced fuel rod cladding behavior under LOCA conditions : alpha-beta phase transformation kinetics and EDGAR methodology», *Zirconium in the Nuclear Industry : Twelfth International Symposium, ASTM STP1354*, pp. 256-278, 1998.
- [92] J.-C. BRACHET, D. HAMON, J. BÉCHADE, P. FORGET, C. TOFFOLON-MASCLET, C. RAEPSAET, J.-P. MARDON et B. SEBBARI, «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 the consequences on the (local) materials hardening», *IAEA technical meeting on fuel behaviour and modelling under severe transient and LOCA conditions*, pp. 253-265, 2011.
- [93] J. DESQUINES, D. DROUAN, S. GUILBERT et P. LACOTE, «Embrittlement of pre-hydrided Zircaloy-4 by steam oxidation under simulated LOCA transients», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 469, pp. 20-31, 2016.
- [94] J.-C. BRACHET, V. VANDENBERGHE-MAILLOT, L. PORTIER, D. GILBON, A. LESBROS, N. WAECKEL et J.-P. MARDON, «Hydrogen content, preoxidation, and cooling scenario effects on post-quench microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 and M® alloys in LOCA conditions», *Zirconium in the Nuclear Industry : Fifteenth International Symposium, ASTM STP1505*, pp. 91-118, 2007.
- [95] M. HE, «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, 2012.
- [96] A. CABRERA SALCEDO, «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, 2012.
- [97] R. CHOSSON, «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, 2014.
- [98] A. SAWATZKY, «A proposed criterion for the oxygen embrittlement of Zircaloy-4 fuel cladding», *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourth International Conference, ASTM STP681*, pp. 479-496, 1978.
- [99] A. M. GARDE, H. M. CHUNG et T. F. KASSNER, «Uniaxial tensile properties of Zircaloy containing oxygen: summary report», Argonne National laboratory, ANL-77-30, 1977.
- [100] B. BURTON, A. T. DONALDSON et G. L. REYNOLDS, «Interaction of oxidation and creep in Zircaloy-2», *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourth International Conference, ASTM STP681*, pp. 561-585, 1978.
- [101] C. K. CHOW, H. E. ROSINGER et P. C. BERA, «Creep behavior of oxidized Zircaloy-4 fuel sheathing», *Materials in nuclear energy*, 1982.
- [102] R. CHOUBEY, «Effect of oxygen on the high temperature flow and aging behaviour of Zircaloy-2», Thèse de doctorat, Department of mining and metallurgical engineering, McGill University, 1981.
- [103] D. TSENG et K. TANGRI, «Deformation behavior of duplex Zircaloy-4-oxygen alloys», *Metallurgical transactions A*, vol. 13A, p. 1077-1082, 1982.
- [104] T. LE HONG, M. LE SAUX, J.-C. BRACHET, I. TURQUE et J. CRÉPIN, «Secondary hydriding of zirconium-based fuel claddings at high temperature (LOCA conditions). Part 2: effect of high hydrogen contents on metallurgical and mechanical properties», *23rd QUENCH workshop, Karlsruhe (Germany)*, 2017.
- [105] S. GUILBERT-BANTI et J. DESQUINES, «Fuel cladding post-quench LOCA embrittlement : mechanical

- test relevance», *Proceedings of Top Fuel 2016, Boise (USA)*, pp. 889-898, 2016.
- [106] Nuclear Regulatory Commission, «Nuclear Regulatory Commission : U.S. Nuclear Regulatory Commission regulations : Title 10, code of federal regulations, chapter § 50.46 Acceptance criteria for emergency core cooling systems for light-water nuclear power reactors», 2014.
- [107] F. J. ERBACHER et S. LEISTIKOW, «Zircaloy fuel cladding behavior in a Loss-of-Coolant-Accident : a review», *Zirconium in the Nuclear Industry : Seventh International Symposium, ASTM STP939*, pp. 451-488, 1985.
- [108] H. M. CHUNG, A. N. GARDE et T. F. KASSNER, «Deformation and rupture behavior of Zircaloy cladding under simulated loss-of-coolant conditions», *Zirconium in the Nuclear Industry : Third International Conference, ASTM STP633*, pp. 82-97, 1976.
- [109] P. S. JACKSON et I. D. PALMER, «The influence of fuel pellet fragmentation on predicted azimuthal temperature variations in ballooning cladding», OECD-NEA-CSNIIAEA Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Safety and Fission Product Release, Risø National Laboratory (Denmark), 1983.
- [110] F. J. ERBACHER, H. J. NEITZEL, H. ROSINGER, H. SCHMIDT et K. WIEHR, «Burst criterion of Zircaloy fuel claddings in a Loss-of-Coolant Accident», *Zirconium in the Nuclear Industry: Fifth International Conference, ASTM STP754*, pp. 271-283, 1980.
- [111] R. H. CHAPMAN, J. L. CROWLEY, A. W. LONGEST et G. HOFMANN, «Zirconium cladding deformation in a steam environment with transient heating», *Zirconium in the Nuclear Industry : Fourth International Conference, ASTM STP681*, pp. 393-408, 1978.
- [112] C. E. L. HUNT et W. G. NEWELL, «Effect of  $\beta$ -phase heat treatment on the subsequent  $\alpha$ -phase ballooning behavior of Zircaloy-4 fuel sheaths», *Zirconium in the Nuclear Industry : Fourth International Conference, ASTM STP681*, pp. 447-464, 1978.
- [113] W. A. FIVELAND, A. R. BARBER et J. A. L. LOWE, «Rupture characteristics of Zircaloy-4 cladding with internal and external simulation of reactor heating», *Zirconium in the Nuclear Industry : Third International Conference, ASTM STP633*, pp. 36-49, 1976.
- [114] E. ORTLIEB, G. CHELIOTIS et H. W. WEIDINGER, «Influence of the initial material condition on the deformation behavior of Zircaloy cladding tubes in the high- $\alpha$ -phase region», *Zirconium in the Nuclear Industry : Seventh International Symposium, ASTM STP939*, pp. 539-554, 1985.
- [115] F. NAGASE, T. CHUTO et T. FUKETA, «Behavior of high burn-up fuel cladding under LOCA conditions», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 46, n° 7, pp. 763-769, 2009.
- [116] D. CAMPELLO, N. TARDIF, M. MOULA, M. BAIETTO, M. CORET et J. DESQUINES, «Identification of the steady-state creep behavior of Zircaloy-4 claddings under simulated Loss-Of-Coolant Accident conditions based on a coupled experimental/numerical approach», *International Journal of Solids and Structures*, vol. 115-116, pp. 190-199, 2017.
- [117] K. WIEHR, «REBEKA-Bundelversuche Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen aufblahenden Zircaloyhüllen und einsetzender Kernnotkühlung», Scientific Report KfK-4407, Karlsruhe Nuclear Research Center (KfK, Germany), 1988.
- [118] F. J. ERBACHER et S. LEISTIKOW, «A review of Zircaloy fuel cladding behavior in a Loss-of Coolant Accident», Scientific Report KfK-3973, Karlsruhe Nuclear Research Center (KfK, Germany), 1985.
- [119] R. H. CHAPMAN, J. L. CROWLEY et A. W. LONGEST, «Effect of bundle size on cladding deformation in LOCA simulation tests», *Zirconium in the Nuclear Industry : Sixth International Symposium, ASTM STP824*, pp. 693-708, 1982.
- [120] S. KAWASAKI, H. UETSUKA et T. FURUTA, «Multirod burst tests under loss-of-coolant conditions», *OECD-CSNI/IAEA Specialists' Meeting on Water Reactor Fuel Safety and Fission Product Release in Off-normal and Accident Conditions : SUMMARY REPORT*, pp. 17-28, 1983.
- [121] C. GRANDJEAN, «A state of the art review of past programs devoted to fuel behaviour under LOCA conditions - Part 1 : Clad swelling and rupture, assembly flow blockage», Technical report IRSN/DPAM/SEMCA 2005-313, 2005.
- [122] F. J. ERBACHER, H. J. NEITZEL et K. WIEHR, «Cladding deformation and emergency core cooling of a pressurized water reactor in a LOCA. Summary description of the REBEKA program», Scientific Report KfK-4781, Karlsruhe Nuclear Research Center (KfK, Germany), 1990.
- [123] M. AOMI, M. NAKATSUKA, S. KOMURA, T. HIROSE et T. ANEGAWA, «Behavior of BWR fuel cladding tubes under simulated LOCA conditions», *7th International Conference on Nuclear Engineering*, 1999.
- [124] J.-C. BRACHET, D. HAMON, M. LE SAUX, V. VANDENBERGHE, C. TOFFOLON-MASCLET, E.

- ROUESNE, S. URVOY, J.-L. BECHADE, C. RAEPSAET, J.-L. LACOUR, G. BAYON et F. OTT, «Study of secondary hydriding at high temperature in zirconium based nuclear fuel cladding tubes by coupling information from neutron radiography/tomography, electron probe micro analysis, micro-ERDA and laser induced breakdown spectroscopy microprobe», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 488, pp. 267-286, 2017.
- [125] F. NAGASE et T. FUKETA, «Fracture behavior of irradiated Zircaloy-4 cladding under simulated LOCA conditions», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 43, n° 9, pp. 1114-1119, 2006.
- [126] T. MURATA, Y. TANIGUCHI et S. URATA, «LOCA simulation test of the cladding for high-burnup fuel», *ANS Annual Meeting ; Transactions of the American Nuclear Society*, 2001.
- [127] K. HONMA, S. DOI, M. OZAWA, S. URATA et T. SATO, «Thermal-shock behavior of PWR high-burnup fuel cladding under simulated LOCA conditions», *ANS Annual Meeting ; Transactions of the American Nuclear Society*, vol. 84, pp. 253-255, 2001.
- [128] E. H. KARB, M. PRIIBMANN, L. SEPOLD, P. HOFMANN et G. SCHANZ, «LWR fuel rod behaviour in the FR2 in-pile tests simulating the heatup phase of a LOCA», Technical report KfK 3346, Karlsruhe Nuclear Research Center (KfK, Germany), 1983.
- [129] E. H. KARB, L. SEPOLD, P. HOFMANN, C. PETERSEN, G. SCHANZ et H. ZIMMERMANN, «LWR fuel rod behavior during reactor tests under loss-of-coolant conditions : results of the FR2 in-pile tests», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 107, n° 1, pp. 55-77, 1982.
- [130] J. STUCKERT, M. GROSSE, C. ROSSGER, M. KLIMENKOV, M. STEINBRÜCK et M. WALTER, «QUENCH-LOCA program at KIT on secondary hydriding and results of the commissioning bundle test QUENCH-L0», *Nuclear Engineering and Design*, vol. 255, pp. 185-201, 2013.
- [131] M. GROSSE, J. STUCKERT, M. STEINBRÜCK et A. KAESTNER, «Secondary hydriding during LOCA – Results from the QUENCH-L0 test», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, pp. 575-582, 2012.
- [132] M. K. GROSSE, J. STUCKERT, M. STEINBRÜCK, A. P. KAESTNER et S. HARTMANN, «Neutron radiography and tomography investigations of the secondary hydriding of Zircaloy-4 during simulated loss of coolant nuclear accidents», *Physics Procedia*, vol. 43, pp. 294-306, 2013.
- [133] M. RÉOCREUX et E. SCOTT DE MARTINVILLE, «A study of fuel behavior in PWR design basis accident : An analysis of results from the PHEBUS and EDGAR experiments», *Nuclear Engineering and Design*, vol. 124, n° 3, pp. 363-378, 1990.
- [134] P. MAGNUSSON et O. KARLSSON, «A new semi-integral LOCA test device - Technical design report», STUDSVIK/N-12/208, Studsvik, 2012.
- [135] P. MAGNUSSON, «Qualification of a new LOCA test device», Technical report STUDSVIK/N-13/131, Studsvik, 2013.
- [136] L. PORTIER et J.-C. BRACHET, «EDGAR - Synthèse des modèles métallurgique et thermo-mécanique identifiés sur Zy-4 AFA-2G vierge et hydruré», Document technique, CEA, 2006.
- [137] H. UETSUKA, T. FURUTA et S. KAWASAKI, «Embrittlement of Zircaloy-4 due to oxidation in environment of stagnant steam», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 19, n° 2, pp. 158-165, 1982.
- [138] G. HACHE et H. M. CHUNG, «The history of LOCA embrittlement criteria», *28th WRSN, NUREG/CP-0172*, pp. 205-237, 2000.
- [139] M. GROSSE, M. STEINBRUECK, B. SCHILLINGER et A. KAESTNER, «In-situ investigations of the hydrogen uptake of zirconium alloys during steam oxidation», *22nd International QUENCH Workshop, Karlsruhe Institute of Technology*, 2016.
- [140] L. DUARTE, «Recherche de corrélations entre les résultats expérimentaux & le comportement fluide pour l'oxydation et l'hydruration secondaire d'une gaine combustible en cas d'APRP», Stage de fin d'étude, EDF R&D, 2015.
- [141] É. TORRES, J. DESQUINES, S. GUILBERT, M.-C. BAIETTO, M. CORET, P. BERGER, M. BLAT et A. AMBARD, «Hydrogen motion in Zircaloy-4 cladding during a LOCA transient», *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering, IOP Publishing*, vol. 123, 2016.
- [142] É. TORRES, J. DESQUINES, S. GUILBERT, P. LACOTE, M.-C. BAIETTO, M. CORET, M. BLAT et A. AMBARD, «Oxygen segregation in pre-hydrided Zircaloy-4 cladding during a simulated LOCA transient», *EPJ Nuclear Sciences & Technologies*, vol. 3, n° 27, 2017.
- [143] L. LEGRAS, É. TORRES, M. C. BAIETTO, J. DESQUINES, A. CABRERA-SALCEDO et M. BLAT YRIEIX, «MLLS fitting on plasmon pic for mapping hydrides in a Zr alloy with a complex  $\alpha\text{Zr}+\beta\text{Zr}$  acicular microstructure obtained by water quenching», *European Microscopy Congress 2016* :

- Proceedings, 2016.
- [144] P. LAFAYE, «Développement d'outils de modélisation thermodynamique pour la prédiction de l'état métallurgique d'alliages à base de zirconium», Thèse de doctorat, Université Paris-Est Créteil, 2017.
- [145] G. BERTOLINO, G. MEYER et J. PEREZ IPIÑA, «Effects of hydrogen content and temperature on fracture toughness of Zircaloy-4», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, pp. 272-279, 2003.
- [146] S. CARÉ et A. ZAOUI, «Cavitation at triple nodes in  $\alpha$ -zirconium polycrystals», *Acta Materialia*, vol. 44, n° 4, pp. 1323-1336, 1996.
- [147] M. LE SAUX, «Comportement et rupture de gaines en Zircaloy-4 détendu vierges, hydrurées ou irradiées en situation accidentelle de type RIA», Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, 2008.
- [148] P. THOMASON, «Three-dimensional models for the plastic limit-load at incipient failure of the intervoid matrix in ductile porous solids», *Acta Metallurgica*, vol. 33, n° 6, pp. 1079-1085, 1985.
- [149] J. FALESKOG et C. FONG SHIH, «Micromechanics of coalescence – I. Synergistic effects of elasticity, plastic yielding and multi-size-scale voids», *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 45, n° 1, pp. 21-50, 1997.
- [150] J. CRÉPIN, «Étude des mécanismes de déformation et d'endommagement du zirconium grade 702 traité bêta. Applications aux cordons de soudure», Thèse de doctorat, École Polytechnique, 1995.
- [151] J.-C. BRACHET, J. PELCHAT, D. HAMON, R. MAURY, P. JACQUES et J.-P. MARDON, «Mechanical behaviour at room temperature and metallurgical study of low tin Zy-4 and M5(TM) (Zr-NbO) alloys after oxidation at 1100 °C and quenching», *IAEA Technical Committee Meeting on Fuel behaviour under transient and LOCA conditions*, pp. 139-158, 2001.
- [152] J.-C. BRACHET, C. TOFFOLON-MASCLET, D. HAMON, T. GUILBERT, G. TREGO, J. JOURDAN, A. STERN et C. RAEPSAET, «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, 2011.
- [153] S. GUILBERT-BANTI, P. LACOTE, G. TARAUD, P. BERGER, J. DESQUINES et C. DURIEZ, «Influence of hydrogen on the oxygen solubility in Zircaloy-4», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 469, pp. 228-236, 2016.
- [154] S. SAGAT, H. E. SILLS, J. A. WALSWORTH, D. E. FOOTE et D. F. SHIELDS, «Deformation and failure of Zircaloy fuel sheaths under LOCA conditions», Scientific report AECL-7754, 1982.
- [155] S. SAGAT, H. E. SILLS et J. A. WALSWORTH, «Deformation and failure of Zircaloy fuel sheaths under LOCA conditions», *Zirconium in the Nuclear Industry : Sixth International Symposium, ASTM STP824*, pp. 709-733, 1982.
- [156] M. BLAT-YRIEIX, A. AMBARD, F. FOCT, A. MIQUET, S. BEGUIN et N. CAYET, «Toward a better understanding of dimensional changes in Zircaloy-4 : what is the impact induced by hydrides and oxide layer ?», *Zirconium in the Nuclear Industry : Fifteenth International Symposium, ASTM STP1505*, pp. 594-11, 2007.
- [157] F. NAGASE et T. FUKETA, «Behavior of Pre-hydrided Zircaloy-4 Cladding under Simulated LOCA Conditions», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 42, n° 2, pp. 209-218, 2005.
- [158] J. CATHCART, R. PAWEL, R. McKEE, R. DRUSCHEL, G. YUREK, J. CAMPBELL et S. JURY, «Zirconium metal-water oxidation kinetics IV. Reaction rate studies», Technical report, Oak Ridge National Laboratory, United States, 1977.
- [159] H. M. CHUNG et T. F. KASSNER, «Embrittlement criteria for Zircaloy fuel cladding applicable to accident situations in Light-Water-Reactor: Summary report», Technical report NUREG/CR-1344 (ANL-79-48), U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1980.
- [160] H. UETSUKA, T. FURUTA et S. KAWASAKI, «Failure-Bearing Capability of Oxidized Zircaloy-4 Cladding under Simulated Loss-of-Coolant Condition», *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 20, n° 11, pp. 941-950, 1983.
- [161] H. KLEPFER, H. KOSANKE et E. ESCH, «Neutrographic hydrogen determination in zirconium alloys», *Applications-related phenomena in zirconium and its alloys, ASTM STP458*, pp. 372-385, 1969.
- [162] M. GROSSE, E. LEHMANN et M. STEINBRUECK, «Quantitative determination of absorbed hydrogen in oxidised zircaloy by means of neutron radiography», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, n° 566, p. 739-745, 2006.
- [163] M. GROSSE, G. KUEHNE, M. STEINBRUECK, E. LEHMANN, J. STUCKERT et P. VONTOBEL, «Quantification of hydrogen uptake of steam-oxidized zirconium alloys by means of neutron radiography», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, n° 10, 2008.

- [164] M. GROSSE, J. STUCKERT, C. ROESSGER, M. STEINBRÜCK, W. MARIO et A. KAESTNER, «Analysis of the secondary cladding hydrogenation during QUENCH-LOCA tests and its influence on the cladding embrittlement», *Zirconium in the Nuclear Industry: Seventeenth International Symposium, ASTM STP1543*, 2014.
- [165] M. GROSSE, E. LEHMANN, M. STEINBRÜCK, G. KÜHNE et J. STUCKERT, «Influence of oxide layer morphology on hydrogen concentration in tin and niobium containing zirconium alloys after high temperature steam oxidation», *Journal of Nuclear Materials*, n° 385, pp. 339-345, 2009.
- [166] M. GROSSE, M. VAN DEN BERG, C. GOULET, E. LEHMANN et B. SCHILLINGER, «In-situ neutron radiography investigations of hydrogen diffusion and absorption in zirconium alloys», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, n° A 651, p. 253–257, 2011.
- [167] R. YASUDA, M. MATSUBAYASHI, M. NAKATA et K. HARADA, «Application of neutron radiography for estimating concentration and distribution of hydrogen in Zircaloy cladding tubes», *Journal of Nuclear Materials*, n° 302, p. 156–164, 2002.
- [168] «[https://en.wikipedia.org/wiki/Neutron\\_cross\\_section](https://en.wikipedia.org/wiki/Neutron_cross_section)», Wikipedia.





## Résumé

Lors d'un scénario hypothétique d'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), les gainages combustibles en alliage de zirconium subissent des sollicitations thermomécaniques sévères dans des environnements chimiques très oxydants. L'évolution des conditions de pression et de température ainsi que la présence du fluide réfrigérant peuvent entraîner dans un premier temps le ballonnement-éclatement puis l'oxydation sous vapeur et la prise d'hydrogène à haute température ainsi que des chargements mécaniques axiaux lors du renoyage final. L'objectif de la thèse est d'identifier les mécanismes et les paramètres clés qui gouvernent la rupture lors de la phase de renoyage sous traction. Des essais semi-intégraux, visant à reproduire un scénario APRP sur des tronçons de gaines de Zircaloy-4, ont été réalisés afin d'étudier le comportement de ce matériau dans de telles conditions. Un seuil fonction de la durée d'oxydation à haute température, à partir duquel la gaine rompt lors du renoyage, est mis en évidence. Deux lieux de rupture sont identifiés : la zone ballonnée où l'oxydation est maximale et la prise d'hydrogène nulle, ainsi que la zone dite « d'hydruration secondaire », sous la zone ballonnée, où la prise d'hydrogène est conséquente et l'oxydation moindre. Par ailleurs, un scénario de la rupture par rapport à la chronologie du renoyage a été établi. Cependant, le traitement macroscopique de ces essais ne permet pas de discriminer ces deux lieux de rupture, car la rupture intervient indépendamment dans le ballon et hors zone ballonnée en fonction du transitoire appliqué et de la morphologie du ballonnement-éclatement. Une approche locale a été mise en place, à partir de la caractérisation microstructurale et fractographique systématique des éprouvettes d'essai, afin d'établir un critère de rupture dépendant de l'état du matériau. La distribution complexe des éléments chimiques et des phases dans l'épaisseur de la gaine a été déterminée. Les changements de phase dans le ballon fortement oxydé, menant à une microstructure globalement fragile, ont été explicités. Une loi de seuil à rupture, en zone d'hydruration secondaire, a été identifiée à l'aide des mesures d'épaisseurs de phases et du profil de teneur en hydrogène.

## Mots Clés

Alliage de zirconium • Microstructure • Oxydation • Hydruration secondaire • Rupture • Essai semi-intégral • APRP

## Abstract

During hypothetical Loss-Of-Coolant-Accident (LOCA) scenarios, zirconium alloy fuel cladding tubes are subjected to severe thermo-mechanical loading conditions in highly oxidising chemical environments. Pressure and temperature evolution together with cooling water can lead to ballooning and burst followed by steam oxidation and hydrogen uptake at high temperature, and then axial loading during the final reflooding stage.

This study focuses on the identification of mechanisms and key parameters which drive cladding fracture during the reflooding stage under axial tensile load.

Laboratory-scale semi-integral tests simulating LOCA transients on Zircaloy-4 test rods have been realised. A fracture/no-fracture threshold of oxidation duration at high temperature has been determined. Two fracture locations have been identified: i) the burst zone with maximal oxidation and no hydrogen uptake, and ii) the "secondary hydriding" zone below the burst zone, with substantial hydrogen absorption and lower oxidation levels. Moreover, a scenario of fracture as a function of the reflooding chronology has been identified. Nevertheless, the macroscopic treatment of these tests has not permitted to discriminate these two fracture locations because fracture independently occurs in and out of the burst zone, whatever the applied transient and the balloon and burst morphologies.

From systematic microstructural and fractographic characterisation of test specimens, a local approach aiming at identifying a fracture threshold as a function of the microstructural state of the material has been applied. The complex distribution of chemical elements and phases across the cladding thickness has been determined. Phase transformations in the highly-oxidised balloon, leading to a globally brittle microstructure have been explicated. In the secondary hydriding zone, a fracture threshold criterion has been identified by means of layer thickness measurements and hydrogen uptake profile.

## Keywords

Zirconium alloy • Microstructure • Oxidation • Secondary hydriding • Fracture • Semi-integral test • LOCA