Effets de l'oxygène et de l'hydrogène sur la microstructure et le comportement mécanique d'alliages de zirconium après incursion à haute température

Thai Le Hong

▶ **To cite this version:**

Thai Le Hong. Effets de l'oxygène et de l'hydrogène sur la microstructure et le comportement mécanique d'alliages de zirconium après incursion à haute température. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLM003 . tel-02887252

HAL Id: tel-02887252
https://pastel.hal.science/tel-02887252

Submitted on 2 Jul 2020

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.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

Effets de l'oxygène et de l'hydrogène sur la microstructure et le comportement mécanique d'alliages de zirconium après incursion à haute température

Soutenue par
Thai LE HONG
Le 05 Juin 2020

Ecole doctorale n° 621
ISMME – Ingénierie des Systèmes, Matériaux, Mécanique, Énergétique

Spécialité
Sciences et Génie des Matériaux

Composition du jury :

Marie-Christine BAIETTO Directrice de Recherche, INSA Lyon	*Président*
Éric ANDRIEU Professeur des Universités, INP-ENSIACET	*Rapporteur*
Ivan GUILLOT Professeur des Universités, UPEC	*Rapporteur*
Anne-Françoise GOURGUES-LORENZON Professeur des Universités, MINES ParisTech	*Examinateur*
Dominique POQUILLON Professeur des Universités, INP-ENSIACET	*Examinateur*
Jean-Christophe BRACHET Ingénieur de Recherche, CEA	*Encadrant*
Matthieu LE SAUX Enseignant–Chercheur, ENSTA Bretagne	*Encadrant*
Jérôme CRÉPIN Directeur de Recherche, MINES ParisTech	*Directeur de thèse*
Antoine AMBARD Ingénieur de Recherche, EDF R&D	*Invité*
Raphaël CHOSSON Ingénieur de Recherche, Framatome	*Invité*

MINES ParisTech | PSL

Remerciements

Voici le moment de clore ce manuscrit. Si vous me demandez quelle section est la plus difficile et stressante, la réponse est sans aucun doute la rédaction de cette fameuse partie des remerciements. Difficile et stressante puisque je ne voudrais pas oublier une seule personne et que j'aurais trop de choses à dire. La réalisation de ce mémoire n'aurait jamais été aboutie sans ces personnes à qui j'aimerais témoigner toute ma gratitude.

Dans un premier temps, je tiens à exprimer mes remerciements à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'évaluer et d'examiner mes travaux de thèse, Marie-Christine Baietto en tant que présidente du jury, Éric Andrieu et Ivan Guillot en tant que rapporteurs, Anne-Françoise Gourgues-Lorenzo et Dominique Poquillon en tant qu'examinatrices. Je les remercie pour leur présence, leur relecture attentive de mon manuscrit de thèse ainsi que leurs remarques et suggestions via leurs questions critiques, mais pertinentes lors de la soutenance, permettant d'améliorer la qualité de ce manuscrit (merci à Anne-Françoise en particulier pour ses annotations minutieuses en *post-mortem* du manuscrit). Enfin, je remercie les deux invités, Raphaël Chosson (Framatome) et Antoine Ambard (EDF R&D), pour les échanges très intéressants orientés « ingénierie » permettant d'élargir ma réflexion.

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA) du CEA, dans le cadre d'un projet tripartite CEA-EDF-Framatome. Pour cela, je tiens à remercier Laurence Portier, chef du SRMA, et Ludovic Vincent, chef du LC2M, de m'avoir accueilli dans leurs équipes. J'exprime également mes remerciements à Philippe Bossis, chef du projet dans lequel cette thèse s'inscrit, ainsi qu'aux partenaires industriels, EDF et Framatome, pour leur soutien tout au long de ces trois années de thèse.

Mes remerciements les plus sincères vont ensuite à mes encadrants, pour m'avoir accompagné tout au long de ce doctorat et pour les bons moments passés ensemble. D'abord, je remercie mon directeur de thèse, Jérôme Crépin du Centre des Matériaux MINES ParisTech, pour son suivi de près et pour le temps qu'il m'a consacré malgré un emploi du temps très chargé dû à ses responsabilités de directeur du laboratoire. Je le remercie également pour son humour permanent, ses encouragements dans les moments difficiles, ainsi que ses conseils avisés permettant de valoriser mes travaux. J'ai pu également beaucoup bénéficier de ses connaissances remarquables dans le domaine de la mécanique.

Je voudrais ensuite exprimer ma profonde reconnaissance à mes deux encadrants du CEA/SRMA, Matthieu Le Saux et Jean-Christophe Brachet, pour la qualité irréprochable de leur encadrement. Merci Matthieu pour son suivi attentionné avec beaucoup d'implication, son soutien sans faille, sa disponibilité, son enthousiasme et sa patience lors de nos échanges. Sans parler de ses compétences scientifiques et pédagogiques de haut niveau, j'admire vraiment sa rigueur et sa curiosité scientifique qui m'ont toujours poussé vers l'avant dans la recherche pour renforcer (et toujours « justifier ») mes raisonnements. Je remercie ensuite Jean-Christophe pour son bon sens de l'humour, qui m'a beaucoup aidé à réduire le stress avant les évènements difficiles, ses compétences scientifiques « extraordinaires », en particulier dans le domaine de la métallurgie – thermodynamique, ainsi que ses idées (et ses « petites suggestions en plus ») qui n'ont jamais cessé de m'impressionner.

J’aimerais adresser ma gratitude à tous les chercheurs et spécialistes qui ont pris le temps de discuter de mon sujet. Chacun de ces échanges m’a aidé à alimenter ma réflexion et donc enrichir mes compétences techniques, permettant de faire avancer mes analyses. D’abord, je remercie Caroline Toffolon-Masclet (CEA/SRMA) pour ses cours de thermodynamique du zirconium, la pratique du logiciel Thermo-Calc et mes toutes premières connaissances sur la méthode d’affinement Rietveld. Je la remercie également pour ses suggestions pertinentes et sa relecture minutieuse de la partie métallurgique de mon manuscrit. Toujours avec les analyses de diffraction, j’aimerais remercier Jean-Marc Joubert de l’Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est pour sa générosité intellectuelle et sa gentillesse de m’avoir accordé des heures de discussion sur la méthode de dépouillement des diagrammes de diffraction, même si je n’étais ni un de ses doctorants, ni faisant partie de son laboratoire. Je souhaite remercier Pascal Berger du Laboratoire d’Étude des Éléments Légers (CEA) pour ses cours sur l’interaction noyau-matière et le temps qu’il a consacré à me montrer comment dépouiller des données issues des analyses ERDA, sans qui on n’aurait jamais pu avoir l’occasion de contempler les si belles cartographies de l’hydrogène dans ce manuscrit. Merci à Frédéric Ott du Laboratoire Léon Brillouin pour les acquisitions de radio-neutronographie.

Je souhaite vivement remercier les collègues du CEA et du Centre des Matériaux MINES ParisTech qui m’ont témoigné leur disponibilité, leurs encouragements ainsi que leur contribution à la réussite de ce travail de thèse. J’aimerais d’abord adresser mes remerciements à tous les collègues du CEA qui m’ont aidé dans la réalisation d’essais expérimentaux au cours de ma thèse : Stéphane Urvoy, Thomas Guilbert, Didier Hamon, Françoise Barcelo, Guillaume Nony, Élodie Rouesne, Céline Cobac, Patrick Bonnaillie, Coraline Hossepied, Thierry Vandenberghe, Arnaud Lequien, Nicolas Boudier... Je souhaite remercier Quentin Barrès, ancien apprenti du SRMA, pour son aide précieuse et son amitié. J’exprime ensuite mes remerciements à l’ensemble du personnel du Centre des Matériaux et particulièrement à Abdennour Meddour et Régis Clément pour leur aide dans les préparatifs aux essais de traction, Stéphanie Dang et Jean-Christophe Teissedre pour les « cours » de corrélation d’images numériques et aussi pour la caméra rapide, ainsi que pour leur gentillesse, Jean-Dominique Bartout pour ses connaissances sur l’utilisation du four tubulaire pour le chargement en hydrogène. Je pense également à Fabrice Couturas de l’ICMPE qui m’a beaucoup aidé dans la mise au point du protocole de chargement en hydrogène à 500°C au sein de son laboratoire. J’en viens aux doctorants du SRMA et aussi du Centre des Matériaux que j’ai pu connaître, trop nombreux pour les citer, avec qui j’ai pu partager les bons et aussi les mauvais moments de ma thèse et que je souhaite remercier.

Je n’oublie pas Nathalie Palayan, secrétaire du LC2M, Cathy Vidal, secrétaire du SRMA, Véronique Matos et Claudine Devemy du Centre des Matériaux, pour leur sourire permanent et leur aide dans les démarches administratives dès mon premier jour jusqu’à ma soutenance et « post-soutenance ».

Toutes ces personnes ont fait de ce travail de thèse une expérience à la fois très enrichissante et inoubliable.

Plus que tout, je souhaite adresser ma gratitude à ma famille et mes amis, qui me sont chers et qui sont toujours là, de près ou de loin, pour moi. Merci pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements tout au long de ces années. *Cảm ơn tất cả mọi người*. Une forte pensée à mon grand-père qui a vécu en vrai soldat et est parti comme un soldat, sans jamais abandonner jusqu’au dernier moment de sa vie.

Table des matières

Nomenclature 1

Introduction générale 6

I. Contexte, objectifs et démarche de l'étude 9

I.1. Réacteur à eau pressurisée et assemblage combustible 9

I.2. Zirconium et alliages 11

I.2.1. Zirconium 11

I.2.2. Matériaux étudiés 13

I.3. Gaine de combustible en conditions de fonctionnement nominales 15

I.4. Accident de perte du réfrigérant primaire 16

I.4.1. Scénario APRP 17

I.4.2. Hydruration secondaire 20

I.5. Objectifs et démarche de l'étude 23

II. Étude bibliographique sur les propriétés des alliages de zirconium 28

II.1. Oxygène dans les alliages de zirconium 28

II.1.1. Système zirconium-oxygène 28

II.1.2. Diffusion de l'oxygène 29

II.2. Hydrogène dans les alliages de zirconium 30

II.2.1. Système zirconium - hydrogène 30

II.2.2. Limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium 31

II.2.3. Différentes phases d'hydrures de zirconium 32

II.2.4. Absorption et diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium 36

II.3. Oxydation à HT de la gaine de combustible 37

II.3.1. Cinétique d'oxydation à HT 37

II.3.2. Évolution métallurgique de la gaine en conditions APRP et lors de son oxydation sous vapeur d'eau à HT 39

II.4. Transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ depuis les HT 41

II.4.1. Mécanisme de transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ et microstructure ex-β_{Zr} 41

II.4.2. « Partitioning » des éléments d'alliage 44

II.5. Effets de l'oxygène, de l'hydrogène et du scénario de refroidissement sur les propriétés métallurgiques et mécaniques « post-oxydation » de la gaine 45

II.5.1. Effet de l'oxygène 45

II.5.1.a. Aspects métallurgiques 45
II.5.1.b. Aspects mécaniques 47
II.5.2. Influence de l'hydrogène 50
II.5.2.a. Aspects métallurgiques 50
II.5.2.b. Aspects mécaniques 52
II.5.3. Comportement mécanique de la phase (ex-)β_{Zr} enrichie en oxygène et en hydrogène 56
II.5.4. Effet du scénario de refroidissement 57
II.6. Conclusions 59
III. Obtention et caractérisations préliminaires des matériaux « modèles » contenant différentes teneurs en oxygène et en hydrogène 62
III.1. Introduction 62
III.2. Protocole d'obtention des matériaux « modèles » chargés en hydrogène et en oxygène 62
III.3. Chargement en hydrogène 63
III.3.1. Chargement en hydrogène à haute température 63
III.3.2. Chargement en hydrogène à basse température 67
III.4. Oxydation sous vapeur d'eau à haute température 70
III.5. Traitement thermique d'homogénéisation de l'oxygène 71
III.5.1. Protocole 71
III.5.2. Caractérisations préliminaires des matériaux « modèles » chargés en hydrogène et en oxygène 75
III.5.2.a. Désorption éventuelle et homogénéité de la répartition de l'hydrogène 75
III.5.2.b. Absorption et homogénéité de la répartition de l'oxygène 76
III.5.2.c. Microstructure des échantillons à l'issue des traitements thermiques 78
III.6. Conclusion 83
IV. Influence de la teneur en hydrogène sur les évolutions métallurgiques des matériaux au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} 85
IV.1. Introduction 85
IV.2. Prévisions thermodynamiques à l'équilibre 86
IV.3. Étude globale et indirecte des évolutions métallurgiques par calorimétrie 88
IV.3.1. Matériaux et conditions expérimentales 88
IV.3.2. Évolution typique du flux de chaleur 90
IV.3.3. Hypothèses et choix faits pour l'analyse semi-quantitative des résultats 92
IV.3.4. Températures de disparition (au chauffage) et d'apparition (au refroidissement) des hydrures 94

IV.3.5. Évolution des fractions de phases en fonction de la température....101
IV.4. Étude des évolutions métallurgiques par diffraction de neutrons et de rayons X....106
IV.4.1. Introduction....106
IV.4.2. Matériaux et conditions expérimentales....106
IV.4.2.a. Diffraction de neutrons....107
IV.4.2.b. Diffraction de rayons X....109
IV.4.2.c. Dépouillement des diffractogrammes de neutrons et de rayons X....111
IV.4.3. Évolutions métallurgiques en température au cours du refroidissement....114
IV.4.4. Analyses quantitatives des fractions des phases au cours du refroidissement....118
IV.4.5. Influence de la teneur en hydrogène et du scénario de refroidissement sur la précipitation de l'hydrogène et de la phase β_{Zr}*(Nb,H)....122
IV.4.6. Variation des paramètres de maille en fonction de la température au refroidissement 126
IV.4.6.a. Évolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr}....126
IV.4.6.b. Discussion : effets microchimiques sur l'évolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr}....130
IV.4.6.c. Évolution du paramètre de maille de la phase β_{Zr}....132
IV.4.6.d. Évolution des paramètres de maille des hydrures....134
IV.4.6.e. Évolution du paramètre de maille de la phase β_{Zr} enrichie en Nb (et en H)....136
IV.4.7. Évolution des paramètres de maille à la température ambiante en fonction de la teneur en hydrogène et du scénario de refroidissement....137
IV.5. Conclusions....143
V. Comportement mécanique au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} : influences de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène....150
V.1. Introduction....150
V.2. Comportement mécanique macroscopique....151
V.2.1. Matériaux et procédure expérimentale....151
V.2.1.a. Matériaux et éprouvettes....151
V.2.1.b. Dispositif d'essais de traction....152
V.2.1.c. Conditions expérimentales....154
V.2.1.d. Données acquises....156
V.2.2. Effets de l'hydrogène en fonction de la température....158
V.2.2.a. Courbes contrainte – déformation....158
V.2.2.b. Module d'élasticité....159
V.2.2.c. Rupture....160

V.2.2.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti 164
V.2.3. Effets de l'oxygène en fonction de la température 167
V.2.3.a. Courbes contrainte – déformation.....168
V.2.3.b. Module d'élasticité 168
V.2.3.c. Rupture.....169
V.2.3.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti 170
V.2.4. Effets de l'hydrogène et de l'oxygène en fonction de la température 172
V.2.4.a. Courbes contrainte – déformation.....173
V.2.4.b. Module d'élasticité 175
V.2.4.c. Rupture.....175
V.2.4.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti 178
V.2.5. Corrélations et modélisation.....184
V.2.5.a. Transition ductile-fragile 185
V.2.5.b. Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et résistance mécanique R_m 186
V.2.5.c. Loi de comportement mécanique.....191
V.3. Mécanismes locaux de déformation et de rupture 193
V.3.1. Introduction 193
V.3.2. Étude fractographique.....194
V.3.2.a. Matériau chargé en hydrogène.....194
V.3.2.b. Matériau chargé en oxygène.....201
V.3.2.c. Matériau chargé en hydrogène et en oxygène.....202
V.3.2.d. Synthèse.....210
V.3.3. Essai de traction in-situ sous MEB.....212
V.3.3.a. Introduction.....212
V.3.3.b. Matériau et procédure expérimentale 212
V.3.3.c. Données mécaniques globales 215
V.3.3.d. Champs de déformations 217
V.3.3.e. Corrélation avec la microstructure.....219
V.3.3.f. Endommagement et rupture 221
V.3.3.g. Synthèse.....224
V.4. Conclusions 226
Conclusions générales et perspectives.....230
Conclusions générales 230

Perspectives 234
Bibliographie 237
Annexes 252
A. Compléments sur le protocole de chargement en hydrogène à 500°C 254
A.1. Dispositif et principe de chargement 254
A.2. Répartition de l'hydrogène dans les échantillons en Zy4 à l'issue du chargement 254
A.3. Traitement thermique d'homogénéisation de l'hydrogène 255
B. Mise au point du protocole d'homogénéisation des matériaux « modèles » chargés en oxygène et en hydrogène 257
B.1. Essais préliminaires 257
B.2. Tentatives d'optimisation du protocole 259
B.3. Compléments sur la mise en capsule des échantillons avant traitement thermique 261
B.4. Compléments sur la microstructure des échantillons en $M5_{Framatome}$ à l'issue du traitement thermique à 1200 – 1300°C 261
C. Compléments sur les essais de calorimétrie 264
C.1. Principes de détermination des températures de dissolution et de précipitation des hydrures 264
C.2. Températures de disparition au chauffage et d'apparition au refroidissement des hydrures pour le $M5_{Framatome}$ contenant plus de 5000 ppm-mass. d'hydrogène 264
C.3. Compléments sur les résultats des essais de calorimétrie effectués sur Zy4 préhydruré 266
C.4. Lien entre l'enthalpie et la teneur globale en hydrogène 268
D. Complément sur les analyses de diffraction 270
D.1. Méthode d'affinement Rietveld 270
D.2. Microstructure des échantillons analysés aux diffractions de neutrons et DRX 272
D.3. Résultats complémentaires de DRX 274
D.4. Comportement dilatométrique du matériau lors du refroidissement 275
E. Données des calculs thermodynamiques 279
F. Récapitulatif des résultats des essais de traction 283
G. Courbes des essais de traction uniaxiale en température 286
H. Compléments sur les corrélations et la modélisation 288
H.1. Compléments sur la loi de comportement mécanique 288
H.2. Corrélations et modélisation exprimées en fonction des concentrations atomiques en hydrogène et oxygène 291
H.2.1. Température de transition ductile-fragile macroscopique 292

H.2.2. Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et résistance mécanique R_m 292
H.2.3. Loi de comportement mécanique 293
I. Microanalyse ERDA 294
I.1. Principe de la microanalyse ERDA 294
I.2. Matériaux et conditions d'essais 295
I.3. Dépouillement des données expérimentales 295
J. Compléments sur l'étude fractographique 298
J.1. Échelle macroscopique 298
J.2. Échelle microscopique 300
J.2.1. Matériaux préhydrurés 300
J.2.2. Matériaux chargés en oxygène 306
J.2.3. Matériaux chargés en hydrogène et en oxygène 307
J.2.4. Éprouvette de traction in-situ au MEB 314

Nomenclature

Abréviations générales

%-at.	Pourcentage atomique
%-mass.	Pourcentage massique
%-mol.	Pourcentage molaire
%-vol.	Fraction volumique
AEC	Atomic Energy Commission - l'ancêtre de l'USNRC
ANL	Argonne National Laboratory, United States
APRP	Accident de Perte du Réfrigérant Primaire ou LOCA – « Loss-of-Coolant Accident »
BSE	« Backscattered Electrons » ou électrons rétrodiffusés
CdM	Centre des Matériaux MINES ParisTech
CIN	Corrélation d'Images Numériques ou DIC – « Digital Image Correlation »
CT	« Completion Temperature »
DRX	Diffraction de Rayons X
DSC	« Differential Scanning Calorimetry » ou calorimétrie différentielle à balayage
EBSD	« Electron BackScatter Diffraction » ou diffraction d'électrons rétrodiffusés
ECCS	« Emergency Core Cooling System » ou systèmes de refroidissement d'urgence
ECR	« Equivalent Cladding Reacted »
EDC	Expansion Due à la Compression
EDX	« Energy-dispersive X-ray analysis »
EPMA	« Electron Probe Micro Analysis » ou Microsonde électronique de Castaing
ERDA	« Elastic Recoil Detection Analysis »
FIB	« Focused Ion Beam »
GdM	Gain de masse
HT	Haute Température
Hv	Microdureté Vickers
ICDD	« International Centre for Diffraction Data »
ICMPE	Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est
JAEA	Japan Atomic Energy Agency
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEB-FEG	Microscope Électronique à Balayage – « Field Emission Gun »
MET	Microscope Électronique en Transmission
MOX	« Mixed Oxides »
MST	« Maximum Slope Temperature »
PIXE	« Particle-Induced X-ray Emission »
ppm-mass.	Parties par million en masse
PT	« Peak Temperature »
PWR	« Pressurized Water Reactors »
RBS	« Rutherford Backscattering »
REP	Réacteur à Eau Pressurisée

RIA	« Reactivity initiated Accident » ou Accident d'injection de réactivité
SE	« Secondary Electron » ou électrons secondaires
TSSD	« Terminal Solid Solubility in Dissolution »
TSSP	« Terminal Solid Solubility in Precipitation »
TTDF	Température de Transition Ductile-Fragile macroscopique
TTh	Traitement thermique
USNRC	United States Nuclear Regulatory Commission
ZDT	« Zero Ductility Temperature » ou seuil de ductilité « nulle » de la gaine
ZrVA	Zirconium non allié de grade « Van Arkel » hafnié
Zy2	Zircaloy-2
Zy4	Zircaloy-4

Abréviations spécifiques

Zirconium

α_{Zr}	Phase α du zirconium
β_{Zr}	Phase β du zirconium
β_{Zr}*(Nb,H)	Phase β_{Zr} résiduelle à basse température enrichie en Nb et H
α_{Zr}(O)	Phase α_{Zr} enrichie en O formée entre l'oxyde et le substrat β_{Zr} lors de l'oxydation sous vapeur d'eau à HT
ex-β_{Zr}	Ancienne phase β_{Zr} transformée à basse température
α_{Zr}-proeutectoïde	Phase α_{Zr} issue de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ avant la réaction eutectoïde
α_{Zr}-eutectoïde	Phase α_{Zr} issue de la transformation eutectoïde
α_{Zr}-eutectoïde-Tβ_{Zr}	Phase α_{Zr} à température ambiante formée lors de la trempe depuis le domaine β_{Zr}
α_{Zr}-eutectoïde-T600	Phase α_{Zr} à température ambiante formée lors de la trempe depuis 600°C

Hydrures de zirconium

δ_{ZrH2-x}	Hydrures δ_{ZrH2-x} (de $ZrH_{1,53}$ à $ZrH_{1,66}$) de structure cubique à faces centrées
ε	Hydrures ε (de $ZrH_{1,66}$ à ZrH_2) de structure quadratique à faces centrées
γ_{ZrH}	Hydrures γ_{ZrH} de structure quadratique à faces centrées
ζ	Hydrures ζ-Zr_2H de structure hexagonale compacte

Refroidissement

TD	Trempe Directe
TD1000	Trempe Directe depuis 1000°C
TD850	Trempe Directe depuis 850°C
FC	Four Coupé
FC700	Trempe à l'eau depuis 600°C après refroidissement lent depuis le domaine β_{Zr} à HT

FC600	Trempe à l'eau depuis 700°C après refroidissement lent depuis le domaine β_{Zr} à HT
Ref.paliers	Refroidissement par paliers depuis 700°C (vitesse moyenne de 0,01°C/s)

Symboles et unités

a, c	Paramètres de maille de α_{Zr} (Å)
A	Allongement plastique à rupture (-)
A_r	Allongement réparti (-)
C_H	Teneur en hydrogène (ppm-mass.)
$C_H(\alpha)$	Teneur en hydrogène dans la phase α_{Zr} (ppm-mass.)
$C_H(\beta)$	Teneur en hydrogène dans la phase β_{Zr} (ppm-mass.)
C_O	Teneur en oxygène (%-mass.)
$C_O(\alpha)$	Teneur en oxygène dans la phase α_{Zr} (%-mass.)
$C_O(\beta)$	Teneur en oxygène dans la phase β_{Zr} (%-mass.)
E	Module d'élasticité (GPa)
F	Force (N)
$N_H(\alpha)$	Concentration atomique de l'hydrogène dans la phase α_{Zr} (%-at.)
$N_H(\beta)$	Concentration atomique de l'hydrogène dans la phase β_{Zr} (%-at.)
N_H	Concentration atomique de l'hydrogène (%-at.)
N_O	Concentration atomique de l'oxygène (%-at.)
$N_O(\alpha)$	Concentration atomique de l'oxygène dans la phase α_{Zr} (%-at.)
$N_O(\beta)$	Concentration atomique de l'oxygène dans la phase β_{Zr} (%-at.)
P_{H2}	Pression partielle de l'hydrogène (Pa)
R_m	Résistance mécanique (MPa)
$R_{p0,2}$	Limite d'élasticité (MPa)
S_0	Section utile de l'éprouvette (mm)
S_r	Section projetée dans le plan perpendiculaire à la direction de traction (mm)
T	Température (°C ou K)
T_f	Température à laquelle la transformation de phases se termine (°C)
T_s	Température à laquelle la transformation de phases débute (°C)
t	Temps (seconde ou minute)
Z	Coefficient de striction (réduction de section à rupture) (-)
α	Coefficient de dilatation thermique (K^{-1})
ΔH	Variation d'enthalpie rapportée à la masse de l'échantillon (J/g)

ε_e	Déformation élastique
ε_p	Déformation plastique rationnelle (logarithmique, « vraie ») cumulée
ε_{pc}	Déformation plastique conventionnelle
$\sigma(\varepsilon_p)$	Contrainte rationnelle (de Cauchy, « vraie »)
σ_c	Contrainte conventionnelle

Introduction générale

Dans les réacteurs à eau pressurisée, les gaines en alliages de zirconium des crayons combustibles permettent le transfert de chaleur entre le combustible et le caloporteur et constituent la première barrière de confinement des produits de fission. Afin d'assurer la sûreté des réacteurs, il est primordial de garantir que la gaine se comporte de manière satisfaisante aussi bien en conditions normales de fonctionnement qu'en conditions accidentelles.

En situation hypothétique d'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), initié par l'apparition d'une brèche dans le circuit primaire conduisant à une perte d'eau (réfrigérant primaire) et à une chute de pression dans le circuit primaire, les gaines des crayons combustibles peuvent être sollicitées en pression interne et exposées quelques minutes à quelques dizaines de minutes à de la vapeur d'eau à Haute Température (HT), 800 – 1200°C typiquement, avant d'être refroidies, à une vitesse de l'ordre de 1 – 10°C/s jusqu'à 500 – 800°C, puis trempées à l'eau par les systèmes de refroidissement d'urgence. Dans ces conditions, l'alliage de zirconium passe de la phase α_{Zr} (structure hexagonale compacte) à la phase β_{Zr} (structure cubique centrée) au chauffage puis se retransforme en phase α_{Zr} au refroidissement pour former une structure appelée ex-β_{Zr}. Au contact de la vapeur d'eau à HT, les gaines s'oxydent de manière accélérée. L'oxygène réagissant avec le matériau à l'interface métal/oxyde diffuse en quantité significative dans le substrat métallique et notamment dans la phase β_{Zr}, où la teneur en oxygène peut atteindre 1 % massique (%-mass.) ou 5 % atomique (%-at.) en présence de fortes teneurs en hydrogène. Par ailleurs, suite à son éclatement, la gaine est susceptible d'absorber localement une quantité importante d'hydrogène à HT (phénomène dit d'hydruration secondaire), jusqu'à environ 3000 ppm massiques (ppm-mass.) ou ~20 %-at. typiquement.

De nombreuses études ont montré que le comportement mécanique résiduel « post-oxydation » de la gaine résulte essentiellement des propriétés de la couche résiduelle ex-β_{Zr}, et de ses teneurs respectives en oxygène et en hydrogène. En particulier, le maintien de l'intégrité de la gaine dépend alors de la température de sollicitation et du scénario de refroidissement, via leur impact sur l'état métallurgique de la gaine (évolution des températures de transformation allotropique des phases α_{Zr} et β_{Zr} du zirconium, ségrégation des éléments chimiques, …).

Les évolutions métallurgiques s'opérant dans les alliages de zirconium contenant des teneurs élevées en oxygène et/ou en hydrogène lors du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} nécessitent ainsi d'être approfondies pour pouvoir être mises en relation avec le comportement mécanique de la phase (ex-)β_{Zr} en fonction des teneurs en oxygène et en hydrogène, pour des températures de sollicitation comprises entre 700°C et 20°C. À noter que les rares données disponibles dans la littérature suggèrent que l'oxygène et l'hydrogène pourraient avoir des effets couplés.

L'objectif de cette thèse, réalisée au CEA et au Centre des Matériaux des MINES ParisTech, en partenariat avec EDF et Framatome, est d'apporter de nouveaux éléments de compréhension et de nouvelles données visant à mieux appréhender le comportement de la gaine, oxydée et ayant subi une hydruration secondaire, pendant et après le refroidissement à la fin d'un APRP. Il s'agit notamment d'investiguer les effets isolés et synergiques de l'oxygène et de l'hydrogène, avec des teneurs élevées,

typiques des celles rencontrées dans les zones d'hydruration secondaire, sur les évolutions métallurgiques et le comportement mécanique de deux alliages de zirconium (le Zircaloy-4 et le $M5_{Framatome}$[1]) au cours et après refroidissement/trempe depuis les HT (domaine β_{Zr}).

Le manuscrit est constitué de cinq chapitres :

Le contexte dans lequel la thèse s'inscrit, les matériaux étudiés ainsi que les objectifs et la démarche de l'étude sont détaillés dans le chapitre 1.

Le chapitre 2 propose une synthèse bibliographique sur le comportement des alliages de zirconium et sur les effets de l'hydrogène et de l'oxygène.

La démarche de la thèse a consisté dans un premier temps à élaborer, à partir de tronçons de tube de gainage en Zircaloy-4 et en $M5_{Framatome}$, des matériaux « modèles » chargés de manière homogène en oxygène (0,5 – 0,9 %-mass.) et/ou en hydrogène (1000 – 3000 ppm-mass.). Le chapitre 3 présente le protocole d'élaboration de ces matériaux « modèles ». Une partie de ce chapitre est consacrée à des caractérisations préliminaires permettant de contrôler l'homogénéité des matériaux et les teneurs en hydrogène et en oxygène.

Le chapitre 4 traite des évolutions métallurgiques de la phase (ex-)β_{Zr} en fonction de la teneur en hydrogène, au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées : diffraction de neutrons *in-situ*, diffraction de rayons X, calorimétrie, microsonde électronique et microsonde nucléaire… Ces caractérisations ont été effectuées sur des matériaux préhydrurés à différentes teneurs entre 320 et 7000 ppm-mass.. Les résultats sont confrontés à des calculs thermodynamiques.

Le dernier chapitre traite du comportement mécanique de la phase (ex-)β_{Zr} des matériaux « modèles » préhydrurés à 1000 – 3000 ppm-mass. et/ou chargés en oxygène à 0,5 – 0,9 %-mass. au cours du refroidissement depuis les HT. Des essais de traction uniaxiale ont été effectués en température entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}. Des lois sont proposées pour décrire l'évolution des caractéristiques mécaniques des matériaux en fonction de la température de sollicitation et des teneurs en hydrogène et en oxygène. Les mécanismes de déformation, d'endommagement et de rupture sont étudiés à différentes échelles et corrélés à la microstructure des matériaux via des observations au microscope électronique à balayage (MEB), des analyses à la microsonde électronique, à la microsonde nucléaire et par diffraction des électrons rétrodiffusés. Enfin, un premier essai de traction *in-situ* au MEB a été mené à 20°C sur un matériau (ex-)β_{Zr} pré-chargé en hydrogène pour tenter de visualiser les potentiels sites (sous-structures) préférentiels conduisant à la localisation de la déformation et de l'endommagement. Ces résultats sont mis en relation avec les évolutions métallurgiques et microchimiques s'opérant au cours du refroidissement depuis les HT.

[1] *$M5_{Framatome}$ est une marque enregistrée de Framatome ou de ses filiales, aux USA ou dans d'autres pays.*

Chapitre 1

Contexte, objectifs et démarche de l'étude

Sommaire

I.1. Réacteur à eau pressurisée et assemblage combustible....9
I.2. Zirconium et alliages....11
I.2.1. Zirconium....11
I.2.2. Matériaux étudiés....13
I.3. Gaine de combustible en conditions de fonctionnement nominales....15
I.4. Accident de perte du réfrigérant primaire....16
I.4.1. Scénario APRP....17
I.4.2. Hydruration secondaire....20
I.5. Objectifs et démarche de l'étude....23

I. Contexte, objectifs et démarche de l'étude

Ce premier chapitre introductif consiste à présenter le contexte industriel dans lequel la thèse s'inscrit. Il débute par un rappel du fonctionnement d'un Réacteur nucléaire à Eau Pressurisée (REP) et par la présentation de la gaine de combustible et de son comportement en conditions de service. Le zirconium et les alliages étudiés dans le cadre de la thèse sont aussi présentés. Ensuite, le scénario APRP et les évolutions métallurgiques et l'hydruration secondaire des gaines dans ces conditions accidentelles sont introduits. Enfin, la problématique, les objectifs et la démarche scientifique de la thèse sont exposés.

I.1. Réacteur à eau pressurisée et assemblage combustible

Parmi les réacteurs nucléaires en service dans le monde, les REP (PWR pour « Pressurized Water Reactors » en anglais) sont les plus répandus en Europe (100% en France, 80% en Europe), aux États-Unis et au Japon (soit environ 60% dans le monde). En France, il existe actuellement 57 tranches en fonctionnement. La Figure I.1 représente le schéma de fonctionnement d'une centrale nucléaire de type REP.

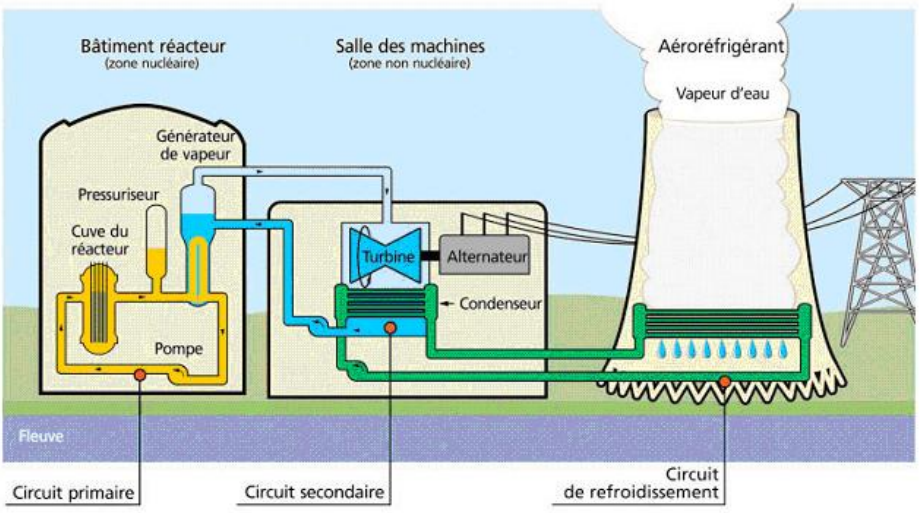


Figure I.1 : Schéma de fonctionnement simplifié d'un réacteur à eau pressurisé (EDF, 2018)

Une centrale nucléaire de type REP est constituée de trois circuits : le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit de refroidissement également appelé circuit de condensation. Les réactions de fission nucléaire ont lieu au sein des gaines de combustible localisées au cœur de la cuve du réacteur. Celles-ci transfèrent l'énergie générée par les réactions de fission se produisant dans les pastilles de combustible, sous forme de chaleur, qui chauffent l'eau du circuit primaire à environ 330°C à la sortie de la cuve. Un pressuriseur est utilisé pour contrôler et imposer la pression dans le circuit primaire à 155 bars afin que l'eau soit maintenue à l'état liquide. L'eau du circuit primaire traverse ensuite le générateur de vapeur à l'intérieur de tubes où elle transfère sa chaleur avec l'eau du circuit secondaire, puis elle retourne à la cuve, entraînée par la pompe primaire. La vapeur d'eau sortant du générateur de vapeur dans le circuit secondaire permet de faire tourner les turbines des turbo-alternateurs pour la production d'électricité. Ensuite, la vapeur est refroidie via le circuit de refroidissement et condensée dans un condenseur, puis l'eau est réinjectée dans le circuit secondaire à l'aide de la pompe secondaire. L'eau

du circuit de refroidissement qui circule dans le condenseur provient de la mer ou de rivières à haut débit. Elle est dans certains cas refroidie à l'aide d'une tour aéroréfrigérante.

Dans les REP, la source de chaleur provient du cœur via les réactions de fission dans le combustible nucléaire qui est constitué de pastilles cylindriques[2] de dioxyde d'uranium UO_2 ou de MOX[3] empilées et confinées dans un gainage métallique ; l'ensemble pastilles-gainage forme un crayon de combustible. Les crayons (et les tubes guides, à l'intérieur desquels peuvent coulisser les barres de contrôle permettant de réguler la réaction nucléaire) sont regroupés et arrangés dans des assemblages de combustible carrés 17x17 (pour le parc EDF : 157 assemblages dans les réacteurs de 900 MWe, 193 dans ceux de 1300 MWe et 205 pour les 1450 MWe). Chaque assemblage dans les réacteurs 900 MWe contient 264 ou 265 crayons combustibles. Une surpression de quelques dizaines de bars d'hélium est introduite à froid dans les tubes avant de les boucher, de telle sorte que la pression interne soit de plusieurs dizaines de bars à la température de fonctionnement, ce qui permet de compenser pour partie, en début de vie, la pression externe de 155 bars qui règne dans le circuit primaire. Par ailleurs, durant le fonctionnement du réacteur, les produits de la réaction de fission, surtout les gaz, induisent une augmentation de la pression interne des gaines. La Figure I.2 représente une vue générale de l'assemblage de combustible et une vue schématique d'un crayon de combustible d'un REP.

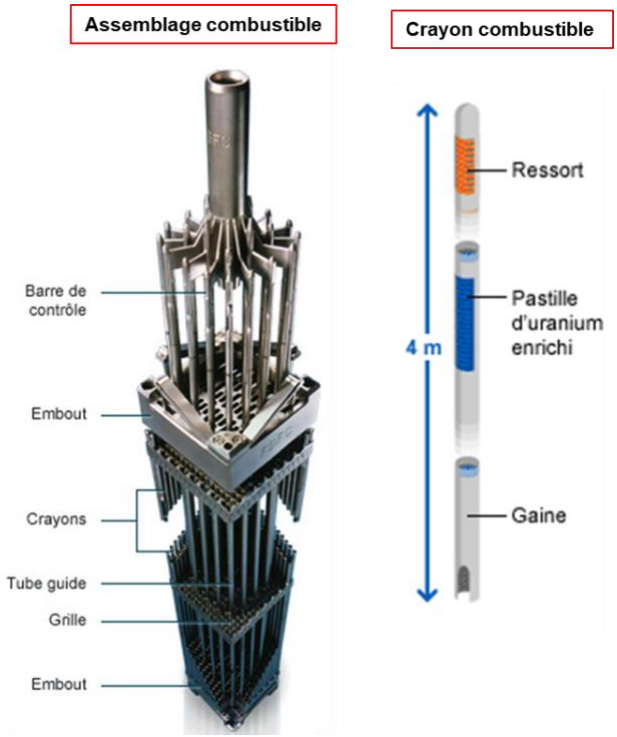


Figure I.2 : Exemple d'assemblage de combustible et crayon de combustible d'un REP (EDF, 2020; Veznaz, 2015)

[2] Une pastille mesure environ 8 mm de diamètre et un crayon de réacteur de 900 MWe contient 265 pastilles.
[3] « Mixed Oxides » en anglais, ou mélange d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium issu du retraitement du combustible standard usagé.

Le gainage se trouve sous la forme de tubes d'environ 4 m de long, 9,5 mm de diamètre externe et 570 µm d'épaisseur. La gaine, qui constitue la première barrière de confinement des produits radioactifs, doit respecter les exigences principales suivantes (Mardon, 2008) :

- assurer le maintien de la colonne combustible,
- isoler le combustible du fluide caloporteur pour le protéger de son action corrosive,
- permettre de transférer la chaleur du combustible au réfrigérant/caloporteur,
- assurer le confinement des produits de fission.

I.2. Zirconium et alliages

Actuellement, les gaines des crayons combustibles des REP sont en alliages de zirconium du fait de leur :

- faible section d'absorption de neutrons thermiques,
- bonne résistance à la corrosion dans le milieu primaire,
- bonne tenue mécanique en condition de fonctionnement,
- bonne stabilité sous irradiation.

I.2.1. Zirconium

Le zirconium[4], de numéro atomique 40 (configuration électronique [Kr] $4d^2$ $5s^2$) et de symbole Zr, est un métal de transition appartenant à la colonne IV-b de la classification périodique des éléments chimiques de Mendeleïev avec le titane et le hafnium. La masse atomique du zirconium est de 91,2.

Le zirconium a une section efficace de capture des neutrons thermiques de 0,185 barn[5] par atome, contre 2,55 barns pour Fe, 3,1 barns pour Cr et 4,43 barns pour Ni (Barberis, 2016). En d'autres termes, le zirconium présente une bonne transparence aux neutrons. C'est l'une des principales raisons pour laquelle il a été choisi comme matériau de gainage pour remplacer les aciers[6].

Parmi les métaux, le zirconium est l'un de ceux qui possèdent l'enthalpie de formation de l'oxyde la plus élevée, soit 1093,1 $kJ.mol^{-1}$ pour la zircone monoclinique (Barberis, 2015), conduisant à une réactivité relativement importante avec l'oxygène, et à une bonne stabilité de l'oxyde de zirconium une fois qu'il est formé.

Le zirconium peut exister sous deux formes allotropiques solides en fonction de la température :

[4] Le zirconium a été découvert en 1789 par Klaproth et obtenu pour la première fois sous forme métallique impure en 1824 par Berzelius. En 1925, Van Arkel et De Boer étaient capables d'extraire le zirconium sous forme pure en laboratoire (Barberis, 2016).
[5] 1 barn = 10^{-28} m^2
[6] Les aciers inoxydables ont été remplacés de manière systématique par les alliages de zirconium dès les années 1970, mais l'utilisation des alliages de zirconium comme matériau de gainage a débuté dès les années 1950 pour des applications liées à la propulsion navale.

- phase α_{Zr} stable en-dessous de 864°C (pour le zirconium pur, à l'équilibre et à pression atmosphérique). Cette phase a une structure hexagonale compacte dont le groupe d'espace est *P6₃/mmc* avec un rapport *c/a* = 1,593 à température ambiante.
- phase β_{Zr} cubique centrée dont le groupe d'espace est $Im\bar{3}m$ stable à HT, au-dessus de la température de transition α_{Zr}/β_{Zr}, soit 864°C à pression atmosphérique, jusqu'à la température de fusion, de l'ordre de 1855 °C.

La Figure I.3 représente la structure des deux phases allotropiques du zirconium. Leurs propriétés physiques principales sont présentées dans le Tableau I.1

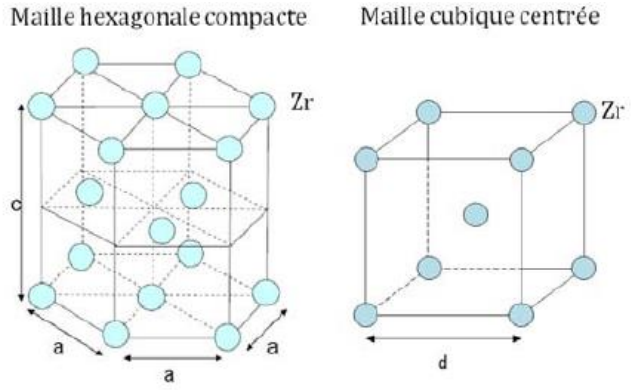


Figure I.3 : Mailles cristallines des deux phases allotropiques du zirconium : α_{Zr} (à gauche) et β_{Zr} (à droite) (Toffolon-Masclet, 2000)

Propriétés physiques	**Phase α_{Zr} à 20°C**	**Phase β_{Zr} à 900°C**
Groupe d'espace	*P6₃/mmc*	$Im\bar{3}m$
Paramètres de maille (Å)	*a* = 3,232 *c* = 5,147	*d* = 3,610
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	6,5	6,48
Chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	275	325
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	21,1	29,0
Résistivité électrique (μΩ.cm)	0,44	1,11
Coefficients de dilatation thermique (K^{-1})	axe *a* : 5.10^{-6} axe *c* : $9,5.10^{-6}$	$5,5.10^{-6}$
Module de Young (GPa)	axe *a* : 99 axe *c* : 125	45

Tableau I.1 : Propriétés physiques de deux formes allotropiques du zirconium pur : α_{Zr} et β_{Zr} (Barberis, 2015; Barberis, 2015; Benites and Fernández Guillermet, 2000; Mardon, 2008)

I.2.2. Matériaux étudiés

Durant cette thèse, la plupart des caractérisations tant métallurgiques que mécaniques a été réalisée sur deux alliages industriels de zirconium : le Zircaloy-4 (bas étain) [7] ou Zy4, qui a été utilisé par EDF à partir des années 1980, et le $M5_{Framatome}$ de Framatome, qui constitue dorénavant l'un des principaux matériaux de gainage des REP français. L'alliage $M5_{Framatome}$ présente des propriétés de résistance à la corrosion en fonctionnement nominal améliorées par rapport au Zy4, et une hydruration modérée (Mardon et al., 2010). La composition chimique des lots étudiés de ces deux alliages est présentée dans le Tableau I.2.

Alliage	**%Sn**	**%Fe**	**%Cr**	**%O**	**%Nb**	**État**
Zy4	1,3	0,22	0,12	0,13	< 50 ppm-mass.	Détendu
$M5_{Framatome}$	< 50 ppm-mass.	0,04	< 50 ppm-mass.	0,14	1,0	Recristallisé

Tableau I.2 : Composition chimique en %-mass.[8] (ou en ppm-mass.[9]) des lots étudiés dans le cadre de cette thèse des deux alliages : Zy4 et $M5_{Framatome}$ (la teneur en Hf est inférieure à 100 ppm-mass.)

Le zirconium est allié à d'autres éléments chimiques pour notamment améliorer la tenue mécanique et la résistance à la corrosion du matériau de gainage. Les éléments d'addition du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ sont classés en deux catégories : α-gène ou β-gène, selon leurs affinités thermodynamiques respectives avec chacune des deux phases allotropiques du zirconium. Les éléments α-gènes (Sn et O) ont tendance à conduire à une augmentation de la température de transition $\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}/\beta_{Zr}$ et ainsi à élargir le domaine de stabilité de la phase α_{Zr} en température. Inversement, les éléments β-gènes comme Nb et H (et dans une moindre mesure Fe et Cr) stabilisent la phase β_{Zr} et conduisent à une diminution de la température de transus $\alpha_{Zr}/\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}$.

L'étain (Sn) est un élément α-gène. À température ambiante et tant que sa teneur ne dépasse pas la limite de solubilité dans la phase α_{Zr}, il est en solution solide sur les sites de substitution de α_{Zr} (cas du Zy4). À basse température, en-dessous de ~350°C d'après le diagramme de phase binaire Zr – Sn (Toffolon-Masclet, 2000), la solubilité de Sn dans Zr est très faible et des précipités Zr_4Sn sont observés. L'ajout de Sn permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage telles que la limite d'élasticité (Kaufmann and Baroch, 1974) et la tenue en fluage (Mac Inteer et al., 1989). En revanche, une augmentation trop importante de la teneur en Sn conduit à une baisse de la tenue à la corrosion. Donc, sa teneur a été réduite à 1,3 %-mass. dans la nuance dite Zy4 bas étain, contre 1,5 %-mass. pour le Zy4 haut étain (Mardon, 2008). Cependant, une augmentation de la fraction relative d'hydrogène absorbée pendant la corrosion en conditions nominales de fonctionnement a été remarquée avec la diminution de la teneur en Sn dans le Zy4 (Mardon, 2008; Wei, 2012), mais cette augmentation peut être compensée par la corrosion moindre des alliages à plus basses teneurs en Sn.

[7] Dans l'ensemble de ce document, les alliages Zircaloy seront appelés par leur abréviation Zy
[8] % massique
[9] Parties par million en masse

L'oxygène est aussi un élément α-gène. Il est en solution solide à basse température, comme Sn, et présente une solubilité très élevée dans la phase α_{Zr}, jusqu'à près de 30 %-at.[10]. Il est ajouté dans l'alliage sous forme de poudre d'oxyde lors de l'élaboration du matériau. L'ajout d'oxygène, jusqu'à 0,18 %-mass., permet d'augmenter la résistance mécanique du matériau ; par exemple, l'ajout de 0,1 %-mass. d'oxygène conduit à 130 MPa d'augmentation de la limite d'élasticité à température ambiante (Tricot, 1990). Au-delà de 0,18 %-mass., l'oxygène peut entraîner une réduction importante de la ductilité et de la ténacité du matériau.

Le fer (Fe) et le chrome (Cr) sont des éléments β-gènes. Ils sont solubles dans la phase β_{Zr} ; à l'inverse, ils sont quasiment insolubles dans la phase α_{Zr}. En effet, leur limite de solubilité dans la phase α_{Zr} est très faible, de l'ordre de 120 ppm-mass. pour le fer à 800°C et environ 200 ppm-mass. pour le chrome à 860°C (Charquet et al., 1988; Cox, 1998). Ils précipitent donc sous forme de phases intermétalliques de structure hexagonale de type Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ inter- ou intra-granulaires de 150 – 200 nm de diamètre dans la matrice α_{Zr} (Serres, 2008). Moyennant une optimisation de leur fraction et de leur distribution en taille, ils contribuent à améliorer la résistance à la corrosion du matériau.

Le niobium (Nb) est un élément d'addition de type β-gène dans le $M5_{Framatome}$. À basse température, une partie du Nb est soluble dans la phase α_{Zr}, avec une limite de solubilité maximale de l'ordre de 0,6 %-mass. à 600°C (Van Effenterre, 1972). Ainsi, pour un alliage contenant 1 %-mass. de Nb et comme illustré sur la Figure I.4, on peut observer une microstructure homogène de la matrice α_{Zr} constituée de grains équiaxes avec une répartition quasi-uniforme de précipités de phase β_{Nb} riches en Nb, de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, et quelques précipités $Zr(Nb,Fe)_2$ de taille supérieure, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. À HT, le niobium est en solution solide sur les sites de substitution dans la phase β_{Zr}. Moyennant l'utilisation d'une gamme de fabrication optimisée, sa présence permet d'augmenter la résistance à la corrosion ainsi que les propriétés mécaniques de l'alliage.

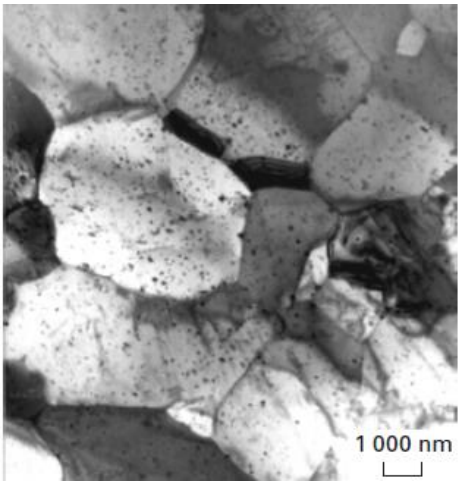


Figure I.4 : Microstructure du $M5_{Framatome}$ à basse température : mise en évidence de la présence d'une distribution homogène de β_{Nb} de taille nanométrique et de précipités $Zr(Fe,Nb)_2$ (Mardon et al., 2000)

[10] %-at. est pourcentage atomique

En dehors des deux alliages industriels, Zy4 et $M5_{Framatome}$, certaines caractérisations présentées dans cette étude ont été réalisées sur du zirconium non allié de grade « Van Arkel » hafnié (ZrVA) contenant très peu d'oxygène, environ 100 ppm-mass., afin de tenter d'isoler l'effet de l'hydrogène. La composition chimique du zirconium Van Arkel est donnée dans le Tableau I.3 (Lebon, 2011).

Matériau	**%Fe**	**%O**	**%Hf**	**%Zr**
ZrVA	0,05	0,01	2,2	bal.

Tableau I.3 : Composition chimique (en %-mass.) du zirconium Van Arkel utilisé

I.3. Gaine de combustible en conditions de fonctionnement nominales

En conditions de fonctionnement nominales, la gaine évolue du fait des interactions thermiques et chimiques avec l'eau corrosive du milieu primaire et le combustible et des effets de l'irradiation (Barbu and Massoud, 2008; Lemaignan and Motta, 1994; Mardon, 2008; Traccucci and Leclercq, 1996) :

a. Chargement thermique : en conditions de service, la température de la surface externe de la gaine est voisine de celle du circuit primaire, soit entre 280°C et 325°C (360°C max. au point le plus chaud). À l'intérieur de la gaine, la température au centre des pastilles, dépendant de la puissance du réacteur, peut être supérieure à 1000°C. Donc, la surface interne de gaine en contact avec le combustible subit une température un peu plus importante que la surface externe, allant jusqu'à 360 – 400°C localement.

b. Oxydation et hydruration : en fonctionnement, la surface externe de la gaine est en contact avec le fluide caloporteur (milieu aqueux, donc corrosif). Elle s'oxyde alors pour former progressivement une couche d'oxyde de zirconium, la zircone ZrO_2. Cette couche a une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres en fin de vie, selon l'alliage et les conditions de fonctionnement. Cela conduit à une diminution de la conductivité thermique de la gaine et contribue donc à augmenter le gradient thermique à travers l'épaisseur de la gaine. De plus, la réaction d'oxydation du zirconium génère de l'hydrogène par dissociation des molécules d'eau. Une certaine quantité d'hydrogène issu de cette dissociation est absorbée par la gaine, de 5 à 20% selon le type d'alliage et les conditions de fonctionnement, et diffuse en son sein. La limite de solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium est de l'ordre de quelques ppm-mass. à température ambiante et se situe à environ 125 ppm-mass. à 350°C (Brachet et al., 2002; Kearns, 1967). Lorsque l'hydrogène dépasse sa limite de solubilité dans le matériau, on peut observer la précipitation d'hydrures de zirconium (Figure I.5), qui tendent à fragiliser la gaine (Bossis et al., 2004; Hellouin de Ménibus, 2012; Le Saux, 2008) aux températures de service. À la fin de sa vie en réacteur, une gaine en Zy4 peut contenir une quantité d'hydrogène allant jusqu'à 600 ppm-mass. (Brachet et al., 2008; Mardon et al., 2000). La teneur en hydrogène en fin de vie des gaines en alliage $M5_{Framatome}$ est au maximum de 100 ppm-mass., du fait d'une corrosion et d'une fraction d'hydrogène absorbée moindres (Mardon et al., 2010).

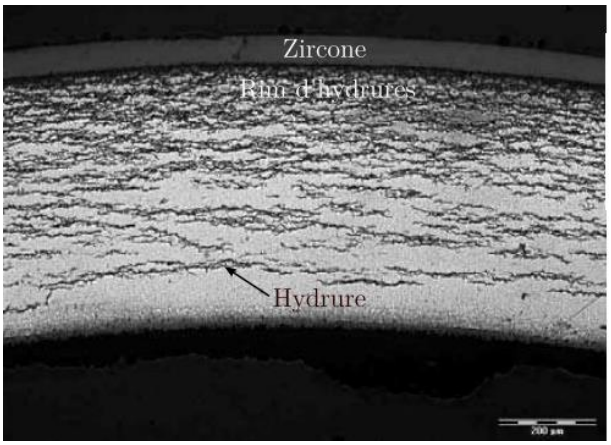


Figure I.5 : Micrographie obtenue par microscopie optique d'une gaine en Zy4 irradiée pendant 6 cycles[11] en REP, mettant en évidence la présence d'une couche de zircone externe, d'un « rim » d'hydrures (couche fortement enrichie en hydrogène située juste sous l'oxyde) et d'hydrures précipités selon une direction orthogonale à l'épaisseur de la gaine (Bossis et al., 2004)

c. Irradiation : Lors de la réaction de fission dans le combustible, une partie des neutrons engendrés traverse et réagit avec le matériau de gainage, conduisant à la formation de défauts d'irradiation (lacunes, interstitiels, boucles de dislocations…) au sein du réseau cristallin base zirconium. Ces défauts et l'évolution des phases intermétalliques sous irradiation (amorphisation, dissolution) peuvent induire des évolutions des propriétés du matériau, par exemple : modification de la résistance à la corrosion et de la stabilité dimensionnelle de la gaine (croissance axiale, fluage sous irradiation…), ou durcissement et diminution associée de la ductilité apparente (Barbu and Massoud, 2008).

Par ailleurs, la gaine est sollicitée mécaniquement durant son séjour en réacteur. Elle est soumise à un chargement de pression, d'abord externe du fait de l'eau pressurisée. La pression interne augmente en service du fait des gaz de fission. Au-delà d'un certain niveau de combustion, la gaine est soumise à une déformation imposée par la pastille de combustible. En effet, les pastilles ont tendance à gonfler et rentrent en contact avec la gaine après un ou deux cycles (annuels) en réacteur. La gaine peut alors subir une déformation à la fois radiale et axiale.

I.4. Accident de perte du réfrigérant primaire

Dans les REP, les gaines constituent la première barrière de confinement des produits de fission et assurent le transfert de chaleur entre la pastille et le milieu primaire. Afin d'assurer la sûreté des réacteurs, il est primordial de vérifier et de garantir le bon fonctionnement de la gaine non seulement en conditions nominales, mais également dans des conditions d'accidents postulés. Le respect des critères de sûreté est vérifié pour plusieurs scénarios. Deux scénarios hypothétiques accidentels de dimensionnement sont plus particulièrement étudiés : l'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire – APRP (« Loss Of Coolant Accident » ou LOCA en anglais) et l'Accident d'injection de réactivité

[11] Un cycle correspond à la durée de fonctionnement d'un réacteur entre deux recharges, entre 1 et 2 ans pour un REP

(« Reactivity Initiated Accident » ou RIA en anglais). Cette thèse s'intéresse au comportement de la gaine en conditions d'APRP.

I.4.1. Scénario APRP

L'APRP est une situation accidentelle hypothétique de catégorie IV[12] (en France) pour les REP. Il est initié par l'apparition d'une brèche dans le circuit primaire, conduisant à une dépressurisation du circuit, dont la pression peut descendre dans certains cas à quelques bars[13], et à une perte d'une partie importante de l'eau, qui joue le rôle de réfrigérant primaire. Une grande quantité d'eau passe à l'état de vapeur et la capacité à refroidir le cœur du réacteur est dégradée. Les barres de contrôle chutent immédiatement après la formation de la brèche pour arrêter la réaction de fission. La puissance thermique résiduelle dans la pastille est transmise à la gaine qui s'échauffe alors rapidement (la vapeur constituant un moins bon caloporteur que l'eau pressurisée à son débit nominal). Pour éviter que la température augmente de façon excessive, ce qui pourrait *in fine* conduire à la fusion du cœur du réacteur, une quantité massive d'eau est injectée dans le cœur par les systèmes de refroidissement d'urgence[14]. La durée typique d'un transitoire APRP avant refroidissement et trempe finale est de quelques minutes.

La Figure I.6 représente schématiquement l'évolution de la température de la gaine à une position donnée en fonction du temps à partir de l'apparition de la brèche lors d'un transitoire APRP.

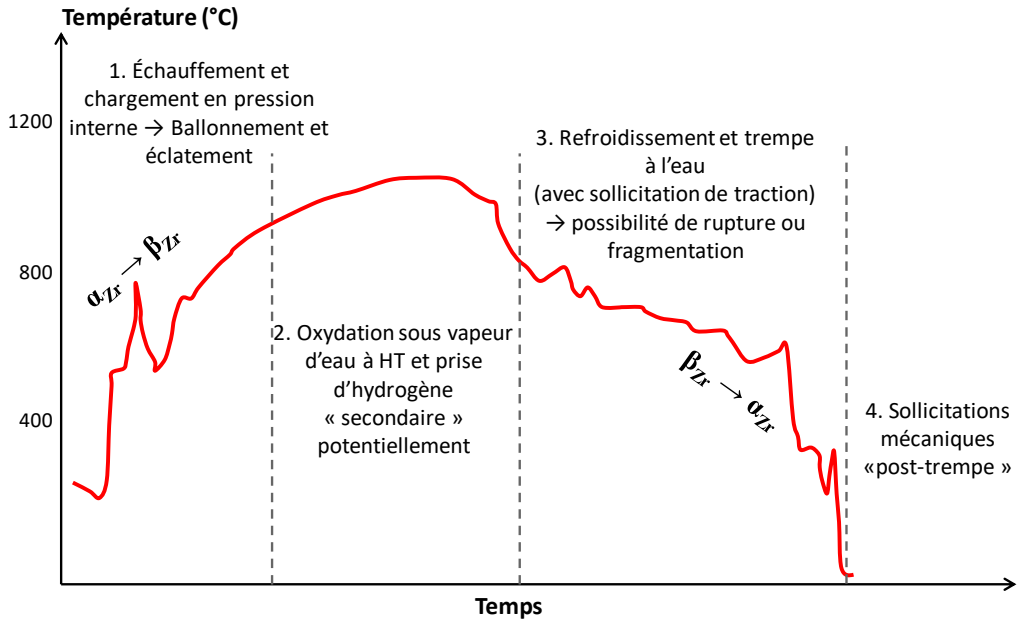


Figure I.6 : Schéma de l'évolution de la température locale de la gaine lors d'un transitoire APRP de type « grosse brèche »

[12] Accident dont la fréquence d'occurrence est de 10^{-4} à 10^{-6} par tranche et par an, pouvant entraîner un endommagement des barrières de confinement, en particulier de la première.
[13] La pression résiduelle dans le circuit primaire à l'issue du scénario APRP dépend du nombre, de la taille et de la localisation des brèches dans le circuit primaire.
[14] « Emergency Core Cooling System » (ECCS) en anglais.

Plus précisément, dans la première phase du scénario APRP, la température locale de la gaine augmente rapidement, à une vitesse de l'ordre de quelques °C/s à quelques dizaines de °C/s (Hache and Chung, 2001). Elle peut atteindre 1200°C[15] au maximum selon les critères de sûreté liés à l'APRP. Entre environ 800 et 1000°C, une transformation allotropique du zirconium est observée. Parallèlement, la pression interne de la gaine, due au chargement initial en hélium dans les crayons combustibles et aux gaz engendrés au cours des réactions nucléaires, augmente avec la température (de quelques bars à plusieurs dizaines de bars). Ainsi, lors de la montée en température, la gaine se déforme sous l'effet du chargement thermomécanique et peut ballonner (déformation localisée, dans une région plus ou moins étendue de la gaine, où la température est la plus élevée généralement) voire éclater (Figure I.7) (Forgeron et al., 2000; Nagase and Fuketa, 2005). Du point de vue microstructural, l'augmentation de la température de la gaine (irradiée/corrodée en service) lors de la première phase du scénario APRP conduit à restaurer les défauts d'irradiation (Portier et al., 2005; Ribis et al., 2010) et à dissoudre les hydrures (Une and Ishimoto, 2003).

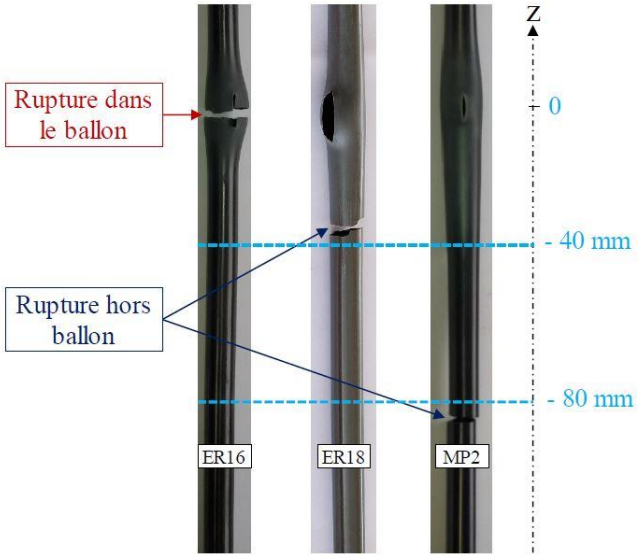


Figure I.7 : Gaines rompues durant la trempe après ballonnement/éclatement et oxydation à HT (essais semi-intégraux reproduisant un transitoire de type APRP) (Thieurmel, 2018)

Dans la deuxième phase du transitoire, la température de la gaine peut localement atteindre 1200°C. La gaine est ainsi exposée à de la vapeur d'eau à HT pendant plusieurs dizaines de secondes à quelques minutes. Elle s'oxyde alors, plus rapidement qu'à plus basse température. Elle est ensuite refroidie à une vitesse de l'ordre de 1 à 10°C/s jusqu'à 800 – 500°C puis finalement trempée à l'eau par les systèmes de refroidissement d'urgence (Hache and Chung, 2001). À l'issue d'un scénario APRP de type « grosse brèche », la température du cœur est stabilisée autour de 135°C. Pendant le refroidissement et la trempe, il est possible que la gaine rompe si son niveau d'oxydation et/ou d'hydruration est trop important. La Figure I.7 représente les deux principaux modes de rupture attendus lors de la trempe après oxydation à HT, faisant suite au ballonnement et à l'éclatement de la gaine lors de la première phase de l'APRP : soit la rupture est localisée au niveau de l'éclatement, soit elle est éloignée de quelques centimètres de

[15] La température maximale atteinte est fonction du type de réacteur, des brèches (nombre, taille et localisation, …), de la position de la gaine dans l'assemblage, etc…

la zone d'ouverture (Nagase and Fuketa, 2005; Thieurmel, 2018), du fait d'un phénomène local d'hydruration secondaire sur lequel nous reviendrons par la suite.

En conditions post-accidentelles, après le refroidissement et la trempe, la gaine et l'assemblage combustible doivent conserver une « refroidissabilité » suffisante à suffisamment long terme, jusqu'à la mise en œuvre des opérations de manutention/extraction des assemblages accidentés. Il faut donc également s'assurer que les gaines gardent une résistance et une ductilité/ténacité suffisantes à suffisamment long terme, à 135°C et en deçà.

La plupart des critères de sûreté pour la première barrière de confinement que constitue la gaine ont été définis dans les années 1970 par l'USNRC (United States Nuclear Regulatory Commission)[16] en se basant sur la connaissance et les expériences de l'époque. Ces critères n'ont pas subi d'évolution majeure jusque récemment. Ces critères ont été adoptés en France à l'occasion de la construction des premiers réacteurs électrogènes sous licence Westinghouse (IRSN, 2012), et peuvent se résumer en cinq points principaux (Chung, 2005) :

- La température maximale de la gaine ne peut pas dépasser 1204°C (soit 2200°F).
- Le taux d'oxydation maximal de la gaine, ECR (« Equivalent Cladding Reacted »)[17], est fixé à 17%.
- La quantité d'hydrogène générée par l'oxydation du zirconium ne doit pas dépasser 1% de la quantité totale qui serait obtenue avec l'hypothèse extrême que l'ensemble des gaines présentes dans le cœur du réacteur aient été totalement oxydées (sur toute leur hauteur active).
- La géométrie du cœur du réacteur doit rester adaptée au refroidissement. Il faut par exemple éviter un bouchage trop étendu des canaux de refroidissement inter-crayons et/ou une fragmentation étendue des gaines.
- À l'issue du scénario APRP, la température du cœur doit être maintenue à une valeur suffisamment faible pour permettre le refroidissement à long terme après la trempe.

Les deux premiers critères (la température maximale et le taux d'oxydation maximal), rattachés aux phases d'oxydation sous vapeur d'eau à HT et de refroidissement/trempe, ont été basés sur les résultats de tests de « ductilité résiduelle post-trempe » réalisés sur des gaines oxydées double-face (c'est-à-dire en surface externe et en surface interne) sous vapeur d'eau à HT puis trempées directement à l'eau (Hobson, 1973; Hobson and Rittenhouse, 1972). La « ductilité résiduelle » des gaines a été caractérisée par des essais de compression diamétrale d'anneau, à 135°C essentiellement. À partir de ces données expérimentales, Hobson a établi une corrélation entre le niveau d'oxydation (ECR) et l'atteinte du seuil de ductilité « nulle » de la gaine[18] ; un seuil limite d'oxydation de 17%, pour des températures d'oxydation inférieures à 1200°C, a été calculé par la corrélation de Baker-Just établie en 1962 (Cox, 1999) (Baker and Just, 1962). L'idée qui a prévalu lors de l'établissement de ces critères était basée sur le fait qu'à l'époque, d'après les commissaires de l'AEC[19], garder une certaine ductilité résiduelle de la

[16] L'USNRC est l'autorité de sûreté nucléaire américaine
[17] L'ECR est l'épaisseur relative de la gaine consommée par l'oxydation en supposant que tout l'oxygène est absorbé pour former de la zircone stœchiométrique
[18] « Zero Ductility Temperature » (ZDT) en anglais
[19] AEC (Atomic Energy Commission) est l'ancêtre de l'USNRC

gaine était la meilleure façon d'éviter sa rupture potentielle et donc de conserver l'intégrité des crayons de combustible lors du scénario APRP[20] (Hache and Chung, 2001). Cependant, il faut noter que les critères développés dans les années 1970 ont été établis sur la base des expériences disponibles à l'époque pour des tubes en Zy4 vierge de la première génération, sans tenir compte, par exemple, des effets de la corrosion en service, et notamment de l'hydruration de la gaine, ni de potentiels effets supplémentaires dus à l'irradiation. En effet, il s'est avéré *a posteriori* que la limite en ECR maximal de 17% ne garantissait pas la ductilité résiduelle de la gaine après la trempe lorsque la teneur en hydrogène absorbée par le matériau au cours de la corrosion nominale est importante, par exemple égale ou supérieure à 700 ppm-mass. (Billone et al., 2008; Brachet et al., 2008; Chung and Kassner, 1980; Nagase and Fuketa, 2005). Autrement dit, la ductilité post-trempe de la gaine dépend non seulement de son niveau d'oxydation sous vapeur d'eau à HT, mais également de la quantité d'hydrogène absorbée avant ou pendant le transitoire APRP.

I.4.2. Hydruration secondaire

L'hydruration secondaire lors d'un transitoire APRP est un phénomène consistant en une prise d'hydrogène significative, en général rapide et hétérogène, pouvant atteindre quelques milliers de ppm-mass. localement, observée à l'issue de l'oxydation sous vapeur d'eau à HT de gaines pré-éclatées lors de la première phase du transitoire APRP. Les premières observations de ce phénomène ont été reportées par JAEA[21] en 1981 pour des gaines en Zy4 vierges (Uetsuka et al., 1981) et en 1980 par ANL[22] (Chung and Kassner, 1980). Dès les premières recherches, Uetsuka *et al.* (Uetsuka et al., 1981; Uetsuka et al., 1982; Uetsuka et al., 1983) ont mis en lien le niveau d'oxydation ECR avec la concentration de l'hydrogène absorbée, traduite par les pics d'hydruration secondaire illustrés par exemple sur la Figure I.8. En effet, la concentration globale d'hydrogène absorbée lors de l'hydruration secondaire est d'autant plus importante que, pour une même durée d'oxydation, la température d'oxydation est élevée, en d'autres termes, que le taux d'oxydation global (ECR) est élevé. Ces observations sont en accord avec les études plus récentes menées par JAEA sur des gaines en Zy4 vierges et préhydrurées (Nagase and Fuketa, 2005) ainsi qu'au KIT[23] (Grosse et al., 2018), au CEA (Brachet et al., 2017) et à EDF R&D (Thieurmel, 2018).

La Figure I.9 représente le résultat de tests de type « intégral mono-crayon » réalisés sur des portions de crayons avec gaines en Zy2 (Zircaloy-2) irradiées et corrodées en réacteur (teneur en hydrogène d'à peu près 70 ppm-mass., avec une couche de zircone d'environ 10 μm d'épaisseur (Billone et al., 2008; Yan et al., 2005)). La présence de deux pics de concentration de l'hydrogène, allant jusqu'à plus de 3000 ppm-mass., est observée à quelques centimètres de la zone ballonnée/éclatée. De plus, la concentration maximale de l'hydrogène serait plus ou moins symétrique par rapport à la position axiale de l'éclatement, là où, du fait des conditions d'oxydation double-face et de l'amincissement de la gaine, l'ECR atteint son maximum, de l'ordre de 18% dans le cas particulier présenté.

[20] À la fin du 1973 Hearing, les commissaires de l'AEC ont écrit : « …Our selection of the 2200°F limit results primarily from our belief that retention of ductility in the Zircaloy is the best guarantee of its remaining intact during the hypothetical LOCA… »
[21] Japan Atomic Energy Agency, anciennement JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute)
[22] Argonne National Laboratory, United States
[23] Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Applied Materials, Allemagne

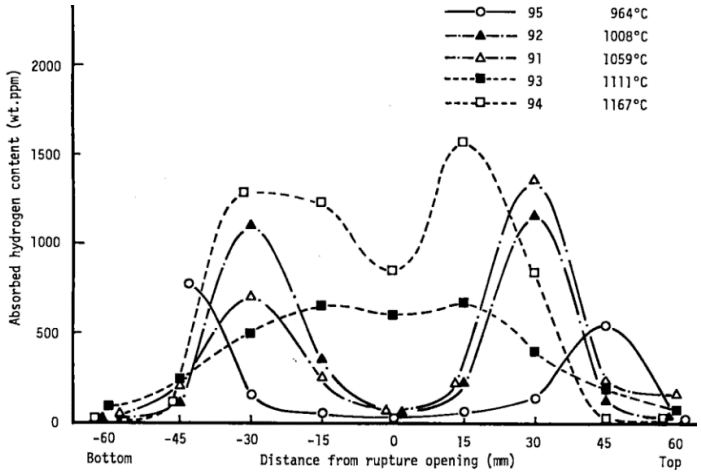


Figure I.8 : Distribution des teneurs en hydrogène absorbées (ppm-mass.) par des gaines oxydées à différentes températures après l'éclatement (durée d'oxydation de 240s) (Uetsuka et al., 1981)

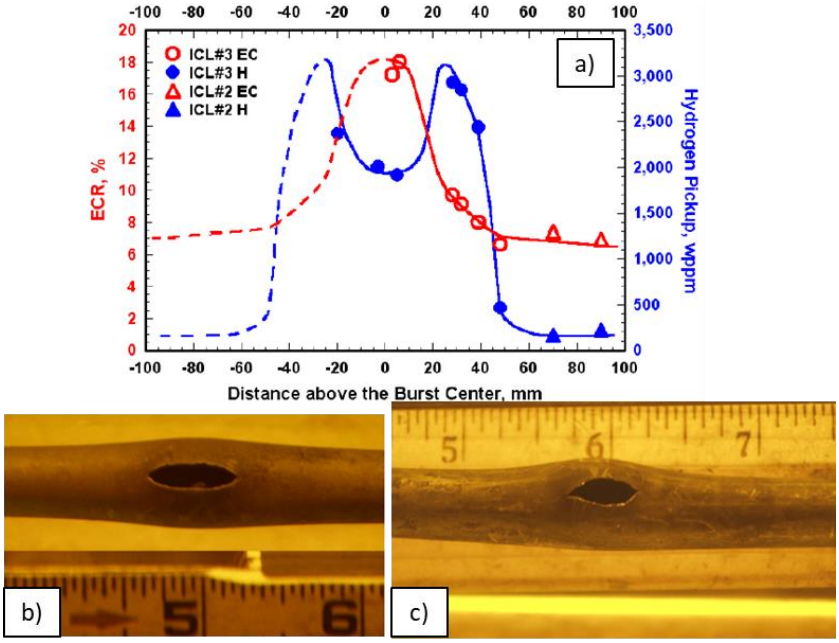


Figure I.9 : (a) Distributions axiales de l'hydrogène et de l'ECR mesurées à l'issue de tests de type APRP « intégral mono-crayon » réalisés sur des gaines en Zy2 irradiées : oxydation de 300s à 1204°C, refroidissement à 3°C/s jusqu'à 800°C suivi d'un refroidissement lent (four coupé) jusqu'à l'ambiante (ICL#2) ou refroidissement rapide de 800°C à 460°C (ICL#3) ; micrographies représentant la zone de ballonnement / éclatement des gaines (b) ICL#2 et (c) ICL#3 (Billone et al., 2008)

Des études récentes du CEA sur le sujet (Brachet et al., 2017) ont également permis d'observer le phénomène d'hydruration secondaire grâce à un protocole « segmenté » chaînant une étape de ballonnement/rupture et une étape d'oxydation/trempe, mais dans deux installations différentes, contrairement aux essais semi-intégraux réalisés à ANL, JAEA et récemment à EDF (Thieurmel, 2018). Les résultats des essais effectués sur des gaines en $M5_{Framatome}$ avec noyau interne en alumine, pour simuler le volume interne de la gaine occupé par les pastilles de combustible, sont cohérents avec les observations faites par ANL (Billone et al., 2008; Yan et al., 2005) et avec les résultats de

neutronographies effectuées par le KIT sur des gaines issues des essais QUENCH-LOCA de type semi-intégral multi-crayons (Grosse et al., 2015; Stuckert et al., 2013). En effet, sur la Figure I.10 et en plus des gradients axiaux, on observe également des gradients azimutaux importants de la concentration en hydrogène. Ces gradients ont tendance à diminuer lorsque l'on se rapproche de l'éclatement. La teneur en hydrogène maximale est de l'ordre de 3000 – 3500 ppm-mass. localement. Un résultat important sur ces essais est aussi la mise en évidence d'une corrélation entre les teneurs locales en hydrogène et en oxygène (provenant de l'oxydation à la fois externe et interne de la gaine) que l'on peut expliquer par un effet thermodynamique, l'hydrogène augmentant la solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr}.

Le mécanisme supposé être à l'origine du phénomène d'hydruration secondaire est illustré sur la Figure I.11. Au début du transitoire de type APRP, la gaine peut ballonner et éclater sous l'effet de l'élévation de la température et de la différence entre la pression interne et la pression externe. À ce stade, la vapeur d'eau peut pénétrer à l'intérieur de la gaine via la zone d'ouverture de l'éclatement et s'écouler dans l'espace entre le combustible et la surface interne de la gaine (dont la taille varie selon le niveau de déformation de la gaine (Grosse et al., 2013)). Alors exposée à de la vapeur d'eau à HT, la surface interne de la gaine s'oxyde au voisinage de l'éclatement selon la réaction chimique suivante (Grosse et al., 2015) :

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2xH_2 + 4(1-x)H_{absorbé} \qquad \text{Équation I.1}$$

Cela se traduit par la formation d'une couche d'oxyde, par la production d'hydrogène gazeux H_2 et potentiellement par l'absorption d'hydrogène par le matériau. L'étude du CEA a montré une hétérogénéité de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne le long du tube éclaté après avoir été exposé à des tests APRP de type semi-intégral (Brachet et al., 2017). En effet, près de l'éclatement, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée par l'oxydation interne est comparable à celle formée en face externe. Elle est plus mince à quelques centimètres de l'éclatement. À l'intérieur de la gaine dans le jeu entre la pastille (noyau) et la gaine, au fur et à mesure de l'oxydation, la vapeur est de plus en plus enrichie en hydrogène gazeux. Lorsque l'on s'éloigne de la zone éclatée, le ratio entre la pression partielle de l'hydrogène et celle de la vapeur augmente jusqu'à atteindre une valeur critique pour laquelle l'hydrogène peut être absorbé rapidement et en grande quantité par la gaine selon la loi de Sievert qui sera détaillée plus tard dans ce manuscrit. Par la méthode de neutrographie *in-situ*, Grosse *et al*. ont montré que l'absorption d'hydrogène a lieu de manière très rapide au début du phénomène lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est encore faible (Grosse et al., 2018). À titre d'exemple, à 1100 – 1300°C, la teneur en hydrogène absorbée atteint une valeur maximale après une dizaine de secondes puis décroît progressivement en $t^{-1/8}$, où t est le temps d'oxydation (Grosse et al., 2018), ce qui est cohérent avec le modèle de Veshchunov et Berdyshev (Veshchunov and Berdyshev, 1998). Cela pourrait être expliqué par le fait que la pénétration d'hydrogène serait empêchée après quelques secondes par la couche d'oxyde interne qui se serait formée (Stuckert et al., 2013), moins rapidement qu'en face externe du fait de l'appauvrissement en oxygène dans la vapeur. Par ailleurs, on pourrait imaginer que la diffusion de l'hydrogène serait plus rapide que celle de la vapeur d'eau dans le volume libre à l'intérieur de la gaine. En effet, à 1000°C, le coefficient de diffusion de l'hydrogène gazeux dans le krypton est estimé à 5,58 cm^2/s, tandis que celui de la vapeur d'eau serait de 1,88 cm^2/s (Stuckert et al., 2013) (Cussler, 1997; Hirschfelder et al., 1954). Ceci expliquerait que l'hydrogène puisse atteindre plus rapidement la surface métallique non oxydée que la vapeur d'eau.

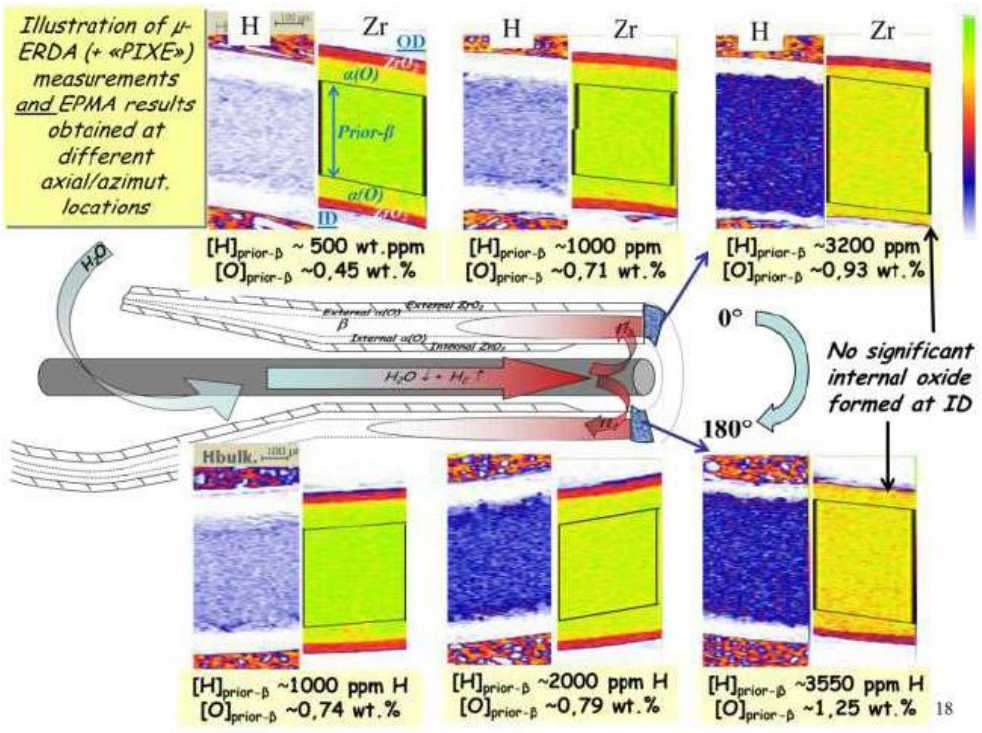


Figure I.10 : Cartographies de l'hydrogène obtenues par μ-ERDA (« Micro Elastic Recoil Detection Analysis ») et de Zr obtenues par analyses PIXE (« Particle-Induced X-ray Emission ») des tronçons issus des essais APRP « segmentés » effectués au CEA (Brachet et al., 2012)

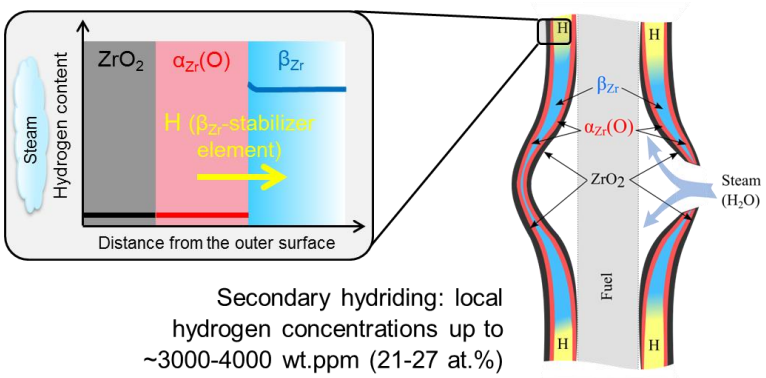


Figure I.11 : Schéma représentatif de l'hydruration secondaire de la gaine éclatée et oxydée sous vapeur d'eau à HT (Turque et al., 2018)

I.5. Objectifs et démarche de l'étude

Vis-à-vis des exigences de sûreté du réacteur, il est primordial que la gaine conserve une certaine résistance mécanique et une certaine ductilité résiduelles permettant de garantir son intégrité pendant et à l'issue d'un APRP. La gaine oxydée sous vapeur d'eau à HT est constituée de couches de zircone, de phase $\alpha_{Zr}(O)$ enrichie en oxygène et de phase (ex-)β_{Zr}. Il faut noter qu'à basse température, la couche de zircone et celle de $\alpha_{Zr}(O)$ sont totalement fragiles macroscopiquement ; seule la couche ex-β_{Zr} peut, dans certaines conditions, conserver une certaine ductilité résiduelle macroscopique (Cabrera Salcedo, 2012; Stern, 2007; Thieurmel, 2018). Ainsi, la résistance et la ductilité résiduelle de la gaine à la fin et après refroidissement/trempe sont principalement contrôlées par l'épaisseur résiduelle et le comportement

mécanique de la couche ex-β_{Zr}. Les propriétés mécaniques de cette couche dépendent de sa microstructure et de sa composition chimique, en particulier de ses teneurs en oxygène et en hydrogène. En outre, selon la température depuis laquelle la trempe est effectuée et/ou de la vitesse de refroidissement avant la trempe, des phénomènes de ségrégations microchimiques (« partitioning ») lors du changement de phases allotropiques $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ interviennent et conduisent à des microstructures ex-β_{Zr} hétérogènes présentant des propriétés particulières (Brachet et al., 2011; Nagase, 2012; Vandenberghe et al., 2010). Enfin, le comportement mécanique du matériau dépend bien entendu de la température de sollicitation (Chosson et al., 2016; Stern et al., 2008; Turque et al., 2018).

Donc, la problématique posée est la suivante : *quels sont les effets de l'hydrogène et de l'oxygène sur la microstructure et le comportement mécanique de la structure (ex-)β_{Zr} pendant et à l'issue du refroidissement et de la trempe depuis les HT, après que la gaine a subi les phases successives d'éclatement, d'oxydation à HT en vapeur d'eau et d'hydruration secondaire ?*

Jusqu'à présent, les effets isolés de l'oxygène et de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et métallurgiques « à la trempe » et « post-trempe » de la gaine dans les conditions APRP ont été étudiés de manière approfondie. En particulier, via la mise en œuvre de « matériaux modèles » chargés en oxygène ou en hydrogène, les thèses réalisées au CEA en partenariat avec le Centre des Matériaux MINES ParisTech, comme celles de Stern (2007), Cabrera Salcedo (2012) et Chosson (2014) ont porté sur les effets de l'oxygène, et plus récemment celle de Turque (2016) a abordé les effets de fortes teneurs en hydrogène. À l'issue de ces travaux de thèse, nous disposons déjà de relativement bonnes connaissances sur les effets séparés des deux éléments, l'oxygène et l'hydrogène.

Par ailleurs, des études récentes réalisées au CEA, consistant en des essais APRP « segmentés » sur des gaines contenant de fortes teneurs en oxygène, jusqu'à plus de 1 %-mass., et de fortes teneurs en hydrogène, pouvant aller jusqu'à 3000 – 4000 ppm-mass., ont montré que l'hydrogène et l'oxygène pouvaient avoir des effets synergiques non additifs sur le durcissement de la phase ex-β_{Zr} (Brachet et al., 2017). De plus, ces deux éléments possèdent des propriétés physiques très différentes et leurs effets couplés n'ont pas encore été investigués de manière systématique et approfondie. La Figure I.12 illustre par exemple le « partitioning » de l'oxygène et du fer (la répartition spatiale du fer est assez représentative de la répartition de l'hydrogène), à l'issue d'un refroidissement lent jusqu'à 800°C suivi d'une trempe, au sein d'un échantillon de gaine en Zy4 préhydrurée et oxydée pendant environ 1 min à 1200°C. La couche ex-β_{Zr} présente donc une microstructure « micro-composite » (Figure I.13).

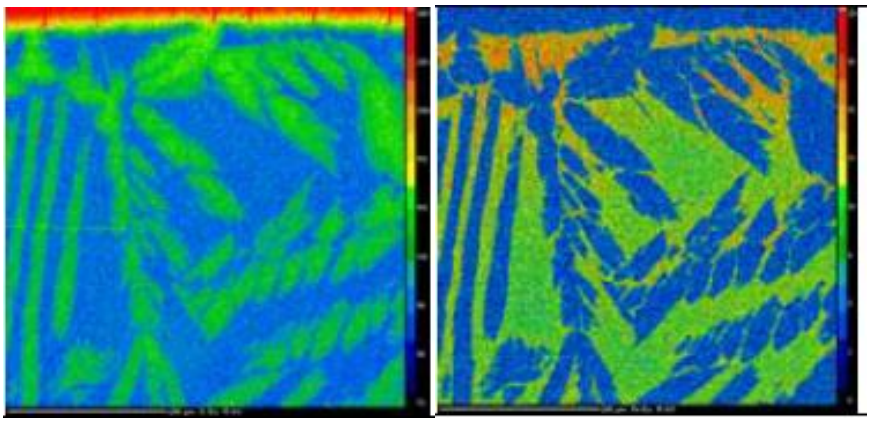


Figure I.12 : Cartographies X (EPMA, « Electron Probe Micro Analysis ») de l'oxygène (à gauche) et du fer (représentatif de l'hydrogène - à droite) au sein d'une gaine en Zy4 préhydrurée, oxydée 1 min sous vapeur d'eau à 1200°C puis refroidie four coupé jusqu'à 800°C et trempée à l'eau (Vandenberghe et al., 2010)

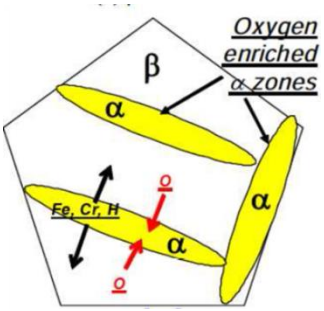


Figure I.13 : Schéma de la microstructure micro-composite de la phase ex-β_{Zr} (hétérogène, du fait des évolutions métallurgiques s'opérant au refroidissement depuis les HT) contenant des zones enrichies en oxygène et des zones enrichies en hydrogène (Brachet et al., 2013)

Les objectifs de la thèse, réalisée en partenariat avec EDF et Framatome, sont donc de *compléter l'étude des effets isolés de l'oxygène et de l'hydrogène (pour des teneurs allant jusqu'à des milliers de ppm-mass.) et d'évaluer leurs effets couplés sur les caractéristiques métallurgiques et le comportement mécanique de gaines en alliages de zirconium pendant et après refroidissement/trempe depuis les HT (domaine β_{Zr}), i.e.* dans des conditions proches du scénario APRP. L'étude porte sur deux alliages : le Zircaloy-4 et le $M5_{Framatome}$.

Dans un premier temps, il s'agissait d'élaborer des matériaux « modèles » chargés de manière homogène à différentes teneurs en oxygène et en hydrogène (jusqu'à plusieurs milliers de ppm-mass.), traités à HT. Dans un deuxième temps, les évolutions microstructurales s'opérant au sein de ces matériaux au cours du refroidissement depuis les HT (transformation de phases, précipitation des hydrures, ségrégation chimique) ont été caractérisées *in-situ* et *post-facto* par des techniques de caractérisation telles que la microscopie optique et électronique, la dilatométrie, la calorimétrie, la microsonde électronique, la microsonde nucléaire ou encore la diffraction de rayons X (DRX) et de neutrons. Les résultats ont été confrontés à des prévisions thermodynamiques, via la mise en œuvre de calculs Thermo-Calc® avec la base de données thermodynamique « Zircobase », développée au CEA (Dupin et al., 1999) pour décrire les équilibres de phases dans les systèmes poly-constitués à base de zirconium.

Des essais mécaniques, notamment des essais de traction menés jusqu'à la rupture, ont également été effectués sur les échantillons chargés en oxygène et/ou en hydrogène, à différentes températures (entre 30 et 700°C typiquement) pendant et après le refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. Les mécanismes de déformation et les modes de rupture ont été examinés. Un premier essai de traction *in-situ* sous Microscope Électronique à Balayage (MEB) a été réalisé afin d'identifier à une échelle plus fine les mécanismes de déformation/rupture. Les propriétés mécaniques ont été ainsi mises en relation avec les caractéristiques métallurgiques.

Chapitre 2

Étude bibliographique sur les propriétés des alliages de zirconium

Sommaire

II.1. Oxygène dans les alliages de zirconium 28
II.1.1. Système zirconium-oxygène 28
II.1.2. Diffusion de l'oxygène 29
II.2. Hydrogène dans les alliages de zirconium 30
II.2.1. Système zirconium - hydrogène 30
II.2.2. Limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium 31
II.2.3. Différentes phases d'hydrures de zirconium 32
II.2.4. Absorption et diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium 36
II.3. Oxydation à HT de la gaine de combustible 37
II.3.1. Cinétique d'oxydation à HT 37
II.3.2. Évolution métallurgique de la gaine en conditions APRP et lors de son oxydation sous vapeur d'eau à HT 39
II.4. Transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ depuis les HT 41
II.4.1. Mécanisme de transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ et microstructure ex-β_{Zr} 41
II.4.2. « Partitioning » des éléments d'alliage 44
II.5. Effets de l'oxygène, de l'hydrogène et du scénario de refroidissement sur les propriétés métallurgiques et mécaniques « post-oxydation » de la gaine 45
II.5.1. Effet de l'oxygène 45
II.5.1.a. Aspects métallurgiques 45
II.5.1.b. Aspects mécaniques 47
II.5.2. Influence de l'hydrogène 50
II.5.2.a. Aspects métallurgiques 50
II.5.2.b. Aspects mécaniques 52
II.5.3. Comportement mécanique de la phase (ex-)β_{Zr} enrichie en oxygène et en hydrogène 56
II.5.4. Effet du scénario de refroidissement 57
II.6. Conclusions 59

II. Étude bibliographique sur les propriétés des alliages de zirconium

II.1. Oxygène dans les alliages de zirconium

II.1.1. Système zirconium-oxygène

- Oxygène dans le zirconium :

L'oxygène présent dans la partie métallique de la gaine peut provenir de deux sources principales : soit il est d'emblée ajouté à l'alliage, à une teneur typique de 0,12 – 0,16 %-mass. (pour le Zy4 et le $M5_{Framatome}$), lors de l'élaboration du matériau, soit il peut provenir de l'oxydation à HT. En effet, à HT, une part de l'oxygène (20 à 30% à 1200°C) réagissant avec la gaine diffuse dans le substrat métallique, en plus de conduire à la formation d'une couche d'oxyde (zircone) externe, alors que dans le cas de la corrosion à plus basse température (en conditions nominales de fonctionnement en réacteur), la quasi-totalité de l'oxygène qui réagit avec la gaine se retrouve dans l'oxyde car la température est trop basse pour permettre une diffusion significative de l'oxygène dans le substrat (pas de diffusion au-delà de ~1 µm typiquement). Le diagramme de phase binaire Zr-O présenté sur la Figure II.1 montre que les phases cristallines du zirconium peuvent contenir une grande quantité d'oxygène. En effet, la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase α_{Zr} hexagonale compacte peut aller jusqu'à 7 %-mass. soit ~30 %-at. (Wang et al., 2004). La limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} est plus modérée mais augmente avec la température. Aux températures d'intérêt pour l'APRP, par exemple à 1200°C, elle est de l'ordre de 0,5 %-mass., soit près de 2,5 %-at.. Elle peut aller jusqu'à 10 %-at. à une température voisine du point de fusion. Dans la phase α_{Zr}, les atomes d'oxygène sont en solution solide et répartis sur les sites interstitiels octaédriques. Des « phases » nommées α' et α'' sur la Figure II.1 sont observées à basse température pour des teneurs en oxygène supérieures à 2 %-mass.. Elles résulteraient d'un réarrangement ordonné des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques (Abriata et al., 1986). On verra par la suite que la phase α_{Zr}, résultant de l'oxydation à HT et donc fortement enrichie en oxygène, est fragile à basse température.

- Zircone :

L'oxyde de zirconium ou la zircone ZrO_{2-x} peut se trouver sous trois formes cristallographiques, selon la température notamment (Tableau II.1) : α-ZrO_2, monoclinique, stable à une température inférieure à 1205°C (pour la zircone pure, à l'équilibre), β-ZrO_2, de structure quadratique, existant entre 1205°C et 1525°C et γ-ZrO_2, de structure cubique centrée, au-delà (Abriata et al., 1986). Par ailleurs, la zircone formée dans les alliages de zirconium est sous-stœchiométrique ; autrement dit, la concentration en oxygène dans la zircone est légèrement inférieure à celle de ZrO_2, soit inférieure à 66,67 %-at.. À 1200°C (température limite supérieure considérée pour les scénarios d'accident de dimensionnement APRP), c'est la zircone quadratique qui se forme lors de l'oxydation sous vapeur d'eau (Gosset and Le Saux, 2015). Dans la zircone, les défauts seraient majoritairement les lacunes, ce qui permettrait la diffusion anionique (en volume) de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde mais une contribution de la diffusion aux joints de grains est aussi évoquée (Debuigne, 1966).

Phases de zircone	**α-ZrO_2**	**β-ZrO_2**	**γ-ZrO_2**
Structure	Monoclinique	Quadratique	Cubique centrée
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$
Paramètres de maille	a = 5,13 Å, b = 5,17 Å, c = 5,35 Å, β = 99,24°	a = 5,078 Å, c = 5,169 Å	a = 5,13 Å
Référence	(Gosset et al., 2012)	(Kisi and Howard, 1998)	(Ploc, 1981)

Tableau II.1 : Structure et paramètres de maille des phases de zircone à température ambiante

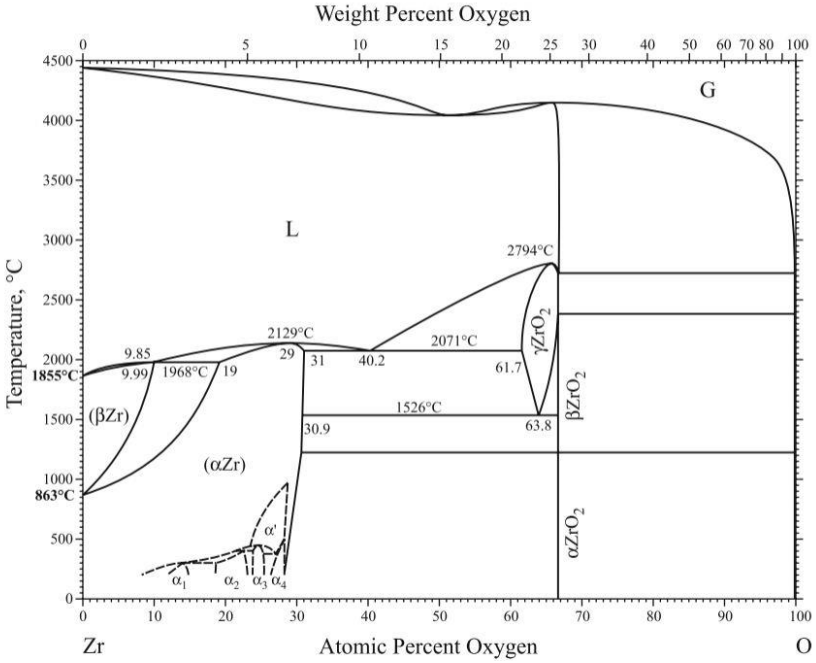


Figure II.1 : Diagramme de phase binaire Zr-O (Okamoto, 2007)

II.1.2. Diffusion de l'oxygène

La diffusion de l'oxygène dans le système Zr-O est étudiée depuis longtemps, tant à basse température qu'à HT. Comme mentionné précédemment, la gaine exposée à de la vapeur d'eau à HT comprend trois phases : la zircone, la phase α_{Zr} stabilisée par l'oxygène notée $\alpha_{Zr}(O)$ et la phase β_{Zr} stable à HT.

- Diffusion de l'oxygène dans l'oxyde

L'étude sur la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde a été initiée dès les années 1950 via différentes méthodes de caractérisation. Mallet et Albrecht (Mallet and Albrecht, 1955) ont montré que la diffusion de l'oxygène dans la zircone de l'extérieur vers l'intérieur est de type anionique et se produit par diffusion des anions O^{2-} via les lacunes présentes dans la couche de zircone.

Cox et Pemsler ont évalué le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone par la technique d'analyse nucléaire avec l'isotope O^{17} dans la gamme de températures allant de 400 à 600°C (Cox and

Pemsler, 1968). Il a été observé que pour la plupart des cas, la diffusion de l'oxygène se produit préférentiellement via les joints de grains dans la couche d'oxyde, et une faible quantité d'oxygène diffuserait donc en volume. Cela a été aussi confirmé par le travail de Dali (Dali, 2007) sur les alliages industriels de zirconium, Zy4 et $M5_{Framatome}$, en utilisant l'isotope O^{18} de l'oxygène.

À HT, typiques des conditions APRP, les mécanismes et les contributions respectives de la diffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grains de la zircone ont été *a priori* beaucoup moins étudiés.

- Diffusion de l'oxygène dans le zirconium

La diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique est habituellement étudiée par détermination du profil de diffusion de l'oxygène après oxydation ou après la réduction sous atmosphère neutre d'une couche d'oxyde formée préalablement.

De nombreuses études ont montré que l'oxygène diffuse aux joints de grains ou en volume dans la phase α_{Zr} via les sites interstitiels (Beranger and Lacombe, 1965; Ritchie and Atrens, 1977; Rosa, 1968). Plusieurs études ont permis de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les phases α_{Zr} ou β_{Zr} du zirconium ou des alliages de zirconium, à basse température ou à HT (De González and García, 1990; Ma et al., 2008; Mallet and Albrecht, 1955; Moalem and Olander, 1991; Pawel, 1974; Pawel et al., 1979; Perkins, 1977; Perkins, 1977; Ritchie and Atrens, 1977; Urbanic and Heidrick, 1978) .

II.2. Hydrogène dans les alliages de zirconium

II.2.1. Système zirconium - hydrogène

Dans les alliages de zirconium, la teneur en hydrogène à l'état de réception est très faible, de l'ordre de la dizaine de ppm-mass.. La gaine peut absorber de l'hydrogène en conditions nominales ou par hydruration secondaire lors d'un APRP. De manière générale, l'hydrogène est généré par la réaction chimique d'oxydation du zirconium sous eau liquide ou vapeur d'eau. La diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium influence leurs propriétés, par exemple, leur stabilité dimensionnelle, leur comportement mécanique (tout particulièrement la ductilité/ténacité à basse température qui se trouve abaissée), leur résistance à la corrosion…

Comme le fer, le chrome et le niobium, l'hydrogène est un élément β-gène. En solution solide dans les alliages de zirconium, les atomes d'hydrogène s'insèrent dans les sites tétraédriques et octaédriques de la phase α_{Zr} (Domain et al., 2002; Khoda-Bakhsh and Ross, 1982; Varvenne et al., 2016). La Figure II.2 représente le diagramme de phases binaire du système *Zr-H*. Celui-ci met notamment en évidence l'existence d'une réaction eutectoïde qui se caractérise par une décomposition de la phase β_{Zr} en phase α_{Zr} et en hydrures δ_{ZrH2-x} à une température proche de 550°C et pour une concentration en hydrogène de l'ordre de 37,5 %-at., soit 6500 ppm-mass.. Dans un alliage Zr-1Nb, cette température serait plus élevée, de l'ordre de 590°C d'après (Chung, 2005).

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium en phase α_{Zr} est assez faible à basse température. Au-delà de la limite de solubilité, dépendant de la température, les hydrures ZrH_x précipitent sous forme de fines aiguilles ou de grains divisés en bandes ou de plaquettes (Zhao, 2008), dont la longueur peut

atteindre plusieurs micromètres, pour les hydrures « macroscopiques » qui peuvent être observés au microscope optique, à quelques dizaines de nanomètres pour les hydrures submicroniques observables par des techniques plus avancées, par exemple la Microscopie Électronique en Transmission (MET) (Chung et al., 2002).

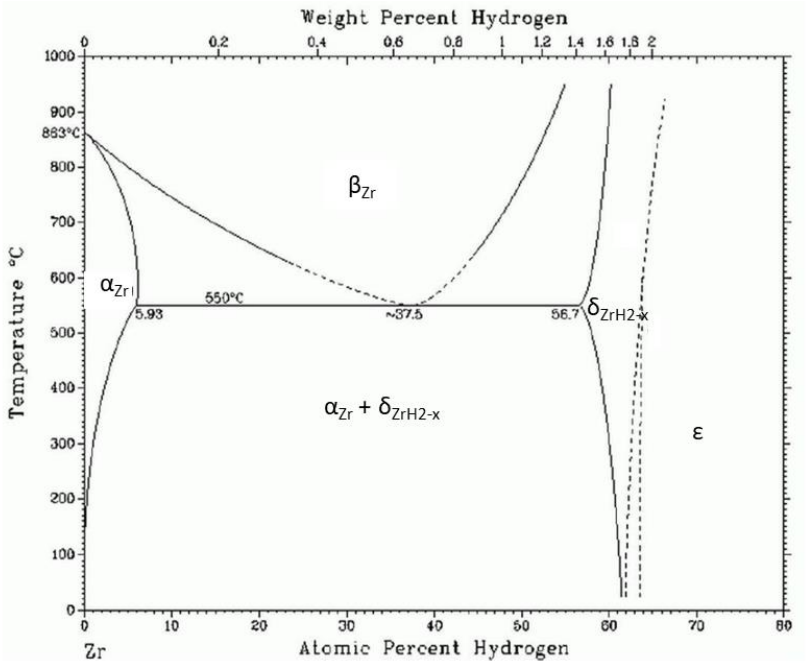


Figure II.2 : Diagramme de phases binaire du système Zr-H (Zuzek et al., 1990)

II.2.2. Limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium

De nombreuses études ont été menées afin d'estimer la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium (Kearns, 1967; Khatamian and Ling, 1997; Une and Ishimoto, 2003; Une et al., 2009; Vizcaíno et al., 2002). La précipitation des hydrures pendant le refroidissement dépend fortement de la température, de la vitesse de refroidissement, de la teneur en hydrogène et des éléments d'alliage (Suman et al., 2015). D'après (Kearns, 1967) et (Une and Ishimoto, 2003), la limite de solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium est légèrement supérieure à celle mesurée dans le zirconium pur du fait de l'effet des éléments d'addition. En effet, contrairement à Fe et Nb qui ne semblent pas modifier la limite de solubilité de l'hydrogène, la présence des éléments comme Sn, Cr ou O a tendance à augmenter celle-ci (Puls, 1984; Setoyama et al., 2005). Les limites de solubilité de l'hydrogène à l'équilibre dans le zirconium pur et dans le Zy4 en phase α_{Zr} peuvent respectivement être estimées par l'Équation II.1 et l'Équation II.2, par exemple (Kearns, 1967) :

Zirconium pur : $C_s = 1,61.10^5.\exp(-4504/T)$ Équation II.1

Zy4 : $C_s = 9,9.10^4.\exp(-4152/T)$ Équation II.2

où C_s est la limite de solubilité de l'hydrogène en ppm-mass. et T est la température exprimée en K. L'expression de la limite de solubilité de l'hydrogène en fonction de la température a fait l'objet de nombreuses autres études (Khatamian, 2003; McMinn et al., 2000; Une and Ishimoto, 2003; Vizcaíno et al., 2002). D'après ces équations, la limite de solubilité de l'hydrogène à l'équilibre est de l'ordre de

quelques ppm-mass. à température ambiante et d'environ 150 ppm-mass. à la température maximale des gaines en service (environ 360°C).

En outre, l'irradiation augmenterait significativement la solubilité de l'hydrogène dans la matrice (McMinn et al., 2000; Puls, 2009).

II.2.3. Différentes phases d'hydrures de zirconium

Dans la gamme de températures allant de 0°C à 1000°C, quatre phases d'hydrures peuvent être observées : δ_{ZrH2-x}, ε, γ_{ZrH} et ζ. Les paramètres de maille de ces phases d'hydrures à température ambiante sont présentés sur le Tableau II.2.

Phases d'hydrures	**hydrures δ_{ZrH2-x}**	**hydrures ε**	**hydrures γ_{ZrH}**	**hydrures ζ**
Structure	Cubique à faces centrées	Quadratique à faces centrées	Quadratique à faces centrées	Hexagonale compacte
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	*I4/mmm*	$P4_2/n$	*P3m1*
Paramètres de maille (Å)	a = 4,781	a = 4,89 c = 4,58	a = 4,586 c = 4,948	a = 3,30 c = 10,29
Références	Fiche ICDD[24] 00-034-0649	(Zhao, 2008)	(Sidhu et al., 1963)	(Zhao, 2008)

Tableau II.2 : Paramètres de maille des phases d'hydrures dans les alliages de zirconium à température ambiante

Les hydrures δ_{ZrH2-x} et ε sont les plus fréquemment observés dans les alliages de zirconium et ils sont bien présents sur le diagramme de phases Zr-H (Figure II.2) à l'équilibre thermodynamique.

Les hydrures δ_{ZrH2-x} : les hydrures « d'équilibre » les plus fréquemment observés ont une stœchiométrie comprise entre $ZrH_{1,53}$ et $ZrH_{1,66}$ à température ambiante. Elle varie en fonction de la température (Aladjem and Lewis, 1996). Le Tableau II.3 ci-dessous présente la composition des hydrures δ_{ZrH2-x} en fonction de la température à l'équilibre, d'après des calculs réalisés à l'aide de Thermo-Calc et de la base de données Zircobase (Dupin et al., 1999; Lafaye et al., 2019) pour du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ contenant 3300 ppm-mass. hydrogène et 0,2 %-mass. d'oxygène (une des compositions étudiées aux chapitres IV et V).

Les hydrures δ_{ZrH2-x} possèdent une structure cubique à faces centrées et dans cette phase, l'occupation des sites tétraédriques des atomes d'hydrogène serait « aléatoire » (Sidhu et al., 1963). De nombreuses études ont montré que les hydrures δ_{ZrH2-x} sont stables à « basse » température (à la température de fonctionnement en réacteurs notamment) et se forment aux joints de grains et au sein des grains, dépendant de nombreux autres facteurs, par exemple l'état métallurgique du matériau, la concentration en hydrogène ou la vitesse de refroidissement (Kiran Kumar et al., 2010; Nath et al., 1975; Pshenichnikov et al., 2015a; Une and Ishimoto, 2003; Zhao, 2008). Comme illustré sur la Figure II.3,

[24] International Centre for Diffraction Data

Kiran Kumar *et al.* ont mis en évidence la présence majoritaire d'hydrures δ_{ZrH2-x} intergranulaires sur un échantillon en Zy4 détendu contenant 247 ppm-mass. d'hydrogène après un refroidissement lent ; cependant, une partie de cette phase peut précipiter de manière intragranulaire (Kiran Kumar et al., 2010). Northwood et Kosasih ont proposé que sous l'influence des atomes d'hydrogène se trouvant aléatoirement sur des sites tétraédriques de la phase α_{Zr}, les hydrures δ_{ZrH2-x} pourraient se former via une transformation de type martensitique à partir de la phase α_{Zr} en une structure cubique à faces centrées (Northwood and Kosasih, 1983).

Température (°C)	**30**	**135**	**350**	**480**	**500**	**520**	**540**	**550**
Zy4	0,43	0,45	0,52	0,58	0,59	0,60	0,62	0,63
$M5_{Framatome}$	0,43	0,45	0,52	0,58	0,59	0,60	0,62	0,64

Tableau II.3: Stœchiométrie des hydrures δ_{ZrH2-x} (valeur de x du ZrH_{2-x}) en fonction de la température pour le Zy4 et le $M5_{Framatome}$ contenant 3300 ppm-mass. hydrogène et 0,2 %-mass. d'oxygène, calculée par Thermo-Calc et Zircobase.

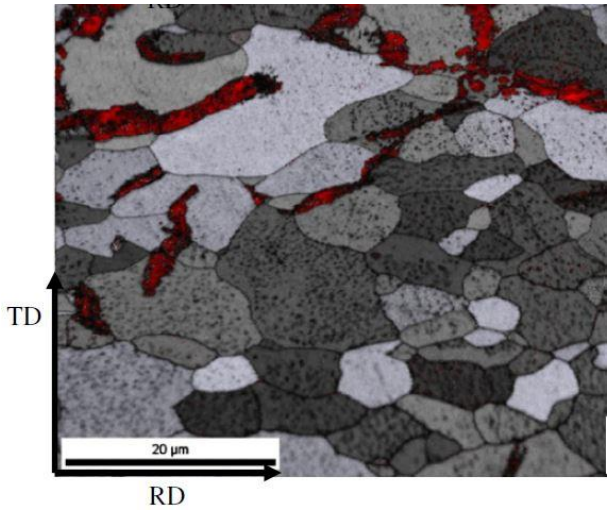


Figure II.3 : Cartographie EBSD (« Electron BackScatter Diffraction », diffraction des électrons rétrodiffusés) des phases observées dans un échantillon en Zy4 contenant 247 ppm-mass. d'hydrogène après un recuit de 3h à 375°C suivi d'un refroidissement four coupé (code de couleurs : gris pour la phase α_{Zr} et rouge pour les hydrures δ_{ZrH2-x}) (Kiran Kumar et al., 2010)

Les hydrures ε, de stœchiométrie allant de $ZrH_{1,66}$ à ZrH_2 et de structure quadratique à faces centrées, sont attendus pour des teneurs en hydrogène beaucoup plus importantes. Lors de refroidissement rapide, ils peuvent précipiter sous forme de phase « métastable ». Plusieurs auteurs sont d'accord sur le fait que la formation des hydrures ε se fait par une transformation martensitique sans diffusion à partir des hydrures δ_{ZrH2-x} à basse température (Libowitz, 1962; Perovic et al., 1983; Simpson and Cann, 1979)

Les hydrures γ_{ZrH} de structure quadratique à faces centrées ont une composition voisine de ZrH. Dans cette structure, les atomes d'hydrogène se trouvent en insertion sur des sites tétraédriques dans les plans {110} (Feaugas and Conforto, 2009; Northwood and Kosasih, 1983). Sur le diagramme de phases Zr-H, la présence d'hydrures γ_{ZrH} n'est pas observée car ils sont considérés par de nombreux auteurs comme étant métastables (Bradbrook et al., 1972; Zuzek et al., 1990). La précipitation des hydrures γ_{ZrH}

semble être détectée lorsque la vitesse de refroidissement est rapide et/ou pour de faibles concentrations en hydrogène (Bradbrook et al., 1972; Cann and Sexton, 1980; Cann et al., 1984; Feaugas and Conforto, 2009; Nath et al., 1974; Nath et al., 1975; Northwood and Lim, 1981; Turque, 2016). Nath *et al.* ont proposé qu'au cours d'un refroidissement lent, l'hydrogène a suffisamment de temps pour diffuser vers les hydrures précipités aux joints de grains, ce qui permet une concentration en hydrogène d'équilibre (ou quasi-équilibre) dans la matrice (Nath et al., 1975). Par diffraction de neutrons, Turque a observé la présence d'hydrures γ_{ZrH} dans des tubes en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ contenant environ 3300 ppm-mass. d'hydrogène refroidis lentement depuis 700°C mais aussi dans les matériaux contenant environ 200 – 300 ppm-mass. d'hydrogène et ayant subi une trempe directe à l'eau à partir de 1000°C (Turque, 2016). Seuls des hydrures γ_{ZrH} ont été observés par Cann *et al.* sur des échantillons contenant de faibles teneurs en hydrogène, inférieures à 210 ppm-mass., recuits à 800°C pendant 3 jours et puis refroidis à une vitesse de 1°C/min (Cann and Atrens, 1980; Cann et al., 1984). À l'inverse, le fait d'augmenter la concentration en hydrogène ou de baisser la vitesse de refroidissement pourrait favoriser la précipitation des hydrures δ_{ZrH2-x} (Carpenter, 1973; Nath et al., 1974; Nath et al., 1975; Northwood and Lim, 1981). Cependant, par diffraction de neutrons *in-situ* sur le système Zr – 50 %-at. D[25], Wang *et al.* ont observé la précipitation des hydrures γ_{ZrH} au cours d'un refroidissement lent depuis 467°C à une vitesse de l'ordre de 5°C/min (Wang et al., 2016). Daum *et al.* ont reporté la présence d'hydrures γ_{ZrH} avec néanmoins une majorité d'hydrures δ_{ZrH2-x} pour de fortes teneurs en hydrogène, de 1250 à 3000 ppm-mass., dans du Zy4 après un refroidissement lent de 2°C/min à partir de 400°C (Daum et al., 2009). Par diffraction électronique et DRX, Bailey a observé des hydrures précipités dont la nature cristallographique correspond à celle des hydrures γ_{ZrH} (structure quadratique à faces centrées) sur des échantillons contenant de 100 à 1000 ppm-mass. d'hydrogène recuits à 800°C dans une atmosphère inerte puis refroidis lentement, rapidement ou trempés à l'eau glacée (Bailey, 1963).

Dans certaines conditions, plusieurs phases d'hydrures peuvent être présentes simultanément et les hydrures peuvent changer de phase. Plusieurs auteurs suggèrent que la phase γ_{ZrH} des hydrures est en réalité une phase stable à l'équilibre, à pression atmosphérique, pour des températures inférieures à 250 – 280°C (Bashkin et al., 1992; Mishra et al., 1972; Root et al., 2003; Small et al., 1998). Au travers de résultats obtenus par DRX, Mishra *et al.* ont observé la formation d'hydrures γ_{ZrH} sur des échantillons contenant 44 – 47,5 %-at. hydrogène après avoir été vieillis pendant 6,5 mois à température ambiante, ce qui permet de mettre en évidence la stabilité des hydrures γ_{ZrH} à basse température. En outre, en chauffant les échantillons à 4°C/min jusqu'à 300°C puis en les refroidissant à 2°C/min, ils ont montré que la formation des hydrures γ_{ZrH}, observée seulement au chauffage, pouvait s'effectuer via la réaction péritectoïde $\alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} \rightarrow \gamma_{ZrH}$ à environ 255°C (Mishra et al., 1972). Ceci a été confirmé plus tard par Bashkin *et al.* mais pour une température un peu plus élevée, de 286°C, sur le système Zr – 50 %-at. H (Bashkin et al., 1992). Cependant, cette réaction n'a pas été observée par Wang *et al.* qui ont réalisé des essais de diffraction de neutrons *in-situ* au cours d'un chauffage lent jusqu'à 286°C sur le système Zr – 50 %-at. D (Wang et al., 2016).

Par diffraction de neutrons et calorimétrie, Small *et al.* (Small et al., 1998) et Root *et al.* (Root et al., 2003) ont observé une transformation réversible $\delta_{ZrH2-x} \rightarrow \gamma_{ZrH}$, noté $T_{\delta\rightarrow\gamma}$ au chauffage et au refroidissement à une vitesse de 9 – 42°C/min, permettant la formation des hydrures γ_{ZrH} sur un alliage

[25] Deutérium, un isotope de l'hydrogène

Zr-2,5Nb (%-mass.) contenant 200 ppm-mass. de deutérium, traité thermiquement au préalable pour pouvoir contenir quasiment 100% d'hydrures γ_{ZrH} au départ. Au cours du chauffage, au-delà de 180°C, les hydrures γ_{ZrH} disparaissent et les hydrures observés sont totalement sous forme d'hydrures δ_{ZrH2-x}. Ensuite, la totalité des hydrures se dissout à 320°C. Au cours du refroidissement, les hydrures δ_{ZrH2-x} commencent à précipiter en grande quantité et lorsque la température atteint $T_{\delta\rightarrow\gamma}$, la précipitation des hydrures γ_{ZrH} s'effectue progressivement mais reste en quantité minoritaire (Root et al., 2003).

Notons que la précipitation des hydrures δ_{ZrH2-x} s'accompagne d'une dilatation volumique de 17,2% qui est plus élevée que celle induite par les hydrures γ_{ZrH}, 12,3% (Carpenter, 1973). La transformation $\delta_{ZrH2-x} \rightarrow \gamma_{ZrH}$ due à la dissolution partielle ou totale des hydrures δ_{ZrH2-x} serait donc énergétiquement favorable dans le sens où la précipitation des hydrures γ_{ZrH} permet de relaxer une partie des contraintes résiduelles existantes entre les précipités et la matrice. Root *et al*. et Small *et al.* suggèrent que les atomes d'hydrogène des hydrures δ_{ZrH2-x} migrent aux joints de grains des ex-hydrures δ_{ZrH2-x} et ils s'associent ensuite avec les atomes voisins de la phase α_{Zr} pour étendre le volume des hydrures précipités (Root et al., 2003; Small et al., 1998). Une observation effectuée par Barraclough et Beevers a mis en évidence la présence d'hydrures γ_{ZrH} à l'interface entre les hydrures δ_{ZrH2-x} et la matrice α_{Zr} des alliages de type Zr – 56 %-at. H refroidis depuis 500°C à une vitesse de 1°C/min (Barraclough and Beevers, 1974). Cette transformation $\delta_{ZrH2-x} \rightarrow \gamma_{ZrH}$ est favorisée par un refroidissement lent et par de fortes teneurs en hydrogène, ou plus précisément une fraction élevée d'hydrures δ_{ZrH2-x} (Barraclough and Beevers, 1974; Wang et al., 2016). En effet, les hydrures δ_{ZrH2-x} et γ_{ZrH} ont des stœchiométries différentes, ainsi la transformation ne peut se produire qu'une fois que les atomes d'hydrogène migrent hors du réseau cristallin des hydrures δ_{ZrH2-x}. Cette étape permet d'atteindre une concentration plus faible en hydrogène, favorisant donc la formation d'hydrures γ_{ZrH} à la périphérie des hydrures δ_{ZrH2-x}. Cependant, la diffusion de l'hydrogène est considérée comme étant plus lente dans les hydrures δ_{ZrH2-x} que dans la phase α_{Zr}, conduisant à un ralentissement de la transformation $\delta_{ZrH2-x} \rightarrow \gamma_{ZrH}$ par rapport à la cinétique de précipitation d'hydrures γ_{ZrH} à partir des atomes d'hydrogène en solution solide dans α_{Zr} (Cassidy and Wayman, 1980; Root et al., 2003). Cela serait aussi la raison pour laquelle cette transformation est incomplète au refroidissement (Root et al., 2003; Small et al., 1998; Wang et al., 2016).

Dans le cas d'un refroidissement rapide ou d'une trempe depuis le domaine β_{Zr}, la précipitation de fines aiguilles d'hydrures γ_{ZrH} serait expliquée par la sursaturation de l'hydrogène dans la phase α_{Zr} et/ou par une réaction péritectoïde entre α_{Zr} et δ_{ZrH2-x}. La première hypothèse pourrait être reliée à la faible limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α_{Zr} ainsi que sa faible diffusivité à température ambiante, qui favoriserait donc la formation des hydrures γ_{ZrH}, moins riches en hydrogène et induisant une variation de volume plus faible (donc énergétiquement plus favorable). Selon la seconde hypothèse, la précipitation des hydrures γ_{ZrH} proviendrait du fait qu'à l'équilibre, la teneur en hydrogène dans la phase δ_{ZrH2-x} formée en premier au refroidissement diminuerait avec la température. Donc, en conditions de refroidissement rapide « hors équilibre », les hydrures δ_{ZrH2-x} chercheraient à s'appauvrir en hydrogène, ce qui induirait un apport d'hydrogène et la précipitation des hydrures γ_{ZrH} à l'interface entre α_{Zr} et δ_{ZrH2-x} (Mishra et al., 1972; Nath et al., 1974).

Enfin, **les hydrures ζ-Zr_2H** de structure hexagonale compacte ont récemment été identifiés et sont considérés comme étant une phase métastable (Zhao, 2008). Zhao suggère que la précipitation des hydrures ζ est une étape intermédiaire qui serait suivie d'une transformation en hydrures γ_{ZrH} ou en

hydrures δ_{ZrH2-x} selon la vitesse de refroidissement (la phase δ_{ZrH2-x} serait favorisée dans le cas d'un refroidissement lent et la phase γ_{ZrH} dans le cas d'une trempe).

La précipitation des hydrures peut être impactée par les éléments d'addition dans les alliages. En effet, les hydrures δ_{ZrH2-x} précipiteraient préférentiellement dans les alliages dans lesquels la fraction des éléments d'addition α-gènes, comme O et Sn, est élevée, supérieure à 1000 ppm-mass. (Cann et al., 1984). En revanche, les hydrures γ_{ZrH} seraient favorisés dans les alliages ayant une quantité relativement importante d'éléments β-gènes (Lanzani and Ruch, 2004). En outre, les sollicitations mécaniques pourraient avoir une influence favorable à l'apparition des hydrures δ_{ZrH2-x}, alors que les hydrures γ_{ZrH} précipiteraient sans nécessiter ni sans être favorisés par l'application d'une contrainte (Perovic et al., 1992).

II.2.4. Absorption et diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium

Les alliages de zirconium peuvent absorber de l'hydrogène en réagissant directement avec les molécules d'hydrogène gazeux (par exemple lors d'un chargement par voie gazeuse) ou via l'oxydation du zirconium (Veshchunov and Shestak, 2012).

Le mécanisme et la cinétique d'absorption de l'hydrogène ont été étudiés de manière approfondie par (Cekić et al., 2013; Cox, 1999; Steinbrück, 2004; Veshchunov and Shestak, 2012). La concentration massique d'hydrogène absorbée par voie gazeuse dans le zirconium, C_H, est une fonction de la température et de la pression partielle en Pa de l'hydrogène P_{H_2} ; elle s'écrit selon la loi de Sievert :

$$C_H = K_S\sqrt{P_{H_2}} \qquad \text{Équation II.3}$$

Dans cette équation, K_S est le paramètre de la loi de Sievert et dépend de la température selon une loi de la forme suivante :

$$K_S = \exp\left(\frac{\Delta_s S}{R} - \frac{\Delta_s H}{RT}\right) \qquad \text{Équation II.4}$$

où T est la température exprimée en K et R est la constante des gaz parfaits 8,134 $JK^{-1}mol^{-1}$. $\Delta_s S$ et $\Delta_s H$ sont respectivement l'entropie en $JK^{-1}mol^{-1}$ et l'enthalpie en $Jmol^{-1}$. Le Tableau II.4 ci-dessous donne les valeurs des paramètres de la loi de Sievert pour les deux alliages Zy4 et $M5_{Framatome}$ dans une gamme de températures variant entre 960 et 1460°C avec une pression partielle d'hydrogène de 10 à 100 kPa.

Matériau	**$\Delta_s H$ ($Jmol^{-1}$)**	**$\Delta_s S$ ($JK^{-1}mol^{-1}$)**
Zy4	-65015 ± 1393	-101,0 ± 1,0
$M5_{Framatome}$	-67908 ± 1931	-102,8 ± 1,3

Tableau II.4 : Valeur des paramètres de la loi de Sievert (Steinbrück, 2004)

Steinbrück a également étudié l'influence de la teneur en oxygène sur l'absorption d'hydrogène dans les alliages de zirconium. Les paramètres de la loi de Sievert dépendraient linéairement de la teneur en oxygène C_O (en %-mass.), comme suit (Steinbrück, 2004) :

$$\Delta_S S = -100,7(\pm 0,4) + 1,06(\pm 0,11) \times C_O \quad \text{Équation II.5}$$

$$\Delta_S H = -65216(\pm 610) + 4080(\pm 177) \times C_O \quad \text{Équation II.6}$$

La diffusion de l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages industriels a été étudiée depuis longtemps par de nombreux auteurs comme par exemple (Kearns, 1972; Someno, 1960; Torres et al., 2014; Veshchunov and Shestak, 2012). Elle est associée à un mécanisme de migration purement interstitielle (Feaugas and Conforto, 2009). Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} peut être décrit par une loi d'Arrhenius :

$$D_H(cm^2/s) = D_o \exp(\frac{-Q}{RT}) \quad \text{Équation II.7}$$

Le Tableau II.5 présente les valeurs des paramètres de l'Équation II.7.

Phase		D_O (cm^2/s)	Q ($kJmol^{-1}$)	Domaine de température (°C)	Références
α_{Zr}	Sens longitudinal	$7,7.10^{-3}$	45,3	275 – 700	(Kearns, 1972)
	Sens traverse	$5,8.10^{-3}$	43,1		
β_{Zr}		$5,3.10^{-3}$	35,7	760 – 1010	(Gelezunas et al., 1963)

Tableau II.5 : Valeur des paramètres du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Zy4

Lorsqu'il existe des gradients de concentration en hydrogène, de température et/ou de contrainte dans le matériau (Zhang et al., 1995), l'hydrogène diffuse préférentiellement vers la zone contenant une plus faible teneur en hydrogène, et/ou plus froide et/ou avec une contrainte de traction plus importante. En outre, la diffusion de l'hydrogène semble être plus facile dans la direction $\vec{a}$ que dans la direction $\vec{c}$ compte tenu de la différence de compacité des plans (0001) et $\{10\bar{1}0\}$ de la matrice α_{Zr} (Domain et al., 2002). L'hydrogène diffuse beaucoup plus rapidement que les autres éléments dans le zirconium ; par exemple l'hydrogène diffuse 10^9 fois plus vite que l'oxygène à 400°C dans α_{Zr} (Douglass, 1971).

II.3. Oxydation à HT de la gaine de combustible

II.3.1. Cinétique d'oxydation à HT

L'oxydation du zirconium suit la réaction chimique donnée en Équation I.1. Celle-ci peut conduire à plusieurs phénomènes comme la fragilisation ou une dégradation de la conductivité thermique de la gaine ou la génération d'hydrogène gazeux, qui est considérée comme une des sources potentielles d'explosion à l'intérieur de la cuve du réacteur en cas d'accident grave (Nagase, 2012). La cinétique d'oxydation de la gaine a été bien étudiée. Dans le cadre de ce travail, on ne s'intéresse qu'à la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium à HT sous vapeur d'eau.

La prise d'oxygène lors de l'oxydation est contrôlée par la diffusion lacunaire et anionique de l'oxygène dans la couche d'oxyde. Elle est souvent exprimée par le gain de masse surfacique (rapporté à la surface exposée au milieu oxydant) associé à la formation de la couche d'oxyde ou la diffusion de l'oxygène

dans le substrat métallique. Depuis les années 1950, et hors conditions spécifiques (apport insuffisant d'oxygène – vapeur appauvrie, « post-breakaway », …) de nombreuses études ont montré qu'à HT, la relation entre le gain de masse (Δw) et la durée d'oxydation (t en seconde) peut s'écrire sous forme de l'Équation II.8 en conditions isothermes :

$$\Delta w = K \times t^{1/n} \qquad \text{Équation II.8}$$

Pour les températures supérieures à environ 1050°C et avec un apport suffisamment renouvelé de vapeur, la loi de la cinétique d'oxydation s'approche d'une loi parabolique avec $n \approx 2$ (Baker and Just, 1962; Debuigne, 1966; Le Saux et al., 2014; Nagase, 2012; Pawel et al., 1979), tandis que dans la gamme de températures allant de 750 à 900°C, n varie entre 2,6 et 3 (cinétique sub-parabolique) (Le Saux et al., 2014). Par ailleurs, Le Saux *et al.* ont montré que l'exposant n ne dépend pas significativement de la pression de la vapeur dans la gamme 1 – 80 bars. La vitesse d'oxydation du Zy4 a toutefois tendance à augmenter avec la pression de la vapeur d'eau pour les températures comprises entre 750 et 1000°C, tandis que cette dépendance s'avère peu significative pour le $M5_{Framatome}$ ou pour les deux matériaux lorsqu'ils sont oxydés au-delà de 1100°C (Le Saux et al., 2014).

Les relations suivantes décrivant l'évolution de l'épaisseur de la couche de zircone et celle de la phase $\alpha_{Zr}(O)$ (en m) en fonction de la température (T en K) comprise entre 1000 et 1200°C et du temps (t en seconde) ont été établies pour des tubes en Zy4 bas étain exposés à de la vapeur d'eau à partir de données expérimentales obtenues dans l'installation DEZIROX 1 (CEA/SRMA) (Le Saux et al., 2018) :

Zircone : $$e_{ZrO2}(m) = 4,42 \times 10^{-3} \times \exp\left(\frac{-89000}{RT}\right) \times t^{1/2} \qquad \text{Équation II.9}$$

$\alpha_{Zr}(O)$: $$e_{\alpha_{Zr}(O)}(m) = 5,84 \times 10^{-3} \times \exp\left(\frac{-89800}{RT}\right) \times t^{1/2} \qquad \text{Équation II.10}$$

Conformément à la Figure II.4 et d'après (Portier et al., 2005) et (Chuto et al., 2008), on peut conclure que les constantes de réaction des alliages $M5_{Framatome}$ et Zy4 sont voisines dans la gamme de températures allant de 1100 à 1200°C ; cependant, en-dessous de 1100°C, l'alliage $M5_{Framatome}$ s'oxyde plus lentement que le Zy4, tout particulièrement à basse température (conditions nominales en service).

L'influence de l'hydrogène sur la cinétique d'oxydation à HT a été aussi étudiée, mais essentiellement pour des teneurs en hydrogène inférieures ou égales à 800 ppm-mass. (Brachet et al., 2008; Nagase et al., 2003; Portier et al., 2005). Dans les conditions d'un transitoire APRP (températures inférieures ou égales à 1200°C et durée d'oxydation inférieure à 1800s), l'effet de l'hydrogène est relativement faible sur la cinétique globale d'oxydation et peut donc être négligé. Par contre, la répartition de l'oxygène dans le substrat et tout particulièrement sa diffusion « effective » dans la phase β_{Zr} est augmentée en présence d'hydrogène (Mazères et al., 2013), notamment en raison de l'augmentation de la solubilité de l'oxygène.

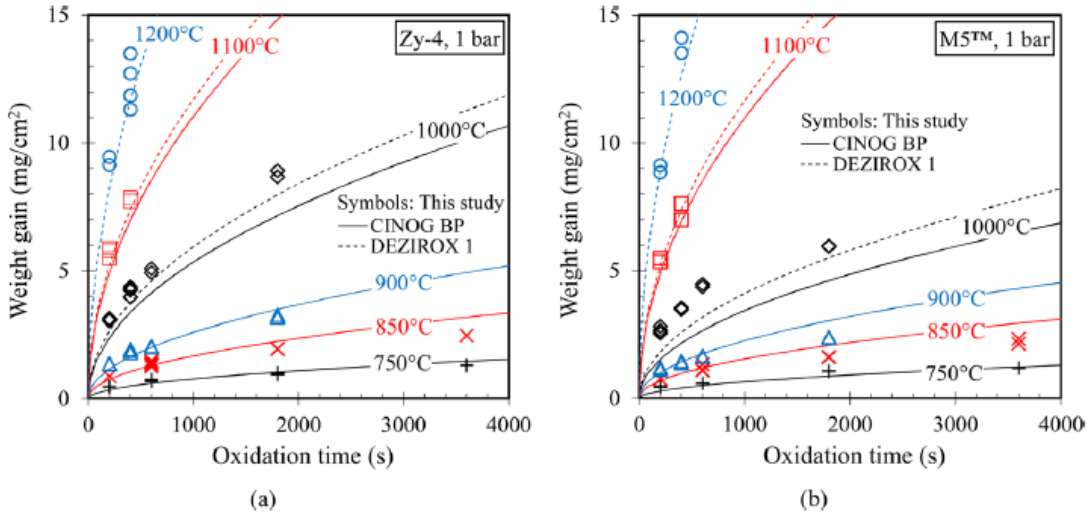


Figure II.4 : Courbes de cinétique d'oxydation à 1 bar en fonction de la durée et de la température d'oxydation (données obtenues dans les dispositifs CINOG BP et DEZIROX 1, CEA, France) pour (a) le Zy4 et (b) le M5$_{Framatome}$ (Le Saux et al., 2014).

II.3.2. Évolution métallurgique de la gaine en conditions APRP et lors de son oxydation sous vapeur d'eau à HT

Lors d'un transitoire de température en vapeur d'eau typique d'un scénario APRP, la microstructure de la gaine évolue de manière complexe, comme illustré sur la Figure II.5.

Au début du scénario APRP, à la température d'utilisation nominale, la gaine est essentiellement constituée de deux couches : une couche métallique de zirconium de phase α_{Zr} hexagonale compacte, stable à basse température, et une couche externe d'oxyde de zirconium formée progressivement en service (Figure II.5).

Durant la première phase du transitoire APRP, une transformation allotropique de la phase α_{Zr} en phase β_{Zr} cubique centrée, stable à HT, peut être observée au sein de la gaine lors de la montée en température, selon la température atteinte. En général, pour les alliages de type Zircaloy, la phase α_{Zr} commence à se transformer en phase β_{Zr} à partir de 810 – 900°C selon la vitesse de chauffage, la fin de la transformation de phases se situant au-dessus de 1000°C (Forgeron et al., 2000; Nagase, 2012). Par ailleurs, les températures de transition $\alpha_{Zr}/\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}/\beta_{Zr}$ sont directement influencées par la quantité et la nature des éléments d'addition (Sn, Cr, Fe, Nb, O) ainsi que par la teneur en hydrogène absorbée en conditions normales de fonctionnement et éventuellement à HT en conditions d'APRP (Brachet et al., 2002; Brachet et al., 2011; Chung and Kassner, 1979; Portier et al., 2005; Toffolon-Masclet et al., 2011; Vandenberghe et al., 2010). On peut par exemple noter qu'une teneur en hydrogène de 600 ppm-mass., typique de la teneur maximale en « fin de vie » de gaine de Zy4 dans un REP, induit une diminution de la température de transus inférieur $\alpha_{Zr}/\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}$ de plus de 100°C.

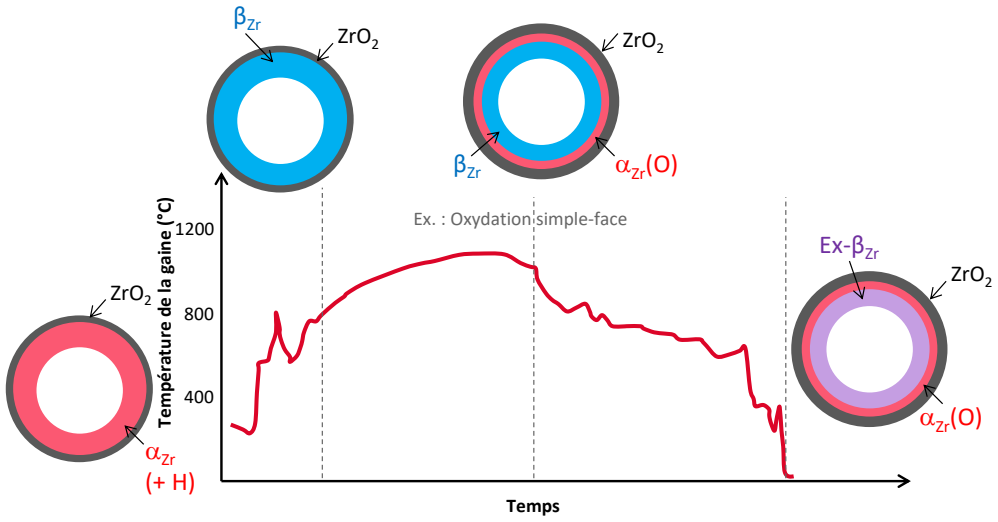


Figure II.5 : Évolution métallurgique schématique de la gaine lors d'un scénario APRP (exemple d'un APRP de type grosse brèche et d'une oxydation simple-face, i.e. en surface externe, de la gaine)

Durant la phase d'oxydation à HT du scénario APRP, la gaine subit une oxydation accélérée en atmosphère de vapeur. De plus, une quantité importante d'oxygène diffuse depuis la couche ZrO_2 vers la couche métallique sous-jacente, entraînant une transformation de phase d'une partie de la couche β_{Zr} en une phase α_{Zr} stabilisée par l'oxygène à HT, notée $\alpha_{Zr}(O)$. Donc, à l'issue de cette étape, la gaine oxydée en surface extérieure est schématiquement constituée de trois couches : une couche externe de zircone de structure quadratique (ou monoclinique + quadratique selon la température atteinte), une couche intercalaire $\alpha_{Zr}(O)$ enrichie en oxygène et une couche interne β_{Zr}. Dans la plupart des cas, durant l'oxydation sous vapeur d'eau à HT, la gaine absorbe peu d'hydrogène (Brachet and Vandenberghe, 2009) car la couche de ZrO_2 formée lors de cette phase est dense, adhérente et protectrice vis-à-vis de l'absorption d'hydrogène. Cependant, dans le cas d'hydruration secondaire, au voisinage de la zone de ballonnement et d'éclatement, la gaine peut absorber par sa face interne une quantité significative d'hydrogène, pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers de ppm-mass. localement (cf. partie I.4.2). Également, durant cette phase, un phénomène de ségrégation chimique[26] des éléments d'addition (Sn, Fe, Cr, Nb, O…) entre les phases $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} est observé, selon leurs affinités thermodynamiques et leurs diffusivités (Brachet et al., 2011).

Lors du refroidissement, la couche de phase β_{Zr} résiduelle se retransforme en phase α_{Zr}. Celle-ci est souvent notée ex-β_{Zr} pour qu'on puisse la distinguer de la couche $\alpha_{Zr}(O)$ qui ne change pas de structure lors du refroidissement et de la trempe. L'évolution de la teneur en oxygène dans l'épaisseur de la gaine à l'issue d'une oxydation simple-face (surface externe) sous vapeur d'eau à HT lors d'un transitoire APRP peut être schématisée comme sur la Figure II.6.

[26] « partitioning »

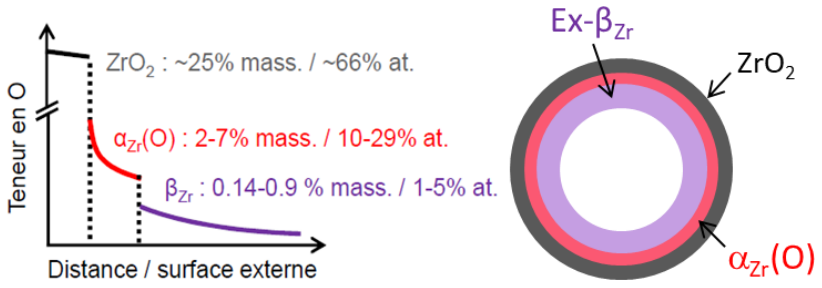


Figure II.6 : Évolution de la teneur de l'oxygène dans les couches de la gaine à l'issue de l'oxydation sous vapeur d'eau à HT (oxydation simple-face)

Ce travail de thèse s'intéresse tout particulièrement aux deux dernières phases du transitoire APRP. Plus précisément, il s'agit d'étudier les évolutions de la microstructure et du comportement mécanique de la structure (ex-)β_{Zr} pendant et à l'issue du refroidissement et de la trempe.

II.4. Transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ depuis les HT

II.4.1. Mécanisme de transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ et microstructure ex-β_{Zr}

L'objectif de la thèse est d'étudier le comportement « post-oxydation » du Zy4 et du $M5_{Framatome}$, c'est-à-dire pendant et après refroidissement/trempe depuis les HT. La phase β_{Zr} se transforme en phase α_{Zr} (ex-β_{Zr}) lors de ce refroidissement.

D'après (Burgers, 1934), la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ suit des relations d'orientation cristallographiques entre phase mère et phase fille et est associée au mécanisme de cisaillement du réseau. Ce mécanisme est illustré dans la Figure II.7. Le plan basal $\{0001\}$ de la structure hexagonale de la phase fille est parallèle à un plan $\{110\}$ de la phase mère cubique β_{Zr} et dans ce plan, l'une des directions $< 11\bar{2}0 >_{\alpha}$ est parallèle à une direction $< 111 >_{\beta}$. De plus, afin de former l'angle de 60° de la structure hexagonale, un petit cisaillement est produit dans le plan $\{112\}_{\beta}$ et selon la direction $< 111 >_{\beta}$.

Pour les alliages de zirconium, la microstructure de la phase ex-β_{Zr} issue de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement est fortement influencée par le scénario de refroidissement et notamment par la vitesse de refroidissement.

À des vitesses de refroidissement très élevées et supérieures à la vitesse « critique de trempe martensitique », de 1000 – 1500°C/s pour le Zy4, la transformation de phases se produirait sans diffusion. La microstructure de la phase ex-β_{Zr} serait de type martensitique avec des « aiguilles » ou de « fines plaquettes » plus ou moins maclées (Holt, 1970; Hong et al., 1999). Le matériau peut être considéré comme étant homogène chimiquement (Brachet et al., 2013), sauf s'il est chargé significativement en oxygène et/ou en hydrogène. La Figure II.8 représente la microstructure de la phase ex-β_{Zr} du Zy4 trempé à l'eau depuis 1300°C. De plus, au moyen d'observations microstructurales effectuées sur du Zy4 contenant de 0,1 à 0,5 %-mass. d'oxygène, Hong *et al.* ont montré que la taille et la morphologie des lamelles issues d'une trempe directe depuis 1300°C ne dépendaient pas de la teneur en oxygène dans l'alliage (Hong et al., 1999).

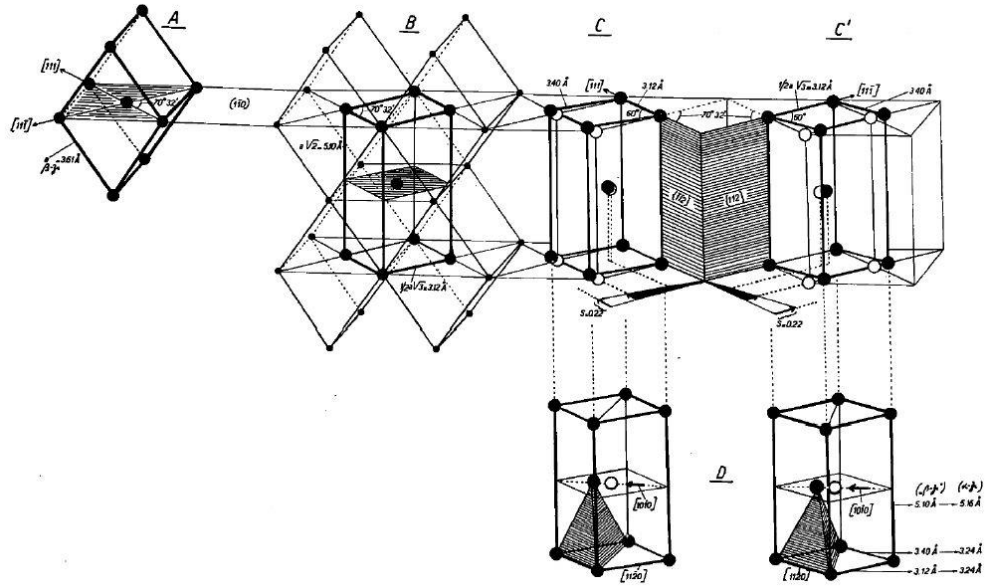


Figure II.7 : Mécanisme de transformation de la phase β_{Zr} cubique centrée en phase α_{Zr} hexagonale compacte (Burgers, 1934)

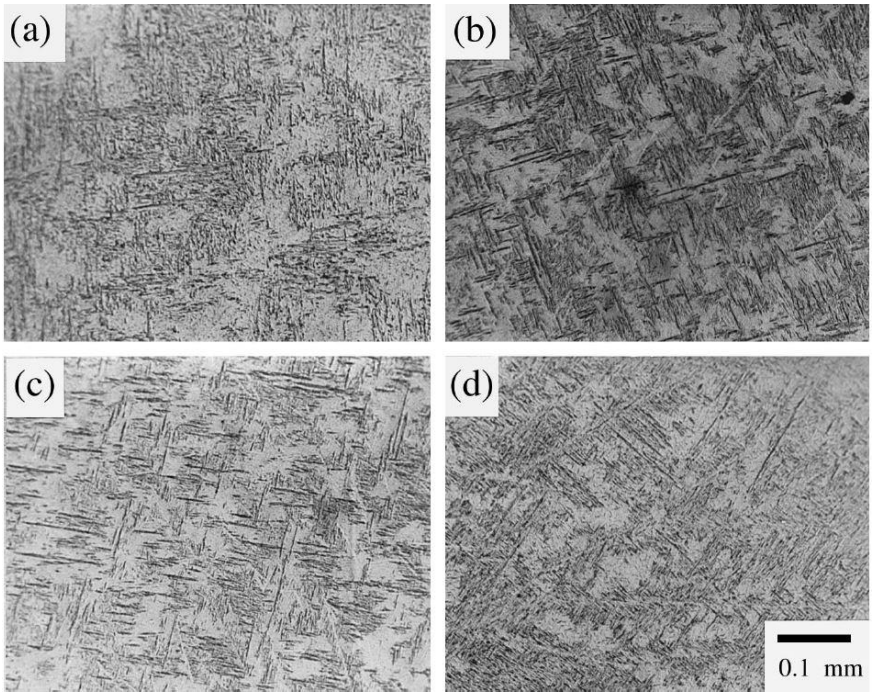


Figure II.8 : Microstructure ex-β_{Zr} du Zy4 trempé à l'eau depuis 1300°C, contenant : (a) 0,1 %-mass., (b) 0,22 %-mass., (c) 0,41 %-mass., (d) 0,49 %-mass. d'oxygène (Hong et al., 1999)

À des vitesses de refroidissement plus faibles, de l'ordre de 1 – 100°C/s, avant la trempe finale à l'eau, telles que celles attendues lors d'un transitoire APRP, la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ se caractérise par une certaine diffusion des éléments d'alliage et pourrait être qualifiée de « bainitique ». De telles vitesses de refroidissement induisent une microstructure ex-β_{Zr} sous forme d'une structure à lamelles parallèles ou en « panier tressé », dite de « Widmanstätten » (Figure II.9). La taille et la morphologie des lamelles dépendent fortement de la vitesse de refroidissement (Stern, 2007; Vandenberghe et al., 2010; Woo and Tangri, 1979). Stern *et al.* ont montré que pour des alliages

« modèles » chargés en oxygène, cet effet semblait être relié à la teneur en oxygène (Stern, 2007; Stern et al., 2008). En effet, lorsque la teneur en oxygène est inférieure à 0,5 %-mass., la vitesse de refroidissement a une influence significative sur la taille des lamelles α_{Zr} de la structure ex-β_{Zr}. Autrement dit plus le refroidissement est lent, plus les lamelles sont grossières.

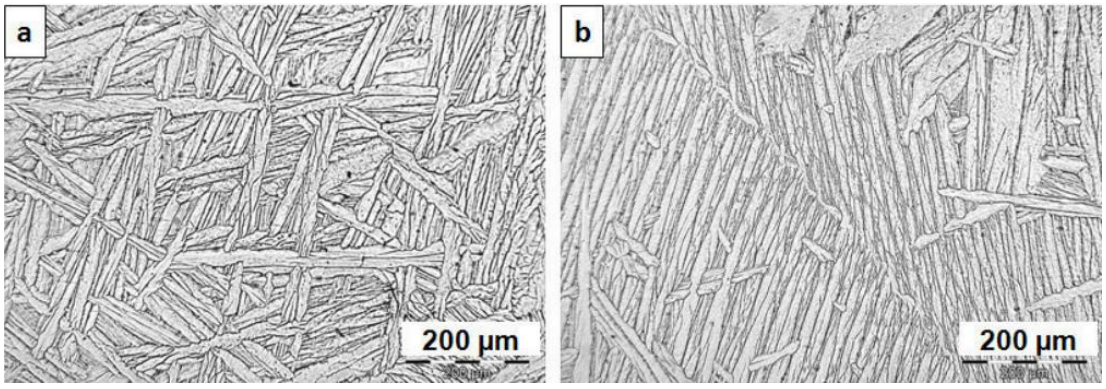


Figure II.9 : Deux microstructures de Widmanstätten : (a) lamelles en panier tressé, (b) plaquettes parallèles (Tran, 2015)

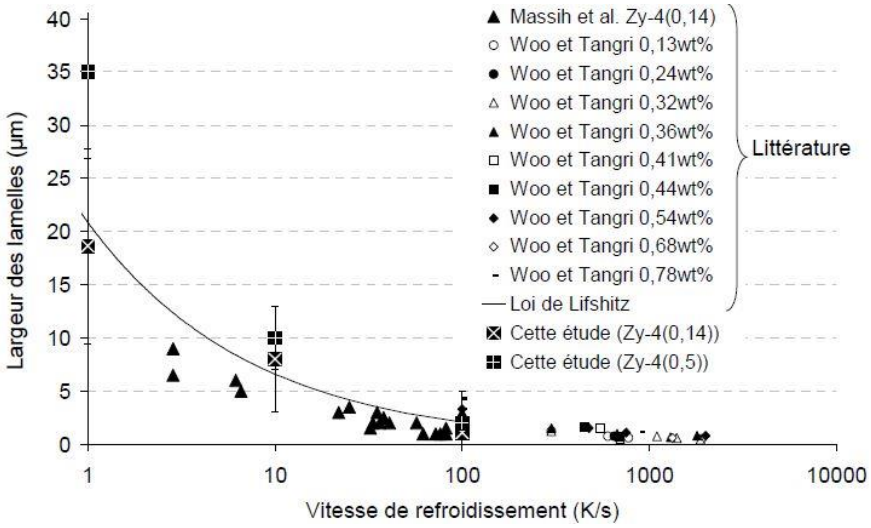


Figure II.10 : Taille des lamelles α_{Zr} après refroidissement en fonction de la vitesse de refroidissement (Stern, 2007) et comparaison à des données de la littérature

Pour les matériaux contenant de fortes teneurs en oxygène, la microstructure est toujours grossière même à une vitesse de refroidissement élevée (Figure II.10) entre autres en raison du fait que la transformation débutant à plus haute température (effet α-gène de l'oxygène) induit une croissance rapide des lamelles α_{Zr}. Par ailleurs, dans ce cas, contrairement à un refroidissement induisant une transformation martensitique, la composition chimique et notamment les teneurs respectives en oxygène et en hydrogène ont une grande influence sur la microstructure ex-β_{Zr} (Brachet et al., 2011; Stern, 2007; Tran, 2015; Turque, 2016).

II.4.2. « Partitioning » des éléments d'alliage

Au cours du refroidissement, en fonction de leur caractère α-gène ou β-gène et de leurs diffusivités respectives, les éléments d'alliage ont tendance à enrichir préférentiellement l'une ou l'autre des phases allotropiques en évolution, α_{Zr} ou β_{Zr} (Figure II.11).

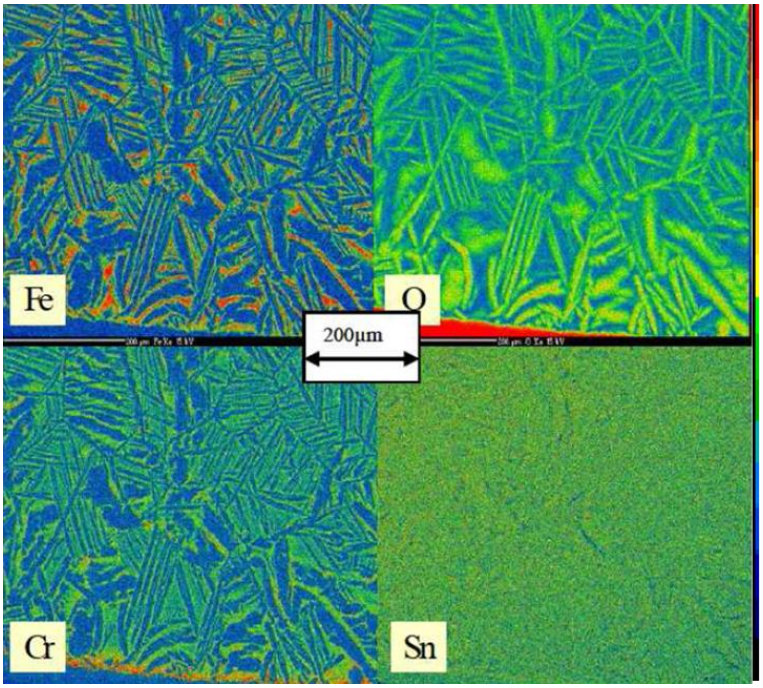


Figure II.11 : Cartographies du fer, de l'oxygène, du chrome et de l'étain du Zy4 oxydé 1 min à 1200°C refroidi à 10°C/s jusqu'à 800°C et trempé à l'eau (Brachet et al., 2013)

Ce phénomène a été étudié de manière approfondie par (Stern, 2007), (Brachet et al., 2002), (Brachet et al., 2011) et (Brachet et al., 2013). En effet, Stern (Stern, 2007) a observé des fluctuations chimiques à l'échelle micrométrique (microsonde) de l'oxygène, un élément α-gène, dans des matériaux « modèles » contenant de fortes teneurs en oxygène, *i.e.* pour des teneurs supérieures à 0,25 %-mass.. Ceci se traduit par l'alternance de lamelles de phase « fille » ex-β_{Zr} appauvries en oxygène et de lamelles enrichies en oxygène. Ceci provient de phénomène de « partitioning » de l'oxygène qui a eu lieu pendant la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ durant le refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (cf. Figure I.13). Contrairement à l'oxygène, les éléments β-gènes comme le fer, le chrome, le niobium et l'hydrogène enrichissent la phase β_{Zr} non transformée au cours du refroidissement. Cela a été confirmé par (Brachet et al., 2002) et (Brachet et al., 2011). L'étain est un cas particulier. Selon la teneur en oxygène du matériau, il présenterait un caractère soit α-gène pour les faibles teneurs en oxygène, soit β-gène pour de plus fortes teneurs en oxygène. Pour une teneur voisine de 0,5 %-mass., il n'y aurait plus de « partitioning » significatif de cet élément, conformément à certaines observations expérimentales après oxydation à HT puis refroidissement (trempe directe ou non – cf. Figure II.11) (Brachet et al., 2013). Ce phénomène de ségrégation des éléments chimiques induit une microstructure post-trempe « micro-composite » plus ou moins hétérogène sur le plan microchimique. De telles hétérogénéités sont susceptibles d'influencer les propriétés mécaniques à l'échelle tant macroscopique que microscopique.

En effet, la ductilité/fragilité et la dureté des alliages de zirconium dépendent fortement de répartitions de l'oxygène et de l'hydrogène, induites par la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ (Brachet et al., 2013).

Les effets de l'oxygène, de l'hydrogène et du scénario de refroidissement sur la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ et sur les propriétés mécaniques sont présentés plus en détail dans la suite de ce chapitre.

II.5. Effets de l'oxygène, de l'hydrogène et du scénario de refroidissement sur les propriétés métallurgiques et mécaniques « post-oxydation » de la gaine

II.5.1. Effet de l'oxygène

II.5.1.a. Aspects métallurgiques

Par son caractère α-gène, la présence de l'oxygène dans les alliages de zirconium entraîne une augmentation des températures de transition α_{Zr}/β_{Zr}. La Figure II.12 représente le diagramme de phases pseudo-binaire Zy4 - O (Stern et al., 2008).

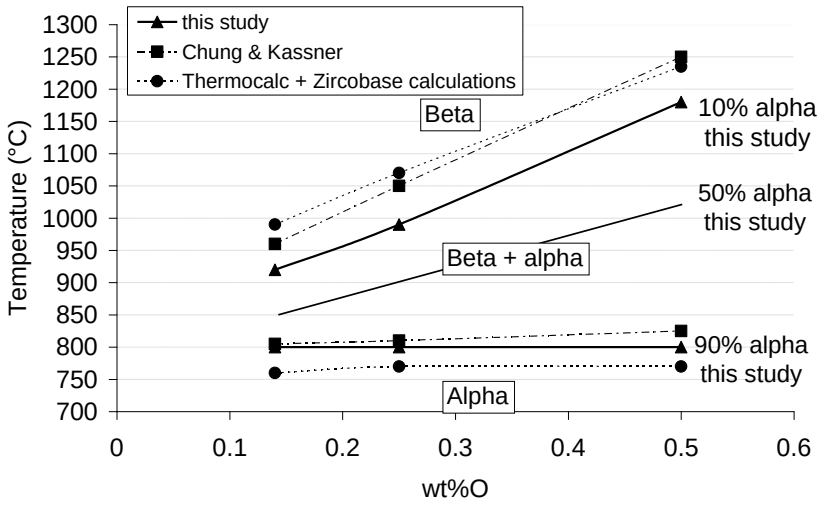


Figure II.12 : Diagramme de phases pseudo-binaires Zy4 - O (Stern et al., 2008)

D'après ces données, la température du transus supérieur est affectée par l'oxygène, tandis que celle du transus inférieur reste relativement constante avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par (Chung and Kassner, 1979) sur le système pseudo-binaire Zy(2 et 4) - O.

À partir de ces résultats, des relations empiriques ont été établies afin de déterminer la concentration en oxygène dans le Zy4 en phases β_{Zr} et α_{Zr}, à l'équilibre, en fonction de la température (Chung and Kassner, 1979) :

$$\mathrm{Ln}C_O(\beta) = 5{,}02 - 8220 / T \qquad \text{Équation II.11}$$

$$\mathrm{Ln}C_O(\alpha) = -2{,}28 + 0{,}535\mathrm{Ln}(T - 1083) \qquad \text{Équation II.12}$$

où $C_O(\alpha)$ et $C_O(\beta)$ sont respectivement les concentrations en oxygène en %-mass. correspondant aux transitions $\alpha_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ et $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ et T est la température en K. La relation en Équation II.11

est valable pour les températures supérieures à 1100°C et une teneur en oxygène supérieure à 0,2 %-mass..

Concernant l'alliage $M5_{Framatome}$, la température de transformation de phases à l'équilibre serait environ 50°C plus basse que celle du Zy4 pour le transus supérieur (Hunt and Niessen, 1971; Stern et al., 2008).

Stern (Stern, 2007) a par ailleurs montré qu'à partir de 0,5 %-mass. d'oxygène, des fluctuations en oxygène significatives apparaissent au sein de la structure ex-β_{Zr}. Cela se manifeste par la présence de lamelles enrichies en oxygène, qui se forment en premier par diffusion de l'oxygène au cours du refroidissement, et d'autres appauvries en oxygène, correspondant aux dernières zones à apparaître lors du refroidissement. En lien avec ce phénomène, un dédoublement des pics de diffraction a été observé par (Stern, 2007) sur des échantillons contenant de fortes teneurs en oxygène (0,5 %-mass. et au-delà), comme illustré sur la Figure II.13.

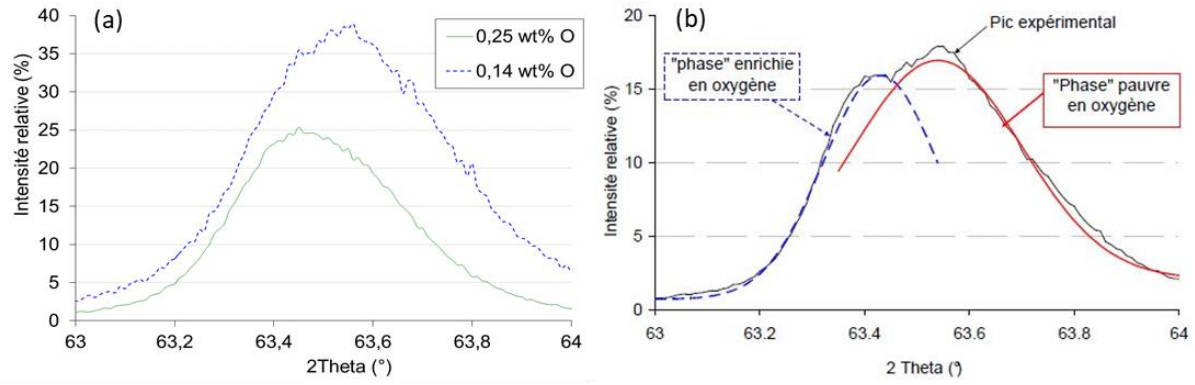


Figure II.13 : Illustration des pics du plan $(10\bar{1}3)$ *obtenus par DRX sur du Zy4 contenant (a) de « faibles » teneurs en oxygène (0,14 et 0,25 %-mass.) et (b) une plus forte teneur en oxygène (0,7 %-mass.) (Stern, 2007)*

Dans les alliages de zirconium en phase α_{Zr}, l'oxygène se situe en solution solide sur les sites octaédriques et dilate la maille de la structure hexagonale compacte. La Figure II.14 représente l'évolution des paramètres de maille de la structure α_{Zr} en fonction de la teneur en oxygène. Cette figure a été établie par Stern (Stern, 2007) à partir de ses propres résultats, obtenus sur Zy4 et $M5_{Framatome}$ par DRX, et ceux de Boisot et Béranger (Boisot and Béranger, 1969) obtenus sur du zirconium pur. On constate que l'oxygène a plus d'influence sur le paramètre *c* que sur le paramètre *a* de la phase α_{Zr} et que les paramètres de maille évoluent de manière significative avec l'augmentation de la teneur en oxygène (Stern, 2007).

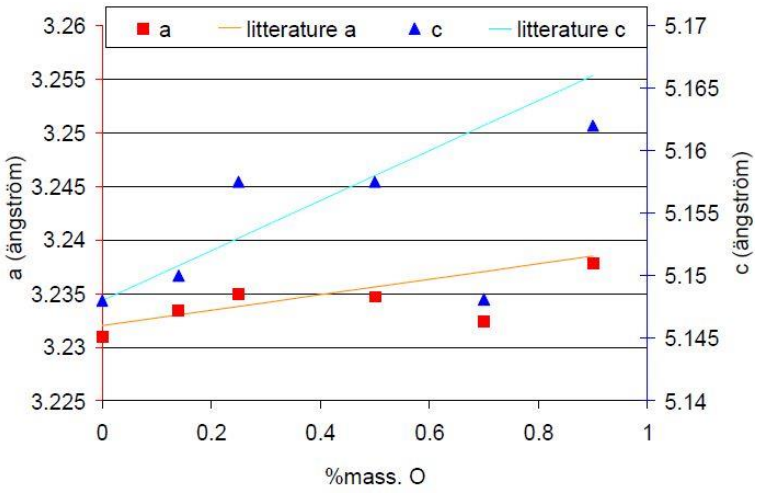


Figure II.14 : Évolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr} hexagonale compacte du Zy4 en fonction de la teneur en oxygène, à température ambiante (Stern, 2007)

II.5.1.b. Aspects mécaniques

L'enrichissement en oxygène dans le matériau a une influence importante sur ses propriétés mécaniques. L'oxygène a un effet durcissant et fragilisant. Comme précisé précédemment, après oxydation sous vapeur d'eau, la gaine est constituée de trois couches, avec des concentrations en oxygène différentes : la zircone, la phase $\alpha_{Zr}(O)$ et la phase β_{Zr} (cf. Figure II.6 et Partie II.3.2).

Les données disponibles dans la littérature permettent de situer la transition ductile-fragile des alliages de zirconium en fonction de la teneur en oxygène et de la température de sollicitation, comme illustré sur la Figure II.15 établie par Chosson *et al.* (Chosson et al., 2016) à partir de leurs propres données expérimentales, obtenues par fluage-rupture à HT sur des matériaux Zr-1%Nb-O « modèles » simulant la phase $\alpha_{Zr}(O)$ à différentes teneurs en oxygène, celles de (Sawatzky, 1979) obtenues en traction, celles de (Stern, 2007) obtenues en traction et flexion sur Zy4 et M5, celles de (Garde et al., 1977) obtenues en traction pour du Zy4 contenant jusqu'à 1,1 %-mass. d'oxygène et un mode de sollicitation non précisé pour les teneurs supérieures, et celles de (Chow et al., 1982) obtenues en fluage sur Zy4. À partir de ces résultats, une frontière entre le domaine ductile et le domaine fragile a été proposée, de manière empirique ; elle est décrite par l'expression suivante (Chosson, 2014) :

$$C_O = (1,2\times10^{-6})T^2 + (1,8\times10^{-3})T + 5,7\times10^{-1} \qquad \text{Équation II.13}$$

où C_O et T sont respectivement la teneur en oxygène (%-mass.) et la température des essais (°C).

Pour la zircone et la phase $\alpha_{Zr}(O)$, de nombreux auteurs ont montré un comportement macroscopiquement fragile à basse température, par exemple à partir de résultats d'essais de flexion 4 points à 20°C et à 135°C (Stern, 2007) sur des plaquettes en Zy4 et $M5_{Framatome}$ contenant de fortes teneurs en oxygène, d'essais de compression d'anneaux à 20°C (Cabrera Salcedo, 2012) ou d'essais EDC (Expansion Due à la Compression) à température ambiante sur des gaines en Zy4 oxydées à 1100 ou 1200°C (He, 2012). La Figure II.16 montre qu'à température ambiante, la rupture de la couche $\alpha_{Zr}(O)$ est de type fragile inter- et intragranulaire avec l'apparition de rivières de clivage (Cabrera Salcedo,

2012). Cependant, à plus HT, à partir d'essais de fluage, Chosson a mis en évidence un mode de rupture ductile à 800 – 1100°C pour les matériaux contenant jusqu'à 3,4 %-mass. d'oxygène. À partir de 4,3 %-mass. d'oxygène, les matériaux sont fragiles même à 1000°C, avec un mode de rupture intergranulaire et la présence de clivage (Chosson, 2014).

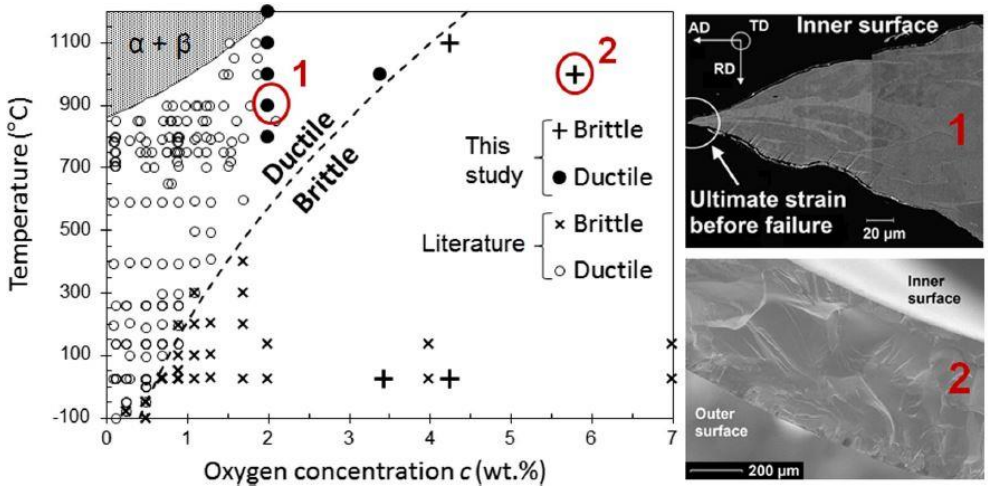


Figure II.15 : Transition ductile-fragile dans les alliages de zirconium en fonction de la teneur en oxygène, de la température. Fractographies du Zr-1%Nb-2%O et Zr-1%Nb-5,8%O après fluage (Chosson et al., 2016)

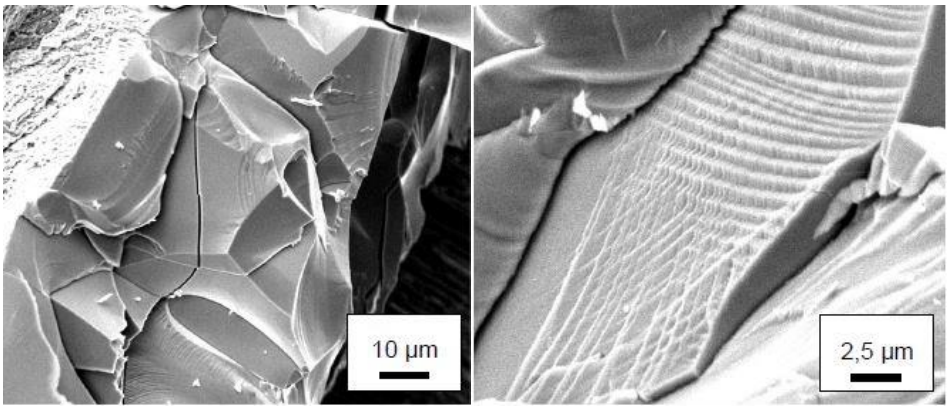


Figure II.16 : Fractographies de la couche $\alpha_{Zr}(O)$ post-essai de compression d'anneaux à 20°C sur une gaine oxydée 520s à 1200°C et trempée à l'eau (Cabrera Salcedo, 2012)

Concernant la phase ex-β_{Zr}, dans cette étude, on s'intéresse particulièrement à sa microstructure de type Widmanstätten issue de la transformation de phases depuis le domaine β_{Zr} lors du refroidissement après oxydation à HT. Dans ces conditions, la teneur en oxygène dans la couche (ex-)β_{Zr} varie entre 0,14 et 0,9 %-mass.. La limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} dépend de la température. Le comportement mécanique de cette couche est fortement impacté par la teneur locale en oxygène. Afin de caractériser le comportement mécanique post-trempe de la phase ex-β_{Zr}, Stern (Stern, 2007) a réalisé des essais de traction uniaxiale en température, de -150 à 260°C, sur des éprouvettes plates prélevées dans des matériaux « modèles » chargés de manière homogène en oxygène, jusqu'à 0,9 %-mass.. La Figure II.17 montre les courbes contrainte – déformation issues d'essais de traction effectués à 20°C sur Zy4 et $M5_{Framatome}$ contenant différentes teneurs en oxygène, de 0,14 à 0,9 %-mass.. Cette figure met en

évidence une diminution de la déformation plastique à rupture, renseignant sur la ductilité du matériau, lorsque la teneur en oxygène augmente. De plus, au sein de la phase ex-β_{Zr}, une transition ductile-fragile a été observée à l'issue d'essais d'impact (résilience) réalisés à température ambiante, pour une teneur critique de l'oxygène autour de 0,4 %-mass. (Brachet et al., 2008). Cela est cohérent avec les observations de Kim *et al.* sur des tubes en Zy4 oxydés sous vapeur d'eau à 900 – 1250°C, trempés à l'eau et testés en compression d'anneaux ou flexion 3 points (Kim et al., 2007). En outre, lorsque le matériau est fragile, pour une teneur en oxygène supérieure à 0,4 %-mass. à température ambiante, les résultats mettent en évidence une évolution décroissante plus ou moins linéaire de la résistance maximale à la rupture et de la limite d'élasticité avec la teneur en oxygène (Stern, 2007).

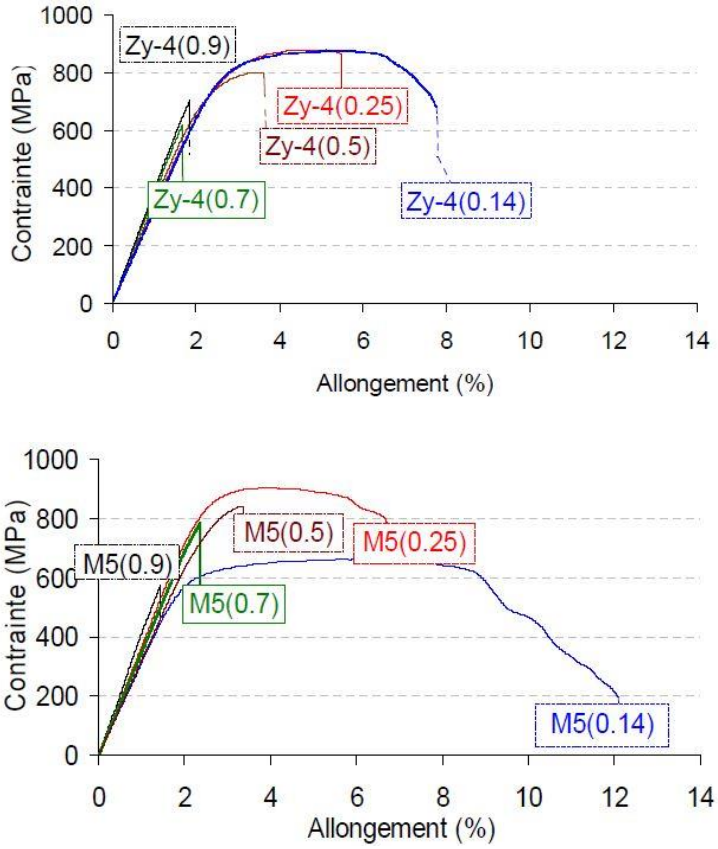


Figure II.17 : Courbes de traction à 20°C obtenues pour des matériaux ex-β_{Zr} « modèles » élaborés à partir de Zy4 et de M5$_{Framatome}$ pour différentes teneurs en oxygène (en %-mass.) (Stern, 2007)

Comme indiqué précédemment, Stern *et al.* ont reporté des fluctuations de la teneur locale en oxygène dans les lamelles de la microstructure ex-β_{Zr} pour les teneurs globales en oxygène supérieures ou égales à 0,5 %-mass. (Stern et al., 2008). Ils ont constaté que la rupture se faisait par amorçage fragile par clivage au sein des lamelles enrichies en oxygène puis déchirure ductile des zones moins riches en oxygène, comme représenté sur la Figure II.18. Cela a été confirmé ultérieurement par Cabrera Salcedo (Cabrera Salcedo, 2012).

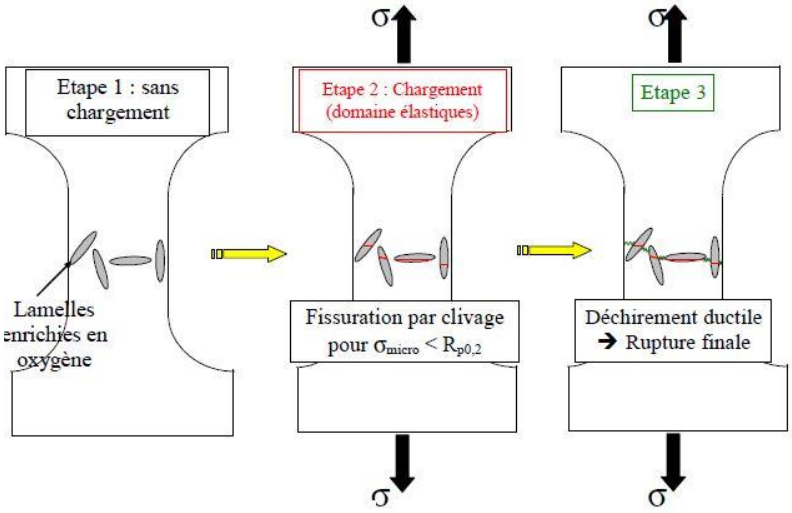


Figure II.18 : Mécanisme de rupture à basse température de la structure ex-β_{Zr} contenant de fortes teneurs en oxygène (Stern, 2007)

II.5.2. Influence de l'hydrogène

II.5.2.a. Aspects métallurgiques

L'hydrogène est un élément β-gène. D'un point de vue métallurgique, il a tendance à étendre le domaine d'existence en température de la phase β_{Zr} ou, autrement dit, à diminuer la température de transition α_{Zr} /β_{Zr}. La Figure II.19 et la Figure II.20 représentent l'évolution en fonction de la teneur en hydrogène des températures de transition $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ du Zy4 durant le chauffage et le refroidissement en conditions dynamiques (100°C/s), obtenue par dilatométrie, et en condition de quasi-équilibre (10°C/min), obtenue par calorimétrie. On observe que le transus inférieur est plus affecté par l'hydrogène que le transus supérieur. Par exemple, sur la Figure II.19, la température de transition $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ diminue de manière quasi-linéaire depuis environ 800°C pour le Zy4 vierge à environ 650°C pour le Zy4 préhydruré à 1000 ppm-mass..

Brachet *et al.* ont confirmé que la température de transition $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ est plus faible dans des conditions proches de l'équilibre pour le $M5_{Framatome}$ que pour le Zy4 (Brachet et al., 2002). En revanche, en conditions dynamiques typiques de la première phase du transitoire APRP, avec une vitesse de chauffage comprise entre 10 à 200°C/s, la température de début de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ est proche du celle de Zy4 (Brachet et al., 2002). Forgeron *et al.* ont supposé que cet effet de la vitesse de chauffage sur la transformation de phases du $M5_{Framatome}$ est lié à la faible diffusivité thermique des atomes de Nb (Forgeron et al., 2000).

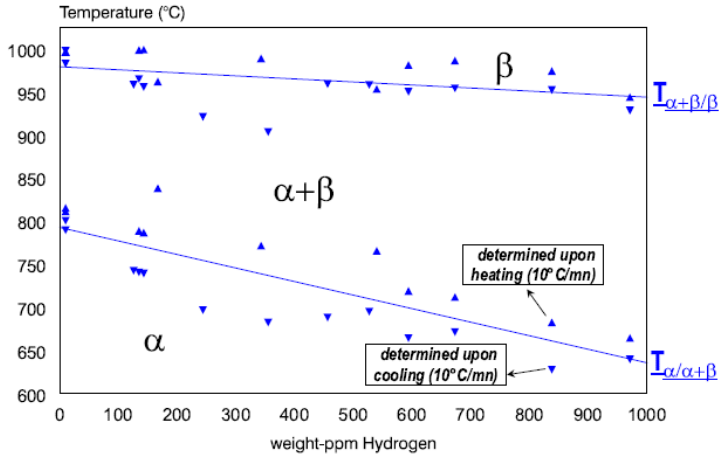


Figure II.19 : Température de transition $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ du Zy4 au cours du chauffage et du refroidissement à 10°C/min en fonction de la teneur en hydrogène (essais de calorimétrie) (Brachet et al., 2002)

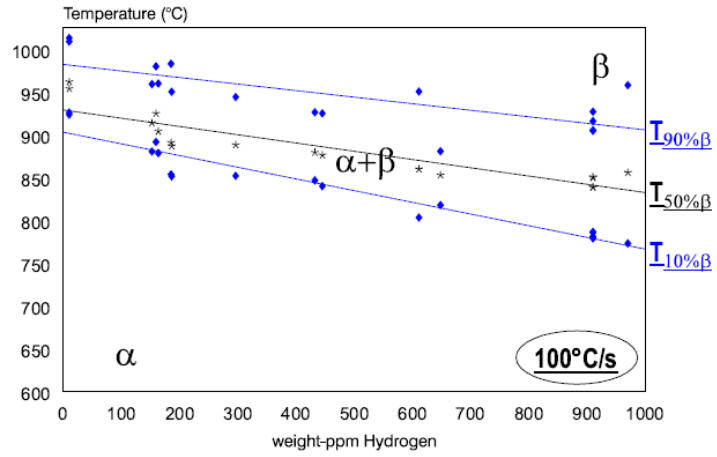


Figure II.20 : Température de transition $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ du Zy4 au cours du chauffage à 100°C/s en fonction de la teneur en hydrogène (essais de dilatométrie) (Brachet et al., 2002)

Pshenichnikov *et al.* ont réalisé des analyses de DRX à température ambiante sur des tubes en Zy4 chargés à différentes teneurs en hydrogène, jusqu'à 4760 ppm-mass., à 627 – 827°C sous gaz d'argon hydrogéné puis refroidis à l'air à une vitesse de l'ordre de 5°C/s. En plus de la présence de pics relatifs aux hydrures γ_{ZrH} en faible quantité, ils ont observé une augmentation de l'intensité des pics correspondants aux hydrures δ_{ZrH2-x} lorsque la teneur en hydrogène globale augmente (Pshenichnikov et al., 2015a). Cela traduit une augmentation de la fraction d'hydrures précipités.

Turque (Turque, 2016) a réalisé des analyses de diffraction de neutrons *in-situ* en cours de refroidissement (~0,5°C/min) depuis 700°C sur des échantillons en Zy4 contenant environ 3000 ppm-mass. d'hydrogène. Des analyses en µ-ERDA et à la microsonde électronique à l'issue des expériences ont été également effectuées pour caractériser la distribution des éléments chimiques. Les résultats ont montré que :

- Le matériau contenant de telles teneurs en hydrogène est très majoritairement en phase β_{Zr} à 700°C.

- Lors du refroidissement au-dessus de ~550°C, la phase β_{Zr} se transforme progressivement en phase α_{Zr}, et un « partitioning » des éléments, de l'hydrogène et de l'oxygène notamment, se produit entre les zones de phase α_{Zr} et de phase $\beta_{Zr.}$
- Une transformation « eutectoïde » $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2-x}$ a été mise en évidence entre ~500 et 550°C.
- En dessous de cette température de transition, l'hydrogène précipite massivement sous la forme d'hydrures. Donc, différemment de ce qui est habituellement observé pour des teneurs en hydrogène inférieures à environ 1000 ppm-mass., les hydrures δ_{ZrH2-x} précipitent essentiellement via la transformation au « palier » eutectoïde.
- La précipitation des hydrures γ_{ZrH} a été mise en évidence en-dessous d'environ 350°C, mais en proportion beaucoup plus faible.

Par ailleurs, les résultats suggèrent qu'une certaine fraction d'hydrogène reste en solution solide en sursaturation dans la maille α_{Zr} après refroidissement, mais les auteurs indiquent que des investigations supplémentaires seraient nécessaires pour le confirmer. Les résultats de Turque (Turque, 2016) semblent par ailleurs indiquer que les hydrures γ_{ZrH} seraient également présents, à l'issue d'un refroidissement depuis le domaine β_{Zr}, dans le cas des matériaux contenant moins d'hydrogène (quelques centaines de ppm-mass.) mais cela reste à vérifier via des expériences dédiées.

En outre, une évolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr} (hexagonale compacte) a été constatée en fonction de la teneur moyenne en hydrogène (Pshenichnikov et al., 2015a; Turque, 2016) comme montré sur la Figure II.21. Une explication possible de cet effet serait qu'une partie importante de l'hydrogène ne se transforme pas en hydrures pendant le refroidissement rapide ; l'hydrogène restant en solution solide induirait alors l'effet de distorsion de la maille cristalline observée. Cependant les auteurs n'ont pas quantifié (ni *a fortiori* discuté) la part d'hydrogène non précipitée qui pourrait expliquer cet effet. Nous reviendrons sur ce point et cette question « ouverte » dans la suite de ce travail de thèse.

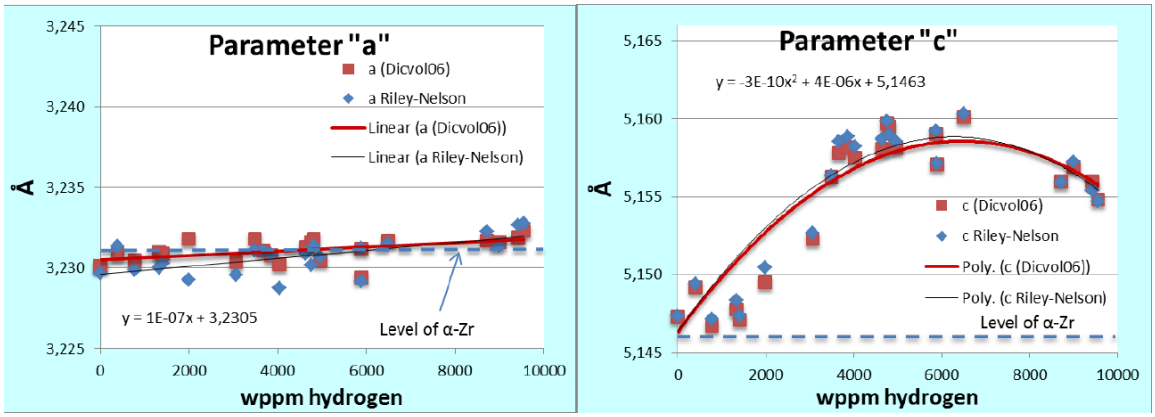


Figure II.21 : Évolution des paramètres de maille, a et c, de la phase α_{Zr} hexagonale compacte en fonction de la teneur en hydrogène, à température ambiante (Pshenichnikov et al., 2015a)

II.5.2.b. Aspects mécaniques

D'un point de vue mécanique, l'hydrogène est connu pour son effet fragilisant « intrinsèque » sur les alliages de zirconium. Des études ont montré que l'hydrogène a un effet important sur la fragilisation et la rupture de la gaine en plus de l'effet de l'oxydation (Brachet et al., 2008; Kim et al., 2006; Nagase

and Fuketa, 2005). En effet, lorsque la teneur locale en hydrogène dépasse 300 ppm-mass., le critère de l'ECR < 17% n'est plus assuré (Chung, 2005). Cependant, ces études restent focalisées sur les teneurs en hydrogène typiques de celles absorbées par la gaine en conditions nominales de fonctionnement ou un peu au-delà, jusqu'à 600 – 1000 ppm-mass.. Néanmoins, il existe quelques études récentes qui se sont intéressées à de plus fortes teneurs en hydrogène, par exemple (Turque et al., 2018), jusqu'à 3000 ppm-mass., ou (Pshenichnikov et al., 2015b; Pshenichnikov et al., 2015a) et (Stuckert et al., 2013).

Au niveau macroscopique, Pshenichnikov *et al.* ont mis en évidence une perte de ductilité et une augmentation de la résistance mécanique à température ambiante du Zy4 après recuit à 627 – 927°C suivi d'un refroidissement à 5°C/s lorsque la teneur en hydrogène augmente de 722 ppm-mass. à 4850 ppm-mass. (Figure II.22) (Pshenichnikov et al., 2015a). De plus, les mêmes auteurs ont observé une rupture au cours du refroidissement à vitesse modérée et en l'absence de chargements mécaniques additionnels, de tubes fortement préhydrogénés à des teneurs supérieures à 15000 ppm-mass. à des températures supérieures à 827°C (Pshenichnikov et al., 2015a). Ce phénomène pourrait être expliqué par l'inhomogénéité de la répartition de l'hydrogène lors de la transformation de phases et l'expansion de volume lié à la formation massive des hydrures δ_{ZrH2-x} intergranulaires.

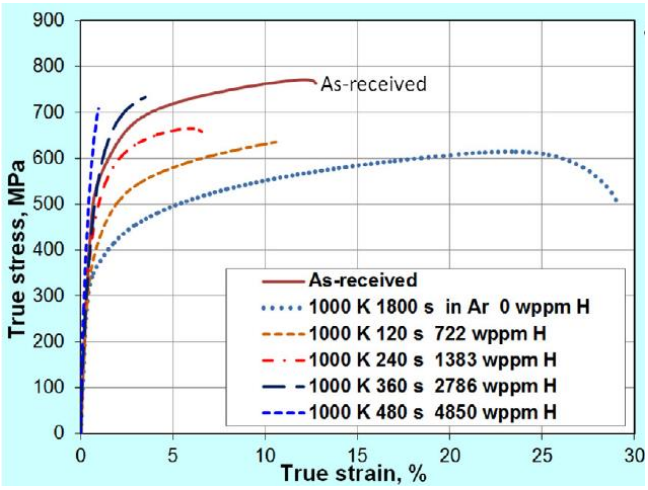


Figure II.22 : Courbes contrainte-déformation du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène, recuit à 727 °C puis refroidi à 5°C/s, testé en traction à température ambiante (Pshenichnikov et al., 2015a)

Turque *et al.* (Turque et al., 2018) ont montré que l'effet de l'hydrogène, pour des teneurs de ~2000 – 3000 ppm-mass., sur le comportement mécanique de la structure (ex-)β_{Zr} (matériau « modèle » élaboré à partir de tubes en Zy4) dépend fortement de la température de sollicitation (Figure II.23) :

- Au-dessous de 500°C, le matériau est fragilisé par l'hydrogène. Il devient macroscopiquement fragile à 135°C pour une teneur en hydrogène moyenne d'environ 2000 ppm-mass.. La température de transition ductile-fragile macroscopique est d'environ 350 – 400°C pour le matériau contenant environ 3000 ppm-mass. d'hydrogène en moyenne. À ces températures, l'hydrogène est en grande partie précipité sous la forme d'hydrures.

– L'effet de l'hydrogène sur la ductilité macroscopique diminue lorsque la température augmente. Il devient négligeable au-delà de 500°C. Cela est notamment lié au fait qu'au-dessus de ~550°C, l'hydrogène est en solution solide (principalement concentré dans la phase β_{Zr}).

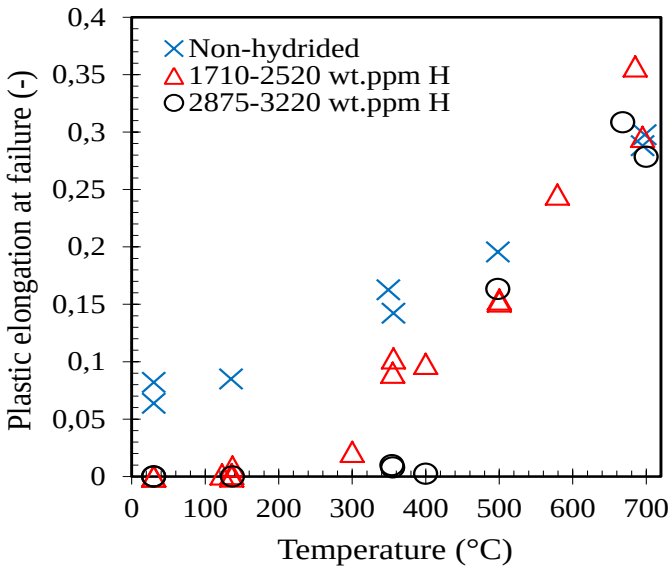


Figure II.23 : Allongements plastiques à rupture en fonction de la température de sollicitation mesurés au refroidissement depuis 700°C, lors d'essais de traction réalisés sur matériaux « modèles » (ex-)β_{Zr} élaborés à partir de tubes en Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (jusqu'à 3200 ppm-mass.) (Turque et al., 2018)

L'effet fragilisant de l'hydrogène se manifeste aussi sur les faciès de rupture (Figure II.24) (Turque et al., 2018). Par exemple, après incursion dans le domaine β_{Zr} et avoir été testé à 135°C, le matériau non préhydruré présente un faciès ductile à cupules alors que le matériau contenant 3000 ppm-mass. d'hydrogène présente globalement un faciès de type « fragile ». Néanmoins, bien que le comportement soit fragile d'un point de vue macroscopique, des zones de rupture ductile sont observées localement sur les faciès de rupture autour des zones de rupture fragile. Ce mode de rupture mixte est attribué à la microstructure ex-β_{Zr} des matériaux contenant de fortes teneurs en hydrogène refroidis depuis le domaine de phase β_{Zr}, caractérisée par la présence de zones de phase α_{Zr}-proeutectoïde appauvries en hydrogène (et enrichies en oxygène) et de zones transformées en phase α_{Zr} après la transition eutectoïde, enrichies en hydrogène et appauvries en oxygène. Turque *et al.* (Turque et al., 2018) suggèrent que les zones ayant rompu de manière fragile sont celles qui contiennent le plus d'hydrogène (et le moins d'oxygène), mais cela mériterait d'être confirmé par des observations dédiées. Lorsqu'il est testé à 500°C et au-delà, le matériau fortement enrichi en hydrogène (jusqu'à environ 3000 ppm-mass.) affiche un faciès de rupture ductile.

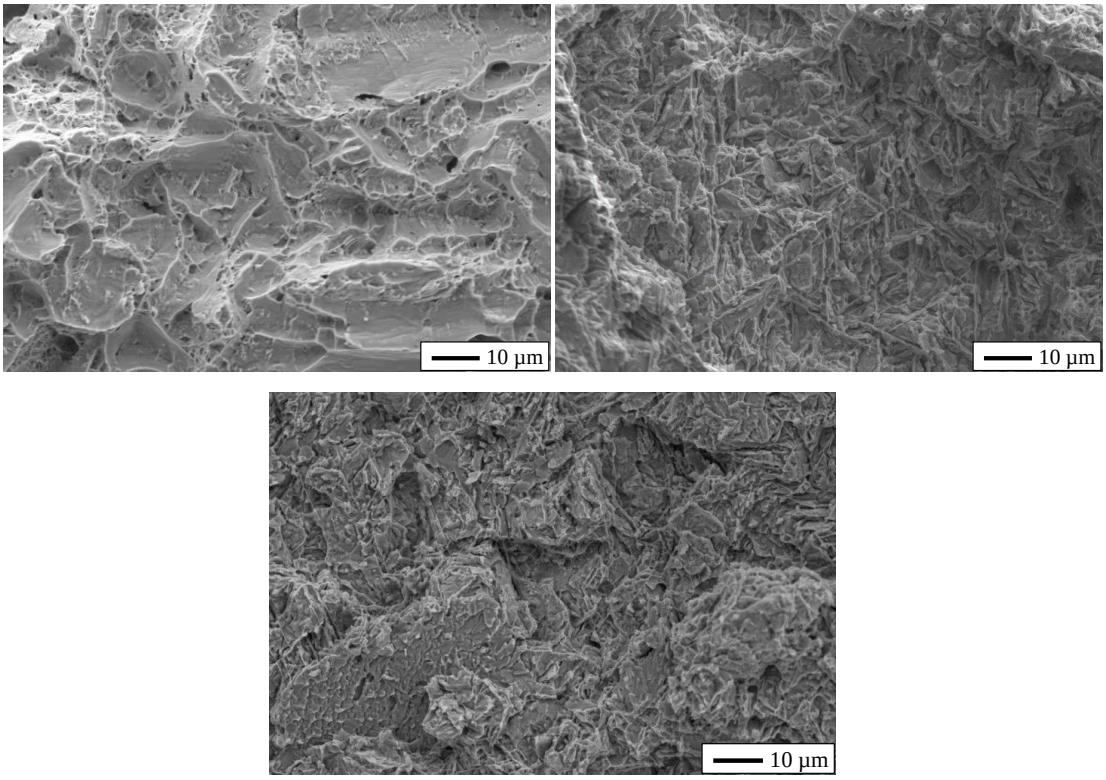


Figure II.24 : Effet fragilisant de l'hydrogène : faciès de rupture du Zy4 vierge (a), préhydruré à 2000 ppm-mass. (b) et à 3000 ppm-mass. (c), testés en traction à 135°C au cours du refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (Turque et al., 2018)

À partir d'observations du mode de rupture au MEB et par EBSD, Pshenichnikov *et al.* (Pshenichnikov et al., 2015b) expliquent de la manière suivante la rupture à température ambiante du matériau contenant une forte teneur en hydrogène, en fonction de la température maximale vue par le matériau comme illustré sur la Figure II.25 :

- Lorsque le matériau est chargé en hydrogène à basse température, dans le domaine de la phase α_{Zr}, la précipitation des hydrures préférentiellement intergranulaires conduit à l'appauvrissement en hydrogène de la matrice α_{Zr} qui conserverait une certaine ductilité lors de la sollicitation mécanique. De plus, les hydrures δ_{ZrH2-x} ayant un volume plus important que la phase α_{Zr}, ils seraient soumis à un état de contraintes compressives. La formation des hydrures aux joints de grains pourrait favoriser la formation d'un réseau de fissures préliminaires intergranulaires (Figure II.25 à droite). Ces phénomènes seraient à l'origine de la fragilisation du matériau.
- Lorsque l'hydrogénation est réalisée à des températures supérieures à la température de changement de phases du zirconium, l'hydrogène est concentré dans les dernières zones à se transformer en phase α_{Zr} au refroidissement. Ces zones rompent de manière fragile tandis que les plaquettes longues et non connectées moins riches en hydrogène, s'étant transformées plus tôt en phase α_{Zr} lors du refroidissement, sont ductiles (Figure II.25 à gauche).

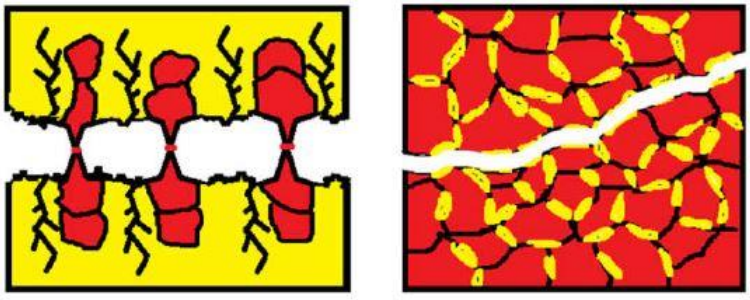


Figure II.25 : Mécanisme de rupture schématique du Zy4 fortement hydruré et traité thermiquement au-dessus (à gauche) et en-dessous (à droite) de la température de transformation de phases du zirconium (les hydrures et/ou les zones enrichies en hydrogène sont en jaune et la phase α_{Zr} est en rouge) (Pshenichnikov et al., 2015b)

II.5.3. Comportement mécanique de la phase (ex-)β_{Zr} enrichie en oxygène et en hydrogène

L'hydrogène peut conduire à une augmentation significative de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} comme illustré sur la Figure II.26. Cela contribue à l'effet fragilisant de l'hydrogène. En effet, à une température d'oxydation à 1200°C, des solubilités de l'oxygène de 0,92 %-mass. et de 1,1 %-mass. ont été mesurées pour du Zy4 préhydruré à 320 ppm-mass. et 600 ppm-mass. (Brachet et al., 2004; Brachet et al., 2017; Portier et al., 2005), alors que la solubilité de l'oxygène est de 0,57 %-mass. en l'absence d'hydrogène d'après l'Équation II.11 (Chung and Kassner, 1979).

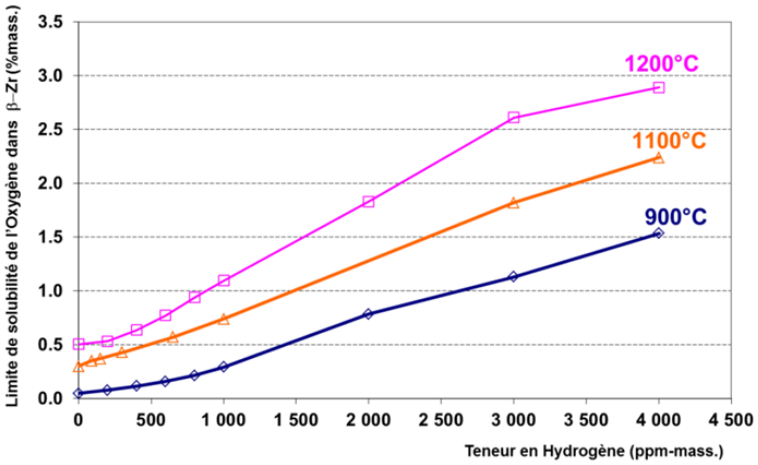


Figure II.26 : Limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr} du Zy4 en fonction de la teneur en hydrogène à différentes températures, calculée par Thermo-Calc et la base de données Zircobase (Toffolon-Masclet et al., 2011)

Dans la littérature, il existe peu de travaux sur les propriétés des alliages de zirconium contenant à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène, en particulier pour les teneurs élevées d'intérêt pour cette étude.

Une étude a été menée par Cabrera Salcedo (Cabrera Salcedo, 2012) sur des plaquettes en Zy4 et $M5_{Framatome}$ préhydrurées à des teneurs en hydrogène allant jusqu'à 400 ppm-mass., oxydées et homogénéisées à 1300°C puis trempées à l'eau, en appliquant le protocole mis au point dans le cadre des travaux de thèse de Stern (Stern, 2007). Afin de caractériser le comportement mécanique des

matériaux « modèles », des essais de traction uniaxiale ont été réalisés à des températures comprises entre -150 et 135°C. L'auteur a observé une transition ductile-fragile du Zy4 contenant 400 ppm-mass. d'hydrogène et 0,25 %-mass. d'oxygène à température ambiante, alors que celle-ci se trouve entre -50 et -80°C pour 0,25 %-mass. d'oxygène sans hydrogène (Stern, 2007). Lorsqu'on introduit un peu plus d'oxygène (0,5 %-mass.) dans le matériau préhydruré à 400 ppm-mass., la température de transition ductile/fragile atteint 135°C.

II.5.4. Effet du scénario de refroidissement

Dans la dernière phase du transitoire APRP, après l'oxydation sous vapeur, la gaine peut être soumise à différents scénarios de refroidissement avant d'être trempée à l'eau. Le scénario de refroidissement mentionné ici est caractérisé par deux paramètres : la vitesse de refroidissement et la température depuis laquelle a lieu la trempe finale à l'eau jusqu'à ~20°C. La vitesse de refroidissement avant trempe finale, typique d'un scénario APRP, peut varier entre 1 et 10°C/s, voire au-delà (Hache and Chung, 2001).

La Figure II.27 représente la fraction de phase β_{Zr} en fonction de la température et de la vitesse de chauffage ou de refroidissement. On constate que la vitesse de refroidissement a l'effet de baisser significativement la température de transformation de phase $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ (Forgeron et al., 2000).

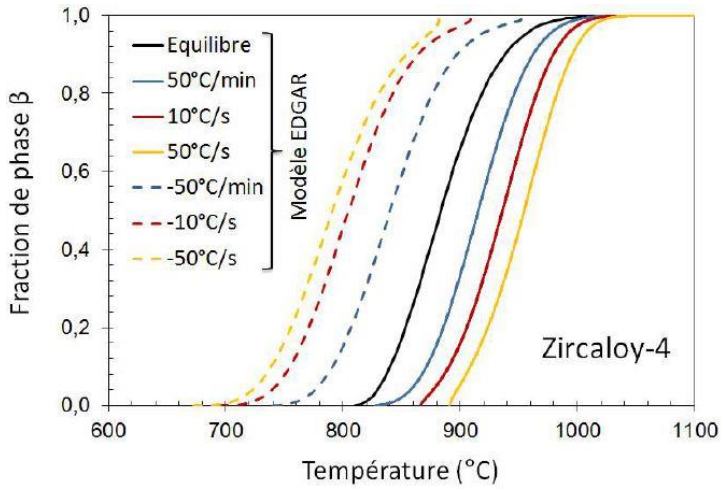


Figure II.27 : Évolution de la fraction de phase β_{Zr} au chauffage (courbes continues) et au refroidissement (courbes tirets) en fonction de la température et de la vitesse de chauffage/refroidissement – modèle phénoménologique EDGAR développé par le CEA pour le Zy4 (Chosson, 2014)

Zanellato *et al.* ont montré que la teneur en hydrogène en solution ou sa limite de solubilité dans le zirconium sont affectées par la vitesse de refroidissement au-delà de 10°C/min (Zanellato et al., 2012) (Figure II.28).

Quant au comportement mécanique, les données du CEA montrent que la ductilité résiduelle du Zy4 préhydruré après oxydation sous vapeur d'eau à 1200°C dépend non seulement de la vitesse de refroidissement, mais également de la température à partir de laquelle la trempe finale est réalisée (Brachet et al., 2008; Vandenberghe et al., 2010). Cet effet est attribué au phénomène de « partitioning »

des éléments d'alliage au cours de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$, en particulier de l'oxygène et de l'hydrogène (cf. Partie II.4.2).

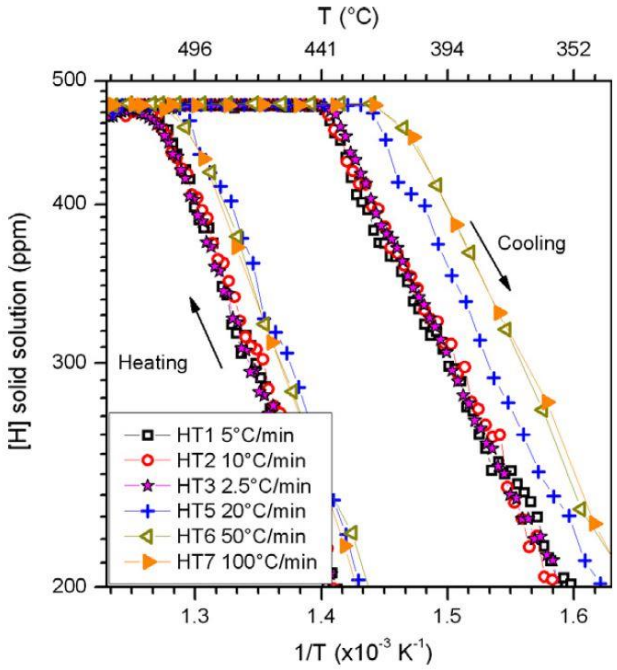


Figure II.28 : Évolution de la teneur en hydrogène en solution solide dans des plaquettes en Zy4 chargées à 475 ppm-mass. d'hydrogène en fonction de la température et du scénario de refroidissement/chauffage (Zanellato et al., 2012)

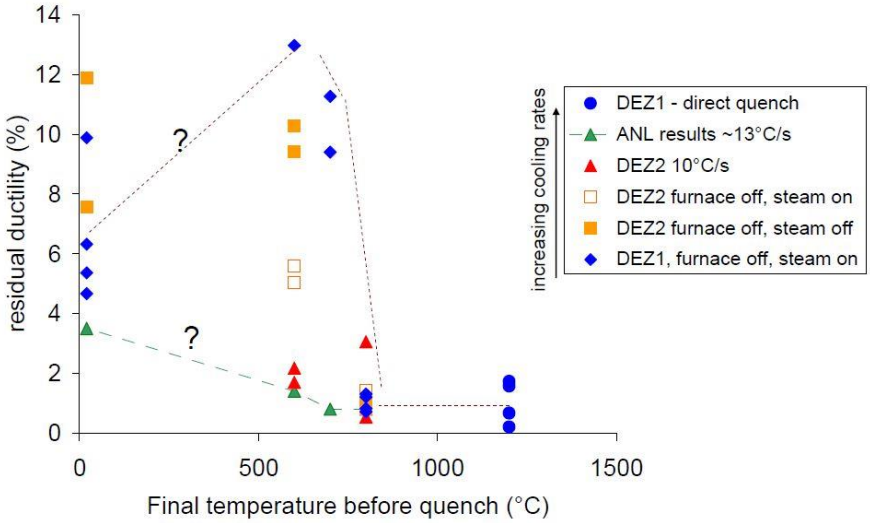


Figure II.29 : Ductilité résiduelle des tubes en Zy4 préhydrurés à environ 600 ppm-mass. ayant subi une oxydation sous vapeur d'eau à 1200°C suivie de différents scénarios de refroidissement et testés en compression diamétrale à 135°C (Vandenberghe et al., 2010)

II.6. Conclusions

Dans les conditions APRP, la gaine de combustible en alliages de zirconium subit de nombreuses évolutions métallurgiques telles que des transformations de phases, une oxydation accélérée sous vapeur d'eau à HT, une prise potentielle d'hydrogène (jusqu'à plusieurs milliers de ppm-mass.), une ségrégation des éléments chimiques. Ces évolutions influencent fortement le comportement mécanique résiduel de la gaine à la fin et à l'issue du transitoire APRP. La tenue mécanique de la gaine pendant et après le refroidissement en fin d'APRP résulte essentiellement du comportement de la couche résiduelle de phase (ex-)β_{Zr}, qui dépend de sa teneur en oxygène, de sa teneur en hydrogène, du scénario de refroidissement et de la température de sollicitation :

- L'oxygène additionnel dans la couche (ex-)β_{Zr} résulte de l'oxydation sous vapeur d'eau à HT. En conditions d'APRP, la teneur en oxygène de la couche β_{Zr} peut atteindre 0,9 %-mass. voire plus localement. Du fait de son caractère α-gène, l'oxygène conduit à augmenter les températures de transition $\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}$, en particulier le transus $\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}$. D'un point de vue mécanique, l'oxygène induit une fragilisation du matériau, au moins à basse température. Cela se traduit par l'apparition d'une transition ductile-fragile macroscopique dépendant de la teneur en oxygène et de la température. Au cours de la transformation de phases lors du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}, l'oxygène dans la couche (ex-)β_{Zr} a tendance à ségréger dans les premières zones à se transformer (sous la forme de lamelles) en phase α_{Zr}.
- La prise d'hydrogène résulte de l'oxydation du métal, soit en conditions de fonctionnement nominales avec des teneurs limitées, d'environ 600 ppm-mass. au maximum pour le Zy4 par exemple, soit lors de l'APRP après éclatement de la gaine (phénomène d'hydruration secondaire). Dans ce dernier cas, la quantité d'hydrogène absorbée peut atteindre 3000 – 4000 ppm-mass. localement. Reconnu pour son caractère β-gène, l'hydrogène a tendance à conduire à un abaissement des températures de transition $\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}$ et à un élargissement du domaine d'existence de la phase β_{Zr}. Quant au comportement mécanique, l'hydrogène a un effet fragilisant sur la structure ex-β_{Zr}. Cet effet dépend de la température de sollicitation.
- L'hydrogène augmente la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β_{Zr}, ce qui provoque une fragilisation supplémentaire du matériau.

Les évolutions métallurgiques s'opérant lors du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} ne sont pas encore complètement caractérisées ou interprétées pour le Zy4 et le $M5_{Framatome}$ contenant des teneurs élevées en oxygène et/ou en hydrogène, jusqu'à 0,9 %-mass. et 3000 ppm-mass. respectivement, telles que celles attendues lors d'un APRP en cas d'éclatement de la gaine et d'oxydation interne de celle-ci subséquente (phénomène d'hydruration secondaire). Nous listons ci-dessous des exemples de questions d'ordre métallurgique en suspens, auxquelles cette thèse essaiera de répondre :

- Les évolutions métallurgiques s'opérant au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} sont-elles différentes pour le Zy4 et le $M5_{Framatome}$?
- Reste-t-il de l'hydrogène en solution solide à l'issue du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} ? Cela dépend-il de la vitesse de refroidissement ?

- Y a-t-il également précipitation des hydrures γ_{ZrH} à la fin du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} lorsque le matériau contient « juste » quelques centaines de ppm-mass. d'hydrogène et qu'il n'y a donc pas de transformation eutectoïde ? La précipitation des hydrures γ_{ZrH} dépend-elle de la vitesse de refroidissement ?
- Pourquoi les paramètres de maille de la phase α_{Zr} (ex-β_{Zr}) à température ambiante augmentent-ils avec la teneur moyenne en hydrogène ? Comment évoluent les paramètres de maille des phases α_{Zr} et β_{Zr} en fonction de la température au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} ?

Par ailleurs, il manque des données sur le comportement mécanique de la structure (ex-)β_{Zr} en fonction de la teneur en oxygène et de la teneur en hydrogène en fonction de la température de sollicitation (au refroidissement), dans les gammes d'intérêt ici. Il est notamment important de disposer de données en fonction de la température, entre 700 et 30°C typiquement, car elle est susceptible d'avoir des effets significatifs sur le comportement du matériau et les effets de l'oxygène et de l'hydrogène. Dans la littérature, il n'existe quasiment pas de données sur les propriétés mécaniques et métallurgiques de la phase (ex-)β_{Zr} contenant à la fois de l'oxygène et l'hydrogène pour des fortes teneurs. Les rares données disponibles suggèrent que ces deux éléments peuvent avoir des effets couplés. En outre, les modes de déformation et de rupture à l'échelle de la microstructure de la phase (ex-)β_{Zr} chargée en hydrogène et/ou en oxygène mériteraient d'être déterminés de manière plus précise. Par exemple, dans les cas où des faciès de rupture mixte ductile/fragile sont observés, les zones de rupture fragile correspondent-elles aux zones les plus riches en oxygène et les plus pauvres en hydrogène (*i.e.* les zones s'étant transformées en phase α_{Zr} au début du refroidissement), ou l'inverse ?

De tels éléments de compréhension et de telles données sont utiles pour correctement appréhender le comportement de la gaine, oxydée et ayant subi une hydruration secondaire suite à son éclatement par exemple, pendant et après le refroidissement à la fin d'un APRP. Ces éléments peuvent notamment servir à interpréter les résultats des essais APRP semi-intégraux, tels que ceux réalisés à EDF R&D (Thieurmel, 2018) par exemple, voire à aider à la définition de conditions d'essais pertinentes.

Cette étude a pour but d'étudier les caractéristiques métallurgiques et le comportement mécanique de la phase (ex-)β_{Zr} chargée en oxygène et/ou en hydrogène à différentes teneurs, de 1000 à 3000 ppm-mass. pour l'hydrogène et de 0,14 à 0,9 ppm-mass. pour l'oxygène typiquement, telles que celles susceptibles d'être rencontrées au sein de la gaine oxydée à HT ayant subi une hydruration secondaire lors d'un APRP.

Pour ce faire, nous avons mis au point un protocole qui permet d'obtenir des matériaux « modèles » chargés de manière homogène (à l'échelle macroscopique) en oxygène, jusqu'à 0,9 %-mass., et en hydrogène, de 1000 à 3000 ppm-mass., traités dans le domaine β_{Zr}. Des caractérisations métallurgiques et mécaniques ont alors été réalisées sur ces matériaux « modèles », à différentes échelles et finalement mises en relation.

Chapitre 3

Obtention et caractérisations préliminaires des matériaux « modèles » contenant différentes teneurs en oxygène et en hydrogène

Sommaire

III.1. Introduction 62
III.2. Protocole d'obtention des matériaux « modèles » chargés en hydrogène et en oxygène 62
III.3. Chargement en hydrogène 63
III.3.1. Chargement en hydrogène à haute température 63
III.3.2. Chargement en hydrogène à basse température 67
III.4. Oxydation sous vapeur d'eau à haute température 70
III.5. Traitement thermique d'homogénéisation de l'oxygène 71
III.5.1. Protocole 71
III.5.2. Caractérisations préliminaires des matériaux « modèles » chargés en hydrogène et en oxygène 75
III.5.2.a. Désorption éventuelle et homogénéité de la répartition de l'hydrogène 75
III.5.2.b. Absorption et homogénéité de la répartition de l'oxygène 76
III.5.2.c. Microstructure des échantillons à l'issue des traitements thermiques 78
III.6. Conclusion 83

III. Obtention et caractérisations préliminaires des matériaux « modèles » contenant différentes teneurs en oxygène et en hydrogène

III.1. Introduction

Cette étude vise à caractériser les évolutions métallurgiques et les propriétés mécaniques de la structure (ex-)β_{Zr} résultant de transitoires de type APRP. On rappelle que c'est cette couche résiduelle qui assure l'essentiel de l'intégrité et les propriétés mécaniques de la gaine lors de et après la trempe en fin d'APRP, les couches externes d'oxyde et de phases $\alpha_{Zr}(O)$ induites par l'oxydation étant fragiles et peu ou pas contributives. La couche (ex-)β_{Zr} peut contenir de fortes teneurs en hydrogène, résultant de l'absorption plus ou moins massive d'hydrogène par hydruration secondaire (résultant de l'oxydation interne de la gaine suite à son éclatement). Par ailleurs, la couche (ex-)β_{Zr} peut être plus ou moins enrichie en oxygène du fait de l'oxydation à HT associée à la diffusion d'une certaine quantité d'oxygène dans la couche β_{Zr}.

Pour pouvoir étudier les caractéristiques de la structure (ex-)β_{Zr} et leurs évolutions en fonction des teneurs en hydrogène et en oxygène, jusqu'à des teneurs élevées, il a été choisi d'élaborer des matériaux dits « modèles » chargés de manière homogène à différentes teneurs en hydrogène, de 1000 à 7000 ppm-mass. (équivalent à environ 10 à 40 %-at.), et en oxygène, entre 0,5 et 0,9 %-mass. (2 – 5 %-at.), à l'instar de la démarche suivie lors d'études antérieures portant sur les effets isolés de l'oxygène (Stern, 2007) et de l'hydrogène (Turque, 2016).

Dans ce chapitre, le protocole d'élaboration des matériaux « modèles » est décrit. Des caractérisations préliminaires visant à contrôler l'homogénéité chimique des matériaux et les teneurs en hydrogène et en oxygène sont également présentées.

III.2. Protocole d'obtention des matériaux « modèles » chargés en hydrogène et en oxygène

La méthode de préparation des matériaux « modèles » chargés en hydrogène et en oxygène se décline en quatre étapes :

- Chargement en hydrogène par voie gazeuse, pour des teneurs visées variant principalement entre 1000 et 3000 ppm-mass., à 500°C ou à 800°C. Le chargement effectué à 500°C selon la méthodologie appliquée à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE) est nommé chargement à basse température dans la suite. Le chargement effectué à 800°C au Centre des Matériaux selon le protocole mis au point par Turque (Turque, 2016) est nommé chargement en hydrogène à haute température.
- Chargement en oxygène par oxydation sous vapeur d'eau à 1000°C dans l'installation DEZIROX 2 (CEA/DMN/SRMA), avec une quantité d'oxygène visée de 0,5 à 0,9 %-mass., selon le protocole mis en œuvre par Stern (Stern, 2007) pour charger en oxygène des plaquettes (et non des tubes) non chargées en hydrogène.
- Traitement thermique (TTh) à HT sous argon pendant plusieurs heures afin d'homogénéiser l'oxygène dans l'épaisseur des matériaux par diffusion, en réduisant progressivement

l'épaisseur de la zircone[27]. Cette étape se termine par une trempe à l'eau afin d'obtenir une microstructure ex-β_{Zr} homogène à l'échelle macroscopique.

- Vérification de l'homogénéité chimique des matériaux et des teneurs finales en oxygène et en hydrogène après les traitements.

En plus des contrôles finaux, la microstructure et les teneurs en oxygène et en hydrogène ont été vérifiées après chaque étape. Les différentes étapes de ce protocole séquencé sont détaillées dans les parties suivantes.

III.3. Chargement en hydrogène

III.3.1. Chargement en hydrogène à haute température

La plupart des chargements en hydrogène ont été effectués dans un four tubulaire, à 800°C, au Centre des Matériaux (CdM), MINES ParisTech, sur des tronçons de tubes de gaine en Zy4 et en $M5_{Framatome}$, d'environ 66 mm de long. Le protocole mis au point dans le cadre de la thèse de Turque (Turque, 2016), illustré sur la Figure III.1, a été suivi. Il s'agit d'un chargement par voie gazeuse reposant sur la loi de Sievert, qui a été décrite dans la Partie II.2.4. Le protocole peut être résumé comme suit :

- Dans un premier temps, les échantillons sont mis en position dans un dispositif de maintien des tubes (Figure III.2). Selon la teneur visée, Turque (Turque, 2016) a proposé deux configurations de chargement dites X4 pour le chargement simultané de 4 tubes et X3 pour le chargement de 3 tubes. Pour la configuration X4, 4 tubes de 66 mm de long sont placés dans l'ordre A, B, C et D. Dans le cas de la configuration X3, seules les positions A, B et C sont utilisées pour maintenir les tubes.
- Les échantillons sont ensuite insérés dans le four et portés à 400°C sous vide secondaire (pression de l'ordre de $2x10^{-4}$ mbar), avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.
- Une fois le vide secondaire établi, un mélange de gaz d'argon hydrogéné à 5 %-vol.[28] est injecté dans le four avec une pression totale de $105x10^3$ ou $115x10^3$ Pa, conduisant à une pression partielle d'hydrogène de $5{,}25x10^3$ ou $5{,}5x10^3$ Pa. La température dans le four est ensuite augmentée jusqu'à 800°C à 10°C/min. À ce stade, la durée de maintien à 800°C est ajustée en fonction de la teneur en hydrogène visée et de la configuration. Par exemple, pour la configuration X4, un maintien de 30 minutes à 800°C permet d'obtenir une teneur en hydrogène voisine de 2000 ppm-mass. ; une teneur en hydrogène voisine de 3000 ppm-mass. nécessite un maintien de 120 minutes dans la configuration X3. À l'issue du palier de température à 800°C, les échantillons sont refroidis lentement « four coupé » jusqu'à température ambiante sous atmosphère d'argon hydrogéné. La vitesse de refroidissement entre 800°C et 500°C est de l'ordre de 5 à 10°C/min ; à partir de 400°C, le refroidissement se fait plus lentement, à une vitesse de 1 à 3°C/min.

[27] Tant que la limite de solubilité de l'oxygène n'est pas atteinte dans le substrat métallique, la zircone se réduit à HT sous atmosphère neutre.
[28] % volumique

– Enfin, un traitement thermique de 1h à 800°C sous argon a été appliqué, dans certains cas, pour parfaire l'homogénéité de répartition de l'hydrogène.

Cette méthode permet d'obtenir relativement rapidement un grand nombre d'échantillons relativement longs (66 mm) chargés en hydrogène avec des teneurs proches des valeurs visées et une homogénéité acceptable, comme montré plus loin. Le fait que les chargements aient été effectués à une température élevée de 800°C, conduisant à une modification de la microstructure du matériau, n'est pas gênant en soit dans la mesure où l'on s'intéresse au comportement après passage en phase β_{Zr} ; un traitement thermique à des températures supérieures à 800°C a été appliqué aux échantillons après chargement en hydrogène.

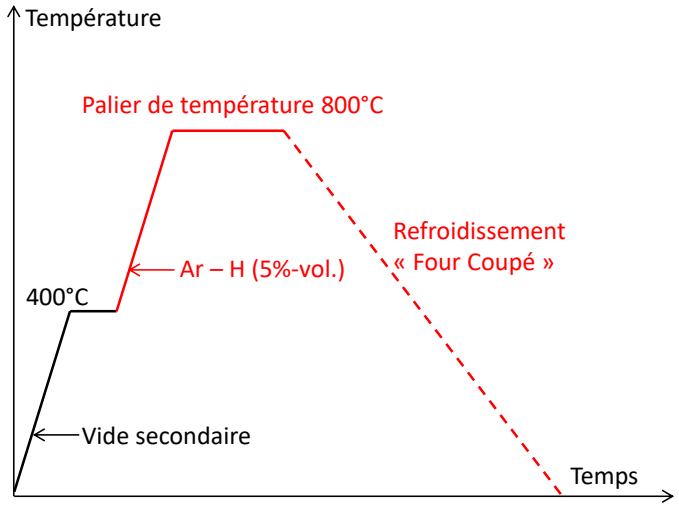


Figure III.1 : Protocole de chargement en hydrogène à 800°C au CdM

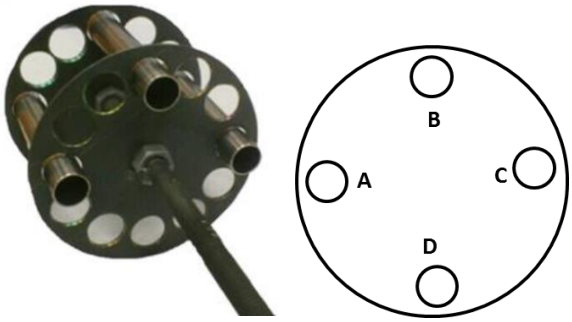


Figure III.2 : Dispositif de maintien des tubes utilisé au CdM pour le chargement en hydrogène à 800°C

Après le chargement en hydrogène, la teneur en hydrogène a été systématiquement contrôlée pour tous les échantillons à l'aide d'un analyseur de gaz HORIBA EMGA-821 (CEA/DEN/DMN) : l'échantillon est vaporisé et la teneur globale en hydrogène est déduite de la diffusivité thermique du gaz rapportée au volume de l'échantillon (dosage par fusion). L'appareil a été calibré avant et après chaque campagne de dosages grâce à plusieurs étalons dont la teneur en hydrogène est définie et comprise entre 5 et 200 ppm-mass.. Il n'existe pas d'étalons avec des teneurs en hydrogène aussi élevées que celles étudiées ici. Il est donc difficile d'évaluer les incertitudes sur les mesures effectuées sur les échantillons contenant

des teneurs en hydrogène importantes. Pour une série d'échantillons, le dosage de l'hydrogène a été réalisé sur des tronçons de 2 mm de long prélevés en plusieurs positions le long des tubes, 5 ou 7 pour le tube A et 3 pour les autres tubes, pour vérifier l'homogénéité de l'hydrogène le long des tubes. Pour chaque tronçon, 3 dosages ont été effectués sur des tiers d'anneau afin de vérifier l'homogénéité azimutale de l'hydrogène. Un schéma représentant les positions où sont effectués les dosages de l'hydrogène est donné en Figure III.3.

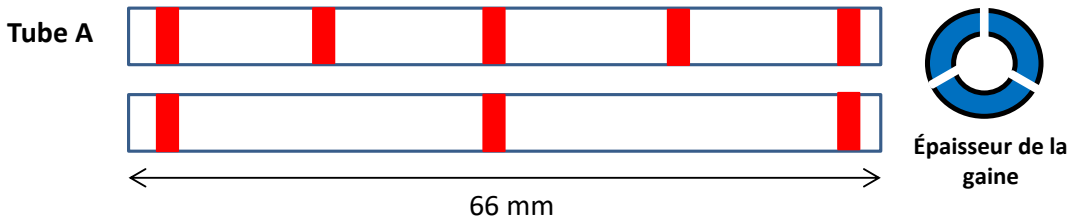


Figure III.3 : Schéma de positionnement des prélèvements d'anneaux le long des tubes chargés en hydrogène à 800°C pour dosage de l'hydrogène

La Figure III.4 présente une synthèse des profils de la concentration en hydrogène obtenus le long des tubes chargés en hydrogène pour différentes conditions de chargement. La répartition de l'hydrogène le long des tubes est relativement homogène. La variation de teneur en hydrogène le long des tubes de 66 mm de long est typiquement de quelques dizaines voire quelques centaines de ppm-mass. pour des teneurs en hydrogène moyennes de plus de 700 ppm-mass.. Un traitement thermique sous argon à 800°C pendant 1h après chargement en hydrogène permet de réduire encore le gradient de teneur en hydrogène le long des tubes, sans induire de désorption significative de l'hydrogène. La variation axiale de teneur en hydrogène est alors de quelques ppm-mass à quelques dizaines de ppm-mass.. La variation azimutale de teneur en hydrogène dans les tubes est, dans la plupart des cas, inférieure à quelques ppm-mass à quelques dizaines de ppm-mass..

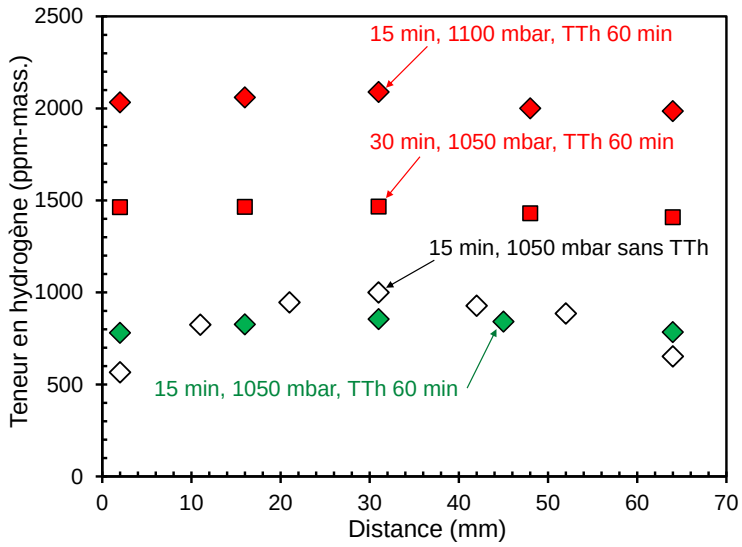


Figure III.4 : Profil de la teneur en hydrogène le long des tubes en $M5_{Framatome}$ à l'issue de chargements en hydrogène à 800°C suivis ou non d'un traitement thermique à 800°C sous argon pendant 1h

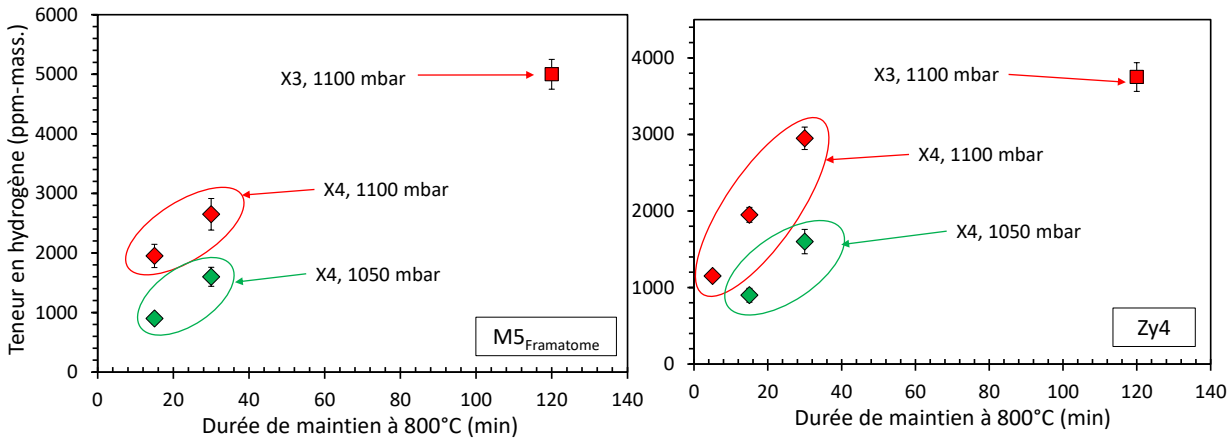


Figure III.5 : Teneur en hydrogène moyenne sur des tubes en Zy4 et $M5_{Framatome}$ chargés en hydrogène à 800°C en fonction des conditions de chargement (pression totale et durée de maintien à 800°C)

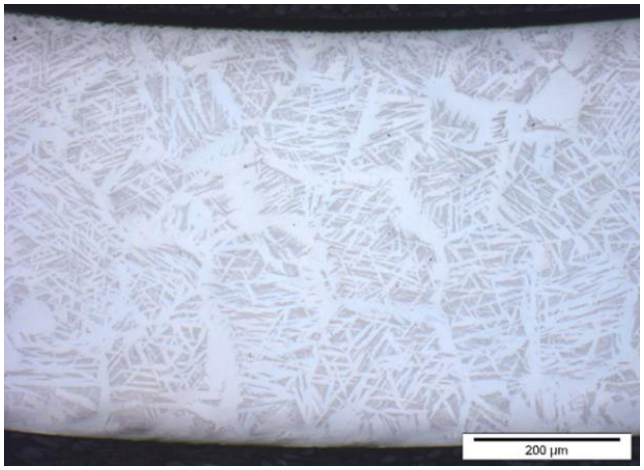


Figure III.6 : Micrographie optique en lumière blanche d'une coupe transverse (perpendiculaire à l'axe du tube) d'un échantillon en $M5_{Framatome}$ chargé en hydrogène à 2000 ppm-mass. à 800°C

Finalement, les conditions de chargement en hydrogène suivantes ont été retenues pour atteindre les teneurs en hydrogène visées :

- température de chargement de 800°C ;
- pour ~1000 ppm-mass. d'hydrogène visés : configuration X4, maintien de 5 min avec une pression totale d'argon hydrogéné à 5 %-vol. de 1100 mbar (pression partielle d'hydrogène de $5{,}5 \times 10^3$ Pa) ou maintien de 15 min avec une pression totale de 1050 – 1060 mbar (pression partielle d'hydrogène de $5{,}2 \times 10^3$ Pa) ;
- pour ~ 1500 ppm-mass. d'hydrogène visés : configuration X4, maintien de 30 min avec une pression totale d'argon hydrogéné à 5 %-vol. de 1050 – 1060 mbar (pression partielle d'hydrogène de $5{,}2 \times 10^3$ Pa) ;
- pour ~2000 ppm-mass. d'hydrogène visés : configuration X4, maintien de 15 min avec une pression totale d'argon hydrogéné à 5 %-vol. de 1100 mbar (pression partielle d'hydrogène de $5{,}5 \times 10^3$ Pa) ;

- pour ~3000 ppm-mass. d'hydrogène visés : configuration X4, maintien de 30 min avec une pression totale d'argon hydrogéné à 5 %-vol. de 1100 mbar (pression partielle d'hydrogène de $5{,}5x10^3$ Pa).

Des traitements thermiques de 1h à 800°C ont été appliqués à l'issue de ces chargements afin d'homogénéiser la teneur en hydrogène le long des tubes.

Environ 70 tubes de 66 mm de long en Zy4 et $M5_{Framatome}$ ont été chargés en hydrogène pour des teneurs en hydrogène variant de 800 à 4000 ppm-mass. pour le Zy4 et de 800 à 7000 ppm-mass. pour le $M5_{Framatome}$. La plupart de ces tubes a ensuite été oxydée sous vapeur d'eau à 1000°C, puis traitée thermiquement à HT pour obtenir des matériaux « modèles » contenant à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène.

III.3.2. Chargement en hydrogène à basse température

Outre les chargements en hydrogène effectués à 800°C au CdM, quelques chargements en hydrogène ont été réalisés à 500°C à l'ICMPE sur des plaquettes en ZrVA et en Zy4 (compositions chimiques données dans le Tableau I.3 et le Tableau I.2, respectivement) que l'on souhaitait charger en hydrogène à des teneurs encore plus proches de celles visées (*i.e.* à quelques ppm-mass. près) qu'avec le chargement décrit dans la partie précédente effectué à 800°C. Ces chargements en hydrogène ont également été effectués par voie gazeuse mais cette fois-ci sous atmosphère d'hydrogène pur à 99,9999 %-vol.. Cette méthode se base également sur le phénomène d'absorption de l'hydrogène, qui suit la loi de Sievert dans les alliages de zirconium (cf. Partie II.2.4).

Avant chargement, les plaquettes sont polies mécaniquement pour obtenir un bon état de surface afin de favoriser l'absorption de l'hydrogène. Les échantillons sont ensuite pesés et leurs dimensions sont mesurées. Avant l'introduction de l'échantillon, le four est porté à 500°C à une vitesse de 100°C/h. Avant d'injecter l'hydrogène gazeux, un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} mbar est appliqué pendant 1h à 500°C afin d'évacuer les gaz présents dans l'enceinte. La quantité de gaz devant être injectée peut être calculée à partir de la teneur en hydrogène visée, du volume libre de l'enceinte avec le porte-échantillon et de la température de chargement. Un capteur permet de mesurer précisément la pression dans l'enceinte, avec une précision de l'ordre de 0,05% de la pression maximale d'utilisation du capteur. Des compléments sur ce protocole de chargement en hydrogène sont donnés en Annexe A.

Ce protocole de chargement en hydrogène permet *a priori* d'obtenir de manière précise des teneurs en hydrogène proches de celles visées. Cependant, le nombre et la taille des échantillons pouvant être chargés en hydrogène avec ce dispositif sont limités. En effet, la durée des chargements est assez longue, du fait de la température de chargement relativement basse. Il faut par exemple une quinzaine d'heures de chargement pour atteindre une teneur de 3000 ppm-mass..

Cette méthode a été appliquée pour charger en hydrogène

- à 3000 ppm-mass., des plaquettes en ZrVA de $24x14x1{,}2$ mm^3 destinées à l'étude de l'effet isolé de l'hydrogène sur les paramètres de maille de la phase α_{Zr} à température ambiante (Partie IV.4.7) ;

– à 1000 ppm-mass., des plaquettes en Zy4 de 60x14x1,2 mm^3 destinées à des essais de traction *in-situ* sous MEB pour étudier les mécanismes de déformation et de rupture (Partie V.3.3).

Pour contrôler l'homogénéité de la teneur en hydrogène dans les échantillons, plusieurs prélèvements ont été effectués dans la longueur et dans la largeur des plaquettes (Figure III.7). Quelques plaquettes ont été dosées en hydrogène à 5 positions différentes. Les autres ont été dosées systématiquement à 3 positions : aux extrémités et à mi-longueur. Les dosages en hydrogène ont été effectués à l'aide de l'analyseur HORIBA EMGA 821.

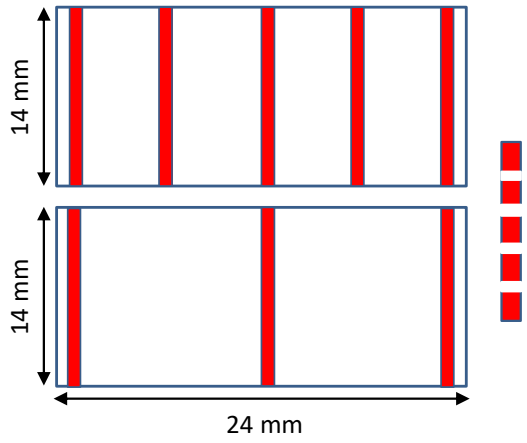


Figure III.7 : Schéma des positions des prélèvements effectués sur les plaquettes en ZrVA chargées en hydrogène à 500°C pour dosage de l'hydrogène

La Figure III.8 présente le profil de la teneur en hydrogène mesurée le long des plaquettes en ZrVA chargées en hydrogène à 500°C. On constate un gradient important de la teneur en hydrogène, variant entre 1100 et 3300 ppm-mass., pour une teneur en hydrogène moyenne de l'ordre de 3000 ppm-mass.. Un gradient de teneur en hydrogène de 400 à 1600 ppm-mass., pour une teneur moyenne en hydrogène de 1000 ppm-mass., a également été constaté pour les plaquettes en Zy4 de 60 mm de long (cf. Annexe A). Par ailleurs, comme le montre la Figure III.9, la répartition de l'hydrogène n'est pas non plus homogène à travers l'épaisseur des plaquettes ; des hydrures massifs sont observés en périphérie.

Afin d'homogénéiser la répartition de l'hydrogène, un traitement thermique ont été appliqué sous argon (99,995 %-vol.) après chargement en hydrogène. Le choix des conditions de traitement a été fait sur la base de calculs de diffusion de l'hydrogène effectué avec le logiciel Dictra associé à la base de données de mobilités des éléments dans le Zr, Zircomob (Toffolon-Masclet et al., 2012). En s'appuyant sur ces calculs de diffusion (Figure III.8), un traitement thermique de 10h à 800°C sous argon a été appliqué. Pour cela, les échantillons ont été encapsulés dans une ampoule de silice. Avant l'introduction dans les ampoules d'une pression de 100 mbar d'argon à température ambiante, un vide secondaire a été maintenu pendant une nuit pour pouvoir évacuer tous les gaz résiduels. Les ampoules ont ensuite été scellées.

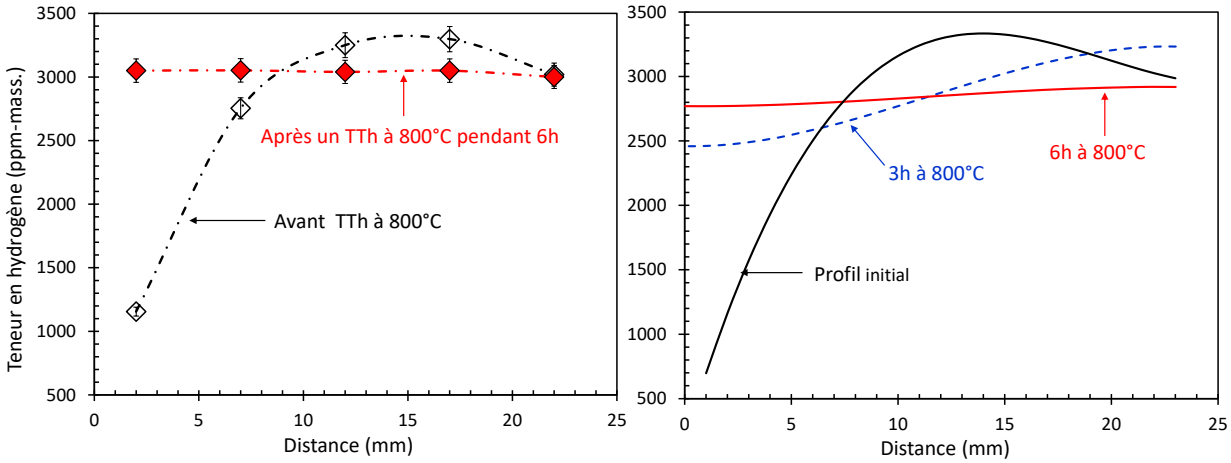


Figure III.8 : Profil de la teneur en hydrogène le long des plaquettes en ZrVA chargées en hydrogène à 500°C puis traitées plusieurs heures à 800°C sous Ar ou non (à gauche) ; profil de diffusion de l'hydrogène calculé avec Dictra en fonction de la durée de maintien à 800°C (à droite)

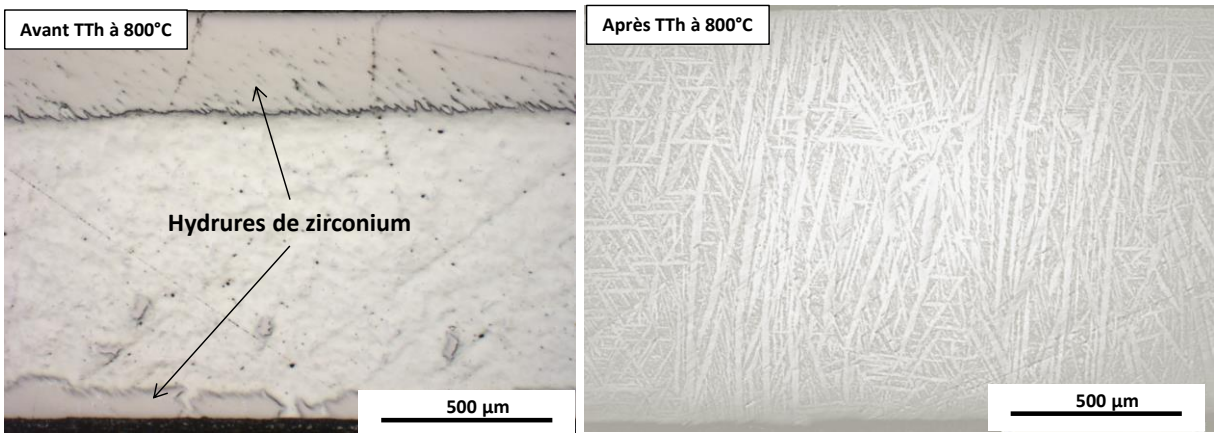


Figure III.9 : Micrographie optique en lumière blanche dans l'épaisseur de plaquettes en ZrVA chargées en hydrogène à 3000 ppm-mass. avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique de 10h à 800°C sous Ar

La température de 800°C permet une homogénéisation plus rapide qu'à plus basses températures et les essais précédents (cf. Partie III.3.1) avaient mis en évidence l'absence de désorption de l'hydrogène dans ces conditions. Les dosages de l'hydrogène effectués le long des plaquettes (Figure III.8) montrent, qu'à l'issue des traitements thermiques de 10h à 800°C sous Ar, la teneur en hydrogène devient homogène le long des plaquettes : elle ne varie que de 3000 à 3050 ppm-mass. avec une teneur moyenne de l'ordre de 3000 ppm-mass.. Par ailleurs, la Figure III.9 met en évidence une bonne homogénéité de la microstructure le long de l'épaisseur des plaquettes après traitement thermique ; on n'observe plus d'hydrures massifs.

III.4. Oxydation sous vapeur d'eau à haute température

Après le chargement en hydrogène, la deuxième étape de l'élaboration des matériaux « modèles » consiste à introduire de l'oxygène dans les matériaux avec des teneurs totales visées de 0,5 à 0,9 %-mass.. Pour ce faire, les échantillons tubulaires préhydrurés de 66 mm de long ont été coupés en deux et ont été oxydés (en surface interne et externe, *i.e.* tube non bouché aux extrémités) sous vapeur d'eau à environ 1000°C dans un dispositif appelé DEZIROX 2 (CEA/DMN/SRMA) (Le Saux et al., 2014; Vandenberghe et al., 2010). La durée d'oxydation a été ajustée en fonction de la teneur en oxygène visée, en s'appuyant sur les données disponibles sur les cinétiques d'oxydation établies au cours d'études antérieures (Le Saux et al., 2014). Pour pouvoir estimer la durée d'exposition à la vapeur, la masse et les dimensions des échantillons ont été mesurées avant les essais. À l'issue de l'oxydation, les échantillons ont été refroidis jusqu'à température ambiante par une trempe directe à l'eau. La prise de masse par oxydation a finalement été calculée à partir de la masse de l'échantillon avant et après essai, permettant de déterminer la quantité d'oxygène absorbée par l'échantillon et d'estimer sa teneur en oxygène globale (moyenne) ; cette teneur est appelée teneur déduite du Gain de Masse (GdM). Des examens métallographiques effectués sur certains tubes de 30 et 60 mm de long oxydés à 1000°C sous vapeur d'eau ont montré que l'oxydation à 1000°C est suffisamment homogène le long de l'échantillon et de ses surfaces interne et externe pour ne pas induire d'hétérogénéité significative de la teneur en oxygène selon les différentes zones au sein d'un même échantillon.

La Figure III.10 présente la teneur en oxygène déduite du gain de masse en fonction de la racine carrée du temps d'oxydation à 1000°C sous vapeur d'eau pour 80 tubes en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ de 30 mm de long, à l'état de réception ou préhydrurés à différentes teneurs.

Conformément à la cinétique d'oxydation globalement parabolique attendue pour les conditions d'oxydation appliquées[29], on constate que la teneur en oxygène (déduite du GdM) après oxydation à 1000°C évolue de manière quasi-linéaire avec la racine carrée du temps d'oxydation. Pour des teneurs en hydrogène supérieures à 900 ppm-mass., les matériaux préhydrurés s'oxydent un peu plus vite que les matériaux non-préhydrurés mais aucune tendance claire en fonction du niveau de préhydruration n'est dégagée jusqu'à 3000 ppm-mass.. À noter que, pour des teneurs en hydrogène inférieures ou égales à ~600 ppm-mass., Brachet *et al.* (Brachet et al., 2008) et Le Saux *et al.* (Le Saux et al., 2014) n'ont pas constaté d'effet d'une préhydruration (par voie gazeuse) sur la cinétique d'oxydation des tubes en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ sous vapeur d'eau à 1000°C. Les dosages de l'hydrogène effectués sur quelques tubes en Zy4 et $M5_{Framatome}$ ne révèlent pas de prise d'hydrogène significative (quelques dizaines de ppm-mass. tout au plus) après oxydation sous vapeur d'eau à 1000°C. Cela est cohérent avec les observations de (Brachet et al., 2008; Desquines et al., 2016; Guilbert-Banti et al., 2016; Le Saux et al., 2014; Le Saux et al., 2019).

[29] Ceci ne serait plus vrai si on augmentait trop le temps d'oxydation appliqué, du fait du phénomène bien connu de « breakaway », intervenant en général au-delà d'une heure d'oxydation sous vapeur d'eau à 1000°C (Billone et al., 2008; Le Saux et al., 2019; Portier et al., 2005; Steinbrück et al., 2008).

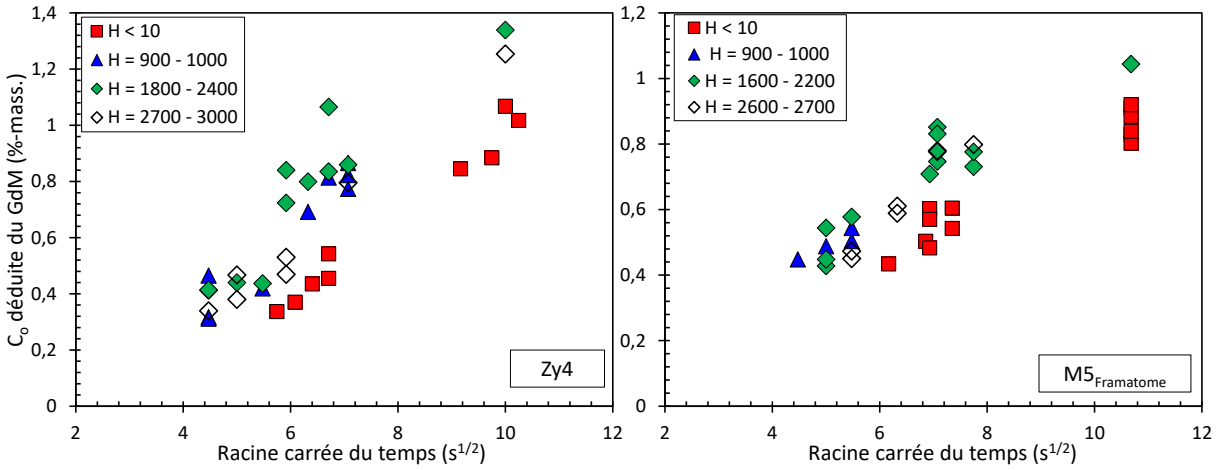


Figure III.10 : Teneur en oxygène (C_O) déduite du gain de masse en fonction de la racine carrée du temps d'oxydation sous vapeur d'eau à 1000°C pour différentes teneurs en hydrogène (en ppm-mass.)

La Figure III.11 présente un exemple de microstructure typique obtenue après oxydation/trempe, sur laquelle on distingue trois couches : la zircone avec une microstructure colonnaire, la phase $\alpha_{Zr}(O)$ dont les grains sont quasiment équiaxes et la phase ex-β_{Zr} constituée des lattes et d'aiguilles assez fines.

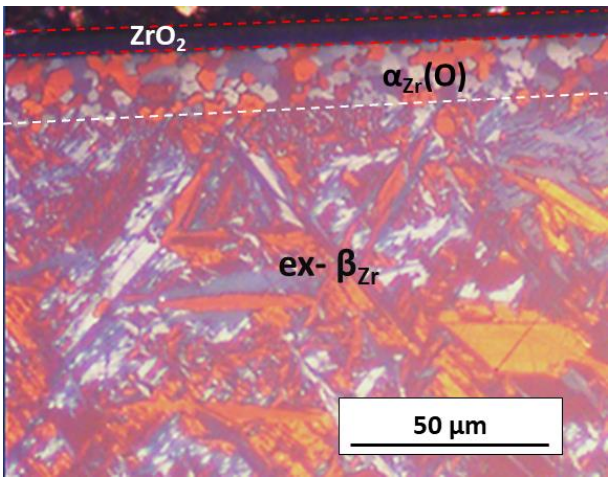


Figure III.11 : Micrographie optique en lumière polarisée d'une coupe transverse d'un échantillon en $M5_{Framatome}$ oxydé sous vapeur d'eau à 1000°C pendant 114s puis trempé à l'eau à température ambiante

III.5. Traitement thermique d'homogénéisation de l'oxygène

III.5.1. Protocole

Après avoir été chargés en hydrogène et oxydés sous vapeur d'eau à 1000°C, les échantillons ont été traités thermiquement à HT (1200 – 1300°C) sous atmosphère neutre dans le but d'homogénéiser l'oxygène par sa diffusion des couches extérieures vers la couche métallique sous-jacente, en réduisant progressivement l'épaisseur de la zircone, à l'instar de la démarche utilisée par Stern (Stern, 2007), sachant néanmoins que dans le cas de Stern, il s'agissait de plaquettes (et non de tubes) non préhydrurées.

Le travail de mise au point du protocole et des compléments sont présentés en Annexe B. Le protocole final de traitement thermique établi peut être résumé comme suit :

Tout d'abord, les échantillons sont encapsulés dans des capsules en quartz. Pour limiter la désorption de l'hydrogène lors du traitement thermique, le volume libre à l'intérieur des capsules a été réduit autant que possible. Pour cela, 3 tronçons de tube de 30 mm de long de mêmes caractéristiques (teneur en hydrogène et teneur globale en oxygène) sont empilés les uns sur les autres dans une même capsule de 10 mm de diamètre interne et d'environ 12 – 15 cm de long. Ensuite, une tige pleine cylindrique en quartz de 7 – 8 mm de diamètre est introduite au sein des tronçons de tube (Figure III.12).

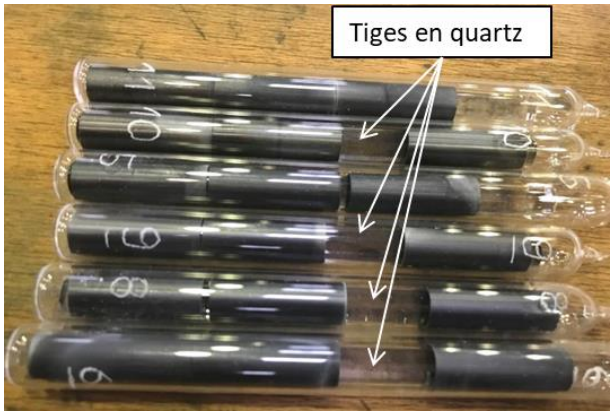


Figure III.12 : Capsules en quartz contenant des tronçons de tube en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ préhydrurés et oxydés et des tiges de quartz placées à l'intérieur des tubes avant traitement thermique d'homogénéisation

Pour capter les gaz résiduels, en particulier l'oxygène, un vide primaire est appliqué et des copeaux de zirconium-titane sont placés dans la partie haute du tube en quartz, légèrement scellée au préalable pour la séparer de la partie basse du tube en quartz contenant les échantillons. Avant de fermer les capsules, une certaine quantité de gaz d'argon (99,997 %-vol.) est insérée. La pression du gaz injecté dans les capsules à température ambiante dépend de la teneur en hydrogène initiale dans les échantillons, par exemple : 100 mbar pour les teneurs en hydrogène inférieures à 1000 ppm-mass., 50 mbar pour les teneurs en hydrogène comprises entre 1500 et 2000 ppm-mass. et 20 mbar pour les teneurs en hydrogène voisines de 3000 ppm-mass.. L'objectif est non seulement d'éviter la contraction, le gonflement voire l'éclatement des capsules (si l'on extrapole les données présentées sur la Figure B.6, une pression partielle d'hydrogène de l'ordre de 1 bar voire plus est attendue pour les échantillons préhydrurés à 2000 – 3000 ppm-mass.), mais aussi de limiter la désorption de l'hydrogène lors des traitements à 1200 – 1300°C (en raison de l'évolution de la pression partielle d'hydrogène à HT, cf. la loi de Sievert – Partie II.2.4). Enfin, les capsules sont scellées (en séparant les parties contenant les échantillons et les copeaux de zirconium-titane) à environ 3 – 5 cm de l'échantillon placé en extrémité pour limiter le volume libre à l'intérieur de la capsule tout en évitant de trop chauffer les échantillons.

Les échantillons sont ensuite mis dans un four (DEN/DMN/SRMA/LTMEX) porté progressivement, à une vitesse de l'ordre de 10°C/s, à 1200 ou à 1300°C selon les cas. La durée des traitements est fixée à 4h pour tous les échantillons. La température des traitements, limitée à 1300°C à cause des capsules en quartz utilisées, est choisie en se basant sur deux principes un peu antagonistes :

- elle doit être suffisamment élevée pour transformer le matériau « multicouches » constitué des phases ZrO_2, $\alpha_{Zr}(O)$ et β_{Zr} en une seule couche (ex-)β_{Zr} avec une répartition homogène de l'oxygène à l'échelle macroscopique ;
- elle ne doit pas être trop élevée pour limiter la désorption de l'hydrogène. En effet, au cours des traitements, une partie de l'hydrogène désorbe pour tendre vers l'équilibre thermodynamique. La pression partielle d'hydrogène dépend de la teneur initiale en hydrogène dans le matériau et, conformément à la loi de Sievert, elle augmente significativement avec la température, à partir de 1000°C (Dupin et al., 1999).

La Figure III.13 et la Figure III.14 représentent l'évolution de la fraction d'équilibre de la phase β_{Zr} (en %-mol[30].) en fonction de la température et de la teneur en hydrogène obtenue par les calculs thermodynamiques effectués avec Thermo-Calc et Zircobase pour du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ contenant 0,5 et 0,9 %-mass. d'oxygène. Bien que l'on soit un peu hors du domaine de validation de ces calculs (plus adaptés/validés à de plus faibles teneurs en hydrogène), ceux-ci permettent d'anticiper les évolutions des fractions de phases en fonction de la température.

On observe que pour des teneurs en hydrogène de 2000 – 3000 ppm-mass., le matériau contenant 0,5 ou 0,9 %-mass. d'oxygène serait 100% β_{Zr} à partir de 900 – 1000°C quelle que soit la teneur en oxygène dans le cas du Zy4. Cependant, pour le Zy4 contenant 0,9 %-mass. d'oxygène et 1000 ppm-mass. d'hydrogène, la température permettant d'atteindre 100% β_{Zr} à l'équilibre serait voisine de 1150 – 1200°C. Pour le $M5_{Framatome}$, les températures à partir desquelles le matériau atteint 100% β_{Zr} sont environ 50 – 100°C plus faibles par rapport à celles du Zy4 (Figure III.14). D'après ces calculs, dans tous les cas, une température supérieure ou égale à 1200°C semble suffisante pour transformer les échantillons entièrement en phase β_{Zr}. Les traitements ont donc été réalisés à 1300°C pour les échantillons contenant moins de 1000 ppm-mass. d'hydrogène et à 1200°C pour ceux contenant plus d'hydrogène.

À la fin des traitements, les capsules sont sorties du four et cassées « manuellement » à l'aide d'une pince et d'un marteau dans un bac d'eau à température ambiante pour figer au mieux la microstructure des matériaux traités via une trempe. Les échantillons contenant moins de 1000 ppm-mass. d'hydrogène ont été trempés directement à l'eau (en pratique, du fait du protocole appliqué, il est néanmoins possible que les échantillons aient commencé à refroidir un peu avant d'être effectivement trempés). Pour les échantillons chargés à 2000 – 3000 ppm-mass. d'hydrogène, un refroidissement four coupé à 1 – 3°C/s a été appliqué jusqu'à 1100°C avant trempe à l'eau avec l'idée de permettre aux échantillons de réabsorber une partie de l'hydrogène ayant éventuellement désorbé au cours du traitement à 1200°C. Les conditions expérimentales appliquées sont présentées dans le Tableau III.1.

[30] Pourcentage molaire

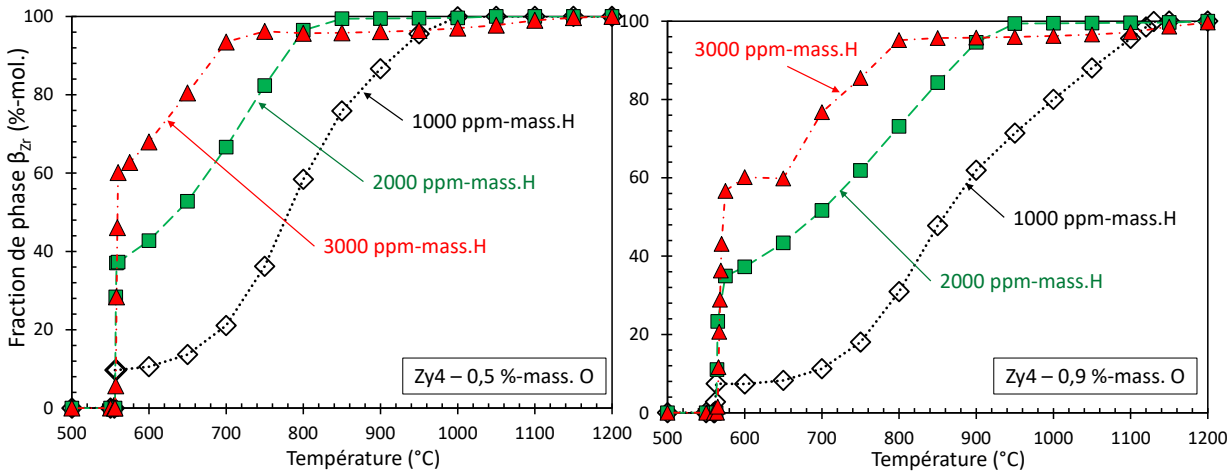


Figure III.13 : Évolution de la fraction de phase β_{Zr} à l'équilibre en fonction de la température et de la teneur en hydrogène pour des teneurs en oxygène de 0,5 %-mass. (à gauche) et de 0,9 %-mass. (à droite), prédite pour du Zy4 à partir de calculs Thermo-Calc en utilisant la Zircobase

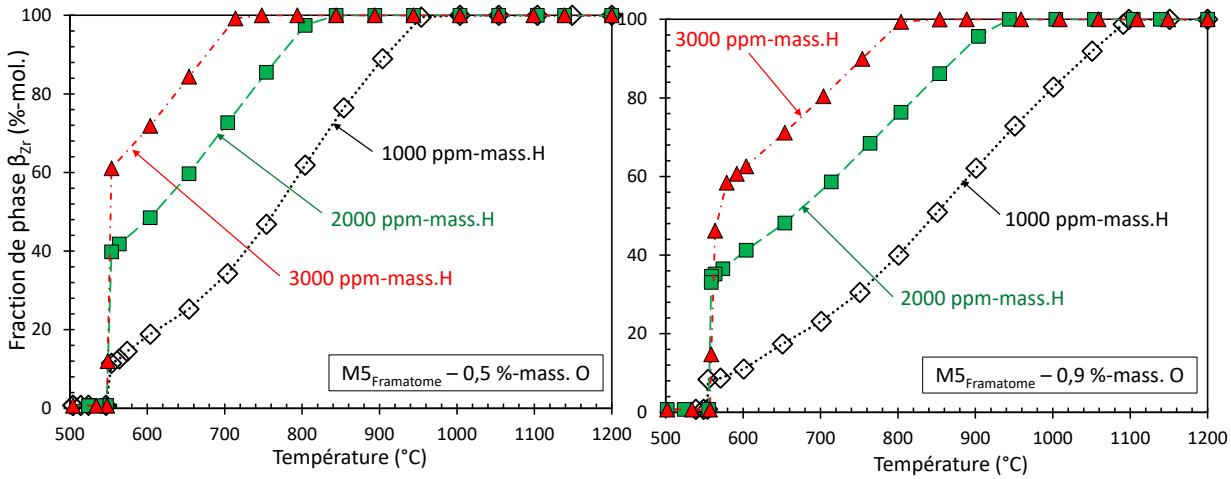


Figure III.14 : Évolution de la fraction de phase β_{Zr} à l'équilibre en fonction de la température et de la teneur en hydrogène pour des teneurs en oxygène de 0,5 %-mass. (à gauche) et de 0,9 %-mass. (à droite), prédite pour du $M5_{Framatome}$ à partir de calculs Thermo-Calc en utilisant la Zircobase

C_H (ppm-mass.)	**Pression d'Ar (mbar)**	**T des TTh (°C)**	**T avant la trempe (°C)**
< 1000	100	1300	1300
1500 – 2000	50	1200	1100
~ 3000	20	1200	1100

Tableau III.1 : Conditions des traitements thermiques d'homogénéisation appliqués en fonction de la teneur en hydrogène (C_H) initiale dans les échantillons

III.5.2. Caractérisations préliminaires des matériaux « modèles » chargés en hydrogène et en oxygène

III.5.2.a. Désorption éventuelle et homogénéité de la répartition de l'hydrogène

À l'issue des traitements thermiques, de petits tronçons ont été prélevés dans tous les échantillons pour effectuer un dosage de l'hydrogène à l'aide de l'analyseur HORIBA EMGA 821. La Figure III.15 compare les résultats des dosages effectués avant et après traitement thermique d'homogénéisation à 1200 – 1300°C sur des tubes en Zy4 et en $M5_{Framatome}$. Ces analyses montrent clairement l'absence de désorption significative de l'hydrogène lors des traitements thermiques.

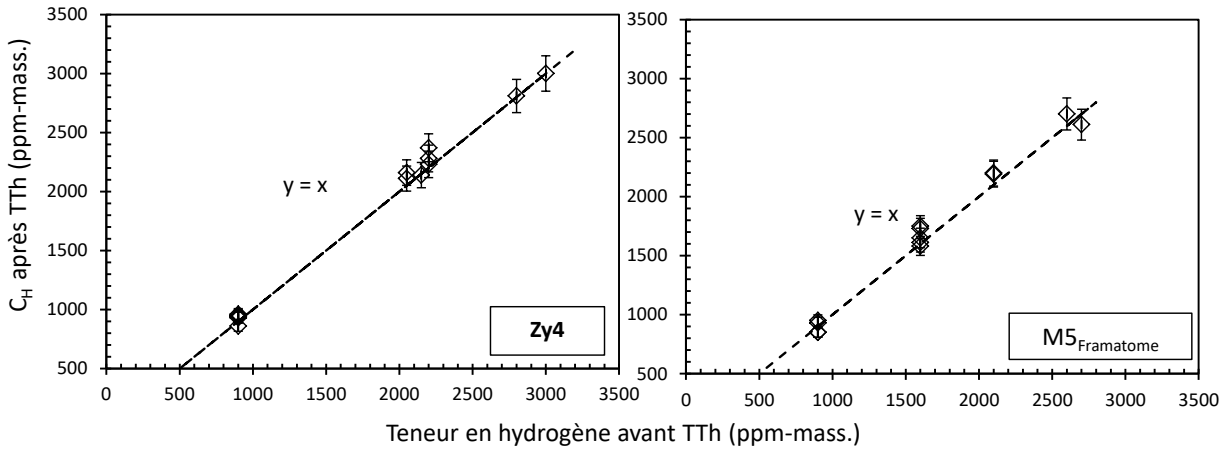


Figure III.15 : Teneurs en hydrogène (C_H) dans des échantillons en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ mesurées avant et après les traitements thermiques à 1200 – 1300°C

Pour vérifier l'homogénéité de la répartition de l'hydrogène dans les échantillons, en plus des dosages destructifs par analyse de gaz, une analyse non destructive par radio-neutrographie a été effectuée au laboratoire Léon Brillouin (CEA/LLB, F. Ott) sur un échantillon en Zy4 contenant 2600 – 2700 ppm-mass. d'hydrogène et 0,4 %-mass. d'oxygène traité à 1200°C. Les résultats mettent en évidence un léger gradient de ±10% de la concentration en hydrogène comme illustré sur la Figure III.16 et la Figure III.17). Ceci est cohérent avec les dosages de l'hydrogène effectués par analyse de gaz (Figure III.17).

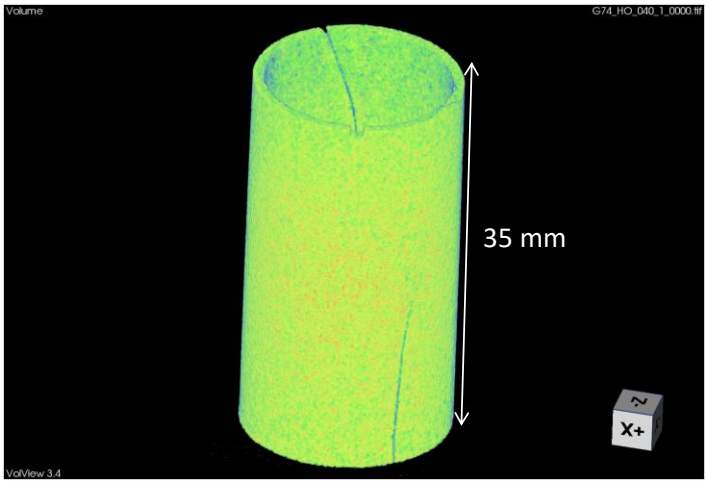


Figure III.16 : Image obtenue par radio-neutrographie d'un tube en Zy4 contenant 2600 – 2700 ppm-mass. d'hydrogène et 0,4 %-mass. d'oxygène (teneur déduite du GdM) après traitement thermique à 1200°C (le tube s'est fissuré à deux endroits au cours de la découpe à l'issue du traitement)

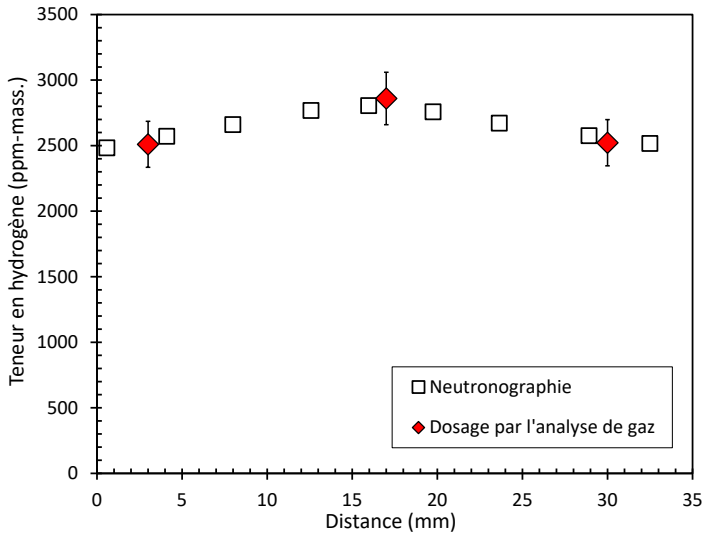


Figure III.17 : Teneurs en hydrogène mesurées par dosage classique par analyse de gaz et par neutronographie le long d'un tube en Zy4 contenant 2600 – 2700 ppm-mass. d'hydrogène et 0,4 %-mass. d'oxygène (teneur déduite du GdM) traité à 1200°C

III.5.2.b. Absorption et homogénéité de la répartition de l'oxygène

Après les traitements thermiques, des mesures de microdureté Vickers 100g (Hv) ont été effectuées sur toute l'épaisseur des échantillons, à 45° par rapport à la direction radiale du tube, avec un pas de 50 µm entre les mesures, pour vérifier l'homogénéité de la dureté et donc de la répartition (à l'échelle macroscopique) de l'oxygène, qui a un effet durcissant sur les matériaux trempés. La Figure III.18 donne des exemples d'empreintes de microdureté Vickers 100g. Elles ont une taille de l'ordre de 15 – 20 µm.

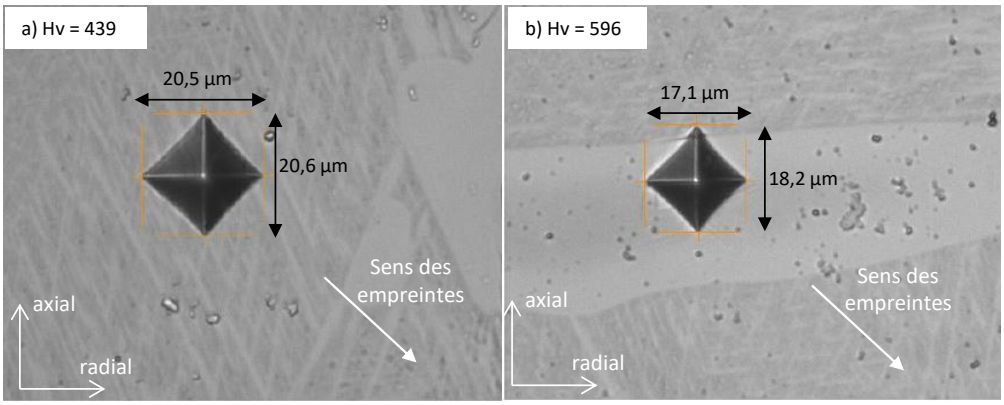


Figure III.18 : Micrographies optiques en lumière blanche montrant des empreintes de microdureté Vickers (100g) dans un échantillon en M5$_{Framatome}$ préhydruré à 1600 ppm-mass. et chargé en oxygène à 0,73 %-mass. d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe depuis 1100°C après traitement thermique à 1200°C pendant 4h : (a) dans la phase 100% ex-β_{Zr} et (b) au sein d'une latte α_{Zr} enrichie en oxygène ; valeurs de microdureté Vickers Hv associées

La Figure III.19 montre que les échantillons, à l'issue des traitements thermiques, sont macroscopiquement homogènes selon leur épaisseur, en particulier les échantillons contenant environ 0,5 %-mass. d'oxygène et 1000 ppm-mass. d'hydrogène. Sur les échantillons contenant environ 0,9 %-mass. d'oxygène en moyenne, les valeurs de microdureté fluctuent de façon plus importante. Ces fluctuations sont liées au « partitioning » de l'oxygène lors de la transformation de phases du zirconium au cours du refroidissement, conduisant à la formation de zones enrichies et de zones appauvries en oxygène (Stern, 2007), comme l'illustre la Figure III.18. Par ailleurs, la Figure III.19 met en évidence le fait que la valeur moyenne de microdureté Vickers est du même ordre de grandeur pour les échantillons contenant une même teneur en oxygène, plus ou moins indépendamment de la teneur en hydrogène. Cela confirme que pour une structure ex-β_{Zr} trempée, l'effet durcissant de l'oxygène est beaucoup plus important que celui de l'hydrogène (Brachet et al., 2017).

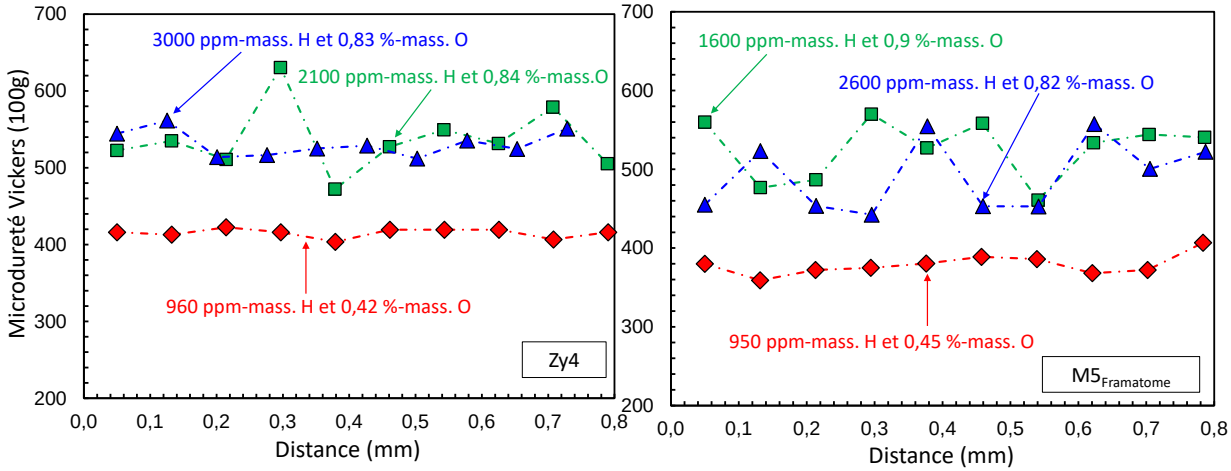


Figure III.19 : Valeurs de microdureté Vickers 100g mesurées après traitement thermique d'homogénéisation dans l'épaisseur, en diagonale, de tubes en Zy4 et en M5$_{Framatome}$ chargés en hydrogène et en oxygène

Il est possible d'estimer la teneur moyenne en oxygène dans l'épaisseur des échantillons après les traitements thermiques à l'aide des corrélations proposées par (Brachet et al., 2008) entre la teneur en oxygène C_O en %-mass. et la valeur de *Hv* pour la structure ex-β_{Zr} :

Zy4 : $$Hv = 370 \times C_O + 224$$ Équation III.1

$M5_{Framatome}$: $$Hv = 344 \times C_O + 199$$ Équation III.2

La teneur en oxygène moyenne dans l'épaisseur des échantillons après les traitements thermiques déduite de la valeur de *Hv* est comparée sur la Figure III.20 avec celle déduite du gain de masse mesuré après oxydation sous vapeur d'eau à 1000°C. On constate un bon accord entre ces deux méthodes de mesure. Cela permet de supposer qu'il n'y a pas eu de prise d'oxygène supplémentaire significative pendant les traitements thermiques d'homogénéisation (et que, comme évoqué précédemment, l'hydrogène joue un rôle intrinsèque secondaire sur le durcissement mesuré).

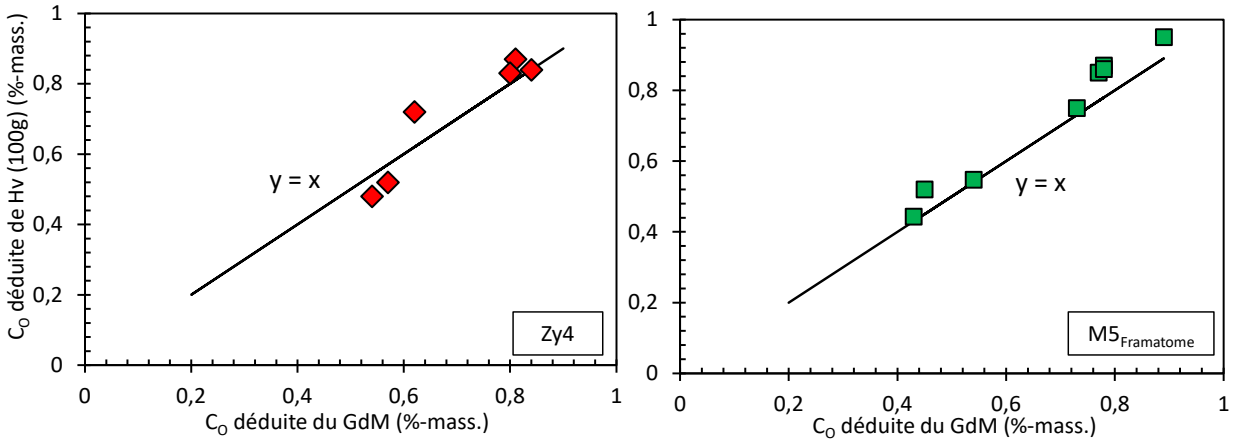


Figure III.20 : Teneur en oxygène (C_O) moyenne déduite de la valeur moyenne de microdureté Vickers 100g, selon les corrélations proposées dans (Brachet et al., 2008), après les traitements thermiques d'homogénéisation (trempe depuis 1100 ou 1300°C) en fonction de la teneur en oxygène déduite du GdM mesuré à l'issue de l'oxydation sous vapeur d'eau à 1000°C

III.5.2.c. Microstructure des échantillons à l'issue des traitements thermiques

La Figure III.21, la Figure III.22 et la Figure III.23 représentent la microstructure observée au MEB de gaines en Zy4 chargées à différentes teneurs en hydrogène et en oxygène à l'issue d'une trempe après traitement thermique à 1200°C ou 1300°C pendant 4h. On vérifie l'absence de couche d'oxyde et de phase $\alpha_{Zr}(O)$, sauf dans le cas du Zy4 préhydruré à 930 ppm-mass. et oxydé à 0,87 %-mass. (Figure III.23). On observe une structure ex-β_{Zr} trempée typique constituée de très fines « aiguilles » enchevêtrées. La Figure III.21 met en évidence la présence de « variants/lamelles » orientés à 60° les uns par rapport aux autres, conformément aux relations de Burgers entre la phase « mère » β_{Zr} et la phase « fille » α_{Zr} (Burgers, 1934; Crépin, 1995). Au sein de cette phase, on constate la présence d'une fluctuation de la teneur en oxygène, liée au « partitioning » pendant le changement de phases au refroidissement, avec la teneur maximale locale pouvant atteindre 1 %-mass. (Figure III.22 et Figure

III.23). Cela est cohérent avec les observations faites par (Stern, 2007) sur des échantillons en Zy4 oxydés à plus de 0,5 %-mass. trempés directement depuis 1200 – 1300°C.

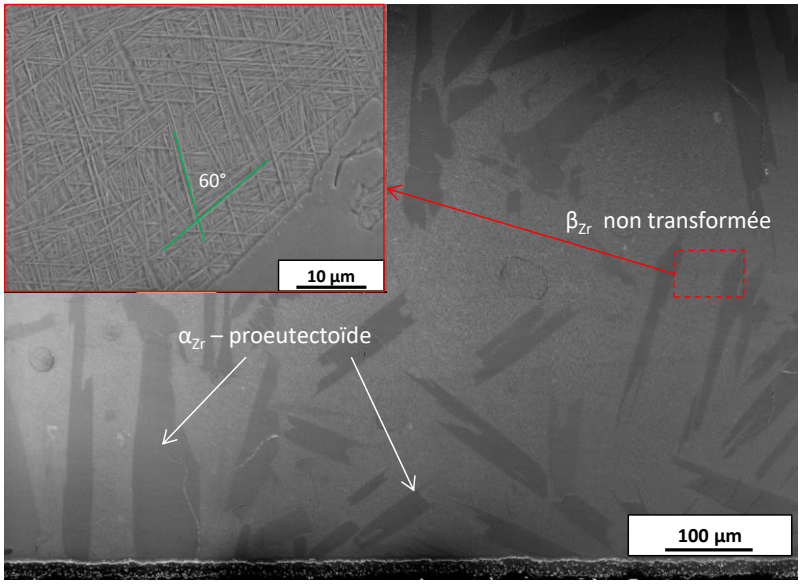


Figure III.21 : Microstructure observée au MEB en mode électrons secondaires (SE) d'une gaine en Zy4 préhydrurée à 950 ppm-mass. et chargée en oxygène à 0,57 %-mass. d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe après traitement thermique à 1300°C pendant 4h

Malgré l'homogénéité macroscopique de l'oxygène dans l'épaisseur des échantillons, des « lattes » plus ou moins grossières ont été observées systématiquement au sein des échantillons, quelle que soit la teneur en oxygène (supérieure à environ 0,5 %-mass.). La taille de ces lattes est de l'ordre de 30 – 40 µm de largeur et de 50 – 80 µm de longueur pour l'échantillon contenant environ 0,57 %-mass. d'oxygène ou de 50 – 90 µm de largeur et de 200 – 400 µm de longueur dans le cas du Zy4 avec 0,83 %-mass. d'oxygène. La filiation du profil de concentration en oxygène effectuée par microsonde électronique dans l'épaisseur (en diagonale) (Figure III.22) permet d'identifier la nature de ces lattes grossières : phase α_{Zr}-proeutectoïde enrichie en oxygène formée vraisemblablement au début du refroidissement à HT. La teneur en oxygène dans ces lattes α_{Zr}-proeutectoïde est proche de 2,2 – 2,5 %-mass.. La formation des lattes α_{Zr}-proeutectoïde enrichies en oxygène pourrait être due au refroidissement intermédiaire, à une vitesse de l'ordre de quelques dizaines de °C/s, avant la trempe effective à l'eau. En effet, dans notre protocole, après les traitements thermiques d'homogénéisation, les capsules contenant les échantillons sont sorties du four puis cassées dans un bac d'eau froide ; le transfert du four au bac d'eau n'est pas instantané, bien que relativement rapide (quelques secondes à quelques dizaines de secondes), ce qui pourrait favoriser la diffusion de l'oxygène pour former les lattes α_{Zr}-proeutectoïde au début de la transformation de phases juste en dessous de 1100 ou de 1300°C. De plus, en raison de l'effet α-gène de l'oxygène, la température de début de transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement en présence d'oxygène augmente avec sa teneur moyenne. Cela expliquerait que la taille et la fraction de ces lattes sont d'autant plus importantes que la teneur en oxygène (moyenne) est élevée.

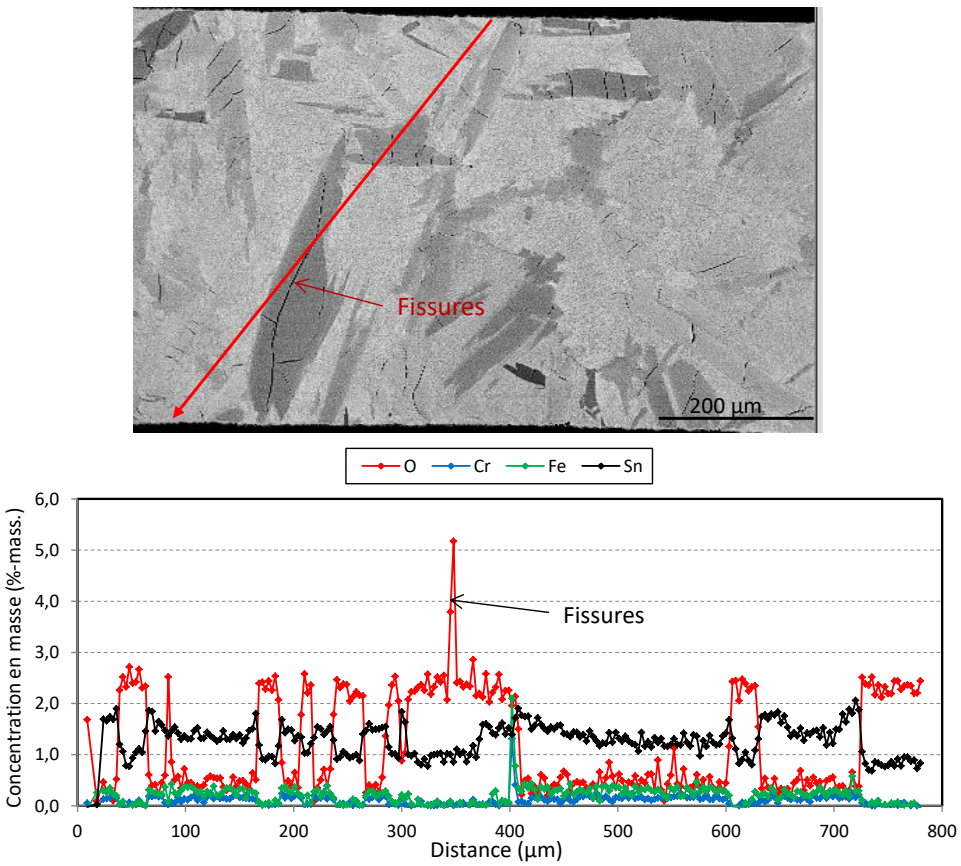


Figure III.22 : Microstructure observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) d'une gaine en Zy4 préhydrurée à 3000 ppm-mass. et oxydée à 0,83 %-mass. d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe depuis 1100°C après un traitement thermique à 1200°C pendant 4h ; profils des concentrations en O, Cr, Fe et Cr obtenus à la microsonde électronique à travers l'épaisseur, le long de la ligne rouge représentée sur la micrographie

Sur les profils des éléments chimiques obtenus par la microsonde électronique de la Figure III.22 et la Figure III.23, on peut observer que, contrairement à son effet α-gène dans le Zy-4 non chargé en oxygène, l'étain a tendance ici à ségréger dans les dernières zones β_{Zr} à se transformer en phase α_{Zr}. Ce phénomène peut s'expliquer par un effet de « compétition » thermodynamique entre les affinités respectives de l'étain et de l'oxygène vis-à-vis des phases allotropiques α_{Zr} et β_{Zr} à HT. Il a en effet été montré que, au-delà d'une teneur « critique » en oxygène (autour de 0,5%-mass.), l'étain a tendance à enrichir préférentiellement la phase β_{Zr} en équilibre avec la phase α_{Zr} (enrichie en oxygène) à HT (Brachet et al., 2011). Les autres éléments d'addition du Zy-4 (à savoir le fer et le chrome) ont quant à eux enrichi les dernières zones β_{Zr} à se transformer, conformément à leur caractère β-gène.

Comme l'illustre la Figure III.22, des fissures sont visibles au sein des lattes α_{Zr}-proeutectoïde (ces fissures sont perpendiculaires à la longueur de ces lattes) dans les matériaux contenant à la fois de fortes teneurs en hydrogène et en oxygène. Au niveau de ces fissures, un pic de teneur en oxygène, allant jusqu'à plus de 5 %-mass., est observé sur le profil de la Figure III.22. Ce pic est *a priori* associé à la résine d'enrobage. On peut supposer que ces fissures se sont formées au cours de la préparation métallographique, en particulier lors de l'enrobage (la pression appliquée dans l'enrobeuse est de 180

MPa et la polymérisation de la résine s'accompagne d'un léger retrait) et du polissage mécanique. Cette hypothèse sera discutée en Partie V.3.2.c.

Pour le cas du Zy4 contenant une forte teneur en oxygène, ~0,9 %-mass., mais une teneur en hydrogène inférieure à 1000 ppm-mass. (cf. l'exemple de la Figure III.23), le traitement thermique à 1300°C pendant 4h ne suffit pas à homogénéiser l'oxygène dans toute l'épaisseur : de part et d'autre de la couche ex-β_{Zr} dont la teneur moyenne en oxygène est de 0,5 %-mass., il existe une couche de 150 µm d'épaisseur de phase α_{Zr}(O) avec une teneur en oxygène de l'ordre de 2 – 2,5 %-mass. (aucune couche d'oxyde n'est observée). Il s'avère donc que la durée du traitement à 1300°C ou plus vraisemblablement la température de 1300°C ne sont pas suffisamment élevées pour atteindre 100% β_{Zr} dans ce cas particulier.

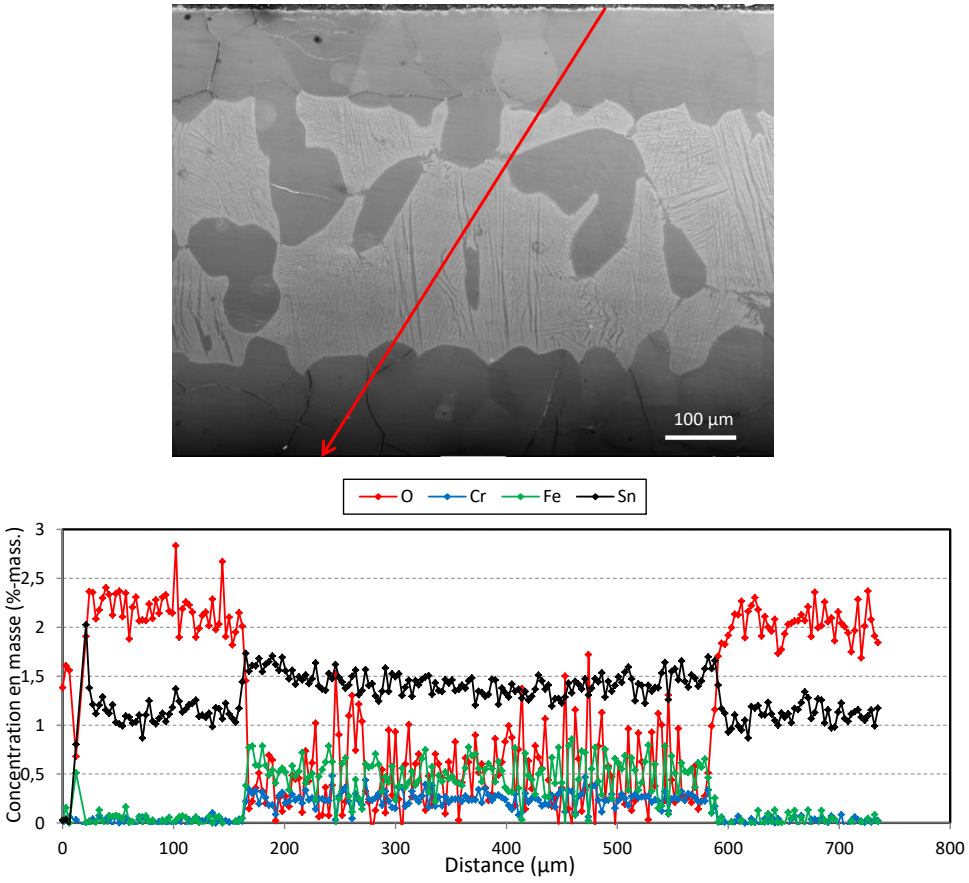


Figure III.23 : Microstructure observée au MEB en mode SE d'une gaine en Zy4 préhydrurée à 930 ppm-mass. et chargée à 0,87 %-mass. d'oxygène d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe après un traitement thermique à 1300°C pendant 4h ; profils des concentrations en O, Cr, Fe et Cr obtenus à la microsonde électronique à travers l'épaisseur, le long de la ligne rouge représentée sur la micrographie

Dans le cas du $M5_{Framatome}$, les mêmes observations peuvent être faites pour les tubes chargés à la fois à de fortes teneurs en oxygène et en hydrogène. Cependant, à titre de comparaison, la Figure III.24 représente la microstructure observée au MEB d'une gaine en $M5_{Framatome}$ non préhydrurée contenant 0,83 %-mass. d'oxygène. Contrairement au cas du Zy4 contenant une même teneur en oxygène mais préhydruré à 930 ppm-mass. (Figure III.23), on n'observe pas de couche α_{Zr}(O), ni de zircone, sachant

que les fluctuations importantes des valeurs de microdureté Vickers 100g mesurées sont à relier à la présence de lattes α_{Zr} enrichies en oxygène. Comparativement au Zy4, ce comportement métallurgique un peu différent du $M5_{Framatome}$ peut s'expliquer par des températures de transformation de phases (au refroidissement) un peu plus basses, pour cet alliage contenant du niobium (élément β-gène et présentant une diffusivité moindre, d'où un caractère « trempant »).

D'autres résultats, concernant notamment la microstructure des échantillons en $M5_{Framatome}$ contenant à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène, sont présentés dans l'Annexe B.4.

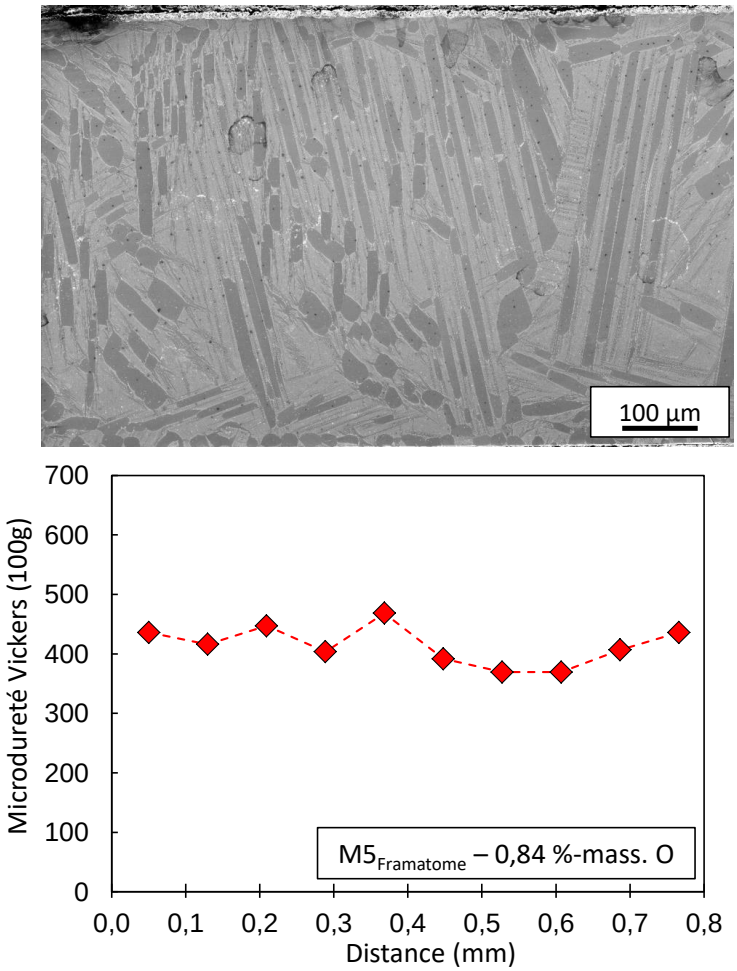


Figure III.24 : Microstructure observée au MEB en mode SE et profil de microdureté Vickers (100g) obtenu dans toute l'épaisseur (en diagonale) d'une gaine en $M5_{Framatome}$ avec 0,84 %-mass. d'oxygène d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe après un traitement thermique à 1300°C pendant 4h

III.6. Conclusion

Ce chapitre présente le protocole mis au point pour obtenir des matériaux « modèles » en alliages de zirconium homogènes préhydrurés à 1000 – 3000 ppm-mass. (~10 – 20 %-at.) et chargés en oxygène à 0,5 – 0,9 %-mass. (2 – 5 %-at.), destinés aux caractérisations métallurgiques et mécaniques présentées dans les chapitres suivants. Le protocole est schématisé sur la Figure III.25. À noter que des lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde enrichies en oxygène (non représentées sur la figure) sont, dans certains cas, présentes dans le matériau final, en particulier pour les plus fortes teneurs en oxygène.

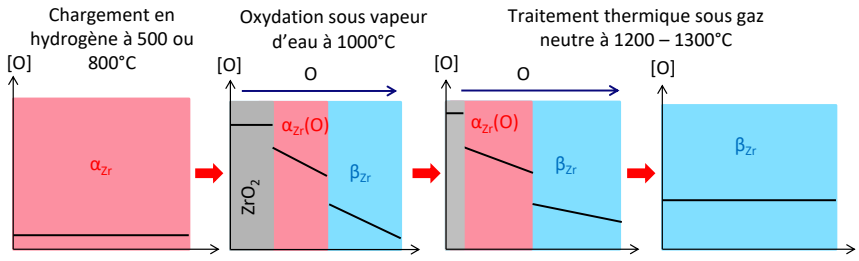


Figure III.25 : Schéma du protocole d'obtention des matériaux « modèles » chargés à la fois en oxygène et en hydrogène ; représentation schématique du profil de la concentration en oxygène à travers l'épaisseur de l'échantillon

La plupart des chargements en hydrogène ont été réalisés à 800°C sur des tronçons de tubes en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ sous argon hydrogéné à 5 %-vol.. Un protocole de chargement en hydrogène à 500°C sous gaz d'hydrogène pur a été également mis au point et appliqué pour charger des plaquettes en zirconium Van Arkel et en Zy4.

Une partie des échantillons a ensuite été oxydée sous vapeur d'eau à 1000°C afin d'introduire la quantité souhaitée d'oxygène. Un traitement thermique de 4h à 1200 ou 1300°C sous argon suivi d'une trempe à l'eau a ensuite été effectué sur les échantillons oxydés afin d'homogénéiser la répartition de l'oxygène en réduisant progressivement l'épaisseur de la couche d'oxyde de zirconium. Aucun échantillon n'a rompu lors de ces traitements.

Les caractérisations systématiques réalisées post-traitement ont globalement montré l'absence de désorption significative de l'hydrogène lors des traitements à HT et une homogénéité macroscopique satisfaisante de l'oxygène, à l'exception des échantillons en Zy4 chargés à plus de 0,8 %-mass. en oxygène et contenant moins de 1000 ppm-mass. d'hydrogène pour lesquels une couche de α_{Zr}(O) subsiste. Au sein des microstructures ex-β_{Zr} trempées, on observe la présence de lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde plus ou moins grossières enrichies en oxygène (2 – 2,5 %-mass.). Comme observé lors d'études antérieures (Stern, 2007), celles-ci se seraient formées à HT au tout début du refroidissement. Ces sous-structures ne constituent toutefois pas une hétérogénéité microstructurale trop gênante car, comme nous le verrons, ces échantillons ont subi par la suite une nouvelle incursion à HT contribuant à réhomogénéiser et « effacer » au moins en partie ces microstructures particulières.

Les échantillons « modèles » ainsi élaborés ont été utilisés pour des caractérisations, qui seront au cœur des chapitres suivants, permettant d'étudier les évolutions métallurgiques et les propriétés mécaniques des matériaux au cours du refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}.

Chapitre 4

Influence de la teneur en hydrogène sur les évolutions métallurgiques des matériaux au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}

Sommaire

IV.1. Introduction 85
IV.2. Prévisions thermodynamiques à l'équilibre 86
IV.3. Étude globale et indirecte des évolutions métallurgiques par calorimétrie 88
IV.3.1. Matériaux et conditions expérimentales 88
IV.3.2. Évolution typique du flux de chaleur 90
IV.3.3. Hypothèses et choix faits pour l'analyse semi-quantitative des résultats 92
IV.3.4. Températures de disparition (au chauffage) et d'apparition (au refroidissement) des hydrures 94
IV.3.5. Évolution des fractions de phases en fonction de la température 101
IV.4. Étude des évolutions métallurgiques par diffraction de neutrons et de rayons X 106
IV.4.1. Introduction 106
IV.4.2. Matériaux et conditions expérimentales 106
IV.4.2.a. Diffraction de neutrons 107
IV.4.2.b. Diffraction de rayons X 109
IV.4.2.c. Dépouillement des diffractogrammes de neutrons et de rayons X 111
IV.4.3. Évolutions métallurgiques en température au cours du refroidissement 114
IV.4.4. Analyses quantitatives des fractions des phases au cours du refroidissement 118
IV.4.5. Influence de la teneur en hydrogène et du scénario de refroidissement sur la précipitation de l'hydrogène et de la phase β_{Zr}*(Nb,H) 122
IV.4.6. Variation des paramètres de maille en fonction de la température au refroidissement 126
IV.4.6.a. Évolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr} 126
IV.4.6.b. Discussion : effets microchimiques sur l'évolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr} 130
IV.4.6.c. Évolution du paramètre de maille de la phase β_{Zr} 132
IV.4.6.d. Évolution des paramètres de maille des hydrures 134
IV.4.6.e. Évolution du paramètre de maille de la phase β_{Zr} enrichie en Nb (et en H) 136
IV.4.7. Évolution des paramètres de maille à la température ambiante en fonction de la teneur en hydrogène et du scénario de refroidissement 137
IV.5. Conclusions 143

IV. Influence de la teneur en hydrogène sur les évolutions métallurgiques des matériaux au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}

IV.1. Introduction

La tenue mécanique de la gaine pendant et après la trempe à la fin d'un transitoire APRP est principalement liée au comportement de la couche résiduelle (ex-)β_{Zr} ; les deux autres couches externes formées lors de l'oxydation à HT sont en effet totalement fragiles macroscopiquement à basse température et sont supposées avoir une faible contribution mécanique. Le comportement mécanique de la couche (ex-)β_{Zr} dépend essentiellement de la température, de ses teneurs en oxygène et en hydrogène et, de manière générale, des évolutions métallurgiques qui s'opèrent en son sein lors du refroidissement. La majorité des études menées sur l'effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique de la couche (ex-)β_{Zr} a été réalisée pour des teneurs en hydrogène inférieures à 1000 ppm-mass., typiques de celles issues de la corrosion en conditions nominales de fonctionnement en réacteur. Les études concernant les plus fortes teneurs en hydrogène sont peu nombreuses et souvent limitées à la température ambiante (Pshenichnikov et al., 2015b; Pshenichnikov et al., 2015a). Turque *et al.* ont récemment montré que les propriétés mécaniques de la structure ex-β_{Zr} et l'effet de l'hydrogène évoluent avec la température (Turque et al., 2018). Une première tendance décrivant l'évolution de la Température de Transition Ductile - Fragile (TTDF) macroscopique a été établie en fonction de la teneur globale en hydrogène. Pour interpréter ces résultats, il est nécessaire de connaître les évolutions métallurgiques se produisant durant le refroidissement depuis les HT. Ces évolutions n'ont été que peu étudiées pour les fortes teneurs en hydrogène, sachant qu'elles sont *a priori* assez différentes de celles observées pour des teneurs en hydrogène plus faibles, du fait notamment de la réaction eutectoïde attendue vers 550°C pour les teneurs en hydrogène supérieures à environ 900 ppm-mass..

Ce chapitre a pour but d'améliorer la compréhension et d'apporter des données sur l'effet de fortes teneurs en hydrogène sur les évolutions métallurgiques de la structure (ex-)β_{Zr} au cours du refroidissement depuis les HT (domaine β_{Zr}), et sur la microstructure résultante à l'issue du refroidissement.

Nous tenterons notamment de répondre aux différentes interrogations qui ont été posées à l'issue du chapitre II, par exemple :

- Les évolutions métallurgiques s'opérant au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} sont-elles différentes pour le Zy4 et le $M5_{Framatome}$ (tous deux fortement hydrurés) ?

- Reste-t-il de l'hydrogène en solution solide à l'issue du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} ? Cela dépend-il de la vitesse de refroidissement et de la teneur en hydrogène ?

- Y a-t-il également précipitation d'hydrures (métastables ?) γ_{ZrH} à la fin du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}, lorsque le matériau contient « juste » quelques centaines de ppm-mass.

d'hydrogène et qu'il n'y a donc pas eu de transformation eutectoïde ? La précipitation d'hydrures γ_{ZrH} dépend-elle de la vitesse de refroidissement ?

- Comment évoluent les paramètres de maille des phases, notamment ceux des phases α_{Zr}, β_{Zr} et des hydrures, en fonction de la température au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} ? Peut-on relier ces évolutions à la dilatation thermique et aux effets additionnels des phénomènes de « partitioning » microchimique lors des différents changements de phases qui s'opèrent (*i.e.*, enrichissement-appauvrissement des différentes phases en hydrogène, en oxygène et en certains éléments d'addition, modification de leur stœchiométrie, …) ?

- Pourquoi les paramètres de maille de la phase α_{Zr} (ex-β_{Zr}) à température ambiante augmentent-ils avec la teneur moyenne en hydrogène (sachant qu'on peut s'attendre à ce que tout l'hydrogène soit précipité à l'équilibre à 20°C) ?

Des caractérisations métallurgiques ont donc été effectuées sur des matériaux fortement préhydrurés, jusqu'à environ 3300 ppm-mass. dans le cas du Zy4 et environ 7000 ppm-mass. dans le cas du $M5_{Framatome}$ (Figure IV.1 et Figure IV.*2*). Dans un premier temps, les évolutions métallurgiques attendues à l'équilibre thermodynamique sont présentées. Les résultats d'essais de calorimétrie sont ensuite discutés. Cette technique, régulièrement utilisée pour caractériser de manière indirecte les évolutions métallurgiques au sein des alliages de zirconium (Brachet et al., 2002; Toffolon-Masclet et al., 2008), est sensible à la plupart des transformations de phases et des réactions de précipitation/dissolution de phases secondaires au sein des alliages de zirconium. Néanmoins, comme le montreront les résultats présentés dans cette partie, il est parfois difficile, pour les matériaux fortement enrichis en hydrogène tels qu'étudiés ici, de déconvoluer les différents phénomènes car ils ont lieu sur les mêmes domaines de températures. Pour essayer d'y parvenir, des expériences de diffraction de neutrons *in-situ* au refroidissement ont été réalisées. Des analyses complémentaires de Diffraction de Rayons X (DRX) ont également été effectuées à température ambiante. Toutes ces données expérimentales sont confrontées aux prévisions thermodynamiques.

IV.2. Prévisions thermodynamiques à l'équilibre

Pour anticiper les évolutions métallurgiques susceptibles de se produire au sein des matériaux étudiés en fonction de la température et de leurs compositions chimiques respectives (en particulier de leurs teneurs en hydrogène et en oxygène), des calculs thermodynamiques à l'équilibre ont été effectués à l'aide du logiciel Thermo-Calc et de la base de données Zircobase, en prenant en compte tous les éléments chimiques d'alliage (Dupin et al., 1999; Lafaye et al., 2019). Ces calculs n'ont, à ce stade, pas encore été validés pour les teneurs en hydrogène élevées étudiées ici, du fait de manque de données expérimentales. Les résultats de (Turque, 2016) ont néanmoins montré que les calculs thermodynamiques effectués avec cette base de données pouvaient rendre compte de manière satisfaisante des évolutions métallurgiques s'opérant au sein du Zy4 contenant environ 3300 ppm-mass. d'hydrogène, refroidi depuis le domaine β_{Zr}. On s'appuiera sur ces prévisions thermodynamiques pour faire une première analyse des résultats des essais de calorimétrie (cf. Partie IV.3). La pertinence de ces prévisions sera discutée en Partie IV.4.4. à la lumière de résultats d'analyses de diffraction de neutrons *in-situ* notamment.

La Figure IV.1 et la Figure IV.2 représentent les diagrammes de phases pseudo-binaires du Zy4 – H et du $M5_{Framatome}$ – H obtenus via des calculs thermodynamiques. Bien qu'il faille rester, à ce stade, très prudent sur la validité et le caractère « prédictif » de ces calculs thermodynamiques effectués via des extrapolations, on peut faire les constats suivants pour les teneurs en hydrogène typiquement comprises entre 1000 et 5000 ppm-mass. :

- On retrouve le caractère β-gène de l'hydrogène, qui se manifeste par une diminution importante de la température du transus supérieur ($\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$) avec l'augmentation de la teneur en hydrogène. Ainsi, selon la teneur en hydrogène dans l'intervalle considéré, le matériau peut être 100% β_{Zr} dès 600°C.

- Lors d'un refroidissement effectué depuis le domaine 100% β_{Zr}, les diagrammes à l'équilibre calculés prédisent les deux transformations principales successives suivantes (hors précipitation de petites quantités de phases secondaires intermétalliques et/ou de β_{Nb}) :
    - $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$-proeutectoïde + β_{Zr} (formation de phase α_{Zr}-proeutectoïde)
    - α_{Zr}-proeutectoïde + $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$-proeutectoïde + δ_{ZrH2-x} + α_{Zr}-eutectoïde (décomposition eutectoïde de la phase β_{Zr} résiduelle en hydrures δ_{ZrH2-x} et α_{Zr})
    - En dessous du palier « eutectoïde », le diagramme prévoit la précipitation progressive de la quantité résiduelle d'hydrogène en solution solide sous forme d'hydrures δ_{ZrH2-x}, conformément à la variation bien connue de la limite de solubilité de l'hydrogène dans α_{Zr} aux plus basses températures.

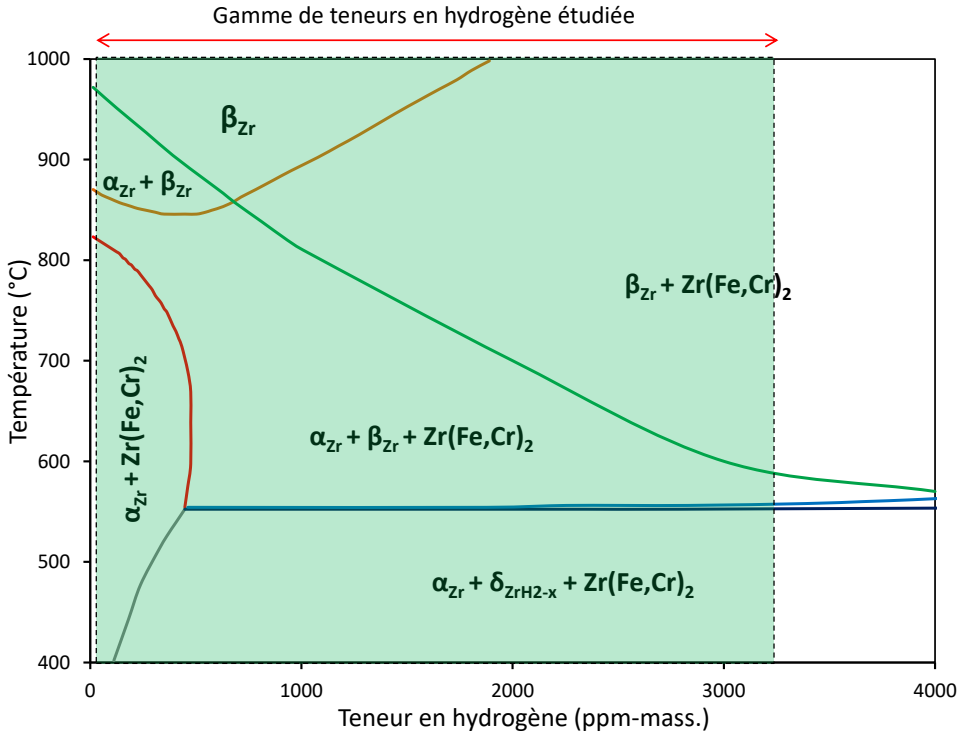


Figure IV.1 : Diagramme de phases pseudo-binaire Zy4 - H calculé avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données Zircobase

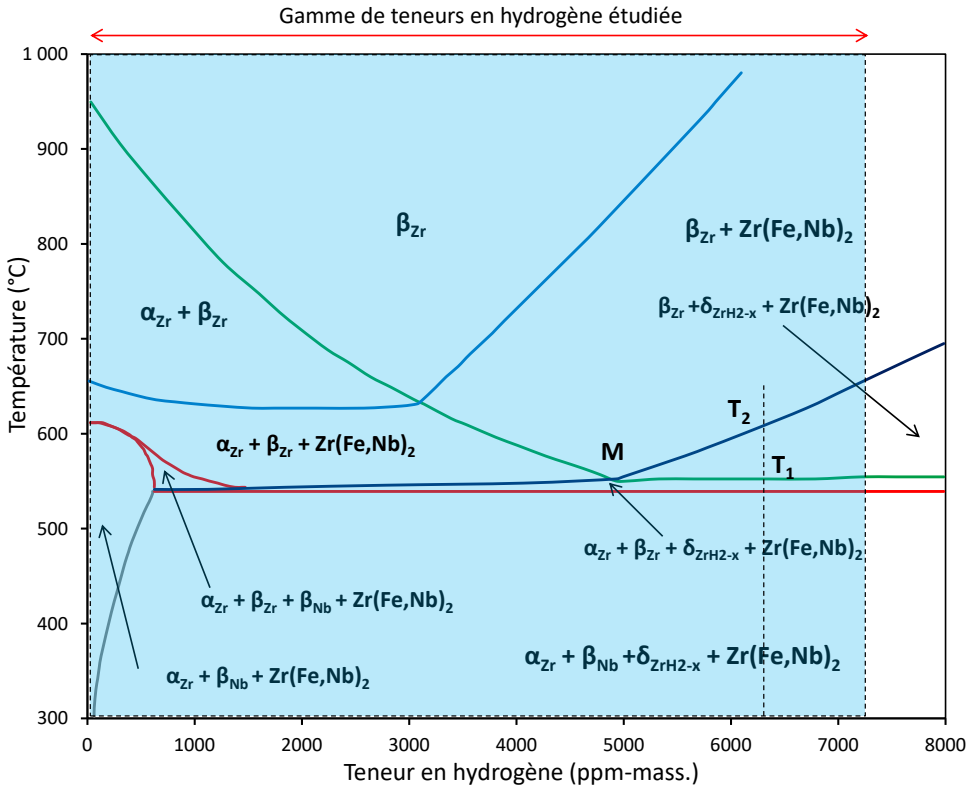


Figure IV.2 : Diagramme de phases pseudo-binaire $M5_{Framatome}$ - H calculé avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données Zircobase

IV.3. Étude globale et indirecte des évolutions métallurgiques par calorimétrie

La calorimétrie (différentielle à balayage, « Differential Scanning Calorimetry », DSC) est une technique thermo-analytique permettant de mesurer les différences d'échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence inerte ou témoin au cours d'un cycle thermique. Cette technique présente une bonne performance pour suivre les phénomènes de précipitation/dissolution et de transformation de phases en phase solide, car ceux-ci sont en général suffisamment énergétiques pour être détectés par mesure du flux de chaleur au niveau de l'échantillon. Elle a été largement utilisée pour caractériser les évolutions métallurgiques des alliages de zirconium, en particulier pour déterminer les températures de dissolution (« Terminal Solid Solubility in Dissolution », TSSD) ou de précipitation des hydrures (« Terminal Solid Solubility in Precipitation », TSSP) lors du chauffage ou du refroidissement, mais pour des teneurs en hydrogène inférieures à celles d'intérêt ici (Khatamian et al., 1995; Kim and Kim, 2014; Pan and Puls, 2000; Tang and Yang, 2009; Une and Ishimoto, 2003; Une et al., 2009; Vizcaíno et al., 2002; Zanellato et al., 2012).

IV.3.1. Matériaux et conditions expérimentales

Des expériences de calorimétrie ont été réalisées ici à l'aide d'un calorimètre haute température Multi HTC de marque SETARAM. Les expériences ont été conduites sur des tronçons, prélevés à partir de tubes d'environ 30 mm de long et chaque tronçon pèse environ 1 g de masse, en $M5_{Framatome}$ et en Zy4 contenant respectivement environ 7200 et 2400 – 3000 ppm-mass. d'hydrogène, après chargement en

hydrogène à 800°C (cf. Partie III.3.1). Avant chaque essai, l'échantillon a été pesé afin de pouvoir déterminer, *a posteriori*, le flux de chaleur et l'enthalpie des réactions normalisés par la masse de l'échantillon. Pour pouvoir remplir au maximum le creuset, le tube a été réduit en petits morceaux.

Plusieurs cycles thermiques consécutifs ont été effectués sous un balayage d'argon pur (99,997 %-vol.) avec des vitesses de chauffage et de refroidissement relativement lentes, de 10°C/min, permettant d'étudier les évolutions métallurgiques des matériaux en conditions de quasi-équilibre. Dans ces conditions, l'hydrogène contenu par le matériau est susceptible de désorber, tout particulièrement lorsque l'échantillon atteint le domaine partiellement ou totalement en phase β_{Zr}, du fait de l'évolution de la pression partielle d'hydrogène gazeux en équilibre avec le solide (cf. loi de Sievert, Partie II.2.4). Après chaque cycle thermique complet (chauffage et refroidissement), un copeau d'environ 0,1 g a été retiré du creuset pour doser la teneur en hydrogène résiduelle et donc quantifier la perte potentielle d'hydrogène lors du cycle thermique. Le dosage de la teneur en hydrogène a été effectué à l'aide de l'analyseur de gaz HORIBA EMGA-821.

La température maximale atteinte lors des cycles et la teneur en hydrogène obtenue après chacun des cycles sont présentées dans le Tableau IV.1 pour le $M5_{Framatome}$ et le Tableau IV.2 pour le Zy4. Pour étudier les phénomènes de dissolution et de précipitation des hydrures de part et d'autre du domaine de transformation eutectoïde attendu vers 550°C, la température maximale du premier cycle a été limitée à 650°C. En effet, pour cela, il ne fallait pas atteindre des températures trop élevées pour éviter une désorption significative de l'hydrogène à HT, comme observé antérieurement sur des échantillons hydrurés à moins de 1000 ppm-mass. et ayant subi plusieurs cycles successifs en DSC jusqu'à 1100°C (Brachet et al., 2002).

Pour les cycles suivants, un chauffage jusqu'à 900°C suivi d'un palier de 120s a été appliqué dans le cas du $M5_{Framatome}$ contenant initialement environ 7000 ppm-mass. d'hydrogène, afin de transformer le matériau en phase β_{Zr} d'après les calculs thermodynamiques (cf. Figure IV.2).

Cycle	**Température maximale (°C)**	**C_H mesurée après chaque cycle (ppm-mass.)**
1	650	7200
2	900	6300
3	900	5300
4	900	4300
5	900	3700
6	900	3400
7	900	2200

Tableau IV.1 : Températures maximales des cycles thermiques appliqués sous argon lors des expériences de calorimétrie (chauffage et refroidissement à 10°C/min) et teneurs en hydrogène (C_H) obtenues après chaque cycle sur l'échantillon en $M5_{Framatome}$ préhydruré à 7200 ppm-mass. à 800°C

C_H initiale (ppm-mass.)	**Cycle**	**Température maximale appliquée (°C)**	**C_H mesurée après chaque cycle (ppm-mass.)**
3000	1	650	2950
2400	1	650	2400
	2 – 3	1000 puis 650	1625
	4 – 5	1000 puis 650	1250
	6 – 7	1000 puis 650	875
	8 – 9	1000 puis 650	500

Tableau IV.2 : Températures maximales des cycles thermiques appliqués sous argon lors des expériences de calorimétrie (chauffage et refroidissement à 10°C/min) et teneurs en hydrogène (C_H) obtenues après chaque cycle sur les échantillons en Zy4 préhydrurés à 2400 et 3000 ppm-mass. à 800°C

Sur l'échantillon en Zy4 contenant environ 3000 ppm-mass. d'hydrogène, seul un cycle jusqu'à 650°C a été appliqué. Dans le cas de l'échantillon en Zy4 préhydruré à 2400 ppm-mass., une température maximale de 1000°C a été appliquée, le Zy4 présentant *a priori* une température de transus supérieur ($\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$) un peu plus élevée que le $M5_{Framatome}$. Entre chaque incursion jusqu'à 1000°C, des cycles thermiques intermédiaires ont été réalisés jusqu'à 650°C, au cours desquels il n'y a *a priori* pas de désorption de l'hydrogène. Ces cycles intermédiaires ont aussi été mis en œuvre pour vérifier la cohérence des résultats avec ceux obtenus à l'issue des cycles menés jusqu'à 1000°C.

Une désorption partielle de l'hydrogène lors de chacun des cycles ayant atteint 900°C pour le $M5_{Framatome}$ et 1000°C pour le Zy4 a été mise en évidence, comme montré dans le Tableau IV.1 et le Tableau IV.2. Cela a permis d'étudier, avec un seul échantillon, l'effet de différentes teneurs en hydrogène. Dans la suite, la teneur en hydrogène considérée au chauffage est celle mesurée à l'issue du cycle précédent (après un cycle complet). La teneur en hydrogène considérée au refroidissement est celle mesurée à l'issue du cycle.

Comme déjà mentionné, les résultats des calculs thermodynamiques à l'équilibre serviront, dans la suite de cette partie, de guide pour l'interprétation des résultats des essais de calorimétrie, sachant que la validité de ces prévisions sera discutée dans la Partie IV.4.4.

IV.3.2. Évolution typique du flux de chaleur

La Figure IV.3 présente un exemple de thermogramme représentant le flux de chaleur en fonction de la température pour un échantillon en $M5_{Framatome}$ contenant 3700 ppm-mass. d'hydrogène chauffé jusqu'à 900°C puis refroidi à 10°C/min. Au chauffage, un pic endothermique intense est observé autour de 550°C. Il est potentiellement associé au changement de phases du zirconium et à la disparition des hydrures par la réaction $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} + Zr(Fe,Nb)_2 + \delta_{ZrH2-x} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2 + \delta_{ZrH2-x} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2$ d'après les prévisions thermodynamiques (Figure IV.2).

Ce pic est plus énergétique que le deuxième pic (épaulement) que l'on distingue jusqu'à environ 700°C se trouvant donc sur une gamme de températures plus étalée, susceptible de correspondre à la réaction

$\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2$ d'après les prévisions thermodynamiques. La convolution des deux pics représenterait donc la transformation globale $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2$ au chauffage, qui s'effectuerait selon deux types de transformations de phases (partielles) successives. Au refroidissement, le thermogramme met en évidence l'existence de phénomènes exothermiques. On peut distinguer deux parties du pic exothermique qui sont *a priori* associées à deux phénomènes différents : la transformation progressive proeutectoïde $\beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \alpha_{Zr}$-proeutectoïde $+ \beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2$ puis la décomposition eutectoïde de la phase mère β_{Zr} résiduelle associée à la formation d'une quantité importante d'hydrures δ_{ZrH2-x}.

La Figure IV.4 représente un thermogramme obtenu sur du Zy4 préhydruré à 2400 ppm-mass.. Dans ce cas, la convolution des deux pics endothermiques au chauffage, et des pics exothermiques au refroidissement, exprimerait *a priori* la réaction globale $\alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Cr)_2 \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + Zr(Fe,Cr)_2 \leftrightarrow \beta_{Zr} + Zr(Fe,Cr)_2$.

À ce stade, il faut toutefois rester prudent sur les interprétations car les évolutions métallurgiques sont ici déduites de manière indirecte par calorimétrie et par calculs thermodynamiques. Ces évolutions ont été étudiées ultérieurement de manière plus directe par des analyses *in-situ* (diffraction de neutrons en température, cf. Partie IV.4).

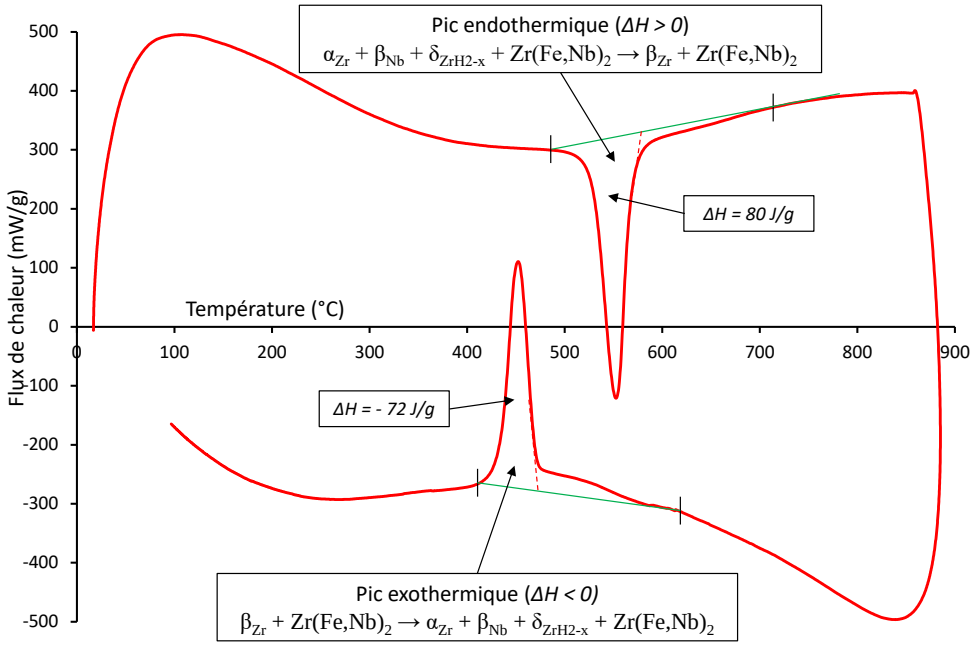


Figure IV.3 : Thermogramme obtenu en calorimétrie entre 20 et 900°C (vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min) sur un alliage $M5_{Framatome}$ contenant 3700 ppm-mass. d'hydrogène

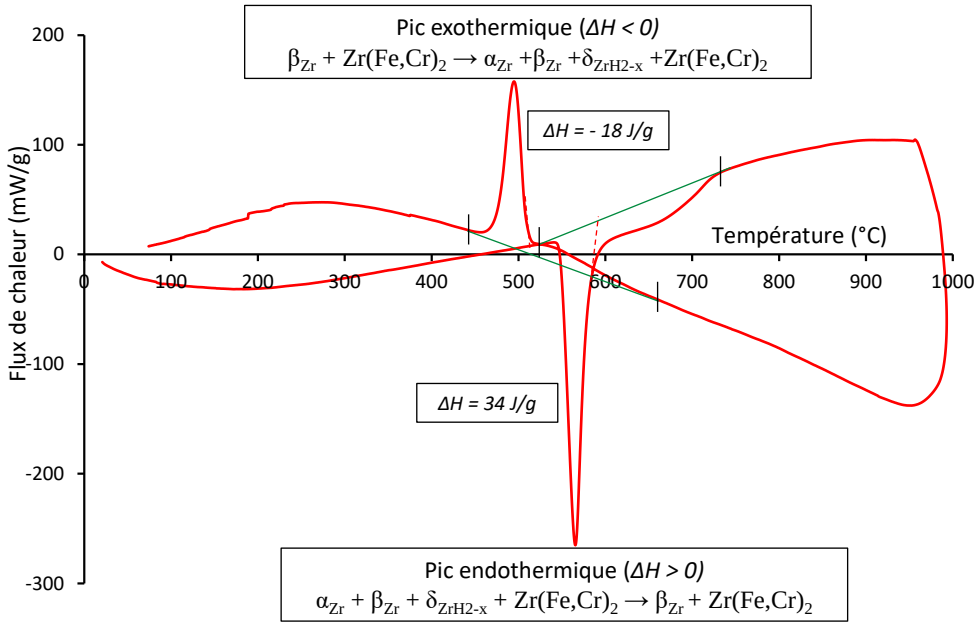


Figure IV.4 : Thermogramme obtenu en calorimétrie entre 20 et 1000°C (vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min) sur un alliage Zy4 contenant 2400 ppm-mass. d'hydrogène

IV.3.3. Hypothèses et choix faits pour l'analyse semi-quantitative des résultats

La calorimétrie met en évidence de manière indirecte les changements qui s'opèrent au sein du matériau lorsque la température varie. L'analyse des résultats est toutefois délicate dans le cas présent, en particulier parce que :

- les pics associés aux différentes transformations sont convolués (certaines transformations se déroulent sur des domaines avec des températures communes),
- la ligne de base des thermogrammes n'est pas évidente à définir,
- le matériau n'est pas homogène à l'échelle de la microstructure.

Afin d'effectuer une analyse semi-quantitative des résultats, certains choix, parfois un peu arbitraires, et un certain nombre d'hypothèses plus ou moins fortes ont été faits, notamment :

- La ligne de base des thermogrammes est approchée par une droite.

- On considère que la variation relative d'enthalpie (surface partielle du pic considéré) est proportionnelle aux fractions des phases impliquées dans la transformation de phases correspondantes (cf. Partie IV.3.5).

- On considère que la variation d'enthalpie (ΔH) associée à la transformation $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ est significativement plus faible que celle associée à la disparition des hydrures au chauffage et à leur apparition au refroidissement. La Figure IV.5 illustre un thermogramme obtenu par DSC sur du $M5_{Framatome}$ à l'état de réception (sans hydrogène additionnel) chauffé jusqu'à 1100°C puis refroidi à une vitesse de 10°C/min. Deux pics correspondant à la transformation de phases du zirconium $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ sont constatés à des températures variant entre environ 800 et 1000°C.

On ne s'intéresse pas ici aux petits pics détectés lors du premier chauffage en-dessous de 800°C, qui doivent correspondre à la retransformation/dissolution d'une petite quantité de phases secondaires β_{Nb} et $Zr(Fe,Nb)_2$ initialement précipitées dans la matrice (Toffolon-Masclet et al., 2008). La variation d'enthalpie globale liée à cette transition de phases déduite de cet essai est de l'ordre de 35 J/g[31], au chauffage et au refroidissement. La Figure IV.6 représente le thermogramme obtenu au chauffage par DSC sur du $M5_{Framatome}$ contenant 3400 ppm-mass. d'hydrogène. Si l'on suppose que la réaction $\alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2$ se termine à la température correspondant au point B sur cette figure (on considère que la partie d'étalement du pic endothermique associée à la transformation partielle $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ (transformation proeutectoïde au refroidissement) intervient entre les points B et C) et si l'on se base sur des lignes de base tracées à partir des deux points A et C, la variation d'enthalpie déduite de la totalité du pic endothermique est de l'ordre de 65 J/g, tandis que celle obtenue sur l'épaulement de ce pic est d'environ 9 J/g. D'autre part, les calculs thermodynamiques effectués sur le Zy4 contenant 3400 ppm-mass. d'hydrogène indiquent qu'à la température correspondant au point B (~560°C, sachant que le palier eutectoïde est attendu à environ 550°C à l'équilibre), la fraction de phase α_{Zr} serait d'environ 24 %-mol.. Si l'on suppose que la variation d'enthalpie associée à la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ est proportionnelle à la quantité de α_{Zr} qui se transforme en phase β_{Zr}, la variation d'enthalpie associée à la transformation de 24 %-mol. de α_{Zr} en β_{Zr} serait de 8,4 J/g (24% de la variation d'enthalpie totale de la transition $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ du $M5_{Framatome}$ non chargé en hydrogène). Cette valeur est en bon accord avec celle déduite du thermogramme obtenu sur le matériau contenant 3400 ppm-mass. d'hydrogène (9 J/g). Cela signifie que la variation d'enthalpie associée à la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ après « dissolution » des hydrures (passage de la réaction eutectoïde) ne représente que 13% de la totalité du pic endothermique (incluant l'épaulement), ce qui permet de justifier l'hypothèse faite.

– Des températures « caractéristiques » ont été déterminées graphiquement sur les thermogrammes.

Aussi, l'analyse menée, présentée ci-après, n'est que semi-quantitative. Par exemple, l'incertitude sur les fractions de phases est au mieux de quelques pourcents voire de l'ordre de la dizaine de pourcents. On peut néanmoins considérer que les tendances sur les températures caractéristiques ou les fractions de phases en fonction de la teneur en hydrogène sont correctes.

[31] Variation d'enthalpie normalisée par la masse de l'échantillon

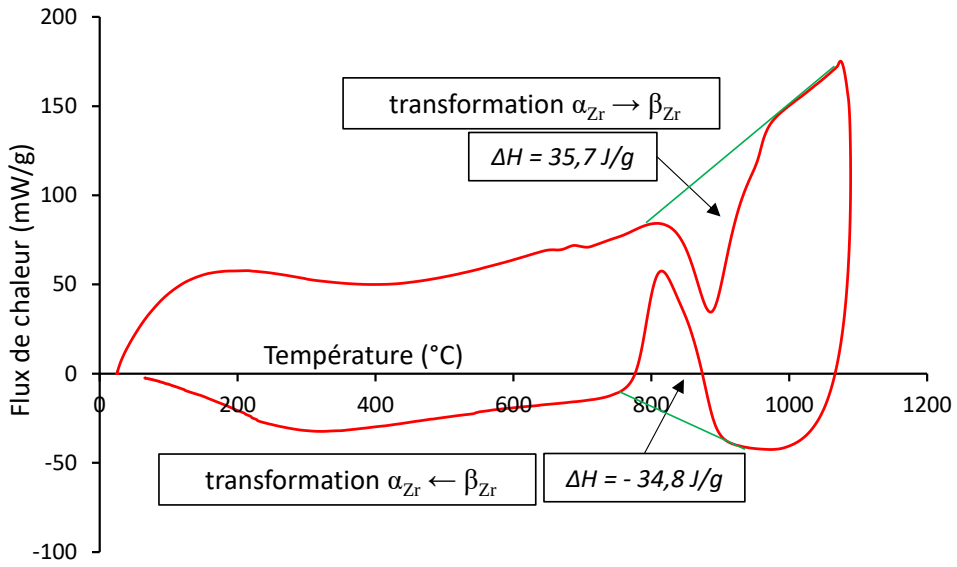


Figure IV.5 : Thermogramme obtenu en calorimétrie entre 20 et 1100°C (vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min) sur $M5_{Framatome}$ à l'état de réception (teneur en hydrogène inférieure à 10 ppm-mass.)

IV.3.4. Températures de disparition (au chauffage) et d'apparition (au refroidissement) des hydrures

La Figure IV.6 montre un thermogramme obtenu au chauffage sur du $M5_{Framatome}$ contenant 3400 ppm-mass. d'hydrogène et sa dérivée en fonction du temps. Sur cette figure, il faut noter la présence de cinq points importants :

- A et C sont respectivement le premier et le dernier point du pic endothermique « global » et peuvent être considérés comme représentatifs des températures auxquelles la transformation de phases au chauffage débute (T_s) et se termine (T_f).

- Le point B souvent appelé CT (« Completion Temperature ») est l'intersection de la ligne de base extrapolée linéairement et de la tangente à mi-hauteur de la courbe représentant le pic endothermique le plus intense, *i.e.* celui relié à la transformation eutectoïde. Le point D (MST, « Maximum Slope Temperature ») correspond au point maximal de la courbe dérivée. Le point E (PT, « Peak Temperature ») correspond à la température où le pic endothermique atteint son maximum (pour un pic parfaitement symétrique, ce dernier point devrait correspondre à la moitié de la transformation de phases).

Sur le thermogramme obtenu au refroidissement (Figure IV.7), ces points sont déterminés et définis de la même façon que ceux présentés pour le thermogramme obtenu au chauffage.

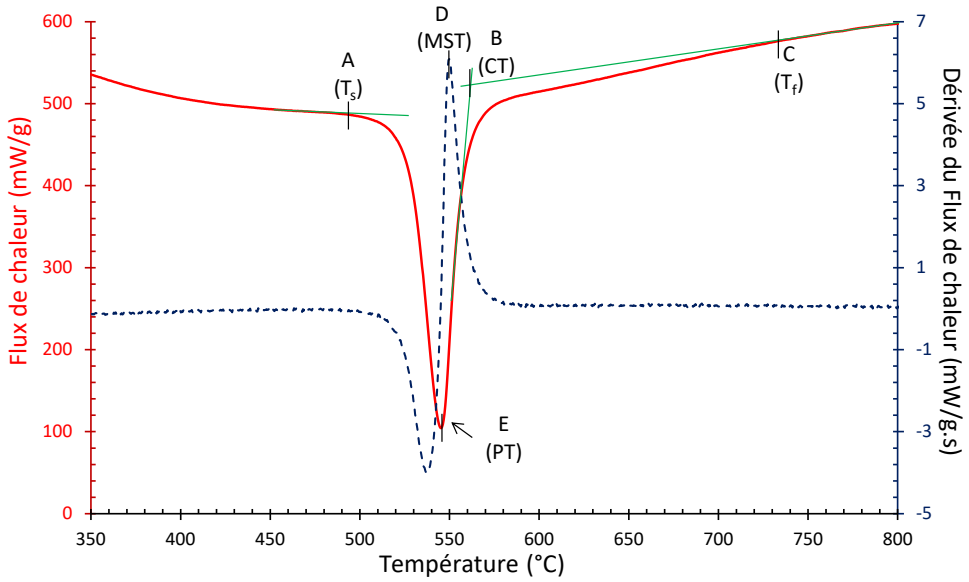


Figure IV.6 : Thermogramme (courbe en trait plein) et sa dérivée en fonction du temps (courbe en pointillés) obtenus au chauffage (10°C/min) en calorimétrie sur M5$_{Framatome}$ contenant 3400 ppm-mass. d'hydrogène

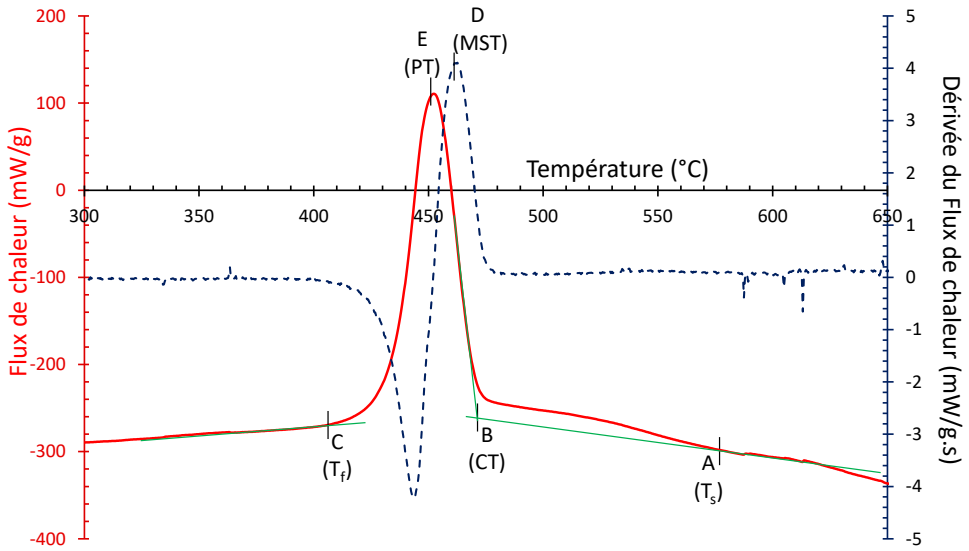


Figure IV.7 : Thermogramme (courbe en trait plein) et sa dérivée en fonction du temps (courbe en pointillés) obtenus au refroidissement (10°C/min) en calorimétrie sur M5$_{Framatome}$ contenant 3400 ppm-mass. d'hydrogène

La Figure IV.8 représente l'ensemble des thermogrammes obtenus en calorimétrie sur l'échantillon en M5$_{Framatome}$ préhydruré à 7200 ppm-mass., pour sept cycles thermiques consécutifs à 10°C/min jusqu'à 900°C (avec maintien de 120s).

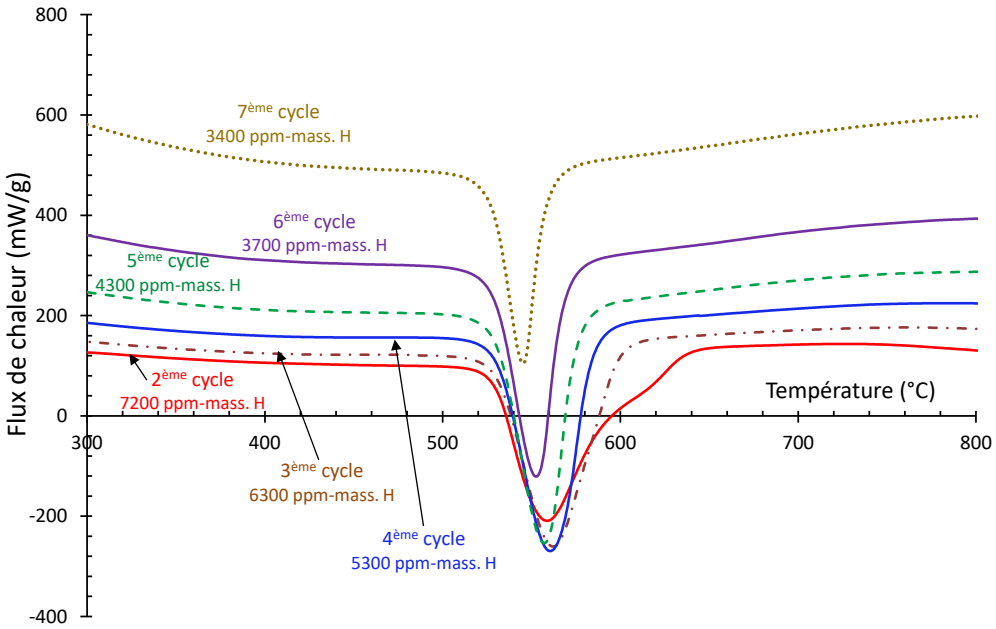


Figure IV.8 : Thermogrammes obtenus en calorimétrie au chauffage à 10°C/min, lors de plusieurs cycles thermiques consécutifs entre 20 et 900°C, sur M5$_{Framatome}$ préhydruré à 7200 ppm-mass. (la teneur en hydrogène mesurée à l'issue du cycle précédent est indiquée pour chacun des cycles)

La Figure IV.9 représente les températures caractéristiques, T_s, CT, MST et PT déduites des essais DSC (cf. Figure IV.6 et Figure IV.7), en fonction de la teneur en hydrogène. On constate que la température T_s, susceptible de correspondre à la température de début de disparition des hydrures au chauffage (réaction eutectoïde), est la même quelle que soit la teneur en hydrogène globale dans le matériau ; elle est de l'ordre de 490°C. Cela prouverait qu'il s'agit d'un palier de « réaction invariante ».

La température CT est plus élevée que les températures MST et PT, avec un décalage de 10 à 40°C. Cependant, les évolutions de ces températures en fonction de la teneur en hydrogène suivent une même tendance pour l'ensemble des teneurs en hydrogène étudiées, de 2200 à 7200 ppm-mass., à savoir une légère augmentation jusqu'à environ 5000 ppm-mass. d'hydrogène puis aucune évolution significative pour les teneurs supérieures. En effet, pour les teneurs en hydrogène de 5300 à 7200 ppm-mass., les températures caractéristiques CT, MST et PT ne varient quasiment pas (variation d'environ 2 – 3°C). Cela correspondrait à la réaction dans le domaine hypereutectoïde : $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2$. Selon les prévisions thermodynamiques (Figure IV.2), il existerait, dans ce domaine, un petit intervalle de températures au-dessus du palier eutectoïde dans lequel subsisterait une certaine fraction d'hydrures en équilibre avec la phase β_{Zr} ; la courbe rouge (2ème cycle de chauffage) de la Figure IV.8 montre d'ailleurs bien l'existence d'un épaulement qui serait caractéristique de la dissolution des hydrures résiduels dans une matrice 100%β_{Zr}. Une exploitation et une discussion plus poussées du comportement de l'alliage dans ce domaine hypereutectoïde sont faites en Annexe C.2, sachant que des teneurs en hydrogène aussi élevées ne sont pas rencontrées en pratique au niveau des pics d'hydruration secondaire typiques des conditions APRP.

Au voisinage de 5000 ppm-mass. d'hydrogène, les calculs thermodynamiques à l'équilibre prévoient une réaction à environ 555°C selon laquelle $\beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2$ se transforment en $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} +$

$Zr(Fe,Nb)_2$ au refroidissement. Il s'agirait du « point eutectoïde »[32] du diagramme de phases pseudo-binaire.

Lorsque la teneur en hydrogène devient inférieure à cette valeur, la réaction α_{Zr}-proeutectoïde + β_{Zr} + $Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2$ se produit à une température qui a tendance à diminuer avec la diminution de la teneur en hydrogène, ce qui est cohérent avec la tendance observée sur la CT, la MST et la PT. Cependant, les températures obtenues par les calculs thermodynamiques sont plus basses que les températures caractéristiques CT et MST déduites des essais DSC, avec une différence de 50°C au maximum dans le cas de la CT et de 20°C pour la MST, sachant que l'identification de la CT est très subjective et que la précision sur la MST est de l'ordre de quelques degrés. La Figure IV.9 met en évidence un bon accord entre la température PT et les prévisions thermodynamiques.

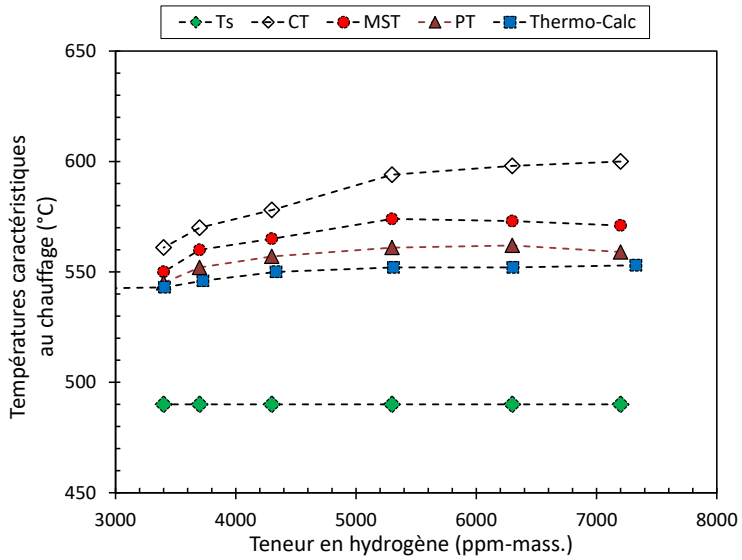


Figure IV.9 : Températures caractéristiques en fonction de la teneur en hydrogène, déterminées à partir des courbes de calorimétrie au chauffage (10°C/min) pour du $M5_{Framatome}$; comparaison aux températures de dissolution/précipitation des hydrures à l'équilibre calculées à l'aide de Thermo-calc et de la Zircobase

Les températures caractéristiques déduites des données de calorimétrie au refroidissement depuis 900°C sont présentées sur la Figure IV.10. On constate que la T_f ne dépend pas de la teneur en hydrogène. Les deux températures CT et MST, qui sont proches (10°C de décalage), tendent à augmenter lorsque la teneur en hydrogène augmente. La PT semble peu varier avec la teneur en hydrogène et est toujours plus faible que la CT et la MST, sauf pour une teneur en hydrogène de 2200 ppm-mass. pour laquelle ces trois températures sont très proches. Ces températures sont inférieures d'environ 100°C aux températures d'apparition des hydrures prévues à l'équilibre par les calculs thermodynamiques.

[32] En réalité, il ne s'agit pas réellement d'un « point eutectoïde » puisque la variance est supérieure à 1 mais d'un domaine au moins triphasé correspondant à la décomposition eutectoïde de la phase β_{Zr} se transformant simultanément en phase α_{Zr} et en hydrures δ_{ZrH2-x} au refroidissement.

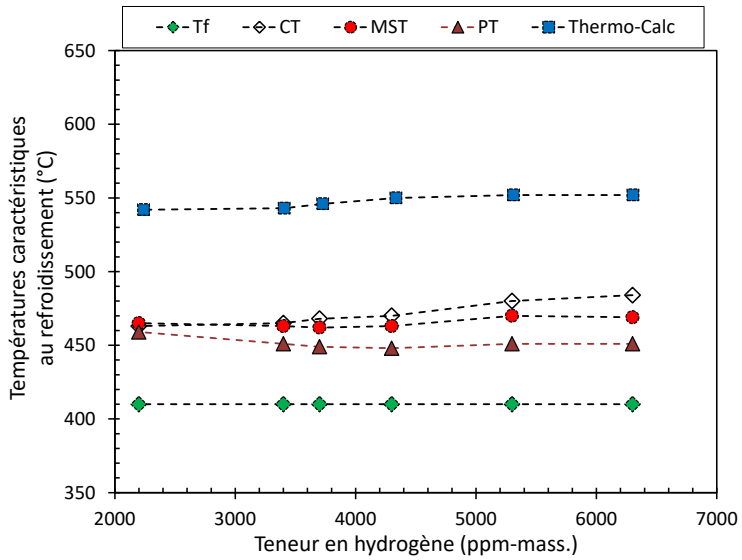


Figure IV.10 : Températures caractéristiques en fonction de la teneur en hydrogène, déterminées à partir des courbes de calorimétrie au refroidissement (10°C/min) pour du $M5_{Framatome}$; comparaison aux températures de dissolution/précipitation des hydrures à l'équilibre calculées à l'aide de Thermo-calc et de la Zircobase

Il existe donc une hystérésis allant de 70 à 110°C entre les températures caractéristiques déterminées au chauffage et au refroidissement. Afin d'estimer les températures à l'équilibre, on peut interpoler les résultats obtenus à différentes vitesses de chauffage et de refroidissement selon la méthode proposée par Zhu et Devletian (Zhu and Devletian, 1991) par exemple. Elle a été reprise et appliquée sur les alliages de zirconium, notamment sur le $M5_{Framatome}$ non hydruré (Forgeron et al., 2000). Cette méthode nécessite néanmoins d'effectuer plusieurs essais à différentes vitesses de chauffage et de refroidissement, pour chaque type d'échantillon testé. Vu le nombre d'échantillons préhydrurés à considérer, il n'était matériellement pas possible de réaliser une telle campagne d'essais dans le temps imparti à ce travail de thèse. Nous avons opté pour une interpolation « empirique » (basée sur le retour d'expérience interne du CEA/SRMA) qui consiste à considérer que, tant que l'hystérésis entre les températures mesurées au chauffage et au refroidissement n'est pas trop importante (typiquement inférieure à une centaine de degrés), la température d'équilibre se situe approximativement à 2/3 de la température mesurée au chauffage + 1/3 de la température mesurée au refroidissement à 10°C/min. En effet, on s'attend à ce que la courbe au chauffage soit plus proche que la courbe au refroidissement de celle attendue à l'équilibre, car la transformation de phases du zirconium est pilotée par la diffusion thermique, d'autant plus rapide que la température est élevée. Les résultats obtenus en appliquant cette méthode sont illustrés sur la Figure IV.11. On constate que les températures PT et MST « à l'équilibre » évoluent de la même manière avec la teneur en hydrogène que la température de disparition/apparition des hydrures calculée par Thermo-Calc et Zircobase. Ces températures s'avèrent néanmoins un peu plus basses, avec des décalages d'environ 20°C et 30°C pour la MST et la PT respectivement. Quant à la température CT, elle s'avère plus proche de la prévision thermodynamique avec un écart maximal de 10°C.

En résumé, en prenant en compte les potentielles variabilités chimiques au sein des échantillons testés, les précisions des mesures DSC, le caractère empirique de l'interpolation de ces résultats à l'équilibre

et le fait que les calculs thermodynamiques soient réalisés dans un domaine imparfaitement validé expérimentalement, on peut conclure à un accord satisfaisant entre les prédictions thermodynamiques et les températures caractéristiques de transformation de phases évaluées par DSC sur matériaux fortement hydrurés dans la gamme de teneurs en hydrogène d'intérêt ici.

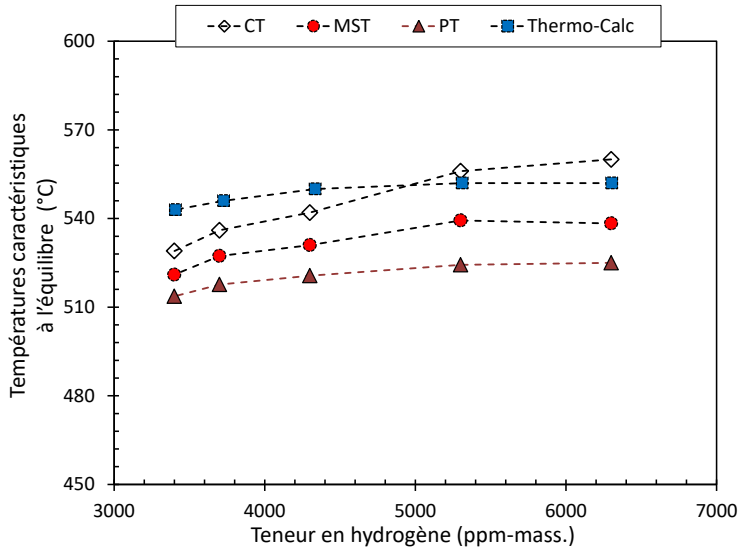


Figure IV.11 : Températures caractéristiques évaluées à l'équilibre d'après les températures déterminées au chauffage et au refroidissement (à 10°C/min) pour le M5$_{Framatome}$ en fonction de la teneur en hydrogène, déterminées à partir des courbes de calorimétrie au chauffage et au refroidissement ; comparaison aux températures de dissolution/précipitation des hydrures à l'équilibre calculées à l'aide de Thermo-calc et de la Zircobase

La Figure IV.12 illustre les températures caractéristiques MST en fonction de la teneur en hydrogène obtenues à partir des essais de calorimétrie au chauffage et au refroidissement effectués sur M5$_{Framatome}$. On suppose que les températures déterminées au chauffage et au refroidissement correspondent respectivement à la température à partir de laquelle les hydrures δ_{ZrH2-x} disparaissent en totalité lors du chauffage et à la température à laquelle ils commencent à se former lors du refroidissement. Notons bien que pour le cas des matériaux contenant plus de 5000 ppm-mass. d'hydrogène, les températures MST présentées sur la Figure IV.12 correspondent à la température T_2 marquée sur la Figure IV.2, alors que les températures MST illustrées sur la Figure IV.9 et la Figure IV.10 correspondent à la température T_1 sur la Figure IV.2.

La Figure IV.13 présente les températures MST en fonction de la teneur en hydrogène allant jusqu'à 3000 ppm-mass., déduites des courbes de calorimétrie au chauffage et au refroidissement obtenues sur Zy4 préhydruré. Ces températures sont supposées correspondre à la disparition au chauffage et à l'apparition au refroidissement des hydrures δ_{ZrH2-x} ; elles seraient donc associées aux réactions : α_{Zr} + δ_{ZrH2-x} + $Zr(Fe,Cr)_2$ ↔ α_{Zr} + β_{Zr} + $Zr(Fe,Cr)_2$ pour les teneurs en hydrogène supérieures à environ 800 ppm-mass.. Les températures obtenues lors des cycles jusqu'à 1000°C sont identiques à celles obtenues lors des cycles jusqu'à 650°C succédant aux cycles jusqu'à 1000°C, que ce soit au chauffage ou au refroidissement. Ceci confirme que l'inter-cycle jusqu'à 1000°C effectué à 650°C ne conduit pas à une désorption supplémentaire significative de l'hydrogène et que les résultats sont reproductibles.

Pour des teneurs en hydrogène supérieures à 800 ppm-mass., on constate une température MST de 560±10°C au chauffage, mais une température MST au refroidissement légèrement plus faible valant 510±10°C. Ces résultats sont en bon accord avec les températures MST déterminées par (Kim and Kim, 2014) à partir d'essais de calorimétrie réalisés jusqu'à 550 – 580°C, avec chauffage et refroidissement à 20°C/min, effectués sur du Zy4 préhydruré à 450 – 1150 ppm-mass. (Figure IV.13).

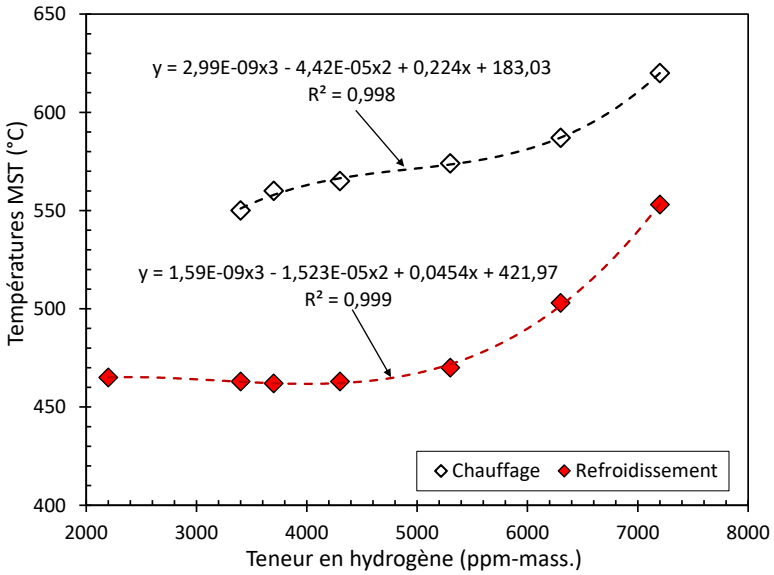


Figure IV.12 : Températures MST au chauffage et au refroidissement (10°C/min) en fonction de la teneur en hydrogène déduites des analyses des courbes calorimétriques pour le M5$_{Framatome}$

Pour les teneurs en hydrogène supérieures à 800 ppm-mass., on constate donc une même température MST au chauffage (560±10°C) pour le Zy4 et le M5$_{Framatome}$, mais une température MST au refroidissement plus élevée pour le Zy4 (510±10°C) que pour le M5$_{Framatome}$ (460±10°C). On observe donc globalement une plus faible hystérésis entre le chauffage et le refroidissement pour le Zy4 que pour le M5$_{Framatome}$. Cette tendance avait déjà été observée sur les matériaux à l'état de réception (sans hydrogène additionnel) au niveau de la transformation allotropique $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$. L'interprétation qualitative qui en avait été faite était un effet « trempant » (ralentissant) du niobium (Forgeron et al., 2000; Toffolon-Masclet et al., 2008).

Lors du dernier cycle au début duquel le matériau contient 875 ppm-mass. d'hydrogène et à la fin duquel la teneur en hydrogène est de 500 ppm-mass., la température MST passe de 510°C à 460°C dans le cas du Zy4. En effet, pour ces teneurs en hydrogène, il n'y a pas de réaction eutectoïde. À partir de la température de précipitation obtenue après le 5ème cycle, il est estimé que la teneur en hydrogène est de l'ordre de 510 ppm-mass. d'après la corrélation entre la température et la teneur en hydrogène proposée par Brachet *et al*. (Brachet et al., 2002). Cette valeur est en bon accord avec la teneur en hydrogène de 500 ppm-mass. dosée à l'aide de l'analyseur de gaz HORIBA EMGA-821.

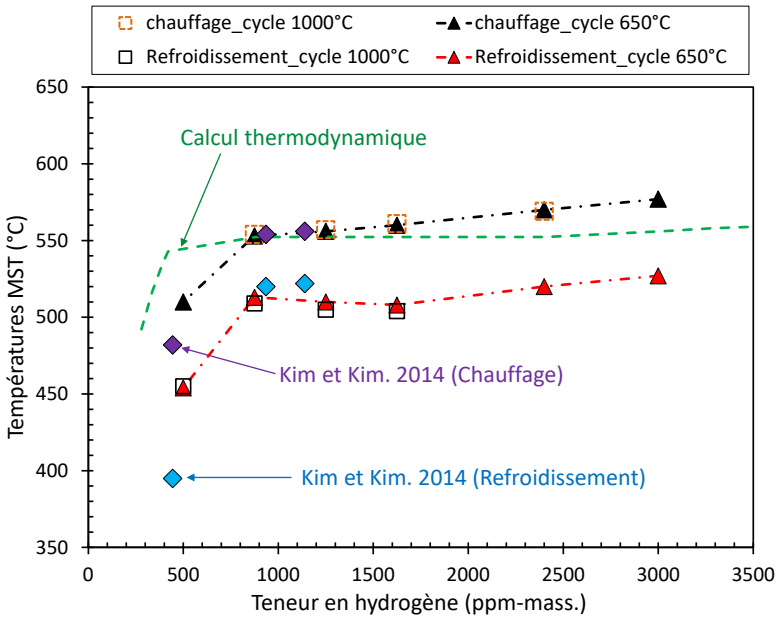


Figure IV.13 : Températures MST au chauffage et au refroidissement (10°C/min) en fonction de la teneur en hydrogène obtenues par des essais de calorimétrie effectués sur du Zy4 préhydruré à 3000 ppm-mass. en appliquant différents cycles successifs jusqu'à 1000°C alternés avec des cycles jusqu'à 650°C ; comparaison avec les résultats issus des calculs thermodynamiques et ceux de (Kim and Kim, 2014)

IV.3.5. Évolution des fractions de phases en fonction de la température

Au-delà de la détermination des températures caractéristiques d'apparition/disparition de différentes phases, il est intéressant d'estimer l'évolution des fractions de phases en fonction de la température. Cette estimation se base sur le calcul de l'intégrale du pic lors des transitions. Cela permet de calculer la variation d'enthalpie ΔH de la transformation. Pour ce faire, il est nécessaire de déterminer au préalable les températures de début (T_s) et de fin (T_f) de la transition sur le thermogramme obtenu en calorimétrie.

Le principe de dépouillement des thermogrammes pour déterminer la fraction de phase transformée en fonction de la température de transition est illustré sur la Figure IV.14.

La fraction de phase β_{Zr} à la température T_i peut être calculée comme suit :

$$\%\beta_i = \frac{S_i\text{cumulée}}{S_{tot}} \qquad \text{Équation IV.1}$$

où $S_i\text{cumulée} = \int_{T_S}^{T_i} \phi(T)dt \approx \sum_{T_S}^{T_i} \phi_i \Delta T_i$ est la surface cumulée du pic entre T_s et T_i, $\Delta T_i = T_i - T_{i-1}$ et $S_{tot} = \int_{T_S}^{T_f} \phi(T)dt \approx \sum_{T_S}^{T_f} \phi_i \Delta T_i$ est la surface totale du pic, $\Delta T_i = T_i - T_{i-1}$ et ϕ_i est le flux de chaleur en W/g à la température T_i (°C).

La variation d'enthalpie ΔH de la transition peut être déterminée par la formule suivante :

$\Delta H(J/g) = \frac{S_{tot}}{m \times v}$ où m est la masse de l'échantillon en grammes et v est la vitesse de chauffage (ou de refroidissement) en °C/s.

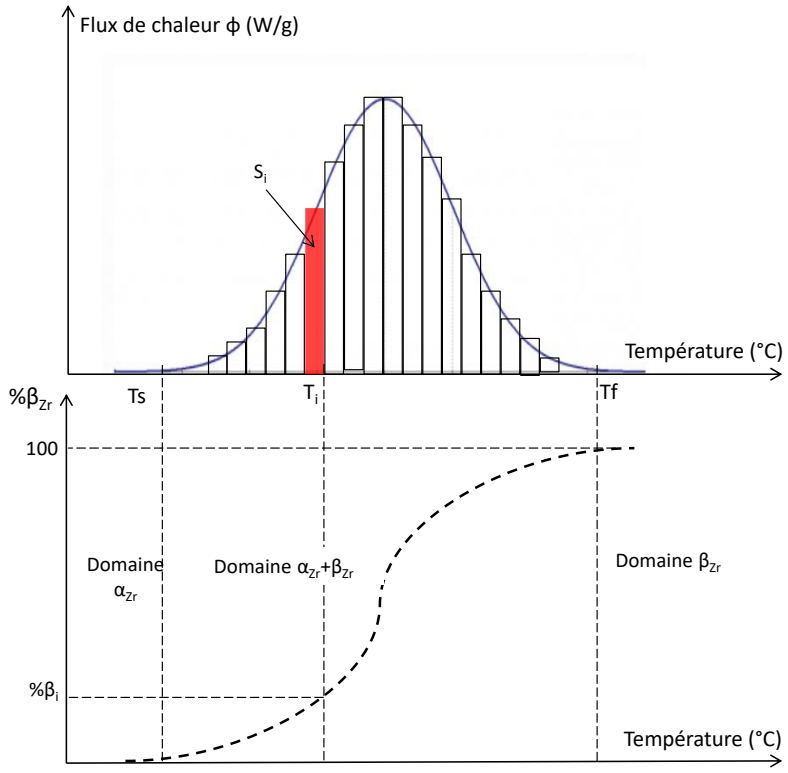


Figure IV.14 : Principe de dépouillement des thermogrammes DSC : calcul de la fraction de phase β_{Zr} en fonction de la température lors de la transition $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$

Les températures T_s et T_f peuvent être déterminées à l'aide de la courbe dérivée $d\phi/dt$ du thermogramme (Figure IV.6), sachant que la dérivée devient nulle lorsque ΔH ne varie pas. Cependant, cette méthode n'est pas toujours évidente, en particulier lorsque le pic est étalé ou que son intensité est faible (lorsque la masse analysée est insuffisante ou que l'énergie absorbée ou dégagée est trop faible). C'est par exemple le cas des transitions partielles (proeutectoïde) $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$. Afin de tenir compte des incertitudes liées notamment à la détermination des températures T_s et T_f, trois températures ont été repérées graphiquement en faisant « varier » la ligne de base[33]. Par exemple, pour le cas du $M5_{Framatome}$ contenant 3700 ppm-mass. d'hydrogène illustré sur la Figure IV.3, des valeurs de T_f au chauffage de 680, 700 et 720°C ont été prises en compte. On constate que les températures correspondant à des fractions de phase β_{Zr} transformée entre 5 et 95% ne sont pas affectées par le choix (arbitraire) de l'une de ces trois températures (écart de ±1°C), tandis que les températures correspondant à des fractions

[33] Une méthode un peu plus rigoureuse aurait consisté à réaliser les mêmes cycles sur des échantillons non hydrurés (voire du Zr pur) pour, dans les domaines où il n'y a pas de transformation de phases de ces échantillons témoins, retrancher le thermogramme obtenu sur le matériau non hydruré au matériau hydruré. Cela aurait permis en principe de bien faire ressortir les « évènements énergétiques » liés à la présence d'hydrogène ; mais cela n'a pas été ici entrepris pour ne pas trop alourdir le programme d'essais expérimentaux, déjà bien fourni.

inférieures à 5% ou supérieures à 95% sont affectées de manière plus significative (écart d'une dizaine de °C). Notons également que la variation d'enthalpie issue du dépouillement du pic endothermique ne dépend pas du choix de la valeur de T_f entre 680 et 720°C ; sa valeur reste stable, de l'ordre de 92±0,3 J/g. Par la suite, seuls les résultats associés à 5% et 95% de phase β_{Zr} seront présentés et discutés. Dans cette étude, pour simplifier le dépouillement des données, on ne considère que la transition globale $\alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} \leftrightarrow \beta_{Zr}$, en négligeant la phase $Zr(Fe,Nb)_2$ qui ne représente qu'une quantité inférieure à 1 %-mol. d'après les prévisions thermodynamiques.

La Figure IV.15 illustre l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} en fonction de la température au chauffage et au refroidissement obtenue par les analyses des courbes calorimétriques du $M5_{Framatome}$ contenant 3400 ppm-mass. d'hydrogène. Les résultats sont comparés à ceux des calculs thermodynamiques. Les calculs thermodynamiques prévoient une fraction atomique de β_{Zr} toujours supérieure à 29% car en-dessous de la température de la réaction eutectoïde, cette phase n'existe pas. Le résultat obtenu au chauffage est proche des prévisions thermodynamiques pour des fractions de β_{Zr} supérieures à 29%, ce qui, comme évoqué précédemment, est cohérent avec le fait que la transformation de phases est pilotée par la diffusion thermique et est donc d'autant plus rapide que la température est élevée. La Figure IV.15 et la Figure IV.17 montrent que les températures correspondant à 50% de β_{Zr} sont proches des températures auxquelles ont lieu la disparition au chauffage et l'apparition au refroidissement des hydrures δ_{ZrH2-x}, ce qui signifie qu'une quantité d'environ de 50% de phase β_{Zr} se transformerait lors de la transition eutectoïde pour les teneurs en hydrogène étudiées ici.

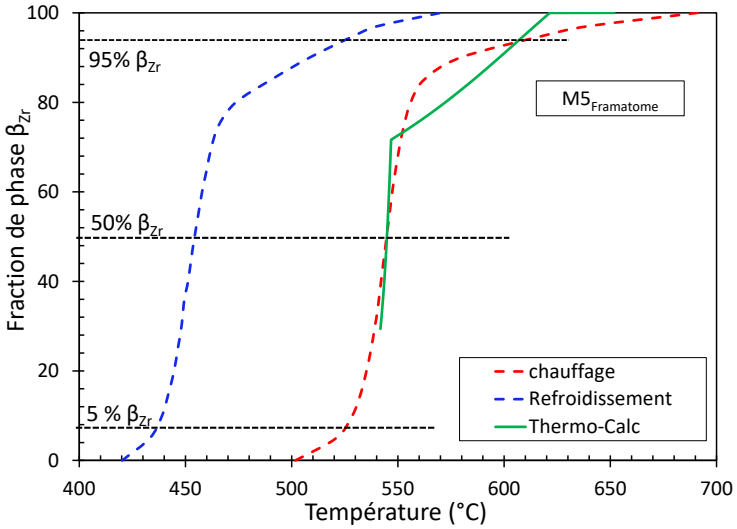


Figure IV.15 : Évolution de la fraction de β_{Zr} en fonction de la température déduite des essais DSC, au chauffage et au refroidissement (10°C/min), et des calculs thermodynamiques pour du $M5_{Framatome}$ contenant 3400 ppm-mass. d'hydrogène

La Figure IV.16 représente l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} déduite des analyses des courbes calorimétriques obtenues sur du $M5_{Framatome}$ au chauffage. Pour les teneurs en hydrogène inférieures à 5000 ppm-mass. (point M sur le diagramme de phases du système $M5_{Framatome}$ – H présenté sur la Figure IV.2), on constate une faible baisse de la température de fin de transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ (température associée à 95% de phase β_{Zr}) mesurée au chauffage lorsque la teneur en hydrogène augmente. On

observe une baisse plus prononcée de cette température lors du refroidissement (Figure IV.17) ; on retrouve donc l'effet β-gène de l'hydrogène.

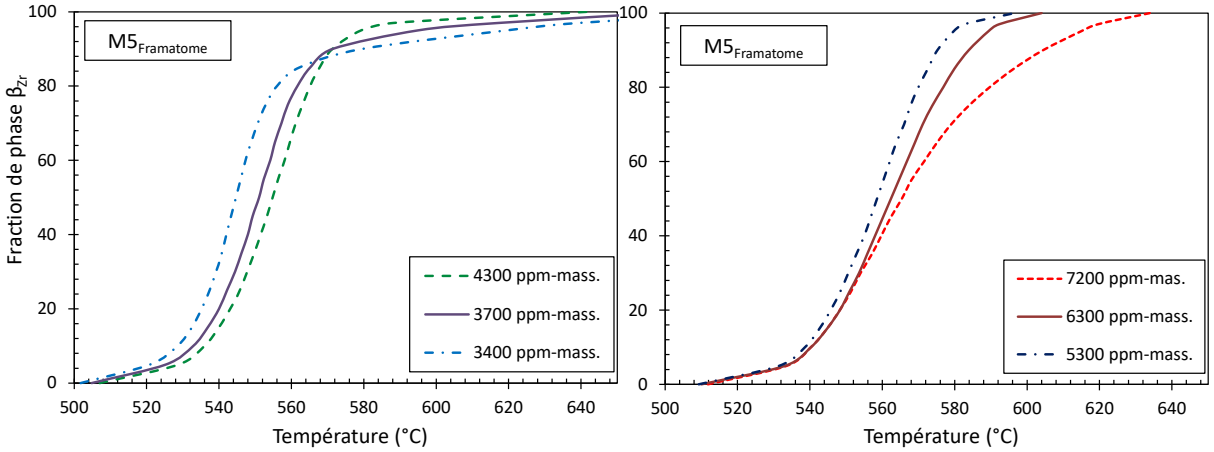


Figure IV.16 : Évolution de la fraction de β_{Zr} en fonction de la température au chauffage (10°C/min) déduite des essais DSC sur du $M5_{Framatome}$ contenant différentes teneurs en hydrogène

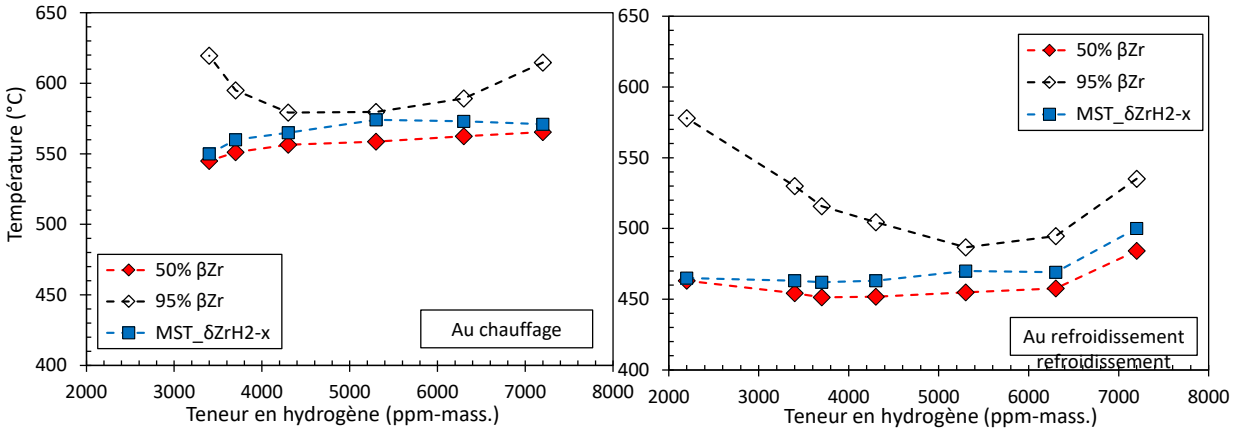


Figure IV.17 : Évolution des températures caractéristiques à 50% et 95% de β_{Zr} et des températures MST supposées être associées aux hydrures δ_{ZrH2-x} en fonction de la teneur en hydrogène lors du chauffage et du refroidissement obtenues par les analyses des courbes calorimétriques

La Figure IV.18 présente l'évolution des températures associées à 95% de phase β_{Zr} obtenues à partir des essais de calorimétrie au chauffage et au refroidissement sur du $M5_{Framatome}$ contenant différentes teneurs en hydrogène allant de 3300 à 7200 ppm-mass.. On constate que les températures au chauffage sont cohérentes avec celles issues des calculs thermodynamiques.

Conformément au diagramme de phases calculé (Figure IV.2), pour des teneurs en hydrogène supérieures à ~5000 ppm-mass., qui correspondraient à la partie hypereutectoïde du diagramme de phases, la température de transus supérieur ré-augmente avec la teneur en hydrogène.

En résumé, malgré les potentielles sources d'incertitudes expérimentales et les hypothèses plus ou moins arbitraires proposées pour le dépouillement des courbes de DSC, on constate que ces expériences

semblent décrire correctement l'évolution de la phase β_{Zr} en température en fonction des fortes teneurs en hydrogène investiguées et sont cohérentes avec les températures calculées. Conformément au diagramme de phases calculé, on met en particulier bien en évidence l'existence d'un « point eutectoïde » au voisinage de 5000 ppm-mass. d'hydrogène dans le cas du $M5_{Framatome}$.

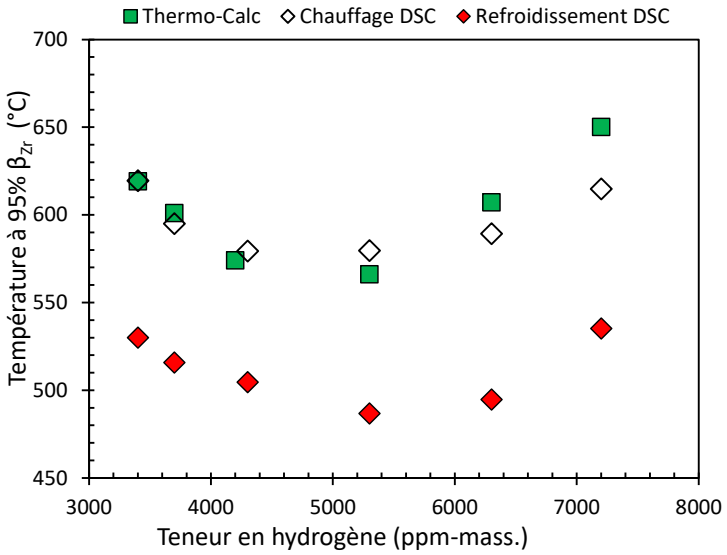


Figure IV.18 : Évolution des températures caractéristiques à 95% de β_{Zr} en fonction de la teneur en hydrogène lors du chauffage et du refroidissement obtenues par les analyses des courbes calorimétriques ; comparaison aux calculs thermodynamiques pour du $M5_{Framatome}$ contenant de 3000 à 7200 ppm-mass. d'hydrogène

IV.4. Étude des évolutions métallurgiques par diffraction de neutrons et de rayons X

IV.4.1. Introduction

Les essais de calorimétrie présentés dans la partie précédente ont mis en évidence des pics endothermiques et exothermiques au chauffage et au refroidissement, pour du $M5_{Framatome}$ et du Zy4 contenant de fortes teneurs en hydrogène. Ces pics révèlent de manière indirecte des transformations s'opérant au sein du matériau, qui sont *a priori* associées au changement de phases du zirconium et à la disparition/réapparition des hydrures, ainsi qu'à la dissolution/précipitation de phases secondaires intermétalliques et/ou de β_{Nb}. Ces pics interviennent sur des domaines de températures qui dépendent de la teneur en hydrogène du matériau. Une convolution de pics a été observée, suggérant que certaines transformations se produisent sur des domaines de températures communs. Il est difficile, à partir des seules données de calorimétrie et en l'absence d'informations complémentaires, de déconvoluer les phénomènes mis en évidence de manière indirecte et d'analyser les résultats de manière totalement quantitative, en particulier pour les fortes teneurs en hydrogène dont il est question ici, pour lesquelles les connaissances et les données manquent dans la littérature. Afin d'identifier de manière plus directe et précise les évolutions métallurgiques qui se déroulent au sein des matériaux contenant de fortes teneurs en hydrogène lors du refroidissement depuis les HT (typique de la fin d'un transitoire APRP), des analyses de diffraction de neutrons et de DRX ont été réalisées sur des matériaux préalablement chargés en hydrogène et traités à HT, dans le domaine β_{Zr}.

Une partie des résultats présentés dans cette partie a été présentée dans (Le Hong et al., 2018).

IV.4.2. Matériaux et conditions expérimentales

Des échantillons de tube de gainage chargés de manière homogène en hydrogène à environ 320, 1100 – 1500 et 3300 ppm-mass. ont été traités thermiquement environ 40 – 60s à 1000°C sous vapeur d'eau dans l'installation DEZIROX 2 (CEA/DEN/DMN/SRMA). Les couches d'oxyde d'une dizaine de micromètres d'épaisseur formées à la surface des gaines lors de ces traitements ont permis d'éviter la désorption de l'hydrogène pendant les essais de diffraction de neutrons réalisés *in-situ* à HT sous vide secondaire, présentés ci-après. Pour étudier l'influence potentielle du scénario de refroidissement, plusieurs vitesses de refroidissement ont été appliquées : trempe directe (TD) à l'eau à la température ambiante depuis 1000°C (TD1000), refroidissement lent Four Coupé (FC) sous vapeur d'eau jusqu'à la température ambiante (vitesse de refroidissement de l'ordre de 0,1 – 0,4°C/s entre 1000 et 500°C, puis inférieure à 0,1°C/s pour les températures inférieures) ou refroidissement Four Coupé (vitesse de refroidissement d'environ 0,4 – 1°C/s entre 1000 et 600°C) jusqu'à 600°C (FC600) suivi d'une trempe directe à l'eau. La température 600°C est une température typique de fin de refroidissement avant la trempe finale dans le scénario APRP.

La teneur en hydrogène dans les échantillons a été dosée systématiquement avant et après les Traitements Thermiques (TTh) pour contrôler l'absence de désorption ou d'absorption significative d'hydrogène au cours des essais. Les analyses de gaz effectuées à l'aide de l'analyseur LECO TC500 montrent une légère absorption d'oxygène lors du chargement en hydrogène, de l'ordre de 0,07 %-mass., conduisant à une teneur globale en oxygène d'environ 0,2 – 0,3 %-mass. pour les matériaux préhydrurés

à 1100 – 1500 et 3300 ppm-mass.. Il faudra donc garder en mémoire dans la suite que la teneur en oxygène moyenne des matériaux étudiés est légèrement supérieure à leur teneur initiale nominale des matériaux à l'état de réception.

Des exemples de microstructures des échantillons analysés par diffraction de neutrons et DRX sont donnés dans l'Annexe D.2.

IV.4.2.a. Diffraction de neutrons

Pour étudier les évolutions métallurgiques au cours du refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}, des essais de diffraction de neutrons ont été réalisés. En effet, la diffraction de neutrons permet de caractériser de manière non-destructive un grand volume (quelques cm^3) du matériau (les rayons X pénètrent en général moins la matière et les résultats peuvent être affectés par des effets/artefacts de surface tels que pollution, oxydation, écrouissage…). De plus, cette technique peut fournir des informations sur des phases dont la fraction volumique est faible, même inférieure à 1 %-vol. (Toffolon-Masclet, 2000). Par ailleurs, la diffraction de neutrons est plus sensible aux éléments légers – dont fait partie l'hydrogène – que la DRX. Comme montré par (Turque, 2016), cette technique est donc particulièrement bien adaptée au cas étudié.

Les expériences ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay) sous vide secondaire sur la ligne de neutrons G4.1 dont la source de neutrons est issue du réacteur nucléaire Orphée. La longueur d'onde des faisceaux de neutrons thermiques utilisée est de 2,422 Å. L'appareil est équipé d'un multidétecteur de 800 cellules, qui peut tourner autour de l'axe de l'échantillon, et d'un monochromateur constitué d'un monocristal de graphite pyrolytique. Le faisceau diffracté a été collecté tous les 0,1° dans une gamme angulaire 2θ allant de 12 à 92°, où θ est l'angle de Bragg.

Dans cette étude, deux tronçons de tubes de 50 mm de long en Zy4 et $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass., traités à 1000°C et trempés à l'eau (TD1000) ont été analysés *in-situ* par diffraction de neutrons au cours d'un refroidissement par paliers depuis 700°C. Pour ce faire, ces tubes ont été chauffés à une vitesse de l'ordre de 1°C/s jusqu'à 700°C à l'aide d'un four. Après un maintien de 1h30 à cette température, les échantillons ont été refroidis par paliers jusqu'à température ambiante. Au cours de ces essais, la température a été mesurée par un thermocouple placé sur le porte-échantillon en cadmium ou en vanadium. La température des échantillons a ainsi été évaluée avec une incertitude d'environ ±15°C pour les températures supérieures à 350°C. D'après les calculs thermodynamiques, on s'attend à ce que les matériaux soient constitués majoritairement de phase β_{Zr} à 700°C (cf. Figure IV.1 et Figure IV.2), du fait de l'effet β-gène de l'hydrogène conduisant à une baisse significative des températures de transition $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ (cf. Partie II.5.1.a). Au cours du refroidissement, des données de diffraction ont été enregistrées à chaque palier de 1h30 ou 2h aux températures suivantes (avec un affinement autour du domaine attendu pour la transition eutectoïde) : 700, 600, 550, 540, 520, 500, 480, 350, 135 et 40°C. Des paliers et des acquisitions de 2h ont été effectués aux différentes températures, à l'exception de 700 et 600°C pour lesquelles les analyses ont été limitées à 1h30 afin de limiter la désorption potentielle de l'hydrogène ainsi que la diffusion de l'oxygène de la couche de zircone vers la couche métallique sous-jacente. La vitesse de refroidissement entre chaque palier était de l'ordre de 0,03 à 0,25°C/s, conduisant à une vitesse moyenne de 0,01°C/s entre 700 et 40°C. On peut donc

considérer que le matériau était en condition de « quasi-équilibre ». Le cycle thermique appliqué lors de ces expériences est schématisé sur la Figure IV.19.

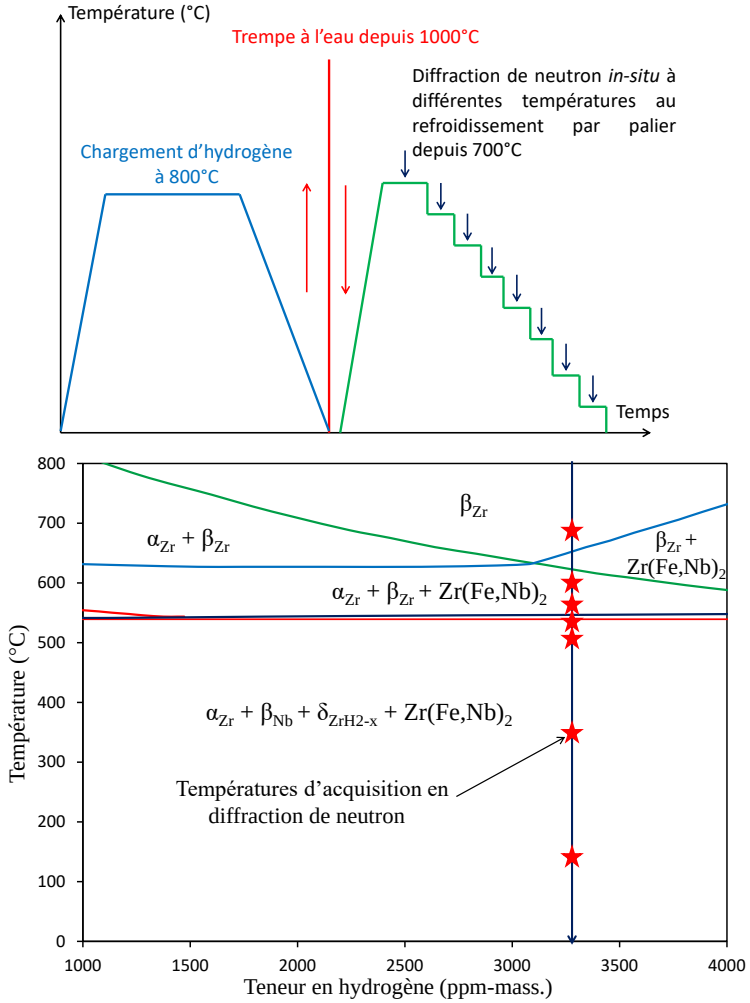


Figure IV.19 : Cycle thermique schématisé appliqué aux échantillons en Zy4 et M5$_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. analysés par diffraction de neutrons in-situ et positionnement des températures de paliers au refroidissement sur le diagramme de phases pseudo-binaire du M5$_{Framatome}$ – H obtenu avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données Zircobase

Par ailleurs, afin d'étudier l'influence du scénario de refroidissement et l'effet de la teneur en hydrogène, des analyses de diffraction de neutrons ont été effectuées à température ambiante sur des tronçons en Zy4 et en M5$_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass., 1100 – 1500 ppm-mass. et 320 ppm-mass. ayant subi une TD1000 et/ou un FC600.

L'absence de désorption de l'hydrogène lors des expériences a été vérifiée par dosage de l'hydrogène avant et après les expériences à l'aide de l'analyseur de gaz HORIBA EMGA-821. Cela a également pu être observé en évaluant, à l'instar de ce qui a été présenté dans (Turque, 2016), la teneur globale en hydrogène dans le matériau à partir de l'intensité du fond continu lié à la diffusion incohérente des éléments chimiques, qui est plus grande pour l'hydrogène que pour les autres éléments (Vogel, 2013) ;

pour cela, on a considéré que la section incohérente à l'origine du fond continu sur les spectres de diffraction est proportionnelle à la teneur en hydrogène.

Une partie des essais de diffraction de neutrons a été réalisée dans le cadre de la thèse de Turque (Turque, 2016). On soulignera cependant que les analyses quantitatives présentées dans (Turque, 2016) pour le Zy4 ont été reprises pour être affinées.

IV.4.2.b. Diffraction de rayons X

Les échantillons analysés en diffraction de neutrons ont également été analysés par DRX à température ambiante. L'objectif était en particulier d'étudier l'influence de la teneur en hydrogène sur les paramètres de maille de la phase α_{Zr} hexagonale compacte après incursion dans le domaine β_{Zr}. Pour cela, des tronçons de tube de 20 mm ont été prélevés dans les tubes en Zy4 et $M5_{Framatome}$ analysés en diffraction de neutrons, enrobés puis polis par polissage mécanique, suivi d'une finition par attaque chimique pour enlever environ 100 – 150 µm d'épaisseur en surface, y compris la couche de ZrO_2 formée lors des TTh sous vapeur d'eau ainsi que le potentiel écrouissage de surface dû au polissage. Afin d'isoler l'effet de l'hydrogène sur les paramètres de maille de α_{Zr}, des analyses de DRX ont été réalisées à température ambiante sur des plaquettes de 10x10 mm^2 en Zirconium Van Arkel (ZrVA), contenant très peu d'oxygène (0,01 %-mass.) :

- non préhydrurées, portées environ 40s à 1000°C (sous vapeur d'eau) puis trempées directement à l'eau (TD1000) ;
- chargées à 3100 ppm-mass. d'hydrogène, traitées 15 min à 850°C afin d'atteindre 100%β_{Zr}, après avoir été encapsulées sous argon pour éviter une prise d'oxygène pendant le TTh, puis trempées directement à l'eau à température ambiante (TD850) ou refroidies four coupé jusqu'à 600°C, à une vitesse moyenne de 0,3°C/s, avant d'être trempées à l'eau (FC600).

Des analyses de DRX ont également été conduites sur ces mêmes échantillons après leur avoir appliqué un recuit de 24h à 500°C afin de relaxer les contraintes résiduelles éventuelles et remettre en solution une partie des hydrures avant refroidissement depuis le domaine α_{Zr}. Les plaquettes en ZrVA ont été préparées de la même façon que les tronçons de tube pour les analyses DRX.

Les dosages de l'hydrogène par analyse de gaz après le TTh sous vapeur d'eau à 1000°C ont mis en évidence une légère prise d'hydrogène, d'environ 50 ppm-mass. pour les échantillons en ZrVA non préhydrurés. Des dosages de l'oxygène effectués à l'aide de l'analyseur LECO T500 ont montré que la teneur en oxygène des plaquettes en ZrVA après traitement serait de 0,02 – 0,04±0,004 %-mass..

La plupart des expériences de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8-Advance (CEA/DEN/DMN/SRMA/LA2M) en mode Bragg-Brentano et en configuration θ-θ avec un détecteur linéaire Lynxeye (ouverture de 3°). Les analyses ont été réalisées en utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{K\alpha1}$ = 1,540598 Å (tension de 40kV et intensité de 40 mA). Les acquisitions des spectres de DRX ont été faites sur le domaine angulaire (2θ) variant entre 25 et 140° avec un pas d'analyse de 0,02° et une durée de mesure par pas de 6 s. Certaines analyses par DRX ont été réalisées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro équipé d'un détecteur linéaire X'Celerator (ouverture de 2,122°) et d'une anticathode en cobalt avec une longueur d'onde de 1,78897 Å. Les

analyses de DRX ont donc été faites sur une gamme angulaire plus élevée que les analyses de diffraction de neutrons, permettant *a priori* d'évaluer de manière plus précise les valeurs des paramètres de maille.

Les échantillons et leurs caractéristiques ainsi que les analyses effectuées par diffraction de neutrons et DRX sont présentés dans le Tableau IV.3.

Matériau	**C_H après TTh (ppm-mass.)**	**TTh**	**Types d'analyses**
Zy4 et $M5_{Framatome}$	20 (état de réception)	TD1000	DRX et diffraction de neutrons à T_{amb}
		TD1000 suivi d'un recuit de 24h à 500°C	DRX à T_{amb}
		FC600 depuis 1000°C	DRX et diffraction de neutrons à T_{amb}
	320	TD1000	DRX et diffraction de neutrons à T_{amb}
		FC600 depuis 1000°C	DRX et diffraction de neutrons à T_{amb}
	1100 – 1500	TD1000 et/ou FC600	DRX et diffraction de neutrons à T_{amb}
	3300	Refroidissement par paliers depuis 700°C après TD1000	Diffraction de neutrons *in-situ* et DRX à T_{amb}
		Refroidissement par paliers depuis 700°C après TD1000 suivi d'un recuit de 24h à 500°C	DRX à T_{amb}
		TD1000 et/ou FC600	Diffraction de neutrons à T_{amb}
ZrVA	50	TD1000	DRX à T_{amb}
		TD1000 suivi d'un recuit à 500°C	DRX à T_{amb}
	3100	TD850	DRX à T_{amb}
		TD850 suivi d'un recuit à 500°C	DRX à T_{amb}
		FC600 depuis 850°C	DRX à T_{amb}
		FC600 suivi d'un recuit à 500°C	DRX à T_{amb}

Tableau IV.3 : Échantillons et types d'analyses de diffraction réalisées in-situ en cours de refroidissement par paliers depuis 700°C ou à température ambiante (T_{amb}) ; TD1000 : trempe directe à l'eau depuis 1000°C ; TD850 : trempe directe à l'eau depuis 850°C ; FC600 : trempe à l'eau depuis 600°C après refroidissement four coupé depuis 1000°C ou 850°C (vitesse de refroidissement de l'ordre de 0,1 – 0,4°C/s entre 1000 et 500°C, puis inférieure à 0,1°C/s pour les températures inférieures)

IV.4.2.c. Dépouillement des diffractogrammes de neutrons et de rayons X

La Figure IV.20 présente des exemples de diagrammes de diffraction de neutrons et de DRX obtenus à température ambiante sur du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass., refroidi par paliers depuis 700°C.

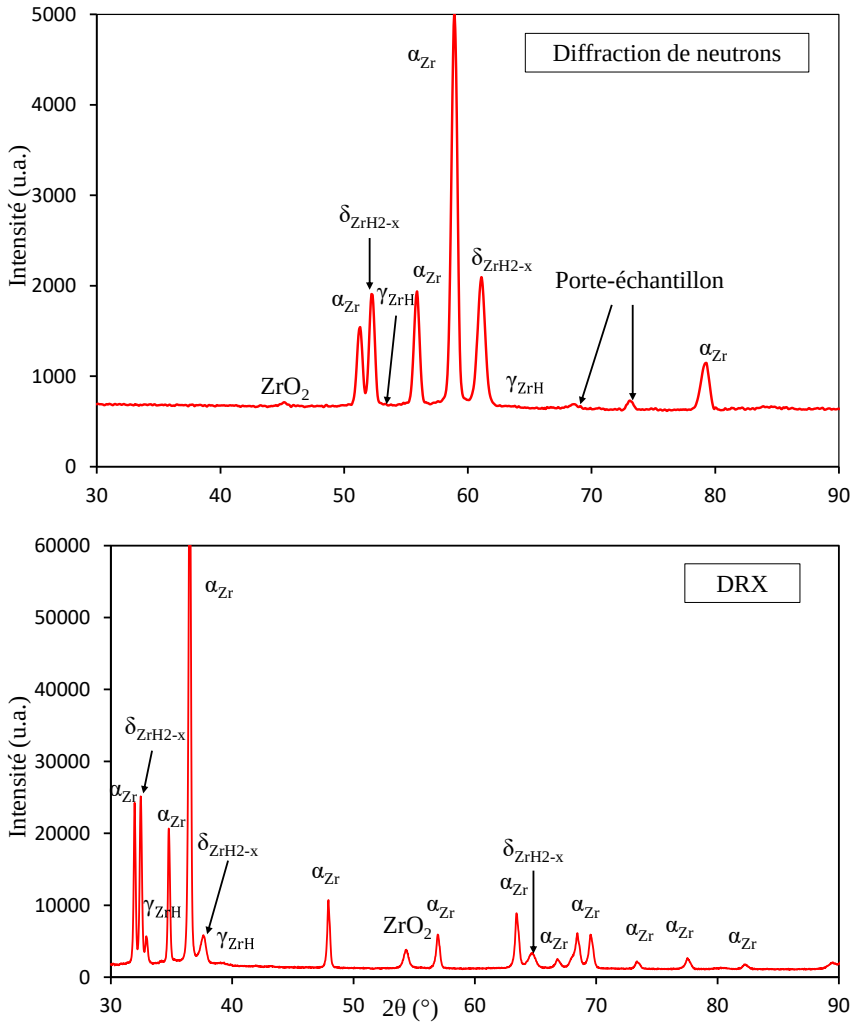


Figure IV.20 : Exemple de diffractogrammes obtenus par diffraction de neutrons et DRX à température ambiante sur du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. refroidi par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s), après trempe à l'eau depuis 1000°C

Les diagrammes obtenus révèlent la présence, en fonction du matériau et de la température, de phases suivantes : α_{Zr}, β_{Zr}, hydrures δ_{ZrH2-x}, hydrures γ_{ZrH}, zircone monoclinique et, dans le cas du $M5_{Framatome}$, de phase secondaire β_{Zr} métastable enrichie en Nb (et en H comme on le verra par la suite). Cette phase β_{Zr} métastable en-dessous des températures de réaction eutectoïde sera notée β_{Zr}*(Nb,H) dans la suite, pour qu'on puisse la différencier de la phase β_{Zr} d'équilibre (elle-même enrichie à la fois en Nb et en H) qui existe au-dessus de la réaction eutectoïde, à l'instar de la notation employée par (Toffolon-Masclet et al., 2008). La zircone résulte du TTh à 1000°C effectué sous vapeur d'eau avant les expériences de diffraction de neutrons et de DRX. La présence de précipités intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ pour le Zy4 et $Zr(Fe,Nb)_2$ pour le $M5_{Framatome}$ n'a pas été clairement mise en évidence sur les diagrammes de diffraction. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'en théorie, les pics les plus intenses

de ces phases secondaires se trouvent plus ou moins aux mêmes positions que les pics du porte-échantillon et des hydrures δ_{ZrH2-x} et γ_{ZrH}. La phase β_{Nb} attendue à basses températures à l'équilibre d'après le diagramme de phases du $M5_{Framatome}$ – H calculé par Thermo-Calc + Zircobase n'a pas été clairement observée sur les diagrammes du $M5_{Framatome}$. En effet, cette phase est attendue en faible quantité, inférieure à 0,6 %-mol. à température ambiante d'après les prévisions thermodynamiques. De plus, le pic le plus intense de β_{Nb} ($2\theta \sim 72°$) se trouve au voisinage des pics du porte-échantillon. Par conséquent, le fait qu'on ne voit pas clairement la présence de pics caractéristiques des phases de Laves et de β_{Nb} ne signifie pas que ces phases ne sont pas présentes. Quoi qu'il en soit, leurs fractions sont faibles.

Aucun pic pouvant correspondre aux hydrures ζ et ε (cf. Partie II.2.3) n'a été détecté. Donc, ces deux phases n'ont pas été prises en compte dans le dépouillement des diagrammes de diffraction.

Pour dépouiller les diagrammes de diffraction, que ce soit de neutrons ou de RX, il existe dans la littérature plusieurs modèles d'affinement dont les trois principaux sont Pawley, Le Bail et Rietveld (Le Bail, 1992; Pawley, 1981; Rietveld, 1969). La méthode d'affinement Rietveld (Rietveld, 1969) est actuellement la méthode la plus utilisée pour le dépouillement des diagrammes de diffraction lorsque les phases susceptibles d'être présentes et leur structure cristalline sont connues *a priori*. Cette méthode intègre les paramètres structuraux des phases constituantes de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation des sites atomiques, …) mais aussi ceux de l'instrument (décalage de zéro, radiation, longueur d'onde, aberrations, …) permettant de décrire les informations sur la position, l'intensité et la forme des pics.

Dans cette étude, les analyses quantitatives des phases ont été réalisées par la méthode d'affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof. Pour décrire la forme et la largeur des pics, une fonction de Pseudo-Voigt (approximation de la fonction de Voigt définie comme la convolution d'une fonction lorentzienne et d'une fonction gaussienne) a été utilisée. La méthode d'affinement est détaillée dans l'Annexe D.1.

Les caractéristiques cristallographiques des phases susceptibles d'être rencontrées dans le cadre de notre étude, qui ont été introduites dans le dépouillement par la méthode d'affinement Rietveld, sont également présentées dans l'Annexe D.1.

Les matériaux étudiés présentent une structure et une microstructure complexes (phases nombreuses avec une composition chimique susceptible d'évoluer avec la température, hétérogénéités microchimiques, texture cristallographique plus ou moins marquée, présence éventuelle de micro-contraintes…), rendant l'analyse quantitative des données de diffraction délicate. Les affinements n'ont pas montré la nécessité de tenir explicitement compte :

- des contraintes internes potentielles ;
- de la texture de type « fibre », avec des facteurs de Kearns proches de 1/3 (Cabrera Salcedo, 2012), de la phase α_{Zr} après refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (ex-β_{Zr}) ;

- des hétérogénéités microchimiques dues au « partitioning » des éléments, en particulier de l'hydrogène et l'oxygène, lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (cf. Partie II.4.2) ;

- de l'évolution de la stœchiométrie des hydrures δ_{ZrH2-x} avec la température (cf. II.2.3, Tableau II.3) ;

- des effets potentiels de la morphologie des hydrures ;

- de l'hydrogène potentiellement piégé dans la phase β_{Zr} métastable enrichie en Nb notée β_{Zr}*(Nb,H) stabilisée à basse température dans le $M5_{Framatome}$.

La stœchiométrie des hydrures δ_{ZrH2-x} a été fixée à $x = 0{,}43$ (valeur à température ambiante d'après les calculs thermodynamiques). Les hydrures γ_{ZrH} ont également été considérés stœchiométriques (ZrH) quelle que soit la température. La fraction atomique de Nb dans la phase β_{Zr}*(Nb,H) a été fixée à 20 %-at. (équivalant à environ 21 %-mass.), correspondant à la fraction « d'équilibre » au passage du palier monotectoïde du diagramme de phase Zr-Nb dans cette phase ; en réalité, la concentration en Nb de cette phase est probablement un peu plus faible (Toffolon-Masclet, 2000).

La Figure IV.21 présente l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à température ambiante sur du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C. Les points noirs représentent les données expérimentales mesurées par diffraction de neutrons et les courbes rouges sont les courbes théoriques calculées après affinement Rietveld. Sur les diagrammes de diffraction, les deux pics centrés aux positions $2\theta = 69$ et 74° correspondent au porte-échantillon en cadmium (Cd) ; le pic à $2\theta = 70°$ correspond au porte-échantillon en vanadium (V) utilisé en particulier pour les analyses de diffraction de neutrons à température ambiante. Ces pics ont été exclus de l'analyse. Malgré la relative complexité des mélanges de phases étudiés et des effets potentiels de texture et de contraintes résiduelles, on constate que les diffractogrammes théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales. Par ailleurs, les analyses quantitatives effectuées par la méthode d'affinement Rietveld montrent que la prise en compte de la texture de la phase α_{Zr} selon 3 directions d'orientations préférentielles (100), (002) et (101) conduit à une légère augmentation de la fraction de cette phase de l'ordre de 2 % au maximum ou ~0,5 %-mass. en absolu. En outre, les degrés de la texture selon 3 directions d'orientations préférentielles déterminés par la fonction March-Dollase (Dollase, 1986) sont légèrement supérieurs à 1, ce qui permet de confirmer une texture de « fibre » de la phase α_{Zr} (ex-β_{Zr}) résultant de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement.

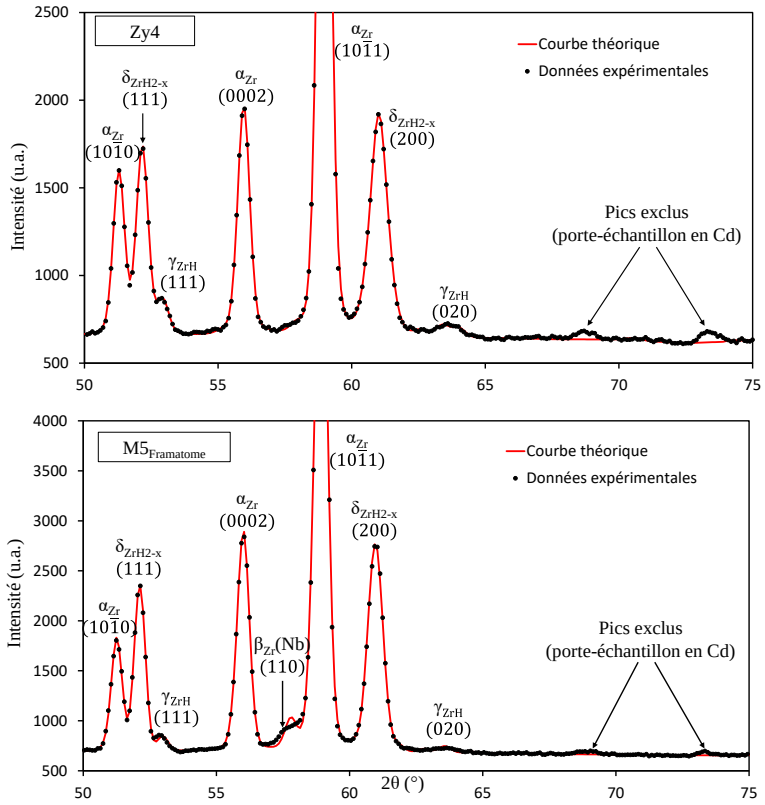


Figure IV.21 : Affinement Rietveld des diffractogrammes de neutrons mesurés à la température ambiante sur du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après traitement à 1000°C puis trempe directe

IV.4.3. Évolutions métallurgiques en température au cours du refroidissement

La Figure IV.22 présente les diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à différentes températures entre 700 et 540°C pour le Zy4 ou entre 700 et 520°C pour le $M5_{Framatome}$, lors du refroidissement par paliers depuis 700°C, sur les matériaux préhydrurés à 3300 ppm-mass. puis traités à 1000°C et trempés à l'eau. Dans cette gamme de températures, on n'observe que les pics correspondant aux deux phases de zirconium : α_{Zr} et β_{Zr}. En d'autres termes, le matériau est biphasé $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$. À la position $2\theta = 56°$, les pics correspondant à $\alpha_{Zr}(0002)$ et $\beta_{Zr}(110)$ sont convolués et il n'est pas possible de les distinguer.

À 700°C, l'intensité des pics de la phase α_{Zr} est relativement faible par rapport à celle des pics relatifs à la phase β_{Zr}. Cela signifie qu'à cette température, la majorité du zirconium se trouve sous la forme de phase β_{Zr}. Au cours du refroidissement, une augmentation progressive de l'intensité des pics de la phase α_{Zr}, notamment ceux associés aux plans $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$, et une diminution de l'intensité des pics de la phase β_{Zr} sont constatées. Cela traduit donc la transformation progressive de la phase β_{Zr} en phase α_{Zr}-proeutectoïde.

À plus basse température, par exemple à 480°C pour le $M5_{Framatome}$ et à 500°C pour le Zy4 (Figure IV.23), on n'observe plus le pic correspondant au plan (200) de la phase β_{Zr}, qui est le deuxième pic le plus intense caractéristique de la phase β_{Zr} après le pic du plan (110), qui est convolué avec celui du plan (0002) de α_{Zr}. Cela signifie donc que la totalité de la phase β_{Zr} a été transformée à ces températures.

Comme illustré sur la Figure IV.22 et la Figure IV.23, aucun pic relatif aux hydrures n'est détecté au-dessus de 540°C pour le Zy4 et au-dessus de 520°C dans le cas du $M5_{Framatome}$. Cela signifie que la totalité de l'hydrogène est en solution solide, en grande partie dans la phase β_{Zr}. Au cours du refroidissement, lorsque la température atteint environ 520°C pour le Zy4 et 500°C pour le $M5_{Framatome}$, des pics correspondant aux hydrures δ_{ZrH2-x} commencent à apparaître comme montré sur la Figure IV.23. L'intensité de ces pics ainsi que celle des pics de la phase α_{Zr} augmentent rapidement lors du refroidissement. Aussi, à ces températures, on observe encore la présence de pics correspondant au plan (200) de la phase β_{Zr}. En d'autres termes, les diagrammes de diffraction de neutrons mettent en évidence un domaine de températures dans lequel les phases α_{Zr}, β_{Zr} et δ_{ZrH2-x} coexistent :]540°C ; 500°C[pour le Zy4 et]520°C ; 480°C] dans le cas du $M5_{Framatome}$. L'existence d'un tel domaine est prévu par les calculs thermodynamiques mais sur des gammes de températures plus élevées et plus étroites :]554°C ; 560°C[pour le Zy4 (cf. Figure IV.1) et]540°C ; 545°C[dans le cas du $M5_{Framatome}$ (cf. Figure IV.2). Ceci paraît cohérent avec un effet d'hystérésis lors du refroidissement par rapport aux températures « réelles » d'équilibre.

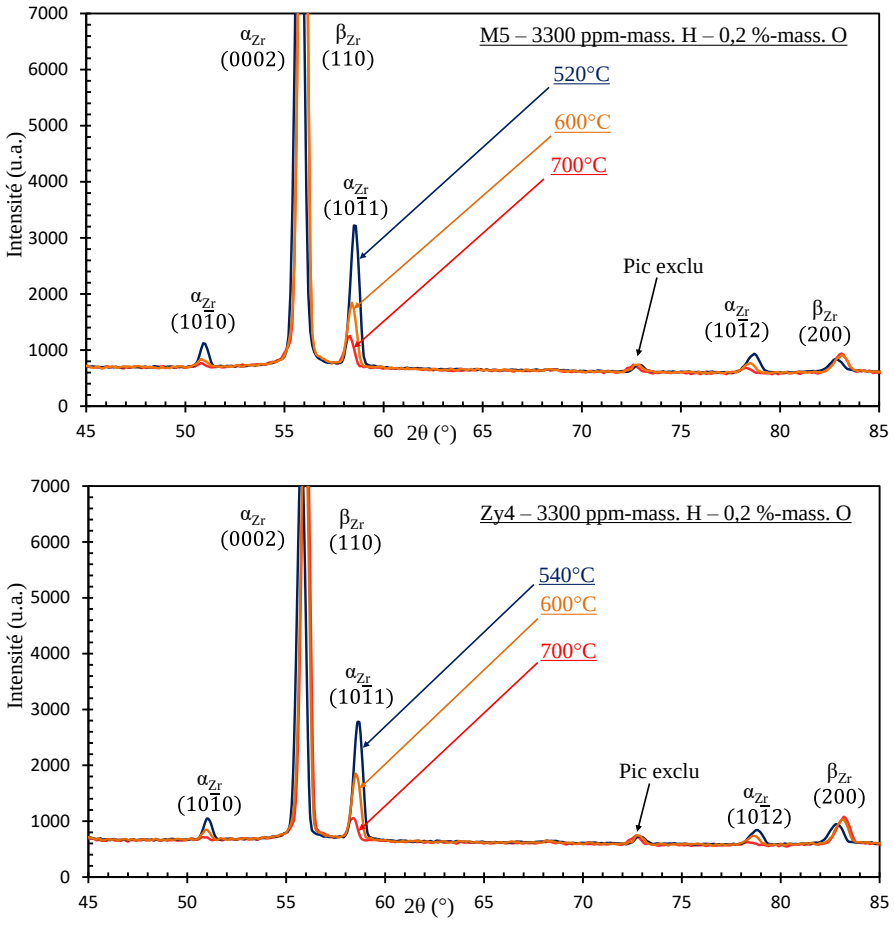


Figure IV.22 : Diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à 700, 600 et 520°C sur du $M5_{Framatome}$ (en haut) ou à 700, 600 et 540°C sur du Zy4 (en bas), préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après traitement à 1000°C et trempe directe à l'eau

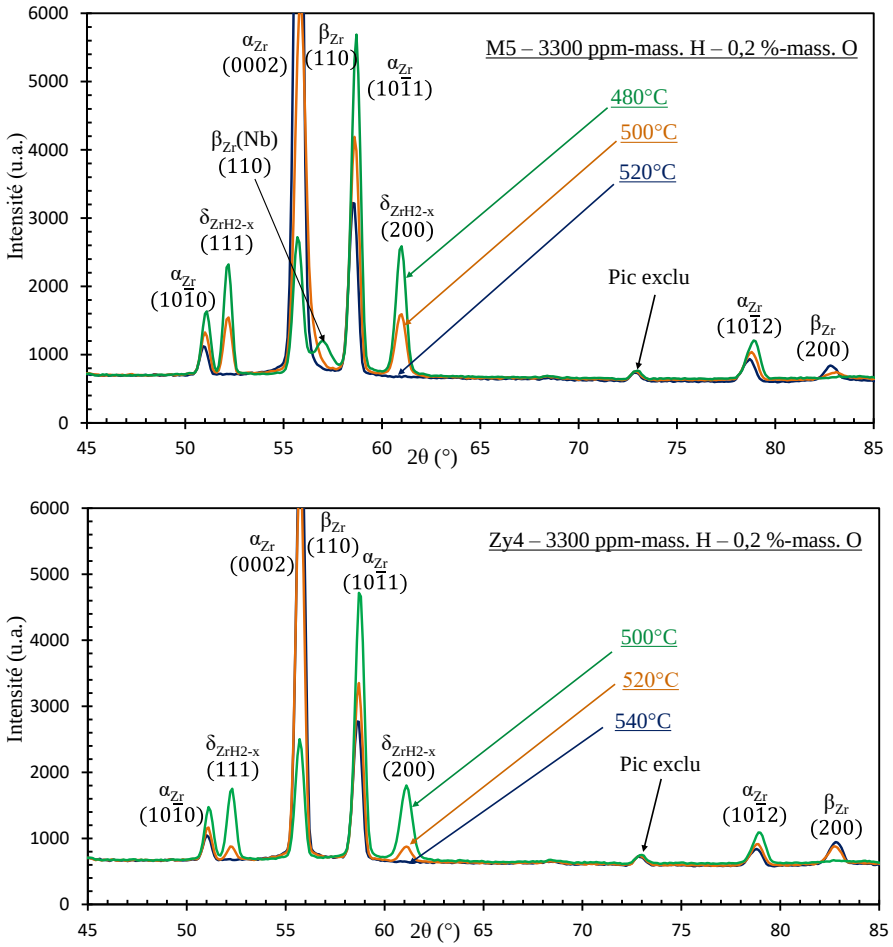


Figure IV.23 : Diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à 520, 500 et 480°C sur du M5$_{Framatome}$ et à 540, 520 et 500°C sur du Zy4 préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C, (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après traitement à 1000°C et trempe directe à l'eau

L'évolution des phases en-dessous de 500°C et de 480°C, pour le Zy4 et pour le M5$_{Framatome}$ respectivement, est illustrée sur la Figure IV.24.

Dans le cas du M5$_{Framatome}$, le diagramme de diffraction illustré sur la Figure IV.24 met en évidence, à partir de 480°C au cours du refroidissement, la présence d'un pic correspondant à la phase β_{Zr} enrichie en Nb se trouvant entre les deux pics de α_{Zr} (0002) et $(10\bar{1}1)$. L'existence de cette phase métastable retenue à température ambiante sous forme de liserés inter-lattes α_{Zr} a déjà été observée par (Toffolon-Masclet, 2000) sur du Zr-2,5%Nb traité 5 min à 1045°C puis refroidi lentement à une vitesse moyenne de 3°C/min. Cela peut s'expliquer par le fait qu'en-dessous de 700°C, le Nb diffuse très lentement, ce qui favorise la stabilisation d'une fraction non négligeable d'une phase métastable β_{Zr} contenant en théorie jusqu'à environ 20 %-mass. de Nb (Toffolon-Masclet et al., 2008; Yan et al., 2011).

Les résultats mettent donc en évidence l'existence des transitions suivantes :

– transition eutectoïde α_{Zr}-proeutectoïde + β_{Zr} ⟶ α_{Zr}-proeutectoïde + α_{Zr}-eutectoïde + β_{Zr} + δ_{ZrH2-x} ⟶ α_{Zr}-proeutectoïde + α_{Zr}-eutectoïde + δ_{ZrH2-x}, entre 540 et 500°C, dans le cas du Zy4 ;

– transition eutectoïde α_{Zr}-proeutectoïde + β_{Zr} ⟶ α_{Zr}-proeutectoïde + α_{Zr}-eutectoïde + β_{Zr} + δ_{ZrH2-x} ⟶ α_{Zr}-proeutectoïde + α_{Zr}-eutectoïde + β_{Zr}*(Nb,H) + δ_{ZrH2-x}, entre 520 et 480°C, dans le cas du $M5_{Framatome}$, sachant que dans ce dernier cas, la décomposition de la phase β_{Zr} n'est donc pas complète.

On constate qu'au cours du refroidissement en-dessous de 500°C pour le Zy4 et de 480°C pour le $M5_{Framatome}$, l'intensité des pics des hydrures δ_{ZrH2-x} continue à augmenter légèrement, du fait de la diminution de la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α_{Zr}. On visualise ainsi la précipitation proprement dite d'hydrures dans la structure α_{Zr}.

En-dessous de 350°C, on détecte des hydrures γ_{ZrH} (phase souvent considérée métastable) dans les deux matériaux, Zy4 et $M5_{Framatome}$.

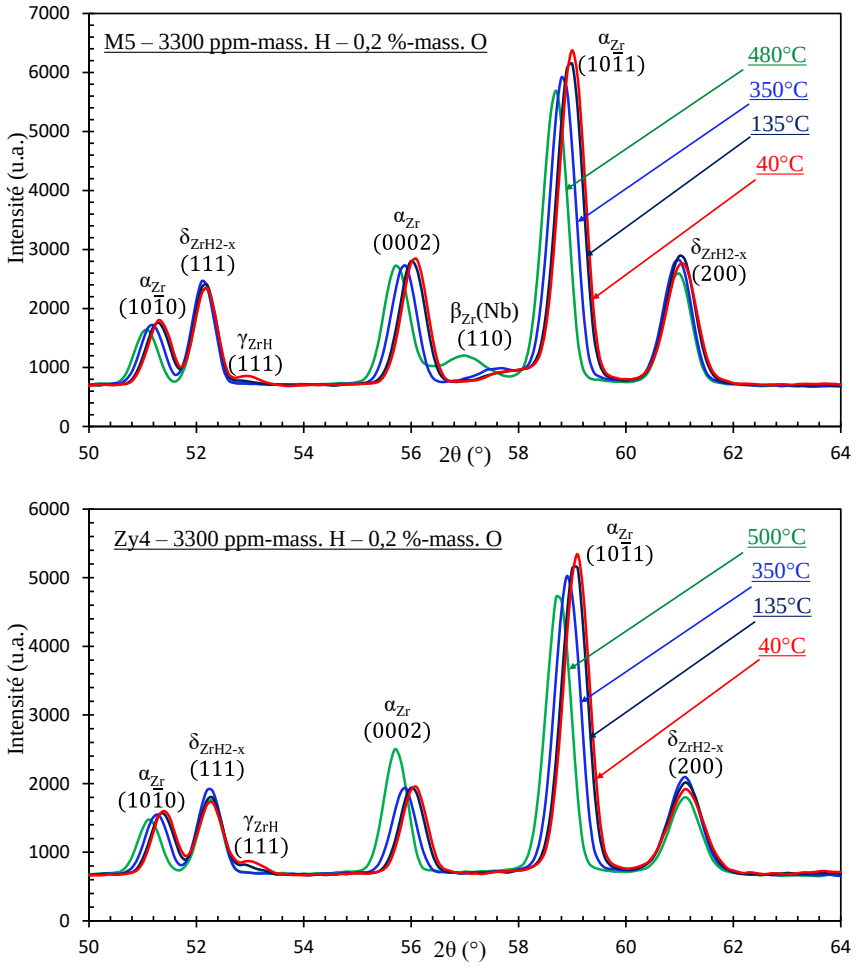


Figure IV.24 : Diagrammes de diffraction de neutrons obtenus, en dessous de 480°C pour le $M5_{Framatome}$ ou de 500°C pour le Zy4, jusqu'à 40°C, sur les matériaux préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après traitement à 1000°C et trempe directe à l'eau

IV.4.4. Analyses quantitatives des fractions des phases au cours du refroidissement

Les fractions de chacune des phases décrites précédemment ont été évaluées à l'aide du logiciel Fullprof via la méthode d'affinement Rietveld. La Figure IV.25 présente l'évolution des fractions des phases en pourcentage atomique obtenue pour le Zy4 et le $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C, en fonction de la température. Ces données sont comparées aux prévisions thermodynamiques à l'équilibre, en prenant en compte tous les éléments chimiques constituant le matériau (Zr, Nb, Sn, Fe, Cr, H et O). On constate un bon accord entre les données expérimentales et les calculs thermodynamiques, en particulier en ce qui concerne les phases stables à l'équilibre : α_{Zr}, β_{Zr} et δ_{ZrH2-x}, sachant que ces calculs n'avaient jusqu'alors pas été validés expérimentalement pour des teneurs en hydrogène aussi élevées. Néanmoins, les températures pour lesquelles la réaction eutectoïde se produit d'après les calculs thermodynamiques sont 20 – 30°C plus élevées que celles déduites des données de diffraction de neutrons, ce qui, comme évoqué précédemment dans la Partie IV.3.4, est logique du fait de l'hystérésis au refroidissement. Notons qu'une faible quantité de zircone monoclinique, environ 1 %-mass., est détectée pour toutes les températures d'analyse, ce qui est cohérent avec une épaisseur de l'ordre de 5 – 10 µm d'oxyde formée lors du traitement de ~40 secondes sous vapeur d'eau à 1000°C appliqué au préalable aux échantillons.

La Figure IV.26 compare les évolutions de la fraction de phase β_{Zr} en fonction de la température évaluées à partir des expériences de calorimétrie (cf. Partie IV.3.5) et des analyses de diffraction de neutrons sur du $M5_{Framatome}$ préhydruré à 3300 ppm-mass.. Les résultats obtenus à partir de ces deux techniques sont cohérents, ce qui d'une certaine manière valide *a posteriori* les hypothèses faites pour le dépouillement des essais de calorimétrie. On observe un décalage de l'ordre de 40 – 50°C, sachant que le chauffage et le refroidissement ont été réalisés avec une vitesse de 10°C/min lors des essais de calorimétrie et qu'un refroidissement par paliers avec une vitesse moyenne de 0,5°C/min depuis 700°C a été appliqué pour les essais de diffraction. On retrouve donc bien dans le cas de l'expérience de calorimétrie un effet de « retard » lié à un refroidissement un peu plus rapide, phénomène logique pour des transformations de phases gouvernées par la diffusion thermique des différentes espèces chimiques mises en jeu (Zr, H, O…).

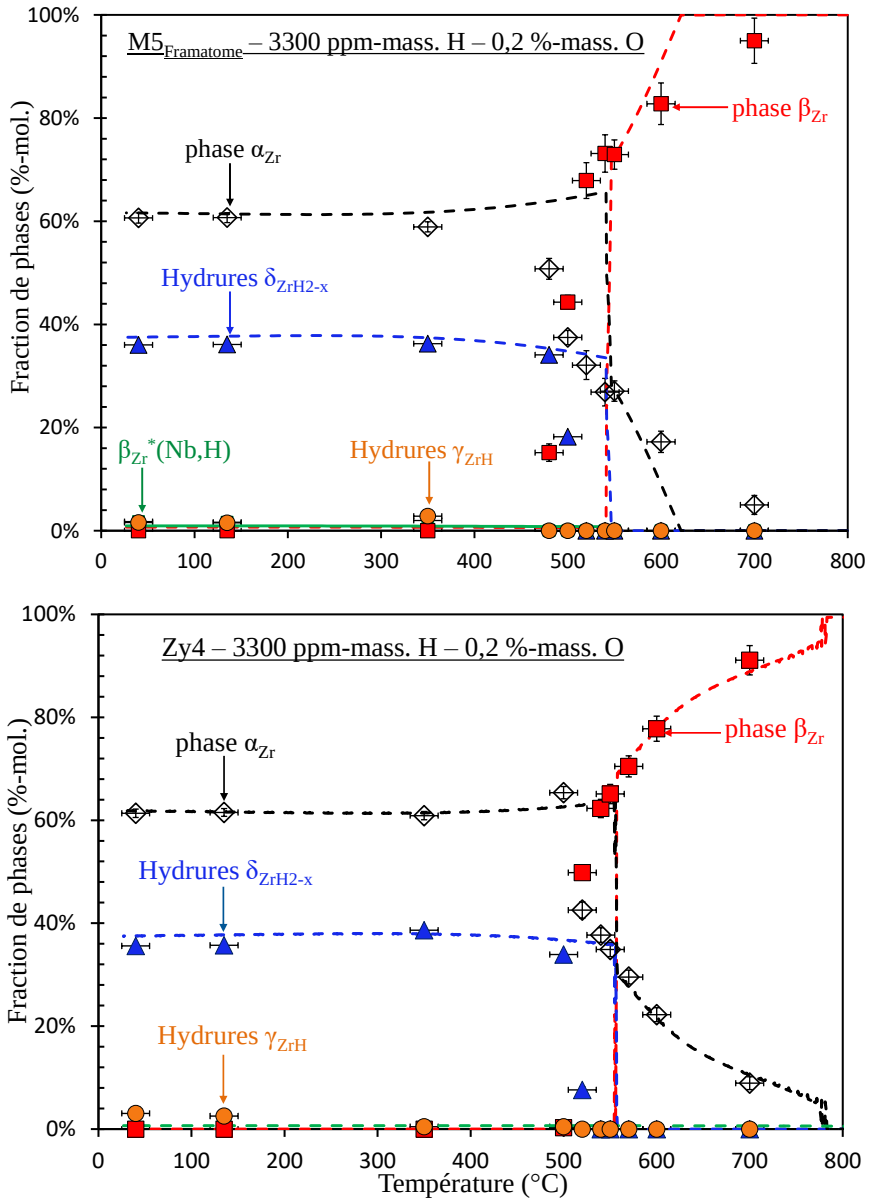


Figure IV.25 : Évolution des fractions de phases (%-mol.) en fonction de la température déduite des données de diffraction de neutrons in-situ au cours du refroidissement par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après trempe à l'eau depuis 1000°C, pour du $M5_{Framatome}$ et du Zy4 préhydrurés à 3300 ppm-mass. ; comparaison aux prévisions thermodynamiques à l'équilibre

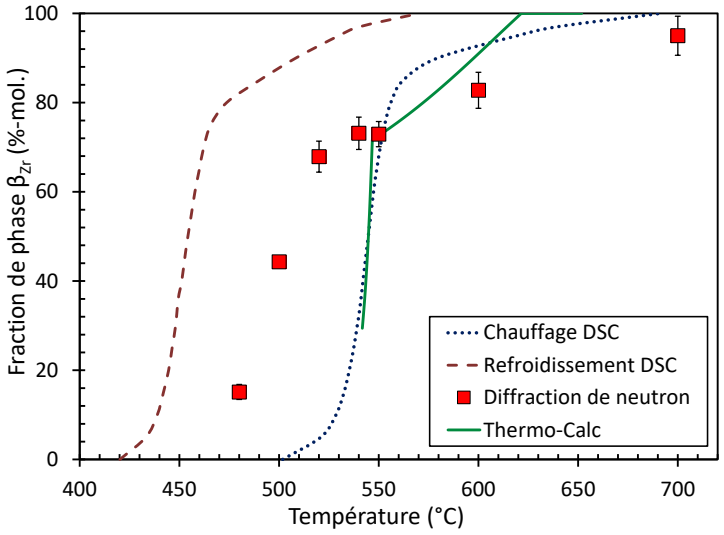


Figure IV.26 : Évolution des fractions de phase β_{Zr} (%-mol.) en fonction de la température obtenues par DSC (chauffage à 10°C/min jusqu'à 900°C et refroidissement à 10°C/min) et par diffraction de neutrons in-situ (refroidissement par paliers depuis 700°C, avec une vitesse moyenne de refroidissement de 0,01°C/s) sur du $M5_{Framatome}$ préhydruré à 3300 ppm-mass. ; comparaison aux prévisions thermodynamiques à l'équilibre

La Figure IV.27 montre que l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} en fonction de la température au refroidissement n'est pas très différente pour le Zy4 et le $M5_{Framatome}$. Cependant, la température à laquelle la phase β_{Zr} disparaît lors du refroidissement est inférieure d'environ 40°C dans le cas du $M5_{Framatome}$ par rapport au Zy4. La fraction des hydrures δ_{ZrH2-x} à température ambiante est de 34±0,4 %-mol. pour le Zy4 et de 36±0,4 %-mol. pour le $M5_{Framatome}$ (Figure IV.25), ce qui est cohérent avec le fait que les deux alliages sont pré-chargés à des teneurs en hydrogène comparables.

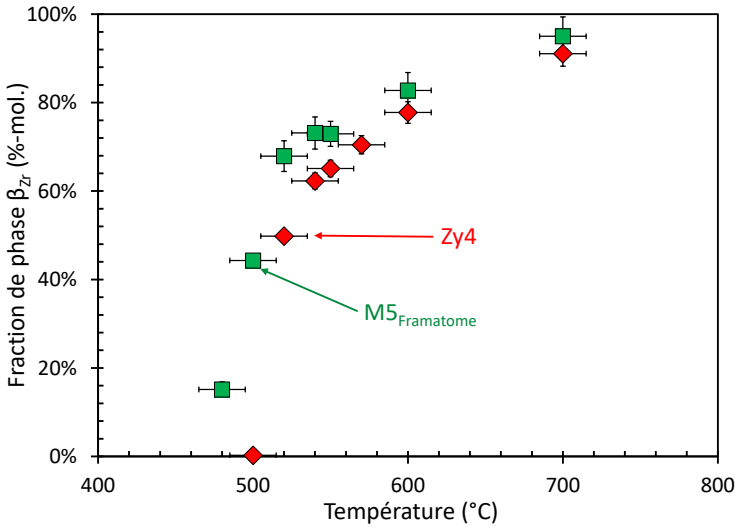


Figure IV.27 : Évolution des fractions de phase β_{Zr} (%-mol.) en fonction de la température déduites des données de diffraction de neutrons in-situ au cours du refroidissement par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après trempe à l'eau depuis 1000°C, pour du $M5_{Framatome}$ et du Zy4 préhydrurés à 3300 ppm-mass.

Dans le cas du $M5_{Framatome}$, une fraction d'environ 1,8±0,2 %-mol. de phase β_{Zr} enrichie en Nb (β_{Zr}*(Nb,H)) est évaluée pour les températures inférieures à 480°C, sachant que cette phase est métastable et n'est donc pas prédite par les calculs thermodynamiques à l'équilibre.

Les résultats des analyses quantitatives mettent en évidence une légère augmentation de la fraction de phase γ_{ZrH} lors du refroidissement entre 350 et 40°C pour le Zy4 et le $M5_{Framatome}$. Cette fraction reste néanmoins faible : pour le $M5_{Framatome}$, elle est de l'ordre de 0,8±0,2 %-mol. à 350°C et atteint 1,4±0,2 %-mol. à 135°C puis 1,7±0,2 %-mol. à température ambiante. Dans le cas du Zy4, la fraction de γ_{ZrH} est un peu plus élevée que dans le cas du $M5_{Framatome}$ à température ambiante, où elle vaut 3,1±0,2 %-mol., mais elle est toujours très faible à 350°C, de l'ordre de 0,5±0,2 %-mol.. Cette phase d'hydrures, potentiellement métastable, n'est pas prise en compte dans les calculs thermodynamiques à l'équilibre.

Les mécanismes potentiels de précipitation des hydrures γ_{ZrH} ont été discutés au chapitre II (cf. Partie II.2.3). De nombreux auteurs ont reporté la coexistence des hydrures δ_{ZrH2-x} et γ_{ZrH} lors du refroidissement (Barraclough and Beevers, 1974; Daum et al., 2009; Mishra et al., 1972; Nath et al., 1974; Pshenichnikov et al., 2015b; Pshenichnikov et al., 2015a; Root and Fong, 1996; Root et al., 2003; Sidhu et al., 1963; Small et al., 1998; Turque, 2016; Wang et al., 2016). Plusieurs auteurs suggèrent que l'hydrure γ_{ZrH} est une phase « stable » d'équilibre à des températures inférieures à 250 – 280°C (Mishra et al., 1972; Root et al., 2003; Small et al., 1998). À des températures supérieures à 180°C, une diminution rapide voire totale de la quantité d'hydrures γ_{ZrH} a été constatée (Root et al., 2003; Small et al., 1998). Le phénomène inverse a également été observé lors du refroidissement, mais la fraction d'hydrures γ_{ZrH} précipités est beaucoup plus faible que celle évaluée avant le chauffage. Cela a été confirmé récemment par (Maimaitiyili et al., 2017; Wang et al., 2016) à travers des expériences de diffraction de neutrons *in-situ* effectuées sur le système Zr-D.

Root *et al.* suggèrent que la formation des hydrures γ_{ZrH} est associée à une transformation partielle des hydrures δ_{ZrH2-x}. Cette transformation serait favorable énergétiquement du fait du volume plus faible de la maille de γ_{ZrH} par rapport à celui des hydrures δ_{ZrH2-x}, permettant ainsi de minimiser les micro-contraintes (Root et al., 2003). Bailey n'a observé (par DRX et MET) que des hydrures γ_{ZrH} au sein de plaquettes en zirconium préhydrurées entre 100 et 1000 ppm-mass. ayant subi une trempe directe à l'eau salée glacée ou un refroidissement rapide depuis 800°C (Bailey, 1963). Pshenichnikov *et al*. suggèrent que pour des teneurs en hydrogène voisines de 100 ppm-mass. et inférieures, la formation des hydrures γ_{ZrH} est favorisée du fait de la faible teneur en hydrogène qui ne permettrait pas la précipitation des hydrures δ_{ZrH2-x}. Pour les fortes teneurs en hydrogène étudiées ici, il se peut que la précipitation des hydrures γ_{ZrH} soit liée au phénomène de ségrégation de l'oxygène et de l'hydrogène lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement (phénomène de « partitioning », cf. Partie II.4.2). En effet, la Figure IV.28 et la Figure IV.29 mettent en évidence la présence de zones contenant de très fortes teneurs en hydrogène, supérieures à 5000 – 6000 ppm-mass. (environ 31 – 36 %-at.), entourées de zones plus pauvres en hydrogène avec des teneurs inférieures à 400 ppm-mass. (4 %-at.). Ces dernières, localisées aux anciens joints de grains de la phase β_{Zr}, correspondraient à la phase α_{Zr}-proeutectoïde résultant de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$-proeutectoïde + β_{Zr} au refroidissement avant la réaction eutectoïde. Il est possible que les hydrures γ_{ZrH} se forment préférentiellement au niveau des zones les plus pauvres en hydrogène.

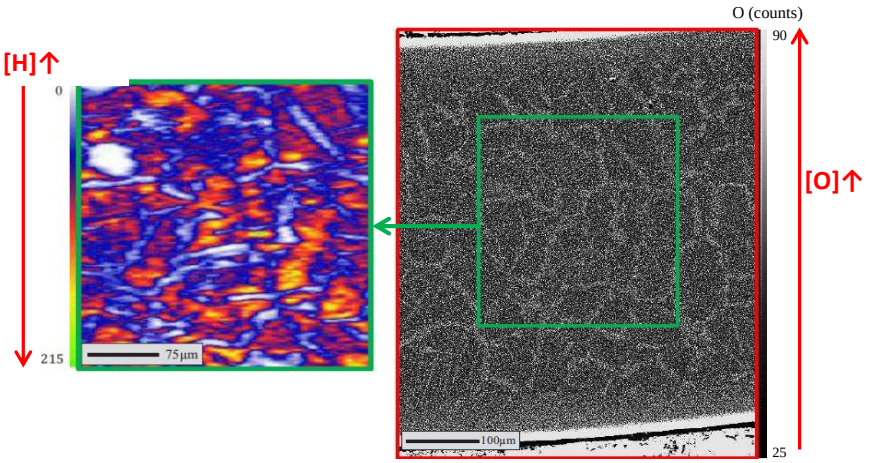


Figure IV.28 : Cartographie de l'hydrogène (à gauche) obtenue par µ-ERDA et cartographie de l'oxygène (à droite) obtenue par µ-sonde électronique de Castaing à température ambiante sur du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. refroidi par paliers depuis 700°C, à une vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s (Le Hong et al., 2018; Turque, 2016)

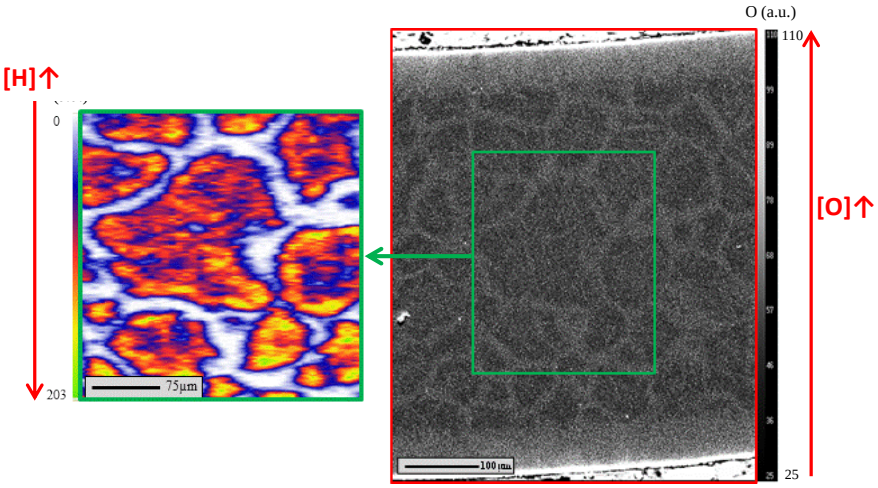


Figure IV.29 : Cartographie de l'hydrogène (à gauche) obtenue par µ-ERDA et cartographie de l'oxygène (à droite) obtenue par µ-sonde électronique de Castaing à température ambiante sur du $M5_{Framatome}$ préhydruré à 3300 ppm-mass. refroidi par paliers depuis 700°C, à une vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s (Le Hong et al., 2018; Turque, 2016)

IV.4.5. Influence de la teneur en hydrogène et du scénario de refroidissement sur la précipitation de l'hydrogène et de la phase β_{Zr}(Nb,H)*

Les résultats présentés dans les parties précédentes permettent de clarifier et de quantifier les transformations de phases, notamment les fractions de phases en présence, au cours du refroidissement lent (conditions proches de l'équilibre) depuis le domaine β_{Zr}. Cette partie traite des effets de l'hydrogène et du scénario de refroidissement sur l'état des matériaux à température ambiante.

La Figure IV.30 illustre les diagrammes de diffraction de neutrons obtenus sur du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 320 ppm-mass. ayant subi une trempe directe (TD1000) ou un traitement four coupé

(FC600). Aucun pic relatif aux hydrures δ_{ZrH2-x} n'est détecté après une TD1000 ; seuls des pics correspondant aux hydrures γ_{ZrH} sont observés pour les deux matériaux. Cela est en accord avec les observations au MET faites par Kim *et al.* sur des tubes en Zy4 préhydruré à 209 ppm-mass. refroidis à une vitesse de 300°C/min depuis 400°C, révélant la présence d'hydrures γ_{ZrH} uniquement (Kim et al., 2015b). En revanche, après un FC600, les hydrures sont majoritairement en phase δ_{ZrH2-x} ; seule une faible quantité d'hydrures γ_{ZrH} est observée.

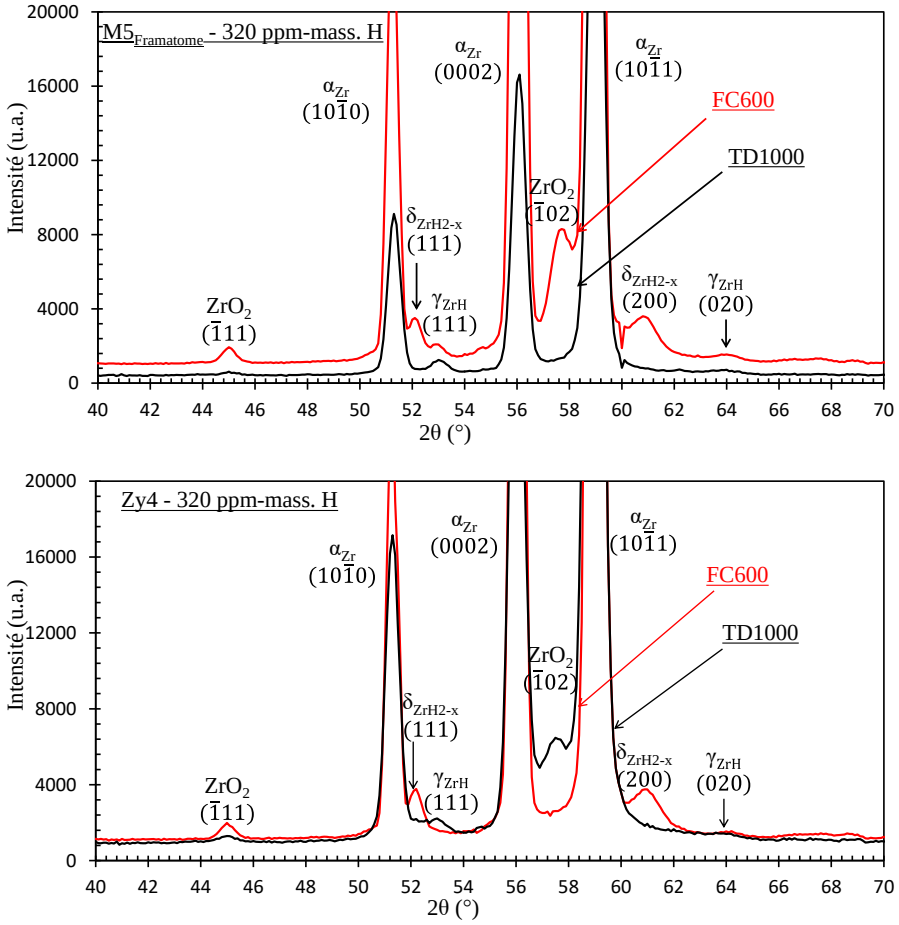


Figure IV.30 : Diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à température ambiante sur du $M5_{Framatome}$ et du Zy4 préhydrurés à 320 ppm-mass. ayant subi une trempe directe depuis 1000°C (TD1000) ou un refroidissement four coupé depuis 1000°C jusqu'à 600°C (vitesse de refroidissement de 0,4 – 1°C/s) suivi d'une trempe à l'eau (FC600)

Les fractions d'hydrures δ_{ZrH2-x} et γ_{ZrH} à température ambiante sont présentées sur la Figure IV.31 pour les deux alliages, le Zy4 et le $M5_{Framatome}$, contenant différentes teneurs en hydrogène, entre 320 et 3300 ppm-mass., ayant subi différents scénarios de refroidissement : TD1000, FC600 ou refroidissement par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s). Cette figure met en évidence une augmentation avec la teneur moyenne en hydrogène du rapport entre la fraction d'hydrures δ_{ZrH2-x} et celle d'hydrures γ_{ZrH} pour les matériaux ayant subi une trempe directe depuis 1000°C. On constate par ailleurs que ce rapport est plus important dans le cas du $M5_{Framatome}$ que dans celui du Zy4 contenant une même teneur en hydrogène. Par ailleurs, la fraction d'hydrures γ_{ZrH} est d'autant plus importante que la vitesse de refroidissement et la teneur globale en hydrogène sont élevées ; elle peut atteindre environ

16 %-mol. dans le cas du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. trempé à l'eau depuis 1000°C. En effet, après une trempe directe depuis 1000°C, les hydrures précipités sont en majorité sous forme d'hydrures γ_{ZrH}, tandis qu'après un refroidissement lent, les hydrures sont majoritairement en phase δ_{ZrH2-x}, quelle que soit la teneur globale en hydrogène. Cependant, dans le cas du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass., la fraction de cette phase semble être similaire pour une trempe directe depuis 1000°C et une trempe depuis 600°C (*i.e.* au-dessous du palier eutectoïde) et nettement plus élevée que pour un refroidissement lent jusqu'à température ambiante. L'échantillon en Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. refroidi par paliers depuis 700°C a ensuite été recuit 24h à 500°C puis refroidi lentement, à une vitesse moyenne de 0,1°C/s, jusqu'à température ambiante. Aucun changement de fraction de phases des hydrures, δ_{ZrH2-x} et γ_{ZrH}, n'est observé après ce TTh. Cela est probablement dû au fait que seulement une très faible quantité d'hydrogène restait en solution solide dans cet échantillon (environ 0,6 %-at. ou 70 ppm-mass.) après le refroidissement par paliers avant le recuit.

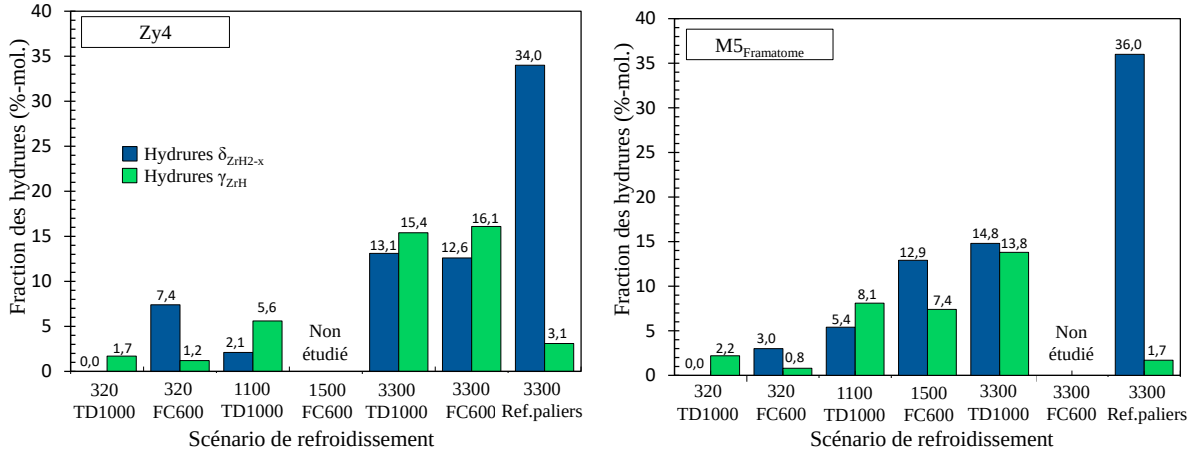


Figure IV.31 : Fractions des hydrures δ_{ZrH2-x} et des hydrures γ_{ZrH} (%-mol.) à température ambiante estimées pour le Zy4 et le M5$_{Framatome}$ contenant différentes teneurs en hydrogène et ayant subi différents scénarios de refroidissement : TD1000, FC600 ou refroidissement par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s)

Les résultats révèlent également la présence d'une certaine quantité d'hydrogène résiduelle restant en solution solide dans la matrice α_{Zr} (et la phase β_{Zr}*(Nb,H) dans le cas du M5$_{Framatome}$) après refroidissement comme le montre la Figure IV.32. Cette quantité a été évaluée à partir de la teneur en hydrogène présente dans les hydrures précipités, dont la fraction a été déduite des données de diffraction de neutrons, et de la teneur totale en hydrogène mesurée avant et après les expériences de diffraction à l'aide d'un analyseur. Pour ce faire, la stœchiométrie des hydrures δ_{ZrH2-x} a été fixée à $ZrH_{1,57}$ à température ambiante d'après les calculs thermodynamiques et celle de γ_{ZrH} a été fixée à ZrH_1. Les résultats présentés sur la Figure IV.32 montrent que la teneur en hydrogène restant en solution solide à température ambiante à la fin du refroidissement est d'autant plus importante que la teneur globale et la vitesse de refroidissement sont élevées. En effet, un refroidissement lent (FC600, à l'exception du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. ; il n'y a pas de données de diffraction de neutrons sur le M5$_{Framatome}$ contenant une même teneur en hydrogène et ayant subi un FC600), ou refroidissement par paliers depuis 700°C) semble favoriser la précipitation des hydrures (δ_{ZrH2-x} et γ_{ZrH}). Dans ce cas, la quasi-totalité de l'hydrogène est précipitée sous la forme d'hydrures, majoritairement δ_{ZrH2-x}, à température ambiante ;

seule une faible fraction de l'hydrogène (inférieure à 0,6 %-at. équivalent à environ 40 – 60 ppm-mass.), resterait en solution solide après le refroidissement. Dans le cas du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass., il apparaît que le refroidissement FC600 permet, comme une TD1000, de maintenir une quantité significative d'hydrogène en solution solide, avec une teneur d'environ 7,4 %-at. ou 870 – 890 ppm-mass. à température ambiante. On remarque une diminution du rapport entre la teneur en hydrogène en solution solide et la teneur en hydrogène moyenne lorsque la teneur moyenne en hydrogène augmente. Pshenichnikov *et al.* ont rapporté pour un matériau contenant de 2250 à 4760 ppm-mass. d'hydrogène en moyenne, qu'environ 400 ppm-mass. d'hydrogène resterait en solution solide après un refroidissement à l'air à une vitesse de ~5°C/s (Pshenichnikov et al., 2015a), ce qui semble donc qualitativement en accord avec nos observations.

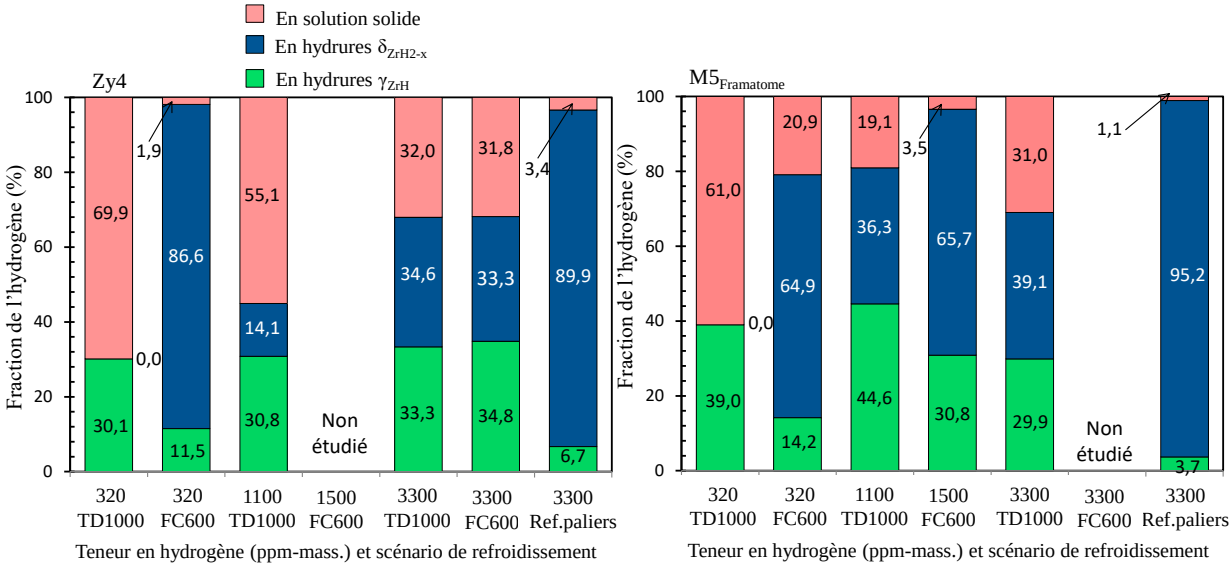


Figure IV.32 : Pourcentage de l'hydrogène dans les hydrures δ_{ZrH2-x}, dans les hydrures γ_{ZrH} et en solution solide (en sursaturation dans la matrice α_{Zr} et/ou dans la phase β_{Zr}(Nb,H)) à température ambiante pour le Zy4 et le M5$_{Framatome}$ contenant différentes teneurs en hydrogène et ayant subi différents scénarios de refroidissement : TD1000, FC600 ou refroidissement par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s)*

La Figure IV.33 présente par ailleurs l'évolution de la fraction de phase β_{Zr}*(Nb, H) métastable enrichie en Nb, et en H comme discuté plus tard dans la Partie IV.4.6.e, à température ambiante, déduite des analyses de diffraction de neutrons réalisées sur du M5$_{Framatome}$ préhydruré à différentes teneurs en hydrogène, de 320 à 3300 ppm-mass., et ayant subi différents scénarios de refroidissement.

Les résultats indiquent que la quantité de β_{Zr}*(Nb, H) est d'autant plus importante que la teneur en hydrogène est élevée et que le refroidissement est rapide. De plus, il semble que l'écart entre les fractions de phase β_{Zr}*(Nb, H) retenues à température ambiante après une TD1000 et un refroidissement lent (FC600 ou refroidissement par paliers) est invariable, de l'ordre de 0,4 – 0,6 %-mol., quelle que soit la teneur en hydrogène. On peut émettre l'hypothèse que l'hydrogène en forte quantité, en retardant la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement (effet β-gène), empêche la décomposition de la phase β_{Zr} enrichie en Nb, car le phénomène met en jeu la diffusion (« partitioning ») du niobium, d'autant plus « lente » qu'elle a lieu à basse température. Par ailleurs, l'hydrogène, se concentrant dans

les dernières zones β_{Zr} se transformant au refroidissement, pourrait avoir un effet intrinsèque en stabilisant une plus forte proportion de phase β_{Zr} métastable retenue jusqu'à l'ambiante.

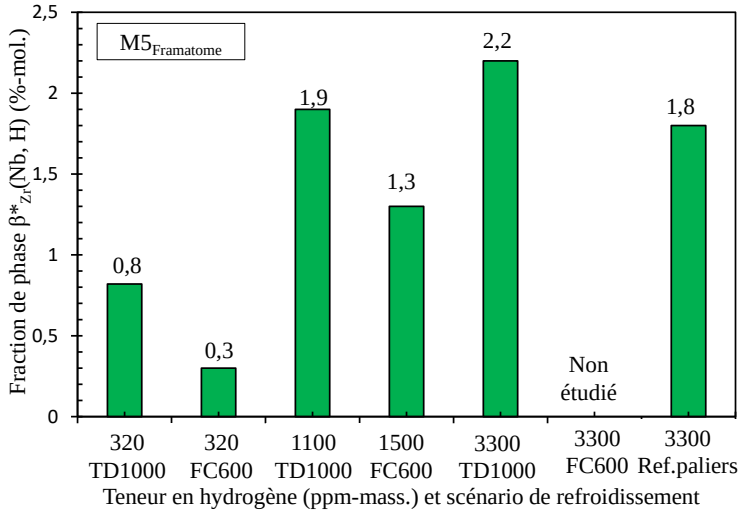


Figure IV.33 : Fraction de phase β_{Zr}(Nb, H) à température ambiante en fonction de la température et du scénario de refroidissement déduite des données de diffraction de neutrons pour du M5$_{Framatome}$ ayant subi différents scénarios de refroidissement (trempe directe depuis 1000°C ou depuis 600°C après un refroidissement four coupé depuis 1000°C, refroidissement par paliers depuis 700°C)*

IV.4.6. Variation des paramètres de maille en fonction de la température au refroidissement

IV.4.6.a. Évolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr}

La Figure IV.22, la Figure IV.23 et la Figure IV.24 mettent en évidence un décalage vers les grands angles au cours du refroidissement depuis 700°C des pics caractéristiques de la phase α_{Zr}. Cela peut être associé à une contraction de la maille de cette phase lors du refroidissement.

L'analyse des diagrammes de diffraction avec la méthode de Rietveld permet d'obtenir les paramètres structuraux des phases dont font partie les paramètres de maille. La Figure IV.34 illustre la variation des paramètres de maille *a* et *c* de la phase α_{Zr} obtenue à partir des données de diffraction de neutrons sur du Zy4 et du M5$_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass., au cours du refroidissement depuis 700°C. Ces données sont comparées avec celles obtenues par (Goldak et al., 1966; Versaci and Ipohorski, 1991) sur zirconium pur ne contenant quasiment pas d'hydrogène (teneur en hydrogène inférieure à 10 ppm-mass.). Une variation anisotrope des paramètres de maille de la phase α_{Zr} en fonction de la température peut être observée. On constate que la valeur du paramètre *a* diminue continûment lorsque la température diminue. En-dessous de 350°C, le paramètre *a* diminue linéairement jusqu'à la température ambiante, comme observé par (Goldak et al., 1966; Versaci and Ipohorski, 1991). Au-dessus de 350°C, la variation du paramètre *a* en fonction de la température est plus importante et plus élevée que celle observée pour le matériau avec très peu d'hydrogène.

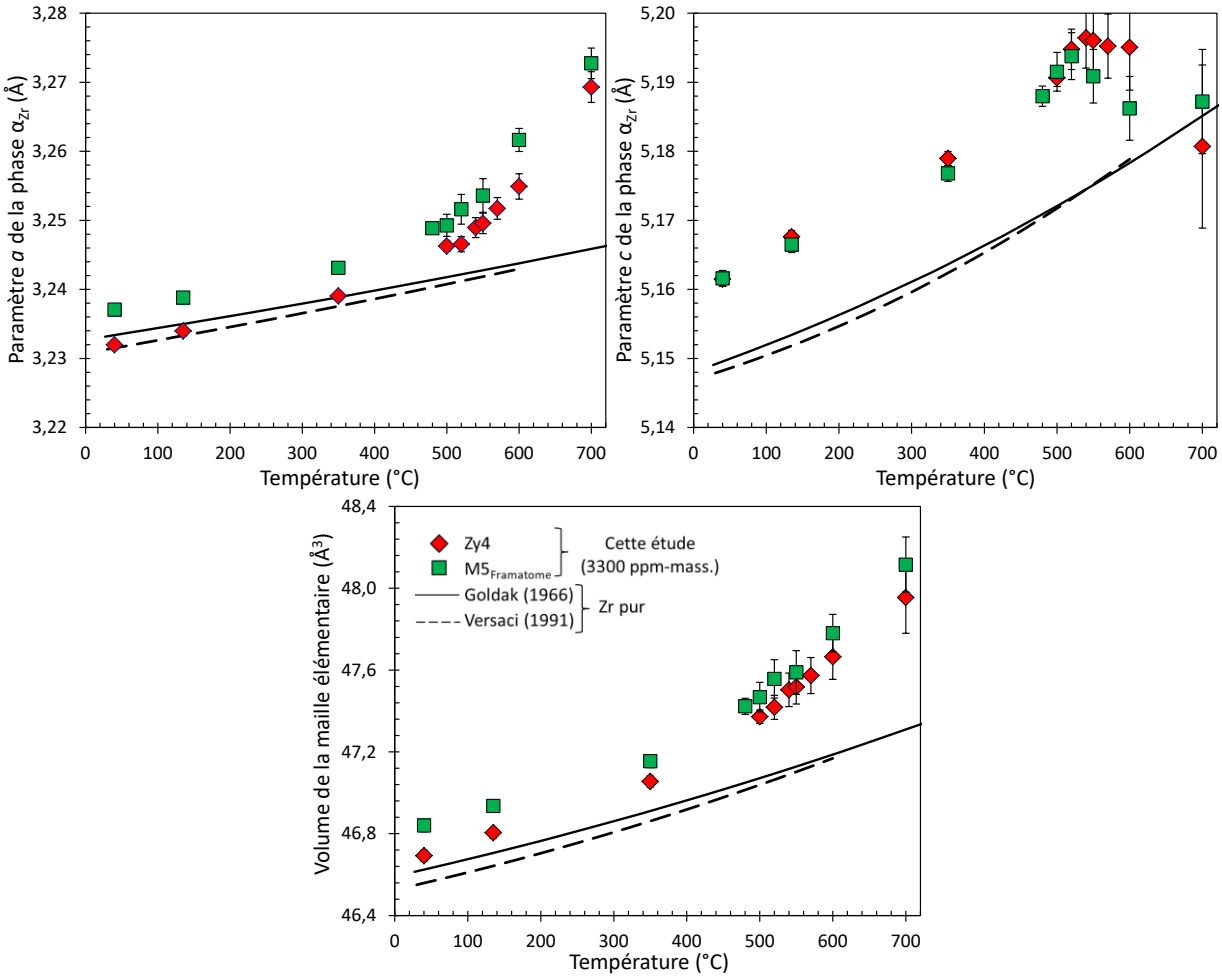


Figure IV.34 : Évolution des paramètres de maille (a et c) et du volume de la maille élémentaire de la phase α_{Zr}, déduite de l'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons in-situ obtenus sur du Zy4 et du M5$_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après traitement à 1000°C et trempe directe à l'eau ; comparaison aux données de (Goldak et al., 1966; Versaci and Ipohorski, 1991) obtenues sur zirconium pur ne contenant quasiment pas d'hydrogène

Comme l'illustre la Figure IV.35, la même tendance sur l'évolution du paramètre *a* a été observée entre 30 et 500°C pour du Zy4 contenant 642 ppm-mass. et 490 ppm-mass. d'hydrogène (non traité dans le domaine β_{Zr}), à partir d'analyses par diffraction de neutrons *in-situ* (Couvreur and André, 2000). Ces résultats suggèrent que la variation des paramètres de maille de la phase α_{Zr} n'est pas purement d'origine thermique. Il y a également une contribution de l'hydrogène qui s'insère progressivement en solution solide, dont la quantité augmente avec la température en suivant une loi de type Arrhenius en-dessous des températures de transition eutectoïde (Figure IV.38). Les atomes d'hydrogène se trouvent préférentiellement en insertion dans les sites tétraédriques de la phase α_{Zr} (Domain et al., 2002; Narang et al., 1977). L'hydrogène a un rayon atomique de 0,46 Å, plus grand que celui des sites tétraédriques (0,37 Å, Domain et al., 2002; Holliger, 2010), conduisant à une expansion de la maille de α_{Zr} (Hellouin de Menibus et al., 2013). Par ailleurs, il pourrait y avoir une contribution de l'oxygène, en insertion sur les sites octaédriques de la structure α_{Zr}, qui conduit à une dilatation du réseau de α_{Zr} (cf. Figure IV.36) (Boisot and Béranger, 1969; Stern et al., 2008), sachant que dans les matériaux étudiés, l'oxygène est

réparti de manière hétérogène du fait de la ségrégation (« partitioning ») qui se produit lors de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement.

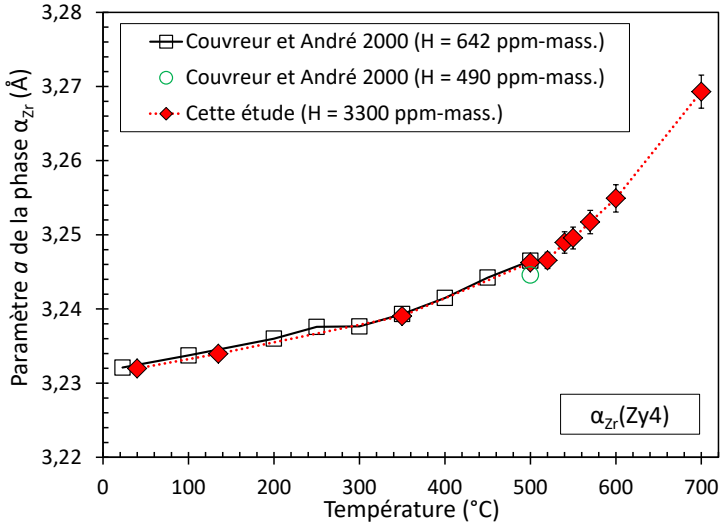


Figure IV.35 : Évolution du paramètre a de la phase α_{Zr} en fonction de la température obtenue in-situ par diffraction de neutrons sur du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. (cette étude) et à 642 ppm-mass. et 490 ppm-mass. (Couvreur and André, 2000)

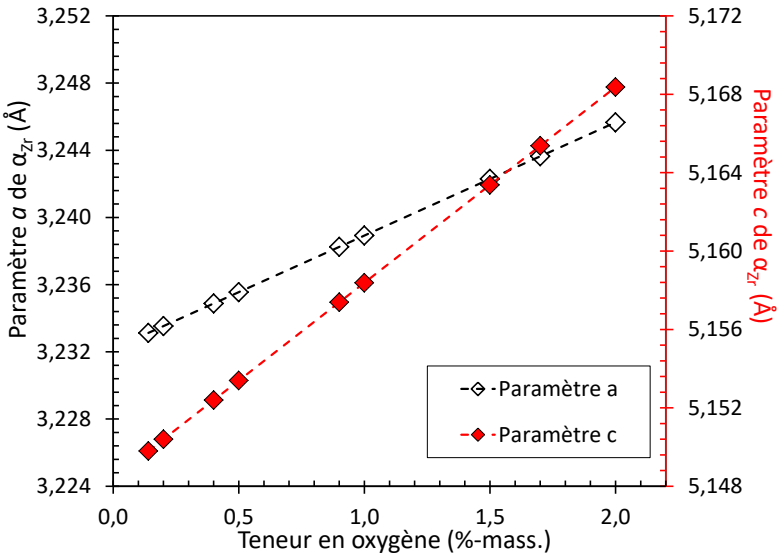


Figure IV.36 : Évolution des paramètres de maille a et c de la phase α_{Zr} à température ambiante en fonction de la teneur massique en oxygène (Boisot and Béranger, 1969)

Les résultats montrent une augmentation du paramètre *c* lorsque la température diminue au-dessus de la température de transition eutectoïde, c'est-à-dire environ 540°C pour le Zy4 et 520°C pour le $M5_{Framatome}$. Le paramètre *c* diminue progressivement aux températures inférieures lors du refroidissement. Malgré cette variation du paramètre *c*, une baisse progressive du volume de la maille élémentaire de cette phase est constatée au cours du refroidissement depuis 700°C jusqu'à la température ambiante, ce qui est

cohérent avec le décalage vers les grands angles des pics de la phase α_{Zr} observé sur les diagrammes de diffraction. À 350°C, un changement de pente sur l'évolution du volume est remarqué (Figure IV.34).

Les résultats mettent donc en évidence un effet très anisotrope de l'insertion d'atomes d'hydrogène au sein de la maille hexagonale compacte de la phase α_{Zr} entre 700 et 540°C, qui se traduit au refroidissement par une expansion selon *c* alors que le volume de la maille cristalline décroît.

Les évolutions des paramètres de maille *a* et *c* (en Å) de la phase α_{Zr} en fonction de la température T (en °C), entre 350 et 40°C, peuvent être décrites par les relations suivantes :

Zy4 : $a_{Zy4} = 2,292\times10^{-5}T + 3,231$ et $c_{Zy4} = 5,041\times10^{-5}T + 5,1612$ Équation IV.2

$M5_{Framatome}$: $a_{M5} = 1,959\times10^{-5}T + 3,236$ et $c_{M5} = 4,881\times10^{-5}T + 5,160$ Équation IV.3

Les coefficients de dilatation sécants (moyens) selon les directions *a* et *c*, α_a et α_c, définis depuis 40°C, peuvent être établis à partir des données déduites des analyses de diffraction de neutrons :

Zy4 : $\alpha_a = 7,1\times10^{-6}\,K^{-1}$ et $\alpha_c = 1,08\times10^{-5}\,K^{-1}$

$M5_{Framatome}$: $\alpha_a = 6,05\times10^{-6}\,K^{-1}$ et $\alpha_c = 9,46\times10^{-5}\,K^{-1}$

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs $\alpha_a = 7,23\times10^{-6}\,K^{-1}$ et $\alpha_c = 1,16\times10^{-5}\,K^{-1}$ obtenues par diffraction de neutrons pour le Zy4 pour des températures comprises entre 20 et 250°C (Couvreur and André, 2000) ou avec les valeurs $\alpha_a \approx 5,5-6,0\times10^{-6}\,K^{-1}$ et $\alpha_c \approx 9\times10^{-6}\,K^{-1}$ déduites d'expériences de dilatométrie effectuées selon différentes directions sur un alliage Zr1Nb(O) contenant 1200 ppm-mass. d'oxygène pour des températures comprises entre 20 et 400°C (Brachet et al., 1998). Précisons que dans ce dernier cas, les coefficients de dilatation du monocristal ont été estimés de manière indirecte en tenant compte des textures cristallines typiques du matériau polycristallin étudié.

Concernant le volume V (en $Å^3$) de la maille élémentaire, son évolution en fonction de la température (en °C) peut être décrite par des relations linéaires sur les deux gammes de températures 700 – 350°C et 350 – 40°C comme suit :

<u>Zy4</u>

$350 < T \leq 700$°C : $V = 2,61\times10^{-3}T + 46,1$ Équation IV.4

$T \leq 350$°C : $V = 1,12\times10^{-3}T + 46,66$ Équation IV.5

<u>$M5_{Framatome}$</u> :

$350 < T \leq 700$°C : $V = 2,76\times10^{-3}T + 46,12$ Équation IV.6

$T \leq 350$°C : $V = 1,01\times10^{-3}T + 46,80$ Équation IV.7

La phase α_{Zr} se contracte à peu près de la même manière dans les deux matériaux entre 700 et 40°C au refroidissement. À température ambiante, la valeur du paramètre *a* est un peu plus élevée (de 0,005 Å) pour le $M5_{Framatome}$ que pour le Zy4. La valeur obtenue pour le Zy4 est très proche de celle reportée par

(Goldak et al., 1966) et (Versaci and Ipohorski, 1991) pour du zirconium pur. La valeur du paramètre *c* à température ambiante est identique pour les deux matériaux, le Zy4 et $M5_{Framatome}$, mais nettement supérieure (écart de 0,012 Å) à celle reportée par (Goldak et al., 1966) et (Versaci and Ipohorski, 1991) pour du zirconium pur. Cela est vraisemblablement dû à l'effet d'expansion de la maille cristalline de la matrice α_{Zr} du fait de l'insertion des éléments d'alliage, notamment de l'oxygène (Figure IV.36), mais aussi du niobium, de l'étain, ...

IV.4.6.b. Discussion : effets microchimiques sur l'évolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr}

Pour pouvoir mieux interpréter les évolutions non monotones des paramètres cristallins de la phase α_{Zr} en température, il faut prendre en compte les phénomènes d'enrichissement/appauvrissement microchimiques (principalement en hydrogène, mais aussi en oxygène) de la phase α_{Zr} qui se produisent en fonction de la température.

La Figure IV.37 montre que lors du refroidissement en-dessous de 540°C pour le Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass., l'hydrogène commence à précipiter pour former des hydrures. On rappelle que la teneur en hydrogène en solution solide a été estimée à partir de la teneur en hydrogène dans les hydrures (δ_{ZrH2-x} et γ_{ZrH}), dont les fractions ont été déduites des analyses quantitatives des diagrammes de diffraction de neutrons, et de la teneur en hydrogène totale mesurée après essai. Pour cette évaluation, l'évolution à l'équilibre, prévue par Thermo-Calc, de la stœchiométrie des hydrures δ_{ZrH2-x} en fonction de la température (augmentation de la teneur en hydrogène dans les hydrures δ_{ZrH2-x} lors du refroidissement) a été prise en compte (cf. le Tableau II.3). D'après ces évaluations, l'hydrogène est en totalité en solution solide à 540°C. À 520°C, environ 2500 ppm-mass. d'hydrogène n'a pas encore précipité. Cette teneur résiduelle en solution solide baisse alors rapidement lors du refroidissement pour atteindre environ 420 ppm-mass. à 500°C. Puis, la teneur en hydrogène en solution solide diminue progressivement pour atteindre environ 70 – 90 ppm-mass. à température ambiante. Au-dessus des températures de transition eutectoïde débutant vers 520 – 540°C, l'hydrogène est réparti entre les zones de phase α_{Zr}-proeutectoïde et celles de phase β_{Zr} qui évoluent lors de la transformation de phases proeutectoïde au refroidissement, sachant que l'hydrogène a une affinité particulière pour la phase β_{Zr}. Le même phénomène peut être constaté pour le cas du $M5_{Framatome}$ préhydruré à 3300 ppm-mass., mais la température de début d'apparition des hydrures est un peu plus faible : elle se situe à ~520°C. D'après nos évaluations, la quasi-totalité de l'hydrogène précipiterait sous forme d'hydrures en-dessous de 480°C lors du refroidissement par paliers depuis 700°C jusqu'à la température ambiante (Figure IV.37).

Pour le Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass., l'évolution de la teneur en hydrogène dans la phase α_{Zr} calculée avec Thermo-Calc associé à la Zircobase est illustrée sur la Figure IV.38. En dessous du domaine étroit de températures correspondant à la réaction eutectoïde, l'évolution de la teneur en hydrogène en solution solide déduite des calculs thermodynamiques s'avère être en assez bon accord avec celle estimée par les analyses des diagrammes de diffraction de neutrons jusqu'à 350°C. Cependant, les résultats expérimentaux indiquent qu'il subsiste une teneur en hydrogène de l'ordre de 70 – 90 ppm-mass. en solution solide pour les températures inférieures à 135°C, tandis que les prévisions thermodynamiques à l'équilibre indiquent – logiquement – qu'à ces températures, l'hydrogène a précipité en totalité sous forme d'hydrures. On confirme qu'à l'issue des expériences menées, on n'aurait donc pas atteint la fraction d'équilibre (théorique) d'hydrures précipités.

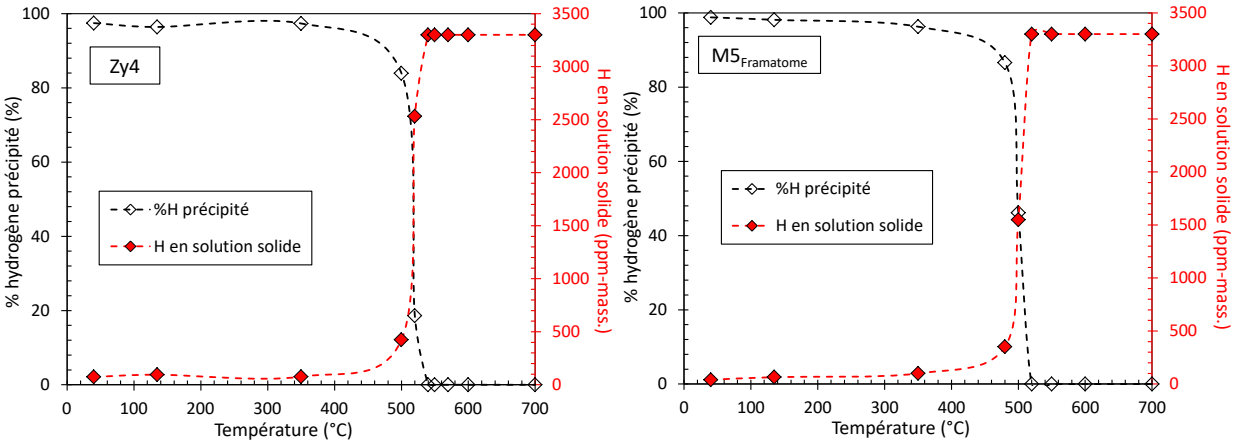


Figure IV.37 : Proportion d'hydrogène précipité sous la forme d'hydrures et teneur en hydrogène restant en solution solide déduites des essais de diffraction de neutrons sur Zy4 et M5$_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s après traitement à 1000°C puis trempe à l'eau

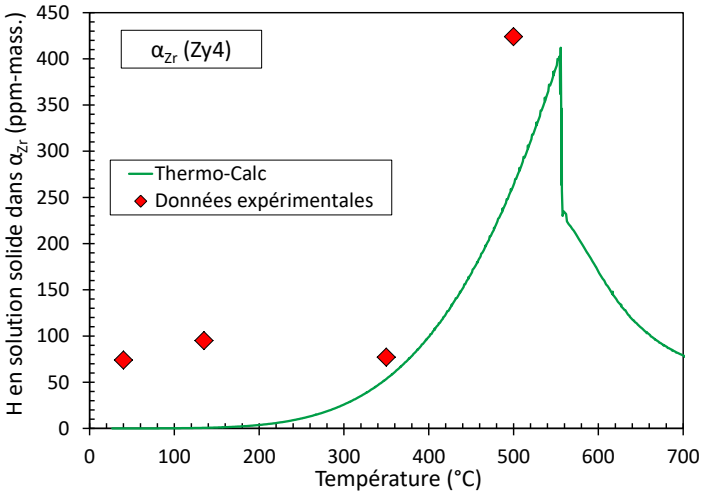


Figure IV.38 : Évolution à l'équilibre de la teneur en hydrogène en solution solide dans la phase α_{Zr} du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. en fonction de la température, calculée à l'aide de Thermo-Calc associé à la Zircobase et déduite des essais de diffraction de neutrons in-situ sur Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. refroidi par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s après traitement à 1000°C puis trempe à l'eau)

Par ailleurs, du fait du « partitioning » microchimique entre les deux phases allotropiques de la matrice qui intervient au cours de la transformation proeutectoïde $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$-proeutectoïde, on observe que la teneur en hydrogène en solution solide dans la phase α_{Zr} augmente lors du refroidissement depuis 700°C jusqu'à la température de transition eutectoïde vers 540°C (Figure IV.38). En-dessous de la température de transition eutectoïde, la teneur en hydrogène en solution solide dans la phase α_{Zr} décroît, du fait de la précipitation des hydrures. Ceci permettrait d'expliquer la variation non monotone du paramètre *c* de la phase α_{Zr} en fonction de la température (Figure IV.34), en particulier le fait, qui pourrait paraître surprenant, que ce paramètre augmente entre 700 et 540°C alors que la température décroît. L'effet

d'expansion de la maille cristalline selon *c* due à l'insertion des atomes d'hydrogène l'emporterait donc sur l'effet de contraction d'origine purement thermique.

Cependant, dans le domaine 700 – 540°C, on constate une évolution opposée du paramètre *a* de α_{Zr} en fonction de la température. Un effet additionnel sur ce paramètre pourrait être lié à la teneur en oxygène dans cette phase (dans laquelle l'oxygène a tendance à ségréger) qui varie entre environ 0,5 et 0,25 %-mass. lors de la transformation progressive $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement entre 700 et 540°C d'après les calculs thermodynamiques, cette diminution de la teneur en oxygène dans la phase α_{Zr} est reliée à l'augmentation de la fraction de cette phase dans cette gamme de températures. Comme illustré sur la Figure IV.28 et la Figure IV.29, on remarque des zones enrichies en oxygène préférentiellement au niveau des ex-joints de grains β_{Zr} où la phase α_{Zr}-proeutectoïde a commencé à se former lors de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement. En se basant sur les résultats de Boisot et Béranger (Boisot and Béranger, 1969) (cf. Figure IV.36), on s'aperçoit que l'enrichissement en oxygène évalué ici serait toutefois insuffisant pour expliquer l'évolution du paramètre constaté, et que cet effet, si significatif, aurait dû aussi être observé sur l'évolution du paramètre *c*.

Finalement, comme montré dans l'Annexe D.4 traitant du comportement dilatométrique (macroscopique) d'un échantillon fortement hydruré, les données de (Pshenichnikov et al., 2015b) ainsi que nos propres données (cf. Partie IV.4.7) montrent que, à température ambiante, l'augmentation de la teneur globale en hydrogène des échantillons affecte (accroît) essentiellement le paramètre *c* et beaucoup moins le paramètre *a* (Figure IV.44 et Figure IV.45). Ainsi, on peut interpréter comme suit les évolutions respectives des paramètres cristallins lors du refroidissement dans le domaine proeutectoïde pour des températures variant entre 700 et 540°C dans le cas du Zy4 :

- diminution du paramètre *a* de la phase α_{Zr}-proeutectoïde car l'effet de contraction thermique l'emporte sur l'effet (plus faible en relatif) de l'augmentation de la teneur en hydrogène (l'effet de l'oxygène étant du second ordre) ;
- augmentation du paramètre *c* de la phase α_{Zr}-proeutectoïde car, cette fois-ci, l'effet de l'augmentation de la teneur en hydrogène l'emporterait sur l'effet thermique ;
- diminution du volume de la maille cristalline (Figure IV.34) car, globalement, l'effet de contraction thermique l'emporte sur les effets microchimiques.

IV.4.6.c. Évolution du paramètre de maille de la phase β_{Zr}

Sur la Figure IV.22 et la Figure IV.23, un décalage vers les petits angles du pic correspondant au plan (200) de la phase β_{Zr} est constaté au cours du refroidissement pour les températures variant entre 700 et 500°C pour le $M5_{Framatome}$ ou entre 700 et 520°C pour le Zy4. Cela signifie que, curieusement, le volume de la maille élémentaire de la phase β_{Zr} cubique centrée augmente au cours du refroidissement depuis 700°C. Des données sur l'évolution du paramètre de maille ou l'expansion thermique de la phase β_{Zr} en fonction de la température ont été rapportées dans la littérature (Heiming et al., 1992; Skinner and Johnston, 1953; Zhao et al., 2005) mais pour des températures supérieures à 900°C, c'est-à-dire au-dessus du domaine investigué ici.

La Figure IV.39 montre que le paramètre de maille de la phase β_{Zr} augmente continûment au cours du refroidissement depuis 700°C jusqu'à la fin de la transformation eutectoïde (~500 – 520°C pour le Zy4 et ~480 – 500°C pour le $M5_{Framatome}$). Cette figure indique également une augmentation continue de la teneur en hydrogène en solution solide dans cette phase lors du refroidissement depuis 700°C (du fait de la diminution de la fraction de phase β_{Zr} qui, de par son effet β-gène, s'enrichit en hydrogène). L'évolution de la teneur en hydrogène dans la phase β_{Zr} avant la transformation eutectoïde calculée par les prédictions thermodynamiques est en bonne cohérence avec les teneurs en hydrogène déduites des cartographies de l'hydrogène obtenues par µ-ERDA à température ambiante sur du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. ayant subi une trempe à l'eau depuis 700 et 600°C après refroidissement lent depuis 1000°C. En effet, ces cartographies de l'hydrogène ont relevé la présence de zones enrichies en hydrogène avec des teneurs d'environ 3500 – 3600 ppm-mass. et d'environ 4300 – 4600 ppm-mass. pour les matériaux trempés depuis 700 et 600°C respectivement (Turque, 2016). Cette tendance s'avère cohérente avec la variation du paramètre de maille de cette phase tracée sur la même figure. Une telle évolution montre que les effets microchimiques, en particulier un enrichissement en hydrogène progressif de la phase β_{Zr} au cours du refroidissement, l'emportent sur la contraction d'origine purement thermique. Khoda-Bakhsh et Ross ont montré, par des analyses de diffraction de neutrons, que les atomes d'hydrogène se situent sur les sites tétraédriques (distordus) de la maille cubique centrée de la phase β_{Zr} (Khoda-Bakhsh and Ross, 1982).

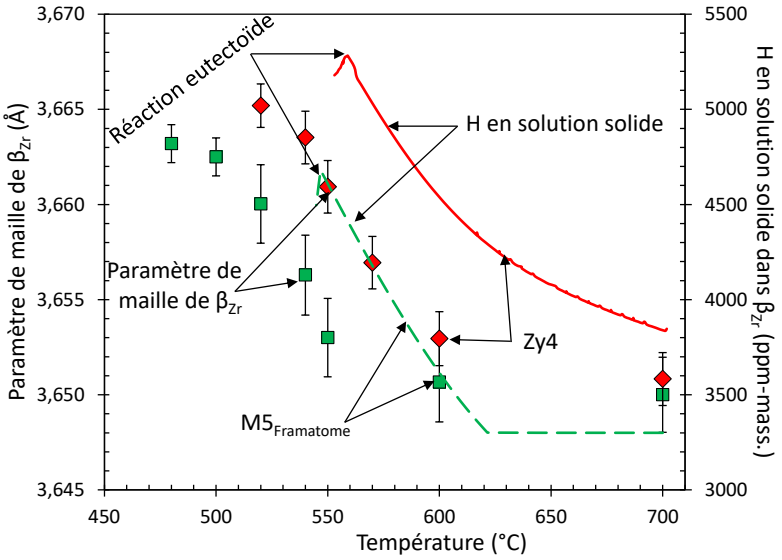


Figure IV.39 : Paramètre de maille de la phase β_{Zr} déduit des analyses de diffraction de neutrons et teneur en hydrogène en solution solide dans cette phase en fonction de la température calculée avec Thermo-Calc associé à la Zircobase pour du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s après traitement à 1000°C puis trempe à l'eau

Concernant l'oxygène, la Figure IV.40 montre que sa teneur en solution solide dans la phase β_{Zr}, calculée par Thermo-Calc associée à la Zircobase, diminue très légèrement, entre 0,21 et 0,1 %-mass., au refroidissement depuis 700°C jusqu'à la température de réaction eutectoïde pour les deux alliages. Il

apparaît donc que l'évolution du paramètre de maille de cette phase ne doit pas être influencée par l'évolution de la quantité d'oxygène en solution solide dans ce cas.

Zhao *et al.* et Aurelio *et al.* ont reporté une valeur de paramètre de maille de la phase β_{Zr} de 3,627 Å à 700°C (Zhao et al., 2005) et de 3,604 Å à 627°C (Aurelio et al., 2003) pour du zirconium pur. Cette valeur est inférieure d'environ 0,02 – 0,05 Å à celle déduite de la diffraction de neutrons sur du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass.. Cela est vraisemblablement dû aux éléments chimiques additionnels, l'hydrogène en particulier, présents dans les matériaux étudiés.

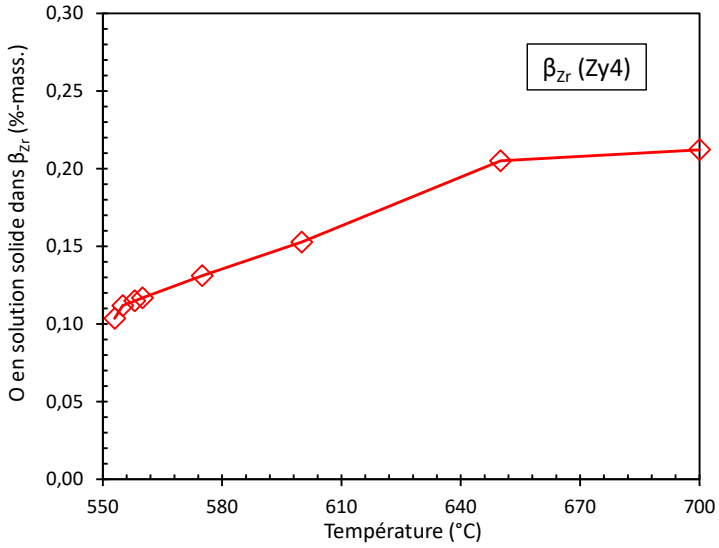


Figure IV.40 : Teneur en oxygène en solution solide dans la phase β_{Zr} en fonction de la température calculée à l'aide de Thermo-Calc associé à la Zircobase pour du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass.

IV.4.6.d. Évolution des paramètres de maille des hydrures

La Figure IV.41 présente l'évolution du paramètre de maille des hydrures δ_{ZrH2-x} cubique à faces centrées en fonction de la température, déduite des analyses des diagrammes de diffraction de neutrons *in-situ* sur du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass.. Une légère augmentation du paramètre de maille lorsque la température augmente est constatée. L'augmentation est néanmoins significativement plus faible que celle rapportée par Yamanaka *et al.* (Yamanaka et al., 1999). En revanche, les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Maimaitiyili *et al.* (Maimaitiyili et al., 2017) sur du zirconium chargé en deutérium (teneur non précisée) par diffraction de neutrons au refroidissement. L'évolution avec la température du paramètre de maille des hydrures δ_{ZrH2-x} ici constatée résulte *a priori* d'au moins deux phénomènes : la dilatation thermique et l'évolution possible de leur stœchiométrie.

La Figure IV.42 met par ailleurs en évidence une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics des hydrures δ_{ZrH2-x} lors du refroidissement entre 520 et 40°C. Cela pourrait s'expliquer par une variation de la stœchiométrie des hydrures apparus tout au long du refroidissement, comme attendue d'après les calculs thermodynamiques (Figure IV.42), mais pourrait aussi provenir d'un effet de contraintes internes : les hydrures n'occupant pas le même volume que la matrice (hydrurée) qui leur a donné naissance, ils sont vraisemblablement dans un état de contraintes de compression non nul à température

ambiante. Il est aussi possible que cette variation de la largeur à mi-hauteur des pics des hydrures δ_{ZrH2-x} soit liée à l'effet d'une diminution de la taille moyenne des domaines diffractant au cours du refroidissement, la taille des derniers hydrures précipitant étant probablement beaucoup plus faible que celle des hydrures formés au palier eutectoïde.

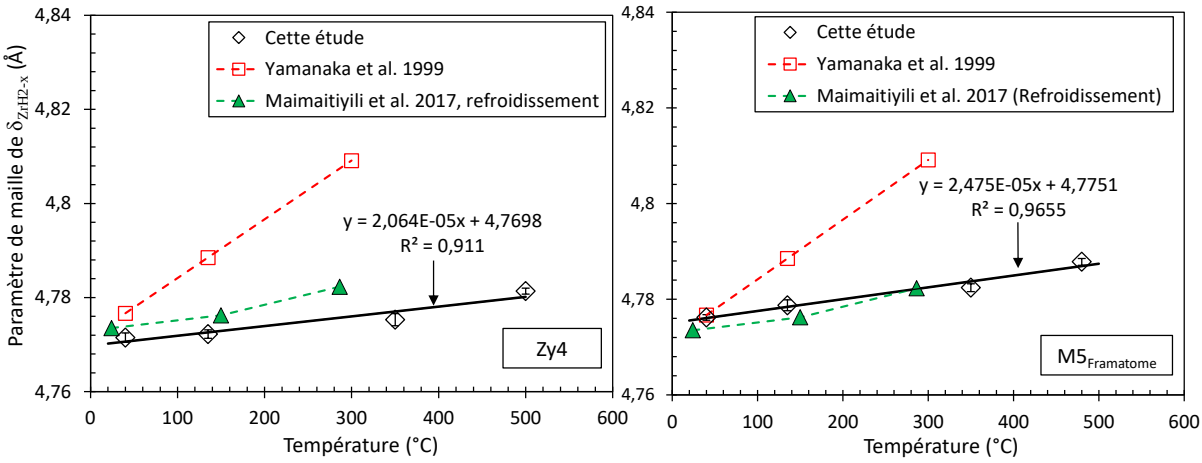


Figure IV.41 : Évolution du paramètre de maille des hydrures δ_{ZrH2-x} en fonction de la température obtenue in-situ par diffraction de neutrons sur Zy4 et M5$_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. refroidis par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après traitement à 1000°C puis trempe à l'eau ; comparaison aux données de (Yamanaka et al., 1999) et (Maimaitiyili et al., 2017).

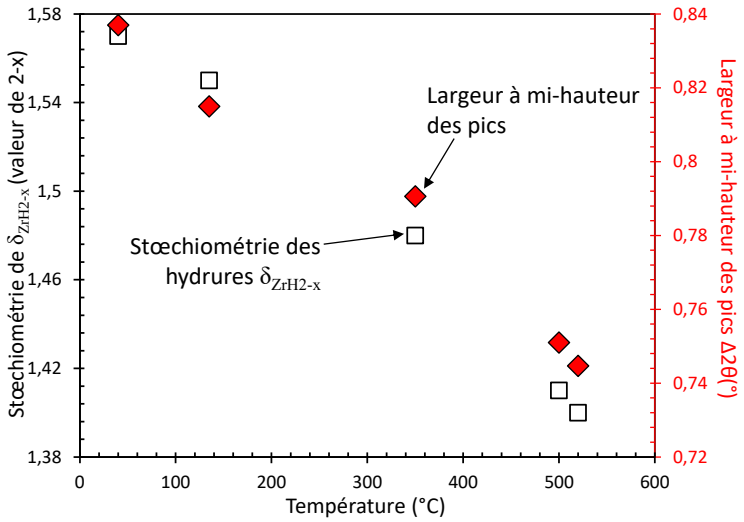


Figure IV.42 : Stœchiométrie des hydrures δ_{ZrH2-x} (valeur de 2-x) calculée avec Thermo-Calc associé à la Zircobase sur du Zy4 contenant 3300 ppm-mass. d'hydrogène et largeur à mi-hauteur moyenne des pics caractéristiques des hydrures δ_{ZrH2-x} obtenue par diffraction de neutrons sur du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. refroidi par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s), après traitement à 1000°C puis trempe à l'eau, en fonction de la température

D'après les résultats obtenus, les paramètres de maille des hydrures γ_{ZrH} de structure quadratique à faces centrées n'évoluent quant à eux pas significativement lors du refroidissement en dessous de 350°C ; ils

valent a = 4,653±0,001 Å et c = 4,847±0,005 Å. Aucune variation des paramètres de maille de cette phase avec la température n'a jusqu'à présent été rapportée dans la littérature.

IV.4.6.e. Évolution du paramètre de maille de la phase β_{Zr} enrichie en Nb (et en H)

La Figure IV.43 met en évidence une décroissance linéaire du paramètre de maille de la phase métastable β_{Zr} enrichie en Nb avec la température entre 350 et 40°C au refroidissement. Dans ce domaine de basses températures, on ne s'attend pas à une évolution de la teneur en Nb de cette phase (métastable), la diffusion du niobium étant particulièrement lente. On peut donc considérer que l'évolution du paramètre de cette phase avec la diminution de la température est entièrement due à l'effet thermique (contraction).

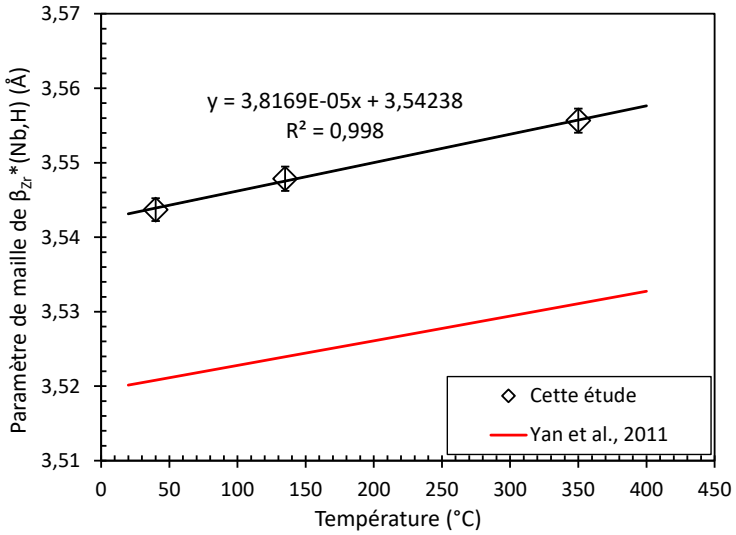


Figure IV.43 : Évolution du paramètre de maille de β_{Zr}(Nb,H) en fonction de la température obtenue in-situ par diffraction de neutrons sur du M5$_{Framatome}$ préhydruré à 3300 ppm-mass. refroidi par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s) après traitement à 1000°C puis trempe à l'eau ; comparaison aux données de (Yan et al., 2011).*

Pour s'en convaincre, nous pouvons calculer le coefficient de dilatation linéaire moyen entre 40 et 350°C, défini à partir de 40°C : il vaut α_a = 1,08.10^{-5} K^{-1}. Cette valeur s'avère être en bon accord avec le coefficient de dilatation thermique de la phase β_{Zr} en général déterminé à plus haute température, de l'ordre de 9,0.10^{-6} K^{-1} (Heiming et al., 1992; Skinner and Johnston, 1953). On constate par ailleurs un écart de 0,024 Å entre le paramètre de maille déduit de nos essais de diffraction de neutrons et celui reporté par Yan *et al.* (Yan et al., 2011) pour des tubes en Zr-2,5%Nb analysés *in-situ* par diffraction de neutrons au chauffage à une vitesse de 0,3°C/s entre la température ambiante et 500°C puis à 0,03°C/s entre 500 et 1000°C. Cette valeur est cohérente avec le résultat obtenu sur le paramètre de maille de la phase β_{Zr} à 700°C mentionné dans la Partie IV.4.6.c entre le matériau préhydruré et le zirconium pur non hydruré (un écart de 0,023 Å). Il serait donc possible qu'une teneur en hydrogène de l'ordre de 3500 ppm-mass., d'après les calculs thermodynamiques pour la phase β_{Zr} à 700°C, reste piégée dans la phase β_{Zr}*(Nb, H) à température ambiante et participe d'ailleurs à la « stabilisation » de cette phase. En d'autres termes, cette phase β_{Zr} est enrichie à la fois en Nb et en H, d'où la notation employée pour cette phase.

IV.4.7. Évolution des paramètres de maille à la température ambiante en fonction de la teneur en hydrogène et du scénario de refroidissement

La Figure IV.44 et la Figure IV.45 montrent l'évolution des paramètres de maille *a* et *c* de la phase α_{Zr} du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ refroidis selon différents scénarios (TD1000, FC600 ou refroidissement par paliers depuis 700°C) depuis le domaine β_{Zr}, en fonction de la teneur moyenne en hydrogène déduite des analyses de DRX et de diffraction de neutrons effectuées à température ambiante. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur du Zy4 préhydruré et refroidi à une vitesse de 5°C/s depuis 730°C par Pshenichnikov *et al.* (Pshenichnikov et al., 2015b). Les valeurs de paramètres de maille déduites des données de diffraction de neutrons et de DRX sont cohérentes. Les paramètres de maille de α_{Zr} mesurés sur les matériaux non préhydrurés (a = 3,232±0,001 Å et c = 5,153 – 5,155±0,001 Å) ayant subi une trempe directe après incursion dans le domaine β_{Zr} sous vapeur d'eau à 1000°C sont en bon accord avec ceux obtenus par Stern *et al.* (Stern et al., 2008) qui ont reporté des valeurs de paramètres de maille de α_{Zr} valant a = 3,233 Å et c = 5,155 Å mesurés par DRX sur du Zy4 contenant 0,25 %-mass. d'oxygène trempé à l'eau depuis 1300°C. Cependant, ils sont plus élevés que ceux reportés par Pshenichnikov *et al.* (Pshenichnikov et al., 2015b), qui sont, curieusement, proches des paramètres de maille de référence du zirconium « pur » indiqués dans le fichier ICDD : a = 3,232 Å et c = 5,147 Å.

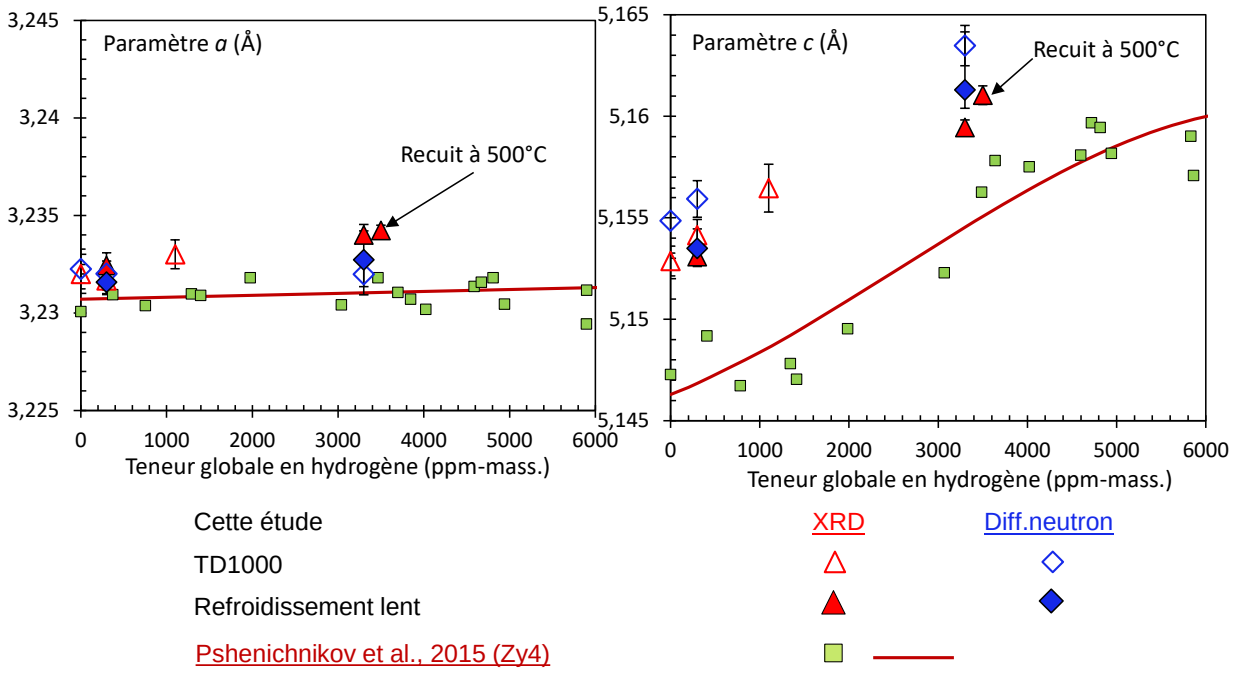


Figure IV.44 : Évolution des paramètres de maille de α_{Zr} en fonction de la teneur moyenne en hydrogène, déduite des analyses de diffraction de neutrons et de RX effectuées à température ambiante sur du Zy4 ayant subi différents scénarios de refroidissement depuis 1000°C ; comparaison avec les données de (Pshenichnikov et al., 2015b) obtenues sur Zy4

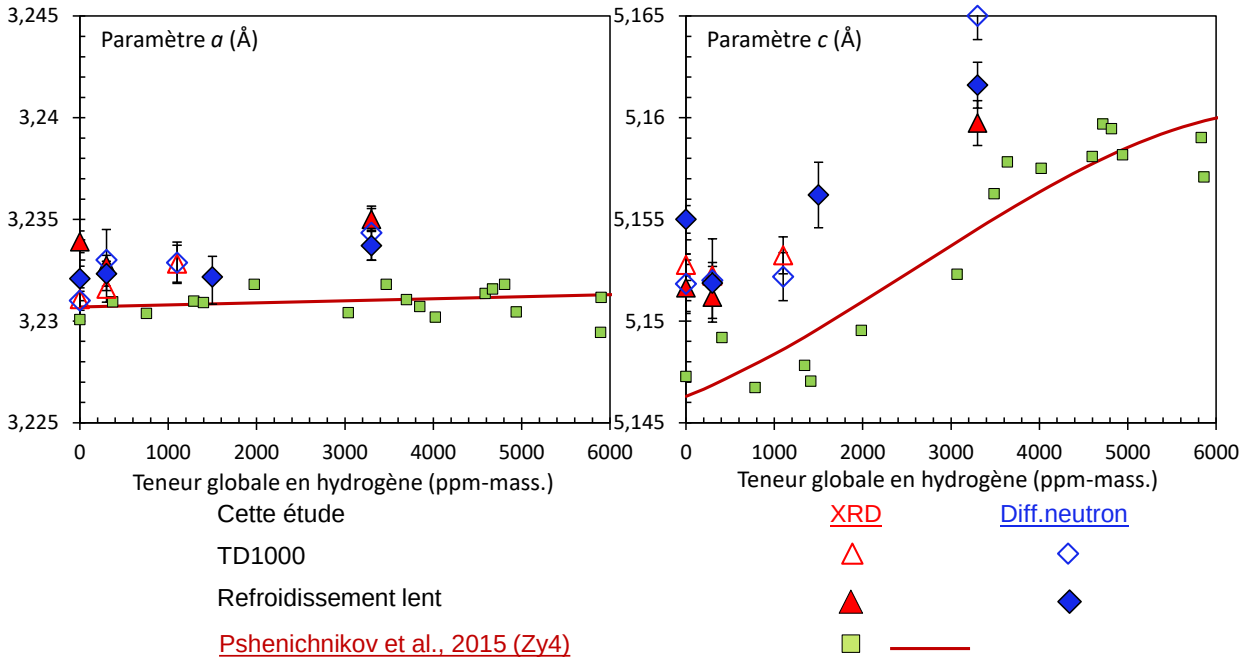


Figure IV.45 : Évolution des paramètres de maille de α_{Zr} en fonction de la teneur moyenne en hydrogène, déduite des analyses de diffraction de neutrons et de RX effectuées à température ambiante sur du $M5_{Framatome}$ ayant subi différents scénarios de refroidissement depuis 1000°C ; comparaison avec les données de (Pshenichnikov et al., 2015b) obtenues sur Zy4

Ces figures indiquent que le paramètre *a* dépend peu du scénario de refroidissement entre une trempe directe depuis 1000°C ou une trempe depuis 600°C, et tend à augmenter légèrement avec la teneur moyenne en hydrogène. Le paramètre *c* augmente quant à lui de manière significative avec la teneur moyenne en hydrogène. Même si les valeurs de paramètres sont décalées en absolu, l'augmentation relative mesurée dans notre étude est cohérente avec les observations faites par Pshenichnikov *et al.* (Pshenichnikov et al., 2015b; Pshenichnikov et al., 2015a). La valeur du paramètre *c* est un peu plus importante après une TD1000 qu'après un FC600 ou un refroidissement par paliers. Cela semble directement corrélable à la teneur résiduelle en hydrogène en solution solide à température ambiante qui est plus importante après trempe depuis 1000°C qu'après trempe depuis 600°C ou refroidissement par paliers depuis 700°C (cf. Figure IV.32).

Rappelons que les échantillons préhydrurés ont absorbé un peu d'oxygène pendant le chargement en hydrogène : leur teneur moyenne en oxygène est d'environ 0,2 – 0,3 %-mass., alors que celle des matériaux non préhydrurés est de 0,13 – 0,14 %-mass.. Toutefois, l'augmentation de 0,006 – 0,0085 Å du paramètre *c* mesurée entre le Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. et le matériau non préhydruré est nettement plus importante que celle qui serait simplement causée par la différence de teneur moyenne en oxygène. Un tel écart résulterait d'une expansion de maille de la phase α_{Zr} associée à une teneur en oxygène de 0,5 – 0,7 %-mass. d'après les données de (Boisot and Béranger, 1969) (Figure IV.36).

On a par ailleurs appliqué un recuit à 500°C pendant 24h sur du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. ayant subi un refroidissement par paliers depuis 700°C. L'objectif d'un tel TTh était potentiellement de faire précipiter l'hydrogène résiduel en solution solide pour tendre vers une fraction d'hydrures précipités à

500°C d'équilibre. Il semble en fait que ce traitement n'ait pas eu d'effet additionnel significatif sur la variation des paramètres de maille de la phase α_{Zr} à température ambiante. En effet, les paramètres *a* et *c* après recuit sont très proches de ceux avant recuit.

Pour pouvoir identifier l'origine de l'augmentation significative des paramètres de maille avec la teneur moyenne en hydrogène et dissocier l'effet de l'hydrogène de celui de l'oxygène, des expériences de DRX ont été réalisées sur des plaquettes en ZrVA chargées en hydrogène à 3100 ppm-mass. puis traitées à 850°C sous argon pendant quelques minutes afin d'atteindre 100% β_{Zr} avant d'être trempées directement à l'eau à température ambiante (TD850) ou refroidies lentement Four Coupé, à une vitesse de refroidissement moyenne de 0,3°C/s, jusqu'à 600°C puis trempées à l'eau (FC600). Des expériences de DRX ont également été conduites sur des plaquettes en ZrVA non préhydrurées ayant subi une trempe directe après incursion à 1000°C (TD1000) sous vapeur d'eau pendant ~40 secondes. Des plaquettes ont été recuites à 500°C pendant 24h sous argon puis refroidies lentement jusqu'à température ambiante afin de relaxer les contraintes résiduelles éventuelles et remettre en solution une partie des hydrures avant refroidissement depuis le domaine α_{Zr}. Une faible absorption d'hydrogène d'environ 50 ppm-mass. a été observée sur les plaquettes en ZrVA non préhydrurées. Des dosages effectués par l'analyseur LECO TC500 ont montré que la teneur en oxygène des plaquettes après traitement serait de 0,02–0,04±0,004 %-mass.. Des exemples de microstructures des échantillons en ZrVA vierges et préhydrurés sont présentés dans l'Annexe D.2.

La Figure IV.46 présente les diagrammes de DRX obtenus sur les plaquettes en ZrVA préhydrurées à 3100 ppm-mass. ayant subi une TD850 ou une TD850 suivie d'un recuit à 500°C pendant 24h ou un FC600. Les diagrammes obtenus révèlent la présence de phase α_{Zr}, d'hydrures δ_{ZrH2-x} et d'hydrures γ_{ZrH}, quel que soit le scénario de refroidissement. D'une part, il semble que la proportion des phases dans le cas de la TD850 soit du même ordre que celle observée sur le matériau ayant subi un FC600. D'autre part, contrairement au cas du Zy4 préhydruré à 3300 ppm-mass. recuit après refroidissement par paliers depuis 700°C, dans lequel les fractions d'hydrures semblent ne pas être modifiées comme évoqué précédemment, un recuit de 24h à 500°C favoriserait l'apparition des hydrures γ_{ZrH}, tandis que la fraction de phase δ_{ZrH2-x} ne change pas après ce TTh. Dans ce cas, il semble donc qu'il y ait une quantité significative d'hydrogène qui reste en solution solide à température ambiante dans la phase α_{Zr} après la trempe (depuis 850°C ou 600°C). Cet hydrogène a donc tendance à précipiter préférentiellement sous la forme d'hydrures γ_{ZrH} au refroidissement lent depuis 500°C dans le domaine α_{Zr}. Cependant, il est important de signaler que les analyses de DRX ont été réalisées de manière locale sur une petite surface de 1x1 mm^2 ; la quantité des phases déduite de ces analyses pourrait donc ne pas être représentative de la globalité de l'échantillon.

Sur la Figure IV.47, il est montré que les pics caractéristiques de α_{Zr} sont décalés vers les grands angles pour un FC600 et une TD850 suivie d'un recuit par rapport à une TD850, ce qui signale une contraction du réseau de α_{Zr}. Cette évolution pourrait provenir de quantités différentes des phases d'hydrures précipitées et de l'hydrogène en solution solide entre les différents états métallurgiques étudiés issus des différents TTh, mais il paraît difficile à ce stade d'aller beaucoup plus loin dans l'interprétation.

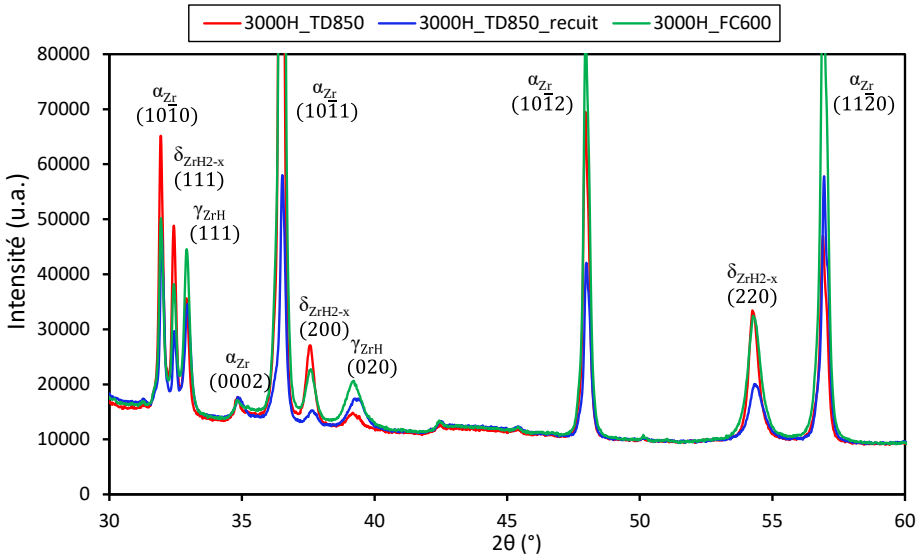


Figure IV.46 : Diagrammes de DRX obtenus à température ambiante sur du ZrVA préhydruré à 3100 ppm-mass. ayant subi une trempe directe depuis 850°C (TD850), une TD850 suivie d'un recuit 24h à 500°C ou un refroidissement Four Coupé jusqu'à 600°C (vitesse de refroidissement de ~0,3°C/s) suivi d'une trempe à l'eau (FC600)

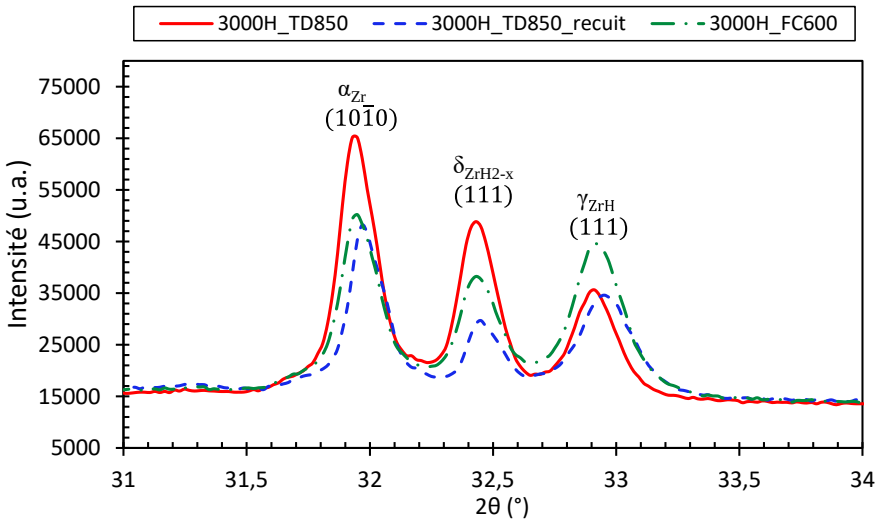


Figure IV.47 : Diagrammes de DRX (zoom sur 2θ = 31 – 34°) obtenus à température ambiante sur du ZrVA préhydruré à 3100 ppm-mass. ayant subi une trempe directe depuis 850°C (TD850), une TD850 suivie d'un recuit 24h à 500°C ou un refroidissement Four Coupé jusqu'à 600°C (vitesse de refroidissement de ~0,3°C/s) suivi d'une trempe à l'eau (FC600)

La Figure IV.48 récapitule les paramètres de maille de α_{Zr} déduits des analyses de diffraction de neutrons et/ou de DRX effectuées à température ambiante sur Zy4 vierge ou préhydruré à différentes teneurs en hydrogène de 320 à 3300 ppm-mass. et ayant subi différents scénarios de refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. Les résultats des analyses de DRX réalisées sur les plaquettes en ZrVA vierges ou préhydrurées à 3100 ppm-mass. ayant subi différents scénarios de refroidissement depuis 850°C sont également présentés. Comme évoqué précédemment, on constate que les paramètres de maille de α_{Zr} du

ZrVA non préhydruré sont très proches de ceux obtenus par Pshenichnikov *et al.* (Pshenichnikov et al., 2015b) alors que ces auteurs ont travaillé sur du Zy4, un matériau allié. Quoiqu'il en soit, nos valeurs de paramètres cristallins mesurées sur du ZrVA sont très proches de celles indiquées dans le fichier ICDD pour le zirconium pur, quel que soit le scénario de refroidissement. Cela semble valide la précision de nos mesures en DRX.

Après une trempe directe depuis 850°C, le paramètre *c* de α_{Zr} pour le ZrVA préhydruré est significativement plus élevé que pour le matériau non préhydruré, de l'ordre de 0,005 – 0,006 Å. La différence est nettement plus faible pour le paramètre *a*, de 0,001 – 0,002 Å. Une augmentation des paramètres de maille est également observée sur le ZrVA préhydruré ayant subi un FC600 par rapport au ZrVA non préhydruré, mais cette variation est moins importante que dans le cas de la TD850.

Après un recuit à 500°C pendant 24h, les paramètres de maille diminuent et deviennent proches de ceux mesurés sur les échantillons non préhydrurés. Il est possible qu'une partie de l'hydrogène soit encore en solution solide après une TD850 ou un FC600 dans le ZrVA, engendrant une dilatation de la maille, et que la quasi-totalité de l'hydrogène ait précipité sous la forme d'hydrures à l'issue du recuit à 500°C.

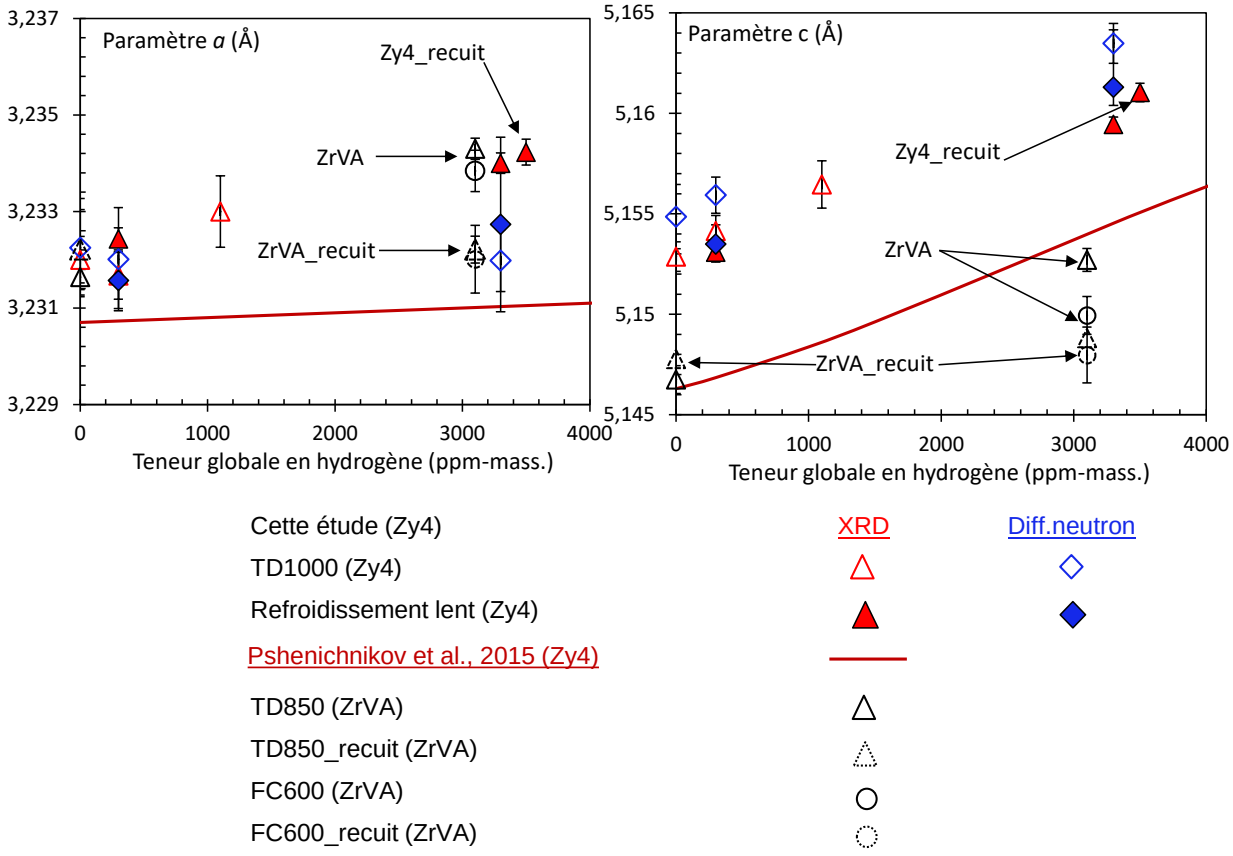


Figure IV.48 : Récapitulatif des paramètres de maille de α_{Zr} en fonction de la teneur moyenne en hydrogène, déduits des analyses de diffraction (de neutrons et/ou de RX) effectuées à température ambiante sur des échantillons ayant subi différents scénarios de refroidissement depuis 1000°C pour le Zy4 et 850°C pour le ZrVA ; comparaison avec les données de (Pshenichnikov et al., 2015b) obtenues sur du Zy4

En conclusion, dans le cas du ZrVA et contrairement aux deux alliages industriels étudiés, la dilatation (anisotrope) de la maille α_{Zr} observée à température ambiante en présence d'hydrogène serait donc intégralement due à l'hydrogène résiduel en solution solide (en sursaturation dans cette phase). Ce résultat est important car il montre que les alliages industriels ne présentent pas le même comportement. En effet, pour ces matériaux, même après refroidissement lent par paliers, pour lequel il ne subsiste qu'une très faible quantité d'hydrogène en solution solide à température ambiante (< 100 ppm-mass.), on observe une augmentation significative des deux paramètres *a* et *c* avec l'augmentation globale en hydrogène. Il resterait alors à expliquer cet effet « indirect » de la teneur globale en hydrogène sur les paramètres de maille de la matrice α_{Zr}. Il paraît difficile d'imaginer que l'hydrogène quasi intégralement précipité sous forme d'hydrures puisse modifier significativement les paramètres de maille de la matrice de α_{Zr}. On peut alors faire l'hypothèse que, dans les matériaux industriels, l'hydrogène ait une part d'effet indirect sur les paramètres de maille de α_{Zr} à température ambiante en ayant induit un enrichissement (« partitioning ») de certaines zones de la matrice (notamment en oxygène) lors des transformations de phases s'étant produites au refroidissement depuis la phase β_{Zr}. Un tel effet de « modulation spatiale » de la teneur en oxygène en solution solide dans la matrice α_{Zr} (résultant d'une incursion à HT en phase β_{Zr}) a été observé par Stern *et al.* (Stern et al., 2008) sur des matériaux dopés à l'oxygène. Ceci avait alors conduit à un décalage et/ou à un dédoublement des pics de DRX liés à la présence de ces hétérogénéités microchimiques.

IV.5. Conclusions

Dans ce chapitre, afin de mieux comprendre le comportement des gaines de combustible nucléaire en fin de transitoire APRP, les évolutions métallurgiques au sein de matériaux « modèles » chargés en hydrogène ont été étudiées, pour des teneurs allant de quelques centaines à quelques milliers de ppm-mass.. Nous avons mis en œuvre de manière systématique un suivi des transformations de phases par calorimétrie, par diffraction de neutrons *in-situ* en température et par DRX et diffraction de neutrons à température ambiante. Concrètement, des expériences de calorimétrie différentielle à balayage ont été conduites sur du Zy4 préhydruré à 2400 – 3000 ppm-mass. et du $M5_{Framatome}$ préhydruré à 7200 ppm-mass.. Plusieurs cycles ont été successivement appliqués jusqu'à 900°C pour le $M5_{Framatome}$ ou jusqu'à 1000°C pour le Zy4, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 10°C/min (conditions de quasi-équilibre). La désorption de l'hydrogène lors de chaque cycle thermique a permis d'étudier, avec un seul échantillon, les effets de différentes teneurs en hydrogène, entre 500 et 3000 ppm-mass. pour le Zy4 et entre 2200 et 7200 ppm-mass. pour le $M5_{Framatome}$. En parallèle, des analyses de diffraction de neutrons ont été réalisées *in-situ* au cours du refroidissement par paliers depuis 700°C, à une vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s (conditions proches de l'équilibre), sur des échantillons en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. (et contenant ~0,2 %-mass. d'oxygène) traités à 1000°C (domaine β_{Zr}). À l'aide de l'affinement Rietveld, ces essais nous ont permis de suivre de manière quantitative l'évolution des fractions et des paramètres cristallins des phases en fonction de la température au refroidissement depuis 700°C. Enfin, l'ensemble de ces résultats a été confronté à des prédictions thermodynamiques obtenues avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données Zircobase du CEA.

Les analyses de diffraction de neutrons effectuées sur du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ contenant 3300 ppm-mass. d'hydrogène ont montré que la phase β_{Zr} se transforme progressivement en phase α_{Zr} lors du refroidissement depuis 700°C, jusqu'à 540°C pour le Zy4 et jusqu'à 520°C pour le $M5_{Framatome}$. Une augmentation du paramètre de maille de la phase β_{Zr} cubique centrée a été constatée lors du refroidissement depuis 700°C jusqu'à 500°C. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation au cours du refroidissement de la teneur en hydrogène en solution solide dans cette phase, qui pourrait varier entre 3000 et 5000 ppm-mass. d'après les calculs thermodynamiques et les cartographies de l'hydrogène obtenues par µ-ERDA. Cette évolution serait directement liée au caractère β-gène de l'hydrogène qui, lors du refroidissement et avant le début de la réaction eutectoïde, ségrége préférentiellement dans la phase β_{Zr} résiduelle, dont la fraction volumique diminue du fait de la transformation progressive en phase α_{Zr}-proeutectoïde. En résumé, l'effet de dilatation de la maille de la structure cubique centrée de la phase β_{Zr} due à l'insertion d'une quantité croissante d'hydrogène l'emporterait sur l'effet de la contraction thermique au refroidissement.

Par ailleurs, les résultats ont mis en évidence une diminution du paramètre *a* de la phase α_{Zr} mais une augmentation du paramètre *c* lorsque la température décroît depuis 700°C jusqu'à 540°C pour le Zy4 et jusqu'à 520°C pour le $M5_{Framatome}$. Ces évolutions plus complexes de la maille hexagonale de la phase α_{Zr} (en particulier du rapport *c/a*) peuvent probablement être expliquées par la compétition entre l'effet de contraction thermique et l'effet de l'augmentation de la teneur en hydrogène, le premier effet étant prépondérant sur l'évolution de *a* et le second étant prépondérant sur l'évolution de *c* (il faudrait aussi tenir compte de l'évolution de la teneur en niobium mais les concentrations atomiques mises en jeu sont

de plus d'un ordre de grandeur inférieures à celles de l'hydrogène). Malgré cette évolution anisotrope des paramètres de maille de la phase α_{Zr}, le volume de la maille cristalline diminue au cours du refroidissement dans ces domaines de température, l'effet de contraction thermique l'emportant sur l'effet de ségrégation chimique au niveau du volume de la maille cristalline.

En-dessous de 540°C pour le Zy4 et de 520°C pour le $M5_{Framatome}$, la phase β_{Zr} résiduelle se transforme rapidement en phase α_{Zr} et des hydrures δ_{ZrH2-x} précipitent massivement, via une réaction eutectoïde $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \longrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} \longrightarrow \alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2-x}$ dans le cas du Zy4 et $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \longrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} \longrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$*(Nb,H) + δ_{ZrH2-x} dans le cas du $M5_{Framatome}$. La décomposition de la phase β_{Zr} n'est pas complète dans le cas du $M5_{Framatome}$, ce qui se traduit par la présence de phase β_{Zr} résiduelle enrichie en Nb et en H à basse température (cette phase est susceptible de contenir environ 3500 ppm-mass. d'hydrogène). La présence d'un domaine de coexistence des phases α_{Zr}, β_{Zr} et δ_{ZrH2-x} a donc été observée entre 540 et 500°C pour le Zy4 et entre 520 et 480°C dans le cas du $M5_{Framatome}$. Ces domaines étaient prévus à l'équilibre par les calculs thermodynamiques mais, en cohérence avec l'hystérésis au refroidissement mise en évidence par les expériences de calorimétrie, pour des gammes de températures 20 – 30°C plus élevées. Ces températures sont cohérentes avec les températures caractéristiques identifiées à partir des expériences de calorimétrie au refroidissement. Une analyse semi-quantitative des résultats obtenus par calorimétrie a montré que les températures de disparition des hydrures au chauffage et d'apparition au refroidissement augmentent avec la teneur en hydrogène. Une diminution des températures de transition $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ lorsque la teneur en hydrogène augmente a été mise en évidence. Par ailleurs, les analyses par calorimétrie ont permis de vérifier la présence d'un « point eutectoïde » autour d'une teneur en hydrogène de 5000 ppm-mass. pour le $M5_{Framatome}$. Cela est en bon accord avec la prévision thermodynamique indiquant la présence d'un tel point pour 5300 ppm-mass. d'hydrogène (cf. Figure IV.2).

Les évolutions des fractions de phases en fonction de la température prévues par les calculs thermodynamiques en prenant en compte tous les éléments constituant les matériaux sont en bon accord avec celles déduites des analyses quantitatives des données de diffraction, sachant que la validité de ces calculs pour des teneurs aussi élevées en hydrogène n'était pas expérimentalement garantie. Une légère différence a été observée entre le Zy4 et le $M5_{Framatome}$. Il faut toutefois bien garder à l'esprit que cet accord entre calcul et expérience résulte aussi des faibles vitesses de refroidissement appliquées lors des expériences de diffraction de neutrons *in-situ* ; il n'en serait probablement pas de même en cas d'application d'une vitesse de refroidissement beaucoup plus élevée (effets dynamiques induisant des conditions « hors d'équilibre »).

Les hydrures précipitent majoritairement lors des réactions eutectoïde dans le cas du Zy4 et du $M5_{Framatome}$, sous la forme d'hydrures δ_{ZrH2-x}. Ils continuent néanmoins de précipiter aux températures inférieures du fait de la diminution de la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α_{Zr}. Par ailleurs, des hydrures γ_{ZrH} précipitent à partir de 350°C pour les deux matériaux, en plus faible quantité que les hydrures δ_{ZrH2-x} pour le refroidissement lent par paliers appliqué lors des expériences de diffraction *in-situ*. Le mécanisme de précipitation de cette phase pourrait être associé au phénomène de « partitioning » de l'oxygène et de l'hydrogène lors de la transformation de phases du zirconium au refroidissement, conduisant, comme prévu par les calculs thermodynamiques et comme montré par les cartographies de

l'hydrogène obtenues par μ-ERDA, à la présence de zones très riches en hydrogène, avec une teneur en hydrogène pouvant aller jusqu'à 5000 – 6000 ppm-mass., entourées de zones plus pauvres en hydrogène, contenant typiquement quelques centaines, voire moins d'une centaine, de ppm-mass. d'hydrogène.

Les hydrures γ_{ZrH} ont été observés à température ambiante dans des échantillons contenant 320, 1100 – 1500 et 3300 ppm-mass. d'hydrogène, après trempe directe depuis 1000°C (TD1000) comme après refroidissement plus lent (refroidissement à 0,4 – 1°C/s de 1000°C jusqu'à 600°C puis trempe à l'eau, ou refroidissement par paliers depuis 700°C (vitesse de refroidissement moyenne de 0,01°C/s). Dans le cas d'une TD1000, les hydrures γ_{ZrH} se trouvent en plus grande quantité que les hydrures δ_{ZrH2-x}. La fraction d'hydrures γ_{ZrH} peut atteindre 16 %-mol. pour les matériaux contenant 3300 ppm-mass. d'hydrogène. Dans le cas des matériaux contenant 320 ppm-mass. d'hydrogène, seuls des hydrures γ_{ZrH} ont été observés après une TD1000 ; les hydrures δ_{ZrH2-x} n'ont pas été détectés. En revanche, lorsque la vitesse de refroidissement est plus faible, les hydrures δ_{ZrH2-x} sont majoritaires par rapport aux hydrures γ_{ZrH}.

La diffraction de neutrons a permis de mettre en évidence la présence d'une quantité significative d'hydrogène résiduel restant en solution solide en sursaturation dans la phase α_{Zr} jusqu'à la température ambiante après une trempe directe depuis 1000°C, quelle que soit la teneur globale en hydrogène dans les matériaux. La teneur en hydrogène en solution solide est d'autant plus importante que la teneur globale en hydrogène et la vitesse de refroidissement sont élevées ; elle peut atteindre environ 7,5 %-at. (850 – 890 ppm-mass.) pour une teneur globale en hydrogène de 3300 ppm-mass. ayant subi une TD1000.

Dans le cas du $M5_{Framatome}$, une faible quantité (de l'ordre de 2 %-mol.) de phase β_{Zr} métastable enrichie en Nb et en H, notée β^*_{Zr}(Nb,H), a été détectée au refroidissement en-dessous de 480°C par la diffraction de neutrons *in-situ*. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue par la prévision thermodynamique. Des analyses de diffraction de neutrons ont montré que la fraction de β^*_{Zr}(Nb,H) métastable stabilisée à température ambiante est d'autant plus importante que la teneur globale en hydrogène moyenne et la vitesse de refroidissement sont élevées.

Les résultats obtenus montrent que les simulations thermodynamiques avec Thermo-Calc et Zircobase permettent de décrire raisonnablement bien les évolutions métallurgiques complexes qui se produisent en fonction de la température au sein du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ contenant plusieurs milliers de ppm-mass. d'hydrogène et refroidis depuis le domaine β_{Zr} (ou majoritairement β_{Zr}) à une vitesse moyenne suffisamment faible pour se rapprocher de conditions d'équilibre. *A fortiori*, ces calculs (à l'équilibre) ne permettent toutefois pas de prédire l'existence et donc les fractions résiduelles de phases « métastables ».

Des analyses de diffraction de neutrons et de DRX effectuées à température ambiante sur des échantillons en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ contenant 320, 1100 – 1500 et 3300 ppm-mass. d'hydrogène et ayant subi différents scénarios de refroidissement (trempe directe depuis 1000°C, trempe depuis 600°C après un refroidissement à 0,4 – 1°C/s depuis 1000°C ou refroidissement par paliers depuis 700°C) ont montré que le paramètre de maille *c* et dans une moindre mesure le paramètre *a* de la phase α_{Zr} à température ambiante augmentent avec la teneur globale en hydrogène. La valeur du paramètre *c* est

d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est importante. Afin d'isoler l'effet de l'hydrogène, des expériences de DRX ont été réalisées sur des plaquettes en Zirconium Van Arkel contant très peu d'oxygène (0,02 – 0,04±0,004 %-mass. après TTh à HT), non préhydrurées ou préhydrurées à 3100 ppm-mass., traitées à 850 ou 1000°C dans le domaine β_{Zr} puis refroidies jusqu'à la température ambiante selon différents scénarios (TD1000, TD850 ou FC600), puis traitées ou non à 500°C (domaine α_{Zr}) pendant 24h. Les résultats ont montré que les paramètres de maille de la phase α_{Zr} augmentent avec la teneur globale en hydrogène, à peu près de la même manière que dans le cas du Zy4 et du $M5_{Framatome}$. Après recuit à 500°C, les paramètres de maille du ZrVA préhydruré deviennent équivalents à ceux du matériau non préhydruré. L'effet d'expansion de la maille de la phase α_{Zr} en présence d'hydrogène est dans ce cas attribué totalement à l'hydrogène résiduel en solution solide à l'issue du refroidissement. Dans le cas des alliages industriels, le Zy4 et le $M5_{Framatome}$, il est supposé qu'en plus de l'effet direct de l'hydrogène, l'expansion des paramètres de maille de la phase α_{Zr} à température ambiante est associée à un effet indirect de l'hydrogène, via son effet sur la distribution des autres éléments, en particulier de l'oxygène, dont la teneur dans la phase α_{Zr} augmente progressivement lors du refroidissement dû au phénomène de « partitioning » lors de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$.

La Figure IV.49 résume les principales évolutions métallurgiques et microstructurales s'opérant au refroidissement dans le Zy4 et le $M5_{Framatome}$ chargés à 3300 ppm-mass. en hydrogène ayant subi une trempe directe depuis 1000°C ou une trempe depuis 600°C ou un refroidissement lent à une vitesse moyenne de 0,01°C/s jusqu'à la température ambiante.

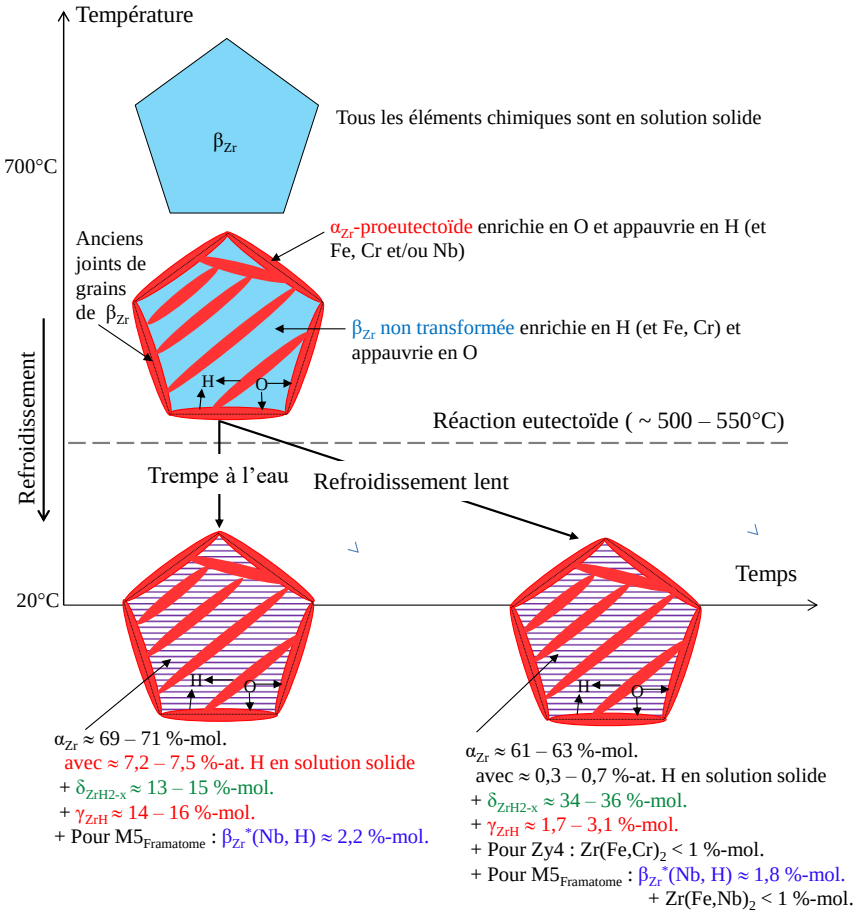


Figure IV.49 : Présentation schématique des évolutions métallurgiques et microstructurales au refroidissement du Zy4 et du M5$_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. ayant subi différents scénarios de refroidissement depuis le domaine β_{Zr} : trempe à l'eau depuis 1000°C ou depuis 600°C ou refroidissement à 0,01°C/s jusqu'à la température ambiante

Il serait intéressant de réaliser le même type d'analyses *in-situ* et *post-facto* que celles menées dans cette étude sur des échantillons chargés à la fois en hydrogène et en oxygène pour étudier les évolutions métallurgiques s'opérant au refroidissement depuis les hautes températures dans des conditions à l'équilibre et plus dynamiques. Des expériences de dilatométrie ont été réalisées avec une vitesse de refroidissement de 100°C/s sur du Zy4 et du M5$_{Framatome}$ contenant 4000 – 6000 ppm-mass. d'hydrogène ou avec une vitesse de refroidissement de 1 à 100°C/s sur du Zy4 et du M5$_{Framatome}$ contenant ~1000 ppm-mass.. Cependant, faute de temps, un traitement approfondi des données n'a pas encore pu être réalisé. Ces données pourraient apporter des informations sur les évolutions métallurgiques des matériaux en conditions dynamiques de refroidissement.

Maintenant que les différentes évolutions métallurgiques au cours d'un refroidissement depuis les hautes températures des matériaux fortement hydrurés (typiques APRP) ont été décrites, nous allons nous intéresser à la réponse mécanique de ces matériaux, au cours du refroidissement, en tâchant dans la mesure du possible d'interpréter les évolutions des propriétés mécaniques macroscopiques sur la base des évolutions métallurgiques qui viennent d'être décrites.

Chapitre 5

Comportement mécanique au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} : influences de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène

Sommaire

V.1. Introduction 150
V.2. Comportement mécanique macroscopique 151
V.2.1. Matériaux et procédure expérimentale 151
V.2.1.a. Matériaux et éprouvettes 151
V.2.1.b. Dispositif d'essais de traction 152
V.2.1.c. Conditions expérimentales 154
V.2.1.d. Données acquises 156
V.2.2. Effets de l'hydrogène en fonction de la température 158
V.2.2.a. Courbes contrainte – déformation 158
V.2.2.b. Module d'élasticité 159
V.2.2.c. Rupture 160
V.2.2.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti 164
V.2.3. Effets de l'oxygène en fonction de la température 167
V.2.3.a. Courbes contrainte – déformation 168
V.2.3.b. Module d'élasticité 168
V.2.3.c. Rupture 169
V.2.3.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti 170
V.2.4. Effets de l'hydrogène et de l'oxygène en fonction de la température 172
V.2.4.a. Courbes contrainte – déformation 173
V.2.4.b. Module d'élasticité 175
V.2.4.c. Rupture 175
V.2.4.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti 178
V.2.5. Corrélations et modélisation 184
V.2.5.a. Transition ductile-fragile 185
V.2.5.b. Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et résistance mécanique R_m 186
V.2.5.c. Loi de comportement mécanique 191
V.3. Mécanismes locaux de déformation et de rupture 193

V.3.1. Introduction 193
V.3.2. Étude fractographique.....194
V.3.2.a. Matériau chargé en hydrogène.....194
V.3.2.b. Matériau chargé en oxygène.....201
V.3.2.c. Matériau chargé en hydrogène et en oxygène.....202
V.3.2.d. Synthèse.....210
V.3.3. Essai de traction in-situ sous MEB.....212
V.3.3.a. Introduction.....212
V.3.3.b. Matériau et procédure expérimentale 212
V.3.3.c. Données mécaniques globales 215
V.3.3.d. Champs de déformations 217
V.3.3.e. Corrélation avec la microstructure.....219
V.3.3.f. Endommagement et rupture 221
V.3.3.g. Synthèse.....224
V.4. Conclusions 226

V. Comportement mécanique au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} : influences de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène

V.1. Introduction

Comme déjà discuté, la tenue mécanique de la gaine pendant et après la trempe à la fin d'un transitoire APRP dépend essentiellement du comportement de la couche (ex-)β_{Zr} résiduelle. Pour pouvoir prévoir le comportement mécanique dans la gaine dans de telles conditions, il est nécessaire de connaître le comportement de cette couche dans les conditions d'intérêt et de disposer de modèles le décrivant. Comme discuté au chapitre II, la majorité des données reportées dans la littérature concernant le comportement mécanique du matériau (ex-)β_{Zr} a été obtenue à température ambiante, sur des matériaux chargés en oxygène ou en hydrogène, souvent à des teneurs inférieures à celles d'intérêt dans cette étude. Or, les quelques données disponibles indiquent que la température a un effet important sur le comportement du matériau (ex-)β_{Zr} et sur les effets de l'oxygène et de l'hydrogène. Elles suggèrent par ailleurs que l'oxygène et l'hydrogène peuvent avoir des effets couplés.

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude du comportement mécanique des matériaux (ex-)β_{Zr} fortement chargés en hydrogène et/ou en oxygène au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. En particulier, il vise à :

- apporter de nouvelles données sur le comportement mécanique de la phase (ex-)β_{Zr} en fonction de sa teneur en hydrogène entre environ 1000 et 3000 ppm-mass., de sa teneur en oxygène entre environ 0,5 et 0,9 %-mass. et de la température au refroidissement entre 700 et 30°C ;
- délimiter le domaine de transition ductile-fragile du matériau en fonction de ses teneurs en hydrogène et en oxygène et de la température ;
- proposer des corrélations entre la limite d'élasticité et la contrainte maximale et les teneurs en hydrogène et en oxygène et la température ;
- proposer un modèle phénoménologique simple décrivant le comportement élasto-plastique du matériau en fonction de ses teneurs en hydrogène et en oxygène et de la température ;
- identifier et interpréter les modes de déformation et de rupture à l'échelle de la microstructure du matériau ;
- mettre les caractéristiques mécaniques en relation avec les évolutions métallurgiques, en partie discutées au chapitre IV, ayant lieu au sein du matériau lors du refroidissement.

Seuls les résultats obtenus sur des matériaux « modèles » élaborés à partir de tubes ou de plaques en Zy4 sont présentés dans ce chapitre. Une étude équivalente a néanmoins été menée sur des échantillons élaborés à partir de tubes en $M5_{Framatome}$, mais celle-ci ne sera pas reportée dans ce manuscrit.

Le chapitre commence par une description des techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les propriétés mécaniques des matériaux, à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle de la microstructure. Les résultats des caractérisations expérimentales, relatives aux effets de l'hydrogène seul, de l'oxygène seul puis des deux éléments combinés, sont ensuite présentés et discutés. Des

corrélations et des modèles sont proposés pour décrire les évolutions des grandeurs mécaniques en fonction des teneurs en oxygène et en hydrogène dans le matériau et de la température de sollicitation.

V.2. Comportement mécanique macroscopique

V.2.1. Matériaux et procédure expérimentale

V.2.1.a. Matériaux et éprouvettes

Pour étudier le comportement mécanique macroscopique des matériaux « modèles » au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}, des essais de traction uniaxiale ont été effectués sur des éprouvettes tuiles prélevées à partir de tronçons de tubes en Zy4 (et en $M5_{Framatome}$) contenant de quelques ppm-mass. à 3200 ppm-mass. d'hydrogène et/ou de 0,13 à 0,84 %-mass. d'oxygène (Figure V.1), à l'instar des essais réalisés par Turque *et al.* (Turque, 2016; Turque et al., 2018). Il s'agit de petites éprouvettes dont la longueur et la largeur utiles sont respectivement de 8 mm et 2 mm. L'épaisseur est celle du tronçon de tube d'origine, c'est-à-dire environ 0,58 mm. Les éprouvettes de traction ont été usinées par électroérosion (fil de tungstène), permettant d'obtenir une bonne précision (tolérance d'usinage inférieure à 0,01 mm) mais aussi de minimiser les efforts lors de l'usinage susceptibles de conduire à la rupture des tubes enrichis en hydrogène et/ou en oxygène, potentiellement très fragiles à basse température. Malgré les précautions prises, un grand nombre d'éprouvettes a cassé lors de l'usinage, en particulier celles contenant à la fois de fortes teneurs en hydrogène (2000 – 3000 ppm-mass.) et environ 0,9 %-mass. d'oxygène.

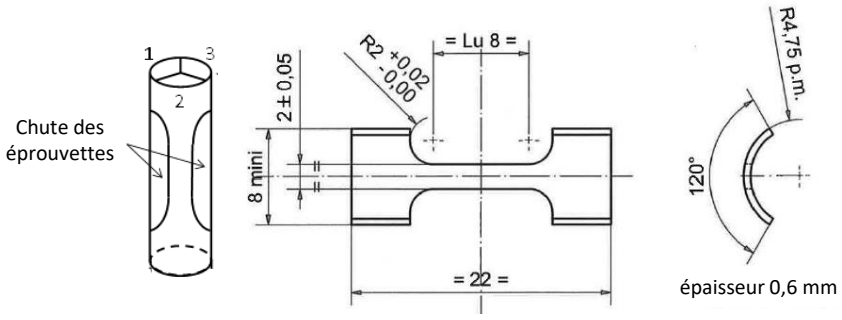


Figure V.1 : Plan de l'éprouvette de traction

La teneur en hydrogène de chaque éprouvette a été mesurée à partir des chutes d'usinage d'environ 130 – 150 mg à l'aide de l'analyseur HORIBA EMGA-821, après le chargement en hydrogène à 800°C pour les matériaux chargés uniquement en hydrogène (cf. Partie III.3.1) ou après les traitements thermiques à 1200 – 1300°C pour les matériaux contenant à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène (cf. Partie III.5). Concernant l'oxygène, des dosages ont été effectués de manière systématique sur les chutes des éprouvettes de traction de 130 – 150 mg avec l'analyseur LECO TC500. Les dosages de l'hydrogène et de l'oxygène ont été effectués sans décapage préalable de la surface, incluant donc une couche d'oxyde éventuelle. Les teneurs en oxygène ont également été estimées à partir :

- de mesures de gain de masse (GdM) effectuées pour chacun des échantillons, après l'oxydation sous vapeur d'eau à 1000°C, avant traitement d'homogénéisation à 1200 – 1300°C ;

- de mesures de microdureté Vickers 100g effectuées selon l'épaisseur de la structure ex-β_{Zr} de certains échantillons, après traitements thermiques à 1200 – 1300°C, en utilisant la corrélation proposée par (Brachet et al., 2008) entre la teneur en oxygène et la microdureté pour la structure ex-β_{Zr} issue d'une trempe directe à l'eau ;
- d'analyses à la microsonde électronique effectuées sur certains échantillons (filiations effectuées sur toute l'épaisseur de l'échantillon, parallèlement et au voisinage des filiations de microdureté) après les traitements thermiques à 1200 – 1300°C.

Les teneurs en oxygène issues des mesures de gain de masse effectuées avant traitement d'homogénéisation et des mesures de microdureté et des analyses à la microsonde électronique réalisées après traitement d'homogénéisation sont dans l'ensemble cohérentes (cf. Figure III.20). On peut donc supposer qu'il n'y a pas eu de prise d'oxygène significative pendant le traitement d'homogénéisation. En revanche, les teneurs en oxygène mesurées avec l'analyseur LECO TC500 sont anormalement élevées et incohérentes avec les autres évaluations. Nous estimons que ces mesures effectuées avec l'analyseur ne sont pas fiables. Nous retiendrons pour la suite la teneur en oxygène déduite du gain de masse.

V.2.1.b. Dispositif d'essais de traction

Les essais de traction ont été effectués à vitesse de déplacement constante, à différentes températures comprises entre 700 et 30°C, au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (à 1000 – 1200°C).

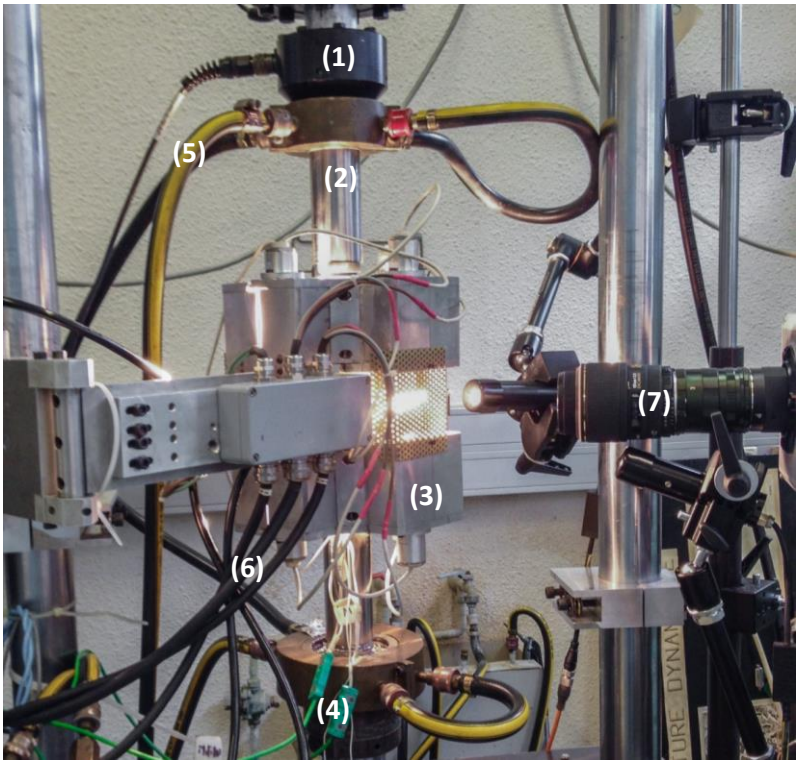
Les essais ont été conduits sur une machine de traction MTS du Centre des Matériaux des Mines ParisTech, avec une cellule de charge de 2,5 kN (Figure V.2). Le déplacement de la traverse a été piloté par un système servo-hydraulique. Avant d'être montée sur les deux mors de la machine de traction, l'éprouvette a été maintenue dans un dispositif d'amarrage fabriqué en Inconel, avec une résistance mécanique et une résistance à l'oxydation suffisantes vis-à-vis des températures élevées appliquées durant les essais. Ce dispositif a été conçu spécifiquement pour ce type d'éprouvettes (Figure V.3). Il présente deux tubes guides permettant d'assurer l'alignement de l'axe de traction et de l'éprouvette au cours des essais.

Pour pouvoir réaliser les essais en température, un four à lampes a été disposé autour du dispositif de traction de manière à ce que l'éprouvette se trouve au centre du four et au foyer des lampes (Figure V.2). Il s'agit d'un four à ellipse constitué de 6 lampes halogènes (2 longues et 4 petites), réparties dans deux parois et permettant de focaliser la lumière des lampes sur l'éprouvette. Le refroidissement a été assuré par deux circuits d'eau froide : l'un entre les parois du four et l'autre autour de la ligne de force (Figure V.2).

La température du dispositif d'amarrage a été mesurée à l'aide de trois thermocouples de type K en Chromel-Alumel soudés sur les parties haute, médiane et basse du dispositif d'amarrage (Figure V.3). Étant donné la petite taille et la fragilité des éprouvettes testées, la mise en place de thermocouples directement sur les éprouvettes n'était pas envisageable. La température a donc été pilotée, via un régulateur à trois voies, à partir de la moyenne des températures mesurées sur le dispositif d'amarrage. Cependant, du fait de la différence de masses entre l'éprouvette et la ligne d'amarrage et des conditions

de chauffage et de refroidissement relativement rapides appliquées dans notre étude, la température de l'éprouvette n'est pas la même que la température moyenne mesurée sur les trois zones du dispositif d'amarrage. Il était donc indispensable d'effectuer un étalonnage de ces deux températures. Un thermocouple de type S en Pt – PtRh10% a donc été soudé au milieu d'une éprouvette de traction de référence afin d'enregistrer l'évolution de la température de l'éprouvette (chaque 0,05s) au cours du chauffage et du refroidissement et de la comparer aux températures mesurées sur le dispositif d'amarrage. Le choix d'un thermocouple de type S plutôt que de type K permet d'éviter une réaction eutectique entre l'alliage de zirconium constituant l'éprouvette et le thermocouple. Cet étalonnage a permis de connaître la température de l'éprouvette à partir de la température de consigne mesurée sur le dispositif d'amarrage (Figure V.4).

Une des deux parois du four a été ajourée afin de disposer d'une fenêtre rectangulaire permettant de prendre des images de la surface de l'éprouvette à l'aide d'une caméra au cours des essais et de pouvoir ainsi mesurer le champ de déplacement par corrélation d'images numériques. En effet, compte-tenu de la fragilité des éprouvettes et des températures atteintes, il était exclu d'utiliser un extensomètre à contact pour mesurer la déformation dans la zone utile de l'éprouvette.



(1) : Cellule de force
(2) : Ligne de force
(3) : Four à lampes
(4) : Thermocouples
(5) et (6) : circuit d'eau
(7) : Caméra rapide

Figure V.2 : Photo du dispositif d'essais de traction uniaxiale en température

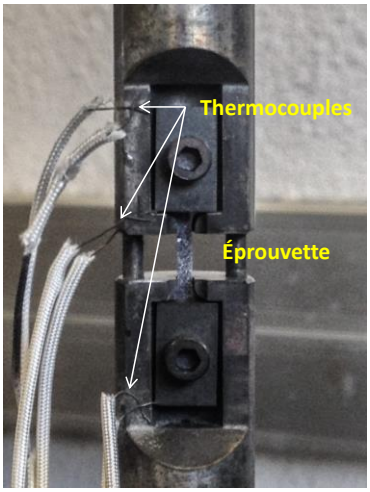


Figure V.3 : Photo du dispositif d'amarrage de l'éprouvette

V.2.1.c. Conditions expérimentales

Dans cette étude, les essais de traction ont été réalisés sous air à différentes températures comprises entre 700 et 30°C au refroidissement depuis 1000 – 1200°C (domaine β_{Zr}), soit : 700, 580, 500, 400, 350, 135 et 30°C.

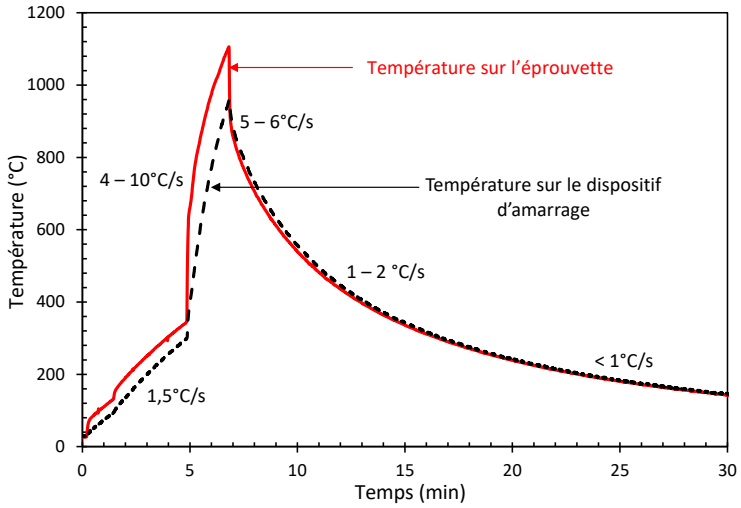


Figure V.4 : Cycle thermique appliqué au cours des essais de traction uniaxiale en température ; évolutions de la température mesurée sur le dispositif d'amarrage (température de consigne du four) et de celle de l'éprouvette de traction (durée des essais de traction inférieure à 2 secondes)

L'éprouvette a été chauffée à une vitesse de l'ordre de 8 à 10°C/s jusqu'à 900 – 1000°C, puis à une vitesse de 4°C/s jusqu'à 1150 – 1200°C (Figure V.4). La température maximale devait être suffisamment élevée pour permettre au matériau d'atteindre le domaine monophasé β_{Zr} (sachant que le matériau a déjà subi un premier traitement dans le domaine β_{Zr} lors de son élaboration ; cf. Chapitre III) mais ne devait pas être trop élevée pour éviter une oxydation trop importante. En effet, les essais ont été effectués sous air pour créer une couche d'oxyde de 3 – 5 µm à la surface des éprouvettes permettant d'empêcher la désorption de l'hydrogène à HT. Cette oxydation s'est accompagnée d'une diffusion de l'oxygène dans

le métal, conduisant à la formation d'une couche de phase $\alpha_{Zr}(O)$ de 3 – 7 µm d'épaisseur sous les couches d'oxyde. Une température maximale d'environ 1000°C a été appliquée pour les matériaux contenant seulement de l'hydrogène et une température maximale de 1150 – 1200°C a été appliquée pour ceux contenant à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène. En effet, d'après les résultats des calculs thermodynamiques à l'équilibre présentés en Partie III.5 (Figure III.13), on s'attend à ce que les matériaux soient en phase β_{Zr} à ces températures, à l'exception des matériaux contenant 0,9 %-mass. d'oxygène et 1000 ppm-mass. ou moins d'hydrogène. On soulignera que dans les conditions dynamiques des essais réalisés, les températures au-delà desquelles le matériau est entièrement en phase β_{Zr} sont certainement supérieures à celles prévues par les calculs thermodynamiques à l'équilibre.

Une fois la température maximale atteinte, le four a été éteint immédiatement sans maintien à HT. L'éprouvette a alors subi un refroidissement à une vitesse de refroidissement relativement rapide, supérieure à 5 – 6°C/s en début du refroidissement jusqu'à 700°C, de 1 – 2°C/s entre 700 et 500°C puis inférieure à 1°C/s en-dessous de 500°C jusqu'à la température ambiante (Figure V.4). Ces vitesses de refroidissement sont du même ordre de grandeur que celles attendues lors des transitoires de type APRP (Hache and Chung, 2001) avant la trempe finale. On rappelle que cette trempe finale est due au « remouillage » de la gaine (dû au passage du front d'eau injectée dans le cœur du réacteur par les systèmes de refroidissement d'urgence) et intervient à une température inférieure à la température maximale atteinte lors du transitoire APRP (« Peak Cladding Temperature »).

Les essais de traction ont été déclenchés au moment de l'atteinte de la température de sollicitation visée au refroidissement, sans chercher à réguler la température (des tests ont montré qu'il était difficile de réguler la température compte-tenu du refroidissement relativement rapide appliqué). Les essais ont été pilotés en déplacement, y compris pendant le cycle thermique (des tests ont été effectués en pilotant en effort lors du cycle thermique pour compenser les effets de dilatation thermique, avant de passer en pilotage en déplacement, mais le pilotage n'était pas satisfaisant). Pour limiter les contraintes lors du cycle thermique précédent l'essai de traction à proprement dit, un jeu a été laissé avant essai entre le mors mobile et l'échantillon afin de permettre à l'échantillon de se dilater librement. Les éprouvettes ont été soumises à une contrainte de compression maximale de l'ordre de -4 à -5 MPa lors du cycle thermique, *i.e.* dans le domaine élastique du matériau.

Les essais ont été réalisés à une vitesse de déplacement de traverse constante de 0,8 mm/s, conduisant à une vitesse de déformation de l'ordre de 0,1 s^{-1} dans la zone utile des éprouvettes. Cette vitesse de déformation relativement rapide a permis de limiter la durée des essais à une à deux secondes typiquement. Cela a permis de limiter l'oxydation et les évolutions métallurgiques du matériau mais aussi de garantir une faible variation de température au cours des essais. Il est estimé que la variation de température durant les essais et le gradient de température dans la longueur utile de l'éprouvette ne dépassent pas 10°C. Les vitesses de mise en charge appliquées lors de la trempe à la fin des essais APRP semi-intégraux sont généralement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de N/s (Nagase and Fuketa, 2006; Thieurmel, 2018). En considérant de manière très grossière que le module d'Young moyen de la gaine évolue entre 50 et 200 GPa lors de la trempe depuis 700°C et que le matériau ne plastifie pas, on peut alors estimer que la vitesse de déformation axiale de la gaine est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} s^{-1} lors de la trempe lors des essais semi-intégraux. La vitesse de déformation appliquée ici est donc supérieure à celle rencontrée lors des essais APRP semi-intégraux. On soulignera que le

comportement mécanique des matériaux testés dépend probablement de la vitesse de sollicitation. Néanmoins, l'effet de la vitesse de sollicitation est *a priori* du second ordre par rapport à ceux de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène.

V.2.1.d. Données acquises

La force et le déplacement de la traverse ont été mesurés au cours des essais. Par ailleurs, le déplacement dans la zone utile des éprouvettes a été déterminé par Corrélation d'Images Numériques (CIN ou « Digital Image Correlation » – DIC en anglais). Pour cela, des images ont été capturées à l'aide d'une caméra rapide Photron (Fastcam SA1.1) avec une fréquence d'acquisition de 250 images par seconde, de manière synchronisée avec les autres données acquises lors de l'essai (force, déplacement vérin, température, …). La taille des images est de 320x1024 pixels^2 et celle d'un pixel est environ 2,1x2,1 µm^2. La surface des éprouvettes a été éclairée par deux lampes à LED blanches (Figure V.2). Pour obtenir un contraste suffisant permettant de réaliser la corrélation d'images, un mouchetis aléatoire a été déposé à la surface de chaque éprouvette avant essai. Le mouchetis doit résister aux températures élevées atteintes (jusqu'à 1200°C) et ne doit pas fissurer dès le début de la déformation. Les peintures utilisées pour le mouchetis ne tiennent souvent pas à des températures supérieures à 800 – 1000°C. Dans notre étude, comme fait dans (Turque, 2016; Turque et al., 2018), une peinture blanche à base de dioxyde de titane a été utilisée. Le mouchetis a été appliqué sur la surface de la zone utile des éprouvettes à l'aide d'un aérographe à buse ajustable. Un exemple de mouchetis avec l'histogramme des niveaux de gris associé est présenté sur la Figure V.5. Dans certains cas, un écaillage des plus grosses taches a été constaté suite à l'incursion à HT dû à la fragilisation de la peinture. Par ailleurs, la déformation axiale maximale que les marqueurs ont pu supporter est de 10% dans le meilleur des cas.

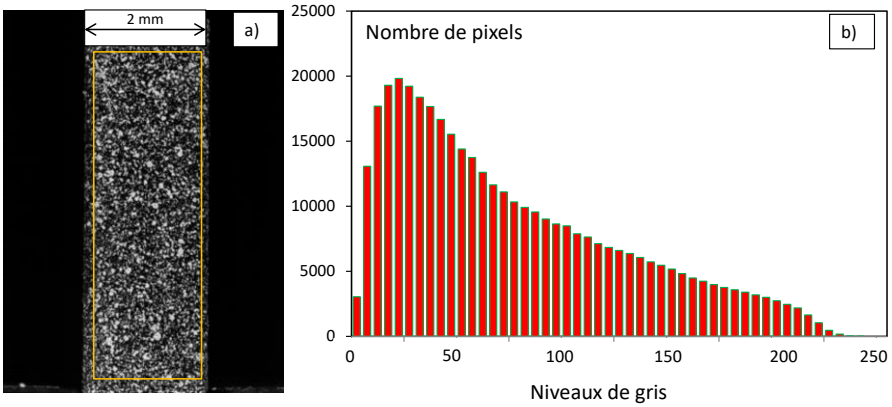


Figure V.5 : a) Exemple de mouchetis et b) histogramme des niveaux de gris de la zone d'intérêt (encadrée en jaune sur la figure de gauche)

La corrélation d'images a été réalisée à l'aide du logiciel VIC-2D sur une zone analysée d'environ 1,5-1,8x8 mm^2. Cette zone d'intérêt a été divisée en plus petites zones carrées appelées « imagettes » qui définissent les domaines de corrélation. Plus le domaine de corrélation est grand, plus la précision est bonne *a priori*, mais les mesures deviennent de moins en moins locales (de plus en plus « macroscopiques »). Dans cette étude, suite à une étude de sensibilité, la taille des imagettes a été fixée à 30x30 pixels^2, soit d'environ 63x63 µm^2, avec un pas entre centres d'imagettes de 7 pixels. Les

déformations de Green-Lagrange ont été calculées à partir des champs de déplacement mesurés. Les déformations axiales ont ensuite été moyennées sur l'ensemble de la zone utile de l'éprouvette. L'incertitude sur l'évaluation des déformations moyennes par corrélation d'images est estimée à environ ±0,0004 dans le meilleur des cas (déformation moyenne maximale estimée par la CIN sur des images prises avant essai sans déformation appliquée).

La contrainte axiale conventionnelle a été déterminée comme étant le rapport entre la force mesurée par la cellule de force (F) et la section initiale dans la zone utile de l'éprouvette (S_0). Du fait de l'endommagement du mouchetis, la CIN n'a pas permis d'accéder à la déformation au-delà de quelques %. La déformation axiale conventionnelle a ainsi été déduite :

- de la corrélation d'images pour le domaine élastique et le début de la plasticité, jusqu'à 0,03% de déformation plastique ;
- du déplacement de la traverse rapporté à la longueur utile de l'éprouvette pour les niveaux de déformation plus élevés (Figure V.6).

La Figure V.6 présente un exemple de courbe contrainte – déformation conventionnelle obtenue de cette manière.

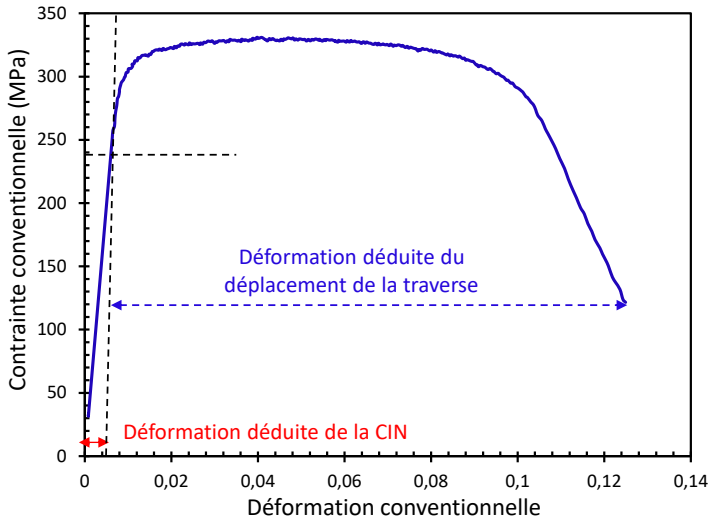


Figure V.6 : Courbe contrainte – déformation conventionnelle d'une éprouvette de traction en Zy4 contenant 950 ppm-mass. d'hydrogène et 0,57 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 500°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}

Les caractéristiques mécaniques usuelles sont déterminées à partir des données de contrainte et de déformation conventionnelles. Le module d'élasticité des matériaux (E) est identifié à partir des courbes contrainte – déformation déduites de la corrélation d'images. La limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (en MPa) est définie comme étant la contrainte conventionnelle correspondant à une déformation plastique conventionnelle de 0,2%.

La résistance mécanique R_m (en MPa) est définie comme étant la contrainte maximale mesurée sur la courbe contrainte – déformation conventionnelle. L'allongement réparti A_r désigne la déformation

plastique correspondant à la R_m. Il correspond à la déformation plastique macroscopique à partir de laquelle la déformation se localise dans le cas des échantillons rompus après striction. L'allongement plastique à rupture A est la déformation plastique au moment de la rupture, déduite de la courbe contrainte – déformation conventionnelle. Le coefficient de striction (réduction de section à rupture) $Z = (S_0\text{-}S_r)/S_0$ est également évalué. La section S_r est la section projetée dans le plan perpendiculaire à la direction de traction mesurée à partir d'images optiques des deux sections de l'éprouvette rompue (observations faites parallèlement à la direction de traction). L'incertitude absolue sur la mesure du coefficient de striction est d'environ ±0,08. A_r, A et Z sont nuls lorsque le matériau rompt dans le domaine élastique (fragile).

V.2.2. Effets de l'hydrogène en fonction de la température

Afin de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux contenant de fortes teneurs en hydrogène, Turque (Turque, 2016; Turque et al., 2018) a effectué, dans le cadre de sa thèse, des essais de traction uniaxiale dans les mêmes conditions que celles évoquées dans la partie précédente, sur du Zy4 (et du $M5_{Framatome}$) non-préhydruré(s) et préhydruré(s) à 1700 – 3200 ppm-mass.. Cependant, il manquait des données pour des teneurs en hydrogène intermédiaires, inférieures à 1700 ppm-mass.. Pour compléter cette base de données, des essais ont été réalisés sur des matériaux (non chargés en oxygène) contenant environ 1100 – 1200 ppm-mass. d'hydrogène.

V.2.2.a. Courbes contrainte – déformation

La Figure V.7 présente les courbes contrainte – déformation conventionnelles obtenues.

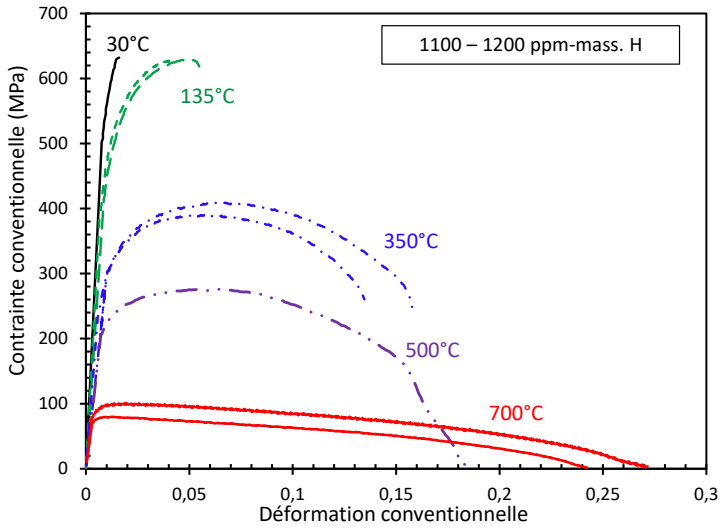


Figure V.7 : Courbes contrainte - déformation conventionnelles du Zy4 préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass., testé en traction à différentes températures au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

Comme observé par Turque *et al*. (Turque, 2016; Turque et al., 2018) pour d'autres teneurs en hydrogène, on constate un effet significatif de la température sur le comportement mécanique du matériau. En effet, la résistance mécanique augmente et la ductilité diminue au refroidissement lorsque

la température diminue entre 700°C et la température ambiante. Il est intéressant de noter que le matériau contenant environ 1100 – 1200 ppm-mass. d'hydrogène conserve une certaine ductilité résiduelle à 135°C, sachant que cette température est la température de stabilisation du cœur à l'issue d'un transitoire APRP de type « grosse brèche ».

V.2.2.b. Module d'élasticité

La Figure V.8 représente l'évolution du module d'élasticité des échantillons en Zy4 préhydrurés à 1100 – 1200 ppm-mass. testés dans le cadre de cette thèse. On rappellera que les échantillons chargés en hydrogène contiennent environ 0,1 %-mass. d'oxygène en plus que les échantillons non-préhydrurés, du fait d'une légère prise d'oxygène durant le chargement en hydrogène. Néanmoins, on ne s'attend pas à ce que cette légère différence de teneur en oxygène ait un effet significatif sur le module d'élasticité (He, 2012; Stern, 2007). Par ailleurs, les échantillons présentent en surface des couches d'oxyde et de phase $\alpha_{Zr}(O)$ de quelques microns d'épaisseur, jusqu'à 15 µm, formées lors de l'incursion à HT avant traction. Ces couches ne sont probablement pas encore fissurées au début des essais de traction, dans le domaine élastique macroscopique. Ces couches ont un module d'Young plus élevé que la phase (ex-)β_{Zr} (Bunnell et al., 1977; Cabrera Salcedo, 2012; Stern, 2007), moins riche en oxygène. Néanmoins, compte-tenu de leur épaisseur relativement faible, on peut raisonnablement considérer que leur contribution est incluse dans l'incertitude de mesure du module d'élasticité.

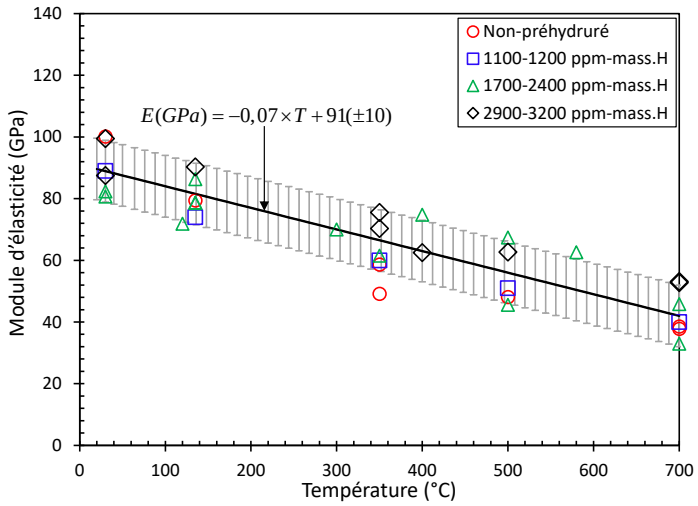


Figure V.8 : Évolution du module d'élasticité en fonction de la température du Zy4 non-préhydruré ou préhydruré à différentes teneurs en hydrogène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C ; les données concernant les matériaux non-préhydruré et préhydruré à 1700 – 2400 et 2900 – 3200 ppm-mass. sont issues de (Turque, 2016; Turque et al., 2018)

La Figure V.8 met en évidence une augmentation du module d'élasticité des matériaux avec la décroissance de la température au cours du refroidissement depuis 700°C. Les résultats sont cohérents avec ceux obtenus par (Turque, 2016) sur le matériau non-préhydruré ou préhydruré à 1700 – 2400 ppm-mass. et 2900 – 3200 ppm-mass.. La teneur en hydrogène n'a pas d'effet significatif sur le module

d'Young. Turque (Turque, 2016) a proposé une corrélation entre le module d'élasticité en GPa, avec une incertitude de ±10 GPa, et la température d'essai T en °C :

$$E = -0{,}07 \times T + 91 \qquad \text{Équation V.1}$$

Il apparaît que cette relation est valable pour la teneur en hydrogène de 1100 – 1200 ppm-mass. testée ici (Figure V.8).

V.2.2.c. Rupture

Les éprouvettes testées à une température inférieure ou égale à 500°C ont rompu, dans la plupart des cas, dans leur zone utile. En revanche, les éprouvettes testées à 700°C ont rompu au voisinage de l'un des congés. Cela peut être dû à une température un peu plus élevée dans cette zone.

L'allongement plastique à rupture et le coefficient de striction du Zy4 préhydruré ou non, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C après incursion dans le domaine β_{Zr} (à 1000 – 1200°C), sont présentés sur la Figure V.9 et la Figure V.10. Pour certaines éprouvettes ayant rompu de manière fragile, un coefficient de striction légèrement négatif a été mesuré, du fait de l'incertitude sur la mesure. Néanmoins, cela ne remet pas en cause les tendances. D'un point de vue général, on remarque une très bonne cohérence entre les résultats obtenus sur matériau préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass. et ceux obtenus sur échantillons contenant de plus fortes teneurs en hydrogène testés dans le cadre de la thèse de Turque (Turque, 2016).

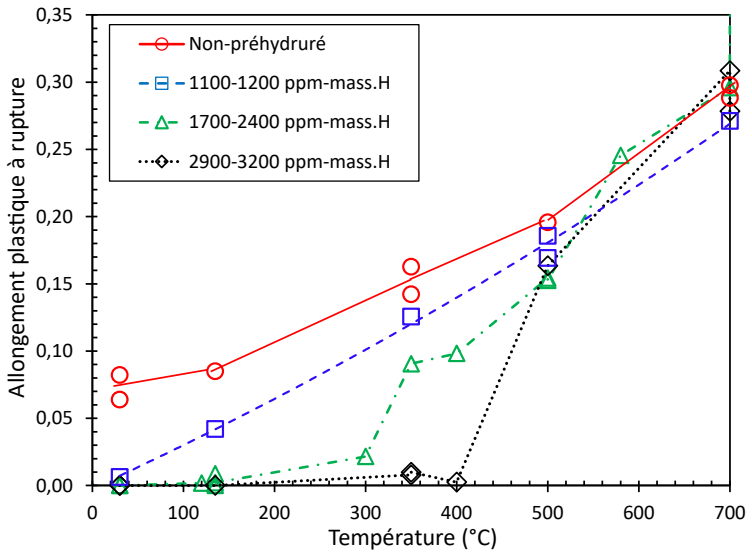


Figure V.9 : Évolution de l'allongement plastique à rupture (A) en fonction de la température du Zy4 non-préhydruré ou préhydruré à différentes teneurs en hydrogène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) ; les données concernant les matériaux non-préhydrurés et préhydrurés à 1700 – 2400 et 2900 – 3200 ppm-mass. sont issues de (Turque, 2016; Turque et al., 2018)

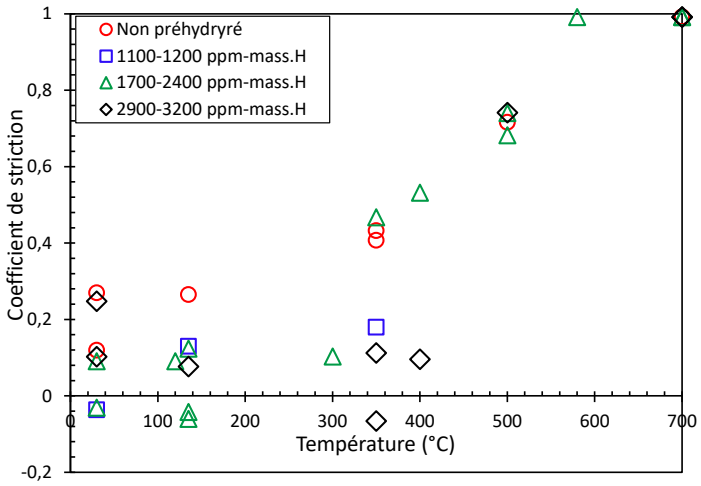


Figure V.10 : Évolution du coefficient de striction (Z) en fonction de la température du Zy4 non-préhydruré ou préhydruré à différentes teneurs en hydrogène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) ; les données concernant les matériaux non-préhydrurés et préhydrurés à 1700 – 2400 et 2900 – 3200 ppm-mass. sont issues de (Turque, 2016; Turque et al., 2018)

On constate que pour le cas du matériau non-préhydruré, la diminution de la température des essais a pour effet de baisser significativement la ductilité des échantillons. Cependant, le matériau reste toujours ductile même à 30°C. Comme l'illustrent la Figure V.9 et la Figure V.10, le matériau est fragilisé par l'hydrogène en-dessous de 500°C : l'allongement plastique à rupture et le coefficient de striction diminuent lorsque la teneur en hydrogène augmente. Dans ce domaine de températures, le zirconium est en phase α_{Zr} et l'hydrogène est en partie précipité sous la forme d'hydrures. Comme discuté au chapitre IV notamment, pour les teneurs en hydrogène supérieures à 1000 ppm-mass., la matrice α_{Zr} est alors composée de zones α_{Zr}-proeutectoïde, appauvries en hydrogène et enrichies en oxygène, et de zones α_{Zr} issues de la réaction eutectoïde, enrichies en hydrogène et appauvries en oxygène, notées α_{Zr}-eutectoïde. Le lien entre cette microstructure hétérogène, induite par les transformations de phases au refroidissement, et les modes locaux de rupture sera discuté plus en détail en Partie V.3.2.a.

Comme proposé par Turque *et al*. (Turque, 2016; Turque et al., 2018), on considère que la rupture est ductile lorsque l'allongement plastique à rupture *A* est supérieur à 1%, fragile lorsque *A* est inférieur à 0,5% et quasi-fragile si *A* est compris entre 0,5 et 1%. L'allongement plastique à rupture est utilisé plutôt que le coefficient de striction pour délimiter la transition ductile-fragile car les mesures du coefficient de striction sont moins précises. Néanmoins, l'utilisation du coefficient de striction ne changerait pas les conclusions. Comme l'illustrent la Figure V.9 et la Figure V.10, Turque avait observé une transition ductile-fragile macroscopique vers 135°C et vers 350°C pour le cas du Zy4 préhydruré à 1700 – 2400 ppm-mass. et 2900 – 3200 ppm-mass. respectivement. Pour le cas du matériau contenant 1100 – 1200 ppm-mass. d'hydrogène testé ici, une transition ductile-fragile peut être relevée vers 30°C.

L'effet fragilisant de l'hydrogène diminue lorsque la température augmente. Il devient négligeable aux températures supérieures à 500°C, sachant qu'au-delà de ~550°C, tout l'hydrogène est en solution solide.

La Figure V.11 représente une carte de transition ductile-fragile macroscopique du Zy4 en fonction de la teneur en hydrogène jusqu'à 3300 ppm-mass. et de la température de sollicitation jusqu'à 700°C. Cette figure intègre les données de Turque (Turque, 2016; Turque et al., 2018), les données complémentaires obtenues ici pour des teneurs en hydrogène voisines de 1000 ppm-mass. et des données issues de la littérature (Tableau V.1). Un diagramme de phases pseudo-binaire du système Zy4-H calculé avec Thermo-Calc et la Zircobase est également présenté. Ce diagramme permet de se faire une idée de l'état dans lequel se trouvent le zirconium (phase α_{Zr}, phase β_{Zr} ou biphasé) et l'hydrogène (en solution solide ou précipité, au moins en partie) à la température d'essai, en fonction de la teneur en hydrogène. Il est néanmoins important de noter que ce diagramme est calculé à l'équilibre alors que les données mécaniques de notre étude ont été obtenues en conditions dynamiques au refroidissement. Les températures de transformation de phases sont donc *a priori* plus faibles dans notre cas que celles prévues par les calculs thermodynamiques.

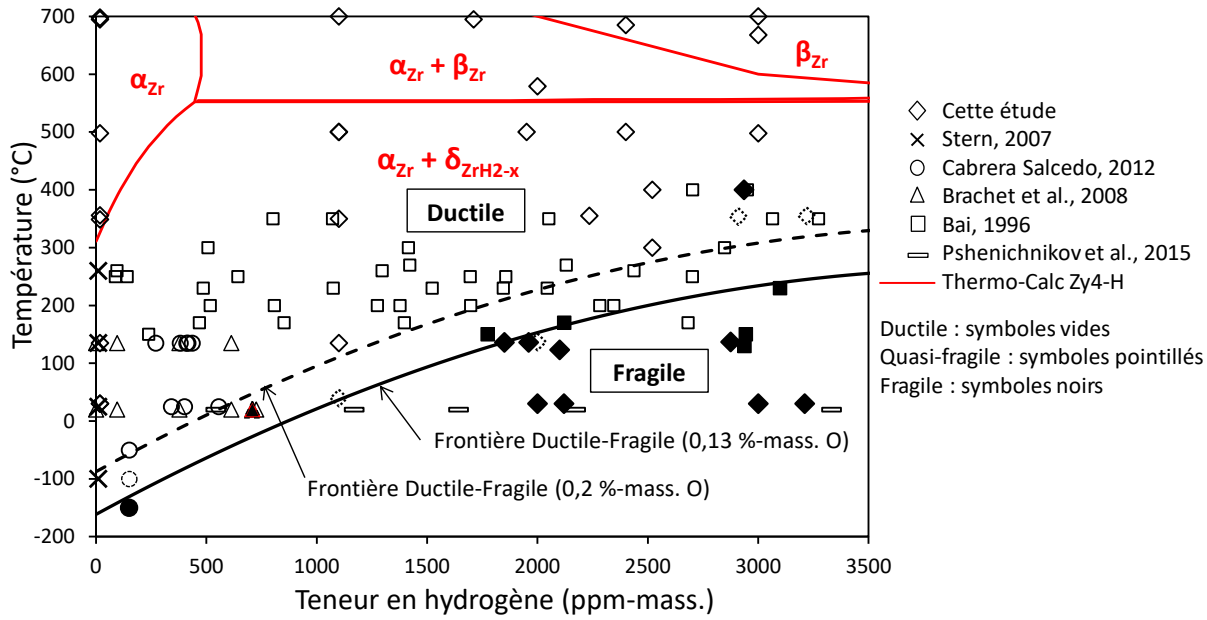


Figure V.11 : Transition ductile-fragile macroscopique en fonction de la teneur en hydrogène et de la température du Zy4 ; résultats de cette étude (incluant celles de Turque et al. (Turque, 2016; Turque et al., 2018) et données de la littérature (Bai, 1996; Brachet et al., 2008; Cabrera Salcedo, 2012; Pshenichnikov et al., 2015a; Stern, 2007) ; diagramme de phases pseudo-binaire à l'équilibre du système Zy4-H calculé avec Thermo-Calc et la Zircobase ; frontières ductile-fragile prévues par l'Équation V.4 pour 0,13 et 0,20 %-mass. d'oxygène

Il apparaît que les résultats obtenus sont, dans l'ensemble, en bon accord avec ceux reportés par Bai pour des plaquettes en Zy4 préhydrurées jusqu'à environ 3200 ppm-mass. à 700°C refroidies lentement (< 0,02°C/s) jusqu'à température ambiante, testées en traction à des températures comprises entre 20 et 350°C au chauffage, à des vitesses de déformation de $4x10^{-3}$ s^{-1} et $4x10^{-4}$ s^{-1} (Bai, 1996). Néanmoins,

dans certains cas, à teneur en hydrogène et température de sollicitation données, les échantillons de (Bai, 1996) présentent un comportement macroscopique légèrement plus ductile que les nôtres. Par ailleurs, Pshenichnikov *et al*. ont observé une rupture ductile macroscopique à température ambiante sur du Zy4 préhyduré jusqu'à environ 3400 ppm-mass. après refroidissement à 5°C/s depuis 827°C ou 727°C (Pshenichnikov et al., 2015a). Ces résultats sont différents de ceux obtenus ici ou de ceux reportés par Brachet *et al*., mettant en évidence une transition ductile-fragile à température ambiante pour du Zy4 préhydruré à 600 ppm-mass. trempé directement à l'eau depuis 1000°C (Brachet et al., 2008). Comme déjà discuté par Turque (Turque, 2016; Turque et al., 2018), ces différences peuvent être liées à des différences de teneur en oxygène, de vitesse de refroidissement et/ou de vitesse de sollicitation. En effet, la phase ex-β_{Zr} testée dans le cas de notre étude et de celle de Turque (Turque, 2016; Turque et al., 2018) contient un peu plus d'oxygène (environ 0,1 %-mass. en plus) que les matériaux testés dans les autres études dont les résultats sont repris sur la Figure V.11, du fait de l'absorption et de la diffusion de l'oxygène lors de l'élaboration des échantillons. Comme cela sera discuté plus en détails par la suite, cet oxygène supplémentaire est susceptible de contribuer à la fragilisation du matériau. Par ailleurs, le refroidissement plus rapide appliqué par Brachet *et al*. induit probablement un durcissement et une fragilisation supplémentaires. En outre, les essais issus de notre étude et de celle de Turque ont été réalisés à une vitesse de déformation de 0,1 s^{-1}. Les données reportées dans la littérature et reprises ici ont été obtenues avec des vitesses de déformation inférieures de plusieurs ordres de grandeur. Or, Bai a observé qu'à une même température d'essai et une même teneur en hydrogène, les échantillons testés en traction à $4x10^{-3}$ s^{-1} sont moins ductiles que ceux testés à $4x10^{-4}$ s^{-1} (Bai, 1996). Comme discuté par Bai, cet effet de la vitesse de déformation peut être lié à la viscosité de la matrice : une augmentation de la vitesse de déformation conduit à des niveaux de contrainte plus élevés de telle sorte que la contrainte à rupture des hydrures soit atteinte plus précocement. Cet effet peut également être lié au rôle joué par le maclage, potentiellement favorisé pour les vitesses de déformation élevées.

La Figure V.11 montre que la température de transition ductile-fragile macroscopique du Zy4 ayant subi une incursion dans le domaine β_{Zr} augmente lorsque la teneur en hydrogène augmente. Une relation décrivant la température de transition ductile-fragile macroscopique du Zy4 contenant à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène est proposée en Partie V.2.5.a. Les matériaux testés contiennent environ 0,13 %-mass. d'oxygène à l'état de réception et environ 0,2 %-mass. après chargment en hydrogène. Les frontières prévues par cette relation en considérant des teneurs en oxygène de 0,13 %-mass. et de 0,2 %-mass. sont représentées sur la sur la Figure V.11. On constate que l'Équation V.4 reproduit relativement bien la température de transition ductile-fragile du matériau n'étant chargé qu'en hydrogène.

Références	Matériaux	Traitements thermiques avant les essais	Essais mécaniques
(Brachet et al., 2008)	Tubes de gainage préhydrurés jusqu'à 600 ppm-mass. ou non	Trempe à l'eau depuis 1000°C	Résilience, compression d'anneaux et flexion 3 points à 20 et 135°C
(Stern, 2007)	Plaquettes non-préhydrurées	Trempe à l'eau depuis 1200 – 1300°C	Traction entre -100 et 260°C avec une vitesse de déformation de $5x10^{-4}$ s^{-1}
(Cabrera Salcedo, 2012)	Plaquettes préhydrurées jusqu'à 600 ppm-mass. ou non	Trempe à l'eau depuis 1200 – 1300°C	Traction à 20 et 135°C avec une vitesse de déformation de $5x10^{-4}$ s^{-1}
(Bai, 1996)	Plaquettes préhydrurées jusqu'à 3100 ppm-mass.	Trempe à l'eau depuis 1030°C avant le chargement en hydrogène à 700°C, suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 1,4°C/min	Traction entre 20 et 500°C avec une vitesse de déformation de $3x10^{-3}$ et $3x10^{-4}$ s^{-1}
(Turque, 2016; Turque et al., 2018)	Tubes de gainage préhydrurés à 1700 – 3200 ppm-mass. ou non	Incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C	Traction entre 700 et 30°C au refroidissement depuis 1100 – 1200°C avec une vitesse de déformation de 10^{-1} s^{-1}
(Pshenichnikov et al., 2015a)	Tubes de gainage préhydrurés jusqu'à 4850 ppm-mass.	Refroidissement sous air depuis 727 – 927°C jusqu'à la température ambiante (5°C/s)	Traction à 20°C avec une vitesse de déformation de $4x10^{-4}$ s^{-1}

Tableau V.1 : Études antérieures sur le comportement mécanique du Zy4 préhydruré ou non, reprises pour l'établissement de la carte ductile-fragile illustrée sur la Figure V.11

V.2.2.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti

La Figure V.12, la Figure V.13 et la Figure V.14 représentent respectivement la limite d'élasticité, la résistance mécanique et l'allongement réparti obtenus en traction à différentes températures entre 700 et 30°C après incursion dans le domaine β_{Zr}. Les résultats obtenus pour le matériau préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass. sont cohérents avec ceux reportés par Turque *et al*. (Turque, 2016; Turque et al., 2018) pour le matériau non-préhydruré ou préhydruré à 1700 – 3200 ppm-mass.. Un peu d'oxygène a probablement diffusé dans le matériau au cours de l'incursion à HT appliquée avant essai. Bien que limitée, cette quantité d'oxygène additionnelle entraîne sans doute un léger renforcement du matériau (Cabrera Salcedo, 2012; Sawatzky, 1979; Stern, 2007). Par ailleurs, on ne peut exclure que les couches

d'oxyde et de phase $\alpha_{Zr}(O)$ de quelques microns d'épaisseur à la surface des échantillons aient eu un léger effet sur la réponse globale des éprouvettes en début de plasticité.

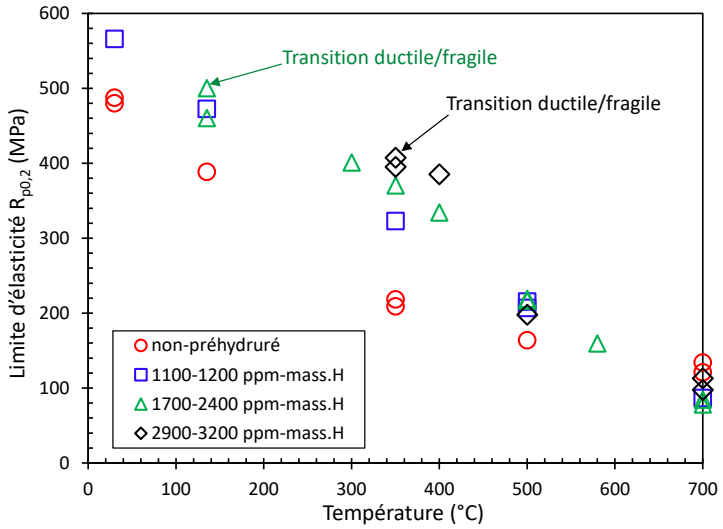


Figure V.12 : Évolution de la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) en fonction de la température du Zy4 non-préhydruré ou préhydruré à différentes teneurs en hydrogène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) ; les données concernant les matériaux non-préhydrurés et préhydrurés à 1700 – 2400 et 2900 – 3200 ppm-mass. sont issues de (Turque, 2016; Turque et al., 2018)

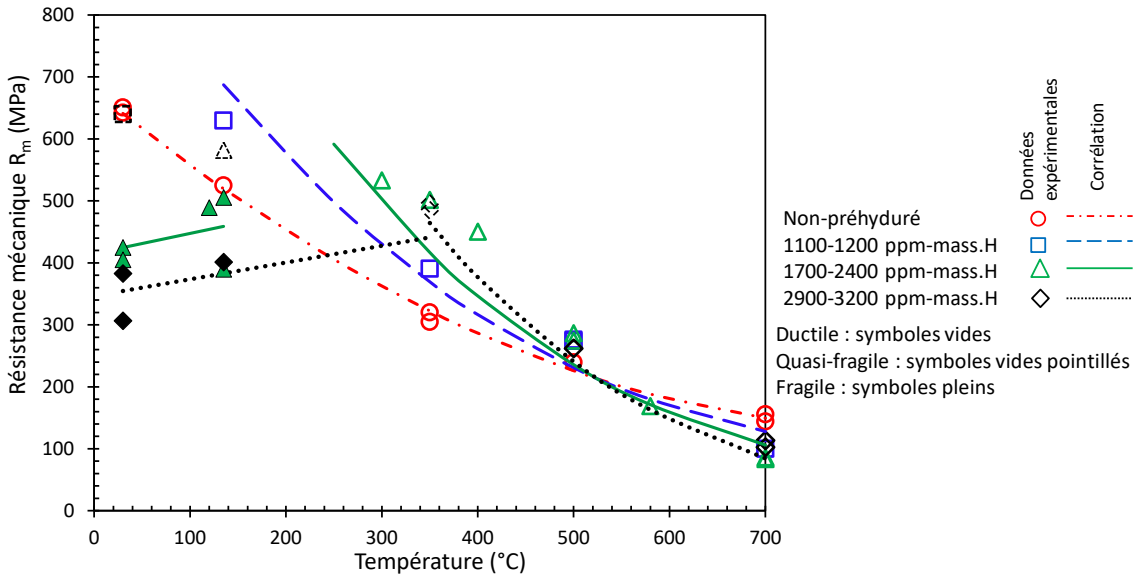


Figure V.13 : Évolution de la résistance mécanique (R_m) en fonction de la température du Zy4 non-préhydruré ou préhydruré à différentes teneurs en hydrogène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s) ; les données concernant les matériaux non-préhydrurés et préhydrurés à 1700 – 2400 et 2900 – 3200 ppm-mass. sont issues de (Turque, 2016; Turque et al., 2018) ; prévisions des corrélations proposées par (Turque, 2016) (Équation V.2 et Équation V.3)

Dans le domaine ductile, une hausse de la contrainte maximale et de la limite d'élasticité avec la diminution de la température est mise en évidence. Pour les températures inférieures à 500°C, lorsque le matériau est macroscopiquement ductile, on constate un effet durcissant de l'hydrogène sur la limite d'élasticité et la résistance mécanique. Cette augmentation de la résistance mécanique des matériaux préhydrurés avec la teneur en hydrogène est cohérente avec les observations faites par (Pshenichnikov et al., 2015a) sur du Zy4 préhydruré jusqu'à 4850 ppm-mass. et testé en traction à 20°C après refroidissement à 5°C/s depuis 727°C. On constate que le renforcement en présence d'hydrogène diminue lorsque la température augmente. À 500°C, la teneur en hydrogène a peu d'effet sur la contrainte d'écoulement. En-dessous de 500°C, l'augmentation de la contrainte d'écoulement lorsque la teneur en hydrogène augmente est probablement liée à l'effet durcissant des hydrures ayant précipité majoritairement dans les zones très riches en hydrogène transformées en phase α_{Zr} lors de la réaction eutectoïde. À 500°C, il apparaît que la contrainte d'écoulement évolue peu entre ~1000 et ~3000 ppm-mass. d'hydrogène.

À 700°C, la limite d'élasticité et la contrainte maximale ont tendance à légèrement diminuer lorsque la teneur en hydrogène augmente. Cette tendance peut être attribuée à la fraction de phase β_{Zr} qui est d'autant plus importante à cette température que la teneur en hydrogène est élevée. En effet, on s'attend à ce que la résistance mécanique de la phase β_{Zr} soit plus faible que celle de la phase α_{Zr} (ex-β_{Zr}) à une même température. Il est également possible que la diminution de la contrainte d'écoulement en présence d'hydrogène soit liée à un effet des atomes d'hydrogène en solution solide (sur les sites interstitiels) sur la diminution de l'énergie de liaison entre les atomes de zirconium (Yamanaka et al., 2004) ou sur l'augmentation de la mobilité des dislocations (Rupa, 2000). Feaugas et Conforto ont suggéré que la présence d'hydrogène sur les sites tétraédriques causerait une diminution du nombre de sites octaédriques disponibles pour les atomes d'oxygène, conduisant à une augmentation du volume d'activation et donc à l'adoucissement mécanique des matériaux (Feaugas and Conforto, 2009). On soulignera néanmoins qu'il semblerait qu'à 700°C la contrainte d'écoulement augmente très légèrement lorsque la teneur en hydrogène passe d'environ 2000 à 3000 ppm-mass..

Lorsque le matériau est fragile, la résistance mécanique diminue lorsque la teneur en hydrogène augmente à une température donnée et diminue lorsque la température est réduite à une teneur en hydrogène donnée (Figure V.13). La contrainte à rupture la plus basse mesurée pour ces échantillons chargés uniquement en hydrogène est de 300 MPa ; elle correspond à un échantillon contenant 3200 ppm-mass. d'hydrogène testé à température ambiante.

Turque (Turque, 2016) a proposé les corrélations suivantes pour décrire l'évolution de la résistance mécanique (en MPa) du Zy4 préhydruré avec la teneur en hydrogène (C_H en ppm-mass.) variant entre 1700 et 3200 ppm-mass. et la température (T en °C) entre 700 et 30°C, au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} :

Cas ductile $$R_m = (676 - 1,27 \times T + 7,4 \times 10^{-4} \times T^2)(1 + 4,4 \times 10^{-4} \times (1 - \frac{T}{526}) \times C_H)$$ Équation V.2

Cas fragile $$R_m = (552 + 0,43 \times T)(1 - 1,24 \times 10^{-4} \times C_H)$$ Équation V.3

Il est constaté que les données expérimentales obtenues sur Zy4 préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass. sont bien décrites par ces corrélations (Figure V.13), sauf dans le cas à 30°C pour lequel la valeur expérimentale (640 MPa) est comprise entre les valeurs prévues par les corrélations correspondant respectivement au cas fragile (495 MPa) et au cas ductile (903 MPa), sachant qu'à cette température le matériau est quasi-fragile. De nouvelles corrélations intégrant en plus l'effet de la teneur en oxygène seront proposées dans la Partie V.2.5.b.

Comme le montre la Figure V.14, les allongements répartis obtenus pour le matériau contenant 1100 – 1200 ppm-mass. d'hydrogène sont cohérents avec ceux reportés par Turque *et al*. (Turque, 2016; Turque et al., 2018). Pour les éprouvettes ayant rompu après striction, l'allongement réparti pour une teneur en hydrogène donnée a tendance à augmenter avec la température entre 30 et 500°C et à diminuer entre 500 et 700°C. Le fait que les allongements répartis mesurés à 700°C soient relativement faibles est potentiellement lié à une localisation de la déformation au voisinage des congés, due à un léger gradient de température, qui n'a toutefois pas pu être quantifié durant cette thèse. L'allongement réparti pour une température donnée a tendance à diminuer lorsque la teneur en hydrogène augmente. Ces tendances sont potentiellement liées à la fraction de phase β_{Zr} et à la quantité d'hydrogène en solution solide, susceptibles de conduire à un adoucissement du matériau localement et donc de favoriser une localisation de la déformation.

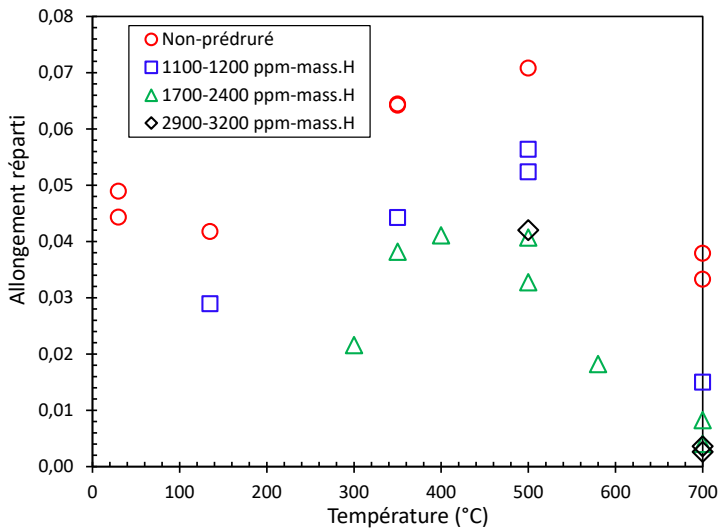


Figure V.14 : Évolution de l'allongement réparti (A_r) en fonction de la température du Zy4 non-préhydruré ou préhydruré à différentes teneurs en hydrogène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) ; les données concernant les matériaux non-préhydrurés et préhydrurés à 1700 – 2400 et 2900 – 3200 ppm-mass. sont issues de (Turque, 2016; Turque et al., 2018)

V.2.3. Effets de l'oxygène en fonction de la température

Cette partie présente les résultats des essais de traction uniaxiale effectués à différentes températures au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} sur Zy4 contenant entre environ 0,13 et 0,5 %-mass. d'oxygène.

V.2.3.a. Courbes contrainte – déformation

La Figure V.15 présente les courbes contrainte – déformation conventionnelles obtenues lors des essais de traction uniaxiale effectués à plusieurs températures variant entre 700 et 30°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} sur du Zy4 contenant 0,46 %-mass. d'oxygène. La température a un effet important sur la résistance mécanique et la ductilité du matériau enrichi en oxygène, comme observé pour le matériau non chargé en oxygène.

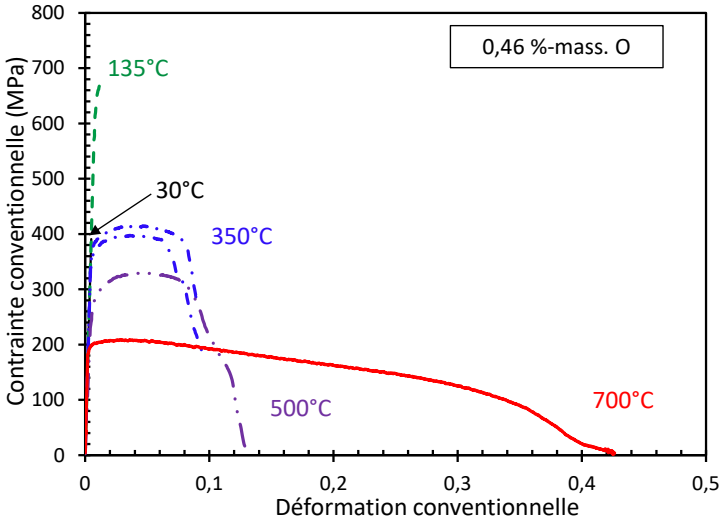


Figure V.15 : Courbes contrainte - déformation conventionnelles du Zy4 contenant 0,46 %-mass. d'oxygène, testé en traction à différentes températures au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

V.2.3.b. Module d'élasticité

Le module d'élasticité du matériau contenant 0,46 %-mass. d'oxygène augmente linéairement lorsque la température diminue entre 700 et 30°C au refroidissement (Figure V.16).

On n'observe pas d'effet significatif de la teneur en oxygène sur le module d'Young dans la gamme investiguée. Cela est cohérent avec les résultats de He (He, 2012), Stern (Stern, 2007) et Bunnell *et al.* (Bunnell et al., 1977). Les valeurs de module d'élasticité obtenues en fonction de la température sont en bon accord avec les résultats reportés par Bunnell *et al.* (Bunnell et al., 1977) pour le Zy4 contenant 0,12 %-mass. d'oxygène traité à 900°C. À température ambiante, le module d'élasticité obtenu sur nos échantillons est proche de celui reporté par Stern (Stern, 2007), qui indique une valeur de l'ordre de 100 GPa pour le Zy4 contenant une teneur en oxygène inférieure à 1 %-mass. traité à 1200 – 1300°C.

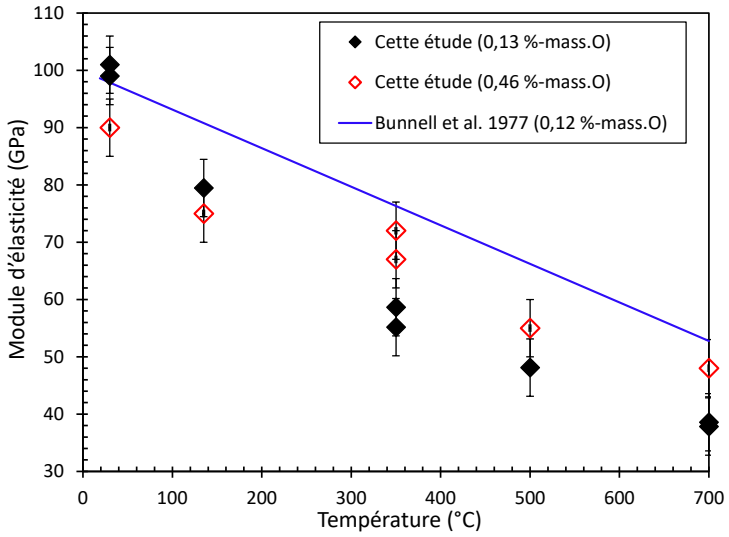


Figure V.16 : Évolution du module d'élasticité en fonction de la température du Zy4 non chargé en oxygène ou contenant 0,46 %-mass. d'oxygène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C ; comparaison avec les données de Bunnell et al. (Bunnell et al., 1977) pour le Zy4 contenant 0,12 %-mass. d'oxygène traité à 900°C

V.2.3.c. Rupture

La Figure V.17 et la Figure V.18 présentent les allongements plastiques à rupture et les coefficients de striction obtenus pour le matériau non chargé en oxygène et le matériau contenant 0,46 %-mass. d'oxygène. Les allongements plastiques à rupture obtenus pour le matériau contenant 0,46 %-mass. d'oxygène sont plus faibles que ceux reportés par Stern (Stern, 2007) à 135 et 260°C pour des échantillons issus de plaques avec une teneur en oxygène voisine (Figure V.17). Ces écarts sont potentiellement liés aux différences de vitesses de déformation et/ou de microstructures des matériaux. En effet, les essais de Stern (Stern, 2007) ont été réalisés à une vitesse de déformation 200 fois inférieure à celle appliquée ici. Par ailleurs, les échantillons de Stern (Stern, 2007) ont été testés directement après trempe depuis 1200 – 1300°C tandis que les échantillons testés ici ont subi une incursion à 1150 – 1200°C après trempe depuis 1200 – 1300°C puis ont été refroidis à une vitesse comprise entre quelques °C/s et quelques dixièmes de °C/s. La microstructure des échantillons de Stern (Stern, 2007) est donc plus fine et le « partitioning » de l'oxygène lors de la transformation de phase du zirconium au refroidissement est moins marqué.

Les allongements plastiques et les réductions de section à rupture mettent en évidence l'effet fragilisant de l'oxygène pour toutes les températures de sollicitation testées dans cette étude, entre 700 et 30°C. Par exemple, à 135°C, le matériau non chargé en oxygène présente une ductilité significative avec un allongement plastique à rupture de l'ordre de 10%, tandis que le matériau contenant 0,46 %-mass. d'oxygène rompt de manière quasi-fragile macroscopiquement. Ce dernier présente une rupture fragile à température ambiante. Ces résultats sont cohérents avec la carte de ductilité établie par Chosson *et al.* (Chosson et al., 2016) en fonction de la teneur en oxygène et de la température (cf. Figure II.15).

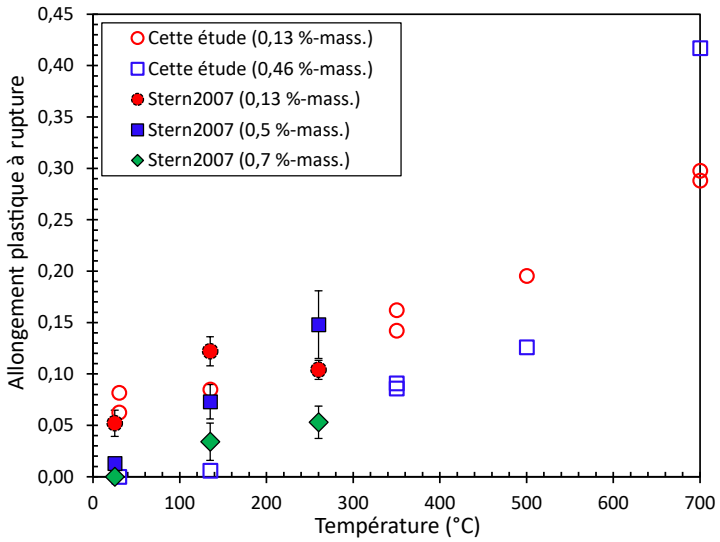


Figure V.17 : Évolution de l'allongement plastique à rupture en fonction de la température du Zy4 non chargé en oxygène ou contenant 0,46 %-mass. d'oxygène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) ; comparaison avec les données de (Stern, 2007)

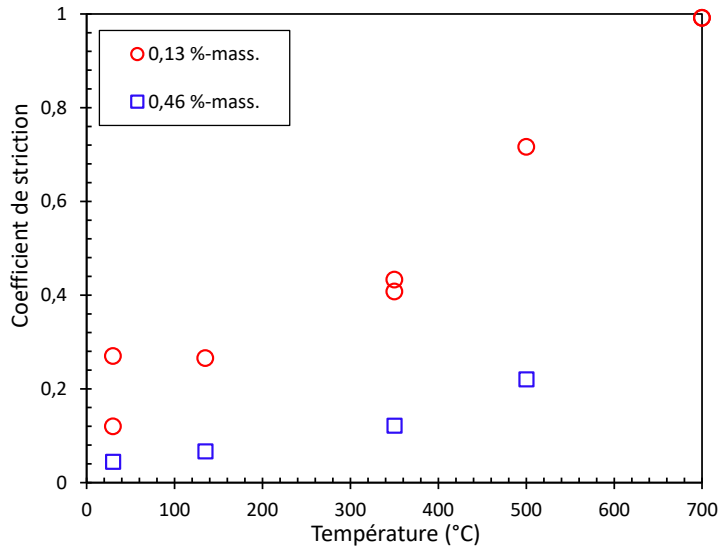


Figure V.18 : Évolution du coefficient de striction en fonction de la température du Zy4 non chargé en oxygène ou contenant 0,46 %-mass. d'oxygène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

V.2.3.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti

La Figure V.19 et la Figure V.20 présentent la limite d'élasticité et la résistance mécanique du Zy4 non chargé en oxygène et contenant 0,46 %-mass. d'oxygène. Lorsque le matériau est ductile, la limite d'élasticité et la résistance mécanique du matériau contenant 0,46 %-mass. d'oxygène sont plus élevées que celles du matériau non chargé en oxygène, pour toutes les températures testées. Les résultats sont

comparés aux données de Stern (Stern, 2007) et de Sawatzky (Sawatzky, 1979). On constate que les limites d'élasticité et les résistances obtenues dans notre étude ont tendance à être un peu plus élevées. Cela pourrait être lié à la viscosité du matériau : la vitesse de déformation appliquée lors de nos essais (10^{-1} s^{-1}) est supérieure de près de trois décades à celles appliquées par Stern et Sawatzky (de l'ordre de 10^{-4} s^{-1}). Les différences peuvent également résulter des différences des microstructures des matériaux testés, liées aux scénarios de refroidissement appliqués : les essais de Stern (Stern, 2007) ont été réalisés sur des éprouvettes planes en Zy4 traitées à 1300°C puis trempées directement à l'eau ; ceux de Sawatzky (Sawatzky, 1979) ont été effectués sur du Zy4 oxydé sous vapeur d'eau à 900°C, homogénéisé à 1485°C, refroidi à 20°C/s jusqu'à 850°C puis rapidement jusqu'à la température ambiante (vitesse de refroidissement non précisée) ; les essais de cette thèse ont été réalisés au cours du refroidissement à une vitesse comprise entre quelques °C/s et quelques dixièmes de °C/s depuis 1150 – 1200°C, après trempe depuis 1200 – 1300°C. Une vitesse de refroidissement lente favorise les hétérogénéités de microstructure et la formation de lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde riches en oxygène.

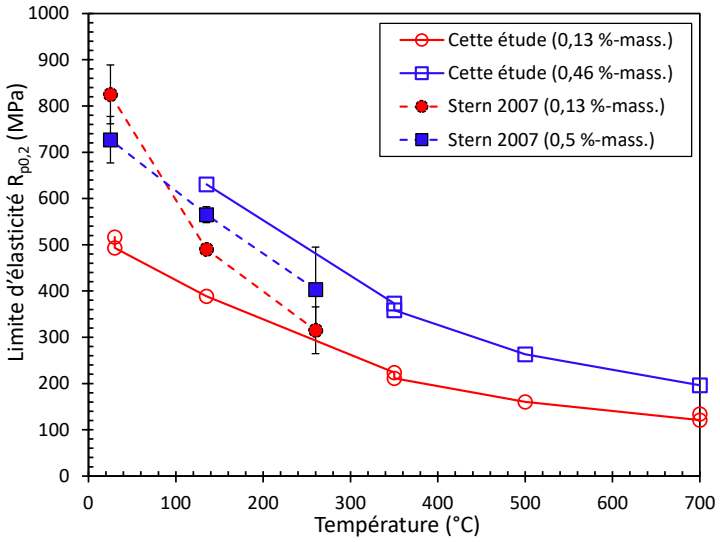


Figure V.19 : Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température du Zy4 non chargé en oxygène ou contenant 0,46 %-mass. d'oxygène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) ; comparaison avec les données de (Stern, 2007)

Comme le montre la Figure V.21, pour les éprouvettes ayant rompu après striction, l'allongement réparti pour une teneur en oxygène donnée a tendance à augmenter avec la température entre 700 et 500°C puis à diminuer entre 500 et 30°C au refroidissement. Garde *et al*. (Garde et al., 1977) ont observé une évolution du même type de l'allongement réparti en fonction de la température de sollicitation, avec un maximum à environ 200 – 400°C, pour du Zy4 non-chargé en oxygène traité à 1000°C et refroidi à plusieurs vitesses entre 250 et 1°C/s. À une température donnée, on constate que l'allongement réparti a tendance à diminuer en présence d'oxygène. Cela est cohérent avec les observations de Garde *et al*. qui indiquent une diminution de l'allongement réparti du Zy4 lorsque la teneur en oxygène augmente jusqu'à 1 %-mass. pour des températures entre 800 et 1200°C (Garde et al., 1977), sachant qu'à ces températures, la fraction de phase β_{Zr} est *a priori* majoritaire voire de 100% pour les faibles teneurs en oxygène**.**

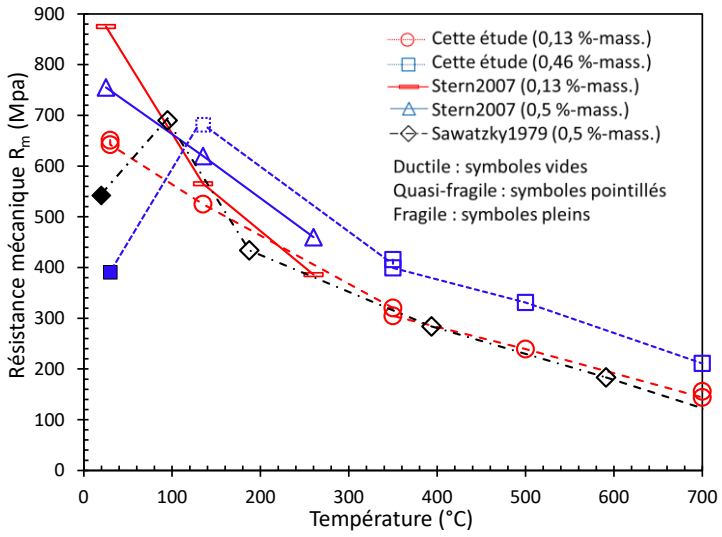


Figure V.20 : Évolution de la résistance mécanique en fonction de la température du Zy4 non chargé en oxygène ou contenant 0,46 %-mass. d'oxygène, testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) ; comparaison avec les données de (Stern, 2007) et (Sawatzky, 1979)

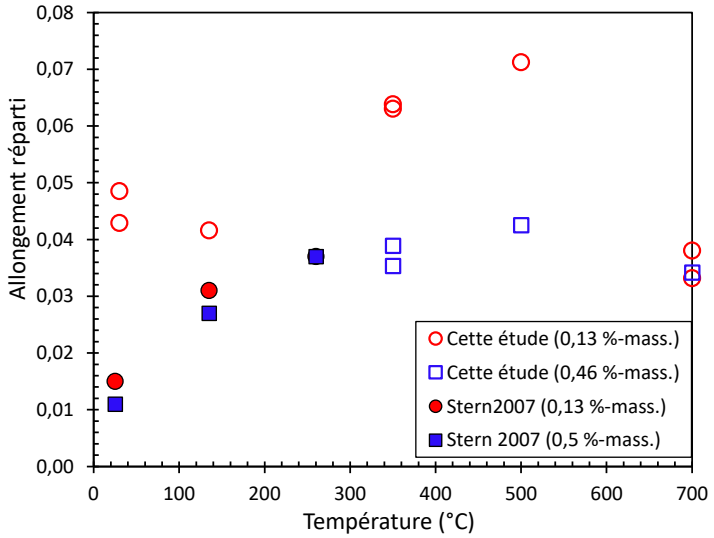


Figure V.21 : Évolution de l'allongement réparti en fonction de la température du Zy4 non-oxydé ou oxydé à 0,46 %-mass., testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C (vitesse de déformation d'environ 10^{-1} s^{-1}) ; comparaison avec les données de (Stern, 2007)

V.2.4. Effets de l'hydrogène et de l'oxygène en fonction de la température

Les effets de l'hydrogène d'un côté et de l'oxygène de l'autre ont été étudiés dans les parties précédentes. Cette partie du chapitre présente les résultats des essais de traction uniaxiale effectués entre 700 et 30°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} sur les éprouvettes en Zy4 contenant à la fois de l'oxygène, de 0,42 à 0,84 %-mass., et de l'hydrogène, de 950 à 2800 ppm-mass.. On rappelle que cette situation, *i.e.*, enrichissement (corrélé) à la fois en hydrogène et en oxygène, est caractéristique des zones présentant

une hydruration secondaire résultant de l'oxydation interne et externe de la gaine à 1100 – 1200°C, post-éclatement (Brachet et al., 2017).

V.2.4.a. Courbes contrainte – déformation

Les courbes contrainte – déformation conventionnelles obtenues sont présentées sur la Figure V.22, la Figure V.23 et la Figure V.24.

Comme illustré sur la Figure V.22 montrant les courbes contrainte – déformation du Zy4 préhydruré à 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, la diminution de la température d'essai a pour effet de diminuer progressivement la ductilité des échantillons chargés à la fois en oxygène et en hydrogène, comme observé pour les matériaux chargés uniquement en hydrogène ou en oxygène. Par ailleurs, la diminution de la température conduit à une augmentation de la contrainte d'écoulement lorsque la rupture a lieu dans le domaine plastique et à une diminution de la contrainte maximale à rupture lorsque la rupture a lieu dans le domaine élastique.

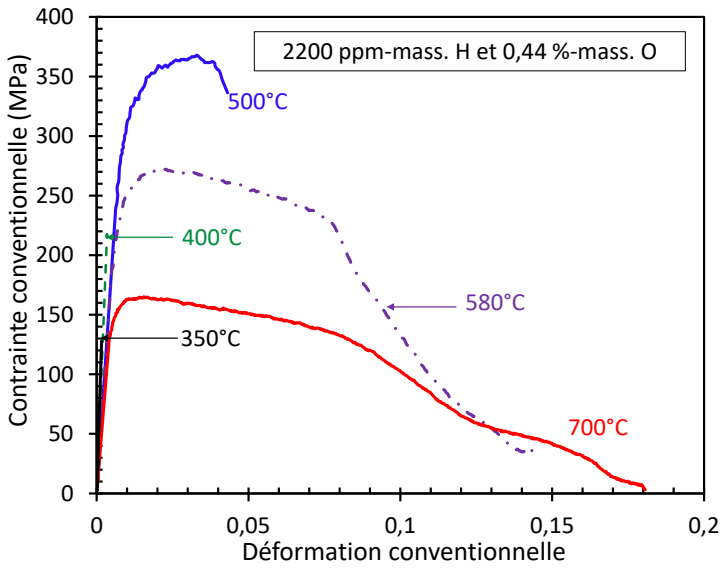


Figure V.22 : Courbes contrainte - déformation conventionnelles du Zy4 contenant 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,44 %-mass. d'oxygène, testé en traction à différentes températures au refroidissement après homogénéisation à 1200 – 1300°C et incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

Les courbes contrainte – déformation conventionnelles du Zy4 contenant environ 0,5 %-mass. d'oxygène et préhydruré à différentes teneurs, testé en traction à 500°C, sont illustrées sur la Figure V.23. Comme observé pour le matériau non chargé en oxygène, la ductilité diminue avec l'augmentation de la teneur en hydrogène à cette température ; la contrainte d'écoulement augmente lorsque le matériau est ductile et la résistance maximale diminue lorsque le matériau est fragile.

La Figure V.24 présente les courbes contrainte – déformation conventionnelles du Zy4 préhydruré à 2200 ppm-mass. et contenant différentes teneurs en oxygène de 0,13 à 0,8 %-mass. testé à 580°C. Comme pour le matériau non chargé en hydrogène, lorsque la teneur en oxygène augmente, la ductilité

diminue, la contrainte maximale augmente quand le matériau est ductile et elle diminue quand la rupture est fragile.

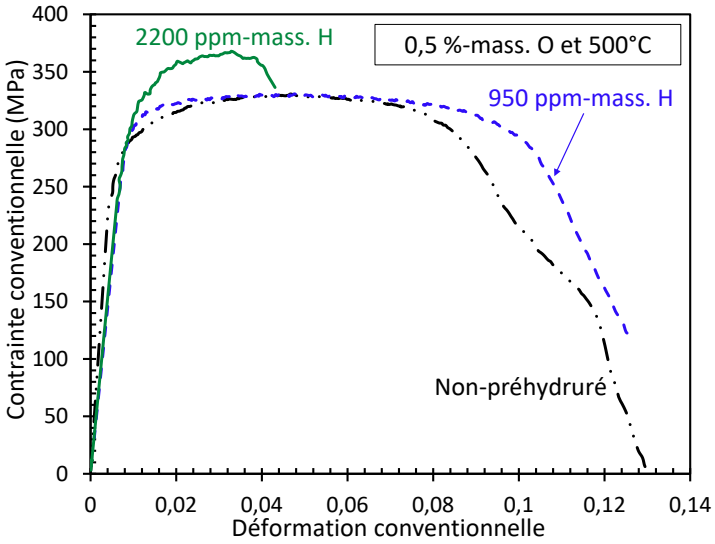


Figure V.23 : Courbes contrainte - déformation conventionnelles du Zy4 contenant 0,44 – 0,57 %-mass. d'oxygène et préhydruré à différentes teneurs, testé en traction à 500°C au refroidissement après homogénéisation à 1200 – 1300°C et incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

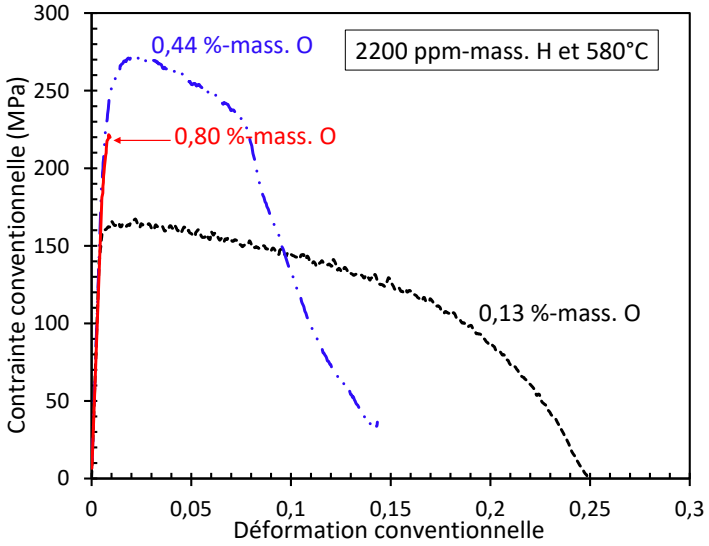


Figure V.24 : Courbes contrainte - déformation conventionnelles du Zy4 préhydruré à 2200 ppm-mass. et contenant différentes teneurs en oxygène, testé en traction à 580°C au refroidissement après homogénéisation à 1200 – 1300°C et incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

V.2.4.b. Module d'élasticité

Les modules d'élasticité obtenus pour l'ensemble des échantillons testés sont représentés sur la Figure V.25. Les résultats déjà présentés en Partie V.2.2 portant sur l'effet de l'hydrogène seul sont repris.

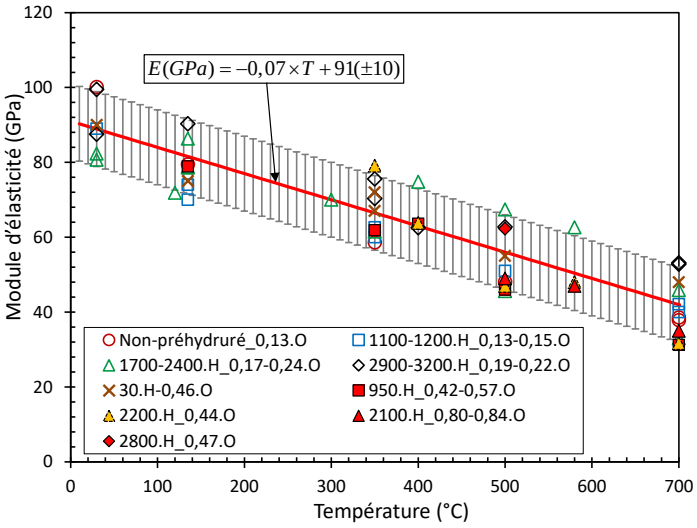


Figure V.25 : Évolution du module d'élasticité en fonction de la température du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C.

Quelles que soient les teneurs en hydrogène et en oxygène, le module d'élasticité croît à peu près linéairement lorsque la température diminue entre 700 et 30°C. Les résultats ne mettent pas en évidence d'effet significatif de la teneur en oxygène entre 0,42 et 0,84 %-mass. et de la teneur en hydrogène entre 950 et 3200 ppm-mass. sur le module d'élasticité.

La corrélation décrite par l'Équation V.1 en Partie V.2.2, proposée par Turque (Turque, 2016) pour décrire l'évolution du module d'élasticité du Zy4 chargé uniquement en hydrogène en fonction de la température est représentée sur la Figure V.25. Cette corrélation décrit relativement bien les résultats pour l'ensemble des teneurs en hydrogène et en oxygène testées, avec une incertitude de ±10 GPa.

V.2.4.c. Rupture

La Figure V.26 met en évidence une diminution de l'allongement plastique à rupture au refroidissement entre 700 et 30°C quelles que soient les teneurs en hydrogène et en oxygène. Cette évolution est similaire à celle observée sur le coefficient de striction en fonction de la température illustrée sur la Figure V.28. Il est constaté que tous les matériaux dans les gammes de teneurs en hydrogène et en oxygène étudiées dans cette étude sont ductiles à 700°C avec un allongement plastique à rupture supérieur à 0,08 et un coefficient de striction supérieur à 0,2. Le matériau devient fragile en-dessous d'une température qui est d'autant plus élevée que la teneur en oxygène et la teneur en hydrogène sont élevées.

La Figure V.27 suggère que l'effet fragilisant de l'hydrogène est accentué lorsque le matériau est chargé en oxygène, et réciproquement.

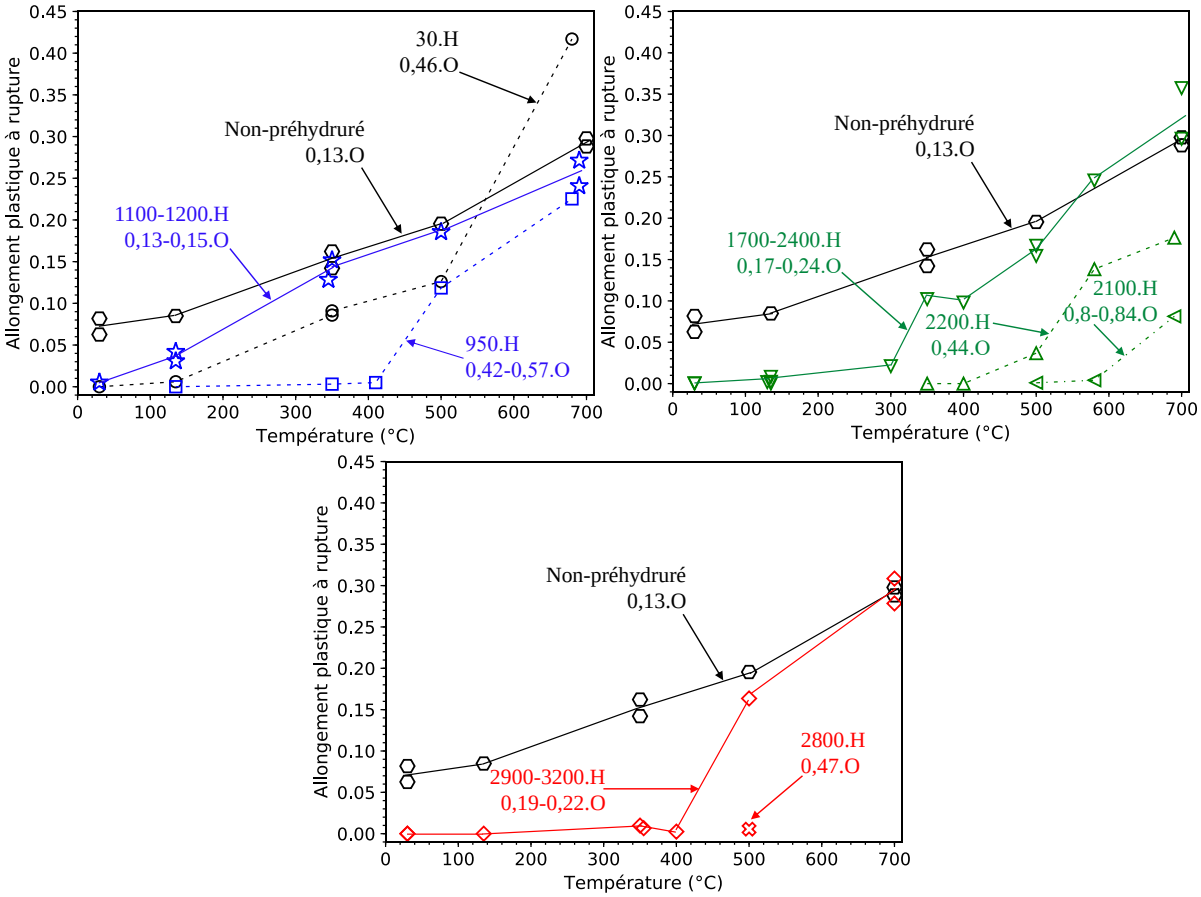


Figure V.26 : Effet de la température sur l'allongement plastique à rupture du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

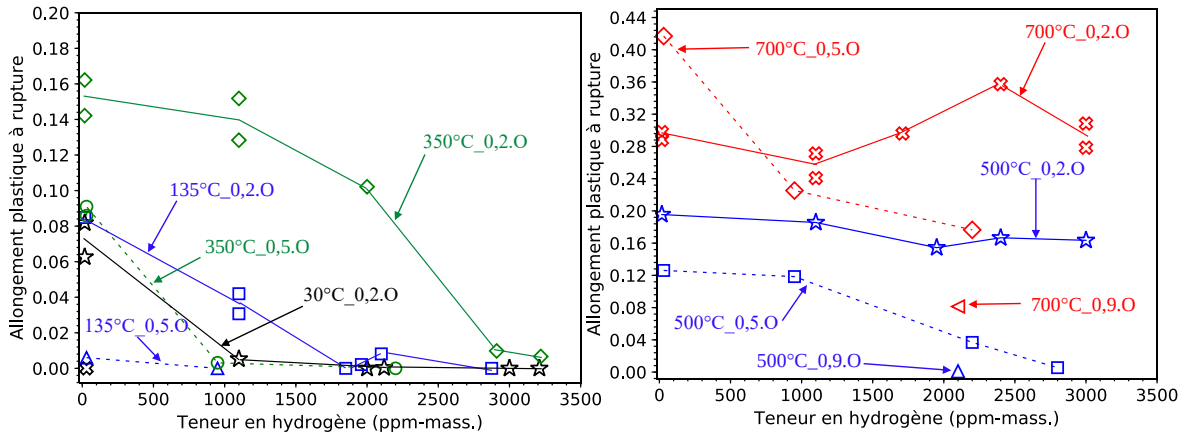


Figure V.27 : Effet de la teneur en hydrogène sur l'allongement plastique à rupture du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

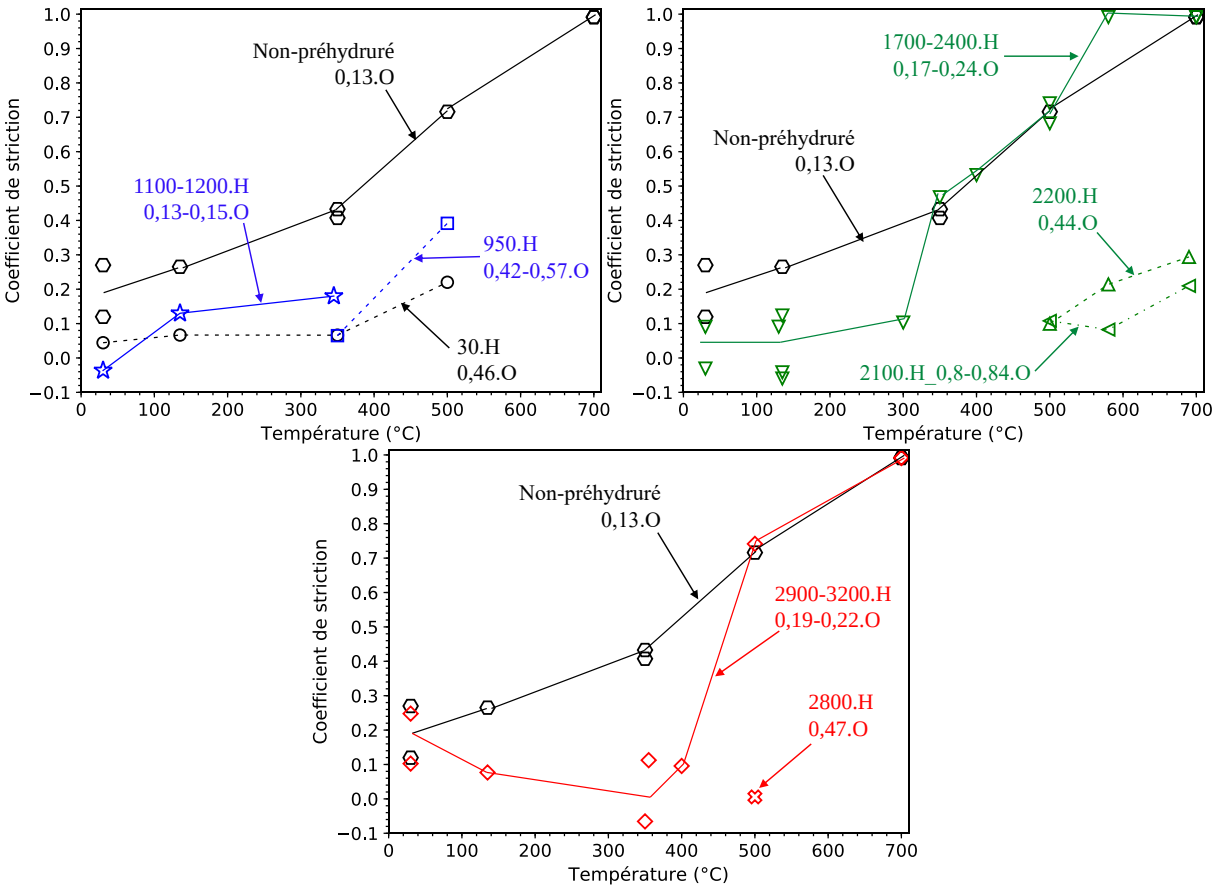


Figure V.28 : Évolution du coefficient de striction en fonction de la température du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

Pour déterminer le mode de rupture macroscopique et donc les températures de transition de rupture ductile-fragile macroscopique (TTDF) en fonction des teneurs en hydrogène et en oxygène, on applique les « critères » suivants, basés sur l'allongement plastique à rupture (A), déjà utilisés en Partie V.2.2.c pour le matériau chargé en hydrogène uniquement :

- ductile si $A > 0{,}01$;
- fragile si $A < 0{,}005$;
- quasi-fragile si $0{,}005 \leq A \leq 0{,}01$.

Les températures de transition ductile-fragile ainsi déduites sont synthétisées dans le Tableau V.2 pour chaque couple de teneur en hydrogène et en oxygène testé. La température de transition ductile-fragile augmente lorsque la teneur en hydrogène augmente et/ou lorsque la teneur en oxygène augmente, ou, de manière équivalente, la teneur en hydrogène et/ou la teneur en oxygène au-delà de laquelle le matériau devient fragile augmentent lorsque la température augmente. Il semble qu'il y a ait un effet additif de l'oxygène et l'hydrogène sur la température de transition ductile-fragile. Une corrélation décrivant cette transition ductile-fragile est proposée en Partie V.2.5.a.

C_H (ppm-mass.)	C_O (%-mass.)	TTDF (°C)
3	0,13	< 20
30	0,46	~ 135
1100 – 1200	0,2	~ 30
950	0,42 – 0,57	~ 400
1700 – 2400	0,19 – 0,21	~ 135
2200	0,44	400 – 500
2100	0,80 – 0,84	~ 580
2900 – 3200	0,2 – 0,22	350 – 400
2800	0,47	~ 500

Tableau V.2 : Températures de transition ductile-fragile macroscopique (TTDF) du Zy4 en fonction des teneurs en hydrogène et en oxygène déterminées à partir des essais de traction uniaxiale entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

V.2.4.d. Limite d'élasticité, résistance mécanique et allongement réparti

La Figure V.29 et la Figure V.32 indiquent que lorsque le matériau est ductile macroscopiquement, la limite d'élasticité et la résistance mécanique augmentent continûment entre 700 et 30°C au cours du refroidissement, quelles que soient les teneurs en hydrogène et en oxygène dans les matériaux.

Lorsque le matériau est ductile, à une température donnée inférieure à 500°C et à une même teneur en oxygène, la limite d'élasticité augmente avec la teneur en hydrogène, allant jusqu'à 3000 ppm-mass., comme déjà observé en partie V.2.2 pour le matériau non chargé en oxygène. Dans ce domaine de températures, l'effet renforçant de l'hydrogène serait lié, d'une part, à la contribution des hydrures et, d'autre part, à celui des atomes d'hydrogène en solution solide dans la phase α_{Zr}.

Pour des teneurs en hydrogène variant entre 1000 et 2000 ppm-mass., il apparaît que la limite d'élasticité évolue peu. L'évolution est plus significative pour des teneurs en hydrogène inférieures à 1000 ppm-mass. ou entre 2000 et 3000 ppm-mass., pour toutes les températures et les teneurs en oxygène testées (Figure V.30 et Figure V.31). L'effet de l'hydrogène sur la contrainte d'écoulement ne semble pas dépendre de manière significative de la teneur en oxygène. À 500°C, pour les deux teneurs en oxygène testées, il semble que la limite d'élasticité augmente légèrement avec la teneur en hydrogène jusqu'à 2000 ppm-mass. puis diminue légèrement pour les teneurs en hydrogène supérieures (Figure V.30). À 700°C, l'ajout d'hydrogène semble entraîner une légère diminution de la limite d'élasticité des matériaux jusqu'à 2000 ppm-mass. d'hydrogène, puis une légère augmentation pour les teneurs en hydrogène supérieures, quelle que soit la teneur en oxygène.

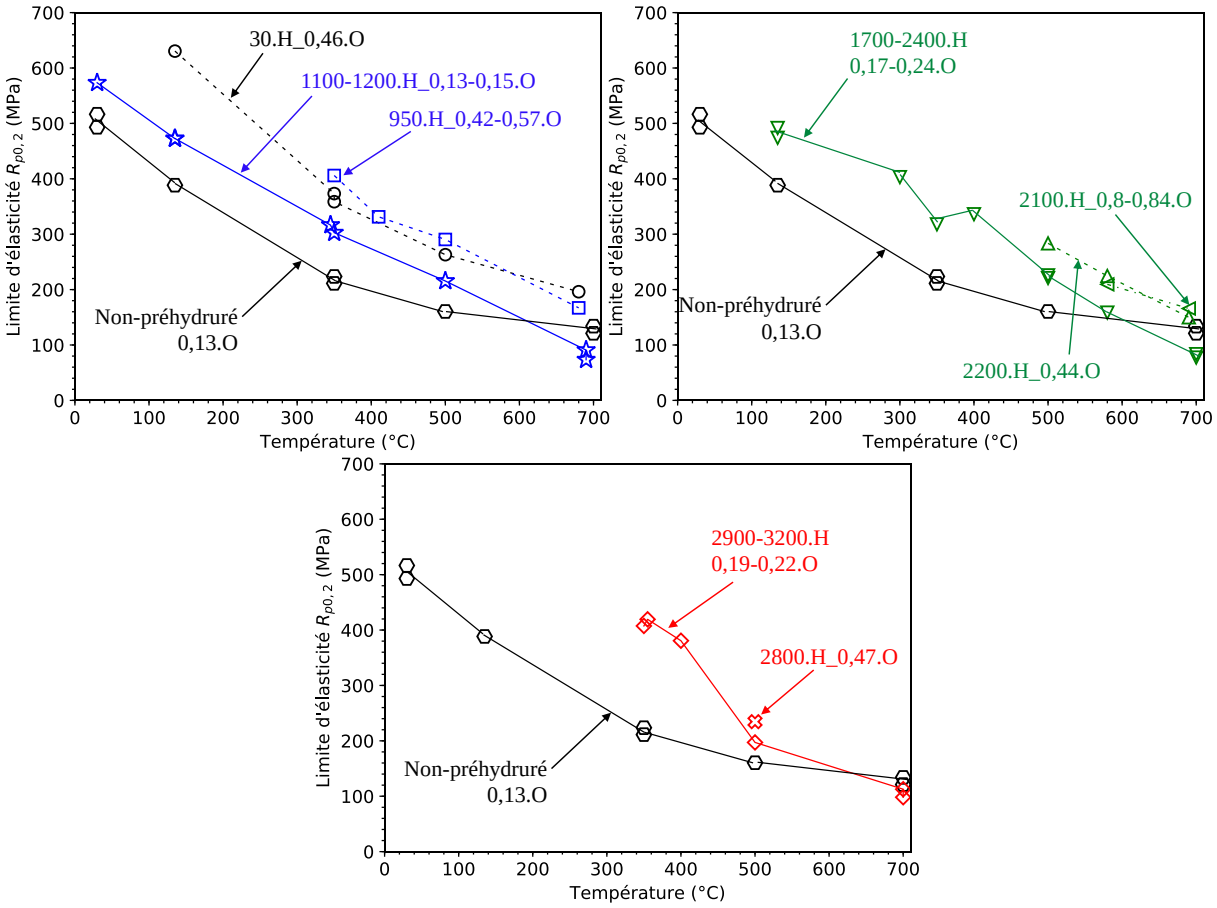


Figure V.29 : Effet de la température sur la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

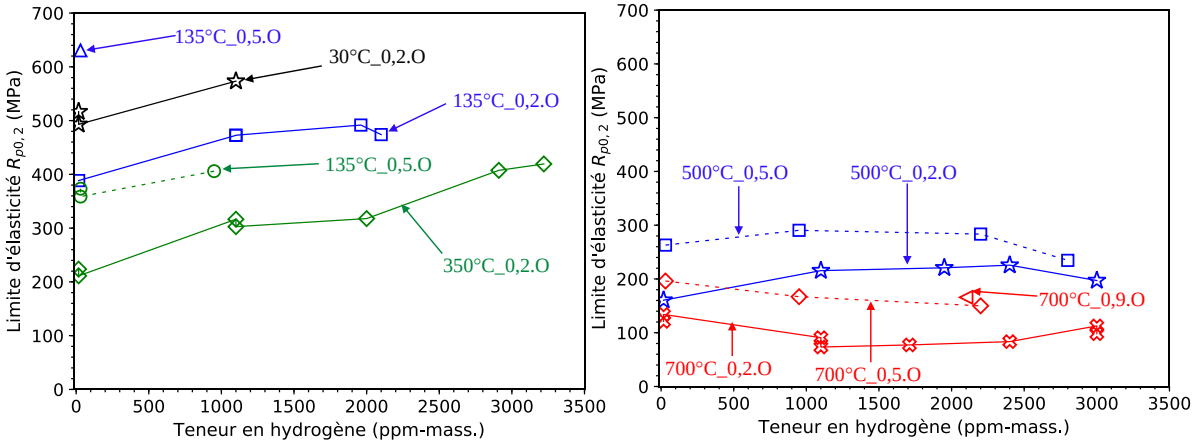


Figure V.30 : Effet de la teneur en hydrogène sur la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

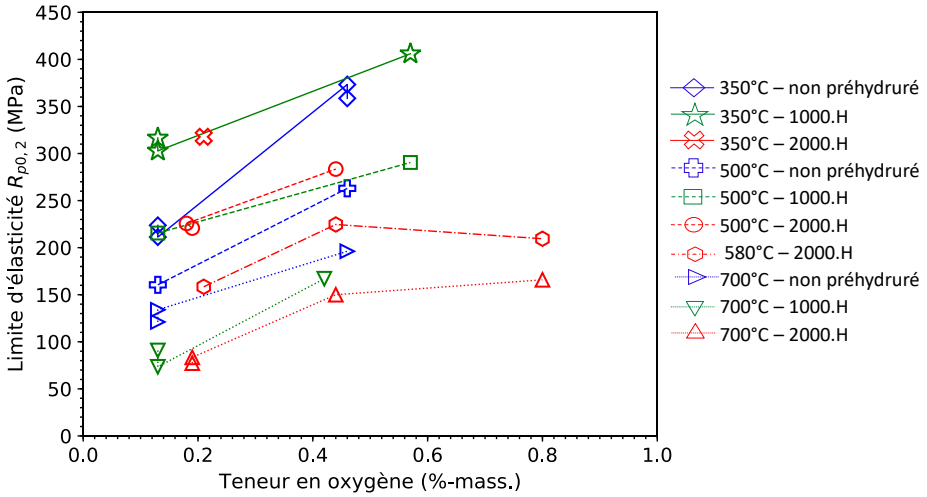


Figure V.31 : Effet de la teneur en oxygène sur la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène jusqu'à environ 2000 ppm-mass. et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 350°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

Concernant l'oxygène, son effet de renforcement sur la limite d'élasticité est constaté à toutes les températures entre 700 et 30°C et pour toutes les teneurs en hydrogène jusqu'à 3000 ppm-mass., comme illustré sur la Figure V.30 et la Figure V.31. Ce renforcement dépend peu de la température de sollicitation. Cela est cohérent avec les résultats obtenus par Sawatzky sur du Zy4 enrichi uniquement en oxygène (Sawatzky, 1979). Il semble être plus significatif pour le matériau non-préhydruré que pour le matériau préhydruré, comme le montre la Figure V.31. Cependant, la Figure V.30 montre que pour une teneur en hydrogène donnée, l'écart de la limite d'élasticité pour les teneurs en oxygène de 0,2 et 0,46 %-mass. est d'autant plus élevé que la température diminue. Concernant la résistance mécanique, lorsque le matériau est ductile, l'effet durcissant de l'oxygène évolue peu avec la température et la teneur en hydrogène (Figure V.34).

En dessous de la température de transition ductile-fragile macroscopique, fonction entre autres de la teneur en oxygène, la résistance mécanique (contrainte à rupture) diminue lorsque la teneur en hydrogène augmente (Figure V.33). Par exemple, la contrainte à rupture est seulement de 189 MPa à 500°C dans le cas du matériau contenant 2100 ppm-mass. d'hydrogène et 0,84 %-mass. d'oxygène. Les contraintes à rupture obtenues dans le cas des matériaux fragiles semblent être plus faibles que celles rapportées à la section résiduelle de la phase ex-β_{Zr} estimées à partir des données de (Desquines et al., 2016), dans certains cas, pour du Zy4 préhydruré à différentes teneurs en hydrogène, jusqu'à environ 3500 ppm-mass., et oxydé sous vapeur d'eau à 1200°C puis trempé directement à l'eau[34]. À titre d'exemple, d'après les données de Desquines *et al.*, la contrainte de rupture à température ambiante de la phase ex-β_{Zr} contenant environ 0,5 %-mass. d'oxygène vaut 530 – 570 MPa ou environ 250 MPa pour

[34] Les contraintes de rupture dans (Desquines et al., 2016) sont données en considérant toute l'épaisseur de la gaine, y compris la couche d'oxyde et celle de $\alpha_{Zr}(O)$, sachant que ces dernières contribuent *a priori* peu à la réponse globale du matériau (une fois qu'elles sont fissurées). Les contraintes à rupture et la teneur en hydrogène ont donc été recalculées en les rapportant à la section de la phase ex-β_{Zr} résiduelle. La teneur en oxygène dans la phase β_{Zr}, qui n'avait pas été fournie par les auteurs, a été estimée à l'aide de la corrélation proposée par (Brachet et al., 2017) entre la teneur en oxygène et la teneur en hydrogène dans cette phase.

des teneurs en hydrogène de l'ordre de 20 ppm-mass. et de 1500 ppm-mass. respectivement. D'après les résultats obtenus ici, les contraintes à rupture valent 390 MPa et 190 MPa à la même température pour des teneurs en hydrogène et en oxygène similaires. À noter que les essais de traction dans notre étude ont été réalisés au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} à une vitesse de refroidissement modérée, de quelques °C/s à quelques dixièmes de °C/s jusqu'à la température ambiante. Les différences de contrainte à rupture observées sont donc potentiellement liées aux différences de microstructures résultant de vitesses de refroidissement différentes. En effet, la microstructure des matériaux et les hétérogénéités microchimiques liées au « partitioning » sont d'autant plus fines que la vitesse de refroidissement est élevée (Brachet et al., 2008; Stern, 2007; Thieurmel, 2018; Torres, 2017). Pour une teneur en hydrogène donnée, plus le refroidissement est lent, plus la teneur en oxygène dans les lattes α_{Zr}-proeutectoïde enrichies en oxygène est importante (Stern, 2007; Thieurmel, 2018). Comme discuté dans le chapitre IV, contrairement à un refroidissement lent qui favorise la précipitation des hydrures δ_{ZrH2-x} lors la réaction eutectoïde, des hydrures γ_{ZrH} (métastables et de taille nanométrique *a priori*) précipitent en majorité après une trempe directe depuis le domaine β_{Zr} ou une trempe depuis 600°C après refroidissement depuis 1000°C. Ces hydrures γ_{ZrH}, localisés préférentiellement à l'interface de la phase α_{Zr}-proeutectoïde avec des zones enrichies en hydrogène, posséderaient une meilleure capacité d'accommodation des contraintes que les hydrures δ_{ZrH2-x} de taille beaucoup plus importante issus de la réaction eutectoïde (Barrow et al., 2013; Pshenichnikov et al., 2015). Par ailleurs, une certaine quantité d'hydrogène reste en solution solide à la fin du refroidissement. Cette quantité est d'autant plus importante que la teneur globale en hydrogène ou que la vitesse de refroidissement sont élevées. Le fait que les contraintes à rupture à température ambiante sont plus élevées pour certains échantillons de (Desquines et al., 2016) pourrait également s'expliquer par une concentration en oxygène dans la couche ex-β_{Zr} de ces échantillons plus faible que celle estimée, due à un ECR relativement faible, inférieur à 10%. En effet, la corrélation décrivant la teneur en oxygène absorbée par la phase β_{Zr} et la teneur en hydrogène dans cette phase proposée par Brachet *et al.* (Brachet et al., 2017) a été établie pour une température d'oxydation de 1200°C avec un ECR de l'ordre de 17% (équivalant à une durée d'oxydation d'environ 160s pour une oxydation double-face sur une gaine de 575 µm). Pour un ECR plus faible, autrement dit une durée d'oxydation plus courte, il est possible que l'oxygène n'ait pas suffisamment de temps pour diffuser en quantité importante vers la phase β_{Zr}, sa concentration dans cette phase serait donc plus faible.

Comme illustré sur la Figure V.35 et la Figure V.36, pour une teneur en hydrogène et une température données, l'allongement réparti a tendance à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente. Quelles que soient la teneur en oxygène et la température considérées, l'allongement réparti diminue lorsque la teneur en hydrogène augmente.

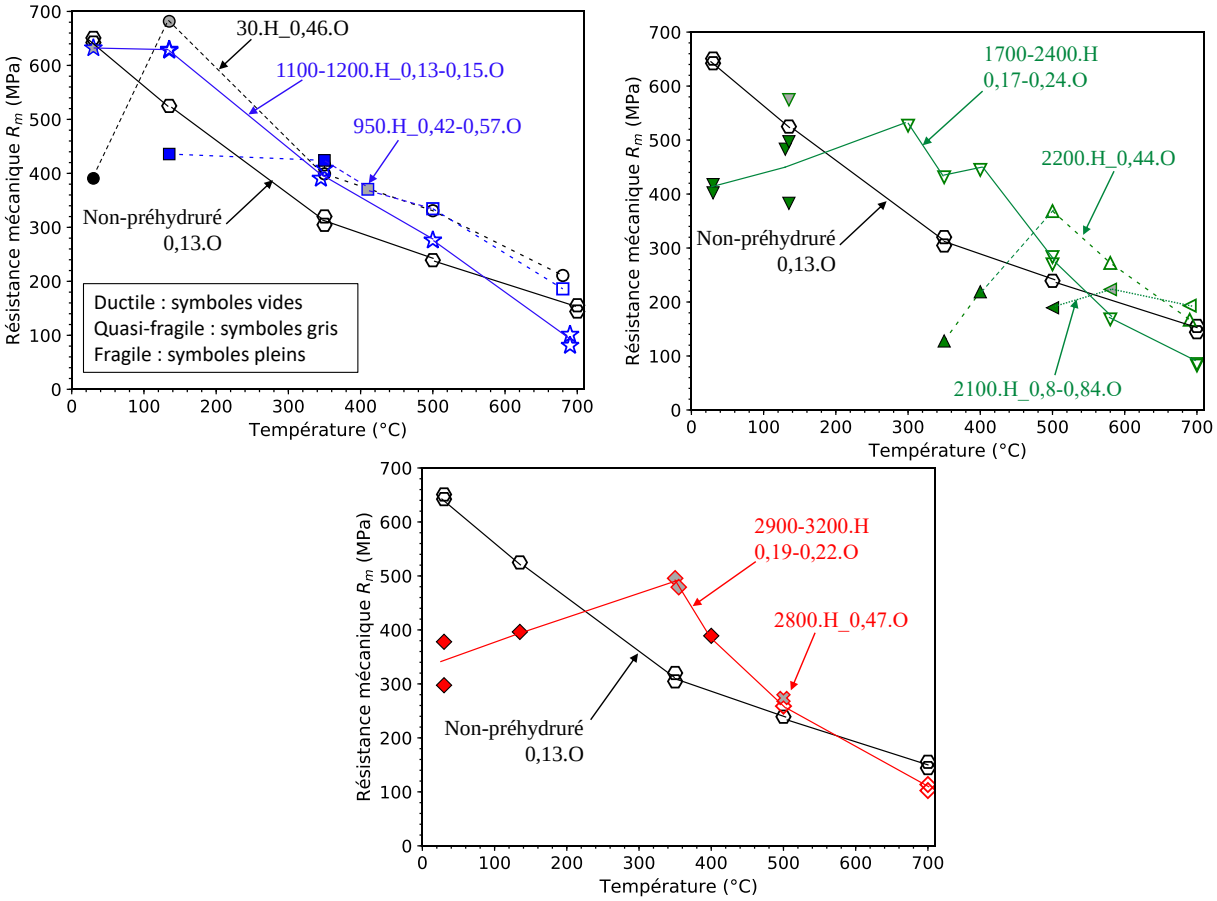


Figure V.32 : Effet de la température sur la résistance mécanique R_m du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

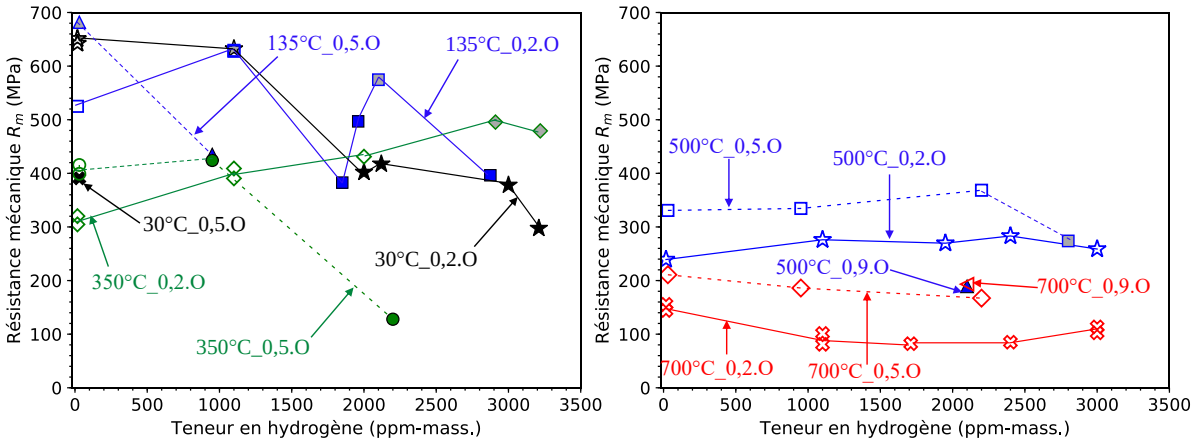


Figure V.33 : Effet de la teneur en hydrogène sur la résistance mécanique R_m du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

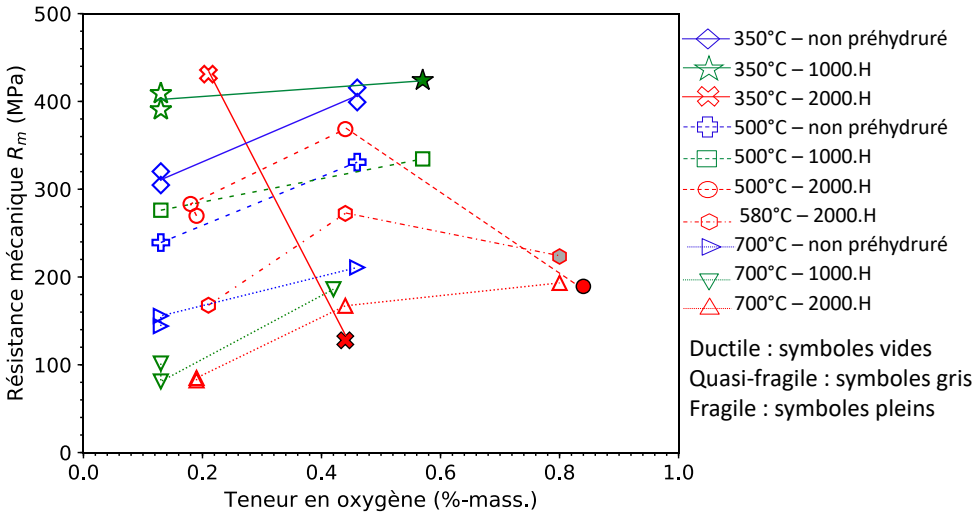


Figure V.34 : Effet de la teneur en oxygène sur la résistance mécanique R_m du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène jusqu'à environ 2000 ppm-mass. et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 350°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

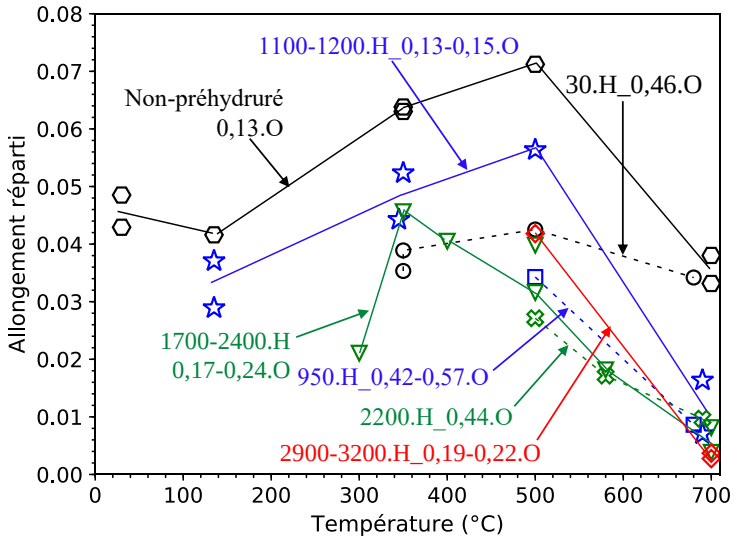


Figure V.35 : Effet de la température sur l'allongement réparti du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

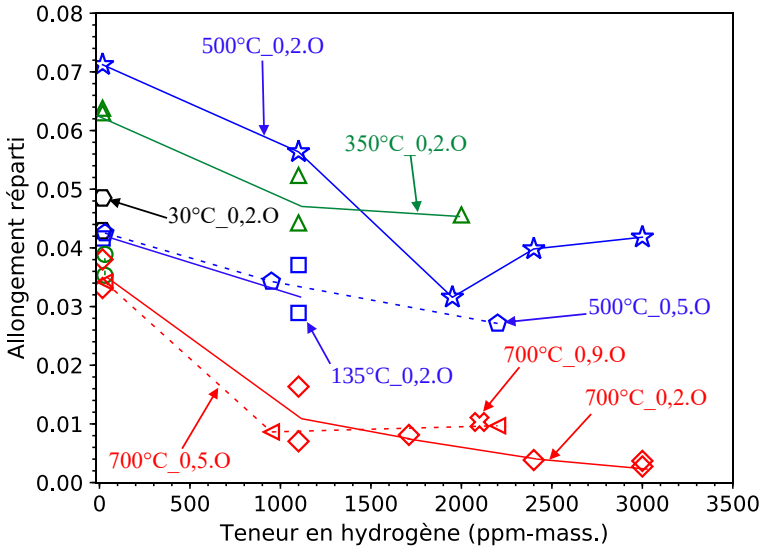


Figure V.36 : Effet de la teneur en hydrogène sur l'allongement réparti du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

V.2.5. Corrélations et modélisation

Il est utile de disposer de lois mathématiques décrivant le comportement du matériau refroidi depuis le domaine de phase β_{Zr} à une vitesse allant de quelques °C/s à quelques dixièmes de °C/s, en fonction de la température de sollicitation et des teneurs en oxygène et en hydrogène, pour prévoir, à partir de simulations par éléments finis par exemple, la réponse mécanique pendant et après refroidissement/trempe des différentes parties d'une gaine ayant subi une hydruration secondaire en conditions d'APRP. Ainsi, sur la base des données expérimentales présentées dans la partie précédente, des corrélations empiriques ont été établies pour décrire l'évolution de la transition ductile-fragile, la limite d'élasticité et la contrainte maximale en fonction de la température et des teneurs en oxygène et en hydrogène. Une loi d'évolution phénoménologique est également proposée pour décrire l'écoulement plastique du matériau en fonction de la température et des teneurs en oxygène et en hydrogène. L'objectif est, en première approche, de disposer de lois simples, et donc facilement utilisables. Aussi, on soulignera que les lois proposées sont purement empiriques/phénoménologiques et n'ont pas de fondement ou d'ingrédients physiques. Par exemple, elles ne tiennent pas explicitement compte de l'évolution des phases en présence. Il est donc important de limiter leur utilisation aux domaines de températures, teneur en oxygène et teneur en hydrogène dans lesquels elles ont été établies. À noter que les corrélations et le modèle proposés ci-dessous sont proposés pour une teneur en hydrogène exprimée en ppm-mass. et une teneur en oxygène exprimée en %-mass.. Des relations équivalentes exprimées en fonction des concentrations atomiques (%-at.) en hydrogène et en oxygène sont données dans l'Annexe H.2.

V.2.5.a. Transition ductile-fragile

La Figure V.37 présente les modes de rupture macroscopiques en fonction des teneurs en hydrogène et en oxygène et de la température de sollicitation du Zy4 ayant subi un refroidissement à une vitesse comprise entre quelques °C/s et quelques dixièmes de °C/s après incursion dans le domaine β_{Zr}.

À partir des données expérimentales, une relation (simple), purement empirique, est proposée pour décrire la transition ductile-fragile macroscopique, en considérant qu'il n'y a pas de couplage entre les effets de l'hydrogène et de l'oxygène (cela revient à dire que l'hydrogène et l'oxygène ont des effets additifs) :

$$T_c = -317,45 + (0,208 \times C_H - 2,54 \times 10^{-5} \times C_H^2) + (1293,75 \times C_O - 714,06 \times C_O^2) \quad \text{Équation V.4}$$

où C_H et C_O sont respectivement la teneur en hydrogène (ppm-mass.) et la teneur en oxygène (%-mass.) et T_c représente la température de transition ductile-fragile macroscopique (TTDF) en °C. Pour des teneurs en hydrogène et en oxygène données, le matériau est considéré comme ductile macroscopiquement lorsque la température de sollicitation est supérieure à la température critique T_c. Il est important de rappeler que ces relations ne sont valables que pour des teneurs en hydrogène allant jusqu'à 3200 ppm-mass. et pour des teneurs en oxygène comprises entre 0,13 et 0,9 %-mass.. D'autre part, la relation proposée correspond à des matériaux refroidis à des vitesses modérées et, en toute rigueur, ne peut pas être appliquée à des matériaux subissant un refroidissement rapide.

La frontière décrite par ces relations est représentée par la surface verte sur la Figure V.37. On constate que la relation prévoit une température de transition pouvant aller jusqu'à 680 – 690°C pour le matériau contenant 0,9 %-mass. d'oxygène et 3200 ppm-mass. d'hydrogène. Il est intéressant de constater qu'un tel couple de teneurs en oxygène et en hydrogène est typique de zones localement sur-hydrurées (*i.e.*, au niveau des pics d'hydruration secondaire) après éclatement de la gaine puis oxydation à 1100 – 1200°C ((Brachet et al., 2012; Brachet et al., 2017) – cf. Figure I.10 du chapitre I). Ceci montre que, lors de transitoires APRP incluant une phase d'éclatement suivie d'une phase d'oxydation à HT localement, au droit des pics d'hydruration secondaire, la gaine peut être déjà dans un état quasi-fragile dès la température depuis laquelle la trempe finale est effectuée. Ceci explique que, au-delà de telles teneurs en oxygène et en hydrogène, la gaine peut se fissurer à la trempe sous l'effet des contraintes internes (d'origine thermique) et/ou de contraintes mécaniques additionnelles.

Pour le matériau non-préhydruré et non chargé en oxygène (teneur en oxygène de 0,13 %-mass.), la température de transition ductile-fragile macroscopique est d'environ -130°C d'après l'Équation V.4. Cette température est cohérente avec le fait que Stern a observé une ductilité significative à -100°C avec un allongement plastique à rupture de 6,1 % pour le Zy4 vierge traité dans le domaine β_{Zr} (Stern, 2007). Les températures de transition calculées par l'Équation V.4 pour 0,5, 0,7 et 0,9 %-mass. d'oxygène, avec une teneur en hydrogène de 10 ppm-mass., sont respectivement de 140°C, 230°C et 280°C. Celles-ci sont proches des températures observées expérimentalement, d'environ 100°C, 200°C et 290°C, par Sawatzky (Sawatzky, 1979) sur le Zy4 traité dans le domaine β_{Zr}, refroidi à une vitesse supérieure à 20°C/s et testé en traction.

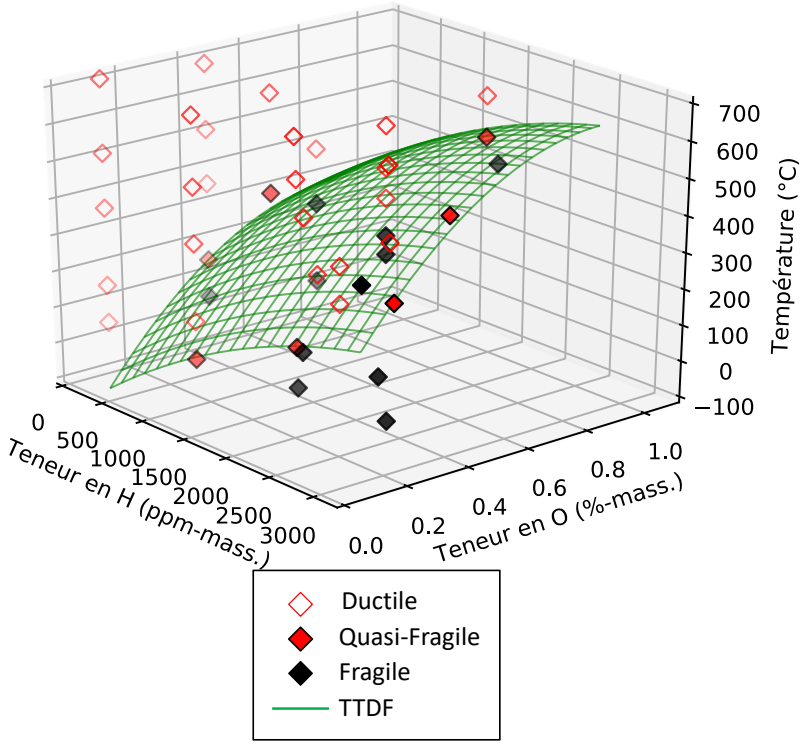


Figure V.37 : Transition ductile-fragile macroscopique en fonction des teneurs en hydrogène et en oxygène et de la température du Zy4 testé en traction (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) au refroidissement (vitesse entre quelques °C/s et quelques dixièmes de °C/s) après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C

V.2.5.b. Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et résistance mécanique R_m

Pour décrire les évolutions de la résistance mécanique R_m et de la limite d'élasticité $R_{p0,2}$, on distingue deux cas en fonction du mode de rupture macroscopique : rupture ductile ou quasi-fragile et rupture fragile.

– Cas des matériaux ductiles ou quasi-fragiles

Dans le cas du matériau ductile ou quasi-fragile, les résultats présentés dans les parties précédentes ont montré que la contrainte d'écoulement décroît de manière non linéaire lorsque la température augmente.

Les résultats présentés en Partie V.2.4 n'ont pas mis en évidence de couplage significatif entre les effets de l'hydrogène et de l'oxygène sur la contrainte d'écoulement. À une température et une teneur en oxygène données, $R_{p0,2}$ et R_m évoluent plus ou moins linéairement lorsque la teneur en hydrogène augmente : ils augmentent avec la teneur en hydrogène pour les températures inférieures et égales à 500°C et diminuent pour les températures supérieures. La forme des corrélations proposées par Turque (Turque, 2016) pour décrire l'évolution de $R_{p0,2}$ et R_m en fonction de la température et de la teneur en hydrogène pour le matériau non chargé en oxygène est reprise. On considère que $R_{p0,2}$ et R_m augmentent avec la teneur en oxygène, pour une température et une teneur en hydrogène données, et que cette tendance peut être décrite par un polynôme de degré deux. Par ailleurs, l'effet de la teneur en oxygène semble peu dépendre de la température.

Pour les matériaux qui rompent de manière ductile macroscopiquement, les relations suivantes sont proposées pour décrire les évolutions de $R_{p0,2}$ et R_m (en MPa) en fonction de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène :

$$R_{p0,2} = (a_D^M + b_D^M \times T + c_D^M \times T^2)(1 + d_D^M \times (1 - \frac{T}{e_D^M}) \times C_H)(1 + f_D^M \times C_O + g_D^M \times C_O^2) \quad \text{Équation V.5}$$

$$R_m^D = (a_D^M + b_D^M \times T + c_D^M \times T^2)(1 + d_D^M \times (1 - \frac{T}{e_D^M}) \times C_H)(1 + f_D^M \times C_O + g_D^M \times C_O^2) \quad \text{Équation V.6}$$

où T est la température en °C et C_H et C_O représentent respectivement la teneur en hydrogène en ppm-mass. et la teneur en oxygène en %-mass.. Les valeurs des constantes a_D^M , b_D^M , c_D^M , d_D^M , e_D^M , f_D^M et g_D^M ne sont pas les mêmes pour $R_{p0,2}$ et pour R_m.

Les 7 paramètres a_D^M , b_D^M , c_D^M , d_D^M , e_D^M , f_D^M et g_D^M ont été déterminés par une méthode des moindres carrés à partir des données expérimentales. Le Tableau V.3 présente les valeurs des paramètres ajustés.

Paramètres	a_D^M	b_D^M	c_D^M	d_D^M	e_D^M	f_D^M	g_D^M
$R_{p0,2}$ (MPa)	370,3	-0,686	$3{,}926.10^{-4}$	$2{,}607.10^{-4}$	551,0	3,318	-1,997
R_m (MPa)	563,2	-0,928	$4{,}144.10^{-4}$	$2{,}901.10^{-4}$	567,5	1,290	-0,245

Tableau V.3 : Récapitulatif des paramètres des corrélations entre la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) et la résistance mécanique (R_m) et la température et les teneurs massiques en hydrogène et en oxygène du Zy4 testé en traction entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (cas des matériaux ductiles et quasi-fragiles)

Ces corrélations sont valables pour les températures supérieures ou égales à la température de transition ductile-fragile T_c déterminée par l'Équation V.4 pour un couple de C_H et C_O donné, et pour $C_H \leq$ 3200 ppm-mass. et $0{,}13 \leq C_O \leq 0{,}9$ %-mass.. La Figure V.38 et la Figure V.39 comparent les valeurs de $R_{p0,2}$ et de R_m calculées aux valeurs expérimentales. Les évolutions de R_m et $R_{p0,2}$ calculées sont tracées à partir de la température à partir de laquelle le matériau est ductile d'après la corrélation proposée pour la température de transition ductile-fragile (Équation V.4). On constate d'abord que l'Équation V.4 permet de décrire correctement la température de transition-ductile macroscopique des matériaux en fonction de la teneur en hydrogène et en oxygène. Il apparaît que les corrélations proposées sont capables de reproduire raisonnablement bien les évolutions de $R_{p0,2}$ et de R_m. En ce qui concerne le cas du matériau préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass., testé à 30°C, présentant une rupture quasi-fragile, la corrélation prévoit une résistance mécanique de 780 MPa. Celle-ci est toujours plus élevée que la résistance mécanique mesurée expérimentalement, mais elle est plus proche que celle calculée par la corrélation proposée par (Turque, 2016), discutée dans la Partie V.2.2.d. Cependant, il est important de noter qu'ayant un allongement plastique à rupture de 0,005, cette éprouvette se trouve sur la limite séparant les modes de rupture quasi-fragile et fragile.

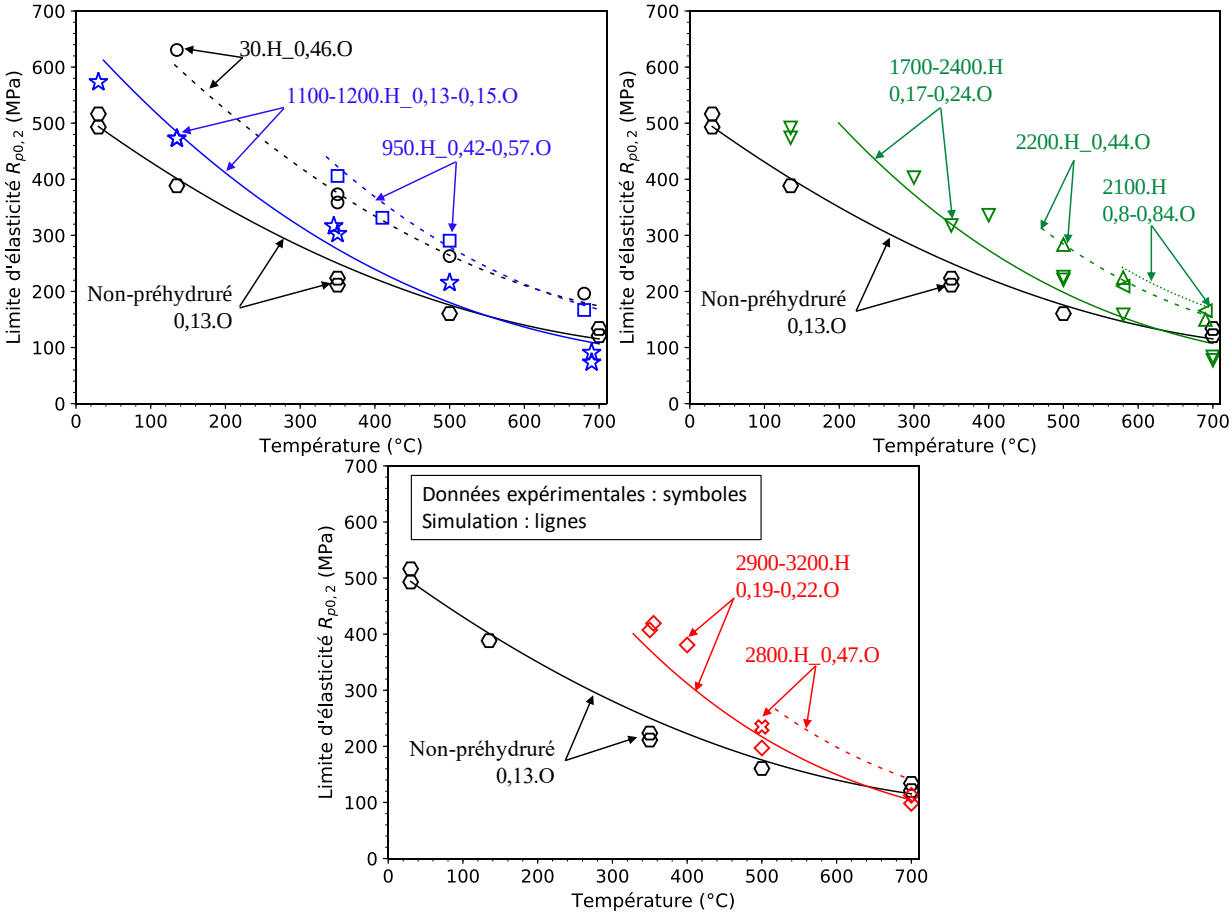


Figure V.38 : Comparaison des limites d'élasticité ($R_{p0,2}$) du Zy4 calculées avec l'Équation V.5 et celles obtenues expérimentalement à partir d'essais de traction uniaxiale entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation d'environ 10^{-1} s^{-1})

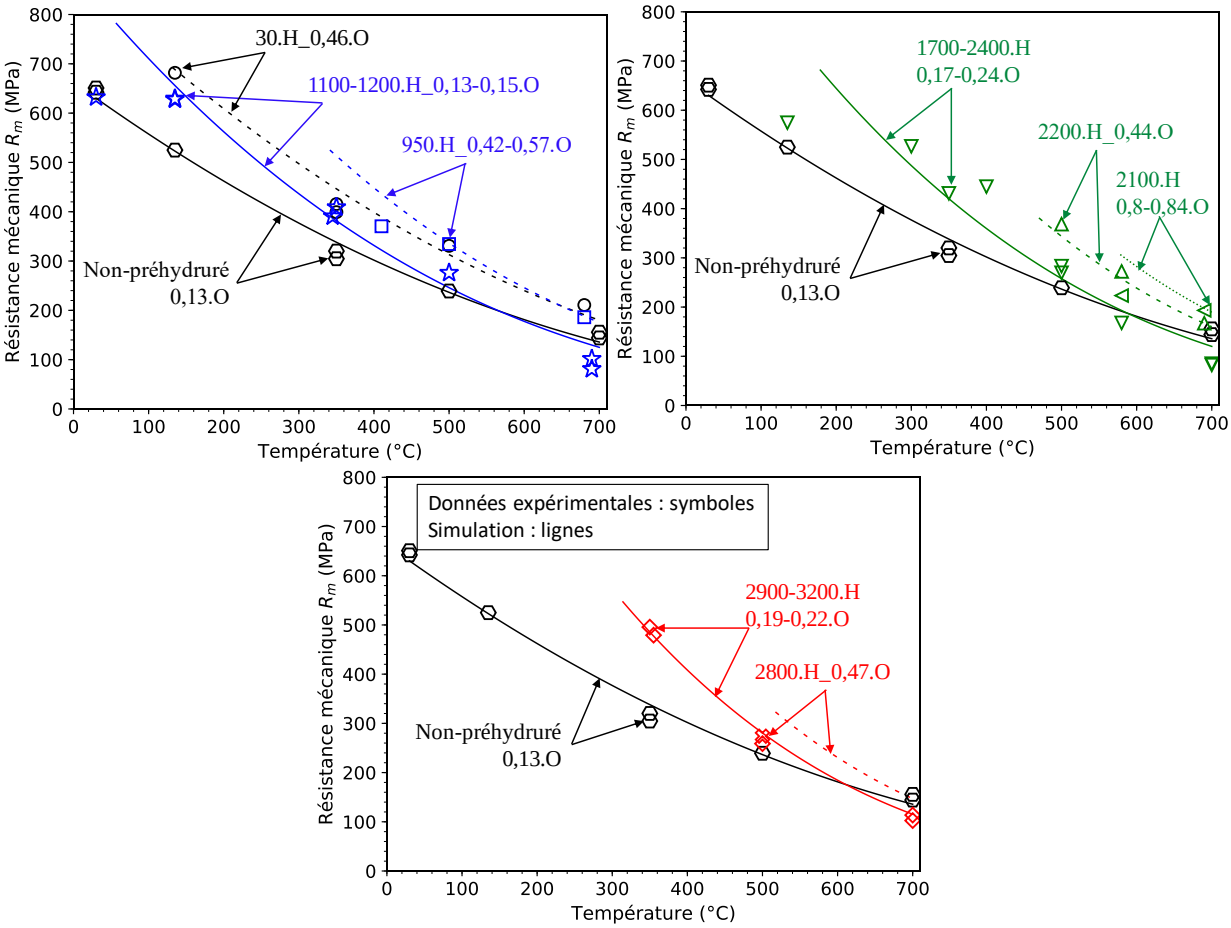


Figure V.39 : Comparaison des résistances mécaniques (R_m) du Zy4 calculées avec l'Équation V.6 et celles obtenues expérimentalement à partir d'essais de traction uniaxiale entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation d'environ 10^{-1} s^{-1}) (cas des matériaux ductiles et quasi-fragiles)

– Cas des matériaux fragiles

Dans le cas des matériaux fragiles, les résultats présentés en Partie V.2.4 montrent que la contrainte maximale diminue plus ou moins linéairement (du moins, au vu du nombre de points limités disponibles) lorsque la teneur en hydrogène augmente à température et teneur en oxygène données, ou lorsque la teneur en oxygène augmente à température et teneur en hydrogène données. Dans les domaines concernés, les résultats n'ont pas révélé de couplage fort entre les effets de la température, de la teneur en hydrogène et de la teneur en oxygène. Ainsi, l'évolution de R_m en fonction de la température et des teneurs en oxygène et en hydrogène peut être décrite par la relation suivante :

$$R_m^F = a_F^M \times (1 + b_F^M \times C_H)(1 + c_F^M \times C_O) \qquad \text{Équation V.7}$$

où C_H et C_O sont respectivement les teneurs en hydrogène en ppm-mass. et en oxygène en %-mass.. Les valeurs des paramètres a_F^M , b_F^M et c_F^M ajustés sont présentées dans le Tableau V.4.

Paramètres	a_F^M	b_F^M	c_F^M
R_m (MPa)	684,0	-1,329.10^{-4}	-0,760

Tableau V.4 : Récapitulatif des paramètres des corrélations entre la résistance mécanique (R_m) et la température et les teneurs massiques en hydrogène et en oxygène du Zy4 testé en traction entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (cas des matériaux fragiles)

Le domaine de validité de ces corrélations est $C_H \leq 3200$ ppm-mass. et $0,13 \leq C_O \leq 0,9$ %-mass., avec une température T comprise entre 30 et 700°C et inférieure à la valeur de T_c déterminée par l'Équation V.4 pour un couple de C_H et C_O donné. La Figure V.40 compare les valeurs de résistance mécanique des matériaux fragiles obtenues expérimentalement et calculées avec l'Équation V.7. Les résultats sont relativement dispersés et le nombre de points est limité. Néanmoins, les corrélations permettent dans la plupart des cas d'estimer la contrainte à rupture des matériaux fragiles avec une incertitude de quelques dizaines de MPa.

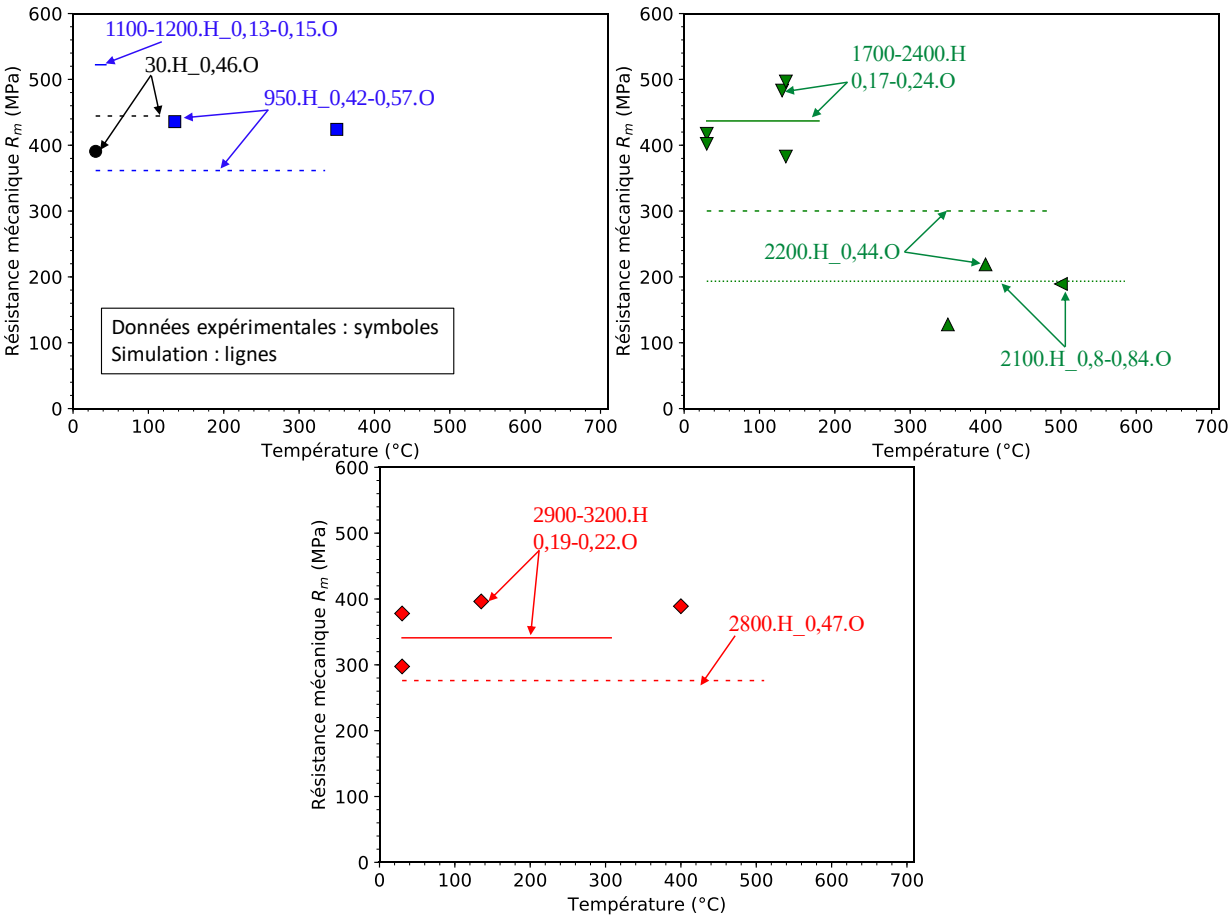


Figure V.40 : Comparaison des résistances mécaniques (R_m) du Zy4 calculées avec l'Équation V.7 et celles obtenues expérimentalement à partir d'essais de traction uniaxiale entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation d'environ 10^{-1} s^{-1})

V.2.5.c. Loi de comportement mécanique

En faisant l'hypothèse raisonnable que le comportement des matériaux « modèles » sollicités en traction uniaxiale, lorsqu'ils sont ductiles, puisse être décrit par une loi de comportement élasto(visco)plastique avec un critère de plasticité de type Von Mises, on s'intéressera tout particulièrement à l'évolution du seuil de plasticité via l'évolution de l'écrouissage. Dans cette partie, on propose une loi d'écoulement plastique macroscopique 1D avec écrouissage isotrope non-linéaire. L'effet de la viscosité des matériaux n'est pas pris en compte puisque, dans cette étude, les essais mécaniques ont été effectués à une seule vitesse de déformation de 10^{-1} s^{-1}. La déformation totale est décomposée de manière additive en une déformation élastique ε_e et une déformation plastique ε_p. L'élasticité est décrite par la loi de Hooke $\sigma = E \times \varepsilon_e$ où E est le module d'Young, qui peut être décrit par la relation $E(GPa) = -0{,}07 \times T + 91$ proposée précédemment, où T est la température de sollicitation en °C. Une fois la limite d'élasticité σ_y dépassée, la contrainte évolue selon l'Équation V.8.

$$\sigma(\varepsilon_p) = \sigma_y + H \times \varepsilon_p + Q \times \left[1 - \exp(-D\varepsilon_p)\right] \qquad \text{Équation V.8}$$

où $\sigma(\varepsilon_p)$ et ε_p sont respectivement la contrainte rationnelle (de Cauchy, « vraie ») et la déformation plastique rationnelle (logarithmique, « vraie ») cumulée. Cette loi a été identifiée à partir des données expérimentales contrainte – déformation plastique, avant la striction lorsqu'elle a lieu. En considérant que la déformation plastique est isotrope et isochore, la déformation plastique logarithmique et la contrainte de Cauchy ont été déterminées à partir de la déformation plastique conventionnelle ε_{pc} et de la contrainte conventionnelles σ_c en utilisant les relations suivantes : $\varepsilon_p = ln(1 + \varepsilon_{pc})$ et $\sigma = \sigma_c(1 + \varepsilon_{pc})$. Dans cette étude, la plasticité est prise en compte lorsque la déformation plastique est supérieure ou égale à 0,0005. Les paramètres σ_y, H, Q et D ont dans un premier temps été ajustés pour chaque essai. Après cette étape, on obtient une base de données contenant les valeurs des paramètres σ_y, H, Q et D en fonction des teneurs en hydrogène et en oxygène et de la température. Dans un second temps, les évolutions de ces paramètres en fonction de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène ont été décrites à l'aide des relations suivantes :

$$\sigma_y = (a^M + b^M \times T + c^M \times T^2)(1 + d^M \times (1 - \frac{T}{e^M}) \times C_H)(1 + f^M \times C_O + g^M \times C_O^2) \qquad \text{Équation V.9}$$

$$H = (a^M + b^M \times T + c^M \times T^2)(1 + d^M \times (1 - \frac{T}{e^M}) \times C_H)(1 + f^M \times C_O + g^M \times C_O^2) \qquad \text{Équation V.10}$$

$$Q = (a^M + b^M \times T + c^M \times T^2)(1 + d^M \times C_H)(1 + e^M \times C_O) \qquad \text{Équation V.11}$$

$$D = (a^M + b^M \times T + c^M \times T^2)(1 + d^M \times C_H)(1 + e^M \times C_O + f^M \times C_O^2) \qquad \text{Équation V.12}$$

où a^M, b^M, c^M, d^M, e^M, f^M et g^M sont des constantes, qui ne sont pas les mêmes pour σ_y, H, Q et D. C_H et C_O sont la teneur en hydrogène en ppm-mass. et la teneur en oxygène en %-mass.. Le Tableau V.5 récapitule les valeurs des coefficients intervenant dans l'expression des paramètres de la loi d'évolution mécanique (la contrainte étant exprimée en MPa), ajustés par la méthode des moindres

carrés. L'évolution de ces paramètres en fonction de la température pour différentes teneurs en hydrogène et en oxygène est présentée dans l'Annexe H.1.

Paramètres	a^M	b^M	c^M	d^M	e^M	f^M	g^M
$\sigma_y(MPa)$	343,6	-0,592	$3{,}008.10^{-4}$	$3{,}368.10^{-4}$	531,1	2,827	-1,563
H (MPa)	1800,7	-4,033	$2{,}647.10^{-3}$	$4{,}722.10^{-4}$	811,6	-0,259	3,373
Q (MPa)	135,0	-0,248	$1{,}033.10^{-4}$	$4{,}074.10^{-4}$	0,538	-	-
D	241,6	-1,254	$1{,}911.10^{-3}$	$1{,}038.10^{-4}$	-0,145	-0,593	-

Tableau V.5 : Récapitulatif des valeurs des coefficients intervenant dans l'expression des paramètres exprimée en fonction des teneurs massiques en hydrogène et en oxygène de la loi d'évolution mécanique du Zy4 au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C

La Figure V.41 présente des exemples de courbes contrainte – déformation plastiques rationnelles calculées avec le modèle mécanique en prenant en compte les corrélations décrites par l'Équation V.9, l'Équation V.10, l'Équation V.11 et l'Équation V.12 et celles obtenues expérimentalement pour le Zy4 préhydruré à 2100 – 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 – 0,84 %-mass. d'oxygène, sollicité à différentes températures entre 700 et 500°C.

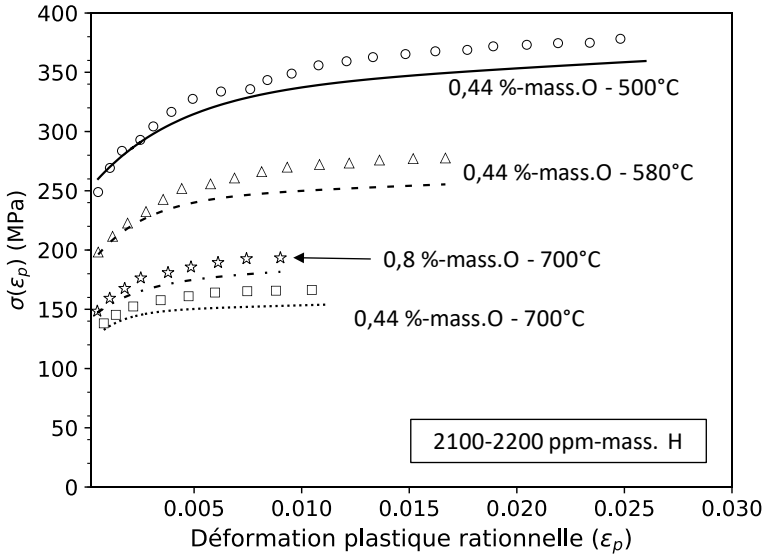


Figure V.41 : Courbes contrainte – déformation plastiques rationnelles (jusqu'à l'allongement réparti) expérimentales (symboles) et calculées (lignes) du Zy4 préhydruré à 2100 – 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 – 0,8 %-mass. d'oxygène sollicité à différentes températures en traction uniaxiale au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}

La Figure V.42 et la Figure V.43 comparent les contraintes d'écoulement $R_{p0,2}$ et les contraintes maximales déterminées à partir des courbes contrainte – déformation conventionnelles expérimentales et calculées avec le modèle. L'écart entre les contraintes expérimentales et calculées est toujours inférieur à 10%, à l'exception du Zy4 contenant environ 3000 ppm-mass. d'hydrogène testé à 500°C pour lequel l'écart maximal atteint 15 – 20%, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,96 et 0,98

pour $R_{p0,2}$ et pour R_m respectivement. L'ensemble des courbes contrainte – déformation plastiques rationnelles expérimentales et simulées est présenté dans l'Annexe H.1.

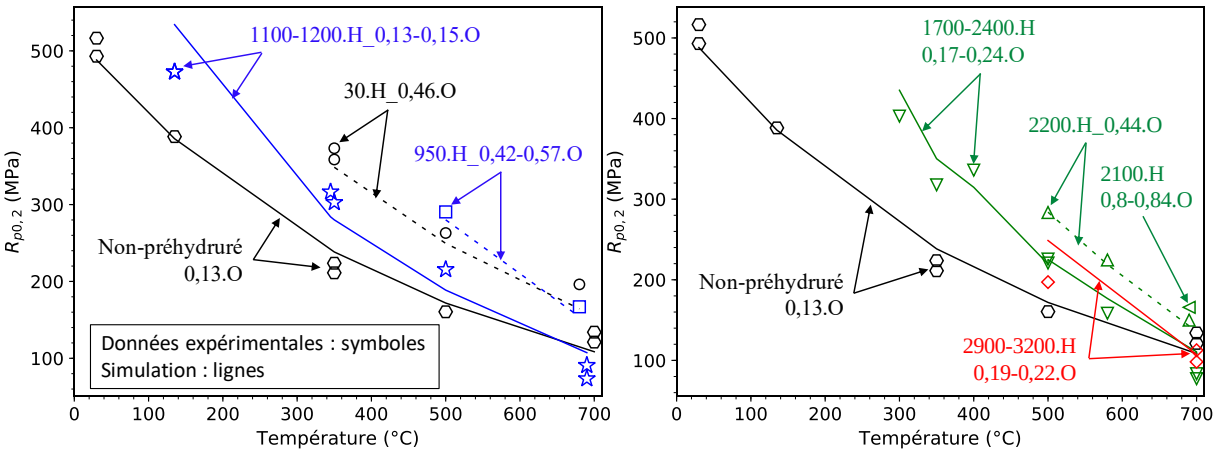


Figure V.42 : Contrainte d'écoulement conventionnelle $R_{p0,2}$ en fonction de la température pour différentes teneurs en hydrogène et en oxygène obtenues par simulation et expérimentalement à partir d'essais de traction uniaxiale au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C

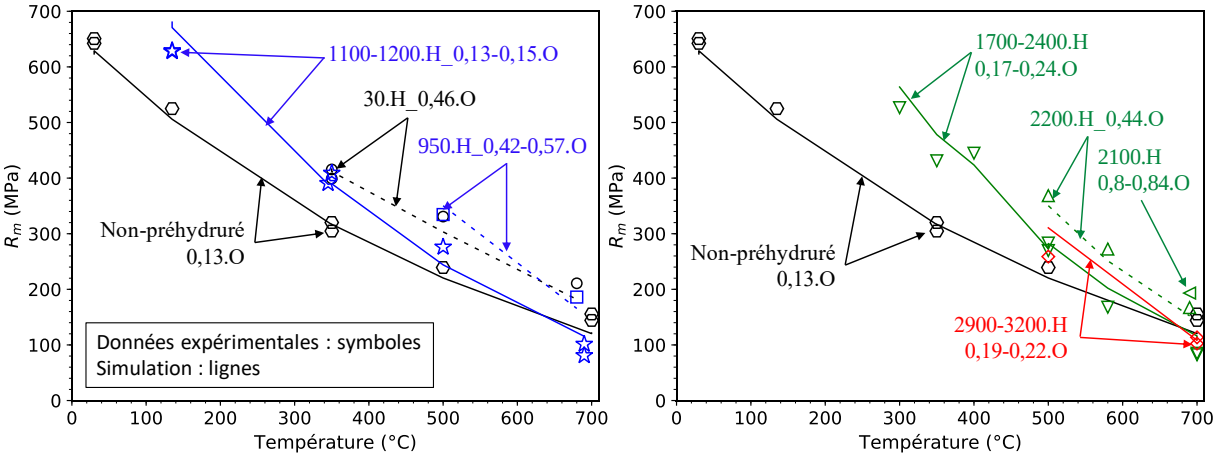


Figure V.43 : Contrainte maximale conventionnelle R_m en fonction de la température pour différentes teneurs en hydrogène et en oxygène obtenues par simulation et expérimentalement à partir d'essais de traction uniaxiale au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C

Il est important de souligner que ce modèle phénoménologique n'est validé que dans le domaine suivant, lorsque le comportement est ductile à l'échelle macroscopique : $C_H \leq 3200$ ppm-mass., $0{,}13 \leq C_O \leq 0{,}9$ %-mass., T entre 30 et 700°C et supérieure à T_c définie par l'Équation V.4 pour un couple de C_H et C_O donné.

V.3. Mécanismes locaux de déformation et de rupture

V.3.1. Introduction

Pour étudier les mécanismes locaux de déformation et de rupture, les faciès de rupture de certaines éprouvettes rompues ont été observés au MEB.

Par ailleurs, des analyses à la microsonde électronique (CAMECA SX100) et des analyses µ-ERDA à la microsonde nucléaire ont été effectuées sur certains échantillons rompus pour examiner les répartitions des éléments chimiques, de l'oxygène et de l'hydrogène en particulier, et tenter de faire le lien avec les modes de rupture. Ces analyses ont été faites à mi-largeur des éprouvettes de traction. Pour cela, les éprouvettes ont été enrobées dans une matrice conductrice puis polies sur la tranche sur 1 mm, avec une finition par polissage chimique.

Enfin, un essai de traction a été effectué *in-situ* sous MEB sur un échantillon chargé en hydrogène.

L'exemple de modes de rupture à l'échelle macroscopique des éprouvettes chargées en hydrogène et/ou en oxygène, testées en traction est présenté dans l'Annexe J.1.

V.3.2. Étude fractographique

V.3.2.a. Matériau chargé en hydrogène

Dans les échantillons contenant plus de 1000 ppm-mass. d'hydrogène, testés en traction après incursion à 1000 – 1200°C, on distingue :

- une couche de phase α_{Zr}(O) externe due à l'oxydation ;
- des zones de phase α_{Zr}-proeutectoïde, aux joints et à l'intérieur des ex-grains β_{Zr}, issues de la transformation de la phase β_{Zr} en phase α_{Zr} avant la réaction eutectoïde ;
- des zones appelées α_{Zr}-eutectoïde issues de la transformation de la phase β_{Zr} en phase α_{Zr} lors de la réaction eutectoïde.

(Turque, 2016) a montré des observations faites au MEB de faciès de rupture d'échantillons préhydrurés à 2000 – 3000 ppm-mass. et testés en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}. Pour compléter ces observations et analyser encore plus finement les modes de rupture, une étude approfondie a été menée via l'observation à différentes échelles des faciès de rupture d'échantillons contenant de 1000 à 3000 ppm-mass. d'hydrogène. Rappelons que ces échantillons contiennent également une quantité d'oxygène de l'ordre de 0,2 – 0,3 %-mass. suite aux différents traitements thermiques appliqués.

La Figure V.44 et la Figure V.45 présentent les faciès de rupture du Zy4 préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass., testé en traction à température ambiante et à 135°C après refroidissement depuis le domaine β_{Zr}.

À 135°C, la rupture est ductile macroscopiquement avec un allongement plastique à rupture de 0,031 et une réduction de section à rupture de 0,13. Cela est confirmé par la présence de cupules de petites tailles, marquées par le contraste plus clair, sur le faciès de rupture illustré sur la Figure V.45. Cependant, les faciès de rupture montrent également l'existence des zones rompues de manière fragile ainsi que des micro-fissures « secondaires » apparaissant sur des zones fragiles. À température ambiante (Figure V.44), bien que le matériau ait rompu de manière quasi-fragile macroscopiquement, on observe à forts grandissements la présence de cupules de petites tailles entre les fissures (fragiles) secondaires. Cependant, il semble que la taille et la densité des cupules soient plus faibles à cette température qu'à 135°C. En revanche, la taille et la densité des fissures secondaires sont nettement plus importantes. Cela traduit un comportement mécanique plus fragile du matériau à 30°C.

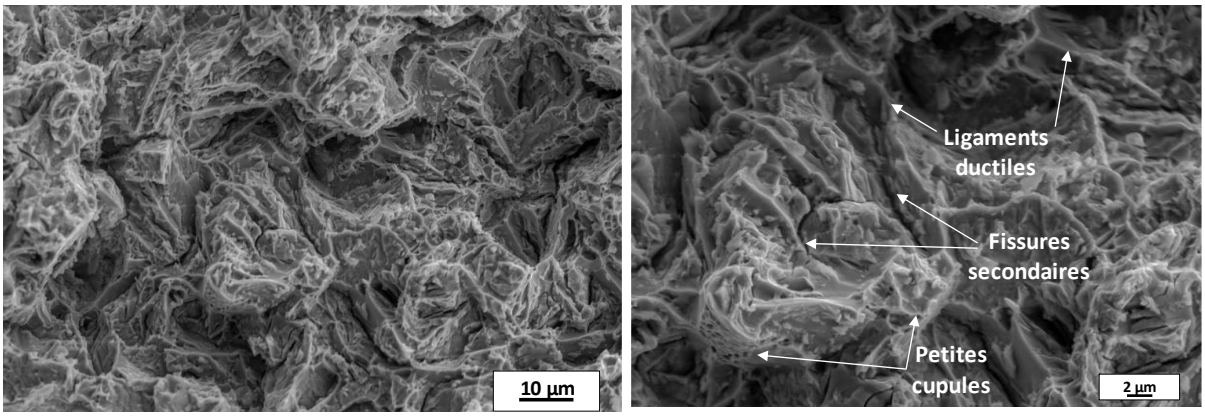


Figure V.44 : Faciès de rupture observé à différents grandissements au MEB du Zy4 préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass., testé en traction à 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000°C (allongement plastique à rupture de 0,005 – rupture quasi-fragile à l'échelle macroscopique)

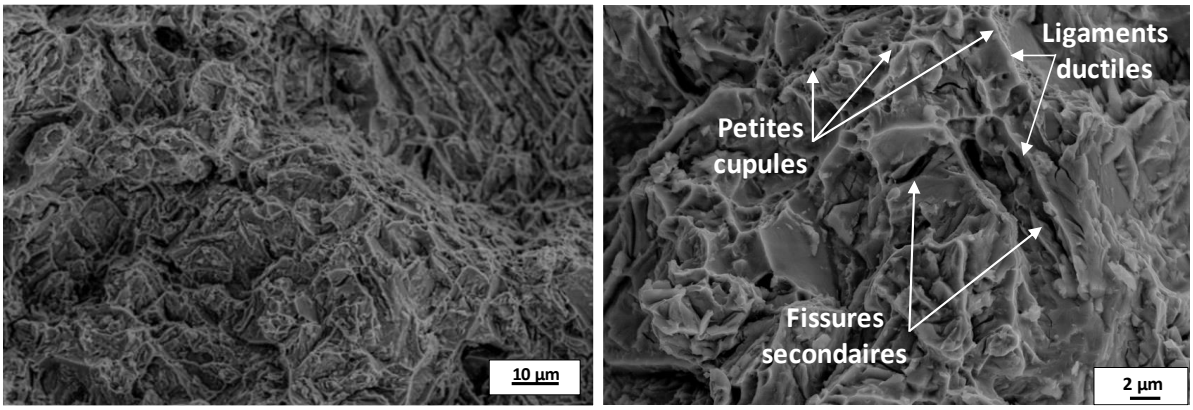


Figure V.45 : Faciès de rupture observé à différents grandissements au MEB du Zy4 préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass., testé en traction à 135°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000°C (allongement plastique à rupture de 0,031)

La Figure V.46 montre la fractographie d'un échantillon en Zy4 préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass. testé en traction à 350°C au refroidissement depuis 1000°C. Cet échantillon a rompu de manière ductile macroscopiquement (allongement plastique à rupture de 0,128) et présente à l'échelle microscopique des cupules de différentes tailles allant jusqu'à quelques micromètres au maximum. À plus fort grandissement, la fractographie de cet échantillon met en évidence la présence de petites particules d'une taille inférieure à quelques centaines de nanomètres au fond de grandes cupules. La présence de ces particules est également remarquée pour les échantillons préhydrurés à plus fortes teneurs en hydrogène ou pour les températures d'essais plus élevées, comme présenté sur la Figure V.47.

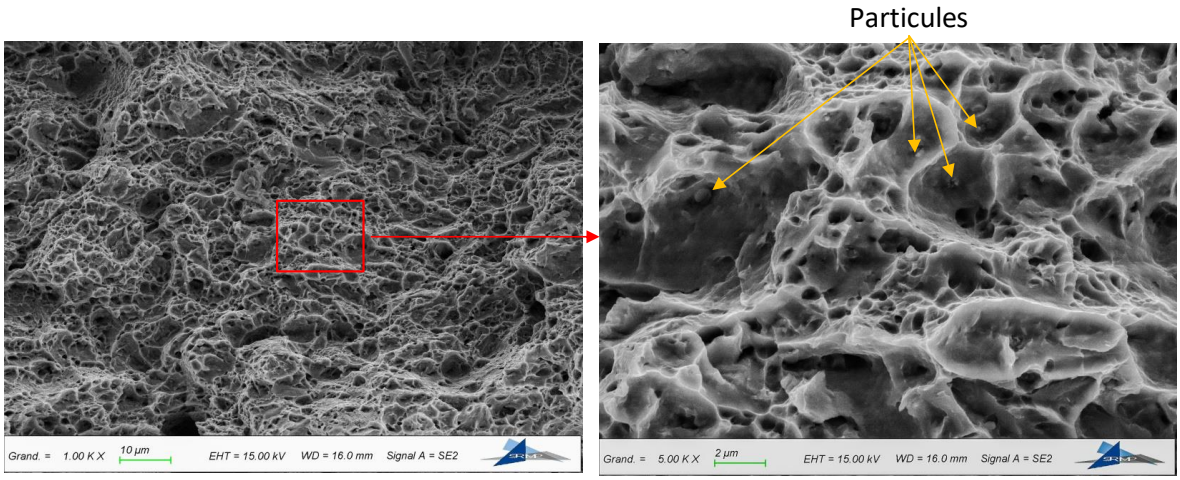


Figure V.46 : Faciès de rupture observé au MEB du Zy4 préhydruré à 1100 – 1200 ppm-mass. testé en traction à 350°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000°C (allongement plastique à rupture de 0,152)

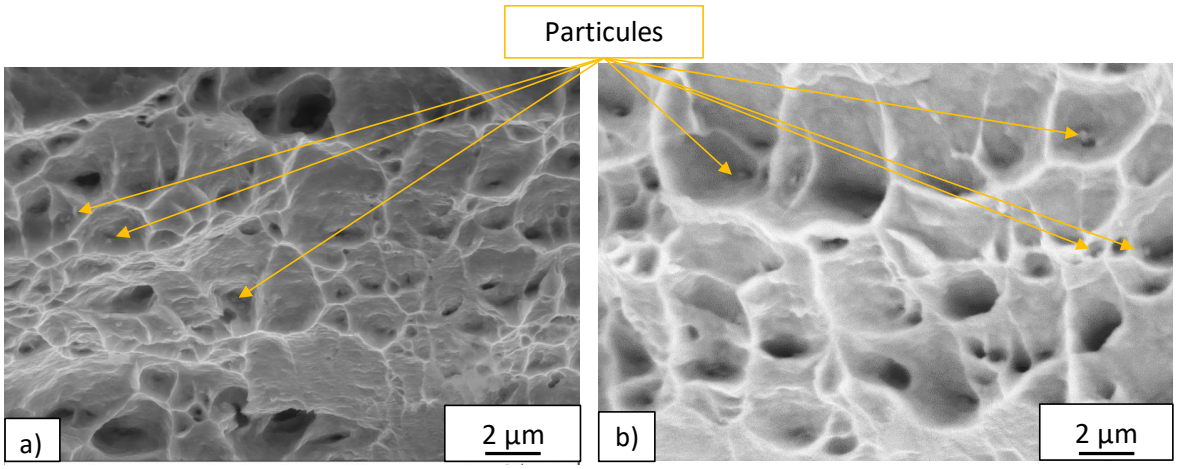


Figure V.47 : Faciès de rupture observés au MEB du Zy4 préhydruré à : a) 1100 – 1200 ppm-mass. et b) 2200 ppm-mass., testé en traction à 500°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C

Il n'est pas possible de conclure sur l'existence de ces particules sur la surface de rupture des échantillons testés à plus faibles températures car à ces températures, soit les échantillons ont rompu de manière fragile ou quasi-fragile, soit les cupules sont trop petites pour qu'on puisse clairement les mettre en évidence. Thieurmel (Thieurmel, 2018) a aussi reporté la présence de ces particules au fond de cupules dans les zones ductiles de la surface de rupture de gaines rompues lors d'essais semi-intégraux de type APRP. Des analyses EDX (« Energy-dispersive X-ray analysis ») effectuées sur certaines particules montrent qu'elles sont constituées principalement de Zr et enrichies en Fe et Cr ; il s'agit donc probablement de phases de Laves (cf. Annexe J.2.3, Figure J.22). Les calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués pour le système Zy4 – H avec Thermo-Calc et Zircobase montrent la présence de phase de Laves, avec une fraction inférieure à 1 %-mol., à partir d'une température proche de celle de la transformation $\beta_{Zr}/\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}$ en présence d'hydrogène.

La fractographie des échantillons préhydrurés à 2200 ppm-mass. et testés en traction à 350°C, illustrée sur la Figure V.48, montre la coexistence de zones ductiles et de zones fragiles à l'échelle locale. En effet, il est constaté que des ligaments ductiles entourent une zone constituée de plans lisses avec des rivières de clivage et présence de microfissures secondaires qui semblent s'être amorcées et avoir cheminé à l'interface ou près de l'interface entre les ligaments ductiles et les zones de clivage. Sur ces ligaments ductiles, de nombreuses cupules de petites tailles, de l'ordre de la centaine de nanomètres, sont également observées. Cela a été également reporté par (Pshenichnikov et al., 2015b) et (Thieurmel et al., 2019) sur du Zy4 préhydruré et rompu de manière quasi-fragile. Cela peut être observé sur une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2000 ppm-mass. et testée en traction à 135°C, qui présente une rupture plus fragile à l'échelle macroscopique. La Figure V.49 montre la présence, à l'échelle locale, de ligaments ductiles (liserés clairs sur la fractographie), formant un motif géométrique particulier avec un angle caractéristique de 60°, encadrant une zone fragile. Cet angle correspond, d'une part, à l'angle entre les plans prismatiques de la maille hexagonale compacte de la phase α_{Zr} et, d'autre part, aux variants cristallographiques de la phase α_{Zr} issus des relations d'orientation de Burgers entre la phase mère β_{Zr} et la phase fille α_{Zr} (Crépin, 1995).

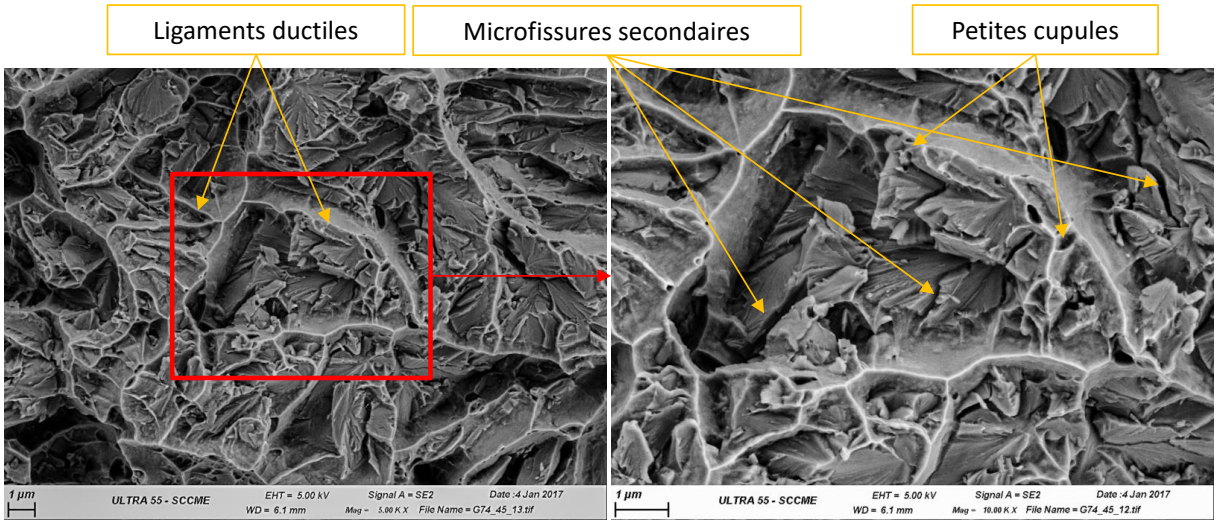


Figure V.48 : Faciès de rupture observés au MEB du Zy4 préhydruré à 2200 ppm-mass., testé en traction à 350°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C (allongement plastique à rupture de 0,102)

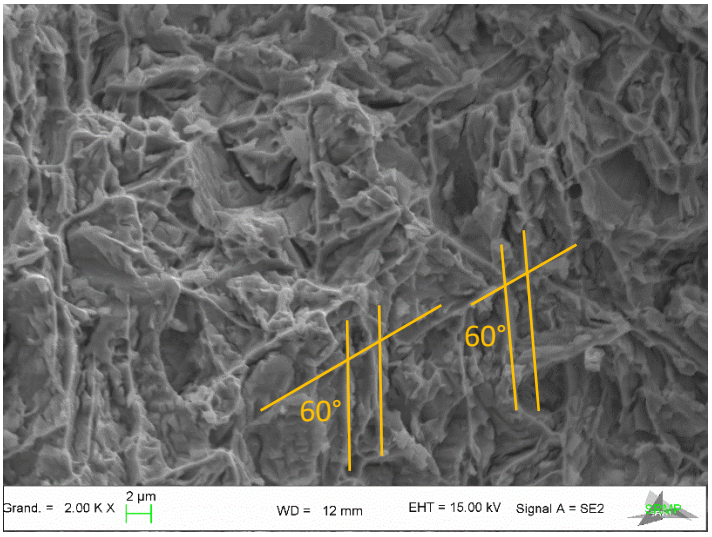


Figure V.49 : Faciès de rupture observés au MEB du Zy4 préhydruré à 2000 ppm-mass. testé en traction à 135°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C (allongement plastique à rupture de 0,008 – rupture quasi-fragile/peu ductile à l'échelle macroscopique)

Cette alternance ductile/fragile du mode de rupture local est associée à l'hétérogénéité chimique de la microstructure due à l'effet de « partitioning » se produisant au refroidissement (cf. Partie II.4.2). D'après (Pshenichnikov et al., 2015b), les ligaments ductiles correspondraient aux aiguilles de α_{Zr}-proeutectoïde enrichies en oxygène et appauvries en hydrogène, formées aux anciens joints de grains de phase β_{Zr} lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$-proeutectoïde + β_{Zr}. D'après ces mêmes auteurs, les zones fragiles encadrées par ces ligaments sont les dernières zones qui se sont transformées en phase α_{Zr} où se localisent les éléments β_{Zr}-gènes comme Fe, Cr et H et où précipitent la majorité des hydrures à basses températures.

Les calculs thermodynamiques effectués avec Thermo-Calc et Zircobase pour le Zy4 contenant 1000 – 3000 ppm-mass. d'hydrogène et 0,2 %-mass. d'oxygène indiquent que les premiers germes de α_{Zr}-proeutectoïde se formant lors du refroidissement depuis le domaine 100% β_{Zr} ont une teneur en oxygène de l'ordre de 0,4 – 0,8 %-mass. dépendant de la teneur en hydrogène. Cela est en bon accord avec les résultats obtenus à la microsonde électronique sur le plan radial – axial à mi-largeur au voisinage de la surface de rupture (Figure V.50 et Figure V.52). En effet, on constate la présence d'aiguilles très fines, dont l'épaisseur est inférieure à 1 – 2 µm (taille de la sonde et du pas d'analyse), enrichies en oxygène avec une teneur d'environ 0,4 – 1 %-mass. dépendant de la teneur globale en hydrogène (cf. Annexe J.2.1). La distance entre celles-ci est de l'ordre de quelques micromètres à une dizaine de micromètres, ce qui est du même ordre de grandeur que la distance entre les ligaments ductiles observés sur la surface de rupture (Figure V.48 et Figure V.49). De plus, entre les aiguilles enrichies en oxygène et appauvries en Fe et Cr, il existe une zone appauvrie en oxygène et enrichie en Fe et Cr (Figure V.50 et Figure V.52). Les cartographies µ-ERDA obtenues sur la surface de rupture de la même éprouvette de traction illustrées sur la Figure V.51 et la Figure V.53 permettent de confirmer que les zones enrichies en Fe et Cr contiennent une très forte teneur en hydrogène, allant jusqu'à 5000 – 6000 ppm-mass. en moyenne. Ces zones sont entourées des fines zones riches en oxygène, plus pauvres en hydrogène avec des teneurs

inférieures à quelques centaines de ppm-mass. (ou même inférieures à 100 – 200 ppm-mass. au cœur de ces zones). Ces zones pauvres en hydrogène semblent correspondre aux ex-joints de grains de phase β_{Zr} et donc aux premières zones transformées en α_{Zr}-proeutectoïde lors du refroidissement. Ces teneurs en hydrogène déterminées expérimentalement par µ-ERDA sont en bon accord avec les prévisions thermodynamiques à l'équilibre illustrées sur la Figure IV.38 et la Figure IV.39 et discutées dans la Partie IV.4.6. Cette remarque laisse supposer que, dans le cas du matériau présentant un mode de rupture quasi-fragile à l'échelle macroscopique, la rupture s'amorce par clivage dans les zones fragiles enrichies en hydrogène et se termine par la déchirure ductile des ligaments enrichis en oxygène et appauvris en hydrogène. Il semble donc que la température de transition ductile-fragile macroscopique soit liée directement à une transition ductile-fragile à l'échelle locale de la phase α_{Zr}-proeutectoïde enrichie en oxygène, autrement dit à la teneur locale en oxygène dans cette phase.

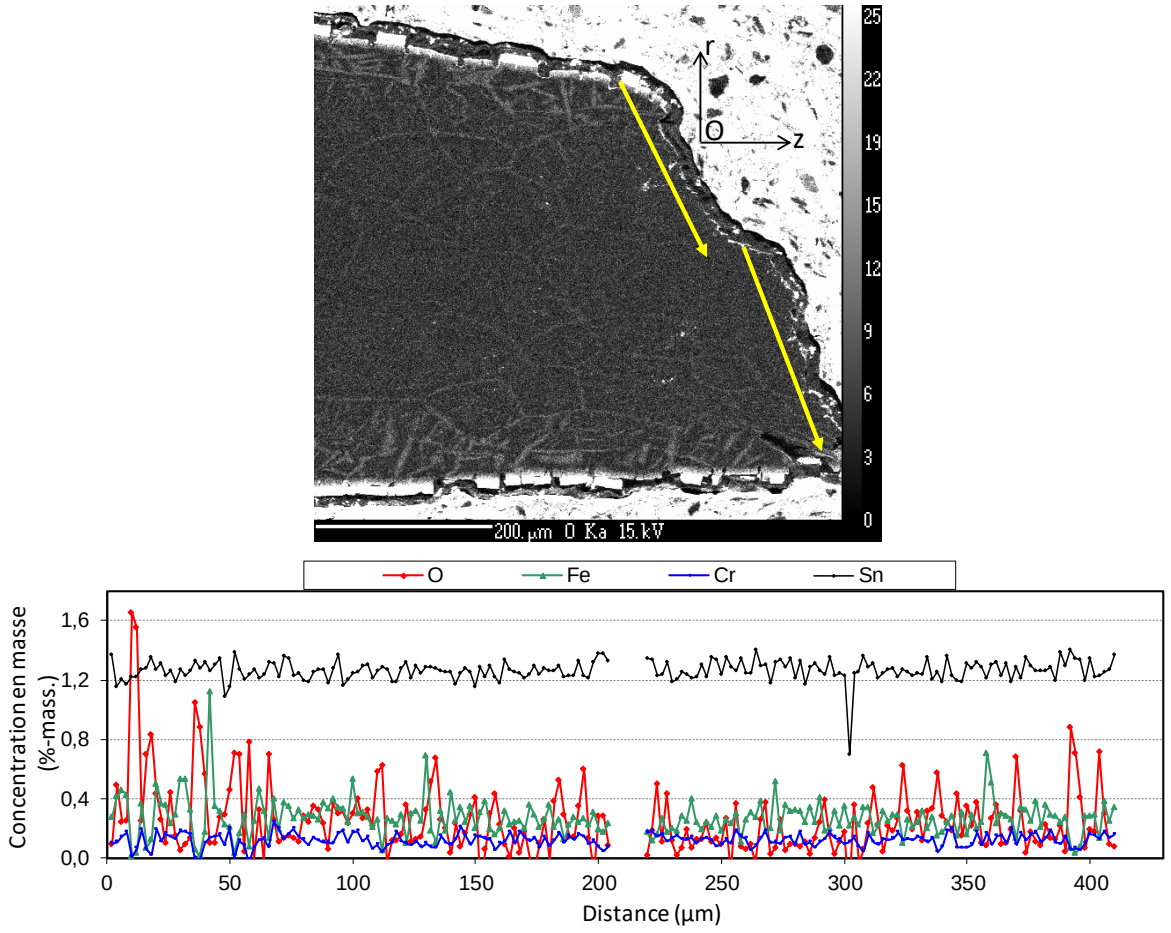


Figure V.50 : Cartographie de l'oxygène et profils des concentrations en O, Fe, Cr et Sn selon les flèches jaunes sur la cartographie de l'oxygène, obtenus par microsonde électronique sur le plan radial – axial (r, z) à mi-largeur au voisinage de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2200 ppm-mass., testée en traction à 350°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C

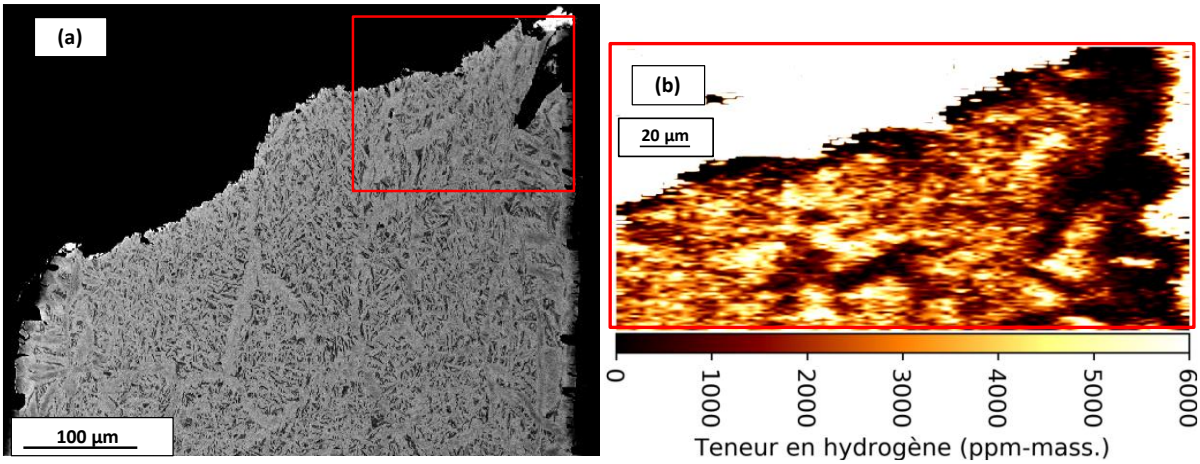


Figure V.51 : (a) Image MEB en mode BSE (« Backscattered Electron ») et (b) cartographie de l'hydrogène (correspondant à la zone encadrée en rouge sur l'image MEB) obtenue par µ-ERDA, près de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2200 ppm-mass., testée en traction à 350°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C

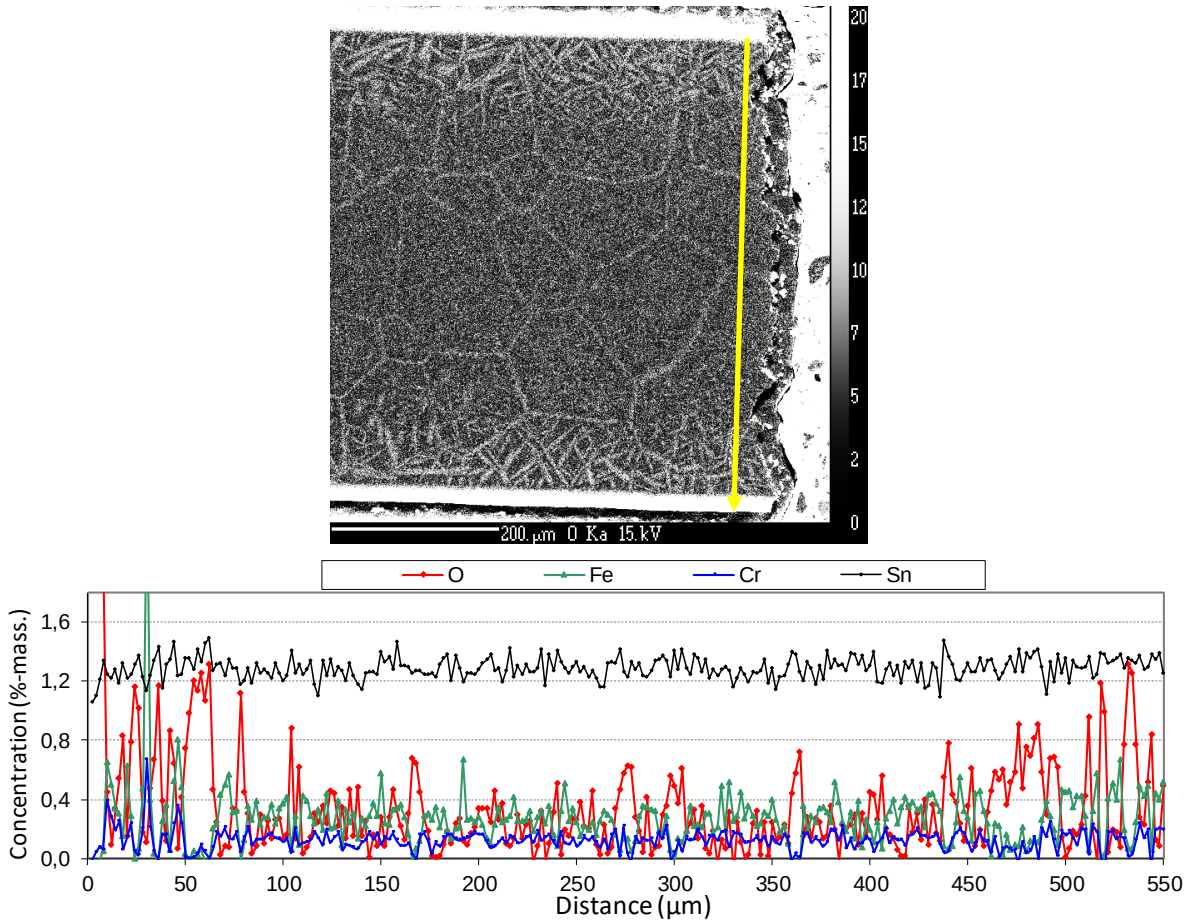


Figure V.52 : Cartographie de l'oxygène et profils des concentrations en O, Fe, Cr et Sn selon les flèches jaunes sur la cartographie de l'oxygène, obtenus par microsonde électronique sur le plan radial – axial (r, z) à mi-largeur au voisinage de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2000 ppm-mass., testée en traction à 135°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C

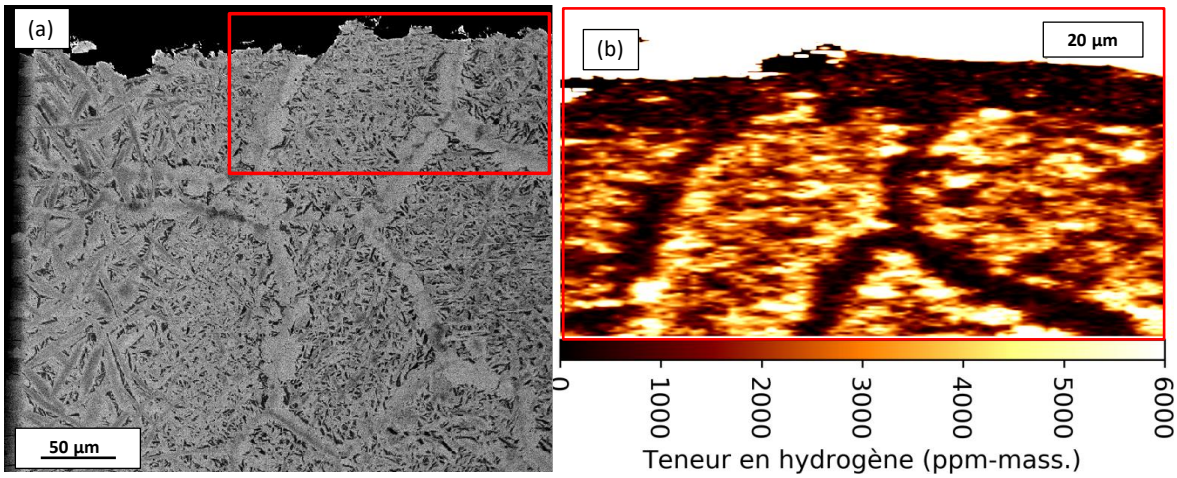


Figure V.53 : (a) Image MEB en mode BSE et (b) cartographie de l'hydrogène (correspondant à la zone encadrée en rouge sur l'image MEB) obtenue par µ-ERDA, près de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2000 ppm-mass., testée en traction à 135°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C

V.3.2.b. Matériau chargé en oxygène

La Figure V.54 présente le faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 contenant 0,46 %-mass. d'oxygène testée en traction à température ambiante et ayant rompu de manière fragile à l'échelle macroscopique.

À l'échelle microscopique, on observe une alternance de zones ayant rompu de manière ductile et de manière fragile. Ce mode de rupture est lié au « partitioning » de l'oxygène lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement. Cela a été également observé par Stern (Stern, 2007) sur le Zy4 contenant 0,7 %-mass. d'oxygène testé en traction à 20°C après incursion dans le domaine β_{Zr}. D'après le même auteur, les zones ayant rompu de manière fragile par clivage correspondent aux lattes enrichies en oxygène et les zones ayant rompu de manière ductile correspondent aux zones moins riches en oxygène. Dans la zone ductile, au fond de cupules de quelques micromètres, on observe des particules susceptibles d'être des précipités de phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ comme dans le cas des matériaux chargés en hydrogène et non chargés en oxygène.

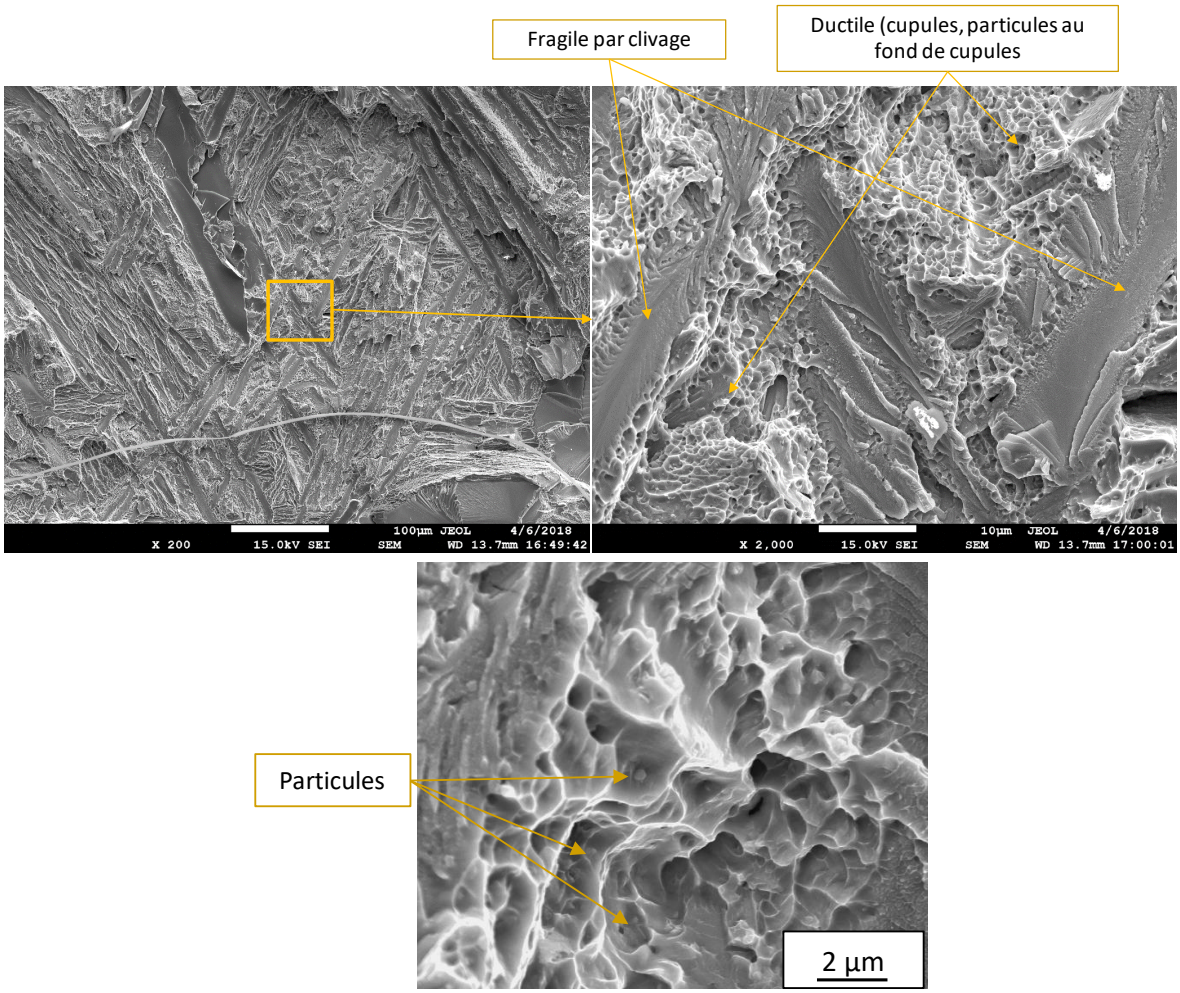


Figure V.54 : Faciès de rupture du Zy4 contenant 0,46 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 30°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (rupture fragile à l'échelle macroscopique)

V.3.2.c. Matériau chargé en hydrogène et en oxygène

Pour rappel, la microstructure des échantillons chargés à la fois en hydrogène, entre environ 1000 et 3000 ppm-mass., et en oxygène, entre environ 0,5 et 0,9 %-mass., testés en traction après incursion à 1150 – 1200°C, est constituée de :

- une couche de $\alpha_{Zr}(O)$ externe de moins de 10 µm formée par oxydation lors de l'incursion à HT ;
- des lattes/plaquettes grossières de α_{Zr}-proeutectoïde enrichies en oxygène, formées en début de refroidissement à HT et localisées *a priori* préférentiellement au niveau des anciens joints de grains de phase β_{Zr}, ou des aiguilles fines de cette phase, formées au sein des grains de phase β_{Zr} à plus basse température, résultant de la transformation de phases de β_{Zr} en α_{Zr}-proeutectoïde avant la réaction eutectoïde. Pour une vitesse de refroidissement donnée, la taille de ces lattes et leur teneur en oxygène dépendent fortement de la température, de la vitesse de refroidissement et de la teneur en hydrogène. En effet, ces lattes ont tendance à s'épaissir et à s'enrichir en oxygène lors du refroidissement, à être d'autant plus épaisses que la vitesse de refroidissement est faible et que la teneur en hydrogène est élevée.

– la phase α_{Zr}-eutectoïde issue de la transformation des dernières zones de phase β_{Zr} lors de la réaction eutectoïde, qui est enrichie en éléments β-gènes, dont H, Fe, Cr et Sn conformément aux profils des concentrations obtenus par microsonde électronique (cf. Partie III.5.2.c) et aux observations faites par Brachet *et al.* (Brachet et al., 2013).

L'évolution de la microstructure des matériaux chargés à la fois en hydrogène, de 1000 à 3000 ppm-mass., et en oxygène, 0,5 – 0,9 %-mass., au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} est schématisée sur la Figure V.55.

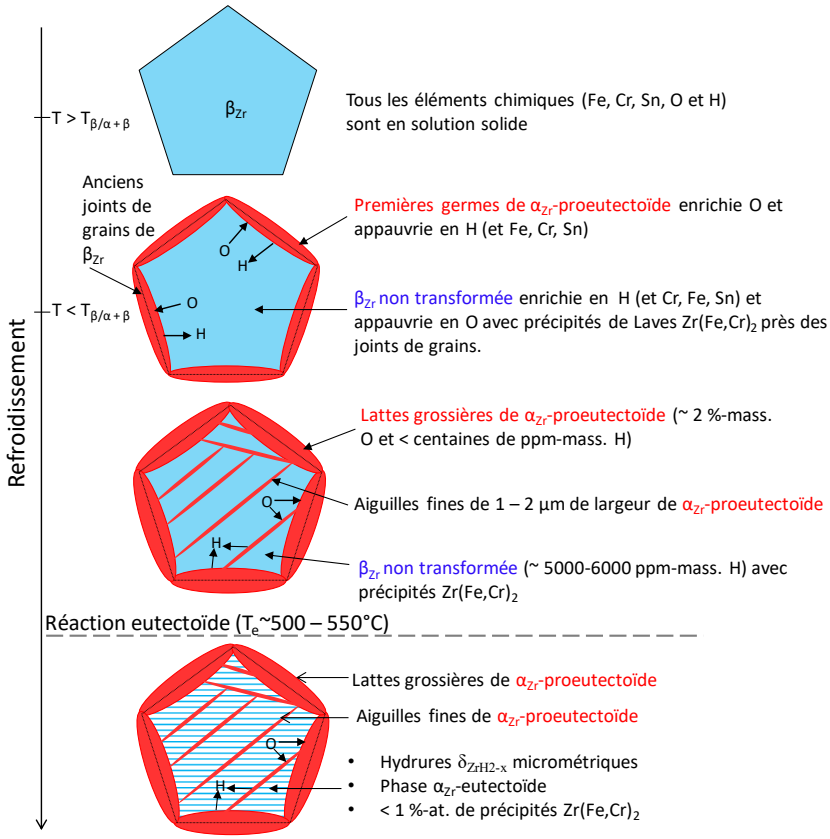


Figure V.55 : Schéma de l'évolution de la microstructure du Zy4 chargé à 1000 – 3000 ppm-mass. en hydrogène et à 0,5 – 0,9 %-mass. en oxygène, refroidi à une vitesse de quelques °C/s à quelques dixièmes de °C/s après incursion dans le domaine β_{Zr}

Tout d'abord, rappelons que de nombreuses fissures avaient été observées, après enrobage et polissage des échantillons, au sein des lattes/plaquettes de phase α_{Zr}-proeutectoïde dans les échantillons contenant à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène à l'issue des traitements d'homogénéisation à 1200 – 1300°C suivis d'une trempe directe à l'eau (cf. Partie III.5.2.c et la Figure III.22). Ces fissures étaient plus ou moins perpendiculaires à la plus grande dimension des lattes/plaquettes et s'arrêtaient à l'interface entre ces lattes et la matrice ex-β_{Zr}. Il est important de noter que ce type de fissures n'a pas été remarqué sur la surface de rupture des éprouvettes de traction prélevées dans les mêmes tubes. Cela permet de soutenir l'hypothèse selon laquelle ces fissures n'ont pas été formées pendant le traitement thermique mais au cours de la préparation métallographique, en particulier lors de l'enrobage et du polissage mécanique. En d'autres termes, on suppose que ces fissures n'ont pas été initiées lors des essais de traction.

La Figure V.56 présente le faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2200 ppm-mass. contenant 0,44 %-mass. d'oxygène et testée en traction à 580°C. Cette éprouvette a rompu de manière ductile à l'échelle macroscopique, avec un allongement plastique à rupture relatif de 0,138. Cependant, à l'échelle microscopique, l'observation fractographique met en évidence la présence de lattes ou de plaquettes de phase α_{Zr}-proeutectoïde révélant des facettes lisses et planes et des fissures reliées en rivière caractéristiques d'un mode de rupture fragile par clivage. La fraction de ces lattes α_{Zr}-proeutectoïde, formées en début de refroidissement à HT, dépend des teneurs en oxygène et en hydrogène, comme illustré sur la Figure V.57. Les calculs thermodynamiques présentés sur la Figure V.58 indiquent que la teneur en oxygène au sein de ces lattes pourrait atteindre 2 – 2,5 %-mass. ou 1,2 – 1,8 %-mass. pour le Zy4 contenant en moyenne 0,9 ou 0,5 %-mass. d'oxygène respectivement. La teneur en oxygène au sein de ces lattes/plaquettes α_{Zr}-proeutectoïde est en bon accord avec les profils de concentration de l'oxygène obtenus par microsonde électronique sur les matériaux « modèles » trempés depuis 1100 – 1300°C (cf. Partie III.5.2.3), et avec la concentration en oxygène mesurée expérimentalement par Stern (Stern, 2007) sur le Zy4 contenant environ 0,5 %-mass. d'oxygène et non chargé en hydrogène, trempé à l'eau depuis différentes températures entre 1100 et 600°C après refroidissement à une vitesse de 1°C/s depuis le domaine β_{Zr} (1250°C) ou bien encore avec les observations faites par Thieurmel (Thieurmel, 2018) dans les zones d'hydruration secondaire d'échantillons en Zy4 issus d'essais « semi-intégraux » de type APRP. Au sein des lattes fragiles de phase α_{Zr}-proeutectoïde, des fissures secondaires peuvent être observées. Ces fissures semblent s'être amorcées dans ces lattes mais s'être arrêtées à l'interface avec les zones β_{Zr} non transformées en phase α_{Zr}-proeutectoïde juste avant l'atteinte de la réaction eutectoïde. Cela peut être remarqué sur la surface de rupture de l'éprouvette préhydrurée à 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 500°C (Figure V.59).

En alternance avec les lattes/plaquettes de α_{Zr}-proeutectoïde fragiles enrichies en oxygène, on observe des zones ayant rompu de manière ductile, avec la présence de cupules de quelques micromètres. On peut penser que, selon la température de sollicitation, ces zones correspondent à la matrice β_{Zr}, non transformée en α_{Zr}-proeutectoïde juste avant la réaction eutectoïde, ou à la phase α_{Zr}-eutectoïde formée lors de la transformation eutectoïde, riche en hydrogène (et Fr, Cr, Sn) et plus pauvre en oxygène, avec la présence éventuelle d'aiguilles de α_{Zr}-proeutectoïde moins riches en oxygène. D'après les prévisions thermodynamiques à l'équilibre et les données expérimentales reportées par Stern (Stern, 2007) sur le matériau non préhydruré, la teneur moyenne en oxygène dans la matrice α_{Zr}-eutectoïde serait d'environ 0,3 – 0,5 %-mass. avec une teneur minimale inférieure à 0,1 – 0,2 %-mass., dépendant des teneurs en hydrogène et en oxygène globales. On constate que la fraction de zones ductiles est plus faible après rupture à 500°C (Figure V.59) qu'après rupture à 580°C (Figure V.56). Cela peut être relié à la diminution de la fraction de phase β_{Zr} ductile à ces températures, résultant de la transformation de β_{Zr} en α_{Zr} (avant la réaction eutectoïde) qui se produit lorsque la température diminue dans ce domaine (Figure V.57). Les observations à fort grandissement dans les zones ductiles mettent en évidence la présence de particules, *a priori* de phases de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$, de tailles nanométriques au fond de cupules comme dans le cas du matériau préhydruré non chargé en oxygène (cf. Annexe J.2.3 et Figure J.22). Ces particules joueraient un rôle sur l'amorçage de l'endommagement dans les zones ductiles.

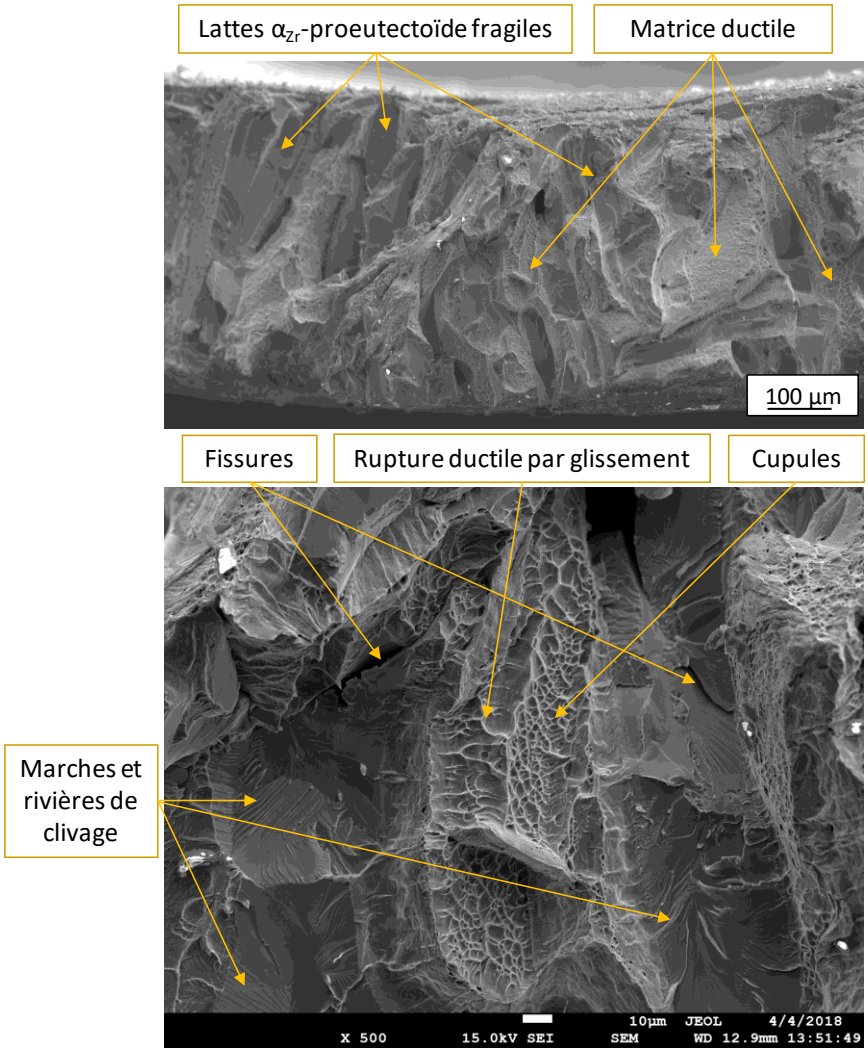


Figure V.56 : Faciès de rupture du Zy4 contenant 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,44 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 580°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) (allongement plastique à rupture de 0,138)

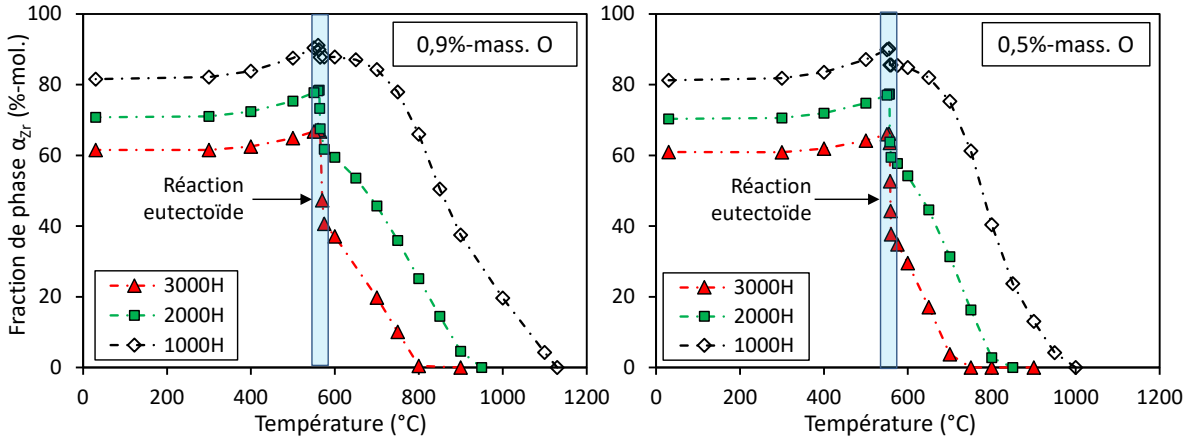


Figure V.57 : Évolution de la fraction de phase α_{Zr} (%-mol.) du Zy4 en fonction de la température pour trois teneurs en hydrogène (en ppm-mass.) et deux teneurs en oxygène (en %-mass.), obtenue avec Thermo-Calc et Zircobase

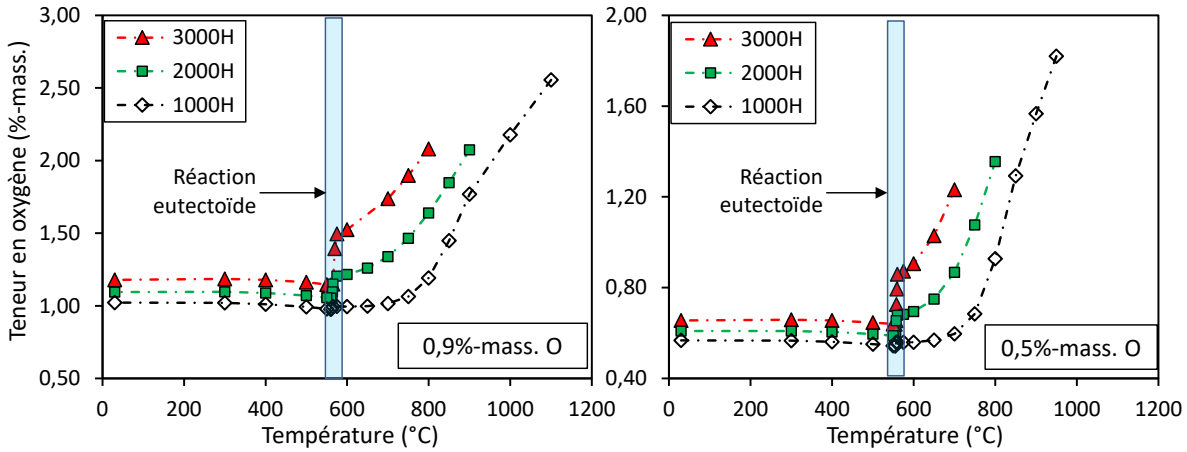


Figure V.58 : Évolution de la teneur en oxygène au sein de la phase α_{Zr} (%-mass.) du Zy4 en fonction de la température pour trois teneurs en hydrogène (en ppm-mass.) et deux teneurs en oxygène (en %-mass.), obtenue avec Thermo-Calc et Zircobase

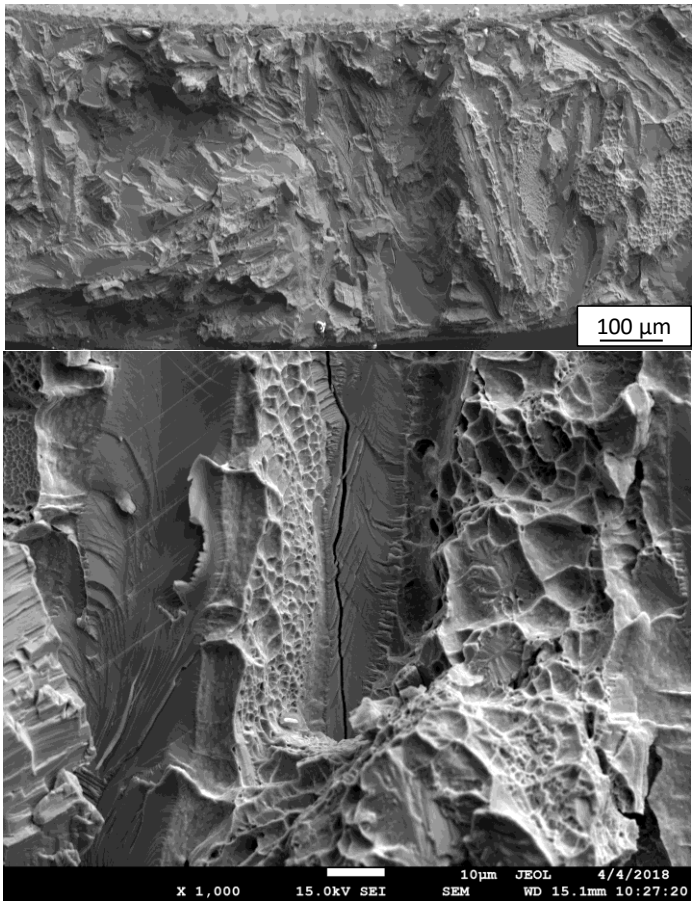


Figure V.59 : Faciès de rupture du Zy4 contenant 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,44 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 500°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) (allongement plastique à rupture de 0,037)

Sur la surface de rupture du Zy4 préhydruré à 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 500°C, il existe également des zones dont la microstructure est de type lamellaire

caractéristique de celle issue de la réaction eutectoïde $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2-x}$ (Figure V.60). Ces zones sont constituées de phases orientées selon des directions particulières formant un réseau géométrique particulier avec un angle de 60° correspondant à l'orientation cristallographique entre plans prismatiques de la maille hexagonale compacte de la phase α_{Zr} (et/ou à des variants α_{Zr} issus de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$, conformément aux relations de Burgers). À plus forts grandissements, des zones ductiles ont été observées sous forme de ligaments sur lesquels se trouvent plusieurs cupules de petites tailles. Ces ligaments entourent des zones constituées de facettes planes, lisses, avec des rivières de clivage et des fissures secondaires qui caractérisent un mode de rupture fragile. Cela a été également remarqué sur le matériau chargé uniquement en hydrogène (cf. Partie V.3.2.a). Comme déjà discuté dans la Partie V.3.2.a, les ligaments ductiles pourraient correspondre aux aiguilles α_{Zr}-proeutectoïde « moyennement » enrichies en oxygène et les zones fragiles correspondent à des zones enrichies en hydrogène et appauvries en oxygène, ainsi qu'aux zones α_{Zr}-proeutectoïde apparues aux ex-joints de grains β_{Zr}, plus massives et potentiellement plus riches en oxygène que les « aiguilles » intra-ex-grain β_{Zr} car apparues à plus haute température lors du refroidissement (cf. Figure V.58).

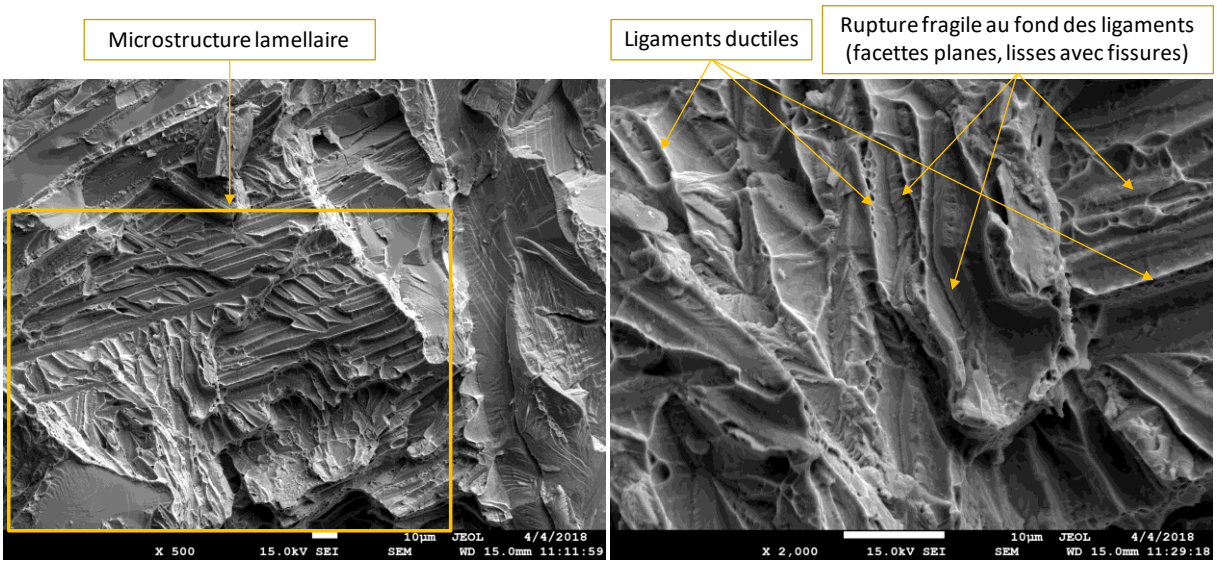


Figure V.60 : Observation au MEB illustrant l'alternance du mode de rupture ductile/fragile au sein d'une zone résultant de la transformation eutectoïde sur du Zy4 préhydruré à 2200 ppm-mass. contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 500°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) (allongement plastique à rupture de 0,031)

La Figure V.61 montre que le matériau contenant 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,44 %-mass. d'oxygène testé à 400°C présente une rupture fragile à l'échelle macroscopique comme à l'échelle microscopique ; aucune cupule même de petites tailles n'a pu être relevée sur la surface de rupture. Au sein des zones les plus riches en hydrogène, des fissures secondaires peuvent être observées. Elles s'arrêtent ou cheminent systématiquement au niveau de l'interface avec les lattes/aiguilles enrichies en oxygène, comme illustré sur la Figure V.61. On constate donc que pour ce couple particulier de teneurs en hydrogène et en oxygène (*i.e.*, respectivement 2200 ppm-mass. et 0,44 %-mass.), le mode de rupture passe d'un faciès mixte ductile-fragile à 500°C à un faciès totalement fragile à 400°C. Ceci peut être relié au fait qu'à 500°C, l'échantillon est sollicité plus ou moins en cours de transformation eutectoïde

mais qu'à 400°C, la précipitation massive d'hydrures est terminée et pourrait apporter un surcroit de fragilité au niveau des zones α_{Zr}-eutectoïde.

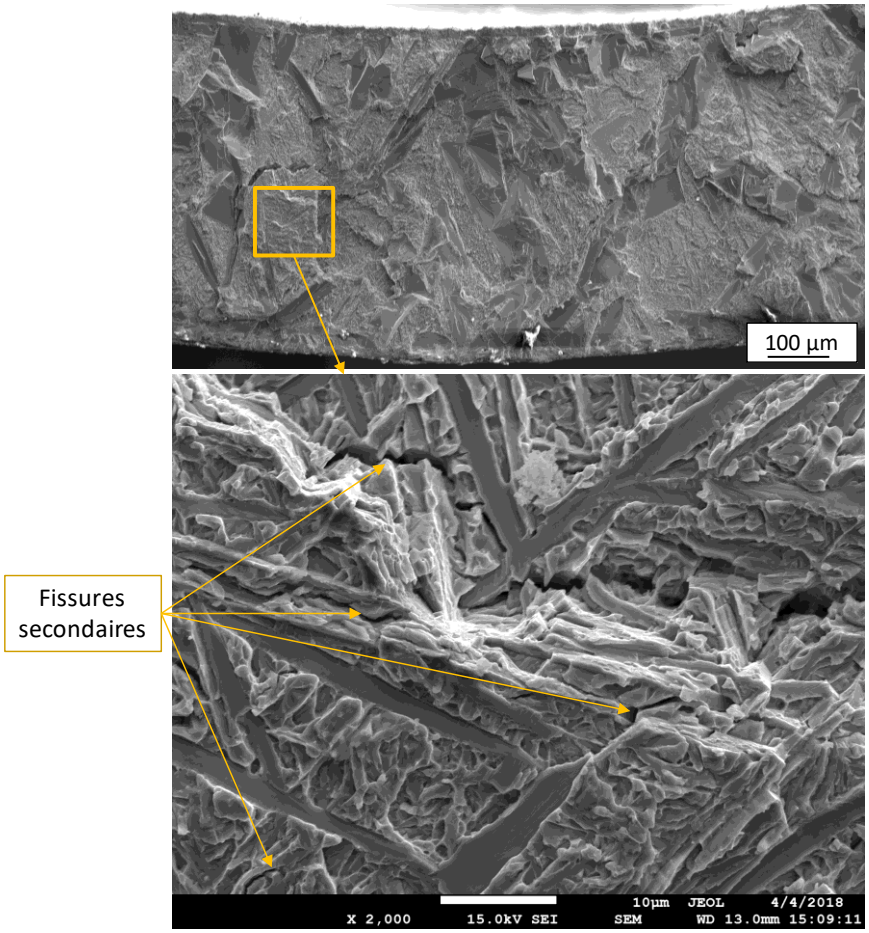


Figure V.61 : Faciès de rupture du Zy4 contenant 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,44 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 400°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) (rupture fragile à l'échelle macroscopique)

Pour le matériau contenant une plus faible teneur en hydrogène, par exemple 950 ppm-mass., et 0,57 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 500°C, la surface de rupture observée au MEB met en évidence un mode de rupture clairement ductile tant d'un point de vue macroscopique avec une réduction de section à rupture importante, que d'un point de vue microscopique avec la présence de cupules se retrouvant partout sur la surface de rupture (Figure V.62). Cependant, la taille des cupules est nettement plus petite que celle observée pour le matériau contenant 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,44 %-mass. d'oxygène testé en traction à la même température (cf. Figure V.59).

À 350°C, bien que le matériau préhydruré à 950 ppm-mass. et contenant 0,57 %-mass. d'oxygène ait rompu de manière fragile macroscopiquement, des zones ductiles avec la présence de cupules de petites tailles peuvent être trouvées, en particulier au voisinage des lattes/plaquettes α_{Zr}-proeutectoïde riches en oxygène, fragiles, rompues par clivage. On retrouverait alors le comportement déjà observé par Stern (Stern, 2007) lié au « partitioning » et à l'effet durcissant-fragilisant de l'oxygène, qui induiraient des alternances de zones dures/fragiles et de zones plus molles/ductiles, d'où un faciès mixte ductile-fragile (mais macroscopiquement fragile) (Figure V.63). À cette même température, inférieure à la température

de réaction eutectoïde, il existe des fissures secondaires d'environ 1 – 2 µm de largeur qui cheminent à l'interface entre les lattes α_{Zr}-proeutectoïde et la matrice α_{Zr}-eutectoïde. Ces fissures pourraient être associées à la rupture d'hydrures δ_{ZrH2-x} précipités lors de la réaction eutectoïde, qui se localisent *a priori* préférentiellement dans la matrice α_{Zr}-eutectoïde à l'interface avec les lattes α_{Zr}-proeutectoïde. Cela est en bon accord avec les observations de Uetsuka *et al.* (Uetsuka et al., 1981) qui ont reporté la présence d'hydrures fins d'environ 1 µm de largeur près des anciens joints de grains de la phase β_{Zr} sur du Zy4 issu d'essais de type APRP (oxydation sous vapeur d'eau à environ 1060°C) en zone d'hydruration secondaire.

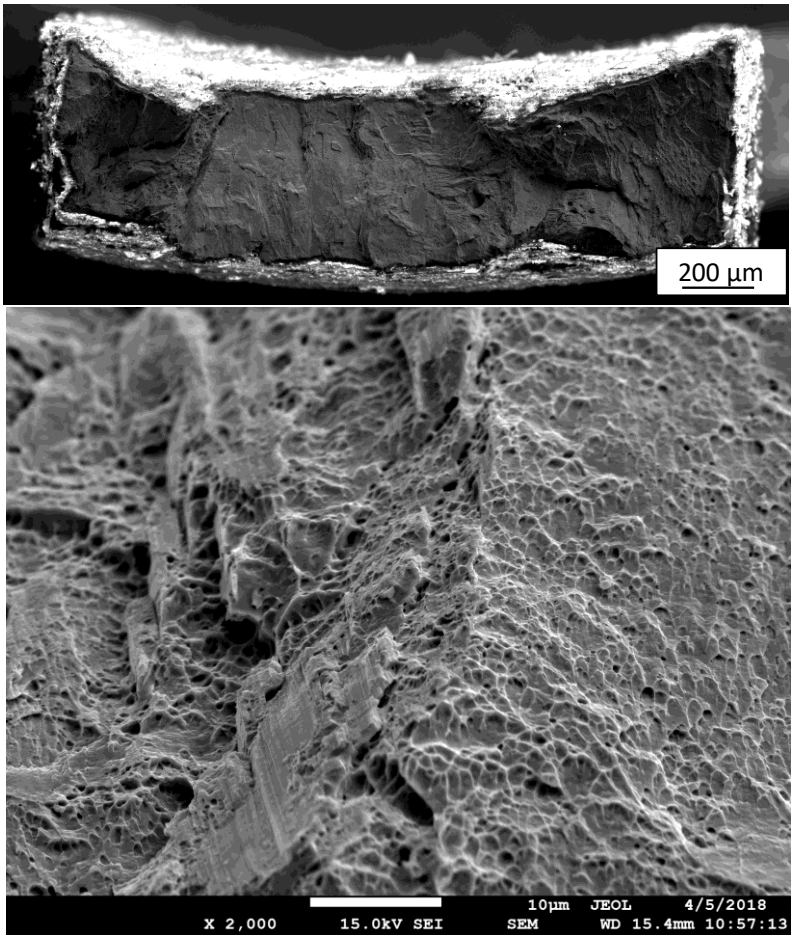


Figure V.62 : Faciès de rupture du Zy4 contenant 950 ppm-mass. d'hydrogène et 0,57 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 500°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) (allongement plastique à rupture de 0,118)

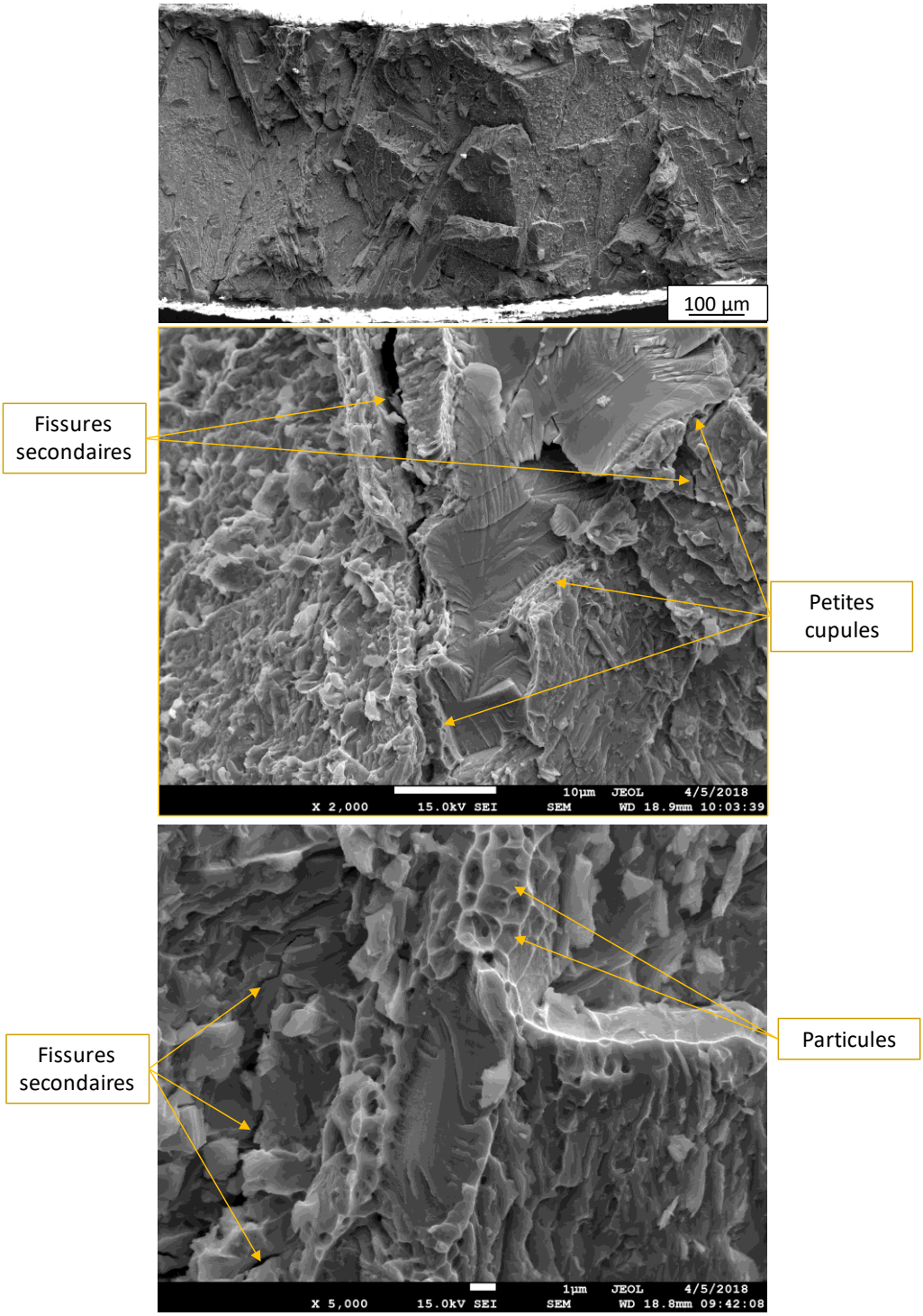


Figure V.63 : Faciès de rupture du Zy4 contenant 950 ppm-mass. d'hydrogène et 0,57 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 350°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1}) (mode de rupture fragile à l'échelle macroscopique)

V.3.2.d. Synthèse

Cette partie présente des observations faites au MEB, à la microsonde électronique et à la microsonde nucléaire, sur les faciès de rupture des éprouvettes de traction préhydrurées à différentes teneurs entre environ 1000 et 3000 ppm-mass. et/ou chargées en oxygène entre environ 0,5 et 0,9 %-mass. d'oxygène,

testées en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}. Ces observations montrent que :

- sur le matériau chargé uniquement en hydrogène, la surface de rupture des matériaux rompus de manière quasi-fragile semble être homogène à l'échelle macroscopique. Cependant, à une échelle plus locale, une alternance du mode de rupture est observée avec la présence de zones de rupture fragile par clivage entourées de ligaments ductiles. À la lumière des caractérisations microstructurales, il est supposé que ces ligaments correspondent aux premières zones transformées en α_{Zr} lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr} + \alpha_{Zr}$-proeutectoïde ayant lieu au-dessus de la réaction eutectoïde. Cette phase α_{Zr}-proeutectoïde est moyennement enrichie en oxygène, avec une teneur allant jusqu'à 0,4 – 1 %-mass., et appauvrie en hydrogène avec une teneur inférieure à quelques centaines de ppm-mass.. Concernant les zones fragiles, il s'agirait des dernières zones transformées en phase α_{Zr} qui sont plus riches en hydrogène avec une teneur pouvant aller jusqu'à 5000 – 6000 ppm-mass. en moyenne, voire plus, mais qui contiennent une teneur en oxygène plus faible, inférieure à 0,1 – 0,2 %-mass.. Schématiquement, on peut donc considérer que dans les matériaux chargés uniquement en hydrogène (>1000 ppm-mass.), ce sont bien les sous-zones α_{Zr}-eutectoïde, concentrant l'essentiel de l'hydrogène et donnant lieu à une précipitation massive d'hydrures en dessous de 500°C, qui sont fragiles (et donc essentiellement à l'origine de la fragilisation globale du matériau). En revanche, les sous-zones de la microstructure correspondant à des incursions de phase α_{Zr}-proeutectoïde étant moyennement enrichies en oxygène (0,4 – 1 %-mass.) et appauvries en hydrogène, gardent une certaine ductilité tant que la température reste suffisamment élevée (au-dessus de ~100 – 150°C typiquement, d'après la carte de ductilité en fonction de la teneur en oxygène seul représentée sur la Figure II.15).
- sur le matériau chargé uniquement en oxygène, la surface de rupture met en évidence des lattes/plaquettes grossières de phase α_{Zr}-proeutectoïde, enrichies en oxygène, présentant une rupture fragile par clivage. La ductilité résiduelle du matériau semble être supportée par les sous-zones de la matrice moins riche en oxygène, conformément aux résultats de Stern (Stern, 2007).
- sur le matériau chargé à la fois en oxygène et en hydrogène, il apparaît que la surface de rupture est une combinaison de celle du matériau préhydruré non chargé en oxygène et du matériau chargé en oxygène non chargé en hydrogène. Concrètement, une hétérogénéité du mode de rupture est mise en évidence même à l'échelle macroscopique avec, semblerait-il, la présence (i) de zones α_{Zr}-proeutectoïde formées en début de refroidissement à HT, grossières, très enrichies en oxygène et appauvries en hydrogène, qui rompent de manière fragile même à 700°C pour les teneurs en hydrogène de 2000 – 3000 ppm-mass., quelle que soit la teneur en oxygène globale (0,5 ou 0,9 %-mass.) et (ii) de zones constituées d'aiguilles α_{Zr}-proeutectoïde formées avant la réaction eutectoïde moins riches en oxygène que les zones transformées à plus HT et de α_{Zr}-eutectoïde, qui présentent un mode de rupture à l'échelle microscopique similaire à celui observé sur le matériau ne contenant que de l'hydrogène. Le mode de rupture de ces dernières zones dépend des teneurs en hydrogène et en oxygène globales ainsi que de la température de sollicitation. À titre d'exemple, la surface de rupture à l'échelle locale de l'éprouvette préhydrurée à 2100 – 2200 ppm-mass. et chargée à 0,44 %-mass. d'oxygène met en évidence

une température de transition ductile-fragile de cette zone vers 500°C. Cette température de transition ductile-fragile locale au sein de cette zone s'accroît à 580°C pour l'éprouvette chargée à 2100 – 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,80 – 0,84 %-mass. d'oxygène. Pour les aiguilles α_{Zr}-proeutectoïde, la transition ductile-fragile locale aurait lieu entre 400 et 500°C dans le cas du matériau contenant 2100 – 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,44 %-mass. d'oxygène.

En résumé, les caractéristiques mécaniques en température et le seuil de transition ductile-fragile macroscopiques dépendent des enrichissements en oxygène et en hydrogène des différentes sous-zones formées lors du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (α_{Zr}-proeutectoïde, α_{Zr}-eutectoïde, …), qui résultent du « partitioning » microchimique lié aux transformations de phases successives. La réponse mécanique macroscopique dépend en outre du caractère plus ou moins imbriqué de ces sous-structures. En dessous de 500°C, les hydrures qui précipitent de manière massive doivent aussi contribuer à la fragilisation mais surtout pour les plus basses températures, à température ambiante en particulier.

V.3.3. Essai de traction in-situ sous MEB

V.3.3.a. Introduction

Pour tenter de mieux identifier les mécanismes de déformation et de rupture des matériaux fortement chargés en hydrogène et d'éclaircir le lien avec la microstructure, un essai de traction *in situ* sous MEB a été réalisé. Nous nous intéressons notamment aux questions suivantes :

- Les zones ayant rompu de manière fragile observées sur les faciès de rupture correspondent-elles bien aux zones de phase α_{Zr}-proeutectoïde (formées lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$-proeutectoïde + β_{Zr}) enrichies en oxygène et appauvries en hydrogène ou aux zones transformées en α_{Zr}-eutectoïde lors de la réaction eutectoïde, moins riches en oxygène mais plus riches en hydrogène ?
- La déformation à l'échelle locale se localise-t-elle préférentiellement au sein de zones particulières ?
- Les hydrures se déforment-ils au cours de la sollicitation mécanique ?
- L'amorçage de l'endommagement se fait-il par rupture des hydrures ?

V.3.3.b. Matériau et procédure expérimentale

Un essai de traction *in-situ* a été réalisé à température ambiante, dans un MEB ZEISS Sigma HD avec un canon à émission de champ (CEA/DMN/SRMA), sur un échantillon prélevé au sein d'une plaquette en Zy4 de 60x14x1,2 mm chargée en hydrogène à 1000 ppm-mass. à 500°C selon le protocole détaillé dans la Partie III.3.2. Il s'agit d'une éprouvette de traction plane dont la géométrie est présentée sur la Figure V.64. Cette teneur en hydrogène de 1000 ppm-mass. a été choisie afin d'avoir un comportement mécanique quasi-fragile macroscopiquement et une rupture mixte fragile/ductile à l'échelle de la microstructure. Ce choix s'est appuyé sur les résultats des essais de traction uniaxiale présentés dans les parties précédentes.

Avant essai, l'éprouvette de traction a subi une incursion dans le domaine β_{Zr} sous vapeur d'eau à 1000°C pendant 40s dans l'installation DEZIROX (CEA/DMN/SRMA) suivie d'un refroidissement lent

Four Coupé sous vapeur d'eau (vitesse de refroidissement de l'ordre de 0,1 – 0,4°C/s) jusqu'à 600°C avant d'être trempée à l'eau (FC600). L'objectif en appliquant ce scénario de refroidissement était d'accentuer le contraste chimique du matériau via la ségrégation des éléments chimiques, notamment de l'oxygène et de l'hydrogène, lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$. Après le traitement thermique, l'éprouvette de traction a été polie par polissage mécanique pour enlever les couches de ZrO_2 et $\alpha_{Zr}(O)$ formées lors de l'oxydation à 1000°C sous vapeur d'eau. Avant essai, des analyses EBSD (« Electron Backscatter Diffraction ») ont été effectuées pour caractériser la microstructure du matériau. Pour cela, une préparation particulière permettant ces analyses a été appliquée à l'échantillon. À l'issue de cette préparation, l'épaisseur de l'éprouvette de traction est réduite à 0,78 mm.

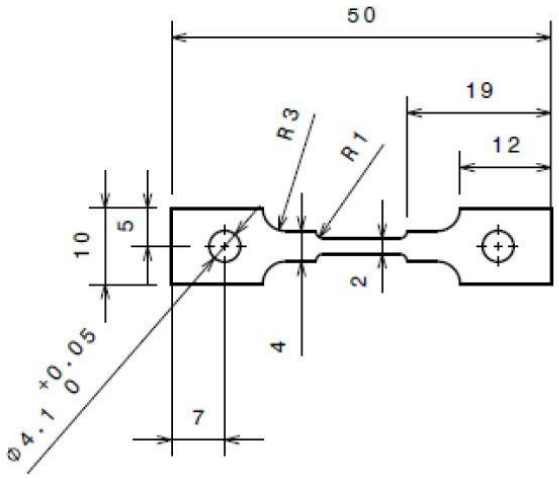


Figure V.64 : Géométrie de l'éprouvette de traction in-situ sous MEB

La Figure V.65 et la Figure V.66 présentent la microstructure du matériau et l'orientation des cristaux observés, obtenues par EBSD sur la surface de l'éprouvette de traction avant essai (sans déformation). Pour maximiser la qualité des clichés EBSD, l'échantillon a été incliné d'un angle de 70° par rapport à la surface horizontale. On constate qu'après un refroidissement FC600, le matériau est constitué principalement de lattes plus ou moins grossières de 40 – 60 µm de long et de quelques dizaines de µm de largeur. Ces lattes correspondent *a priori* à la phase α_{Zr}-proeutectoïde formée lors de la transition $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$-proeutectoïde + β_{Zr} avant la trempe. Entre ces lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, des zones moins bien indexées composées d'aiguilles très fines sont observées. Elles correspondraient à la phase ex-β_{Zr}, notée α_{Zr}-eutectoïde-T600 pour une trempe depuis 600°C, issues de la transformation lors de la trempe finale depuis 600°C. Des hydrures (ou des amas d'hydrures) indexés selon la phase d'équilibre δ_{ZrH2-x} fins dont la largeur est inférieure à 1 µm sont observés, majoritairement aux joints de grains entre les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde. Au sein de ces lattes, il existe également des hydrures (ou des amas d'hydrures) δ_{ZrH2-x} intragranulaires d'environ 10 µm de long avec une largeur beaucoup plus petite. Ce type d'hydrures peut être observé à l'interface entre les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde et les zones de phase α_{Zr}-eutectoïde-T600 issues de la réaction eutectoïde mais dans ce cas les hydrures sont moins longs, de l'ordre de 1 – 2 µm typiquement, et moins nombreux. Aucune trace d'hydrures γ_{ZrH} n'est mise en évidence, alors qu'une quantité de l'ordre de 7 %-mol. d'hydrures γ_{ZrH} a été détectée par diffraction de neutrons sur un tube en $M5_{Framatome}$ préhydruré à 1500 ppm-mass. ayant subi le même traitement thermique (cf. Partie IV.4.5 et Figure IV.31). Il est possible que les hydrures γ_{ZrH} soient trop petits et n'aient pas pu être identifiés par EBSD.

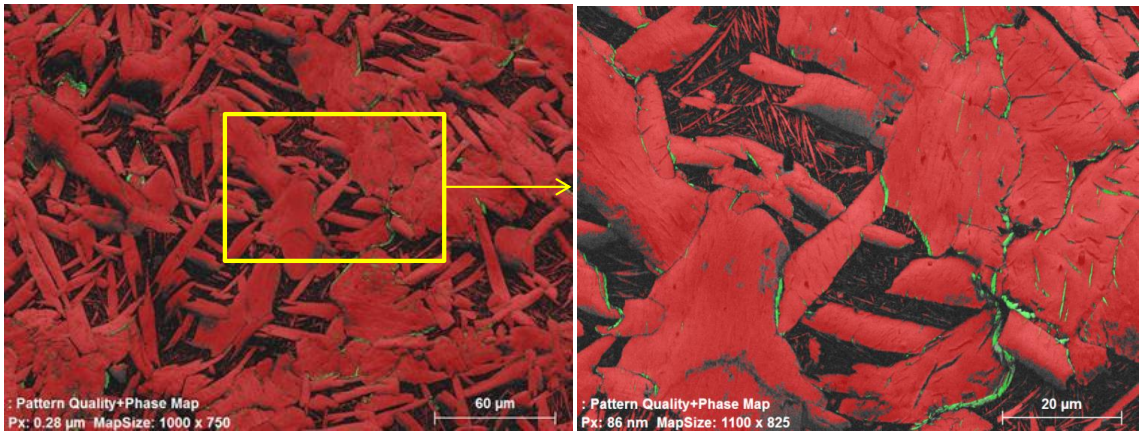


Figure V.65 : Cartographies de répartition des phases (zirconium en rouge et hydrures δ_{ZrH2-x} en vert) obtenues sur le Zy4 préhydruré à 1000 ppm-mass. ayant subi un refroidissement FC600 après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000°C (état initial avant essai de traction)

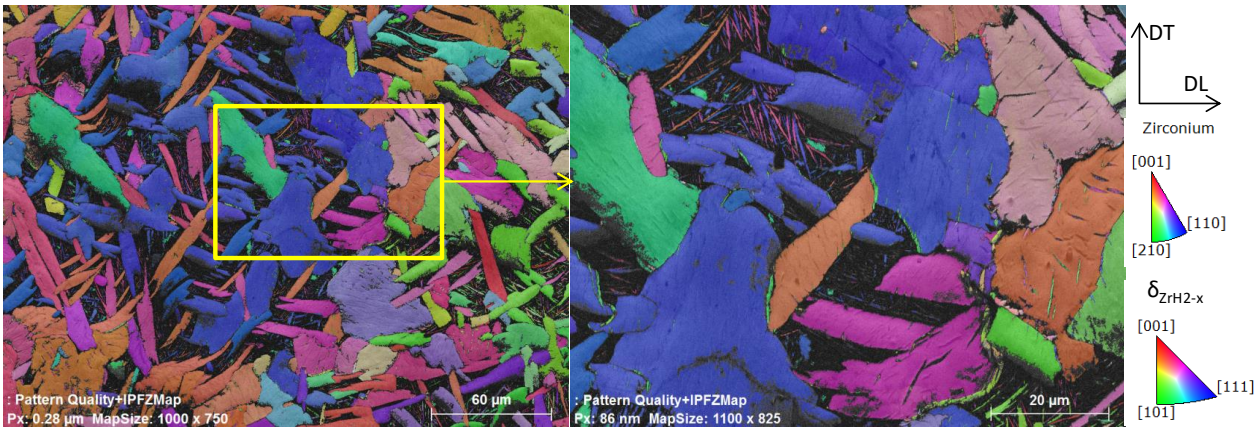


Figure V.66 : Cartographies d'orientation des plans {hkl} (figure de pôle inverse) des mailles cristallines de α_{Zr} et δ_{ZrH2-x} suivant la direction parallèle à l'épaisseur de l'éprouvette de traction, correspondant aux cartographies de la Figure V.65 (DT : direction transverse et DL : direction longitudinale ou direction de sollicitation mécanique)

L'objectif de l'essai de traction *in-situ* était de quantifier le champ de déformations locales, d'examiner le mode d'endommagement et de faire le lien avec la microstructure du matériau. Le champ de déformations a été caractérisé par corrélation d'images numériques. Pour cela, les marqueurs devaient être suffisamment petits pour pouvoir capter les hétérogénéités de déformations à une échelle suffisamment fine mais ne devaient pas masquer la microstructure du matériau. Pour ce faire, deux micro-grilles de tungstène de 200x200 µm^2 avec un pas de 2 µm ont été déposées sur la surface utile de l'éprouvette de traction par faisceau d'ions localisés (« Focused Ion Beam » ou FIB en anglais), comme illustré sur la Figure V.67. Par ailleurs, deux repères ont été gravés au FIB à la surface de l'échantillon près des deux micro-grilles afin d'évaluer la déformation moyenne en suivant le déplacement des repères.

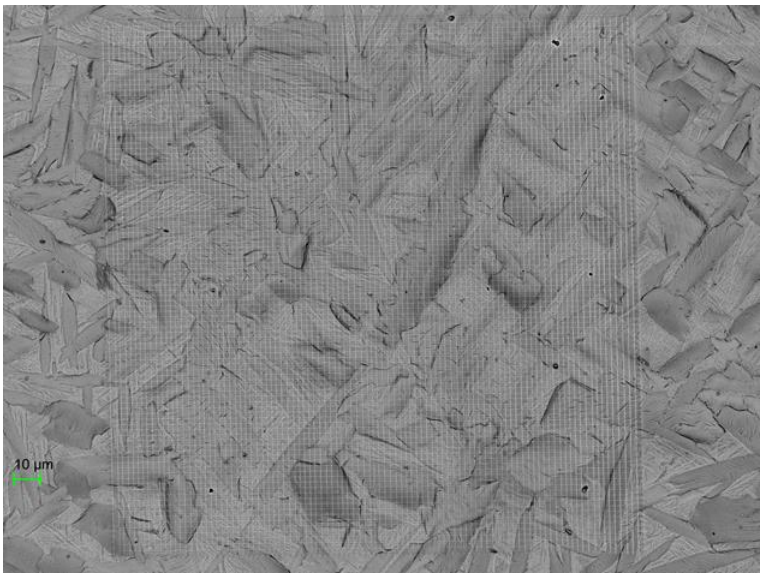


Figure V.67 : Exemple d'une micro-grille de tungstène déposée par FIB sur la surface utile de l'éprouvette de traction, à l'état initial sans déformation ; image obtenue au MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE)

L'essai de traction a été effectué à température ambiante dans l'enceinte du MEB-FEG, à l'aide d'une machine de traction miniature MicroMecha Proxima (CEA/DMN/SRMA) équipée d'une cellule de charge de 2 kN. L'essai a été piloté avec une vitesse de déplacement constante de 2 µm/s, conduisant à une vitesse de déformation moyenne d'environ $1{,}67 \times 10^{-4}$ s^{-1} dans la zone « utile » de l'éprouvette de 12 mm de long.

Afin de pouvoir observer l'évolution des déformations locales et de l'endommagement, l'essai a été interrompu six fois à différents niveaux de déplacement, avant rupture. À chaque interruption, des images ont été prises en mode électrons rétrodiffusés ou électrons secondaires sur les zones sur lesquelles des micro-grilles ont été déposées et sur celle où l'analyse EBSD a été faite avant l'essai. Les champs des déplacements locaux ont été déterminés par corrélation d'images à l'aide du logiciel CorrelManuV (Doumalin, 2000), à partir des images obtenues en mode électrons rétrodiffusés prises au niveau des micro-grilles. Les domaines de corrélation ont été centrés sur les intersections des barreaux des micro-grilles. La taille des domaines de corrélation est de 30x30 $pixels^2$ (2x2 μm^2). Les déformations de type Green-Lagrange ont ensuite été calculées à partir des déplacements. Le schéma d'intégration pour calculer le gradient de la transformation permettant de déterminer la déformation au point mesuré est celui de type « diamant ». L'incertitude sur l'évaluation de la déformation est de l'ordre de ±0,005. Elle a été déterminée à partir d'images prises avant essai, sans déformation, en appliquant une rotation de 5°.

V.3.3.c. Données mécaniques globales

La Figure V.68 présente la courbe contrainte – déplacement mesurée. On remarque une relaxation des contraintes lors des phases de maintien du déplacement.

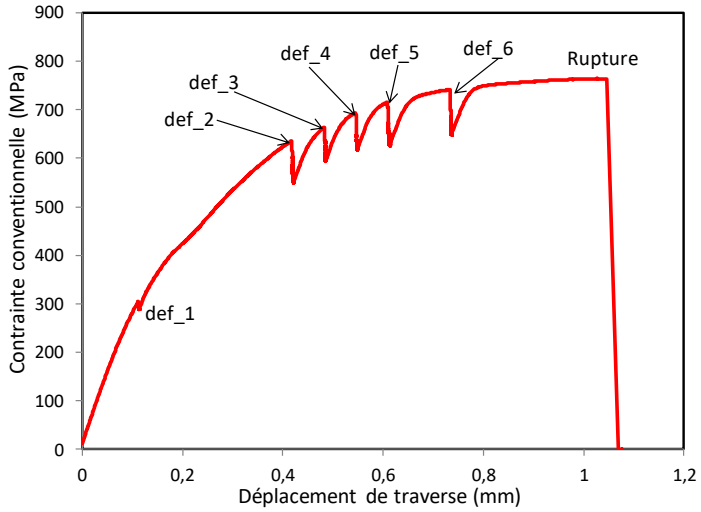


Figure V.68 : Courbe contrainte conventionnelle – déplacement de traverse issue de l'essai de traction in-situ sous MEB, avec interruptions à différents niveaux de chargement, effectué sur Zy4 préhydruré à 1000 ppm-mass. ayant subi un refroidissement FC600 après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000°C

Le Tableau V.6 récapitule les grandeurs mécaniques suivantes pour chacune des interruptions : contrainte conventionnelle et déformations moyennes selon la direction de traction (E_{11}) déduites de la corrélation d'images effectuée sur les micro-grilles et du déplacement des deux repères mesuré par MEB sur l'éprouvette de traction.

Interruption (def)	**Contrainte (MPa)**	**E_{11} moyenne CIN**	**E_{11} repères**
def_1	300	0,0016	0,0017
def_2	630	0,012	0,013
def_3	660	0,016	0,017
def_4	690	0,020	0,021
def_5	715	0,025	0,027
def_6	740	0,033	0,036

Tableau V.6 : Contraintes au moment des interruptions et déformations moyennes suivant la direction de sollicitation déduites de la corrélation d'images (E_{11} moyenne CIN) et calculée à partir du déplacement des repères sur les images MEB (E_{11} repères)

On constate que la déformation globale déduite de la corrélation d'images est en bon accord avec celle calculée à partir des repères sur les images MEB. Le matériau présente une certaine ductilité. La résistance mécanique est un peu plus élevée que celle obtenue sur éprouvette tuile contenant une teneur en hydrogène du même ordre de grandeur testée en traction à température ambiante et ayant rompu de manière quasi-fragile (cf. Partie V.2). Il est possible que ces différences soient liées aux différences de scénarios de refroidissement et donc de microstructure entre les deux échantillons testés.

V.3.3.d. Champs de déformations

Les champs de déformations locales selon la direction de traction et leur distribution statistique pour les différentes interruptions (de def_1 à def_6) sont présentés sur la Figure V.69 et la Figure V.70.

La distribution des déformations locales a été modélisée en appliquant un modèle de mélange gaussien consistant à estimer la distribution statistique d'une variable à partir de la somme de plusieurs gaussiennes. Dans notre étude, les fonctions statistiques utilisées sont de type loi normale, dont la densité de probabilité est la suivante :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

où μ et σ sont respectivement l'espérance mathématique et l'écart-type du modèle. Un autre paramètre du modèle est la pondération, notée *w*, des différentes composantes du mélange gaussien.

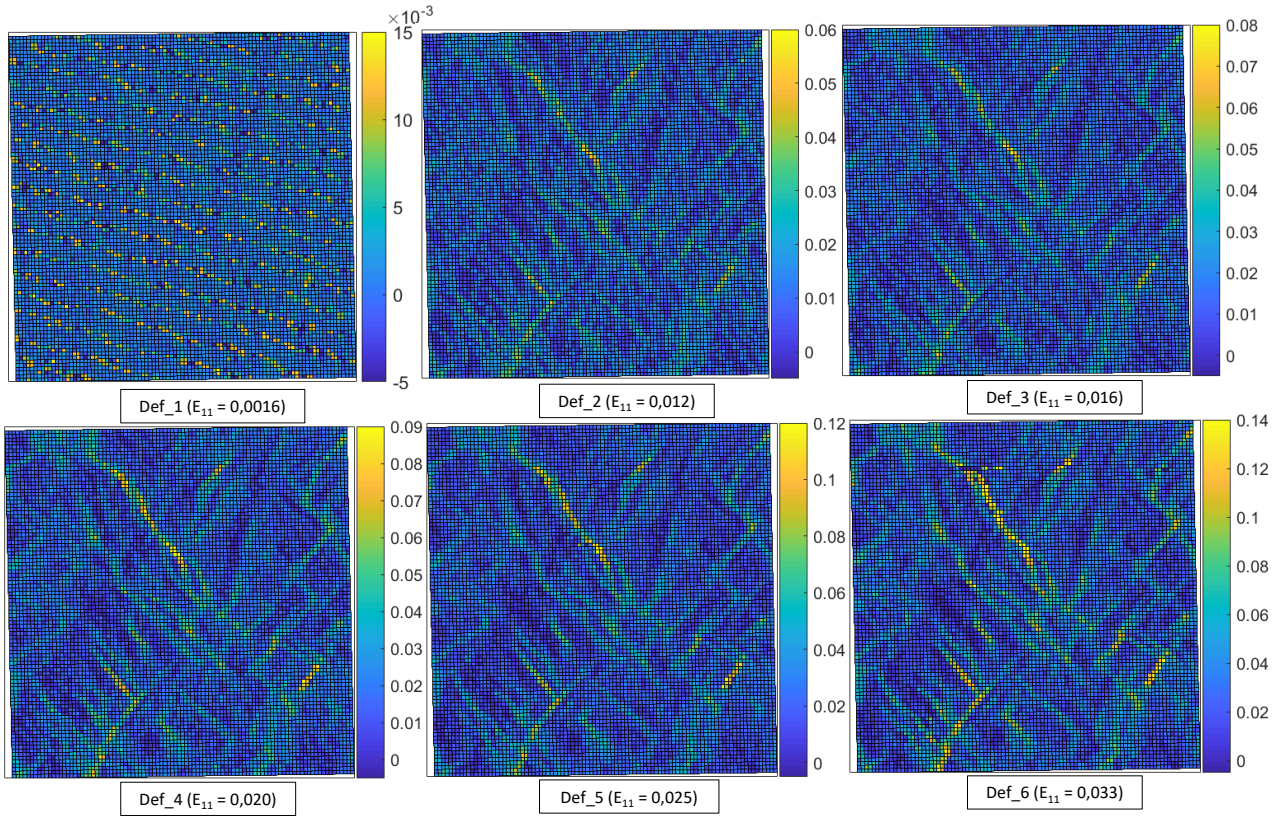


Figure V.69 : Champs des déformations (E_{11}) suivant l'axe de sollicitation (direction horizontale) obtenus par corrélation d'images pour différentes interruptions

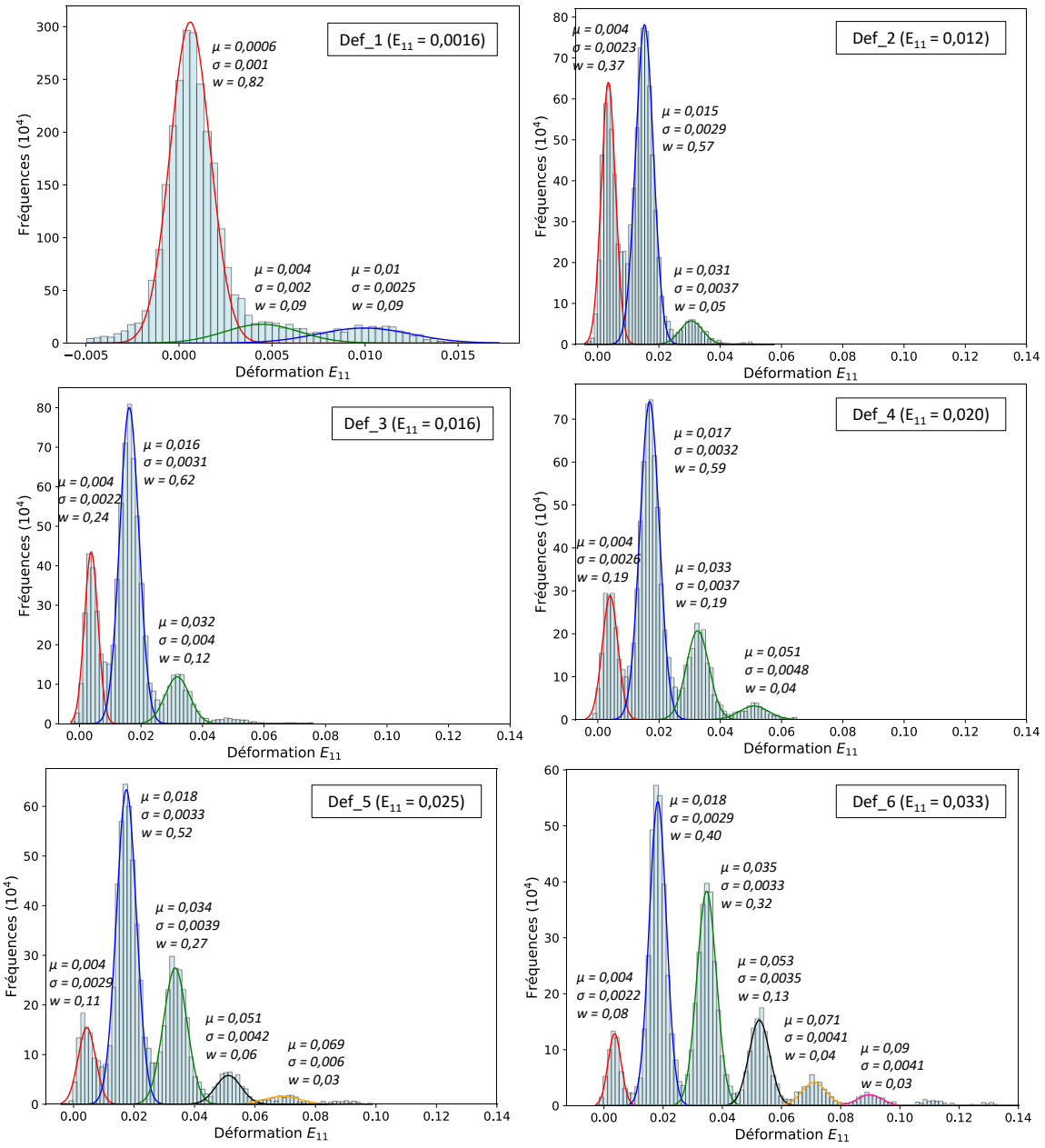


Figure V.70 : Distributions des déformations locales obtenues par corrélation d'images (E_{11}) pour différentes interruptions

À la première interruption (def_1), la déformation est faible, de l'ordre de l'incertitude de mesure (les bandes de déformation observées sont des artefacts liés à une erreur sur le déplacement évalué avec une précision subpixel). Pour les niveaux de chargement plus élevés, la déformation devient significative et hétérogène, avec l'apparition de bandes de localisation de la déformation. Le niveau de déformation atteint localement des valeurs beaucoup plus importantes que la déformation moyenne, par exemple 5 – 6% de déformation locale contre 1,2% de déformation moyenne pour l'interruption def_2. Ces bandes de localisation sont orientées à environ 45° par rapport à la direction de sollicitation. Il semble que lorsque le chargement augmente, il y ait très peu de nouvelles bandes de déformation localisée qui se forment à la même échelle. En revanche, la déformation dans les bandes existantes devient plus intense et plus hétérogène au cours du chargement. À partir de l'étape def_4, la déformation locale dans certaines

zones peut aller jusqu'à 10 – 15% pour un niveau de déformation global de 2,0 à 3,6%. L'espérance μ des fonctions statistiques des « pics » existants évolue peu au cours du chargement, mais la pondération des composantes du mélange gaussien est modifiée de manière significative. Cela peut signifier que les niveaux de déformation locaux n'évoluent plus dans certaines zones. De plus, une forte hétérogénéité de déformation peut être constatée au sein même de ces bandes de localisation de la déformation. Cela se manifeste par l'apparition au cours du chargement de nouvelles « familles », avec une pondération plus faible, sur la distribution de la déformation, comme illustré sur la Figure V.70. La déformation semble alors se concentrer à l'intersection entre les bandes de déformation localisée existantes.

Les résultats semblent donc montrer que lorsque les premières bandes de localisation de la déformation se forment, le matériau autour de ces bandes ne se déforme quasiment plus. Une nouvelle localisation de la déformation se produit ensuite au sein des bandes de déformation localisée, préférentiellement à l'intersection entre les bandes existantes. La déformation se concentrerait alors dans ces zones et le reste des bandes ne se déformerait quasiment plus. Ce processus se répéterait plusieurs fois jusqu'à rupture de l'éprouvette.

V.3.3.e. Corrélation avec la microstructure

Dans cette partie, on essaie de répondre aux questions suivantes : la déformation se localise-elle préférentiellement dans une phase (bandes intragranulaires) ou aux joints de grains ? Les bandes de déformation se développent-elles préférentiellement au niveau des zones de phase α_{Zr}-proeutectoïde enrichies en oxygène ou au niveau des zones α_{Zr}-eutectoïde-T600 transformées lors de la trempe depuis 600°C plus pauvres en oxygène mais enrichies en hydrogène ? Les hydrures δ_{ZrH2-x} ont-ils une influence particulière sur l'apparition de ces hétérogénéités de la déformation ?

La Figure V.71 et la Figure V.72 mettent en évidence le fait que les bandes de déformation localisée apparaissent puis se développement principalement au niveau des longues lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, à l'interface avec les zones de β_{Zr} s'étant transformées en phase α_{Zr}, avec la précipitation associée des hydrures, lors de la trempe (la phase α_{Zr}-eutectoïde-T600). En effet, dès la 2ème interruption, il semble que la forme et la taille de ces bandes de localisation de la déformation soient cohérentes avec celles des lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde. Même à la 6ème étape de déformation (avant la rupture), le niveau de déformation local au sein des zones α_{Zr}-eutectoïde reste assez faible, inférieur à 3 – 4% typiquement (cf. Figure V.69). Cette remarque permet de soutenir l'hypothèse que la déformation se localise au voisinage des lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde et que les zones de phase α_{Zr}-eutectoïde enrichies en hydrogène se déforment moins. En dehors du comportement mécanique intrinsèque lié à la composition chimique particulière des deux types de sous-structures, on peut aussi penser que l'aspect topologique et la distribution hétérogène des morphologies et des tailles des « sous-grains » jouent un rôle important sur la localisation particulière de la déformation.

D'après les observations au MEB, les bandes de localisation de la déformation semblent être très étroites. Leur largeur est inférieure à la résolution spatiale des mesures de déformations. Les niveaux de déformation évalués par corrélation d'images sous-estiment donc *a priori* les niveaux de déformation atteints à une échelle encore plus locale.

Au cours de la sollicitation, à partir de la 4ème étape de déformation, des hétérogénéités de la déformation au sein des bandes de localisation de la déformation déjà existantes sont observées, préférentiellement à l'interface entre les lattes de α_{Zr}-proeutectoïde et la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600 (Figure V.73). Dans certains cas, ces bandes de localisation de la déformation semblent être « arrêtées » par les hydrures intergranulaires entre les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde. Dans certains cas, lorsque le niveau de déformation local atteint un niveau suffisamment élevé, ces bandes peuvent traverser les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde ou conduire à la rupture des hydrures intergranulaires pour se relier entre elles. Les observations faites au niveau des micro-grilles et à leur voisinage n'ont révélé aucune rupture d'hydrures jusqu'à la 6ème étape de déformation. Cela signifie que dans le cas particulier du matériau étudié ici, les amas d'hydrures peuvent soutenir un niveau de déformation pouvant aller jusqu'à quelques pourcents. Il faut toutefois rester prudent car la résolution spatiale liée à ces essais et examens *in-situ* préliminaires ne permet pas de caractériser finement les hydrures (probablement sous forme d'amas d'hydrures submicroniques, voire nanométriques) et les modes d'endommagement à l'échelle submicronique.

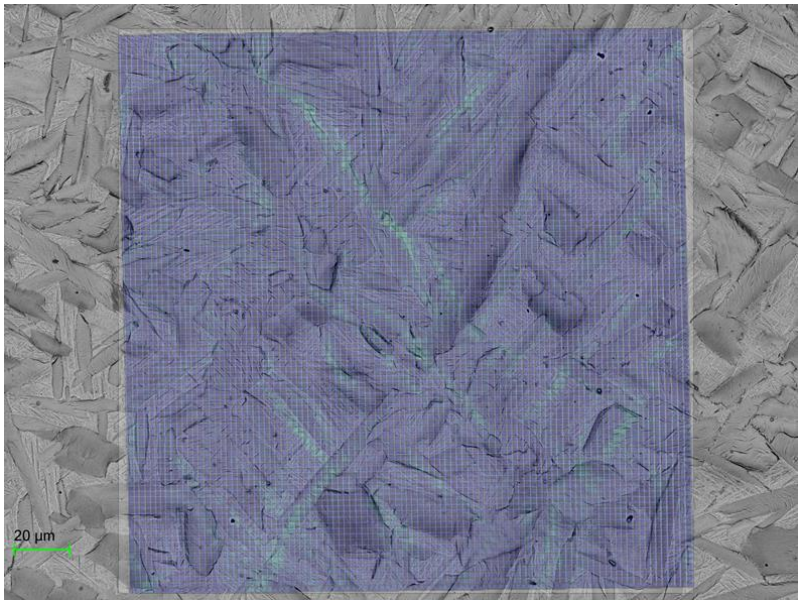


Figure V.71 : Champ des déformations locales suivant la direction de sollicitation (direction horizontale) superposé à l'image obtenue en mode BSE au MEB lors de l'interruption def_2

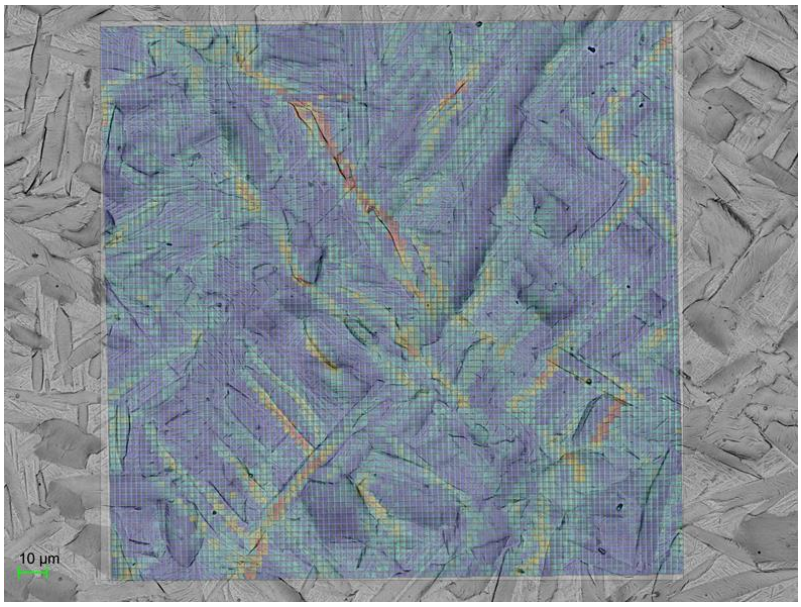


Figure V.72 : Champ des déformations locales suivant la direction de sollicitation (direction horizontale) superposé à l'image obtenue en mode BSE au MEB lors de l'interruption def_6

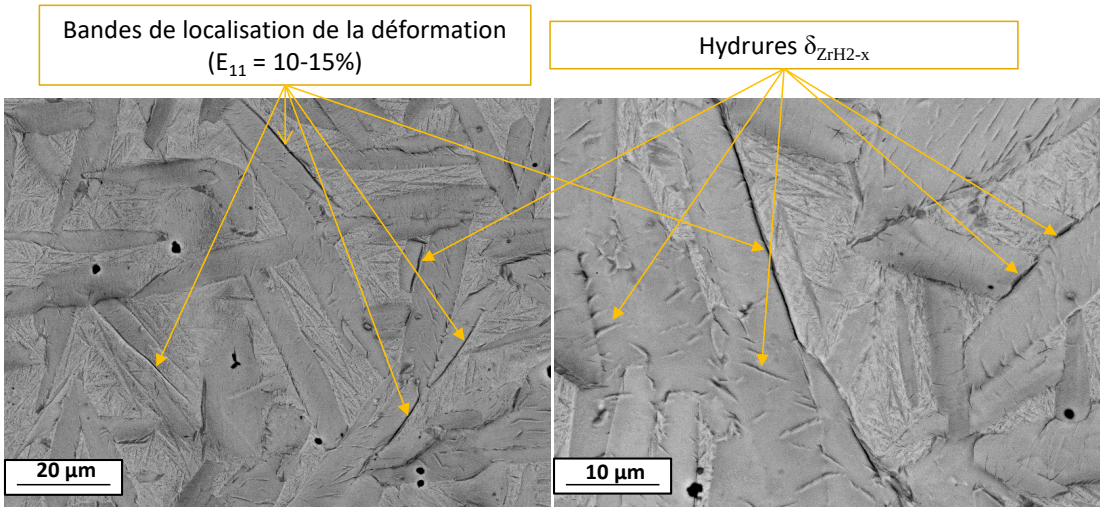


Figure V.73 : Microstructure du matériau obtenue en mode BSE au MEB ; mise en évidence de la présence de bandes de localisation de la déformation et d'hydrures intergranulaires et intragranulaires

V.3.3.f. Endommagement et rupture

Au cours de la sollicitation mécanique, on n'observe pas clairement d'endommagement jusqu'à la 6ème étape de déformation. D'après les images obtenues au MEB en mode électrons secondaires, les zones les plus déformées ne semblent pas correspondre à des fissures. Il semble donc que la germination de l'endommagement conduise rapidement à la rupture de l'éprouvette.

Sur la Figure V.74, on peut constater au niveau de la fissure principale la coexistence de ruptures de lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, des hydrures et de la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600. La surface de rupture au niveau des hydrures et de la phase α_{Zr}-eutectoïde-T600 est plus plate que celle correspondant

aux lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, traduisant une ductilité plus importante de cette dernière. Cela est cohérent avec les mesures de champ de déformation locale. Au sein de certains grains de phase α_{Zr}-proeutectoïde, des bandes de cisaillement (orientées à 45° de la direction de sollicitation) parallèles entre elles sont observées. Cela permet d'expliquer le fait que sur la surface de rupture, il existe des zones ductiles dans lesquelles les cupules ont une forme « parabolique » et sont allongées et orientées selon une direction particulière comme illustré sur la Figure V.75. En plus de la fissure principale, des fissures secondaires peuvent être observées. Elles correspondent par exemple à la rupture :

- selon la plus grande dimension des hydrures « massifs » (de l'ordre de 1 μm de largeur) inter-lattes α_{Zr}-proeutectoïde interconnectés et perpendiculaires à la direction de sollicitation ;
- selon la largeur des hydrures inter-lattes orientés selon la direction de sollicitation ;
- de l'interface entre les hydrures intergranulaires et les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde ; dans ce cas, les hydrures ne rompent pas, ce serait plutôt l'interface qui romprait (avec toutefois les réserves émises précédemment quant à la résolution spatiale probablement insuffisante pour se prononcer de manière définitive) ;
- de la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600 résultant de la phase β_{Zr} lors de la trempe ou de l'interface entre des lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde et la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600 ; il semble que c'est aussi à l'interface entre les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde et la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600 que des bandes de déformation locale sont observées. On rappelle que la topologie et la nature cristallographique des interfaces peuvent/doivent aussi jouer un rôle, via des effets locaux d'incompatibilité de déformation entre grains adjacents par exemple.

Ces observations permettent de supposer qu'au cours de la sollicitation mécanique, lorsque le niveau de déformation ou de contrainte atteint localement une limite, la rupture s'amorce par fissuration d'un hydrure « massif » entre deux lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, perpendiculairement à la direction de sollicitation. La fissure se propage ensuite soit par fissuration des hydrures intergranulaires interconnectés, soit par celle de la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600. La rupture finale se produit par déchirement ductile des lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde voisines formant un réseau de ligaments ductiles sur la surface de rupture (Figure V.76*)*. On rappelle que dans le cas particulier ici étudié, l'échantillon n'a été chargé qu'en hydrogène et que, d'après les calculs thermodynamiques et données obtenues à la microsonde, l'enrichissement en oxygène des lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde est plus faible que pour les matériaux chargés à la fois en hydrogène et en oxygène pour lesquels des modes de rupture fragile par clivage sont observés dans les zones α_{Zr}-proeutectoïde, y compris à relativement HT. Dans ce cas, il se peut que la germination de cavités se produise par rupture de petits hydrures intragranulaires fins et allongés, perpendiculairement à la longueur des lattes ; ces hydrures peuvent être connectés ou non aux hydrures intergranulaires. Dans certains cas, la fissure peut cheminer à l'interface entre les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde et la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600 où se localise la déformation.

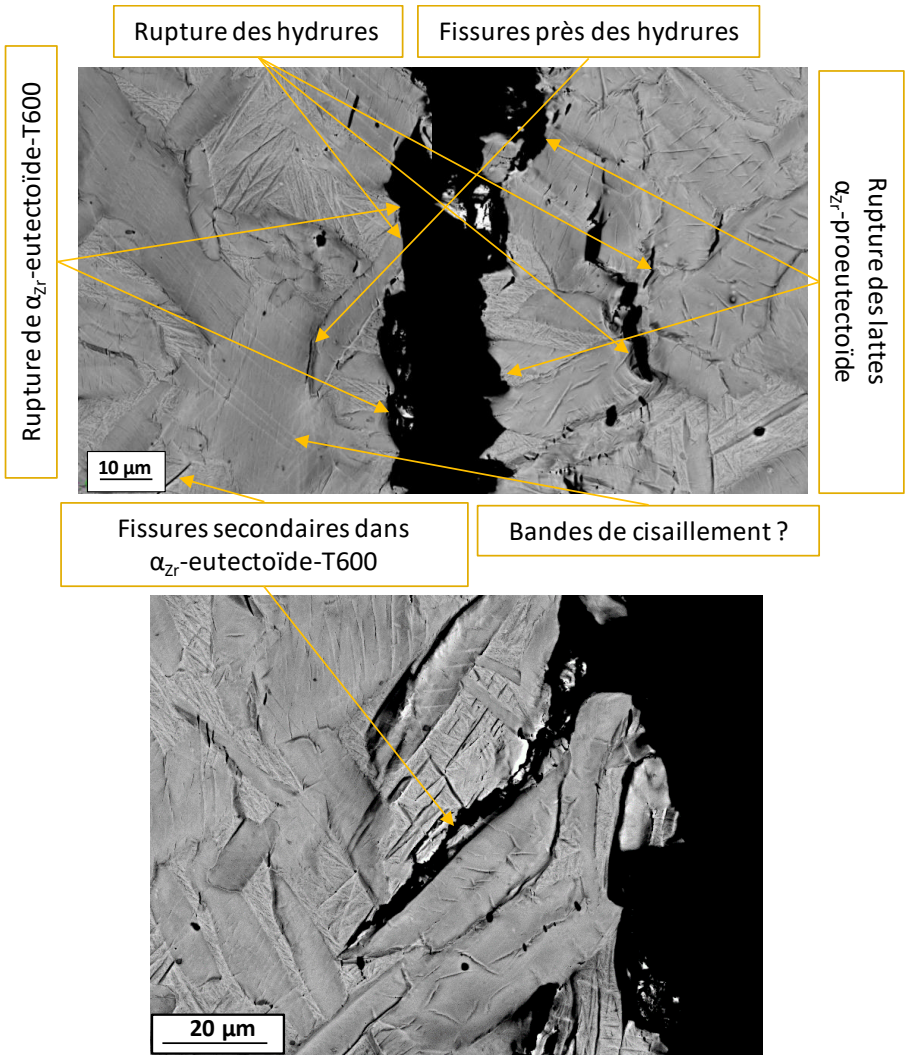


Figure V.74 : Images MEB en mode BSE obtenues au niveau de la surface de rupture du Zy4 préhydruré à 1000 ppm-mass., testé en traction in-situ au MEB à température ambiante après incursion dans le domaine β_{Zr} et refroidissement FC600

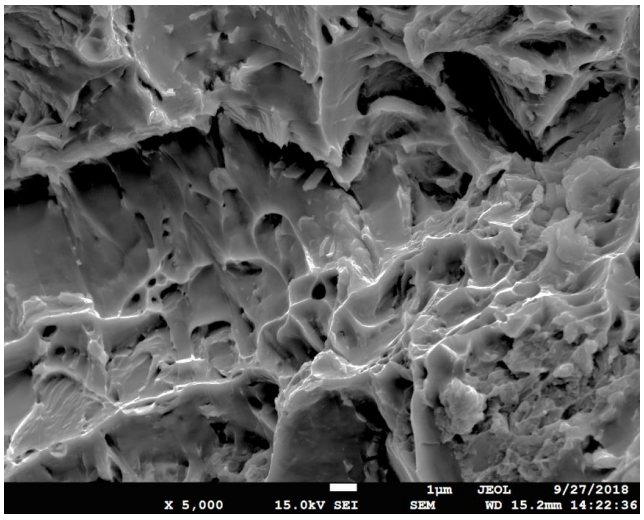


Figure V.75 : Faciès de rupture de l'éprouvette de traction in-situ observé au MEB ; mise en évidence de la présence de cupules allongées

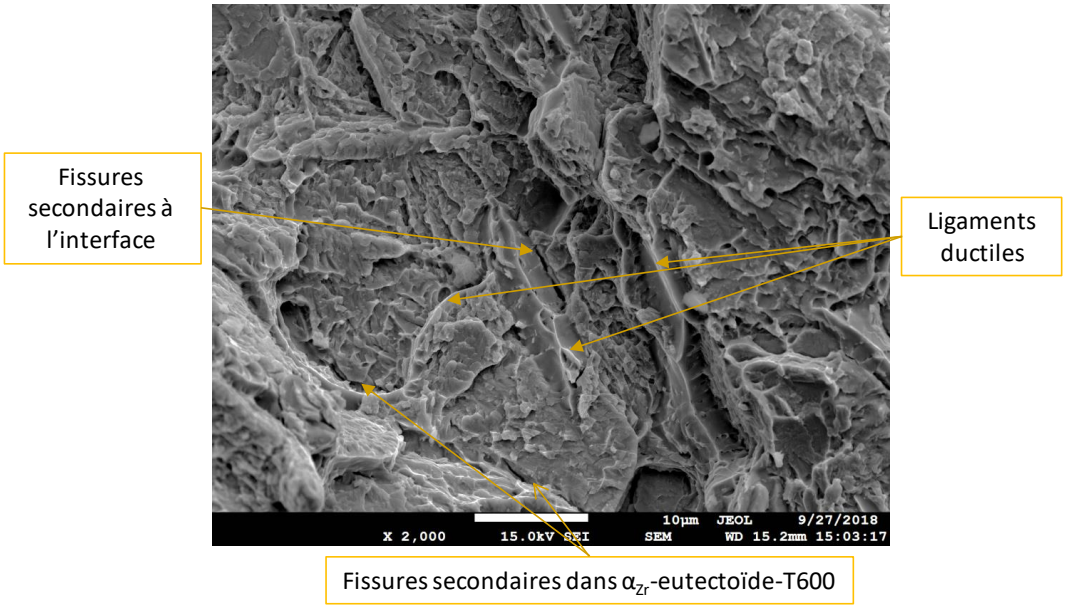


Figure V.76 : Fractographie en mode BSE obtenue sur la surface de rupture du Zy4 préhydruré à 1000 ppm-mass., testé en traction in-situ au MEB à température ambiante après incursion dans le domaine β_{Zr} et refroidissement FC600

V.3.3.g. Synthèse

Un essai de traction *in-situ* au MEB a été effectué à température ambiante sur une plaquette en Zy4 préhydrurée à 1000 ppm-mass. (mais non chargé en oxygène) ayant subi un refroidissement lent depuis 1000°C jusqu'à 600°C suivi d'une trempe à l'eau. Des analyses EBSD ont été réalisées avant essai pour caractériser la microstructure du matériau. Les champs cinématiques à la surface de l'éprouvette durant l'essai de traction ont été mesurés par corrélation d'images numériques. Les principales observations sont les suivantes :

- Des hydrures (ou des amas d'hydrures) δ_{ZrH2-x} avec une largeur allant jusqu'à 1 µm ont été identifiés par EBSD aux joints de grains ou au sein des lattes/plaquettes de phase α_{Zr}-proeutectoïde. La technique n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'hydrures γ_{ZrH} peut-être en raison de leur taille submicronique.
- Des bandes de localisation de la déformation ont été observées dès l'entrée en plasticité macroscopique. Dans certaines zones, le niveau de déformation local peut aller jusqu'à 10 – 15% pour une déformation moyenne de 2 – 3,6%. La corrélation avec la microstructure indique que ces bandes de déformation localisée apparaissent et se développent préférentiellement au voisinage des longues lattes/plaquettes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, en particulier à l'interface entre cette phase et les zones α_{Zr}-eutectoïde-T600 résultant de la transformation de la dernière zone β_{Zr} lors de trempe.
- Les zones concentrant les hydrures δ_{ZrH2-x} finement précipités peuvent supporter une déformation allant jusqu'à quelques % sans rompre.
- Les fissures secondaires ont deux origines principales :

  - rupture des hydrures massifs d'environ 1 µm de largeur interconnectés situés entre les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde et perpendiculaires à la direction de sollicitation ;
  - fissuration de la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600 à l'interface avec les lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde.

- L'endommagement semble donc être amorcé par la rupture des hydrures massifs intergranulaires, perpendiculairement à la direction de sollicitation. Ces microfissures se propagent entre ces hydrures ou par rupture fragile de la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600. La rupture se termine par la déchirure ductile des lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, probablement liée à la rupture de petits hydrures intragranulaires fins et allongés, perpendiculairement à la direction de sollicitation.

V.4. Conclusions

Des essais de traction uniaxiale ont été effectués avec une vitesse de déformation de 10^{-1} s^{-1}, en température entre 700 et 30°C au cours du refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (à 1100 – 1200°C), sur des éprouvettes prélevées dans des tubes en Zy4 (et en $M5_{Framatome}$) chargés en hydrogène et/ou en oxygène. Il est important de souligner que ces essais ont été réalisés au refroidissement avec une vitesse de refroidissement comprise entre 10 et 1°C/s, conduisant à une microstructure et à un comportement mécanique un peu différents de ceux résultant d'une trempe directe ou d'un refroidissement étagé qui sont souvent appliqués dans les études associées au scénario APRP. Des essais ont été conduits sur des matériaux contenant différentes teneurs en hydrogène, entre quelques ppm-mass. et 3200 ppm-mass., et différentes teneurs en oxygène, entre 0,13 et 0,84 %-mass.. Le module d'élasticité augmente lorsque la température diminue au refroidissement entre 700 et 30°C. Aucun effet significatif de la teneur en hydrogène ou de la teneur en oxygène n'a été observé.

Cette étude a mis en évidence l'existence d'une température de transition ductile-fragile macroscopique croissante avec la teneur en hydrogène et avec la teneur en oxygène, sans couplage marqué des effets de ces deux éléments. Cette température va jusqu'à 580°C pour 2100 ppm-mass. d'hydrogène et environ 0,9 %-mass. d'oxygène ou 500°C pour 2800 ppm-mass. d'hydrogène et environ 0,5 %-mass. d'oxygène. Cette transition en fonction des teneurs en hydrogène et en oxygène a été décrite par une relation empirique.

Au refroidissement, la ductilité diminue lorsque la température de sollicitation diminue, quelles que soient les teneurs en hydrogène et en oxygène. Lorsque le matériau est ductile, la limite d'élasticité augmente continûment avec la diminution de la température, quelles que soient les teneurs en hydrogène et en oxygène. L'hydrogène a un effet renforçant en-dessous de 500°C, induit par la présence d'hydrures et d'hydrogène en solution solide. L'hydrogène a un effet adoucissant à 700°C via l'augmentation de la proportion de la phase β_{Zr} principalement. L'oxygène a un effet renforçant quelle que soit la teneur en hydrogène. Cependant, cet effet semble peu dépendre de la température dans la gamme investiguée. Des corrélations ont été proposées pour décrire l'évolution de la limite d'élasticité et de la contrainte maximale en fonction de la température de sollicitation et des teneurs en hydrogène et en oxygène. Un modèle mécanique a été développé pour décrire le comportement élasto-plastique du matériau lorsqu'il est ductile. Ce modèle permet de reproduire les effets de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène dans les gammes étudiées, c'est-à-dire 700 – 30°C, 3 – 3200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,13 – 0,9 %-mass. d'oxygène.

Lorsque le comportement est fragile, la résistance mécanique (contrainte maximale) décroît lorsque la teneur en hydrogène ou la teneur en oxygène augmentent. Une corrélation a été proposée pour décrire l'évolution de la contrainte maximale en fonction de la température de sollicitation et des teneurs en hydrogène et en oxygène.

Une étude fractographique a été réalisée sur les faciès de rupture des éprouvettes de traction. Des petites particules de tailles variables, jusqu'à quelques micromètres, constituées principalement de Zr et enrichies en Fe et Cr (*a priori* des précipités de phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$) ont été observées au fond de grandes cupules sur la surface de rupture des matériaux ductiles, dans les matériaux chargés en

hydrogène et/ou en oxygène. Ces petites particules, formées préférentiellement aux joints de grains ou près des joints de grains lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$, pourraient être à l'origine de l'amorçage de cavités en interagissant avec l'hydrogène aux alentours.

Sur la surface de rupture des éprouvettes contenant une forte teneur en hydrogène non chargées en oxygène, rompues de manière quasi-fragile ou fragile macroscopiquement, une alternance ductile/fragile du mode de rupture à l'échelle microscopique a été observée. Cela est dû à l'effet de « partitioning » des éléments chimiques lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$, notamment de l'oxygène et l'hydrogène, au refroidissement. Les analyses µ-ERDA et à la microsonde électronique indiquent la présence de zones ductiles fines et allongées enrichies en oxygène et appauvries en hydrogène entourant des zones ayant rompu de manière fragile enrichies en hydrogène, avec une teneur allant jusqu'à 5000 – 6000 ppm-mass., et appauvries en oxygène. La rupture des matériaux préhydrurés ayant rompu de manière fragile ou quasi-fragile à l'échelle macroscopique pourrait résulter d'un amorçage par fissuration des zones fragiles les plus riches en hydrogène suivi d'une déchirure ductile des aiguilles de phase α_{Zr}-proeutectoïde moyennement enrichies en oxygène et appauvries en hydrogène.

La surface de rupture des matériaux « modèles » chargés à la fois en oxygène et en hydrogène montre une forte hétérogénéité du mode de rupture, due à l'effet de la ségrégation des éléments chimiques, en particulier de l'hydrogène et de l'oxygène, lors de la transformation de phases au refroidissement. On observe des lattes/plaquettes α_{Zr}-proeutectoïde formées en début de refroidissement à HT, plus ou moins grossières, très enrichies en oxygène avec une teneur supérieure à 2 – 2,5 %-mass., présentant une rupture fragile par clivage avec la présence de facettes lisses et planes et de fissures secondaires. Le mode de rupture de la matrice α_{Zr}-eutectoïde enrichie en hydrogène et appauvrie en oxygène, avec la présence d'aiguilles fines de α_{Zr}-proeutectoïde moins riches en oxygène que les zones α_{Zr}-proeutectoïde formées à plus HT, dépend fortement des teneurs en hydrogène, en oxygène et de la température des essais. À l'échelle microscopique, la surface de rupture de cette zone ressemble beaucoup à celle observée sur les matériaux ne contenant que de l'hydrogène : des petites particules au fond de grandes cupules lorsque le matériau est ductile macroscopiquement et que la température de sollicitation est élevée (par exemple 350°C et 500°C pour les matériaux chargés à environ 1000 et 2000 ppm-mass. d'hydrogène respectivement), ou une alternance de modes de rupture ductile et fragile lorsque le matériau est fragile ou quasi-fragile macroscopiquement.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de déformation et de rupture, un essai de traction *in-situ* au MEB a été effectué à température ambiante sur une plaquette en Zy4 préhydrurée à 1000 ppm-mass. ayant subi un refroidissement lent depuis 1000°C jusqu'à 600°C suivi d'une trempe à l'eau. Des analyses EBSD ont été effectuées avant essai pour caractériser la microstructure du matériau. Les champs cinématiques à la surface de l'éprouvette durant l'essai de traction ont été mesurés par corrélation d'images numériques. Des hydrures δ_{ZrH2-x} macroscopiques de taille variable allant jusqu'à 1 µm de largeur ont été identifiés par EBSD aux joints de grains ou au sein des lattes/plaquettes de phase α_{Zr}-proeutectoïde. Ces hydrures peuvent supporter une déformation jusqu'à quelques % sans rompre. La technique n'a pas permis de mettre en évidence les hydrures γ_{ZrH} qui sont *a priori* de taille nanométrique.

Des bandes de localisation de la déformation ont été observées dès l'entrée en plasticité macroscopique. Dans certaines zones, le niveau de déformation local peut aller jusqu'à 10 – 15% pour une déformation

moyenne de 2 – 3,6%. La corrélation avec la microstructure indique que ces bandes de déformation localisée apparaissent et se développent préférentiellement au niveau des longues lattes/plaquettes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, en particulier à l'interface entre cette phase et les zones α_{Zr}-eutectoïde-T600 résultant de la transformation des dernières zones de phase β_{Zr} lors de la trempe. L'endommagement est donc amorcé par la rupture des hydrures massifs intergranulaires, perpendiculairement à la direction de sollicitation. Il se propage entre ces hydrures ou par la fissuration fragile de la matrice α_{Zr}-eutectoïde-T600. La rupture se termine par la déchirure ductile des lattes de phase α_{Zr}-proeutectoïde, probablement liée à la rupture de petits hydrures intragranulaires fins et allongés, perpendiculairement à la direction de sollicitation.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

L'objectif de cette thèse était d'approfondir la compréhension et d'apporter de nouvelles données permettant de mieux appréhender le comportement de la gaine en alliage de zirconium du combustible nucléaire, oxydée en vapeur à haute température et ayant subi une hydruration secondaire, pendant et après le refroidissement, simulant ainsi la fin d'un transitoire accidentel de type APRP. On visait, dans un premier temps, à investiguer de manière approfondie les effets de l'hydrogène (sans oxygène additionnel), avec de fortes teneurs, typiques de celles rencontrées en cas d'hydruration secondaire, sur les évolutions métallurgiques des alliages de zirconium au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. Dans un deuxième temps, il s'agissait d'étudier et de proposer des lois simples décrivant le comportement mécanique des matériaux en fonction de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène.

Un protocole mis au point dans cette étude a permis d'élaborer des matériaux « modèles », chargés de manière homogène en oxygène entre 0,13 et 0,9 %-mass. et/ou en hydrogène jusqu'à 7000 ppm-mass., sachant que de telles teneurs ont été peu ou pas investiguées à ce jour et que ce travail n'avait jamais été fait jusqu'à présent sur des tronçons de tube avec autant d'hydrogène et d'oxygène. Ces matériaux ont été élaborés à partir de tronçons de tubes de gainage en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ et de plaquettes en zirconium « pur » obtenu par le procédé Van Arkel (ZrVA) et contenant très peu d'oxygène (afin de s'affranchir de l'effet de l'oxygène qui est présent à l'état de réception dans les alliages industriels).

Les évolutions métallurgiques se déroulant au cours du refroidissement après incursion à HT au sein des matériaux chargés en hydrogène, à des teneurs comprises entre 320 et près de 7000 ppm-mass., ont été investiguées de manière approfondie à l'aide de différentes techniques : calorimétrie, diffraction de neutrons *in-situ* en cours de refroidissement depuis 700°C, diffraction de neutrons et de rayons X à température ambiante, microsonde électronique, µ-ERDA, microscopie électronique et EBSD. Ces investigations ont permis de clarifier et de quantifier les transformations de phases successives se produisant au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}, en particulier l'évolution des natures, des fractions volumiques, des compositions chimiques et des paramètres cristallins des différentes phases (stables ou métastables) dans les trois matériaux « modèles » étudiés (Zy4, $M5_{Framatome}$ et ZrVA) en fonction de la teneur en hydrogène, de la température et du scénario de refroidissement. Les résultats ont été systématiquement comparés aux calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données Zircobase du CEA, en tenant compte des différents éléments chimiques constituant le matériau.

Le comportement mécanique des matériaux au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr} a été caractérisé au travers d'essais de traction uniaxiale réalisés à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement (à une vitesse comprise entre environ 10 et 1°C/s) après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C sur des éprouvettes prélevées dans des tubes en Zy4 et $M5_{Framatome}$, pré-chargées aux teneurs précitées en oxygène et/ou hydrogène. La déformation élastique dans la zone utile des éprouvettes a été déterminée par corrélation d'images numériques 2D.

Un essai de traction a été réalisé *in-situ* sous MEB sur une éprouvette plane en Zy4 chargée à 1000 ppm-mass. d'hydrogène trempée depuis 600°C après refroidissement à 0,1 – 0,4°C/s depuis 1000°C. Les champs de déformation ont été suivis par corrélation d'images numériques.

D'une manière générale, les résultats ont montré que les caractéristiques métallurgiques, le comportement mécanique et le mode de rupture dépendent fortement de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène. Cette étude a permis, par ailleurs, de confirmer et de mettre en évidence l'importance de la prise en compte des effets additifs de l'hydrogène et de l'oxygène sur la fragilisation locale de la gaine post-hydruration secondaire en condition APRP.

Une augmentation du module d'élasticité été mise en évidence lorsque la température de sollicitation diminue entre 700 et 30°C. Aucun effet significatif de l'oxygène et de l'hydrogène sur cette grandeur mécanique n'a été observé. À des teneurs en hydrogène et en oxygène données, la ductilité macroscopique du matériau s'abaisse au fur et à mesure que la température de sollicitation diminue. La température de transition ductile-fragile macroscopique augmente continûment avec les teneurs en hydrogène et en oxygène, sans couplage manifeste entre les effets de ces deux éléments. La synergie des effets de l'hydrogène et de l'oxygène sur la microstructure ne se manifeste donc pas de manière marquée au niveau du comportement mécanique. La température de transition ductile-fragile macroscopique atteint environ 500°C pour le Zy4 contenant 2800 ppm-mass. d'hydrogène et 0,5 %-mass. d'oxygène et même 580°C pour le matériau contenant 2100 ppm-mass. d'hydrogène et 0,8 %-mass. d'oxygène. Une relation empirique a été proposée pour décrire la température de transition ductile-fragile macroscopique du Zy4 en fonction des teneurs en hydrogène et en oxygène dans les gammes étudiées dans cette étude.

Lorsque le matériau est ductile, la contrainte d'écoulement et la résistance mécanique augmentent avec la diminution de la température quelles que soient les teneurs en hydrogène et en oxygène. À l'inverse, la résistance mécanique diminue significativement lors du refroidissement pour les matériaux présentant une rupture fragile à l'échelle macroscopique. Lorsque la teneur en oxygène augmente, la contrainte d'écoulement augmente quand le matériau est ductile et la contrainte à rupture diminue quand le matériau est fragile. Cet effet de l'oxygène semble peu dépendre de la température. L'effet de l'hydrogène sur la contrainte d'écoulement et la résistance mécanique dépend de la température de sollicitation. À 700°C, le matériau est ductile pour toutes les teneurs en hydrogène et en oxygène testées. Quand le matériau contient au moins 0,5 %-mass. d'oxygène, la ductilité à 700°C diminue lorsque la teneur en hydrogène augmente, tout en restant significative. À cette température, la contrainte d'écoulement du matériau contenant plus de 1000 ppm-mass. d'hydrogène est un peu plus basse que celle du matériau non chargé en hydrogène, quelle que soit la teneur en oxygène. En-dessous de 500°C, lorsqu'on augmente la teneur en hydrogène, la contrainte d'écoulement augmente légèrement quand le comportement est ductile tandis que la contrainte à rupture diminue quand le comportement est fragile, quelle que soit la teneur en oxygène. Des relations empiriques ont été proposées pour décrire les évolutions de la limite d'élasticité (lorsque le matériau est ductile) et de la résistance mécanique, et une loi phénoménologique a été développée pour décrire le comportement plastique du matériau (lorsqu'il est ductile), en fonction de la température (entre 700 et 30°C), de la teneur en oxygène (entre 0,13 et 0,9 %-mass.) et de la teneur en hydrogène (jusqu'à 3200 ppm-mass.). Ces données et ces lois devraient être

utiles pour mieux interpréter dans le futur le comportement mécanique de la gaine en condition d'APRP, suite à des phénomènes d'hydruration secondaire post-ballonnement-éclatement de la gaine.

Le comportement mécanique est évidemment lié à l'état métallurgique et à la microstructure du matériau, qui résultent des transformations successives suivantes, qui s'opèrent lors du refroidissement :

- Dans les matériaux contenant plus de 1000 ppm-mass. d'hydrogène, une réaction de type eutectoïde a été observée entre environ 550 et 500°C. Cette réaction correspond aux dernières zones de phase β_{Zr} non encore transformée se décomposant simultanément en phase α_{Zr} et en hydrures δ_{ZrH2-x}. Elle débute à environ 540°C ou 520°C respectivement pour le Zy4 ou le $M5_{Framatome}$ chargés à 3300 ppm-mass. en hydrogène refroidis à une vitesse moyenne de 0,01°C/s depuis 700°C.
- Lors du refroidissement au-dessus de ces températures de transition eutectoïde, la phase β_{Zr} se transforme en phase α_{Zr}-proeutectoïde. Cette transformation s'accompagne d'un « partitioning » des éléments chimiques, en particulier de l'hydrogène et de l'oxygène qui sont en solution solide à ces températures. Par exemple, dans les matériaux contenant environ 3300 ppm-mass. d'hydrogène en moyenne, des zones contenant près de 6000 ppm-mass. d'hydrogène entourées de zones contenant « seulement » quelques centaines de ppm-mass. d'hydrogène ont été mises en évidence, notamment grâce à des cartographies quantitatives réalisées à la microsonde nucléaire µ-ERDA. Les résultats des analyses de diffraction de neutrons ont permis de quantifier l'effet de ce « partitioning » microchimique sur l'évolution des paramètres de maille cristalline respectifs des phases α_{Zr} et β_{Zr} au cours du refroidissement.
- Lors de la transition eutectoïde, la phase β_{Zr} résiduelle se transforme en phase α_{Zr}-eutectoïde et en hydrures δ_{ZrH2-x}. Dans le cas du $M5_{Framatome}$, il reste une quantité (faible) de phase β_{Zr} résiduelle métastable, enrichie en Nb et en H, notée β_{Zr}^{*}(Nb, H), à basse température. La fraction de β_{Zr}^{*}(Nb, H) est d'autant plus élevée que la teneur en hydrogène ou la vitesse de refroidissement sont élevées. La majorité des hydrures δ_{ZrH2-x} précipite lors de la réaction eutectoïde. Néanmoins, des hydrures δ_{ZrH2-x} plus petits continuent à précipiter aux températures inférieures. Les analyses par diffraction de neutrons ont mis en évidence la précipitation d'hydrures γ_{ZrH} (potentiellement métastables) à partir de 350°C au refroidissement. Malgré la complexité des évolutions métallurgiques, les résultats expérimentaux (obtenus par diffraction de neutrons *in-situ*) sont en bonne cohérence avec les prédictions thermodynamiques, dans un domaine de composition chimique dans lequel ces calculs n'avaient pas encore été validés expérimentalement.
- À la fin du refroidissement, les analyses par la diffraction de neutrons ont relevé la présence d'hydrures γ_{ZrH} à température ambiante quelle que soit la teneur en hydrogène, comprise entre 320 et 3300 ppm-mass., et pour différents scénarios de refroidissement, que ce soit une trempe directe depuis 1000°C, une trempe étagée depuis 600°C après refroidissement à une vitesse de 0,4 – 1°C/s entre 1000 et 600°C ou un refroidissement lent à une vitesse moyenne de 0,01°C/s. La quantité de cette phase est d'autant plus importante que la teneur globale en hydrogène et la vitesse de refroidissement sont élevées, sa fraction devenant même supérieure à la phase « d'équilibre » δ_{ZrH2-x} lorsque la trempe finale à l'eau est effectuée depuis une température supérieure au « palier » eutectoïde. La diffraction de neutrons a, par ailleurs, mis en évidence la présence d'une quantité d'hydrogène significative restant en solution solide en sursaturation

dans la phase α_{Zr} à température ambiante. Comme pour les fractions respectives de phases « métastables » (*i.e.*, β_{Zr}^{*}(Nb, H) et γ_{ZrH}), la concentration d'hydrogène en solution solide est d'autant plus élevée que la teneur globale en hydrogène dans le matériau ou la vitesse de refroidissement sont élevées. Pour le matériau contenant une forte teneur en hydrogène étudiée dans cette étude, environ 3300 ppm-mass., une quantité significative d'hydrogène allant jusqu'à deux tiers de la teneur totale se trouve dans un état métastable, dans les hydrures γ_{ZrH} et en sursaturation dans la matrice α_{Zr}, à température ambiante après une trempe depuis une température au-dessus de la réaction eutectoïde, c'est-à-dire une trempe directe depuis 1000°C ou une trempe étagée depuis 600°C. Cela ne pouvait pas être anticipé en l'absence de données expérimentales sur matériaux modèles et sans l'application de différents scénarios de refroidissement. Les analyses par diffraction de neutrons et DRX à température ambiante ont montré que les paramètres de maille de la phase α_{Zr} augmentent avec la teneur globale en hydrogène, de 320, 1100 – 1500 et 3300 ppm-mass., quel que soit le scénario de refroidissement. Cela serait dû, d'une part, à un effet direct de l'hydrogène et, d'autre part, à un effet indirect de l'hydrogène via son impact sur la redistribution spatiale des autres éléments, en particulier de l'oxygène.

Ainsi, les effets des teneurs globales en hydrogène et en oxygène et de la température sur le comportement mécanique du matériau sont liés non seulement à leurs effets sur la fraction, la répartition et la composition chimique (via le « partitioning » microchimique lors des transformations de phases au refroidissement avant et pendant la réaction eutectoïde) des phases en présence, mais également à leurs effets sur le comportement mécanique des phases.

Une hétérogénéité du mode de rupture a été observée à l'échelle de la microstructure dans les échantillons rompus de manière quasi-fragile ou fragile macroscopiquement. Cette hétérogénéité est due à l'effet du « partitioning » des éléments chimiques lors de la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement. En effet, on peut distinguer les zones de phase α_{Zr}-proeutectoïde, aux joints et à l'intérieur des ex-grains β_{Zr}, issues de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ avant la réaction eutectoïde, plus riches en oxygène et moins riches en hydrogène, et des zones de phase α_{Zr}-eutectoïde issues de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ lors de la réaction eutectoïde, plus riches en hydrogène mais moins riches en oxygène. Les teneurs locales en oxygène et en hydrogène dépendent notamment des concentrations globales de ces éléments et du scénario de refroidissement. La déformation tend à se localiser à l'interface entre les zones de phase α_{Zr}-proeutectoïde et les zones de phase α_{Zr}-eutectoïde, possiblement en raison du contraste mécanique entre ces phases. Le comportement mécanique des matériaux étudiés apparaît toutefois particulièrement complexe car, dans certains cas, selon la température de sollicitation et selon les teneurs locales en oxygène et en hydrogène, les zones fragiles correspondraient à la phase α_{Zr}-eutectoïde et les zones ductiles à la phase α_{Zr}-proeutectoïde ; dans d'autres cas, ce sont les zones de phase α_{Zr}-eutectoïde qui seraient les plus ductiles et les zones de phase α_{Zr}-proeutectoïde les plus fragiles. Les hydrures (et dans une moindre mesure les précipités de phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$) joueraient un rôle sur l'amorçage de la rupture, plus ou moins important selon la température de sollicitation et les teneurs en oxygène et en hydrogène.

Perspectives

L'étude réalisée dans le cadre de cette thèse a permis d'apporter des nouvelles données et de nouveaux éléments de compréhension sur les effets de l'hydrogène seul et de l'oxygène seul, ainsi que sur les effets conjoints de ces deux éléments, sur les évolutions métallurgiques et les propriétés mécaniques des alliages de zirconium au cours du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}.

Toutefois, un certain nombre d'hypothèses mériteraient d'être mieux confortées et des aspects qui n'ont pas pu être abordés dans cette étude faute de temps nécessiteraient d'être développés et approfondis.

Les analyses *in-situ* et *post-facto* menées dans cette étude ont permis d'étudier qualitativement et quantitativement les évolutions métallurgiques se déroulant au refroidissement dans les matériaux chargés uniquement en hydrogène. Il serait intéressant de réaliser des analyses du même type sur des échantillons chargés à la fois en hydrogène et en oxygène dans les gammes étudiées dans cette étude, en conditions de quasi-équilibre mais aussi en conditions plus dynamiques.

Faute d'éprouvettes supplémentaires disponibles, la plupart des essais de traction ont été effectués à des températures comprises entre 350 et 700°C. Il serait intéressant de conduire des essais du même type à plus basse température, notamment à température ambiante. Par ailleurs, les essais mécaniques ont été réalisés à une seule vitesse de déformation (10^{-1} s^{-1}). Il conviendrait d'étudier la sensibilité du comportement à la vitesse de sollicitation. En outre, les éprouvettes ont été testées au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} pour une vitesse de refroidissement modérée de quelques °C/s à quelques dixièmes de °C/s. Compte-tenu de l'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure du matériau, il y aurait un intérêt à réaliser des essais de caractérisation mécaniques sur des échantillons refroidis à d'autres vitesses, plus rapides notamment.

Des corrélations et un modèle mécanique phénoménologiques ont été proposés pour décrire le comportement mécanique des matériaux en fonction de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène. Ces lois ont été établies à partir de données obtenues en conditions quasi-isothermes. On peut envisager de les utiliser pour simuler la réponse mécanique du matériau sollicité au cours du refroidissement, en conditions anisothermes donc, mais tant que les vitesses de refroidissement restent modérées. Pour vérifier que les lois décrivent correctement le comportement du matériau lorsque le chargement mécanique et le chargement thermique évoluent en même temps, on pourrait envisager de les confronter à des résultats d'essais mécaniques durant lesquels des histoires de chargement thermomécanique plus complexes seraient appliquées. Ces lois pourraient ensuite être utilisées pour simuler la réponse mécanique de la gaine lors d'essais semi-intégraux de type APRP comme ceux réalisés par Thieurmel *et al.* (Thieurmel, 2018; Thieurmel et al., 2019).

Les résultats ont montré que le comportement mécanique macroscopique du matériau est directement lié aux hétérogénéités microstructurales, microchimiques notamment, résultant des transformations de phases se produisant au refroidissement. Il serait intéressant d'étudier de manière plus approfondie ce lien entre la microstructure du matériau et le comportement macroscopique. Cela permettrait notamment de mieux appréhender l'effet du scenario de refroidissement et de la composition chimique du matériau. Pour cela, il pourrait être envisagé de mettre en place une approche micromécanique, passant par la

caractérisation des propriétés mécaniques et des modes de déformation et de rupture du matériau à différentes échelles, via la réalisation d'essais mécaniques *in-situ* sous MEB, à l'image du premier essai effectué durant cette thèse, ou d'essais de nano- ou micro-indentation par exemple. Ces données pourraient alimenter une modélisation numérique à l'échelle de la microstructure, tenant compte de la morphologie et des propriétés des différentes zones, permettant de remonter, via une homogénéisation, au comportement mécanique macroscopique. Cet objectif reste toutefois ambitieux car, comme l'a montré ce travail, les différentes phases/sous-structures peuvent être tantôt ductiles, tantôt fragiles, selon leurs fractions et leurs concentrations respectives en oxygène et en hydrogène. Par ailleurs, en toute rigueur, pour les échantillons trempés depuis une température supérieure au « palier » eutectoïde, il faudrait pouvoir déconvoluer les effets respectifs durcissant et/ou fragilisant de l'hydrogène en solution solide en sursaturation dans la matrice α_{Zr} et des phases d'hydrures précipitées.

Concernant plus particulièrement les deux types d'hydrures observés, les hydrures δ_{ZrH2-x} micrométriques et leur rôle sur l'endommagement du matériau ont été mis en évidence à partir d'observations au MEB et d'analyses EBSD. En revanche, les hydrures γ_{ZrH} n'ont pas pu être observés. Il serait alors intéressant d'étudier de manière plus approfondie, via des caractérisations au MEB, au MET ou par EBSD, la morphologie, la localisation et l'orientation des différents types d'hydrures et de faire le lien avec la déformation et la rupture locales du matériau.

Bibliographie

Abriata, J.P., Garcés, J., Versaci, R. The O−Zr (Oxygen-Zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol.7(2) p.116–124 (**1986**).

Aladjem, A., Lewis, F.A. Zirconium-Hydrogen. *Solid State Phenomena*, vol.49–50 p.281–330 (**1996**).

Aurelio, G., Guillermet, A.F., Cuello, G.J., Campo, J. Structural properties and stability of metastable phases in the Zr-Nb system: Part II. Aging of bcc (β) alloys and assessment of β-Zr. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol.34(12) p.2771–2779 (**2003**).

Bai, J.B. Effect of Hydriding Temperature and Strain Rate on the Ductile-Brittle Transition in β Treated Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.33(2) p.141–146 (**1996**).

Bailey, J.E. Electron microscope observations on the precipitation of zirconium hydride in zirconium. *Acta Metallurgica*, vol.11(4) p.267–280 (**1963**).

Baker, L.Jr., Just, L.C. Studies of Metal–Water Reactions at High Temperatures. III. Experimental and Theoretical Studies of the Zirconium–Water Reaction. *Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (USA), ANL-6548*, (**1962**).

Barberis, P. Propriétés du zirconium et du hafnium. *Techniques de l'Ingénieur*, (**2015**).

Barberis, P. Métallurgie du zirconium et du hafnium. *Techniques de l'Ingénieur*, (**2016**).

Barbu, A., Massoud, J.P. Comportement des matériaux dans le cœur des REP. *Techniques de l'Ingénieur*, (**2008**).

Barraclough, K.G., Beevers, C.J. The nature of the γ-phase in zirconium-hydrogen alloys. *Journal of the Less Common Metals*, vol.35(1) p.177–179 (**1974**).

Bashkin, I.O., Malyshev, V.Y., Myshlyaev. Reversible $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ transformation in zirconium deuteride. *Soviet Physics Solid State*, vol.34 p.1182–1184 (**1992**).

Beck, R.L., Mueller, W.M. Metal Hydrides : Chapter 7 - Zirconium Hydrides and Hafnium Hydrides. *Academic Press*, p.241–335 (**1968**).

Benites, G.M., Fernández Guillermet, A. Structural properties of metastable phases in Zr–Nb alloys: II. Systematics of the atomic volumes and interatomic distances. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.302(1) p.192–198 (**2000**).

Beranger, G., Lacombe, P. Contribution à l'étude de la cinétique de l'oxydation du zirconium α et de la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde. *Journal of Nuclear Materials*, vol.16(2) p.190–207 (**1965**).

Billone, M., Yan, Y., Burtseva, T., Daum, R. Cladding embrittlement during postulated loss-of-coolant accidents. *Argonne National Lab., IL (USA), NUREG/CR-696*, (**2008**).

Boisot, P., Béranger, G. Variations des paramètres cristallins de la solution solide a zirconium-oxygène en fonction de la teneur en oxygène. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences, Paris - Série C*, vol.269 p.587–590 (**1969**).

Bordet, P. Affinement de diagrammes de diffraction de poudres par la méthode de Rietveld. *Insitut Néel, CNRS-UGA, Grenoble. Cours de La Formation Diffraction Par Les Matériaux Polycristallins*, (**2016**).

Bossis, P., Pecheur, D., Hanifi, K., Thomazet, J., Blat, M. Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4. *Journal of ASTM International*, vol.3(1) p.494–524 (**2004**).

Brachet, J.-C., Vandenberghe, V. Comments to papers of J.H. Kim et al. [1] and M. Große et al. [2] recently published in JNM "On the hydrogen uptake of Zircaloy-4 and M5^{TM} alloys subjected to steam oxidation in the 1100–1250°C temperature range." *Journal of Nuclear Materials*, vol.395(1) p.169–172 (**2009**).

Brachet, J.C., Béchade, J.L., Castaing, A., Le Blanc, L., Jouen, T. Relationship between Crystallographic Texture and Dilatometric Behaviour of a Hexagonal Polycrystalline Material. *Materials Science Forum*, vol.273–275 p.529–534 (**1998**).

Brachet, J.C., Portier, L., Forgeron, T., Hivroz, J., Hamon, D., Guilbert, T., Bredel, T., Yvon, P., Mardon, J.P., Jacques, P. Influence of hydrogen content on the alpha/beta phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy4, M4 (ZrSnFeV) and M5 (ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient. *In Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium, Annecy, France*, p.673–701 (**2002**).

Brachet, J.C., Portier, L., Maillot, V., Forgeron, T., Mardon, J.P., Jacques, P., Lesbros, A. Overview of the CEA Data on the Influence of Hydrogen on the Metallurgical and Thermal-mechanical Behavior of Zircaloy-4 and M5 Alloys under LOCA Conditions. *In Nuclear Safety Research Conference, Washington DC, USA*, No.5 p.1–28 (**2004**).

Brachet, J.C., Vandenberghe-Maillot, V., Portier, L., Gilbon, D., Lesbros, A., Waeckel, N., Mardon, J.P. Hydrogen content, pre-oxidation and cooling scenario effects on postquench microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 and M5 alloys in LOCA conditions. *Journal of ASTM International*, vol.5(5) p.1–28 (**2008**).

Brachet, J.C., Toffolon-Masclet, C., Hamon, D., Guilbert, T., Trego, G., Jourdan, J., Stern, A., Raepsaet, C. Oxygen, Hydrogen and Main Alloying Chemical Elements Partitioning Upon Alpha-Beta Phase Transformation in Zirconium Alloys. *Solid State Phenomena*, vol.172–174 p.753–759 (**2011**).

Brachet, J.C., Hamon, D., Raepsaet, C. Capabilities of EPMA and µ-ERDA to quantify the micro-chemical elements partitioning within nuclear fuel cladding materials after LOCA transient. *In HPG Meeting on LOCA, Lyon, France*, (**2012**).

Brachet, J.C., Hamon, D., Béchade, J.L., Forget, P., Toffolon-Masclet, C., Raepsaet, C., Mardon, J.P., Sebbari, B. Quantification of the chemical elements partitioning within pre-hydrided Zircaloy-4 after high temperature steam oxidation as a function of the final cooling scenario (LOCA conditions) and consequences on the (local) materials hardening. *Proceeding of IAEA Technical Meeting on Fuel Behaviour and Modelling under Severe Transient and LOCA Conditions, Japan*, p.253–265 (**2013**).

Brachet, J.-C., Hamon, D., Le Saux, M., Vandenberghe, V., Toffolon-Masclet, C., Rouesne, E., Urvoy, S., Béchade, J.-L., Raepsaet, C., Lacour, J.-L., Bayon, G., Ott, F. 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 elastic recoil detection analysis and laser induced breakdown spectroscopy microprobe. *Journal of Nuclear Materials*, vol.488 p.267–286 (**2017**).

Bradbrook, J.S., Lorimer, G.W., Ridley, N. The precipitation of zirconium hydride in zirconium and zircaloy-2. *Journal of Nuclear Materials*, vol.42(2) p.142–160 (**1972**).

Bunnell, L.R., Mellinger, G.B., Bates, J.L. High-temperature properties of Zy-O alloys. *EPRI NP-524. Research Project 251-1*, (**1977**).

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

Cabrera Salcedo, A. Modélisation du comportement mécanique "post-trempe", après oxydation à haute température, des gaines de combustible des réacteurs à eau pressurisée. *Thèse de doctorat, MINES ParisTech, France*, (**2012**).

Cann, C.D., Atrens, A. A metallographic study of the terminal solubility of hydrogen in zirconium at low hydrogen concentrations. *Journal of Nuclear Materials*, vol.88(1) p.42–50 (**1980**).

Cann, C.D., Sexton, E.E. An electron optical study of hydride precipitation and growth at crack tips in zirconium. *Acta Metallurgica*, vol.28(9) p.1215–1221 (**1980**).

Cann, C.D., Puls, M.P., Sexton, E.E., Hutchings, W.G. The effect of metallurgical factors on hydride phases in zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, vol.126(3) p.197–205 (**1984**).

Carpenter, G.J.C. The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, vol.48(3) p.264–266 (**1973**).

Cassidy, M.P., Wayman, C.M. The crystallography of hydride formation in zirconium: I. The $\delta \rightarrow \gamma$ transformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol.11(1) p.47–56 (**1980**).

Cekić, B., Ćirić, K., Iordoc, M., Marković, S., Mitrić, M., Stojić, D. Kinetics of hydrogen absorption in Zr-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.559 p.162–166 (**2013**).

Charquet, D., Hahn, R., Ortlieb, E., Gros, J.-P., Wadier, J.-F. Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in ZrSnFeCr alloys. *In Zirconium in the Nuclear Industry: 8th Symposium, ASTM, San Diego, CA*, p.405–422 (**1988**).

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

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

Chow, C.K., Bera, P.C., Rosinger, H.E. Creep behavior of oxidized Zircaloy-4 fuel sheathing. *In Materials in Nuclear Energy, Huntsville, Canada*, (**1982**).

Chung, H.M. Fuel behavior under loss-of-coolant accident situations. *Nuclear Engineering and Technology*, vol.37(4) p.327–362 (**2005**).

Chung, H.M., Kassner, T.F. Pseudobinary zircaloy-oxygen phase diagram. *Journal of Nuclear Materials*, vol.84(1) p.327–339 (**1979**).

Chung, H.M., Kassner, T.F. Embrittlement criteria for Zircaloy fuel cladding applicable to accident situations in light-water reactors. *Argonne National Lab., IL (USA), NUREG/CR-1344*, (**1980**).

Chung, H.M., Daum, R.S., Hiller, J.M., Billone, M.C. Characteristics of Hydride Precipitation and Reorientation in Spent-Fuel Cladding. *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*, (**2002**).

Chuto, T., Nagase, F., Fuketa, T. High temperature oxidation of Nb-containing Zr alloy cladding in LOCA conditions. *Nuclear Engineering and Technology*, vol.41(2) p.163–170 (**2008**).

Couvreur, F., André, G. "In situ" Neutron Scattering study of hydrogen-containing Zircaloy-4 alloys. *Rapport d'activités Annuel Du Laboratoire Louis Brillouin (LLB), CEA Saclay, France*, (**2000**).

Cox, B. Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants. *Internal Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-996*, (**1998**).

Cox, B. A mechanism for the hydrogen uptake process in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol.264(3) p.283–294 (**1999**).

Cox, B., Pemsler, J.P. Diffusion of oxygen in growing zirconia films. *Journal of Nuclear Materials*, vol.28(1) p.73–78 (**1968**).

Crépin, J. Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement du zirconium grade 702 traité β. Application aux cordons de soudure. *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, France*, (**1995**).

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

Cussler, E.L. Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems. *Cambridge University Press*, (**1997**).

Dali, Y. Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes. *Thèse de Doctorat, Ecole Des Mines de Saint Etienne, France*, (**2007**).

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

De González, C.O., García, E.A. Determination of the diffusion coefficients of oxygen in zirconium by means of XPS. *Applied Surface Science*, vol.44(3) p.211–219 (**1990**).

Debuigne, J. 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, France*, (**1966**).

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

Dollase, W.A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, vol.19(4) p.267–272 (**1986**).

Domain, C., Besson, R., Legris, A. Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties. *Acta Materialia*, vol.50(13) p.3513–3526 (**2002**).

Douglass, D.L. The Metallurgy of Zirconium. *Atomic Energy Review, Supplement 1971*, (**1971**).

Doumalin, P. Microextensométrie locale par corrélation d'images numériques. Application aux études micromécaniques par microscopie électronique à balayage. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, France*, (**2000**).

Dupin, N., Ansara, I., Servant, C., Toffolon, C., Lemaignan, C., Brachet, J.C. A thermodynamic database for zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol.275(3) p.287–295 (**1999**).

EDF. La production d'électricité d'origine nucléaire. Disponible sur https://www.edf.fr/sites/default/files/contrib/groupe-edf/producteur-industriel/nucleaire/Notes%20d%27information/note_production_nucleaire_2018.pdf (**2018**) (Accès le 20 Jan 2020).

EDF. Detail Media. Disponible sur https://reunion.edf.fr/media/display/32916 (**2020**) (Accès le 9 Jan 2020).

Feaugas, X., Conforto, E. Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium. *PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement, Argelès-sur-Mer, France*, p.161–178 (**2009**).

Ferguson, I.F. Computer x-ray powder diffraction patterns and densities for corundum, aluminium, zirconium, delta-UZr2 and the zirconium hydrides. *United Kingdom Atomic Energy Authority (UKAEA). Rapport N° TRG-REPORT-2438(S)*, (**1976**).

Fong, R.W.L., Fazeli, F., Smith, T. Thermal Expansion Anisotropy of Zr-2.5Nb Pressure Tube Material on Heating to 1100°C. *Proceeding of 35th Annual Conference of the Canadian Nuclear Society & 38th CNS/CNA Student Conference, Saint John, New Brunswick, Canada.*, vol.1 p.636–648.

Forgeron, T., Brachet, J.C., Barcelo, F., Castaing, A., Hivroz, J., Mardon, J.P., Bernaudat, C. Experiment and Modeling of Advanced Fuel Rod Cladding Behavior Under LOCA Conditions: Alpha-Beta Phase Transformation Kinetics and EDGAR Methodology. *In STP1354-EB Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*, p.256–278 (**2000**).

Garde, A.M., Chung, H.M., Kassner, T.F. Uniaxial tensile properties of Zircaloy containing oxygen: summary report. *ANL-77-30, Argonne National Laboratory*, (**1977**).

Gasik, M.I. Chapter 14 - Technology of Niobium Ferroalloys. *Handbook of Ferroalloys*, p.411–419 (**2013**).

Gelezunas, V.L., Conn, P.K., Price, R.H. The Diffusion Coefficients for Hydrogen in β-Zirconium. *Journal of The Electrochemical Society*, vol.110(7) p.799–805 (**1963**).

Goldak, J., Lloyd, L.T., Barrett, C.S. Lattice Parameters, Thermal Expansions, and Grüneisen Coefficients of Zirconium, 4.2 to 1130°K. *Physical Review*, vol.144(2) p.478–484 (**1966**).

Gosset, D., Le Saux, M. In-situ X-ray diffraction analysis of zirconia layer formed on zirconium alloys oxidized at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, vol.458 p.245–252 (**2015**).

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

Gravereau, P. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. *Institut de Chimie de La Matière Condensée de Bordeaux. Université de Bordeaux 1*, (**2012**).

Grosse, M., Roessger, C., Stuckert, J., Steinbrueck, M., Kaestner, A., Kardjilov, N., Schillinger, B. Neutron Imaging Investigations of the Secondary Hydriding of Nuclear Fuel Cladding Alloys during Loss of Coolant Accidents. *Physics Procedia*, vol.69 p.436–444 (**2015**).

Grosse, M., Steinbrueck, M., Schillinger, B., Kaestner, A. In Situ Investigations of the Hydrogen Uptake of Zirconium Alloys during Steam Oxidation. *In Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium*, p.1114–1135 (**2018**).

Grosse, M.K., Stuckert, J., Steinbrück, M., Kaestner, A.P., Hartmann, S. Neutron Radiography and Tomography Investigations of the Secondary Hydriding of Zircaloy-4 during Simulated Loss of Coolant Nuclear Accidents. *Physics Procedia*, vol.43 p.294–306 (**2013**).

Guilbert-Banti, S., Lacote, P., Taraud, G., Berger, P., Desquines, J., Duriez, C. Influence of hydrogen on the oxygen solubility in Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, vol.469 p.228–236 (**2016**).

Hache, G., Chung, H.M. The history of LOCA embrittlement criteria. *Argonne National Lab, ANL/ET/CP--102703*, (**2001**).

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

Heiming, A., Petry, W., Trampenau, J., Miekeley, W., Cockcroft, J. The temperature dependence of the lattice parameters of pure BCC Zr and BCC Zr-2 at.%Co. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol.4(3) p.727–733 (**1992**).

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

Hellouin de Menibus, A., Guilbert, T., Auzoux, Q., Toffolon, C., Brachet, J.-C., Bechade, J.-L. Hydrogen contribution to the thermal expansion of hydrided Zircaloy-4 cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials*, vol.440(1) p.169–177 (**2013**).

Hirschfelder, J., Curtiss, C.F., Bird, R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. *Wiley, New York*, (**1954**).

Hobson, D.O. Ductile-brittle behavior of Zircaloy fuel cladding. *In ANS Topical Meeting on Water Reactor Safety, Salt Lake City, Utah*, p.274–288 (**1973**).

Hobson, D.O., Rittenhouse, P.L. Embrittlement of Zircaloy clad fuel rods by steam during LOCA transients. *Oak Ridge National Lab., Tenn., ORNL-4758*, (**1972**).

Holliger, L. Modélisation à l'échelle atomique des transformations de phase dans le système H-Zr. *Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, France*, (**2010**).

Holt, R.A. The beta to alpha phase transformation in zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, vol.35(3) p.322–334 (**1970**).

Hong, H.S., Kim, S.J., Lee, K.S. Effect of oxygen content on the beta-quenched microstructure of modified Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, vol.265(1–2) p.108–111 (**1999**).

Hunt, C.E.L., Niessen, P. The continuous cooling transformation behaviour of zirconium-niobium-oxygen alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol.38(1) p.17–25 (**1971**).

IAEA. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data. *International Atomic Energy Agency*, (**2008**).

IRSN. Les critères de sûreté liés à la première barrière de confinement d'un réacteur nucléaire : les critères de sûreté RIA et APRP. Disponible sur http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/criteres_surete_ria_aprp/ (**2012**) (Accès le 30 Nov 2019).

Kaufmann, P.D., Baroch, E.F. Potential for Improvement of Mechanical Properties in Zircaloy Cold-Rolled Strip and Sheet. *Zirconium in Nuclear Applications, ASTM STP 551*, p.129–139 (**1974**).

Kearns, J.J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, vol.22(3) p.292–303 (**1967**).

Kearns, J.J. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, vol.43(3) p.330–338 (**1972**).

Khatamian, D. Effect of β-Zr decomposition on the solubility limits for H in Zr–2.5Nb. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.356–357 p.22–26 (**2003**).

Khatamian, D. DSC "peak temperature" versus "maximum slope temperature" in determining TSSD temperature. *Journal of Nuclear Materials*, vol.405(2) p.171–176 (**2010**).

Khatamian, D., Ling, V.C. Hydrogen solubility limits in α- and β-zirconium. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.253–254 p.162–166 (**1997**).

Khatamian, D., Root, J.H. Comparison of TSSD results obtained by differential scanning calorimetry and neutron diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, vol.372(1) p.106–113 (**2008**).

Khatamian, D., Pan, Z.L., Puls, M.P., Cann, C.D. Hydrogen solubility limits in Excel, an experimental zirconium-based alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.231(1) p.488–493 (**1995**).

Khoda-Bakhsh, R., Ross, D.K. Determination of the hydrogen site occupation in the α phase of zirconium hydride and in the α and β phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering. *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol.12(1) p.15–24 (**1982**).

Kim, J.-S., Kim, Y.-S. Effect of thermal history on the terminal solid solubility of hydrogen in Zircaloy-4. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.39(29) p.16442–16449 (**2014**).

Kim, J.H., Choi, B.K., Baek, J.H., Jeong, Y.H. Effects of oxide and hydrogen on the behavior of Zircaloy-4 cladding during the loss of the coolant accident (LOCA). *Nuclear Engineering and Design*, vol.236(22) p.2386–2393 (**2006**).

Kim, J.H., Lee, M.H., Choi, B.K., Jeong, Y.H. Failure behavior of Zircaloy-4 cladding after oxidation and water quench. *Journal of Nuclear Materials*, vol.362(1) p.36–45 (**2007**).

Kim, J.-S., Kim, T.-H., Kook, D.-H., Kim, Y.-S. Effects of hydride morphology on the embrittlement of Zircaloy-4 cladding. *Journal of Nuclear Materials*, vol.456 p.235–245 (**2015a**).

Kim, S.-D., Rhyim, Y., Kim, J.-S., Yoon, J. Characterization of zirconium hydrides in Zircaloy-4 cladding with respect to cooling rate. *Journal of Nuclear Materials*, vol.465 p.731–736 (**2015b**).

Kiran Kumar, N.A.P., Szpunar, J.A., He, Z. Preferential precipitation of hydrides in textured zircaloy-4 sheets. *Journal of Nuclear Materials*, vol.403(1) p.101–107 (**2010**).

Kisi, E.H., Howard, C.J. Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation. *Key Engineering Materials*, vol.153–154 p.1–36 (**1998**).

Kubashewski, O. Diffusion. *Atomic Energy Review, Special Issue, N° 6*, p.263–268 (**1976**).

Lafaye, P., Toffolon-Masclet, C., Crivello, J.-C., Joubert, J.-M. Experimental investigations and thermodynamic modelling of the Cr–Nb–Sn–Zr system. *Calphad*, vol.64 p.43–54 (**2019**).

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

Le Bail, A. Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting. *In Accuracy in Powder Diffraction II, NIST Special Publication*, vol.846 (**1992**).

Le Hong, T., Turque, I., Le Saux, M., Brachet, J.C., Crépin, J., Barrès, Q., Guilbert, T., Guillou, R., Joubert, J.-M., Toffolon-Masclet, C. Metallurgical evolutions of zirconium alloys containing high hydro-gen contents during cooling from high temperature. *Proceeding of Fontevraud 9, Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to Light Water NPP's Safety, Performance and Reliability, Avignon, France*, (**2018**).

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

Le Saux, M., Vandenberghe, V., Crébier, P., Brachet, J.C., Gilbon, D., Jacques, P., Cabrera Salcedo, A. Influence of Steam Pressure on the High Temperature Oxidation and Post-Cooling Mechanical Properties of Zircaloy-4 and M5 Cladding (LOCA Conditions). *In Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium, STP 1543*, p.1002–1053 (**2014**).

Le Saux, M., Guilbert, T., Brachet, J.C. An approach to study oxidation-induced stresses in Zr alloys oxidized at high temperature. *Corrosion Science*, vol.140 p.79–91 (**2018**).

Le Saux, M., Brachet, J.C., Vandenberghe, V., Rouesne, E., Urvoy, S., Ambard, A., Chosson, R. Effect of a pre-oxide on the high temperature steam oxidation of Zircaloy-4 and M5Framatome alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol.518 p.386–399 (**2019**).

Lebon, C. Etude expérimentale et simulation numérique des mécanismes de plasticité dans les alliages de zirconium. *Thèse de Doctorat, Université Des Sciences et Technologies de La Rochelle, France*, (**2011**).

Lee, H., Kim, K., Kim, J.-S., Kim, Y.-S. Effects of hydride precipitation on the mechanical property of cold worked zirconium alloys in fully recrystallized condition. *Nuclear Engineering and Technology*, vol.52(2) p.352–359 (**2020**).

Lemaignan, C., Motta, A.T. Zirconium alloys in nuclear applications. *Materials Science and Technology*, vol.10.B p.1–51 (**1994**).

Libowitz, G.G. A pressure-composition-temperature study of the zirconium-hydrogen system at high hydrogen contents. *Journal of Nuclear Materials*, vol.5(2) p.228–233 (**1962**).

Ma, X., Toffolon-Masclet, C., Guilbert, T., Hamon, D., Brachet, J.C. Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523K. *Journal of Nuclear Materials*, vol.377(2) p.359–369 (**2008**).

Mac Inteer, W., Baty, W.A., Tein, K.O. The influence of tin content on the thermal creep of Zircaloy-4. *In Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*, p.621–640 (**1989**).

Maimaitiyili, T., Steuwer, A., Bjerkén, C., Blomqvist, J., Hoelzel, M., Ion, J.C., Zanellato, O. The preparation of Zr-deuteride and phase stability studies of the Zr-D system. *Journal of Nuclear Materials*, vol.485 p.243–252 (**2017**).

Mallet, M., Albrecht, W. High temperature oxidation of two zirconium-tin alloys. *Journal of Electrochemical Society*, vol.102 p.407–414 (**1955**).

Mardon, J.P. Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée. *Techniques de l'Ingénieur*, (**2008**).

Mardon, J.P., Charquet, D., Senevat, J. Influence of composition and fabrication process on out of-pile and in-pile properties of M5 alloy. *In Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*, p.505–524 (**2000**).

Mardon, J.P., Garner, G.L., Hoffmann, P.B. M5® a breakthrough in Zr Alloy. *In Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM, Orlando, Florida, USA*, p.577–586 (**2010**).

Massicot, B. Étude du système Fe–Ti–V et de ses applications au stockage de l'hydrogène. *Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France*, (**2009**).

Mayer, M. SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA. *Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry. American Institute of Physics Conference Proceedings 475*, p.541 (**1998**).

Mazères, B. Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation à haute température et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium. *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France.*, (**2013**).

Mazères, B., Desgranges, C., Toffolon-Masclet, C., Monceau, D. Contribution to Modeling of Hydrogen Effect on Oxygen Diffusion in Zy-4 Alloy During High Temperature Steam Oxidation. *Oxidation of Metals*, vol.79 p.121–133 (**2013**).

McMinn, A., Darby, E.C., Schofield, J.S. The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys. *In Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*, p.173–195 (**2000**).

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

Moalem, M., Olander, D.R. The high-temperature solubility of hydrogen in pure and oxygen-containing Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, vol.178(1) p.61–72 (**1991**).

Nagase, F. Behavior of LWR fuel during loss-of-coolant accidents. *Comprehensive Nuclear Materials 2*, p.595–608 (**2012**).

Nagase, F., Fuketa, T. Behavior of Pre-hydrided Zircaloy-4 Cladding under Simulated LOCA Conditions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.42(2) p.209–218 (**2005**).

Nagase, F., Fuketa, T. Fracture Behavior of Irradiated Zircaloy-4 Cladding under Simulated LOCA Conditions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.43(9) p.1114–1119 (**2006**).

Nagase, F., Otomo, T., Uetsuka, H. Oxidation Kinetics of Low-Sn Zircaloy-4 at the Temperature Range from 773 to 1,573K. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.40(4) p.213–219 (**2003**).

Narang, P.P., Paul, G.L., Taylor, K.N.R. Location of hydrogen in α-zirconium. *Journal of the Less Common Metals*, vol.56(1) p.125–128 (**1977**).

Nath, B., Lorimer, G.W., Ridley, N. The relationship between gamma and delta hydrides in zirconium-hydrogen alloys of low hydrogen concentration. *Journal of Nuclear Materials*, vol.49(3) p.262–280 (**1974**).

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

Northwood, D.O., Kosasih, U. Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys. *International Metals Reviews*, vol.28(1) p.92–121 (**1983**).

Northwood, D.O., Lim, D.T.H. A TEM metallographic study of hydrides in a Zr-2.5wt%Nb alloy. *Metallography*, vol.14(1) p.21–35 (**1981**).

Okamoto, H. O-Zr (Oxygen-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol.28(5) p.498–498 (**2007**).

Pan, Z.L., Puls, M.P. Precipitation and dissolution peaks of hydride in Zr–2.5Nb during quasistatic thermal cycles. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.310(1) p.214–218 (**2000**).

Pawel, R.E. Oxygen diffusion in beta zircaloy during steam oxidation. *Journal of Nuclear Materials*, vol.50(3) p.247–258 (**1974**).

Pawel, R.E., Cathcart, J.V., Campbell, J.J. The oxidation of zircaloy-4 at 900 and 1100°c in high pressure steam. *Journal of Nuclear Materials*, vol.82(1) p.129–139 (**1979**).

Pawley, G.S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography*, vol.14(6) p.357–361 (**1981**).

Perkins, R.A. Oxygen diffusion in β-Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, vol.68(2) p.148–160 (**1977**).

Perovic, V., Weatherly, G.C., Simpson, C.J. Hydride precipitation in α/β zirconium alloys. *Acta Metallurgica*, vol.31(9) p.1381–1391 (**1983**).

Perovic, V., Weatherly, G.C., MacEwen, S.R., Leger, M. The influence of prior deformation on hydride precipitation in zircaloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, vol.40(2) p.363–372 (**1992**).

Ploc, R.A. The lattice parameter of cubic ZrO2 formed on zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, vol.99(1) p.124–128 (**1981**).

Portier, L., Bredel, T., Brachet, J.C., Maillot, V., Mardon, J.-P., Lesbros, A. Influence of Long Service Exposures on the Thermal-Mechanical Behavior of Zy-4 and M5^{TM} Alloys in LOCA Conditions. *Journal of ASTM International*, vol.2(2) p.1–24 (**2005**).

Pshenichnikov, A., Stuckert, J., Walter, M. 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 p.33–39 (**2015a**).

Pshenichnikov, A., Stuckert, J., Walter, M., Litvinov, D. Hydrides and fracture of pure zirconium and zircaloy-4 hydrogenated at temperatures typical for Loss-Of-Coolant accident conditions. *In Proceedings of 23th International Conference on Nuclear Engineering, Chiba, Japan*, p.1724–1735 (**2015b**).

Puls, M.P. Elastic and plastic accommodation effects on metal-hydride solubility. *Acta Metallurgica*, vol.32(8) p.1259–1269 (**1984**).

Puls, M.P. Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol.393(2) p.350–367 (**2009**).

Raepsaet, C., Bossis, Ph., Hamon, D., Béchade, J.L., Brachet, J.C. Quantification and local distribution of hydrogen within Zircaloy-4 PWR nuclear fuel cladding tubes at the nuclear microprobe of the Pierre Süe Laboratory from μ-ERDA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol.266(10) p.2424–2428 (**2008**).

Ribis, J., Onimus, F., Béchade, J.-L., Doriot, S., Barbu, A., Cappelaere, C., Lemaignan, C. Experimental study and numerical modelling of the irradiation damage recovery in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol.403(1) p.135–146 (**2010**).

Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, vol.2(2) p.65–71 (**1969**).

Ritchie, I.G., Atrens, A. The diffusion of oxygen in alpha-zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, vol.67(3) p.254–264 (**1977**).

Rodríguez-Carvajal, J. An introduction to the program Fullprof 2000. *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA Saclay, France*, (**2001**).

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

Root, J.H., Small, W.M., Khatamian, D., Woo, O.T. Kinetics of the δ to γ zirconium hydride transformation in Zr-2.5Nb. *Acta Materialia*, vol.51(7) p.2041–2053 (**2003**).

Rosa, C.J. Oxidation of zirconium—A critical review of literature. *Journal of the Less Common Metals*, vol.16(3) p.173–201 (**1968**).

Rupa, N. Effet de l'hydrogène et des hydrures sur le comportement viscoplastique du zircaloy-4 recristallisé. *Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France*, (**2000**).

Sawatzky, A. A Proposed Criterion for the Oxygen Embrittlement of Zircaloy-4 Fuel Cladding. *Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP681, J. H. Schemel and T. P. Papazoglou, Eds., ASTM International, Philadelphia, PA*, p.479–496 (**1979**).

Sawatzky, A., Wilkins, B.J.S. Hydrogen solubility in zirconium alloys determined by thermal diffusion. *Journal of Nuclear Materials*, vol.22(3) p.304–310 (**1967**).

Serres, A. Corrosion sous contrainte par l'iode du Zircaloy-4 : cinétiques de fissuration et influence de l'irradiation sur l'amorçage. *Thèse de Doctorat, Insitut National Des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, France*, (**2008**).

Setoyama, D., Matsunaga, J., Ito, M., Muta, H., Kurosaki, K., Uno, M., Yamanaka, S., Takeda, K., Ishii, Y. Influence of additive elements on the terminal solid solubility of hydrogen for Zirconium alloy. *Journal of Nuclear Materials*, vol.344(1) p.291–294 (**2005**).

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

Simpson, L.A., Cann, C.D. Fracture toughness of zirconium hydride and its influence on the crack resistance of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, vol.87(2) p.303–316 (**1979**).

Skinner, G.B., Johnston, H.L. Thermal Expansion of Zirconium between 298°K and 1600°K. *The Journal of Chemical Physics*, vol.21(8) p.1383–1384 (**1953**).

Small, W.M., Root, J.H., Khatamian, D. Observation of kinetics of γ zirconium hydride formation in Zr–2.5Nb by neutron diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, vol.256(2) p.102–107 (**1998**).

Someno, M. Solubility and diffusion of hydrogen in zirconium. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, p.249–253 (**1960**).

Steinbrück, M. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, vol.334(1) p.58–64 (**2004**).

Steinbrück, M., Birchley, J., Goryachev, A., Große, M., Haste, T., Hózer, Z., Kisselev, A., Nalivaev, V., Semishkin, V., Sepold, L., Stuckert, J., Vér, N. Status of studies on high-temperature oxidation and quench behaviour of Zircaloy4 and E110 cladding alloys. *Proceeding of the 3rd European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR-2008) Nesseber, Vigo Hotel, Bulgaria*, (**2008**).

Stern, A. Comportement métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température. *Thèse de doctorat, MINES ParisTech, France*, (**2007**).

Stern, A., Brachet, J.-C., Maillot, V., Hamon, D., Barcelo, F., Poissonnet, S., Pineau, A., Mardon, J.-P., Lesbros, A. Investigations of the Microstructure and Mechanical Properties of Prior-β Structure as a Function of the Oxygen Content in Two Zirconium Alloys. *Journal of ASTM International*, vol.5(4) p.1–20 (**2008**).

Stuckert, J., Große, M., Rössger, C., Klimenkov, M., Steinbrück, M., Walter, M. QUENCH-LOCA program at KIT on secondary hydriding and results of the commissioning bundle test QUENCH-L0. *Nuclear Engineering and Design*, vol.255 p.185–201 (**2013**).

Suman, S., Khan, Mohd.K., Pathak, M., Singh, R.N., Chakravartty, J.K. Hydrogen in Zircaloy: Mechanism and its impacts. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.40(17) p.5976–5994 (**2015**).

Tang, R., Yang, X. Dissolution and precipitation behaviors of hydrides in N18, Zry-4 and M5 alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.34(17) p.7269–7274 (**2009**).

Thieurmel, R. Identification des conditions de rupture fragile des gaines combustibles en alliage de zirconium oxydés sous vapeur d'eau à haute température et trempé sous charges axiales. *Thèse de Doctorat, MINES ParisTech, France*, (**2018**).

Thieurmel, R., Besson, J., Pouillier, E., Parrot, A., Ambard, A., Gourgues-Lorenzon, A.-F. Contribution to the understanding of brittle fracture conditions of zirconium alloy fuel cladding tubes during LOCA transient. *Journal of Nuclear Materials*, vol.527 p.151815 (**2019**).

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

Toffolon-Masclet, C., Guilbert, T., Brachet, J.C. Study of secondary intermetallic phase precipitation/dissolution in Zr alloys by high temperature–high sensitivity calorimetry. *Journal of Nuclear Materials*, vol.372(2) p.367–378 (**2008**).

Toffolon-Masclet, C., Desgranges, C., Corvalan-Moya, C., Brachet, J.C. Simulation of the β→α(O) Phase Transformation due to Oxygen Diffusion during High Temperature Oxidation of Zirconium Alloys. *Solid State Phenomena*, vol.172 p.652–657 (**2011**).

Toffolon-Masclet, C., Desgranges, C., Brachet, J.C. A mobility database for zirconium alloys. *CALPHAD XLI, Berkeley, USA*, (**2012**).

Torres, E. 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, France*, (**2017**).

Torres, E., Desquines, J., Baietto, M.C., Coret, M., Wehling, F., Blat-Yrieix, M., Ambard, A. Adsorption and diffusion of hydrogen in Zircaloy-4. *Fontevraud 8 - Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability, Avignon, France,* (**2014**).

Traccucci, R., Leclercq, J. Thermomécanique du combustible des réacteurs à eau sous pression. *Techniques de l'Ingénieur*, vol.2 (**1996**).

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

Tricot, R. Métallurgie du zirconium, applications dans l'industrie chimique. *Journées d'études Sur Le Zirconium, Nouveau Matériau Pour Les Industries Chimiques, SF2M*, (**1990**).

Turque, I. Effet 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, France*, (**2016**).

Turque, I., Chosson, R., Saux, M., Brachet, J.-C., Vandenberghe, V., Crépin, J., Gourgues-Lorenzon, A.-F. Mechanical Behavior at High Temperatures of Highly Oxygen- or Hydrogen-Enriched α and Prior-β Phases of Zirconium Alloys. *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium, ASTM STP 1597, R. Comstock and A. Motta, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA*, p.240–280 (**2018**).

Uetsuka, H., Furuta, T., Kawasaki, S. Zircaloy-4 Cladding Embrittlement due to Inner-Surface Oxidation Under Simulated Loss-of-Coolant Condition. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.18(9) p.705–717 (**1981**).

Uetsuka, H., Furuta, T., Kawasaki, S. Embrittlement of Zircaloy-4 due to Oxidation in Environment of Stagnant Steam. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.19(2) p.158–165 (**1982**).

Uetsuka, H., Furuta, T., Kawasaki, S. Failure-Bearing Capability of Oxidized Zircaloy-4 Cladding under Simulated Loss-of -Coolant Condition. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.20(11) p.941–950 (**1983**).

Une, K., Ishimoto, S. Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, vol.322(1) p.66–72 (**2003**).

Une, K., Ishimoto, S., Etoh, Y., Ito, K., Ogata, K., Baba, T., Kamimura, K., Kobayashi, Y. The terminal solid solubility of hydrogen in irradiated Zircaloy-2 and microscopic modeling of hydride behavior. *Journal of Nuclear Materials*, vol.389(1) p.127–136 (**2009**).

Urbanic, V.F., Heidrick, T.R. High-temperature oxidation of zircaloy-2 and zircaloy-4 in steam. *Journal of Nuclear Materials*, vol.75(2) p.251–261 (**1978**).

Van Effenterre, P. Etude du diagramme d'équilibre et des transformations structurales obtenues par trempe à vitesse variable ou par revenu dans les alliages de zirconium-niobium (0 - 55 % Nb). *Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, France*, (**1972**).

Vandenberghe, V., Brachet, J.C., Le Saux, M., Gilbon, D., Billone, M., Hamon, D., Mardon, J.P., Hafidi, B. Influence of the Cooling Scenario on the Post-Quench Mechanical Properties of Pre-Hydrided Zircaloy-4 Fuel Claddings after high Temperature Steam Oxidation (LOCA Conditions). *In Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM Orlando, Florida, USA*, p.270–277 (**2010**).

Versaci, R.A., Ipohorski, M. Temperature dependence of lattice parameters of alpha-zirconium (Technical Report) | ETDEWEB. *Technical Report. CNEA-500. Comision Nacional de Energia Atomica, Buenos Aires (Argentina)*, (**1991**).

Veshchunov, M.S., Berdyshev, A.V. Modelling of hydrogen absorption by zirconium alloys during high temperature oxidation in steam. *Journal of Nuclear Materials*, vol.255(2) p.250–262 (**1998**).

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

Veznaz. Le cycle du combustible. Disponible sur http://encyclopedie-energie.org/articles/le-cycle-du-combustible-nucl%C3%A9aire (**2015**) (Accès le 21 Nov 2019).

Vizcaíno, P., Banchik, A.D., Abriata, J.P. Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: irradiation induced increase and thermal recovery. *Journal of Nuclear Materials*, vol.304(2–3) p.96–106 (**2002**).

Vogel, S. A Review of Neutron Scattering Applications to Nuclear Materials. *ISRN Materials Science*, vol.2013 (**2013**).

Wang, C., Zinkevich, M., Aldinger, F. On the thermodynamic modeling of the Zr–O system. *Calphad*, vol.28(3) p.281–292 (**2004**).

Wang, Z., Steuwer, A., Liu, N., Maimaitiyili, T., Avdeev, M., Blomqvist, J., Bjerkén, C., Curfs, C., Kimpton, J.A., Daniels, J.E. Observations of temperature stability of γ-zirconium hydride by high-resolution neutron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.661 p.55–61 (**2016**).

Wei, J. Effect of Hydrogen on the Corrosion Performance of Zirconium Alloys. *Thèse de Doctorat, University of Manchester, Royaume-Uni*, (**2012**).

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

Yamanaka, S., Yoshioka, K., Uno, M., Katsura, M., Anada, H., Matsuda, T., Kobayashi, S. Thermal and mechanical properties of zirconium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.293–295 p.23–29 (**1999**).

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

Yan, K., Carr, D.G., Kabra, S., Reid, M., Studer, A., Harrison, R.P., Dippenaar, R., Liss, K.-D. In Situ Characterization of Lattice Structure Evolution during Phase Transformation of Zr-2.5Nb. *Advanced Engineering Materials*, vol.13(9) p.882–886 (**2011**).

Yan, Y., Billone, M.C., Burtseva, T.A., Chung, H.M. LOCA Integral Test Results for High-Burnup BWR Fuel (**2005**).

Zanellato, O., Preuss, M., Buffiere, J.-Y., Ribeiro, F., Steuwer, A., Desquines, J., Andrieux, J., Krebs, B. Synchrotron diffraction study of dissolution and precipitation kinetics of hydrides in Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, vol.420(1) p.537–547 (**2012**).

Zhang, C.-S., Li, B., Norton, P.R. The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(1010) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work function, Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, vol.231(1) p.354–363 (**1995**).

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

Zhao, Y., Zhang, J., Pantea, C., Qian, J., Daemen, L.L., Rigg, P.A., Hixson, R.S., Gray, G.T., Yang, Y., Wang, L., Wang, Y., Uchida, T. Thermal equations of state of the α, β, and ω phases of zirconium. *Physical Review B*, vol.71(18) p.184119 (**2005**).

Zhu, Y.T., Devletian, J.H. Determination of equilibrium solid-phase transition temperature using DTA. *Metallurgical Transactions A*, vol.22(9) p.1993–1998 (**1991**).

Zuzek, E., Abriata, J.P., San-Martin, A., Manchester, F.F. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol.11(4) p.385–395 (**1990**).

Annexes

Sommaire

A. Compléments sur le protocole de chargement en hydrogène à 500°C 254
A.1. Dispositif et principe de chargement 254
A.2. Répartition de l'hydrogène dans les échantillons en Zy4 à l'issue du chargement 254
A.3. Traitement thermique d'homogénéisation de l'hydrogène 255
B. Mise au point du protocole d'homogénéisation des matériaux « modèles » chargés en oxygène et en hydrogène 257
B.1. Essais préliminaires 257
B.2. Tentatives d'optimisation du protocole 259
B.3. Compléments sur la mise en capsule des échantillons avant traitement thermique 261
B.4. Compléments sur la microstructure des échantillons en $M5_{Framatome}$ à l'issue du traitement thermique à 1200 – 1300°C 261
C. Compléments sur les essais de calorimétrie 264
C.1. Principes de détermination des températures de dissolution et de précipitation des hydrures 264
C.2. Températures de disparition au chauffage et d'apparition au refroidissement des hydrures pour le $M5_{Framatome}$ contenant plus de 5000 ppm-mass. d'hydrogène 264
C.3. Compléments sur les résultats des essais de calorimétrie effectués sur Zy4 préhydruré 266
C.4. Lien entre l'enthalpie et la teneur globale en hydrogène 268
D. Complément sur les analyses de diffraction 270
D.1. Méthode d'affinement Rietveld 270
D.2. Microstructure des échantillons analysés aux diffractions de neutrons et DRX 272
D.3. Résultats complémentaires de DRX 274
D.4. Comportement dilatométrique du matériau lors du refroidissement 275
E. Données des calculs thermodynamiques 279
F. Récapitulatif des résultats des essais de traction 283
G. Courbes des essais de traction uniaxiale en température 286
H. Compléments sur les corrélations et la modélisation 288
H.1. Compléments sur la loi de comportement mécanique 288
H.2. Corrélations et modélisation exprimées en fonction des concentrations atomiques en hydrogène et oxygène 291

H.2.1. Température de transition ductile-fragile macroscopique 292
H.2.2. Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et résistance mécanique R_m 292
H.2.3. Loi de comportement mécanique....293
I. Microanalyse ERDA 294
I.1. Principe de la microanalyse ERDA....294
I.2. Matériaux et conditions d'essais 295
I.3. Dépouillement des données expérimentales 295
J. Compléments sur l'étude fractographique 298
J.1. Échelle macroscopique 298
J.2. Échelle microscopique....300
J.2.1. Matériaux préhydrurés....300
J.2.2. Matériaux chargés en oxygène....306
J.2.3. Matériaux chargés en hydrogène et en oxygène 307
J.2.4. Éprouvette de traction in-situ au MEB 314

A. Compléments sur le protocole de chargement en hydrogène à 500°C

A.1. Dispositif et principe de chargement

Le dispositif utilisé à l'ICMPE pour les chargements en hydrogène effectués sous H_2 (99,9999 %-vol.) à 500°C est schématisé sur la Figure A.1. Les vannes et les réservoirs R1 et R2 permettent de stocker l'hydrogène. L'échantillon est placé dans le porte-échantillon en acier inoxydable. La pression est mesurée par des capteurs de pression. Les vannes « vide primaire » et « atmosphère » servent respectivement à réaliser le vide primaire avant d'injecter l'hydrogène gazeux et à faire entrer l'air après les essais.

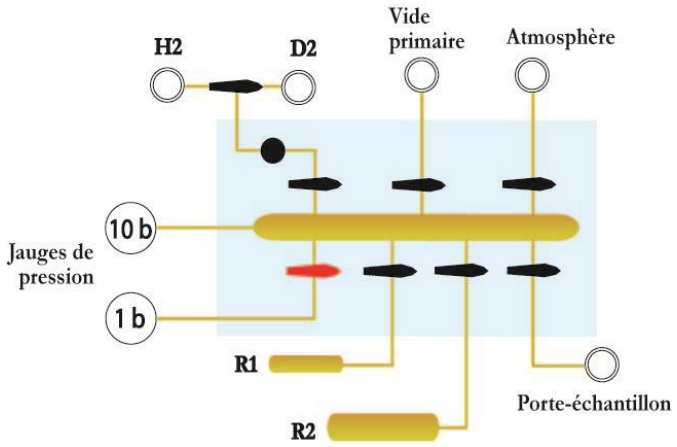


Figure A.1 : Schéma du dispositif utilisé pour les chargements en hydrogène à 500°C effectués à l'ICMPE

La méthode se base sur le phénomène d'absorption de l'hydrogène qui suit la loi de Sievert (Partie II.2.4). La pression d'hydrogène devant être injectée peut être estimée à partir de l'équation de Van der Waals (Massicot, 2009) :

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT \qquad \text{Équation A.1}$$

où P est la pression en Pa, V est le volume du porte-échantillon en m^3, n est le nombre de moles d'hydrogène en mol, R est la constante de gaz parfait égale à 8,341 $JK^{-1}mol^{-1}$ et T est la température en K. a et b sont deux paramètres associés à l'interaction entre les molécules, qui ne dépendent que de la nature du gaz. Pour l'hydrogène, ils valent respectivement $2{,}74.10^{-2}$ $Pa.m^6.mol^{-2}$ et $2{,}66.10^{-5}$ $m^3.mol^{-1}$.

A.2. Répartition de l'hydrogène dans les échantillons en Zy4 à l'issue du chargement

La Figure A.2 présente le profil de la teneur en hydrogène mesuré le long des plaquettes Zy4 chargées en hydrogène à 500°C avec une teneur visée de 1000 ppm-mass.. On constate un gradient important de la teneur en hydrogène variant entre 400 à 1600 ppm-mass.. Les observations mettent en évidence une répartition hétérogène de l'hydrogène à travers l'épaisseur des plaquettes (Figure A.3).

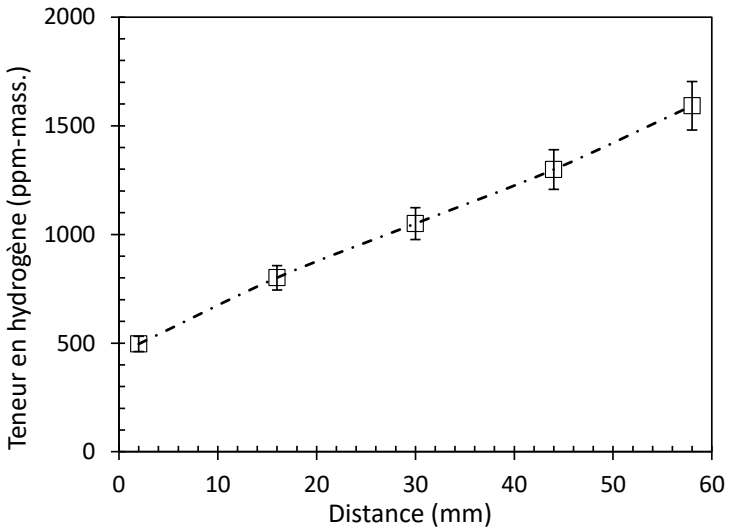


Figure A.2 : Profil de la teneur en hydrogène le long des plaquettes en Zy4 à l'issue des chargements en hydrogène à 500°C

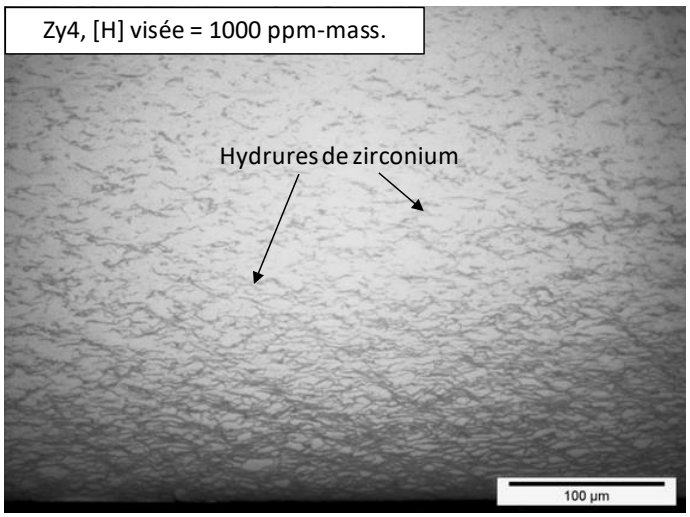


Figure A.3 : Micrographie optique en lumière blanche dans l'épaisseur d'une plaquette en Zy4 à l'issue du chargement en hydrogène à 500°C

A.3. Traitement thermique d'homogénéisation de l'hydrogène

Afin d'homogénéiser la répartition de l'hydrogène après chargement, des traitements thermiques sous atmosphère neutre (argon) ont été réalisés. Le choix de la température de traitement s'est basé sur des calculs de diffusion de l'hydrogène effectués avec le logiciel Dictra associé à la base de données de mobilité des éléments dans le zirconium Zircomob (Toffolon-Masclet et al., 2012). Les paramètres intervenant dans l'expression des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans α_{Zr} et β_{Zr} intégrés dans Zircomob sont les suivants (cf. Équation II.7) :

- $D_o = 3,2 \times 10^{-7}\, m^2/s$ et $Q = 38,1\, kJ/mol$ pour α_{Zr} (Kubashewski, 1976)
- $D_o = 5,32 \times 10^{-7}\, m^2/s$ et $Q = 34,83\, kJ/mol$ pour β_{Zr} (Gelezunas et al., 1963)

Les résultats obtenus pour des maintiens à 500°C et 800°C sont illustrés sur la Figure A.4.

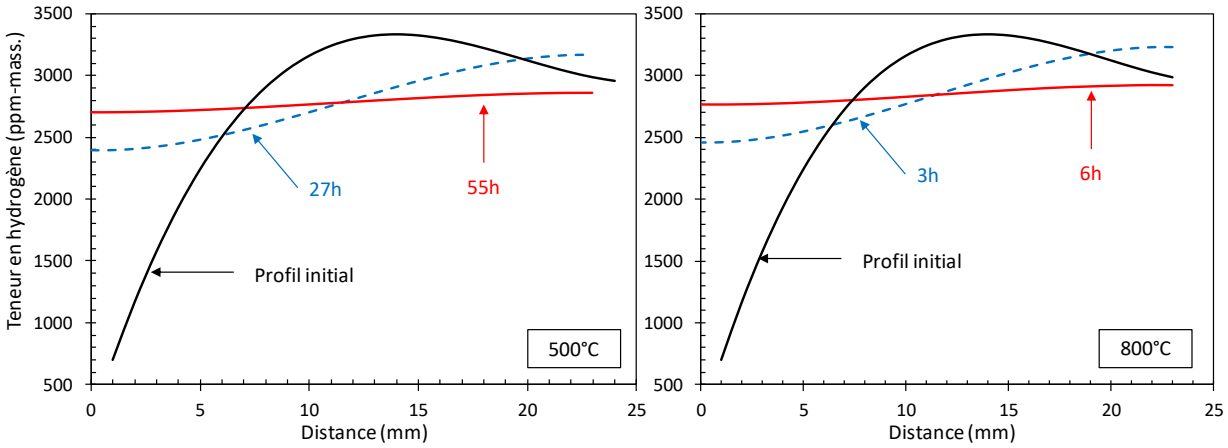


Figure A.4 : Profils de la teneur en hydrogène obtenus par des calculs de diffusion de l'hydrogène dans le Zr effectués avec le logiciel Dictra associé à Zircomob pour deux températures de maintien isotherme : 500°C et 800°C

D'après les calculs, des traitements thermiques d'une durée suffisamment longue à 500 ou 800°C permettent d'homogénéiser la répartition de l'hydrogène le long des plaquettes de 24 mm de long. Cependant, pour obtenir une répartition homogène, il est nécessaire d'appliquer une durée de traitement de 55h à 500°C, tandis que 6h suffisent à 800°C. De plus, des essais antérieurs effectués sur des tubes en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ ont montré l'absence de désorption de l'hydrogène au cours de traitements thermiques de 1h sous argon à 800°C. C'est pourquoi la température de 800°C a été adoptée pour les traitements d'homogénéisation après chargement en hydrogène. À noter que ces échantillons ont ensuite subi un traitement thermique à 1000°C (dans le domaine β_{Zr}). L'évolution potentielle de la microstructure du matériau lors du traitement d'homogénéisation à 800°C n'a donc pas d'importance.

B. Mise au point du protocole d'homogénéisation des matériaux « modèles » chargés en oxygène et en hydrogène

B.1. Essais préliminaires

Après avoir été chargés en hydrogène et oxydés sous vapeur d'eau à 1000°C, les échantillons ont été traités thermiquement à HT pour faire diffuser l'oxygène des couches extérieures vers la couche métallique sous-jacente en réduisant progressivement la zircone et ainsi homogénéiser la répartition de l'oxygène.

Les premiers essais ont été effectués en appliquant le protocole suivant, mis au point par Stern durant sa thèse (Stern, 2007) pour homogénéiser des plaquettes (et non des tubes comme ici) en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ oxydées à HT (mais non préhydrurées) :

Tout d'abord, les échantillons sont encapsulés séparément en utilisant des tubes en quartz de 16 mm de diamètre intérieur. Lors de la mise en capsule, outre le vide primaire, un copeau de zirconium – titane est placé dans la partie haute du tube en quartz afin de capter l'oxygène résiduel. Ensuite, une pression de gaz d'argon de 100 mbar est injectée dans le tube en quartz qui est finalement scellé en séparant les deux parties qui contiennent l'échantillon et le copeau de zirconium – titane.

Les capsules contenant les échantillons sont ensuite mises dans un four à 1300°C pendant 3h. À la fin des traitements, les capsules sont sorties immédiatement du four à 1300°C et cassées dans un bac d'eau à température ambiante pour tremper les échantillons.

Des échantillons sous forme de tubes en Zy4 et $M5_{Framatome}$ de 30 mm de long oxydés à 0,43 – 0,9 %-mass. et des tubes et des éprouvettes de traction tuiles préhydrurés à 3000 – 4000 ppm-mass. et chargés en oxygène à 0,9 – 1,1 %-mass. ont été traités en appliquant ce protocole.

La Figure B.1 et la Figure B.2 donnent des exemples de microstructure obtenue après traitement thermique de 3h à 1300°C dans l'épaisseur de gaines en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ oxydées à environ 0,5 et 0,9 %-mass.. Pour vérifier l'homogénéité de la répartition de l'oxygène, des mesures de microdureté Vickers 100g (Hv) ont été effectuées dans toute l'épaisseur de ces tubes suivant une direction orientée à 45° de la direction radiale ; les résultats sont présentés sur la Figure B.3.

On constate que le protocole donne des résultats satisfaisants pour le $M5_{Framatome}$ comme pour le Zy4 contenant 0,5 %-mass. d'oxygène. Cependant, pour le Zy4 oxydé à 0,86 %-mass., une couche de $\alpha_{Zr}(O)$ de 120 – 150 µm d'épaisseur et une couche de ZrO_2 d'une dizaine de µm d'épaisseur sont observées en périphérie. La durée et/ou la température de traitement appliquées ne sont donc *a priori* pas suffisantes pour permettre une homogénéisation complète de l'oxygène.

Les dosages de l'hydrogène effectués, avant et après traitement à 1300°C, sur 4 échantillons en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3000 – 4000 ppm-mass. et chargés en oxygène à 0,9 – 1,1 %-mass. révèlent une perte significative d'hydrogène pendant le traitement thermique d'homogénéisation, allant jusqu'à la moitié de la teneur initiale en hydrogène pour les deux matériaux (Tableau B.1).

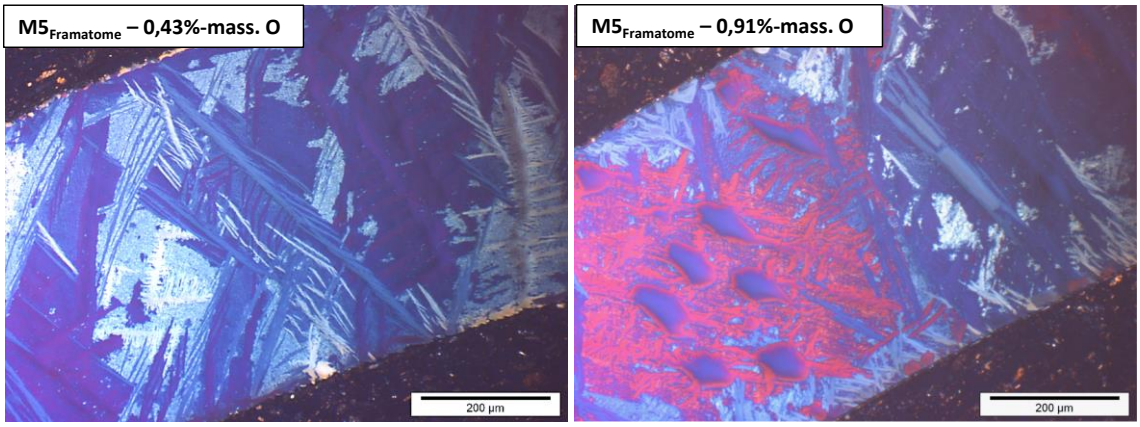


Figure B.1 : Microstructure observée au microscope optique en lumière polarisée dans le plan radial-circonférentiel (r, θ) de tubes en $M5_{Framatome}$ chargés en oxygène à 0,43 et 0,91 %-mass. d'après le gain de masse, à l'issue des traitements thermiques de 3h à 1300°C

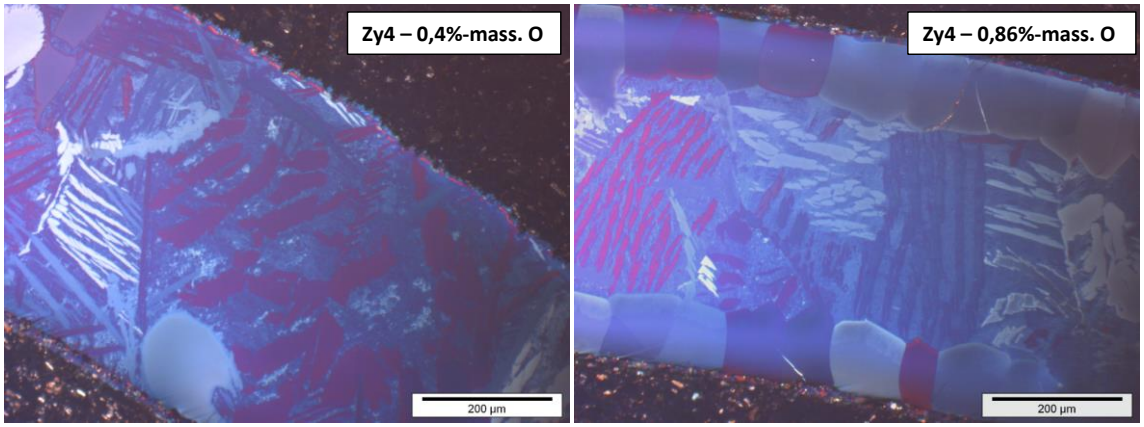


Figure B.2 : Microstructure observée au microscope optique en lumière polarisée dans le plan (r, θ) de tubes en Zy4 chargés en oxygène à 0,4 et 0,86 %-mass. d'après le gain de masse, à l'issue des traitements thermiques de 3h à 1300°C

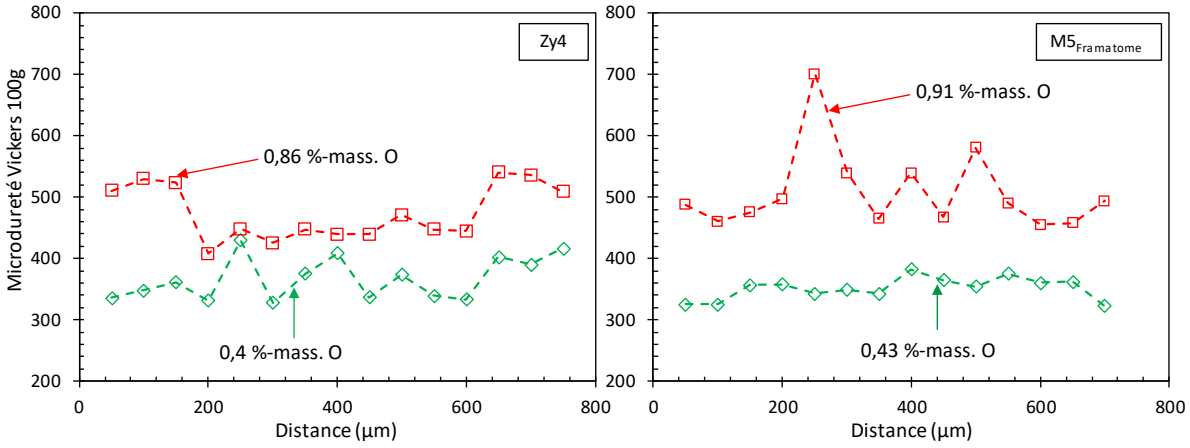


Figure B.3 : Valeurs de la microdureté Vickers 100g mesurées suivant une direction à 45° dans le plan (r, θ) de tubes en Zy4 et en $M5_{Framatome}$ chargés en oxygène à 0,4 – 0,9 %-mass. d'après le gain de masse, à l'issue des traitements thermiques de 3h à 1300°C

Matériaux	C_O (%-mass.)	C_H avant TTh (ppm-mass.)	C_H après TTh (ppm-mass.)
Zy4	1,1	4200	2000 – 2600
$M5_{Framatome}$	0,9	3000	1500 – 1800

Tableau B.1 : Teneur en hydrogène (C_H) dans les tubes en Zy4 et $M5_{Framatome}$ chargés en oxygène à 0,9 et 1,1 %-mass. avant et après les traitements thermiques effectués à 1300°C (TTh)

Pour conclure, le protocole mis au point par Stern (Stern, 2007) fonctionne très bien pour les cas des tubes en $M5_{Framatome}$ et en Zy4 oxydés à moins de 0,5 %-mass., mais il doit être amélioré et adapté pour les matériaux préhydrurés ou contenant de fortes teneurs en oxygène.

B.2. Tentatives d'optimisation du protocole

Pour tenter d'homogénéiser les tubes en Zy4 contenant 0,9 %-mass. d'oxygène, de nouveaux traitements thermiques ont été réalisés sur des tubes en Zy4 oxydés à 0,8 – 1,07 %-mass., mais cette fois-ci avec une durée de maintien à 1300°C de 5h au lieu de 3h, en conservant les autres conditions expérimentales.

Plusieurs mesures de microdureté Vickers 100g ont été effectuées le long d'une direction à 45° dans le plan radial-circonférentiel, balayant ainsi toute l'épaisseur des échantillons ; les résultats sont illustrés sur la Figure B.4. On constate toujours la présence de couches de phase $\alpha_{Zr}(O)$ d'environ 150 µm d'épaisseur à l'extérieur et à l'intérieur des tubes, comme observé après traitement de 3h à 1300°C pour le Zy4 oxydé à 0,86 %-mass. (Figure B.2). Il semble donc que la phase β_{Zr} soit déjà saturée en oxygène à 1300°C, comme le prévoient d'ailleurs les calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués avec Thermo-Calc et Zircobase (Figure B.5). Un traitement encore plus long ne permettrait donc sans doute pas d'homogénéiser la répartition de l'oxygène dans ce cas particulier. La seule solution serait donc d'augmenter la température des traitements thermiques. Cependant, le quartz constituant les capsules utilisées pour les traitements thermiques ne peut être utilisé au-delà de 1300°C.

Une nouvelle tentative a donc consisté à traiter les échantillons (oxydés sous vapeur d'eau à 1000°C) à 1400 ou 1500°C dans un four nommé I2T-Ox (CEA/DEN/DMN/SRMA/LA2M), sous hélium (99,9999 %-vol.), sans mise en capsule préalable. Une prise d'oxygène très importante, conduisant à une teneur en oxygène moyenne déduite de gain de masse de l'ordre de 3 – 4 %-mass., a été relevée sur ces échantillons.

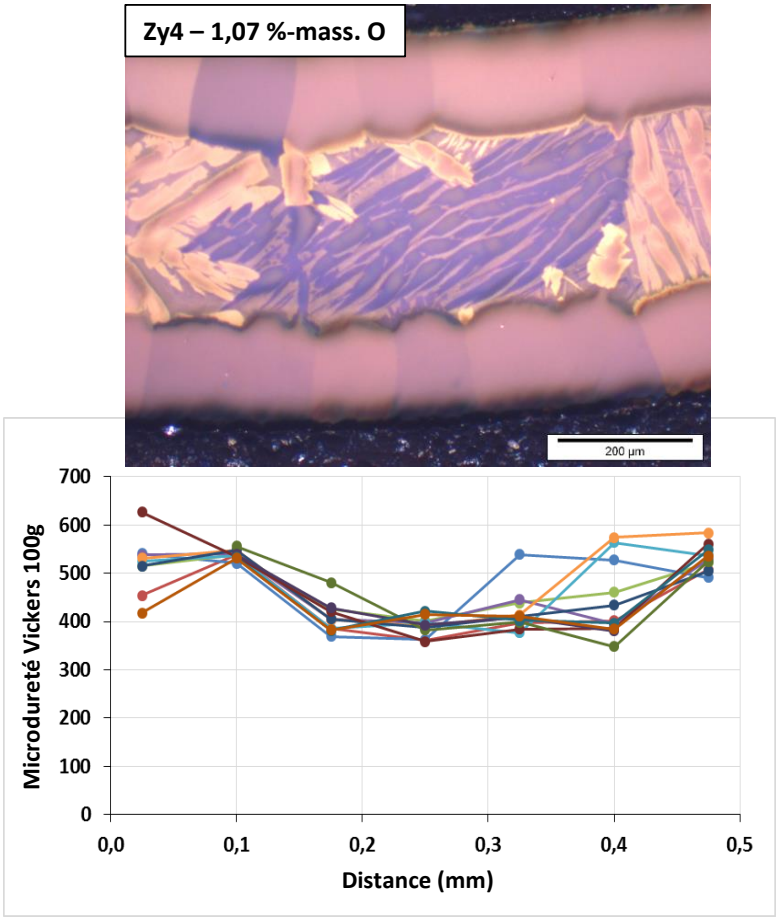


Figure B.4 : Microstructure observée au microscope optique en lumière polarisée et valeurs de microdureté Vickers 100g mesurées à différentes positions dans toute l'épaisseur d'un tube en Zy4 chargé en oxygène à 1,07 %-mass. après traitements thermiques de 5h à 1300°C

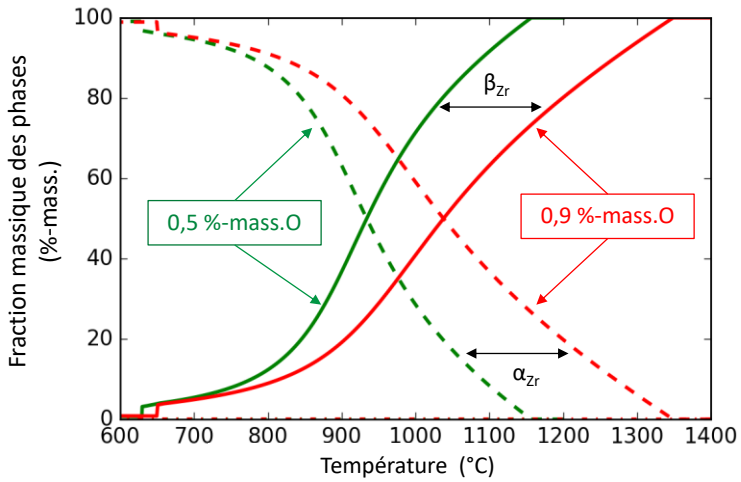


Figure B.5 : Évolution des fractions des phases α_{Zr} et β_{Zr} en fonction de la température calculée avec Thermo-Calc et Zircobase pour du Zy4 contenant 0,5 et 0,9 %-mass. d'oxygène

B.3. Compléments sur la mise en capsule des échantillons avant traitement thermique

Pour les échantillons préhydrurés, il est important de limiter la désorption de l'hydrogène au cours des traitements thermiques. Une solution consiste à réduire autant que possible le volume, sachant qu'à une température donnée, il existe toujours une pression partielle d'hydrogène à l'équilibre qui ne dépend que de la teneur en hydrogène et de la température (Figure B.6). Pour baisser le nombre de moles d'hydrogène, il faut donc diminuer le volume. Comme l'illustre la Figure B.6, la pression partielle d'hydrogène augmente avec la température.

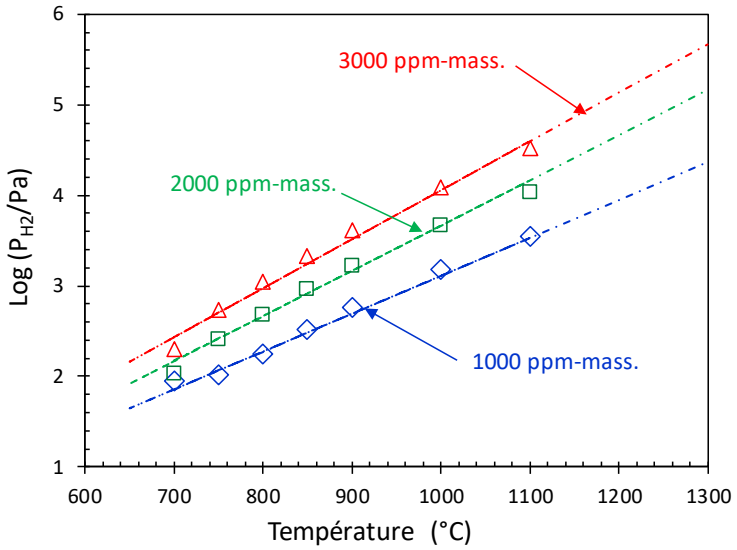


Figure B.6 : Pression partielle d'hydrogène (P_{H2}) à l'équilibre du système Zr – H en fonction de la température et de la teneur en hydrogène (Dupin et al., 1999)

B.4. Compléments sur la microstructure des échantillons en M5$_{Framatome}$ à l'issue du traitement thermique à 1200 – 1300°C

Cette partie présente des images MEB illustrant la microstructure des échantillons en M5$_{Framatome}$ préhydrurés à différentes teneurs en hydrogène entre 950 et 2700 ppm-mass. et contenant différentes teneurs en oxygène entre 0,45 et 0,9 %-mass., à l'issue des traitements thermiques à 1200 – 1300°C suivis d'une trempe à l'eau.

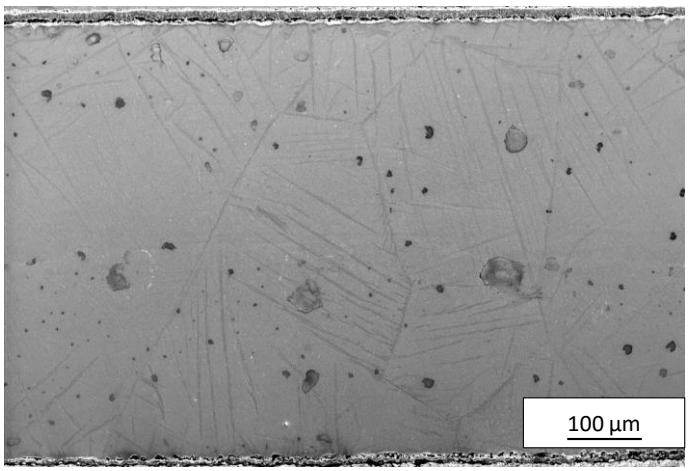


Figure B.7 : Microstructure observée au MEB en mode SE d'une gaine en $M5_{Framatome}$ préhydrurée à 950 ppm-mass. et chargée à 0,45 %-mass. en oxygène d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe après traitement thermique à 1300°C pendant 4h

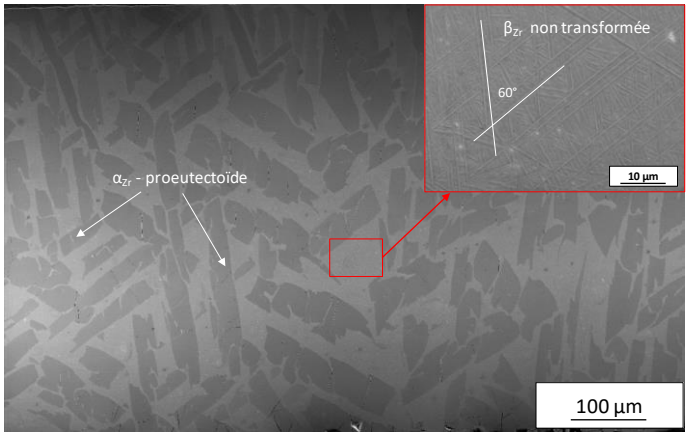


Figure B.8 : Microstructure observée au MEB en mode SE d'une gaine en $M5_{Framatome}$ préhydrurée à 1600 ppm-mass. et chargée à 0,9 %-mass. en oxygène d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe depuis 1100°C après traitement thermique à 1200°C pendant 4h

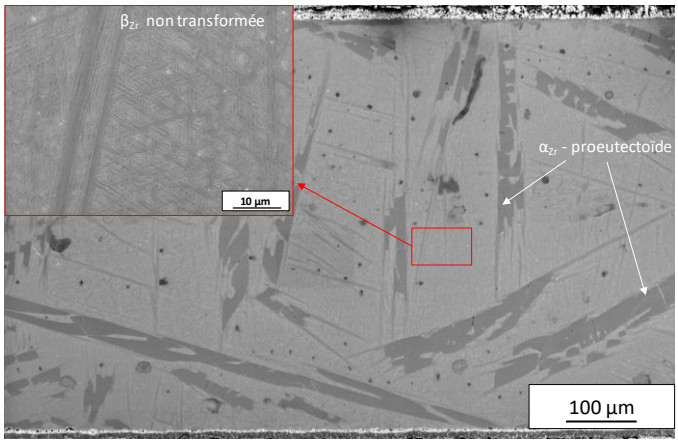


Figure B.9 : Microstructure observée au MEB en mode SE d'une gaine en $M5_{Framatome}$ préhydrurée à 1600 ppm-mass. et chargée à 0,7 %-mass. en oxygène d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe depuis 1100°C après traitement thermique à 1200°C pendant 4h

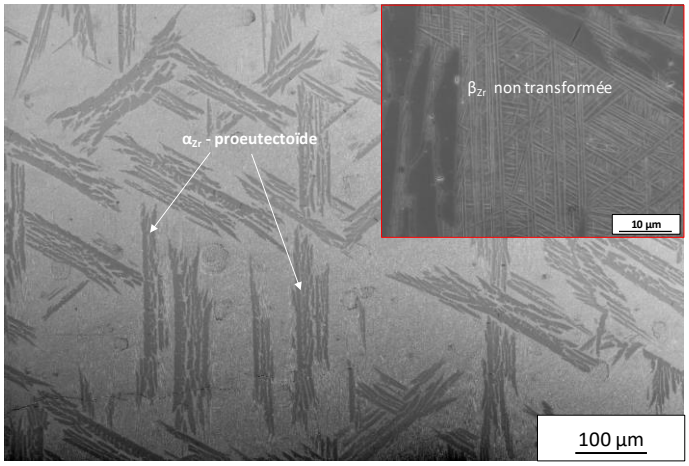


Figure B.10 : Microstructure observée au MEB en mode SE d'une gaine en $M5_{Framatome}$ préhydrurée à 2700 ppm-mass. et chargée à 0,6 %-mass. en oxygène d'après le gain de masse, à l'issue d'une trempe directe depuis 1100°C après traitement thermique à 1200°C pendant 4h

C. Compléments sur les essais de calorimétrie

C.1. Principes de détermination des températures de dissolution et de précipitation des hydrures

Les essais de calorimétrie ont été largement utilisés pour déterminer les températures de dissolution des hydrures au chauffage (TSSD) et de précipitation au refroidissement (TSSP) dans les alliages de zirconium en phase α_{Zr}, préhydrurés à des teneurs en hydrogène inférieures à 1000 ppm-mass.. Il n'existe pas de règle évidente permettant de déterminer la température à laquelle les hydrures sont complètement dissous ou celle à partir de laquelle les premiers hydrures commencent à précipiter (Kim and Kim, 2014). Dans une transition idéale, les trois températures CT, MST et PT (cf. Figure IV.6 et Figure IV.7) devraient être identiques (Khatamian and Ling, 1997). L'utilisation de CT est relativement restreinte car la détermination de ce point est très subjective, dépendant fortement de l'opérateur, en particulier dans les cas complexes, lorsque l'intensité des pics est faible ou les pics sont étalés notamment (Kim and Kim, 2014). L'identification des points MST et PT est plus facile et objective. De nombreux auteurs utilisent MST, considérant qu'elle est proche de la moyenne de CT et PT, pour déterminer la TSSD et la TSSP, comme fait par exemple pour interpréter les courbes de DSC obtenues sur des échantillons en Zy2, Zy4 et Zr-2,5Nb (Zr-2,5 %-mass. de Nb) préhydrurés à des teneurs en hydrogène allant jusqu'à environ 700 ppm-mass., avec une température maximale lors des cycles thermique de 500 – 600°C et une vitesse de chauffage ou de refroidissement de 10 – 20°C/s (Khatamian et al., 1995; Kim and Kim, 2014; McMinn et al., 2000; Pan and Puls, 2000; Tang and Yang, 2009; Une and Ishimoto, 2003; Une et al., 2009). En effet, ces auteurs ont montré que la TSSD et la TSSP déterminées par la MST sont en bon accord avec des résultats de référence à l'équilibre issus d'études antérieures, par exemple (Kearns, 1967) ou (Sawatzky and Wilkins, 1967).

Khatamian et Root ont comparé la TSSD déterminée par les points CT, MST et PT obtenus à partir d'expériences de DSC effectuées sur du Zr-2,5Nb préhydruré à des teneurs en hydrogène inférieures à 1000 ppm-mass., en appliquant une température maximale de 340°C et une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10 – 30°C/min (Khatamian, 2010; Khatamian and Root, 2008). Ils ont constaté que la limite de solubilité de l'hydrogène obtenue par PT est la plus proche de celle déduite d'analyses de diffraction de neutrons *in-situ* et du résultat reporté par (Kearns, 1967) à l'équilibre. De plus, d'après (Khatamian and Root, 2008), le fait que la courbe représentant le flux de chaleur atteint un maximum puis change de pente à PT lors du chauffage serait le signe de la fin de la dissolution des hydrures au chauffage.

C.2. Températures de disparition au chauffage et d'apparition au refroidissement des hydrures pour le $M5_{Framatome}$ contenant plus de 5000 ppm-mass. d'hydrogène

Dans notre étude, les teneurs en hydrogène étudiées vont jusqu'à 7200 ppm-mass.. La Figure C.1 représente la courbe du flux de chaleur obtenue au chauffage lors d'essais DSC réalisés sur un échantillon en $M5_{Framatome}$ contenant 7200 ppm-mass. d'hydrogène et sa dérivée en fonction du temps. À la différence de l'exemple illustré sur la Figure IV.6 concernant une teneur de 3400 ppm-mass. d'hydrogène, on constate que dans ce cas, il existe deux pics endothermiques intenses convolués. Cela est confirmé par la présence de deux pics sur la courbe dérivée, dont les maximums correspondent aux

températures notées MST_1 et MST_2 sur la Figure C.1. Ces deux pics sont *a priori* associés à deux transformations relatives à la dissolution partielle ou complète des hydrures lors du chauffage. En effet, sur le diagramme pseudo-binaire à l'équilibre du $M5_{Framatome}$ – H obtenu avec Thermo-Calc et Zircobase (cf. Figure IV.2), à 6300 ppm-mass. d'hydrogène, on note deux températures T_1 et T_2 qui sont les deux points de transition associés aux deux réactions au chauffage suivantes :

À T_1: $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2$

À T_2 : $\beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Nb)_2 \rightarrow \beta_{Zr} + Zr(Fe,Nb)_2$ (dissolution des derniers hydrures).

Pour cette très forte teneur en hydrogène (près de 40 %-at.), le comportement serait donc ici hypereutectoïde : il existe un domaine de températures, au-dessus du palier eutectoïde, où il subsiste une certaine fraction de phase d'hydrures δ_{ZrH2-x} en équilibre avec la phase β_{Zr}.

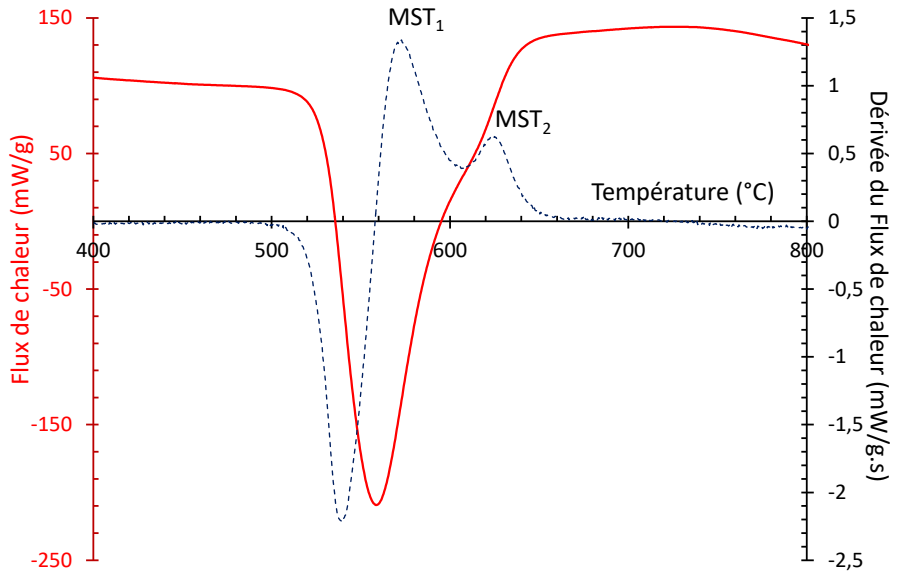


Figure C.1: Courbe du flux de chaleur obtenue au chauffage (10°C/min) en calorimétrie sur $M5_{Framatome}$ contenant environ 7200 ppm-mass. d'hydrogène et sa dérivée en fonction du temps (courbe pointillée)

Sur la Figure IV.8 et la Figure IV.9, on constate que les pics endothermiques au chauffage débutent à une même température, de l'ordre de 490°C quelle que soit la teneur en hydrogène. Ces pics sont d'autant plus étalés que la teneur en hydrogène est élevée du fait de la convolution de deux pics. Plus la teneur en hydrogène est faible, plus la température MST_2 est proche de la température MST_1. Pour 5300 ppm-mass. d'hydrogène en particulier, il n'est plus évident de distinguer ces deux températures. Ceci est, une fois de plus, cohérent avec le diagramme de phases calculé et présenté sur la Figure IV.2 qui montre qu'au voisinage de 5000 ppm-mass. d'hydrogène, le domaine (hypereutectoïde) en température correspondant, d'après les calculs, à la coexistence des phases $\beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x}$ (+ $Zr(Fe,Nb)_2$) s'amenuise ; on se rapprocherait en fait du « point » eutectoïde (repéré par M sur la Figure IV.2). Dans ce cas, étant donné la convolution des pics, l'identification des températures PT et CT devient compliquée et subjective ; on ne discutera que des températures déterminées par le point repéré MST_2 pour la suite.

L'évolution de la température MST_1 a été déjà présentée sur la Figure IV.9, la Figure IV.10 et la Figure IV.11.

La Figure C.2 résume les valeurs de MST_2 évaluées sur les courbes dérivées des thermogrammes obtenus par les essais de DSC au chauffage et au refroidissement sur l'alliage $M5_{Framatome}$ contenant de 5300 à 7200 ppm-mass. d'hydrogène. La température T_2 issue des calculs thermodynamiques y est également illustrée. Malgré le décalage absolu observé, les températures évaluées à partir de données expérimentales et celles issues de prévisions thermodynamiques suivent la même tendance avec l'évolution de la teneur en hydrogène. Par ailleurs, pour la teneur en hydrogène de 5300 ppm-mass., la MST_2 est considérée comme étant très proche de la MST_1 dans les deux cas au chauffage et au refroidissement. Cette conclusion est en accord avec les calculs thermodynamiques prévoyant un écart entre T_2 et T_1 de 10°C.

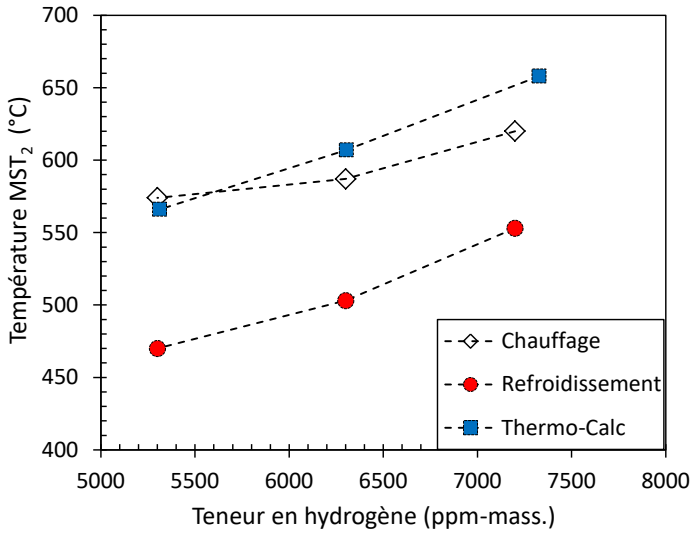


Figure C.2 : Température MST_2 de l'alliage $M5_{Framatome}$ en fonction de la teneur en hydrogène en comparaison avec la température T_2 évaluée à l'équilibre avec Thermo-Calc associé à Zircobase

C.3. Compléments sur les résultats des essais de calorimétrie effectués sur Zy4 préhydruré

La Figure IV.4 présente un exemple de thermogramme représentant le flux de chaleur en fonction de la température entre 20 et 1000°C pour un échantillon en Zy4 préhydruré à 2400 ppm-mass. chauffé et refroidi à 10°C/min. Comme pour le $M5_{Framatome}$ (cf. Partie IV.3), on observe un pic intense endothermique autour de 550°C au chauffage et un pic exothermique à environ 500°C au refroidissement. Ces pics expriment *a priori* les réactions de disparition et d'apparition des hydrures $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Cr)_2 \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + Zr(Fe,Cr)_2$ d'après les prévisions thermodynamiques (cf. Figure IV.1). Ce pic est plus énergétique que le pic que l'on distingue jusqu'à environ 700°C, susceptible de correspondre à la réaction $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + Zr(Fe,Cr)_2 \leftrightarrow \beta_{Zr} + Zr(Fe,Cr)_2$ d'après les prévisions thermodynamiques. La convolution des pics représente donc la transformation complète $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Cr)_2 \leftrightarrow \beta_{Zr} + Zr(Fe,Cr)_2$.

Le thermogramme du Zy4 préhydruré à 2400 ppm-mass. obtenu par calorimétrie entre 20 et 650°C est illustré sur la Figure C.3. On constate que l'enthalpie calculée sur l'ensemble du pic endothermique au chauffage est la même que celle mesurée sur le pic exothermique au refroidissement. Cela traduit l'absence de désorption de l'hydrogène après le cycle thermique à 650°C.

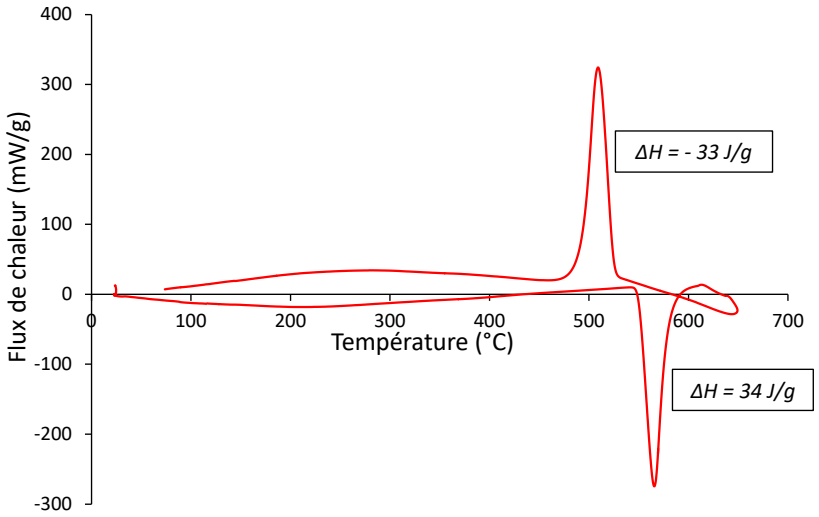


Figure C.3 : Thermogramme obtenu en calorimétrie entre 20 et 650°C (vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min) sur Zy4 contenant 2400 ppm-mass. d'hydrogène

L'ensemble des thermogrammes obtenus en calorimétrie sur l'alliage Zy4 préhydruré à 2400 ppm-mass. pour les cycles thermiques consécutifs jusqu'à 1000°C au chauffage et au refroidissement est présenté sur la Figure C.4 et la Figure C.5.

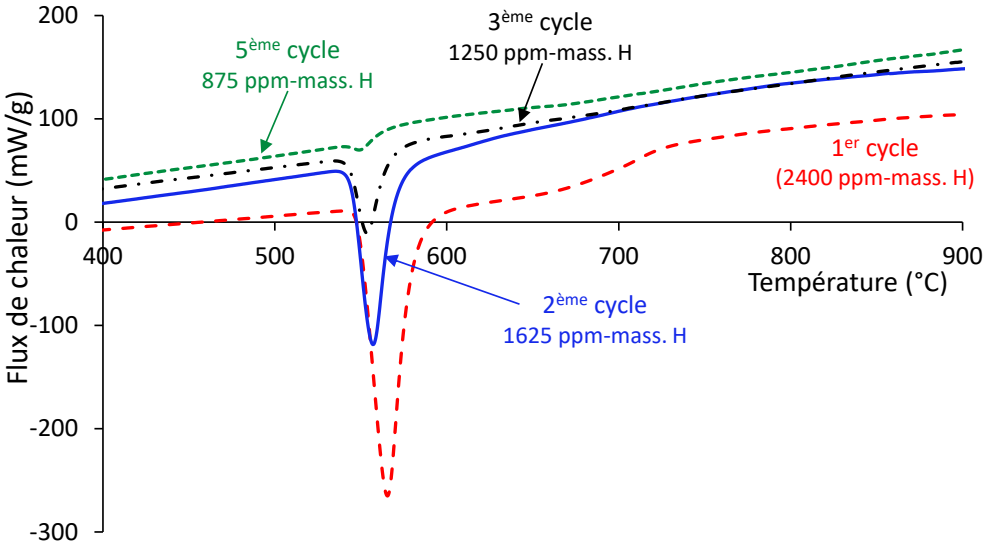


Figure C.4 : Thermogrammes obtenus en calorimétrie au chauffage à 10°C/min, lors de plusieurs cycles thermiques consécutifs entre 20 et 1000°C, sur l'alliage Zy4 préhydruré à 2400 ppm-mass. (les teneurs en hydrogène mesurées à l'issue du cycle précédent sont indiquées pour chacun des cycles)

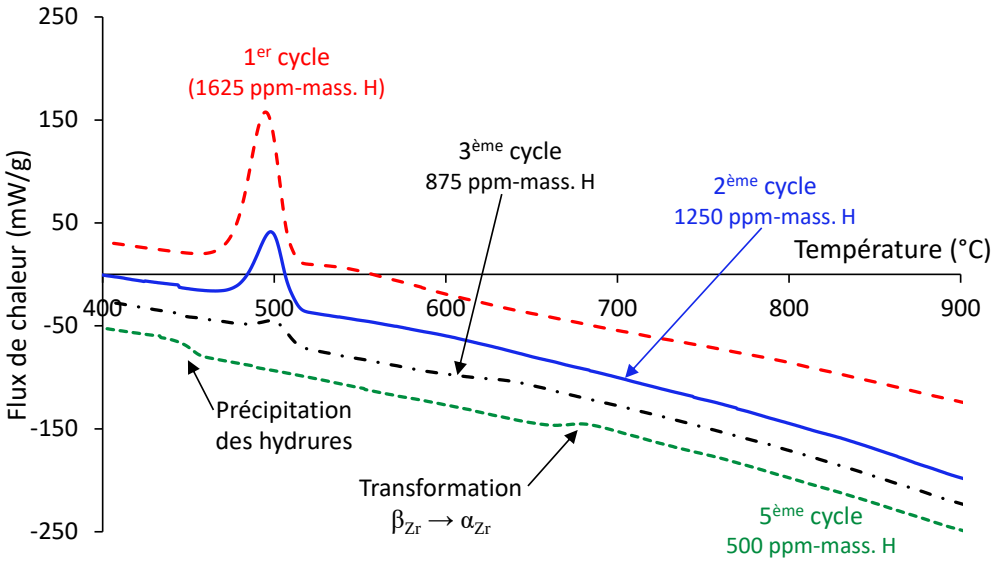


Figure C.5 : Thermogrammes obtenus en calorimétrie au refroidissement à 10°C/min, lors de plusieurs cycles thermiques consécutifs entre 20 et 1000°C, sur l'alliage Zy4 préhydruré à 2400 ppm-mass. (les teneurs en hydrogène mesurées à l'issue du cycle sont indiquées pour chacun des cycles)

Au refroidissement, après le 5ème cycle, la Figure C.5 met en évidence la présence de deux pics séparés, au lieu d'un seul pic étalé tel qu'observé pour les autres cycles. Le premier pic à environ 700°C est associé *a priori* à la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ et le deuxième pic au voisinage de 450°C correspondrait à la précipitation des hydrures selon la réaction : $\alpha_{Zr} + Zr(Fe,Cr)_2 \rightarrow \alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2-x} + Zr(Fe,Cr)_2$ d'après les prévisions thermodynamiques (cf. Figure IV.1).

C.4. Lien entre l'enthalpie et la teneur globale en hydrogène

Lorsque la teneur en hydrogène est au-delà de la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α_{Zr}, il n'est plus possible de corréler la teneur en hydrogène directement aux températures TSSD et TSSP selon la loi d'Arrhenius (cf. Partie II.2.2) puisque dans ce cas, la « dissolution/précipitation » des hydrures se fait en grande partie via la réaction eutectoïde, sur une gamme de températures étroite.

La variation d'enthalpie ΔH de la transition rapportée à la masse de l'échantillon peut être déterminée par la formule suivante (Figure IV.14) : $\Delta H(J/g) = \frac{S_{tot}}{m \times v}$ où S_{tot} est la surface totale du pic, m est la masse de l'échantillon en g et v est la vitesse de chauffage (ou de refroidissement) en °C/s.

La Figure IV.3 et Figure IV.4 montrent que l'enthalpie associée au pic endothermique au passage de la réaction eutectoïde au chauffage est plus élevée que celle du pic exothermique mesurée lors du refroidissement subséquent. Une baisse progressive de l'enthalpie des pics est observée avec la diminution de la teneur en hydrogène. L'enthalpie associée au pic exothermique au refroidissement d'un cycle donné est plus ou moins proche de celle du pic endothermique au chauffage lors du cycle suivant. Cela s'expliquerait par la désorption progressive de l'hydrogène lors de l'incursion à HT (900 – 1000°C). Comme l'illustre la Figure C.6, la variation d'enthalpie ΔH moyenne des réactions calculée lors du chauffage et du refroidissement augmente quasi-linéairement avec la teneur moyenne en

hydrogène. Pour les teneurs en hydrogène étudiées ici, il apparaît donc possible d'évaluer la teneur en hydrogène à partir de la valeur de *ΔH* associée aux pics mesurés par DSC, ce qui confirme au passage que ces pics sont bien liés à la « disparition/germination » des hydrures au chauffage et au refroidissement.

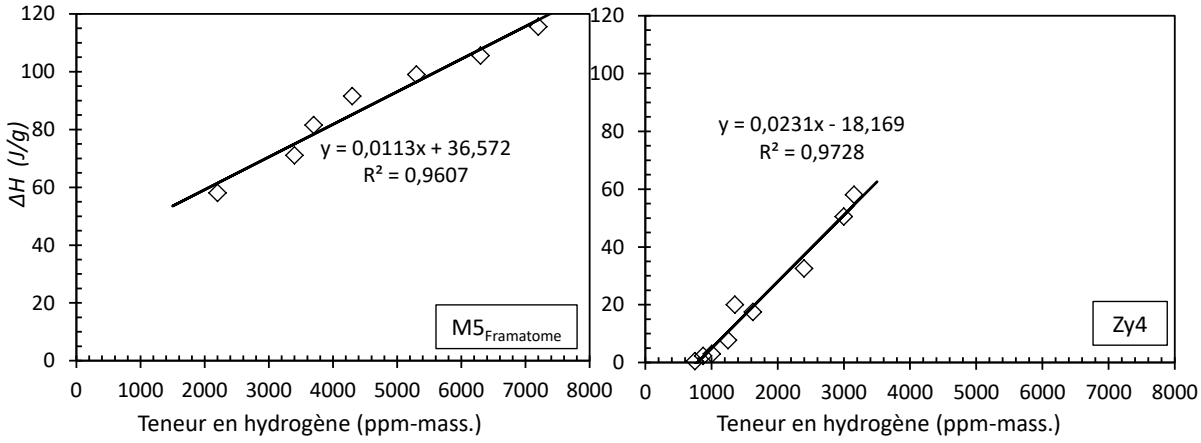


Figure C.6 : Corrélation entre la variation d'enthalpie ΔH (en J/g) moyenne associée aux pics mesurés en calorimétrie et la teneur globale de l'hydrogène pour du $M5_{Framatome}$ et du Zy4

On constate que la variation d'enthalpie *ΔH* mesurée pour le $M5_{Framatome}$ est un peu plus élevée que celle obtenue pour le Zy4, pour une même teneur en hydrogène. Par exemple, dans le cas d'une teneur en hydrogène de 3300 ppm-mass., la *ΔH* moyenne est d'environ 71 J/g pour le $M5_{Framatome}$ et de 66 J/g dans le cas du Zy4. Or, Toffolon-Masclet *et al.* ont reporté une enthalpie de l'ordre de 4 J/g pour la transition $\beta_{Nb} \leftrightarrow \beta_{Zr}$, obtenue à partir d'essais de calorimétrie effectués sur du Zr-1%Nb avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5°C/min (Toffolon-Masclet et al., 2008). L'écart observé entre $M5_{Framatome}$ et Zy4 pourrait donc être lié à la dissolution et à la précipitation de la phase secondaire β_{Nb}, qui aurait lieu sur le même domaine de températures que la disparition/germination des hydrures et la transformation $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ d'après les prévisions thermodynamiques (cf. Figure IV.2). Ceci pourrait globalement augmenter un peu la valeur de *ΔH* mesurée. En effet, bien que cette réaction secondaire ne concerne qu'une faible fraction d'atomes, elle est beaucoup plus énergétique que la transformation allotropique globale elle-même pour une même quantité molaire d'atomes mise en jeu, d'où une contribution significative à la variation d'enthalpie *ΔH* globale mesurée.

D. Complément sur les analyses de diffraction

D.1. Méthode d'affinement Rietveld

Cette méthode d'affinement consiste à minimiser une fonction qui est constituée par la somme des écarts quadratiques entre l'intensité mesurée et l'intensité calculée, pour tous les points du diagramme de diffraction (Équation D.1) (Bordet, 2016; Gravereau, 2012):

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \qquad \text{Équation D.1}$$

où y_i et y_{ci} sont respectivement les intensités mesurée et calculée au point i du diagramme et w_i est le poids affecté à l'intensité mesurée au point i.

L'intensité au point i peut être calculée à travers l'équation suivante (Équation D.2) :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{N} S_\phi \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\phi k}.Lp_{\phi k}.O_{\phi k}.M.\left|F_{\phi k}\right|^2 \Omega_{i\phi k}\infty \qquad \text{Équation D.2}$$

où :

y_{bi}	est l'intensité du fond continu au point i (position $2\theta_i$)
ϕ	indexe les phases constituantes de l'échantillon
S_ϕ	est le facteur d'échelle de la phase ϕ
k	indexe les réflexions contribuant au point i
J_k	est le facteur de multiplicité de la k^{ième} réflexion
$Lp_{\phi k}$	est le facteur de Lorentz (polarisation)
$O_{\phi k}$	est un facteur de correction d'orientation préférentielle de la k^{ième} réflexion
M	est une fonction de correction de l'absorption et/ou de la microabsorption
$\|F_{\phi k}\|$	est le facteur de structure (incluant les effets des placements atomiques)
$\Omega_{i\phi k}$	décrit la fonction de profil de la k^{ième} réflexion, calculée au point i

La fraction massique de chacune des phases constituantes peut être estimée à partir de l'expression suivante :

$$W_\phi = S_\phi \times (Z_\phi M_\phi V_{c\phi}) / \sum_\phi S_\phi \times (Z_\phi M_\phi V_{c\phi}) \qquad \text{Équation D.3}$$

Dans cette équation, Z_ϕ et M_ϕ désignent respectivement le nombre d'unités de formule par maille et la masse molaire de la phase constituante. En d'autres termes, le produit $Z_\phi M_\phi$ représente la masse en grammes d'une mole de la maille cristalline. $V_{c\phi}$ est le volume d'une maille de la phase ϕ. Le paramètre S_ϕ est le facteur d'échelle de la phase ϕ, qui est calculé en supposant l'introduction de taux d'occupation des sites atomiques cohérents pour les différentes phases. Une description de l'utilisation du logiciel Fullprof associée à la méthode d'affinement Rietveld est faite dans (Rodríguez-Carvajal, 2001). Le

Tableau D.1, le Tableau D.2 et le Tableau D.3 récapitulent les caractéristiques cristallographiques des phases introduites dans le dépouillement des diagrammes de diffraction dans notre étude.

Zirconium	**α_{Zr}**	**β_{Zr}**
Composition chimique	Zr	Zr
Nombre d'atomes	1 (Zr)	1 (Zr)
Position atomique	x = 0,3333, y = 0,6667 z = 0,2500	x = 0,0000, y = 0,0000 z = 0,0000
Taux d'occupation	2,0	2,0
Biso[35]	0,2	0,2
Structure	Hexagonale compacte	Cubique centrée
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$	$Im\bar{3}m$
Paramètres de maille (Å)	a = 3,232 et c = 5,147	a = 3,610
Fiche ICDD	00-005-0665	04-004-8948

Tableau D.1 : Caractéristiques cristallographiques des phases de zirconium

Phases d'hydrures	**hydrures δ_{ZrH2-x}**	**hydrures γ_{ZrH}**
Composition chimique	$ZrH_{1,53}$ - $ZrH_{1,66}$	ZrH
Nombre d'atomes	2 (Zr – H)	3 (Zr – H^1 – H^2)
Position atomique	Zr(x = 0,0000, y = 0,0000 z = 0,000) H(x = 0,2500, y = 0,2500 z = 0,2500)	Zr(x = 0,0000, y = 0,0000 z = 0,0000) H^1(x = 0,2500, y = 0,2500 z = 0,2500) H^2(x = 0,2500, y = 0,2500 z = 0,7500)
Taux d'occupation	4,0 (Zr) et 6,64 (H)	4,0 (Zr) - 2,0 (H^1) - 2,0 (H^2)
Biso	0,2 (Zr) - 0,5 (H)	0,2 (Zr) - 0,5 (H^1) - 0,5 (H^2)
Structure	Cubique à faces centrées	Quadratique à faces centrées
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/n$
Paramètres de maille (Å)	a = 4,781	a = 4,666 et c = 4,839
Fiche ICDD	00-034-0649	04-018-4122

Tableau D.2 : Caractéristiques cristallographiques des phases d'hydrures à température ambiante

[35] Paramètre de déplacement atomique (Debye-Waller)

Phases secondaires	**α-ZrO_2**	**β_{Zr}(Nb)**
Composition chimique	ZrO_2	Zr-20%-at. Nb
Nombre d'atomes	3 (Zr – O^1 – O^2)	2 (Zr – Nb)
Position atomique	Zr(x = 0,2744, y = 0,6667 z = 0,2500) O^1(x = 0,0614, y = 0,3268 z = 0,3404) O^2(x = 0,4495, y = 0,7575 z = 0,4757)	Zr(x = 0,0000, y = 0,0000 z = 0,0000) Nb(x = 0,0000, y = 0,0000 z = 0,0000)
Taux d'occupation	4,0 (Zr) - 4,0 (O^1) - 4,0 (O^2)	1,6 (Zr) - 0,4 (Nb)
Biso	0,2 (Zr) - 0,5 (O^1) - 0,5 (O^2)	0,2 (Zr) - 0,2 (Nb)
Structure	Monoclinique	Cubique centrée
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$Im\bar{3}m$
Paramètres de maille (Å)	a = 5,13, b = 5,17, c = 5,35, β = 99,24°	a = 3,53
Références	Fiche ICDD 00-037-1484	(Cuello et al., 1995)

Tableau D.3 : Caractéristiques cristallographiques de la zircone monoclinique et de β_{Zr}(Nb) à température ambiante

D.2. Microstructure des échantillons analysés aux diffractions de neutrons et DRX

Cette partie présente des exemples de microstructure des échantillons en Zy4, $M5_{Framatome}$ et ZrVA qui ont été analysés par diffraction de neutrons et par DRX, dont les résultats sont discutés dans la Partie IV.4.

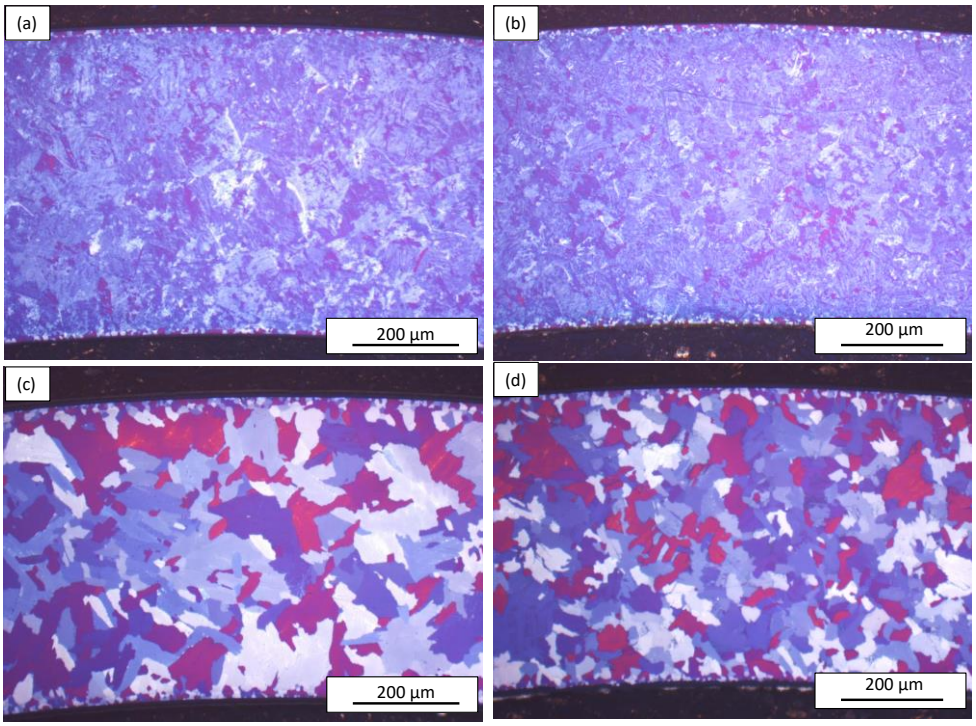


Figure D.1 : Micrographies optiques en lumière polarisée d'une coupe transverse (perpendiculaire à l'axe du tube) des échantillons en Zy4 vierges ou préhydrurés à 320 ppm-mass. ayant subi une TD1000 ou une FC600 après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000°C sous vapeur d'eau : (a) vierge et TD1000, (b) 320 ppm-mass. et TD1000, (c) vierge et FC600, (d) 320 ppm-mass. et FC600

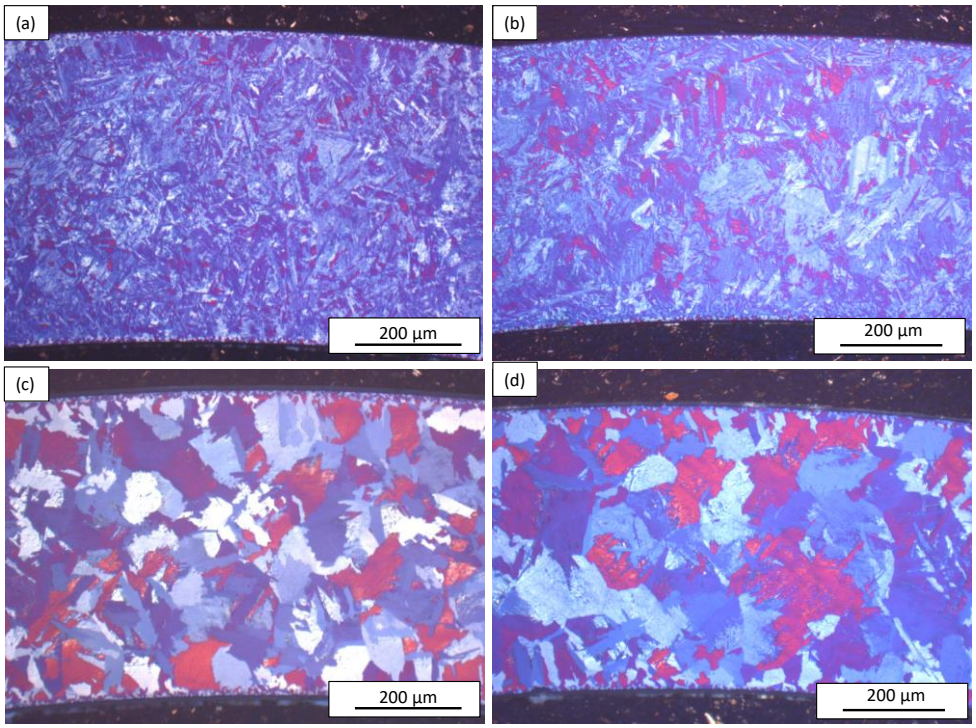


Figure D.2 : Micrographies optiques en lumière polarisée d'une coupe transverse (perpendiculaire à l'axe du tube) des échantillons en $M5_{Framatome}$ vierges ou préhydrurés à 320 ppm-mass. ayant subi une TD1000 ou une FC600 après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000°C sous vapeur d'eau : (a) vierge et TD1000, (b) 320 ppm-mass. et TD1000, (c) vierge et FC600, (d) 320 ppm-mass. et FC600

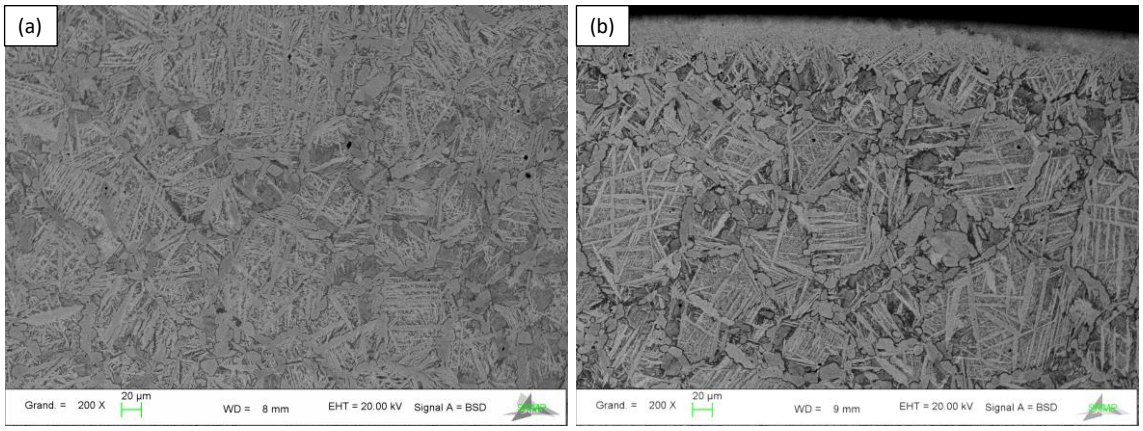


Figure D.3 : Micrographies obtenues en mode BSE au MEB dans l'épaisseur des échantillons en Zy4 préhydrurés à 3300 ppm-mass. ayant subi un refroidissement par paliers depuis 700°C (après traitement à 1000°C et trempe à l'eau) suivi d'un recuit 24h à 500°C ou non : (a) sans recuit (b) après recuit

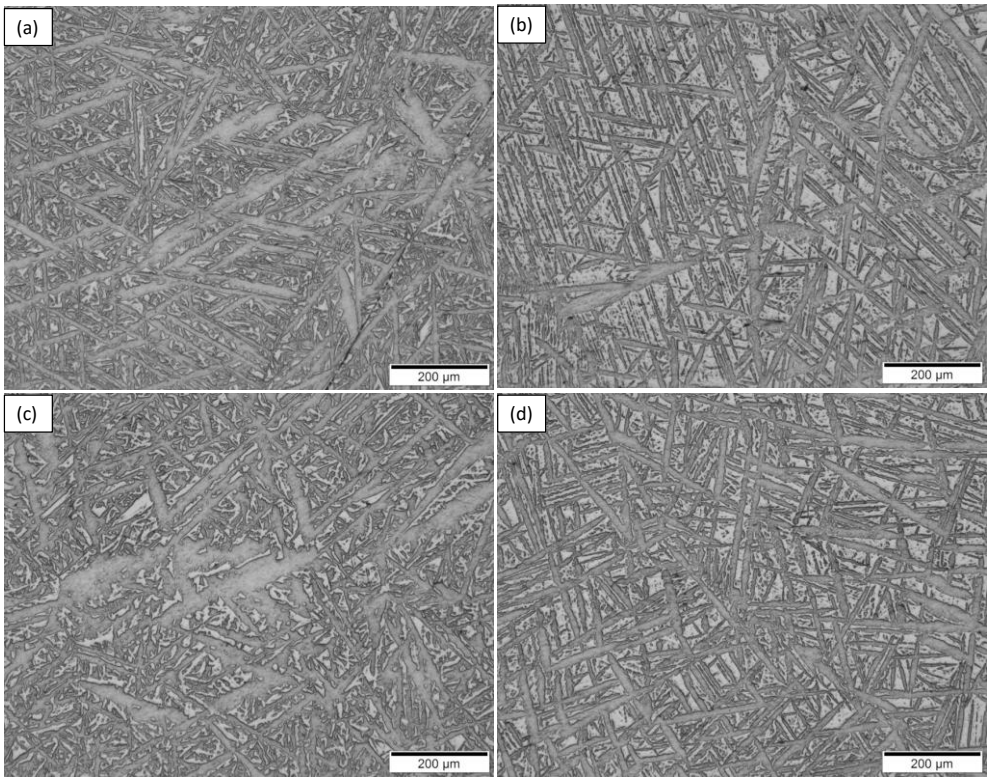


Figure D.4 : Micrographies optiques en lumière blanche dans l'épaisseur des échantillons en ZrVA préhydrurés à 3100 ppm-mass. ayant subi différents scénarios de refroidissements après traitement à 850°C : (a) TD850, (b) FC600, (c) TD850 avec recuit à 500°C, (d) FC600 avec recuit à 500°C

D.3. Résultats complémentaires de DRX

Une fois les expériences DRX réalisées, les diagrammes de diffraction de certains échantillons en Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène ont été analysés par la méthode d'affinement Rietveld sur toute la gamme angulaire $2\theta = 30 – 140°$ ou sur une partie limitée aux grands angles $2\theta = 90 – 140°$.

L'objectif était d'évaluer dans quelle mesure ce choix avait un impact sur les valeurs des paramètres de maille de la phase α_{Zr}. En effet, le diagramme de diffraction complet est constitué de nombreux pics provenant non seulement des phases du zirconium mais également des autres phases telles que les hydrures et les phases secondaires. Il est donc possible que les valeurs des paramètres de maille évaluées à partir d'un ajustement effectué sur toute la gamme angulaire du diffractogramme soient impactées par l'effet de la présence des autres phases (convolution des pics, …). Cependant, aux grands angles, seuls les pics associés à la phase α_{Zr} sont observés, ce qui permet d'éviter les effets des pics des autres phases et rendrait le résultat sur les paramètres de maille plus précis.

Le Tableau D.4 donne les valeurs des paramètres de maille de α_{Zr} obtenus à température ambiante pour le Zy4. On constate qu'il n'y a pas d'écart significatif entre les résultats déduits des diagrammes de DRX complets et ceux obtenus à partir des diagrammes limités aux grands angles. Les paramètres de maille de α_{Zr} à température ambiante déduits des analyses de DRX et illustrés dans la Partie IV.4.7 ont été déduits des analyses des pics aux grands angles.

C_H (ppm-mass.)	**Refroidissement**	**Diffractogramme complet (2θ = 30 – 140°)**		**Grands angles (2θ = 90 – 140°)**	
		***a* (Å)**	***c* (Å)**	***a* (Å)**	***c* (Å)**
< 10	TD1000	3,233	5,153	3,232	5,153
320	TD1000	3,233	5,151	3,232	5,154
1100	TD1000	3,234	5,154	3,233	5,156
3300	Ref. paliers	3,234	5,159	3,234	5,160

Tableau D.4 : Comparaison des paramètres de maille de α_{Zr} à température ambiante déduits des analyses des diagrammes de DRX complets ou limités aux grands angles pour du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène, trempé directement à l'eau depuis 1000°C (TD1000) ou refroidi par paliers depuis 700°C après traitement à 1000°C sous vapeur d'eau puis trempe (Ref. paliers) (les incertitudes sur les paramètres a et c sont respectivement de ±0,0003 – 0,0006 Å et ±0,0005 – 0,001 Å)

D.4. Comportement dilatométrique du matériau lors du refroidissement

La dilatométrie est régulièrement utilisée pour caractériser de manière indirecte les changements de phases au sein des alliages de zirconium (Brachet et al., 2002; Fong et al.; Hellouin de Menibus et al., 2013). La Figure D.5 représente la variation de longueur mesurée par dilatométrie au refroidissement à 100°C/s depuis 1100°C après un chauffage à 50°C/s sur du Zy4 préhydruré à 4000 ppm-mass.. On remarque des changements de pente liés à des transformations au sein du matériau (transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ et précipitation des hydrures notamment). Cependant, il est difficile de déconvoluer les phénomènes et d'effectuer une analyse quantitative.

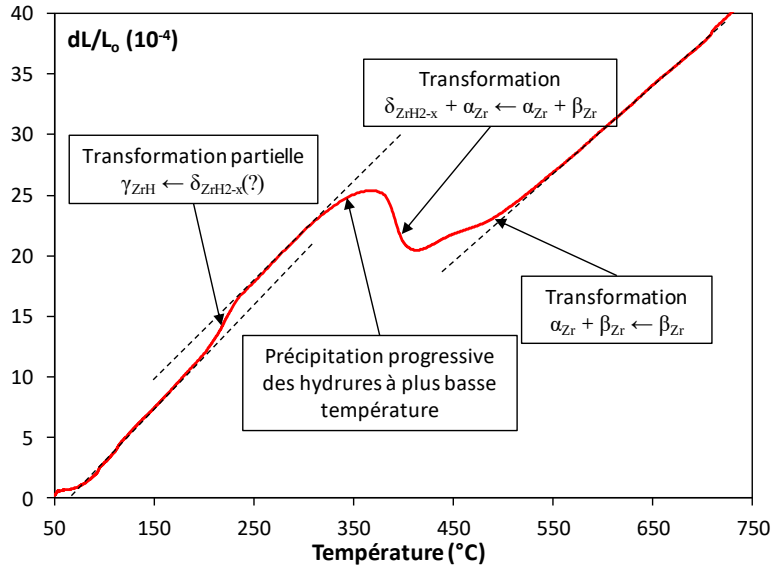


Figure D.5 : Courbe dilatométrique (variation de longueur rapportée à la longueur initiale en fonction de la température) obtenue au refroidissement sur du Zy4 préhydruré à 4000 ppm-mass. refroidi depuis 1100°C (vitesse de refroidissement de 100°C/s)

Pour expliquer les évolutions observées sur les courbes de dilatométrie, il a été tenté de remonter à la variation de volume (comportement dilatométrique) du Zy4 et du M5$_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass. en fonction de la température à partir des variations des paramètres de maille des phases en fonction de la température lors du refroidissement depuis 700°C obtenues à partir des analyses de diffraction de neutrons présentées en Partie IV.4.6.

Pour ce faire, le volume du matériau à la température T a été calculé à partir de la relation suivante :

$$V = \sum_{\phi} \mu_{\phi} \times V_{\phi} \qquad \text{Équation D.4}$$

où V est le volume total, et μ_ϕ et V_ϕ sont respectivement la fraction volumique et le volume de la phase ϕ déduits des analyses de diffraction de neutrons *in-situ*. Concrètement, le volume d'une phase est déduit des paramètres de maille de cette phase. Sachant que l'affinement Rietveld ne fournit que la fraction massique, la fraction volumique est calculée à partir de la fraction massique par la relation suivante :

$$\mu_{\phi} = \frac{m_{\phi}}{\rho_{\phi} \sum_{\phi} \frac{m_{\phi}}{\rho_{\phi}}} \qquad \text{Équation D.5}$$

où m_ϕ et ρ_ϕ sont respectivement la fraction massique (%-mass.) et la masse volumique de la phase ϕ constituante.

Pour cette estimation, l'expression suivante a été utilisée pour calculer la densité du zirconium ρ_{Zr} (en kg/m^3) en fonction de la température T (en °C) :

Zirconium (IAEA, 2008) : $\rho_{Zr} = 6550 - 0{,}1685 \times (T + 273)$ Équation D.6

Cette relation a été validée pour des températures inférieures à 800°C.

La densité de la phase $\delta_{ZrH2\text{-}x}$ (en kg/m^3) est estimée en fonction de sa stœchiométrie *x* par la formule suivante (Beck and Mueller, 1968) :

$x \geq 0{,}45$ $\rho_{\delta_{ZrH\,2-x}} = -539 \times (2 - x) + 6500$ Équation D.7

$0{,}31 \leq x < 0{,}45$ $\rho_{\delta_{ZrH\,2-x}} = -170 \times (0{,}445 - x) + 5662$ Équation D.8

À partir de l'évolution de la stœchiométrie de cette phase en fonction de la température (cf. Tableau II.3), il est possible de déduire sa densité en fonction de la température.

La densité de γ_{ZrH} a été fixée à 5837 kg/m^3 (Ferguson, 1976).

Quant à la phase β_{Zr}(Nb), sa densité en fonction de la température a été évaluée approximativement par la formule suivante :

$$\rho_{\beta(Nb)} = \rho_{Zr} \times \mu_{Zr} + \rho_{Nb} \times (1 - \mu_{Zr})$$ Équation D.9

où ρ_{Zr} est la densité du zirconium en fonction de la température, ρ_{Nb} est la densité du Nb fixée à 8570 kg/m^3 (densité à température ambiante) (Gasik, 2013) et μ_{Zr} est la fraction volumique du Zr dans la phase β_{Zr}(Nb) fixée à 84 %-vol. pour 20%-mass. de Nb.

La Figure D.6 représente la variation relative du volume en fonction de la température déduite de cette évaluation. La tendance générale est cohérente avec celles des courbes obtenues par dilatométrie. On souligne que les données représentées sur la Figure D.5 ont été obtenues pour un refroidissement rapide à 100°C/s, pour lequel les transformations de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ et $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \delta_{ZrH2\text{-}x}$ se produisent à des températures inférieures de près de 100°C à celles des transformations ayant eu lieu lors du refroidissement lent par paliers appliqué lors des expériences de diffraction de neutrons. Par ailleurs, comme montré en Partie IV.4.5, la précipitation des hydrures γ_{ZrH} est favorisée lorsque le refroidissement est rapide.

Lors du refroidissement, entre 700°C et environ 550°C, on constate une légère contraction du volume associée à la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$, sachant que la phase α_{Zr} possède un volume un peu plus faible que la phase β_{Zr}. À partir de 540°C jusqu'à 500°C pour le Zy4 ou de 520 jusqu'à 480°C pour le M5$_{Framatome}$, une augmentation importante du volume, de 20% – 22% environ, est constatée. Cette augmentation est liée à la précipitation d'une grande partie de l'hydrogène sous forme d'hydrures $\delta_{ZrH2\text{-}x}$ lors de la réaction eutectoïde, environ 84% pour le Zy4 et 87% pour le M5$_{Framatome}$, d'après les analyses de diffraction de neutrons. Cela est cohérent avec une expansion volumique de 20,7% due à la précipitation des hydrures $\delta_{ZrH1{,}66}$ calculée par (Hellouin de Menibus et al., 2013) à 500°C pour du Zy4 et une expansion volumique de 17,2% estimée par (Carpenter, 1973) pour du zirconium pur. On constate une augmentation du volume d'environ 4% entre 500 et 350°C pour le Zy4 et d'environ 2% entre 480 et 350°C dans le cas du M5$_{Framatome}$. Elle correspond à la précipitation des hydrures $\delta_{ZrH2\text{-}x}$, suivant l'évolution de la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α_{Zr} en fonction de la température.

Entre 350 et 135°C, on remarque une légère diminution (0,6%) du volume. Celle-ci serait associée non seulement à la contraction d'origine thermique lors du refroidissement, mais également à la précipitation des hydrures γ_{ZrH}. En effet, à 350°C, la fraction d'hydrures γ_{ZrH} est d'environ 0,5±0,2 %-mol. d'après les données de diffraction de neutrons. Elle augmente progressivement pour atteindre environ 2,5±0,1 %-mol. à 135°C dans le cas du Zy4, sachant que le volume de γ_{ZrH} est 3,6% plus faible que celui des hydrures δ_{ZrH2-x}. La diminution du volume entre 350 et 135°C est plus faible dans le cas du $M5_{Framatome}$ que pour le Zy4, et plus proche de la contraction d'origine purement thermique attendue. Cela pourrait s'expliquer par une fraction plus faible de γ_{ZrH} précipitée dans cette gamme de températures dans le cas du $M5_{Framatome}$, allant de 0,8±0,2 %-mol. à 350°C à 1,4±0,2 %-mol. à 135°C.

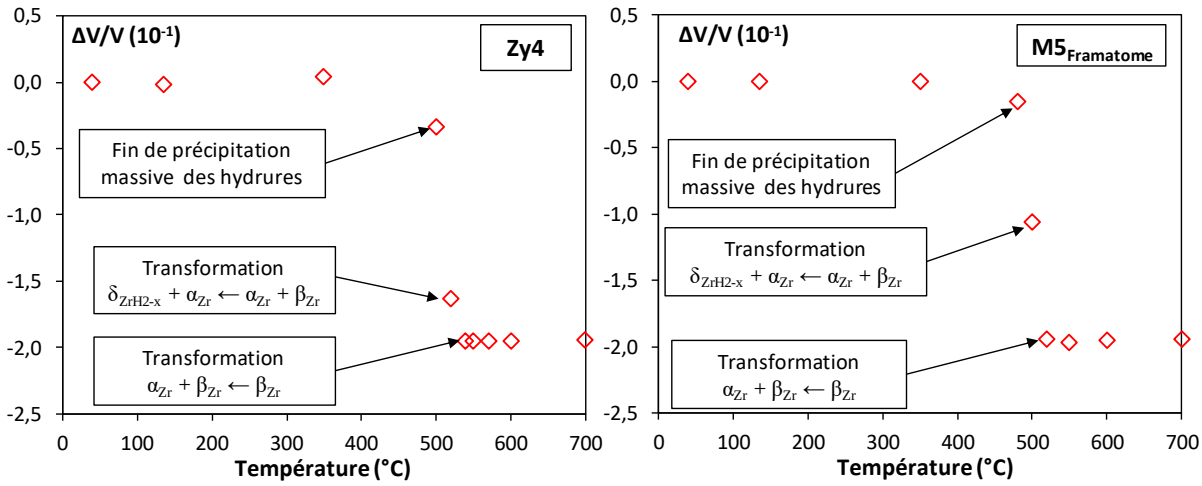


Figure D.6 : Courbe de variation de volume rapportée au volume initial à température ambiante du Zy4 et du $M5_{Framatome}$ préhydrurés à 3300 ppm-mass., construite à partir des évolutions des paramètres de maille et des fractions des phases en fonction de la température déduites des analyses de diffraction de neutrons au cours du refroidissement par paliers depuis 700°C

E. Données des calculs thermodynamiques

Dans cette annexe sont regroupées, sous forme de tableaux, les données issues des calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués avec le logiciel Thermo-Calc et la base de données Zircobase du CEA sur le système Zy4 – O – H, en tenant compte de tous les éléments d'alliage, c'est-à-dire Sn, Cr, Fe et Cr. Il s'agit de l'évolution de la fraction des phases α_{Zr} et β_{Zr}, des hydrures δ_{ZrH2-x} et de la phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ ainsi que des teneurs en hydrogène et en oxygène en solution solide dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} en fonction de la température. Dans les tableaux suivants, $C_H(\beta)$ et $C_O(\beta)$ sont la teneur en hydrogène en ppm-mass. et la teneur en oxygène en %-mass. dans la phase β_{Zr}, et $C_H(\alpha)$ et $C_O(\alpha)$ sont les teneurs dans la phase α_{Zr}. Les résultats sont présentés pour différentes teneurs en hydrogène et différentes teneurs en oxygène.

T (°C)	**α_{Zr} (%-mol.)**	**β_{Zr} (%-mol.)**	**δ_{ZrH2-x} (%-mol.)**	**$Zr(Fe,Cr)_2$ (%-mol.)**	**$C_O(\beta)$ (%-mass.)**	**$C_H(\beta)$ (ppm-mass.)**	**$C_H(\alpha)$ (ppm-mass.)**	**$C_O(\alpha)$ (%-mass.)**
900	0,0	99,4	0,0	0,58	0,92	3064	–	–
860	2,9	96,4	0,0	0,61	0,95	3167	41	1,96
800	7,7	91,7	0,0	0,64	0,99	3357	50	2,08
750	14,5	84,8	0,0	0,65	0,92	3603	410	1,90
700	23,8	75,6	0,0	0,65	0,81	4005	602	1,74
600	39,9	59,5	0,0	0,65	0,58	5148	677	1,52
575	48,1	46,2	5,1	0,65	0,48	5547	668	1,50
570	70,0	0	29,4	0,65	–	–	665	1,39
550	69,4	0	29,9	0,65	–	–	556	1,15
500	68,7	0	30,7	0,65	–	–	515	1,16
400	65,7	0	33,6	0,65	–	–	204	1,10
300	65,2	0	34,2	0,65	–	–	57	1,11
200	65,2	0	34,1	0,65	–	–	5	1,12
100	65,4	0	34,0	0,65	–	–	0	1,12
30	65,5	0	33,9	0,65	–	–	0	1,12

Tableau E.1 : Fractions de phases et teneurs en hydrogène et en oxygène en solution solide dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} obtenues par des calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués sur le système Zy4 – 0,9 %-mass. O – 3000 ppm-mass. H

T (°C)	α_{Zr} (%-mol.)	β_{Zr} (%-mol.)	δ_{ZrH2-x} (%-mol.)	$Zr(Fe,Cr)_2$ (%-mol.)	$C_O(\beta)$ (%-mass.)	$C_H(\beta)$ (ppm-mass.)	$C_H(\alpha)$ (ppm-mass.)	$C_O(\alpha)$ (%-mass.)
900	0,0	99,5	0,0	0,54	0,51	3045	–	–
800	6,1	93,3	0,0	0,62	0,54	3278	55	1,22
750	9,1	90,3	0,0	0,64	0,56	3418	68	1,20
700	12,5	86,8	0,0	0,65	0,57	3587	94	1,15
650	19,5	79,9	0,0	0,66	0,54	3958	169	1,12
600	32,1	67,2	0,0	0,66	0,42	4698	445	0,91
560	39,5	59,9	0,0	0,66	0,33	5388	473	0,86
550	67,9	0	31,4	0,66	–	–	495	0,61
500	66,3	0	33,1	0,66	–	–	292	0,61
400	65,0	0	34,3	0,66	–	–	111	0,62
300	64,6	0	34,7	0,66	–	–	29	0,62
200	64,7	0	34,7	0,66	–	–	4	0,61
100	64,9	0	34,5	0,66	–	–	0	0,61
30	65,0	0	34,4	0,66	–	–	0	0,61

Tableau E.2 : Fractions de phases et teneurs en hydrogène et en oxygène en solution solide dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} obtenues par des calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués sur le système Zy4 – 0,5 %-mass. O – 3000 ppm-mass. H

T (°C)	α_{Zr} (%-mol.)	β_{Zr} (%-mol.)	δ_{ZrH2-x} (%-mol.)	$Zr(Fe,Cr)_2$ (%-mol.)	$C_O(\beta)$ (%-mass.)	$C_H(\beta)$ (ppm-mass.)	$C_H(\alpha)$ (ppm-mass.)	$C_O(\alpha)$ (%-mass.)
950	0,0	99,4	0,0	0,60	0,94	2083	–	–
900	4,7	94,1	0,0	0,63	0,88	2164	867	2,07
850	14,9	83,5	0,0	0,66	0,78	2345	882	1,85
800	25,9	72,2	0,0	0,68	0,69	2596	897	1,64
750	36,9	61,0	0,0	0,70	0,61	2946	911	1,46
700	47,0	50,9	0,0	0,71	0,54	3419	917	1,34
650	55,1	42,8	0,0	0,72	0,48	4028	907	1,26
600	61,1	36,7	0,0	0,72	0,41	4783	873	1,22
565	69,4	23,0	5,5	0,72	0,32	5372	826	1,15
564	75,3	10,9	11,7	0,72	0,31	5355	818	1,10
563	80,6	0	17,2	0,72	–	–	810	1,05
560	80,5	0	17,4	0,72	–	–	794	1,05
550	79,9	0	18,0	0,72	–	–	742	1,06
500	77,4	0	20,4	0,72	–	–	512	1,07
400	74,4	0	23,5	0,72	–	–	203	1,09
300	73,0	0	24,8	0,69	–	–	57	1,10
30	72,8	0	24,9	0,62	–	–	0	1,09

Tableau E.3 : Fractions de phases et teneurs en hydrogène et en oxygène en solution solide dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} obtenues par des calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués sur le système Zy4 – 0,9 %-mass. O – 2000 ppm-mass. H

T (°C)	α_{Zr} (%-mol.)	β_{Zr} (%-mol.)	δ_{ZrH2-x} (%-mol.)	$Zr(Fe,Cr)_2$ (%-mol.)	$C_O(\beta)$ (%-mass.)	$C_H(\beta)$ (ppm-mass.)	$C_H(\alpha)$ (ppm-mass.)	$C_O(\alpha)$ (%-mass.)
850	0,0	99,4	0,0	0,59	0,52	2087	–	–
800	2,9	96,0	0,0	0,62	0,50	2145	798	1,36
750	16,8	81,6	0,0	0,66	0,40	2414	793	1,08
700	32,3	65,9	0,0	0,70	0,34	2861	798	0,87
650	45,9	52,2	0,0	0,72	0,30	3516	803	0,75
600	55,8	42,2	0,0	0,73	0,25	4369	788	0,69
560	61,2	36,8	0,0	0,73	0,20	5180	753	0,68
557	65,7	28,0	4,3	0,73	0,19	5231	746	0,65
556	79,7	0	18,4	0,73	–	–	733	0,59
550	79,3	0	18,8	0,73	–	–	704	0,59
500	77,0	0	21,1	0,73	–	–	486	0,60
400	74,1	0	24,0	0,73	–	–	196	0,60
300	72,7	0	25,2	0,69	–	–	56	0,61
30	72,4	0	25,4	0,62	–	–	0	0,61

Tableau E.4 : Fractions de phases et teneurs en hydrogène et en oxygène en solution solide dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} obtenues par des calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués sur le système Zy4 – 0,5 %-mass. O – 2000 ppm-mass. H

T (°C)	α_{Zr} (%-mol.)	β_{Zr} (%-mol.)	δ_{ZrH2-x} (%-mol.)	$Zr(Fe,Cr)_2$ (%-mol.)	$C_O(\beta)$ (%-mass.)	$C_H(\beta)$ (ppm-mass.)	$C_H(\alpha)$ (ppm-mass.)	$C_O(\alpha)$ (%-mass.)
1130	0,0	99,9	0,0	0,10	0,90	1001	–	–
1100	4,3	95,6	0,0	0,15	0,83	1019	598	2,56
1000	19,7	80,0	0,0	0,32	0,60	1087	648	2,18
900	37,5	61,8	0,0	0,49	0,39	1189	698	1,77
850	50,5	46,7	0,0	0,59	0,36	1400	694	1,45
800	66,0	29,9	0,0	0,69	0,37	1805	724	1,19
750	77,9	17,3	0,0	0,74	0,39	2386	788	1,06
700	84,3	10,8	0,0	0,75	0,40	3038	840	1,02
650	87,1	7,9	0,0	0,76	0,39	3768	858	1,00
600	87,9	7,0	0,0	0,76	0,34	4607	840	0,99
565	87,8	7,1	0,0	0,76	0,29	5271	806	1,00
562	89,9	2,7	2,3	0,76	0,28	5322	801	0,98
560	91,1	0	3,7	0,76	–	–	789	0,97
550	90,4	0	4,4	0,76	–	–	737	0,98
500	87,5	0	7,4	0,76	–	–	509	0,99
400	83,8	0	11,0	0,76	–	–	202	1,01
300	82,1	0	12,6	0,72	–	–	57	1,02
30	81,6	0	13,1	0,65	–	–	0	1,02

Tableau E.5 : Fractions de phases et teneurs en hydrogène et en oxygène en solution solide dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} obtenues par des calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués sur le système Zy4 – 0,9 %-mass. O – 1000 ppm-mass. H

T (°C)	α_{Zr} (%-mol.)	β_{Zr} (%-mol.)	δ_{ZrH2-x} (%-mol.)	$Zr(Fe,Cr)_2$ (%-mol.)	$C_O(\beta)$ (%-mass.)	$C_H(\beta)$ (ppm-mass.)	$C_H(\alpha)$ (ppm-mass.)	$C_O(\alpha)$ (%-mass.)
1000	0,0	99,9	0,0	0,08	0,50	1001	–	–
950	4,2	95,6	0,0	0,22	0,44	1019	600	1,82
900	13,1	86,6	0,0	0,33	0,34	1061	610	1,57
850	23,7	75,9	0,0	0,44	0,26	1126	609	1,29
800	40,4	57,5	0,0	0,56	0,21	1340	584	0,93
750	61,3	35,1	0,0	0,69	0,21	1836	621	0,68
700	75,3	20,3	0,0	0,75	0,23	2526	702	0,60
650	82,1	13,1	0,0	0,77	0,23	3326	754	0,57
600	84,9	10,1	0,0	0,77	0,21	4262	759	0,56
555	90,2	0	4,7	0,77	–	–	723	0,54
550	89,9	0	5,0	0,77	–	–	698	0,54
500	87,1	0	7,8	0,77	–	–	483	0,55
400	83,5	0	11,3	0,76	–	–	195	0,56
300	81,8	0	12,9	0,72	–	–	56	0,57
30	81,2	0	13,3	0,65	–	–	0	0,57

Tableau E.6 : Fractions de phases et teneurs en hydrogène et en oxygène en solution solide dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} obtenues par des calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués sur le système Zy4 – 0,5 %-mass. O – 1000 ppm-mass. H

F. Récapitulatif des résultats des essais de traction

Dans cette annexe sont rassemblées, sous forme d'un tableau, les principales grandeurs mécaniques des matériaux préhydrurés et/ou chargés en oxygène obtenues à l'issue des essais de traction uniaxiale en température entre 700 et 30°C au refroidissement (10 – 1°C/s) après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C. Dans le Tableau F.1, T (°C) est la température estimée sur l'éprouvette de traction à partir de la température mesurée sur le dispositif d'amarrage par les thermocouples (cf. Partie V.2.1) ; C_H représente la teneur en hydrogène (en ppm-mass.) dosée à l'aide de l'analyseur HORIBA EMGA 821 après les traitements thermiques d'homogénéisation à 1200 – 1300°C ; C_O est la teneur en oxygène (en %-mass.) déduite du gain de masse après les essais d'oxydation à 1000°C dans DEZIROX ; N_H et N_O sont respectivement les concentrations atomiques (en %-at.) en hydrogène et en oxygène ; E (GPa) est le module d'élasticité du matériau déduit à partir de la déformation obtenue par corrélation d'images et de la contrainte déduite de l'effort mesuré par la cellule de force ; $R_{p0,1}$, $R_{p0,2}$ et $R_{p0,5}$ (MPa) sont respectivement les contraintes conventionnelles correspondant à 0,1%, 0,2% et 0,5% de déformation plastique ; R_m (MPa) est la résistance mécanique ou la contrainte maximale ; A_r et A sont respectivement l'allongement réparti et l'allongement plastique à rupture ; Z est le coefficient de striction ou la réduction de section à rupture de l'éprouvette de traction.

Tableau F.1 : Tableau récapitulatif des résultats des essais de traction uniaxiale en température entre 700 et 30°C au refroidissement (vitesse comprise entre quelques °C/s et quelques dixièmes de °C/s) depuis le domaine β_{Zr} du Zy4 préhydruré et/ou chargé en oxygène (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

N° essai	Référence	T (°C)	C_H (ppm-mass.)	C_O (%-mass.)	N_H (%-at.)	N_O (%-at.)	E (GPa)	$R_{p0,1}$ (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_{p0,5}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r	A	Z	Ductile/Fragile
IT_Ep59	IT39	30	17	0,13	0,15	0,75	99	487	517	550	651	0,043	0,063	0,12	Ductile
IT_Ep78	G74-5.1	135	17	0,13	0,15	0,75	79	367	388	426	525	0,042	0,085	0,27	Ductile
IT_Ep42		350	17	0,13	0,15	0,75	55	215	224	243	320	0,063	0,162	0,41	Ductile
IT_Ep84	G74-3.3	350	17	0,13	0,15	0,75	59	201	211	231	305	0,064	0,142	0,43	Ductile
IT_Ep76	G74-2.1	500	17	0,13	0,15	0,75	48	150	161	179	239	0,071	0,196	0,72	Ductile
IT_Ep56	IT39	700	17	0,13	0,15	0,75	38	116	121	126	144	0,033	0,298	0,99	Ductile
IT_Ep77	G74-5.2	700	17	0,13	0,15	0,75	39	127	134	139	156	0,038	0,288	0,99	Ductile
Ep52	G74-HO-001-T1	30	30	0,46	0,27	2,59	90	-	-	-	391	0,000	0,000	0,04	Fragile
Ep50	G74-HO-009-T3	135	30	0,46	0,27	2,59	75	613	631	673	682	0,006	0,006	0,07	Quasi-Fragile
Ep47	G74-HO-009-T1	350	30	0,46	0,27	2,59	67	358	373	388	416	0,035	0,086	0,07	Ductile
Ep48	G74-HO-001-T2	350	30	0,46	0,27	2,59	72	354	359	375	399	0,039	0,091	-	Ductile

N° essai	Référence	T (°C)	C_H (ppm-mass.)	C_O (%-mass.)	N_H (%-at.)	N_O (%-at.)	*E* (GPa)	$R_{p0,1}$ (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_{p0,5}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r	*A*	*Z*	Ductile/Fragile
Ep51	G74-HO-009-T2	500	30	0,46	0,27	2,59	55	239	263	287	331	0,043	0,126	0,22	Ductile
Ep49	G74-HO-001-T3	680	30	0,46	0,27	2,59	48	187	196	203	211	0,034	0,417	-	Ductile
Ep29	G74-HO-019-5-T2	30	1150	0,13	9,46	0,68	89	534	573	626	632	0,005	0,005	-0,04	Quasi-Fragile
Ep25	G74-HO-020-5-T2	135	1150	0,13	9,46	0,68	70	453	473	522	629	0,037	0,042	-	Ductile
Ep28	G74-HO-019-5-T3	135	1150	0,13	9,46	0,68	74	441	473	524	628	0,029	0,031	0,13	Ductile
Ep24	G74-HO-021-5-T3	345	1150	0,13	9,46	0,68	60	309	317	334	391	0,044	0,128	0,18	Ductile
Ep27	G74-HO-019-5-T1	350	1150	0,13	9,46	0,68	63	290	303	329	409	0,052	0,152	-	Ductile
Ep26	G74-HO-021-5-T2	500	1150	0,13	9,46	0,68	51	205	216	232	276	0,056	0,186	-	Ductile
Ep23	G74-HO-021-5-T1	690	1150	0,13	9,46	0,68	42	76	91	97	101	0,016	0,271	-	Ductile
Ep40	G74-HO-019-3-T1	690	1150	0,13	9,46	0,68	40	73	73	80	81	0,007	0,241	-	Ductile
Ep68	G74-HO-017-3-T3	135	950	0,57	7,79	2,96	79	-	-	-	436	0,000	0,000	-	Fragile
Ep67	G74-HO-017-3-T2	350	950	0,57	7,79	2,96	62	377	406	-	424	0,003	0,003	0,06	Fragile
Ep88	G74-HO-013-3-T2	410	950	0,42	7,84	2,19	64	314	331	-	371	0,006	0,005	-	Quasi-Fragile
Ep66	G74-HO-017-3-T1	500	950	0,57	7,79	2,96	46	277	290	314	335	0,034	0,118	0,39	Ductile
Ep92	G74-HO-013-3-T3	680	950	0,42	7,84	2,19	31	153	167	178	186	0,009	0,225	-	Ductile
Ep63	G74-HO-016-3-T3	30	930	0,81	7,57	4,17	74	-	-	-	126	0,000	0,000	-	Fragile
Ep62	G74-HO-016-3-T2	135	930	0,81	7,57	4,17	60	-	-	-	146	0,000	0,000	-	Fragile
Ep64	G74-HO-017-5-T1	350	860	0,82	7,03	4,24	50	-	-	-	298	0,000	0,000	-	Fragile
Ep80	G74-HO-017-5-T3	400	860	0,82	7,03	4,24	54	308	335	367	394	0,019	0,020	-	Ductile
Ep61	G74-HO-016-3-T1	500	930	0,81	7,57	4,17	33	276	290	310	331	0,026	0,073	-	Ductile
Ep65	G74-HO-017-5-T2	690	860	0,82	7,03	4,24	13	158	167	174	174	0,005	0,174	-	Ductile
IT_Ep46	G74-49B-C2	30	2120	0,18	16,13	0,87	81	-	-	-	417	0,000	0,000	-0,03	Fragile
IT_Ep51	G74-49C-D2	30	2000	0,21	15,34	1,02	82	-	-	-	402	0,000	0,000	0,09	Fragile
IT_Ep65	G74-49D-C2	130	2100	0,2	15,99	0,96	72	428	-	-	483	0,002	0,002	0,09	Fragile
IT_Ep47	G74-49B-C1	135	1850	0,18	14,37	0,88	79	-	-	-	383	0,000	0,000	-0,06	Fragile
IT_Ep53	G74-49C-C3	135	2100	0,21	15,98	1,01	79	439	474	541	575	0,008	0,008	-0,04	Quasi-Fragile
IT_Ep83	G74-49D-C1	135	1960	0,2	15,08	0,97	86	450	492	-	497	0,002	0,002	0,12	Fragile

N° essai	Référence	T (°C)	C_H (ppm-mass.)	C_O (%-mass.)	N_H (%-at.)	N_O (%-at.)	*E* (GPa)	$R_{p0,1}$ (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_{p0,5}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r	*A*	*Z*	Ductile/Fragile
IT_Ep91	G74-49D-D3	300	2520	0,2	18,60	0,93	70	376	403	449	527	0,021	0,021	0,10	Ductile
IT_Ep50	G74-49C-C1	350	2000	0,21	15,34	1,02	62	296	318	353	431	0,046	0,102	0,47	Ductile
IT_Ep90	G74-49D-D1	400	2520	0,2	18,60	0,93	75	312	336	373	445	0,040	0,098	0,53	Ductile
IT_Ep44	G74-49A-C3	500	1950	0,19	15,02	0,92	67	213	221	239	270	0,032	0,154	0,74	Ductile
IT_Ep52	G74-49B-D2	500	2400	0,18	17,88	0,85	46	212	226	248	283	0,040	0,167	0,68	Ductile
IT_Ep88	G74-49C-D3	580	2000	0,21	15,34	1,02	63	149	158	162	168	0,018	0,246	0,99	Ductile
IT_Ep43	G74-49A-C1	700	1710	0,19	13,42	0,94	46	75	77	80	82	0,008	0,296	0,99	Ductile
IT_Ep49	G74-49B-D1	700	2400	0,19	17,88	0,89	33	81	83	85	85	0,004	0,357	0,99	Ductile
Ep72	G74-HO-047-1-T3	350	2200	0,44	16,47	2,08	79	-	-	-	128	0,000	0,000	-	Fragile
Ep83	G74-HO-048-1-T2	400	2200	0,44	16,47	2,08	64	-	-	-	219	0,000	0,000	-	Fragile
Ep71	G74-HO-047-1-T2	500	2200	0,44	16,47	2,08	47	260	283	316	368	0,027	0,037	0,10	Ductile
Ep94	G74-HO-048-1-T1	580	2200	0,44	16,47	2,08	48	203	225	251	272	0,017	0,138	0,21	Ductile
Ep84	G75-HO-048-1-T3	690	2200	0,44	16,47	2,08	32	140	150	162	167	0,010	0,176	0,29	Ductile
Ep76	G74-HO-047-3-T3	500	2100	0,84	15,60	3,94	49	-	-	-	189	0,001	0,001	0,11	Fragile
Ep85	G74-HO-046-3-T2	580	2100	0,8	15,62	3,76	47	189	209	-	223	0,003	0,004	0,08	Quasi-Fragile
Ep91	G74-HO-046-3-T3	690	2100	0,8	15,62	3,76	35	154	166	185	193	0,010	0,081	0,21	Ductile
IT_Ep68	G74-38B-C3	30	3210	0,185	22,57	0,82	99	-	-	-	298	0,000	0,000	0,10	Fragile
IT_Ep87	G74-38D-D3	30	3000	0,21	21,38	0,94	97	-	-	-	378	0,000	0,000	0,25	Fragile
IT_Ep58	G74-38D-C2	135	2875	0,22	20,67	1,00	68	-	-	-	396	0,000	0,000	0,08	Fragile
IT_Ep62	G74-38D-C1	355	3220	0,22	22,59	0,97	58	390	419	465	479	0,007	0,007	0,11	Quasi-Fragile
IT_Ep86	G74-38B-C1	350	2910	0,21	20,87	0,95	56	371	407	458	496	0,010	0,010	-0,07	Quasi-Fragile
IT_Ep94	G74-38B-C2	400	2935	0,15	21,06	0,68	54	352	381	-	389	0,002	0,002	0,10	Fragile
IT_Ep57	G74-38A5-2	500	3000	0,22	21,37	0,99	49	183	197	221	259	0,042	0,163	0,74	Ductile
IT_Ep60	G74-38A5-1	700	3000	0,22	21,37	0,99	42	108	113	112	114	0,003	0,308	0,99	Ductile
IT_Ep81	G74-38D-D2	700	3000	0,21	21,38	0,94	40	97	98	100	102	0,004	0,278	0,99	Ductile
Ep75	G74-HO-042-1-T2	500	2800	0,47	20,05	2,12	62	215	235	269	274	0,005	0,005	0,01	Quasi-Fragile

G. Courbes des essais de traction uniaxiale en température

Dans cette annexe est regroupé l'ensemble des courbes contrainte – déformation conventionnelles du Zy4 contenant 17 – 3200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,13 – 0,84 %-mass. d'oxygène, issues des essais de traction uniaxiale entre 700 et 30°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. Certaines de ces courbes ont été présentées dans le chapitre V.

Matériaux non chargés en oxygène

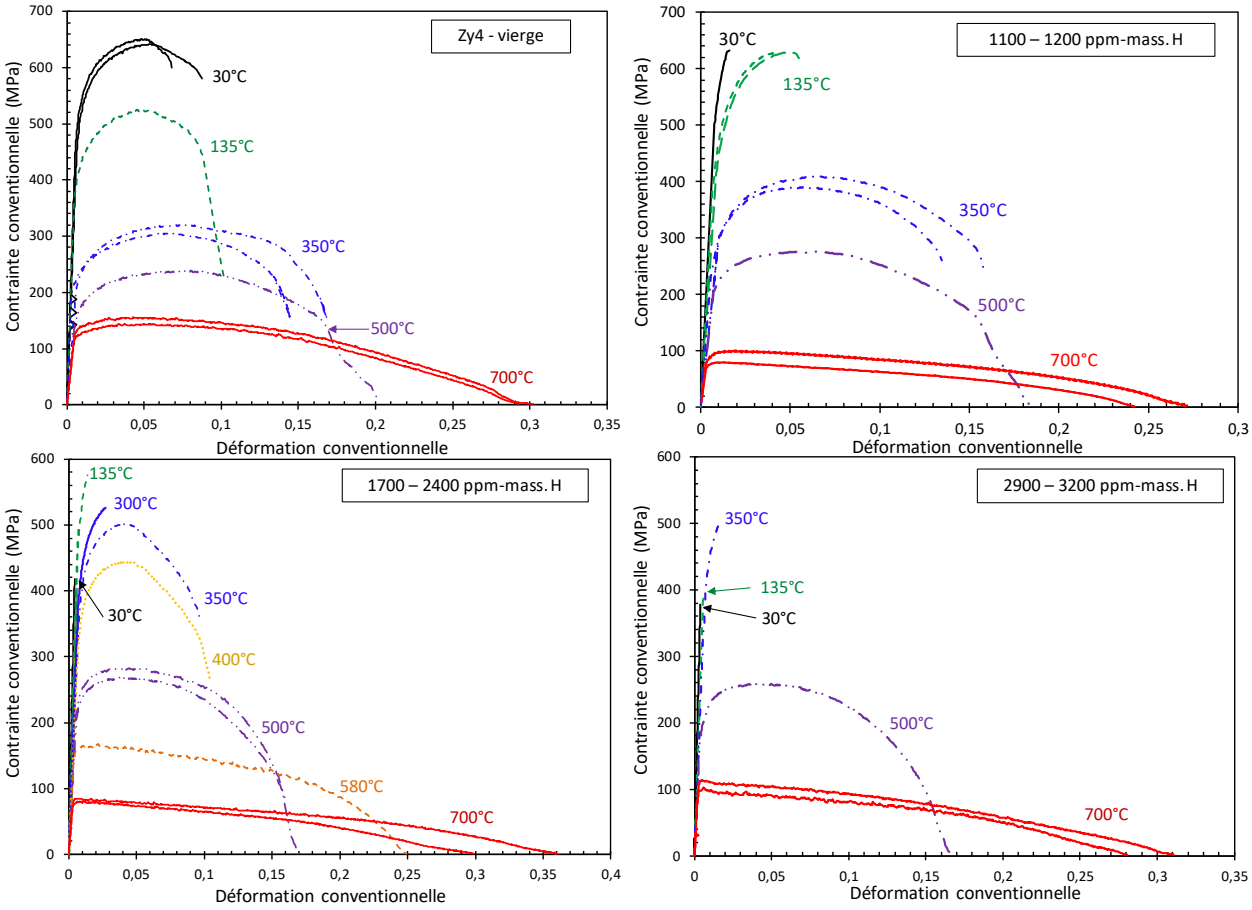


Figure G.1 : Courbes contrainte - déformation conventionnelles du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène et non chargé en oxygène, testé en traction à différentes températures au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation d'environ 10^{-1} s^{-1})

Matériaux chargés en oxygène

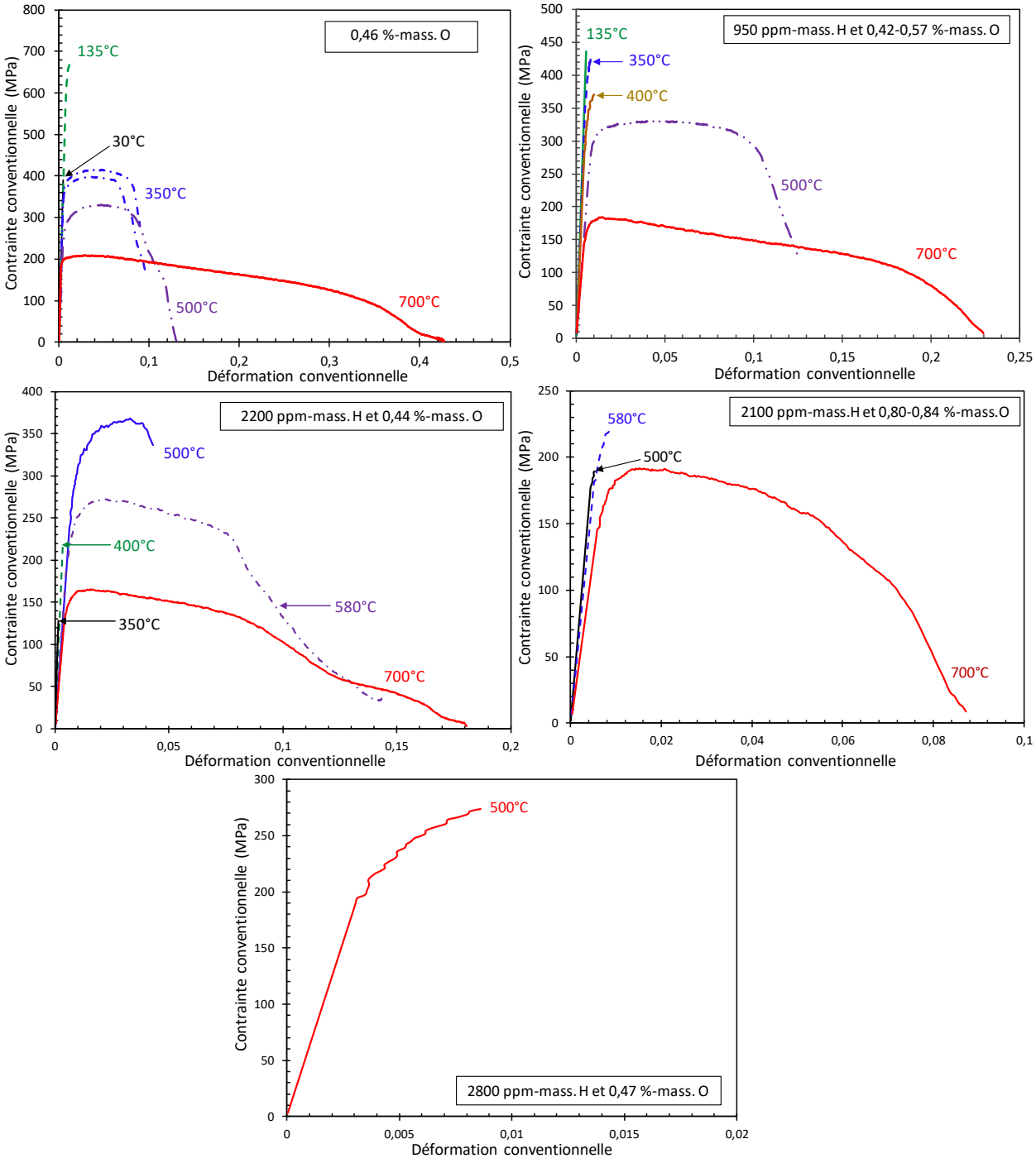


Figure G.2 : Courbes contrainte - déformation conventionnelles du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène et différentes teneurs en oxygène, testé en traction à différentes températures au refroidissement après homogénéisation à 1200 – 1300°C et incursion dans le domaine β_{Zr} à 1150 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

H. Compléments sur les corrélations et la modélisation

H.1. Compléments sur la loi de comportement mécanique

Dans le chapitre V.2.5.c, un modèle mécanique a été développé, permettant de décrire le comportement plastique du matériau lorsqu'il est ductile. Les figures suivantes présentent l'évolution des 4 paramètres du modèle (σ_y, H, Q et D) en fonction de la température pour les différentes teneurs en hydrogène et en oxygène testées.

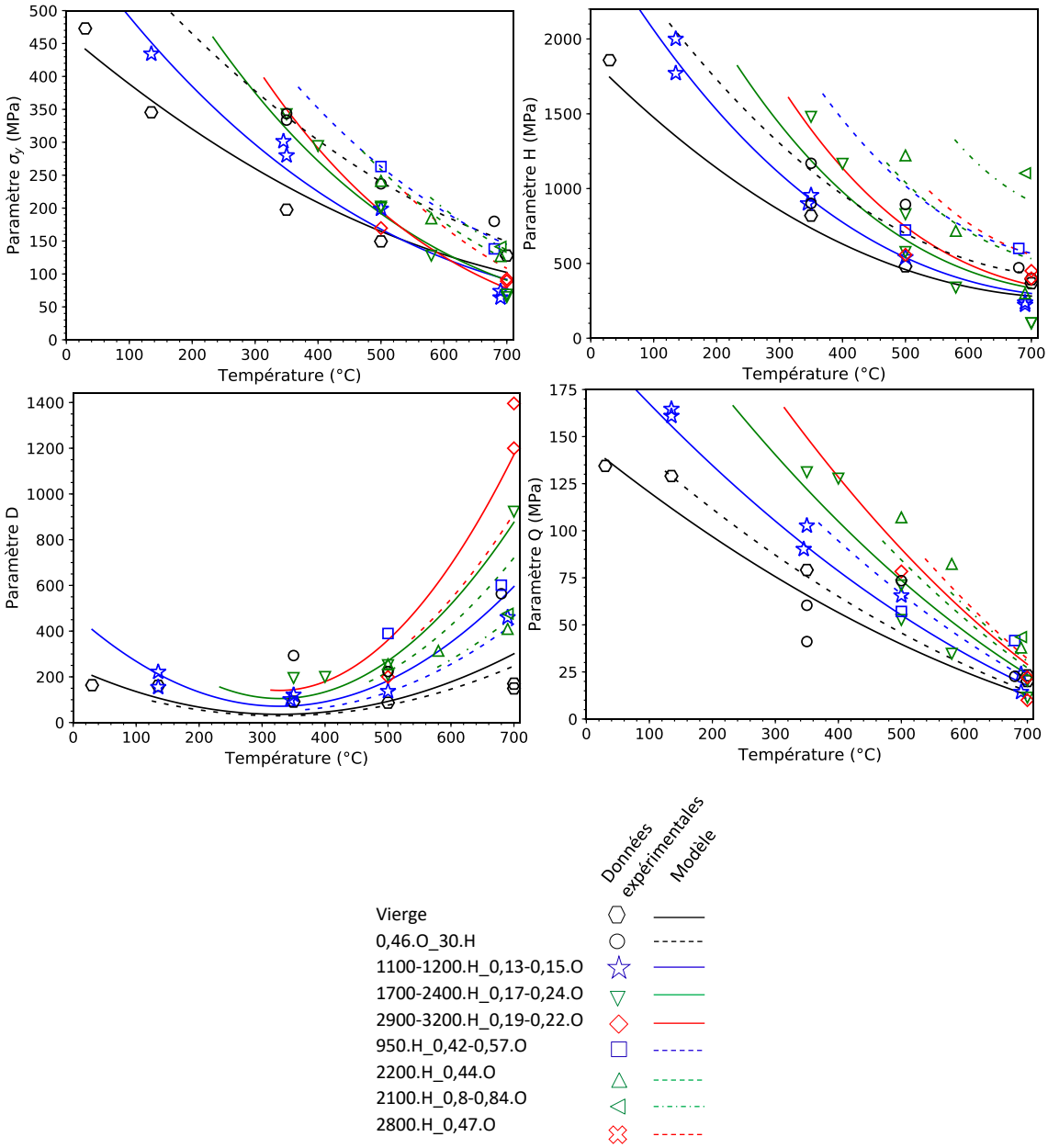


Figure H.1 : Évolutions expérimentale (symboles) et calculée (lignes) des paramètres σ_y, H, Q et D en fonction de la température du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.) et/ou en oxygène (%-mass.), testé en traction à différentes températures entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

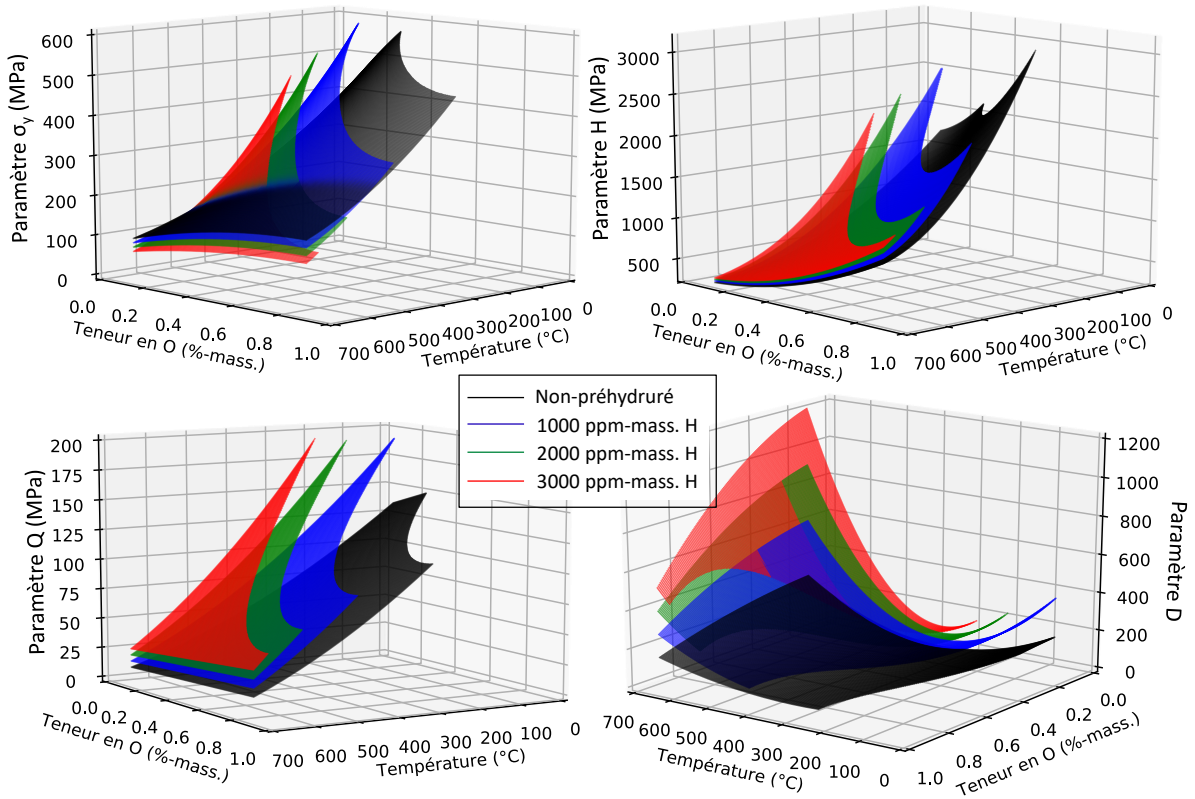


Figure H.2 : Évolutions des paramètres σ_y, H, Q et D en fonction de la teneur en oxygène, entre 0,13 et 0,9 %-mass., et de la température, entre 30 et 700°C, du Zy4 pour différentes teneurs en hydrogène (ppm-mass.), calculées par l'Équation V.9, l'Équation V.10, l'Équation V.11, l'Équation V.12. Les températures sont supérieures à la TTDF T_c calculée par l'Équation V.4 pour un couple de teneur en hydrogène et en oxygène donné

La Figure H.3 et la Figure H.4 présentent les courbes contrainte – déformation plastiques rationnelles du Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène et en oxygène obtenues à différentes températures, expérimentalement et avec le modèle mécanique décrit par l'Équation V.8, l'Équation V.9, l'Équation V.10, l'Équation V.11 et l'Équation V.12 dans la Partie V.2.5.c.

– Matériaux non chargés en oxygène

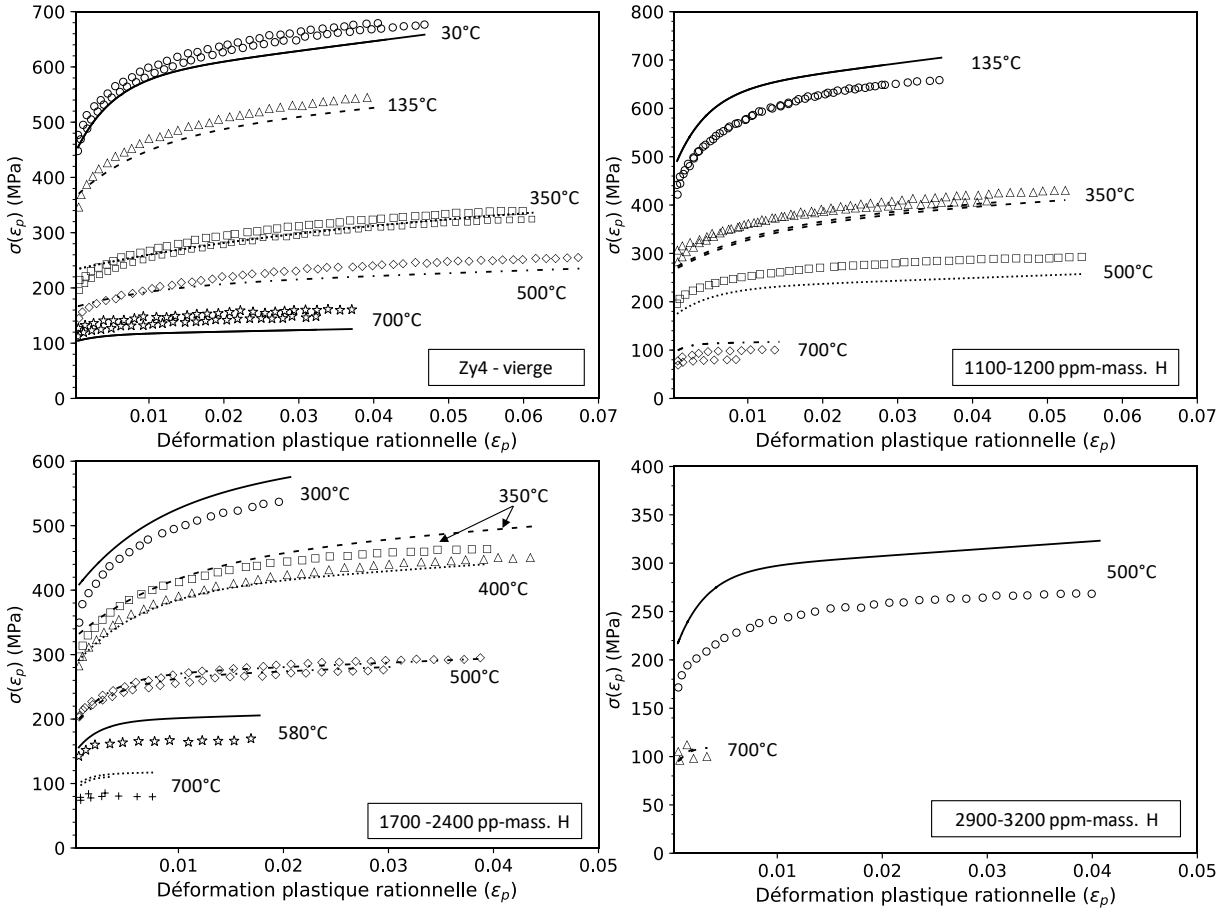


Figure H.3 : Courbes contrainte – déformation plastiques rationnelles ($\sigma(\varepsilon_p) – \varepsilon_p$, jusqu'à l'allongement réparti) expérimentales (symboles) et calculées (lignes) du Zy4 vierge ou contenant 1100 – 1200, 1700 – 2400 et 2900 – 3200 ppm-mass. d'hydrogène, testé en traction uniaxiale à différentes températures au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}

– Matériaux chargés en oxygène

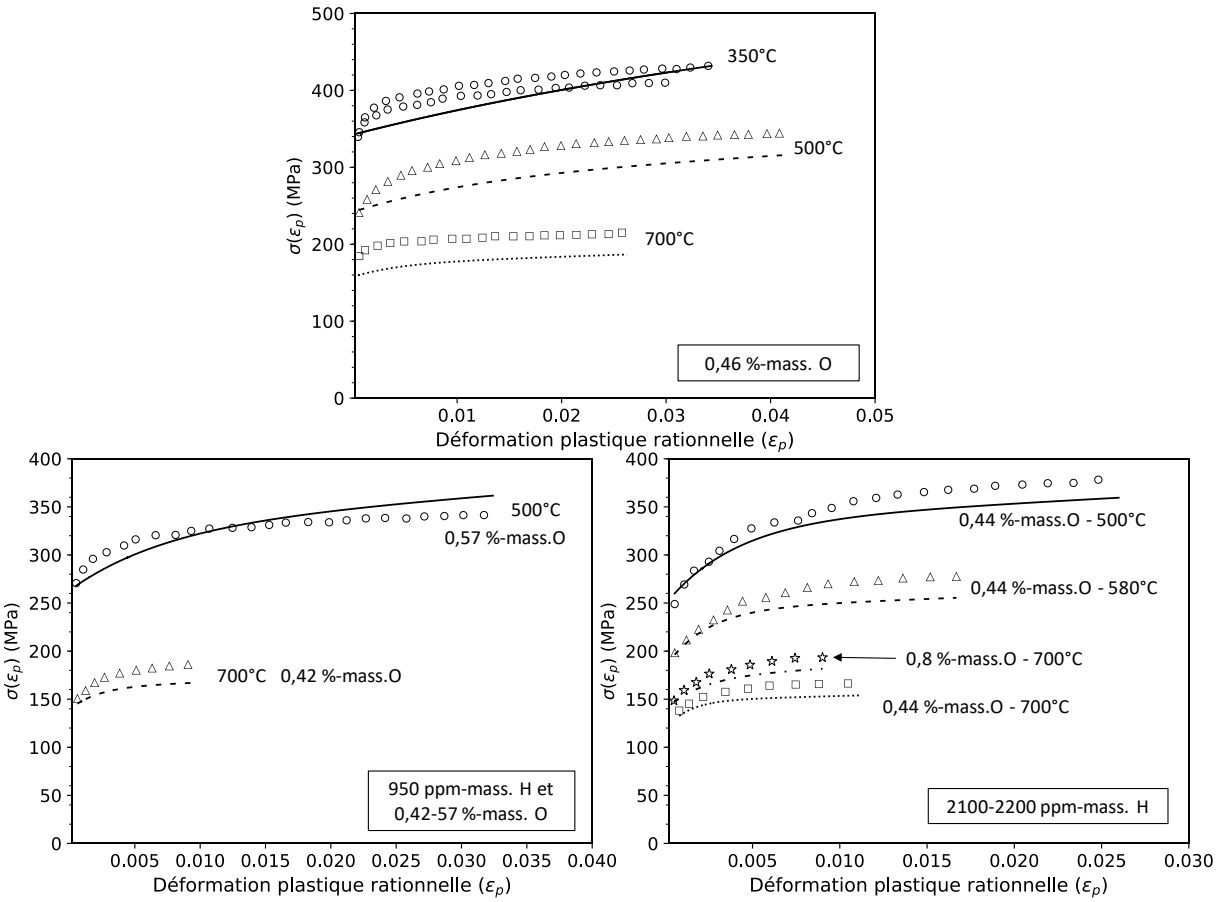


Figure H.4 : Courbes contrainte – déformation plastiques rationnelles ($\sigma(\varepsilon_p) – \varepsilon_p$, jusqu'à l'allongement réparti) expérimentales (symboles) et calculées (lignes) du Zy4 contenant environ 0,42 – 0,57 et 0,8 %-mass. d'oxygène et différentes teneurs en hydrogène (3, 950 et 2100 – 2200 ppm-mass.), testé en traction uniaxiale à différentes températures au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr}

H.2. Corrélations et modélisation exprimées en fonction des concentrations atomiques en hydrogène et oxygène

Dans la Partie V.2.5, des corrélations empiriques et une loi phénoménologique ont été proposées pour décrire la température de transition ductile-fragile macroscopique, les évolutions de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité, ainsi que le comportement plastique du matériau (lorsqu'il est ductile), en fonction des concentrations massiques en hydrogène et en oxygène et de la température de sollicitation entre 700 et 30°C. De manière analogue, ces relations peuvent également être exprimées en fonction des concentrations atomiques (%-at.) en hydrogène N_H et en oxygène N_O et de la température (°C).

H.2.1. Température de transition ductile-fragile macroscopique

$$T_c = -317,45 + (28,38 \times N_H - 0,35 \times N_H^2) + (229,25 \times N_O - 22,36 \times N_O^2) \quad \text{Équation H.1}$$

T_c représente la température de transition ductile-fragile macroscopique en °C. Le domaine de validité de cette relation est $N_H \leq 22,5$ %-at. et $0,75 \leq N_O \leq 5,0$ %-at..

H.2.2. Limite d'élasticité $R_{p0,2}$ et résistance mécanique R_m

– Cas des matériaux ductiles ou quasi-fragile

Pour les matériaux qui rompent de manière ductile macroscopiquement, les relations suivantes sont proposées pour décrire les évolutions de $R_{p0,2}$ et R_m (en MPa) en fonction de la température T (en °C) et des concentrations atomiques en %-at. de l'hydrogène N_H et de l'oxygène N_O :

$$R_{p0,2} = (a_D^N + b_D^N \times T + c_D^N \times T^2)(1 + d_D^N \times (1 - \frac{T}{e_D^N}) \times N_H)(1 + f_D^N \times N_O + g_D^N \times N_O^2) \quad \text{Équation H.2}$$

$$R_m^D = (a_D^N + b_D^N \times T + c_D^N \times T^2)(1 + d_D^N \times (1 - \frac{T}{e_D^N}) \times N_H)(1 + f_D^N \times N_O + g_D^N \times N_O^2) \quad \text{Équation H.3}$$

Les valeurs des constantes a_D^N, b_D^N, c_D^N, d_D^N, e_D^N, f_D^N et g_D^N ne sont pas les mêmes pour $R_{p0,2}$ et R_m. Elles sont récapitulées dans le Tableau H.1.

Paramètres	a_D^N	b_D^N	c_D^N	d_D^N	e_D^N	f_D^N	g_D^N
$R_{p0,2}$ (MPa)	339,7	-0,626	$3,543.10^{-4}$	0,0383	609,7	0,767	-0,104
R_m (MPa)	513,7	-0,853	$3,852.10^{-4}$	0,0395	610,2	0,401	-0,048

Tableau H.1 : Récapitulatif des paramètres des corrélations entre la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) et la résistance mécanique (R_m) et la température et les concentrations atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène du Zy4 testé en traction entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (cas des matériaux ductiles et quasi-fragiles)

Ces corrélations sont valables pour les températures supérieures ou égales à la température de transition ductile-fragile T_c déterminée par l'Équation H.1 pour un couple de N_H et N_O donné, et pour $N_H \leq 22,5$ %-at. et $0,75 \leq N_O \leq 5,0$ %-at..

– Cas des matériaux fragiles

De la même façon, l'évolution de la résistance mécanique R_m des matériaux (lorsqu'ils sont fragiles) en fonction des concentrations atomiques en %-at. en hydrogène N_H et en oxygène N_O peut être décrite par la corrélation suivante :

$$R_m^F = a_F^N \times (1 + b_F^N \times N_H)(1 + c_F^N \times N_O) \quad \text{Équation H.4}$$

Les valeurs des paramètres a_F^N, b_F^N et c_F^N ajustés sont présentées dans le Tableau H.2. Ces corrélations sont valables pour les températures inférieures à la température de transition ductile-fragile T_c déterminée par l'Équation H.1 pour un couple de N_H et N_O donné, et pour $N_H \leq 22{,}5$ %-at. et $0{,}75 \leq N_O \leq 5{,}0$ %-at..

Paramètres	a_F^N	b_F^N	c_F^N
R_m (MPa)	745,1	-0,021	-0,155

Tableau H.2 : Récapitulatif des paramètres des corrélations entre la résistance mécanique (R_m) et la température et les concentrations atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène du Zy4 testé en traction entre 700 et 30°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C (cas des matériaux fragiles)

H.2.3. Loi de comportement mécanique

Les évolutions des paramètres σ_y, H, Q et D de l'Équation V.8 (cf. Partie V.2.5.c) peuvent être exprimées en fonction de la température et des concentrations en %-at. en hydrogène N_H et en oxygène N_O par les relations suivantes :

$$\sigma_y = (a^N + b^N \times T + c^N \times T^2)(1 + d^N \times (1 - \frac{T}{e^N}) \times N_H)(1 + f^N \times N_O + g^N \times N_O^2) \quad \text{Équation H.5}$$

$$H = (a^N + b^N \times T + c^N \times T^2)(1 + d^N \times (1 - \frac{T}{e^N}) \times N_H)(1 + f^N \times N_O + g^N \times N_O^2) \quad \text{Équation H.6}$$

$$Q = (a^N + b^N \times T + c^N \times T^2)(1 + d^N \times N_H)(1 + e^N \times N_O) \quad \text{Équation H.7}$$

$$D = (a^N + b^N \times T + c^N \times T^2)(1 + d^N \times N_H)(1 + e^N \times N_O + f^N \times N_O^2) \quad \text{Équation H.8}$$

Les valeurs des coefficients a^N, b^N, c^N, d^N, e^N, f^N et g^N sont présentées dans le Tableau H.3.

Paramètres	a^N	b^N	c^N	d^N	e^N	f^N	g^N
$\sigma_y(MPa)$	320,5	-0,546	$2{,}714.10^{-4}$	0,047	565,2	0,630	-0,079
$H(MPa)$	1580,5	-3,657	$2{,}464.10^{-3}$	0,061	1039,3	0,150	0,082
$Q(MPa)$	133,3	-0,235	$8{,}944.10^{-5}$	0,053	0,083	-	-
D	237,0	-1,247	$1{,}919.10^{-3}$	0,151	-0,111	$-4{,}973.10^{-3}$	-

Tableau H.3 : Récapitulatif des valeurs des coefficients intervenant dans l'expression des paramètres exprimée en fonction des teneurs atomiques en hydrogène et en oxygène de la loi d'évolution mécanique du Zy4 au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1000 – 1200°C

Il est important de souligner que ce modèle phénoménologique n'est validé que dans le domaine suivant, lorsque le comportement est ductile à l'échelle macroscopique : $N_H \leq 22{,}5$ %-at. et $0{,}75 \leq N_O \leq 5{,}0$ %-at., T entre 30 et 700°C et supérieure à T_c définie par l'Équation H.1 pour un couple de N_H et N_O donné.

I. Microanalyse ERDA

I.1. Principe de la microanalyse ERDA

La microanalyse ERDA est une technique d'analyse par faisceau d'ions permettant d'évaluer de manière quantitative et locale les éléments légers dans les matériaux, en particulier la teneur en hydrogène et sa répartition dans les alliages de zirconium (Brachet et al., 2008; Hellouin de Ménibus, 2012; Mazères, 2013; Raepsaet et al., 2008; Torres, 2017; Turque, 2016). Cette méthode repose sur la spectrométrie et la détection des éjectiles résultant de l'interaction élastique entre un microfaisceau d'ions légers et les atomes constituant la cible à analyser.

Le principe de la technique est schématisé sur la Figure I.1. La collision élastique entre les particules α du faisceau incident et les atomes des constituants de la cible à analyser conduit, dans un premier temps, à l'éjection de particules plus légères que les particules incidentes, tel le proton (l'hydrogène), vers l'avant, avec un angle d'environ 30° par rapport au faisceau incident (Figure I.1).

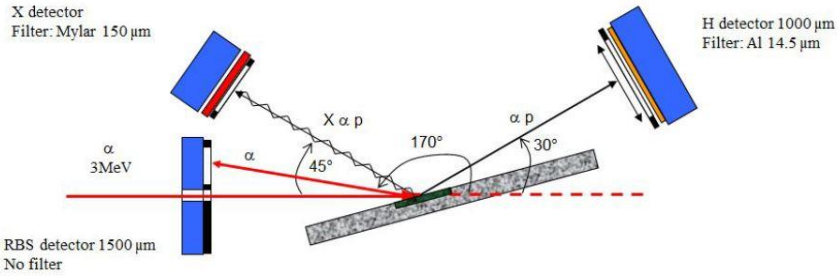


Figure I.1 : Schéma de principe de la µ-ERDA en position rasante (Raepsaet et al., 2008)

Dans la configuration ERDA, l'échantillon est « tilté » de manière à ce que sa surface d'analyse et le faisceau incident fasse un angle de 15° comme illustré sur la Figure I.1. Cette position est dite rasante pour la distinguer de la position dans laquelle le faisceau incident est perpendiculaire à la surface d'analyse. En position rasante, les protons éjectés de l'échantillon sont ensuite recueillis par le détecteur ERDA sur lequel est placé un filtre en Al d'environ 14 µm d'épaisseur permettant d'arrêter les particules α et donc de ne laisser passer que les protons. L'énergie des protons détectés peut indiquer la profondeur de la zone analysée du fait de la perte progressive de l'énergie des protons avec leur profondeur de provenance. La position rasante ne permet pas de mesurer directement la charge, autrement dit le nombre de particules incidentes reçues par l'échantillon au cours d'analyse ERDA. C'est pour cela que la technique ERDA est souvent utilisée conjointement avec la méthode RBS (« Rutherford Backscattering ») reposant sur la rétrodiffusion des particules d'ions incidents par collision élastique avec le noyau des atomes de masse plus lourde, notamment Zr dans le cas des alliages de zirconium. Ces particules α rétrodiffusées sont recueillies par le détecteur angulaire RBS comme illustré sur la Figure I.1. (Hellouin de Ménibus, 2012) a montré que la précision de cette technique est de l'ordre de 2,5% (déterminée sur des hydrures δ_{ZrH2-x} obtenus par préhydruration de coupons de zirconium et de Zy4).

I.2. Matériaux et conditions d'essais

Dans cette étude, l'objectif des analyses µ-ERDA était d'obtenir des cartographies de l'hydrogène, afin notamment d'étudier la relation entre le mécanisme de rupture et la répartition des éléments chimiques à l'échelle locale. Pour ce faire, des cartographies de 79x150 µm^2, soit 305x150 µm^2 en position rasante, avec un pas de 1x1 µm^2 ont été faites près de la surface de rupture des éprouvettes préhydrurées à 2000 – 3000 ppm-mass., testées en traction en température après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100-1200°C. Ces mêmes zones ont été analysées par microsonde électronique de Castaing pour cartographier les autres éléments chimiques. Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le Tableau I.1. La teneur en hydrogène indiquée dans le Tableau I.1 est la teneur globale dans l'échantillon issue des dosages par l'analyseur HORIBA EMGA-821.

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire d'Étude des Éléments Légers (LEEL/CEA). La source de faisceau utilisé est $^4He^+$ avec une énergie incidente de ~3MeV et une intensité initiale de 550 pA. La taille initiale du faisceau est 2,5x2 µm^2. La résolution spatiale est de 2x2 µm^2, équivalant à ~7,7x2 µm^2 en position rasante. Une bonne stabilité du faisceau a été observée au cours des analyses µ-ERDA, se traduisant par une bonne stabilité du rapport entre la charge mesurée et le temps de mesure pour les mesures RBS, que ce soit sur les 5 échantillons témoins (SiO_2, Kapton, Zr, CaF_2 et FeS_2) ou près de la surface de rupture des éprouvettes de traction.

Réf. échantillon	Teneur en H (ppm-mass.)	Teneur en O (%-mass.)	Température d'essai (°C)	Ductile/fragile macroscopique
Zy4_Ep58	2900	0,22	135	Fragile
Zy4_Ep62	3200	0,20	350	Quasi-fragile
Zy4_Ep45	2200	0,21	350	Ductile
Zy4_Ep53	2100	0,21	135	Quasi-fragile

Tableau I.1 : Caractéristiques des échantillons analysés par la µ-ERDA

I.3. Dépouillement des données expérimentales

À l'issue de chaque analyse, les données brutes obtenues sont les spectres qui représentent le nombre de protons détectés ou le nombre de particules α rétrodiffusées recueillies par le détecteur ERDA ou par le détecteur angulaire RBS en fonction de l'énergie, comme illustré sur la Figure I.2. L'abscisse de ces spectres n'indique pas directement l'énergie mais correspond à des canaux correspondant au courant électrique généré par les détecteurs qui a été mesuré et classé en intervalles. Des analyses supplémentaires ont été effectuées sur des échantillons témoins dont les caractéristiques étaient bien connues, permettant de faire des simulations à l'aide du logiciel SIMNRA (Mayer, 1998) et donc d'établir la corrélation entre l'énergie et les canaux. Dans notre étude, la corrélation retenue pour le spectre RBS est y = 5,5073x + 17,48982 où y est l'énergie en keV et x est le numéro de canal. Cette corrélation fonctionne correctement pour les échantillons témoins tant en position normale (pour SiO_2, FeS_2, CaF_2 et Kapton ($C_{11}NO_{0,25}H_5$)) qu'en position rasante (pour le Kapton). Pour le spectre ERDA, la

corrélation retenue est y = 2,14x. Elle a été obtenue en se basant sur les énergies théoriques des protons de recul issus du Kapton en supposant que l'ordonnée à l'origine de la droite est nulle.

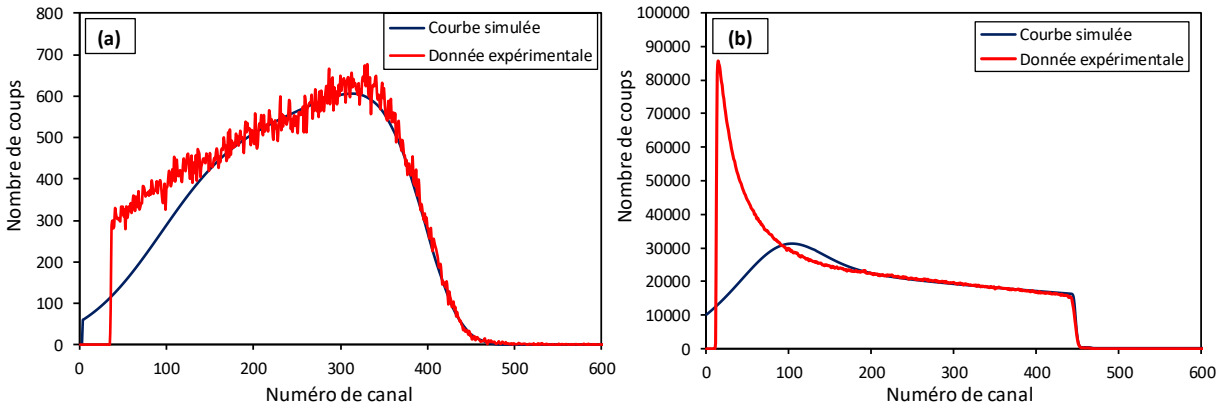


Figure I.2: (a) Spectre ERDA et (b) spectre RBS obtenus expérimentalement et par simulation à l'aide du logiciel SIMNRA près de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 3300 ppm-mass. et testée en traction à 350°C

La méthode de dépouillement est basée sur celle qui a été mise au point dans le cadre de la thèse de (Hellouin de Ménibus, 2012) avec la participation de P. Berger (LEEL/CEA). Le détail de cette méthode de dépouillement peut être trouvé dans l'annexe E.3. de (Hellouin de Ménibus, 2012). La première étape consiste à déterminer l'angle solide du détecteur RBS, puis celui du détecteur ERDA. Ceux-ci sont déduits des simulations, effectuées avec SIMNRA, des spectres RBS et ERDA obtenus sur les échantillons témoins en positions normale et rasante. Par exemple, pour nos essais, les angles solides déterminés pour le détecteur angulaire RBS et le détecteur ERDA sont respectivement de 0,021 sr[36] et 0,0145 sr. La deuxième étape de dépouillement consiste à réaliser plusieurs simulations des spectres RBS et ERDA pour différentes stœchiométries $ZrSn_{0,0075}H_x$ puis à faire l'intégration des spectres RBS et ERDA sans prise en compte de la contribution aux grandes profondeurs, c'est-à-dire aux faibles énergies ou faibles canaux, puisque dans ces domaines la simulation ne permet pas de reproduire correctement les spectres expérimentaux, comme montré sur la Figure I.2. À ce titre, la plage de canaux des spectres RBS et ERDA pour l'intégration de ceux-ci est fixée à [150 – 500] pour le spectre RBS et [300 – 480] pour le spectre ERDA. Une fois que les plages de canaux sont choisies et les valeurs des intégrales des spectres RBS et ERDA calculées, l'étape suivante consiste à faire le rapport entre la valeur de l'intégrale du spectre ERDA divisée par celle du spectre RBS puis à établir la corrélation entre la stœchiométrie de $ZrSn_{0,0075}H_x$ (sans prise en compte des autres éléments d'alliage en solution solide (O, Fe, Cr) pour simplifier les calculs sans incidence majeure sur les résultats) et ce rapport, en supposant seule la concentration en hydrogène est différente d'un échantillon à l'autre, comme illustré sur la Figure I.3. Cette équation ne dépend pas de l'échantillon analysé, mais de l'angle solide des détecteurs. Donc, une fois qu'elle est déterminée, elle peut être utilisée pour estimer la concentration en hydrogène pixel par pixel, ce qui permet d'obtenir les cartographies quantitatives de l'hydrogène de toutes les cibles analysées dans des conditions similaires, à savoir énergie et matériau, comme montré sur la Figure J.13.

[36] stéradian ou l'unité SI de l'angle solide

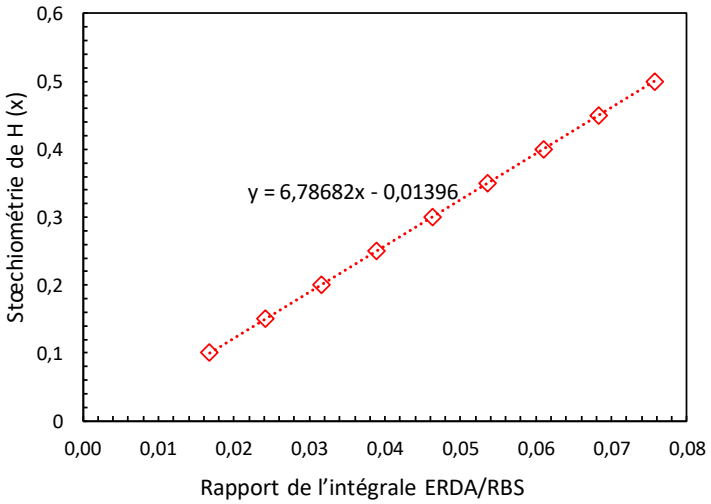


Figure I.3 : Stœchiométrie x de l'hydrogène ($ZrSn_{0,0075}H_x$) en fonction du rapport de l'intégrale du spectre ERDA sur la plage de canaux [150 – 500] divisée par celle du spectre RBS sur la plage de canaux [300 – 480]

Les cartographies quantitatives de l'hydrogène obtenues par µ-ERDA, ainsi que les cartographies de l'oxygène associées obtenues par microsonde électronique, près de la surface de rupture des éprouvettes en Zy4 préhydrurées à 2100 – 2200 ppm-mass. et 2900 – 3200 ppm-mass., testées en traction à 135 et 350°C ainsi que les images correspondantes obtenues au MEB sont présentées dans l'Annexe J.2.1. Les cartographies des éprouvettes préhydrurées à 2100 – 2200 ppm-mass. ont été déjà montrées dans la Partie V.3.2.

J. Compléments sur l’étude fractographique

Cette annexe fournit des illustrations complémentaires à celles présentées dans la Partie V.3.2 des observations des surfaces de rupture des éprouvettes de traction préhydrurées et/ou chargées en oxygène, testées à différentes températures au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}.

J.1. Échelle macroscopique

Dans cette partie, la Figure J.1, la Figure J.2 et la Figure J.3 représentent les modes de rupture macroscopiques des éprouvettes en Zy4 contenant différentes teneurs en hydrogène et en oxygène et testées en traction à différentes températures. On constate que les éprouvettes testées à une température inférieure ou égale à 500°C ont rompu, dans la plupart des cas, dans leur zone utile. En revanche, les éprouvettes testées à 700°C ou 580°C ont rompu au voisinage de l'un des congés quelles que soient les teneurs en hydrogène et en oxygène. Cela peut être dû à une température un peu plus élevée dans cette zone, mais cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée durant cette thèse.

La Figure J.4 montre des exemples d’images optiques des deux surfaces de rupture à partir desquelles a été mesuré le coefficient de striction.

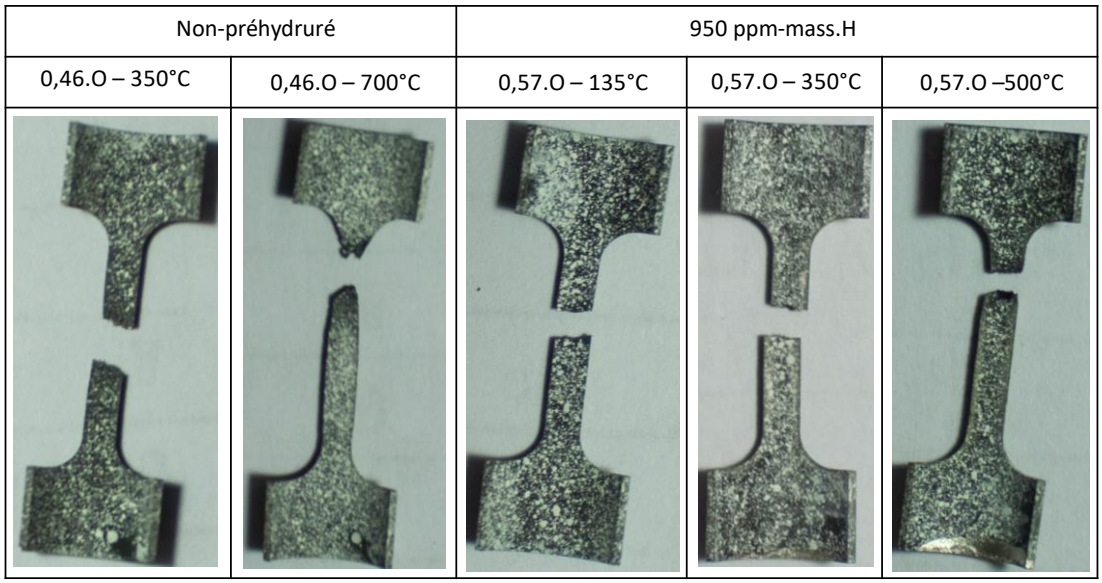


Figure J.1 : Modes de rupture macroscopiques des éprouvettes de traction en Zy4 contenant 0,46 – 0,57 %-mass. d’oxygène et non chargées en hydrogène ou chargées à 950 ppm-mass. d’hydrogène

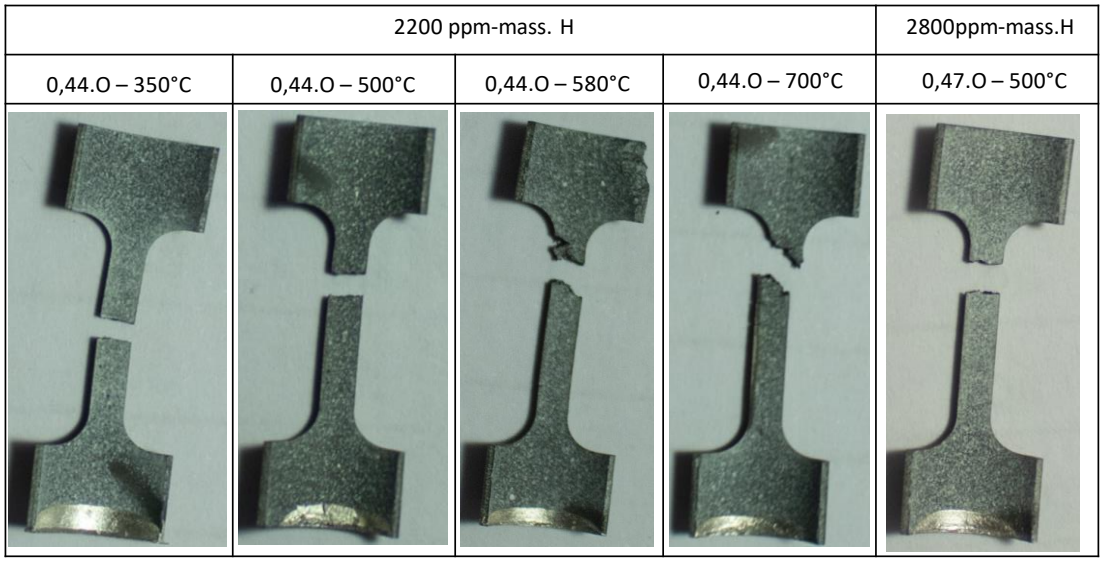


Figure J.2 : Modes de rupture macroscopiques des éprouvettes de traction en Zy4 contenant 0,44 – 0,47 %-mass. d'oxygène et chargées à 2200 ou 2800 ppm-mass. d'hydrogène

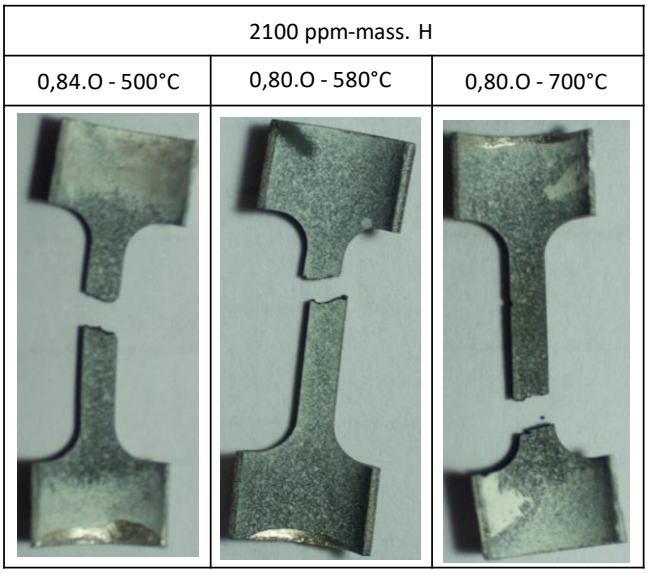


Figure J.3 : Modes de rupture macroscopiques des éprouvettes de traction en Zy4 contenant 0,80 – 0,84 %-mass. d'oxygène et chargées à 2100 ppm-mass. d'hydrogène

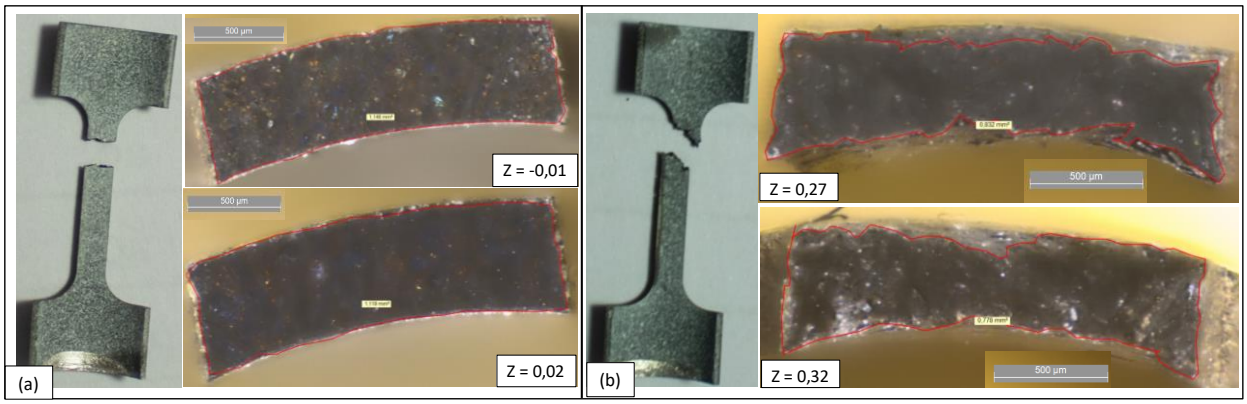


Figure J.4 : Exemples de modes de rupture macroscopiques et d'images de surfaces de rupture à partir desquelles les coefficients de striction (Z) ont été déterminés, pour des éprouvettes en Zy4 : (a) chargée à 2800 ppm-mass. d'hydrogène et 0,47 %-mass. d'oxygène, sollicitée à 500°C (Z moyen de 0,01, allongement plastique à rupture de 0,005) et (b) : chargée à 2200 ppm-mass. d'hydrogène et 0,44 %-mass. d'oxygène, sollicitée à 700°C (Z moyen de 0,29, allongement plastique à rupture de 0,176)

J.2. Échelle microscopique

J.2.1. Matériaux préhydrurés

3200 ppm-mass. d'hydrogène, testé en traction à 350°C (*A* = 0,007)

La Figure J.5 met en évidence la complexité du mode de rupture à l'échelle microscopique de l'éprouvette en Zy4 préhydrurée à 3200 ppm-mass. et contenant 0,22 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 350°C. À l'échelle macroscopique, l'éprouvette a rompu de manière quasi-fragile, mais à plus fort grandissement, on observe des ligaments ductiles, *a priori* constituant la phase α_{Zr}-proeutectoïde enrichie en oxygène et appauvrie en éléments β-gènes, en particulier en hydrogène, sur lesquelles se trouvent des cupules de petites tailles, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Entre ces ligaments quasi-interconnectés, il existe une zone fragile présentant des facettes lisses, planes et des fissures secondaires. Des cavités de quelques centaines de nanomètres, de forme hexagonale, dont les bordures sont lisses et équiaxes, sont également observées au sein de ces zones fragiles enrichies en hydrogène.

Sur les images obtenues en mode BSE dans le plan radial-axial à mi-largeur de l'éprouvette (Figure J.6), on constate que les fissures secondaires se trouvent en majorité au sein des zones plus sombres correspondant à la phase enrichie en éléments β-gènes (Figure J.7) avec une teneur en hydrogène pouvant aller jusqu'à plus de 5000 – 6000 ppm-mass (cf. Figure J.8) et une teneur en oxygène inférieure à 0,2 %-mass. (Figure J.7). La Figure J.6 à gauche tend à montrer la présence de zones ductiles plus claires, dont la teneur en oxygène peut varier entre 0,8 – 1,2 %-mass., comme l'illustre la Figure J.7.

À plus fort grandissement, on constate la présence de nano-rugosités qui sont sous la forme de cupules de taille nanométrique sur certaines zones plus ou moins lisses (Figure J.5, Figure J.9).

Ces observations sont également faites sur l'éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2900 ppm-mass. et contenant 0,2 %-mass., testée en traction à 135°C, qui a rompu de manière fragile macroscopiquement (Figure J.10 et Figure J.11). Les cartographies de l'oxygène et de l'hydrogène obtenues par microsonde électronique et µ-ERDA au voisinage de la surface de rupture de cette éprouvette sont présentées sur la Figure J.12 et la Figure J.13.

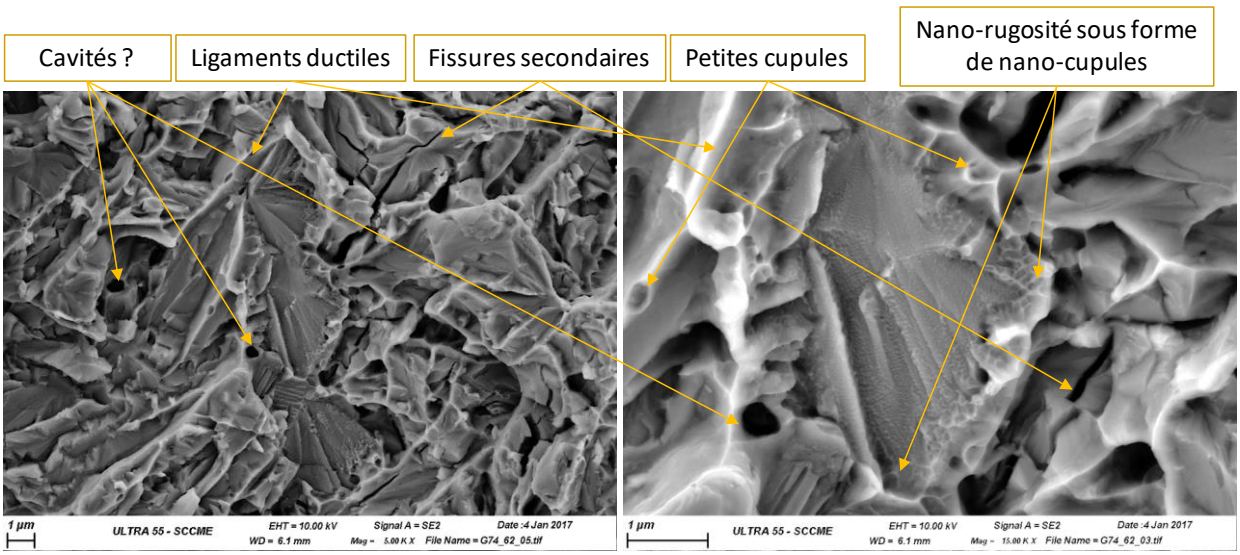


Figure J.5 : Faciès de rupture du Zy4 préhydruré à 3200 ppm-mass., testé en traction à 350°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,007 – rupture quasi-fragile à l'échelle macroscopique).

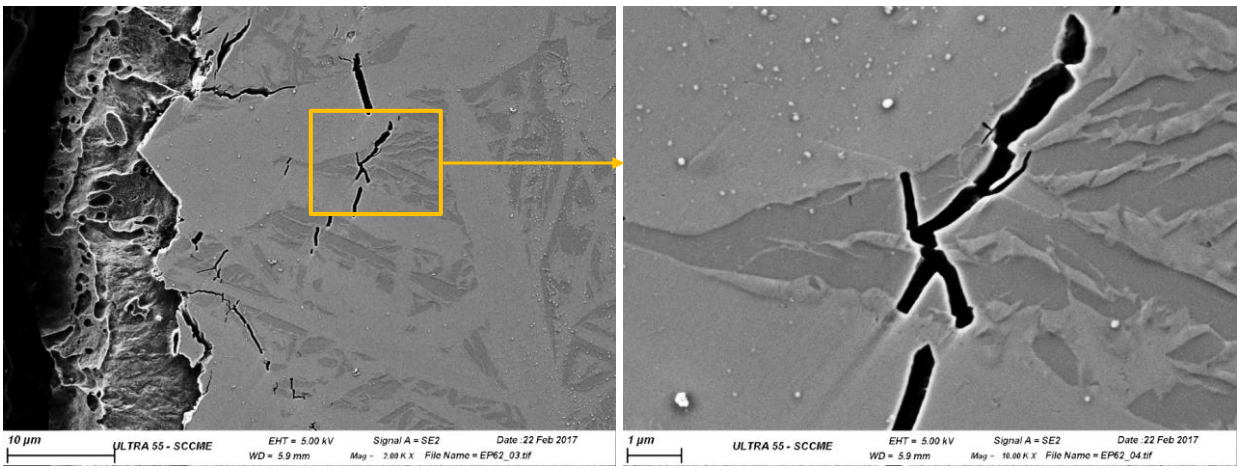


Figure J.6 : Images en mode BSE au MEB sur le plan radial – axial (r, z) à mi-largeur au voisinage de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 3200 ppm-mass., testée en traction à 350°C ; mise en évidence de la présence de fissures secondaires dans la phase plus sombre

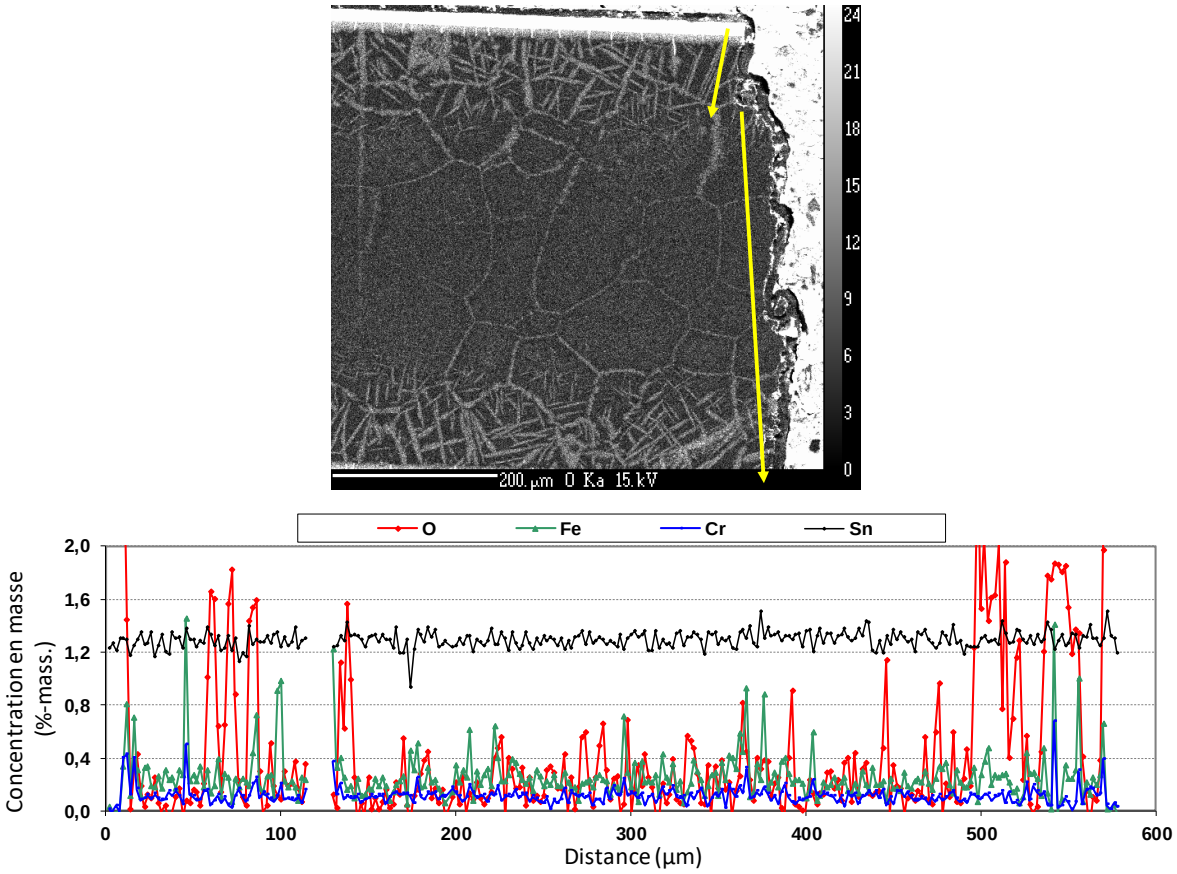


Figure J.7 : Cartographie de l'oxygène et profils des concentrations en O, Fe, Cr et Sn (correspondant aux deux flèches jaunes sur la cartographie de l'oxygène) obtenus par microsonde électronique dans le plan radial – axial (r, z) à mi-largeur au voisinage de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 3200 ppm-mass., testée en traction à 350°C au refroidissement

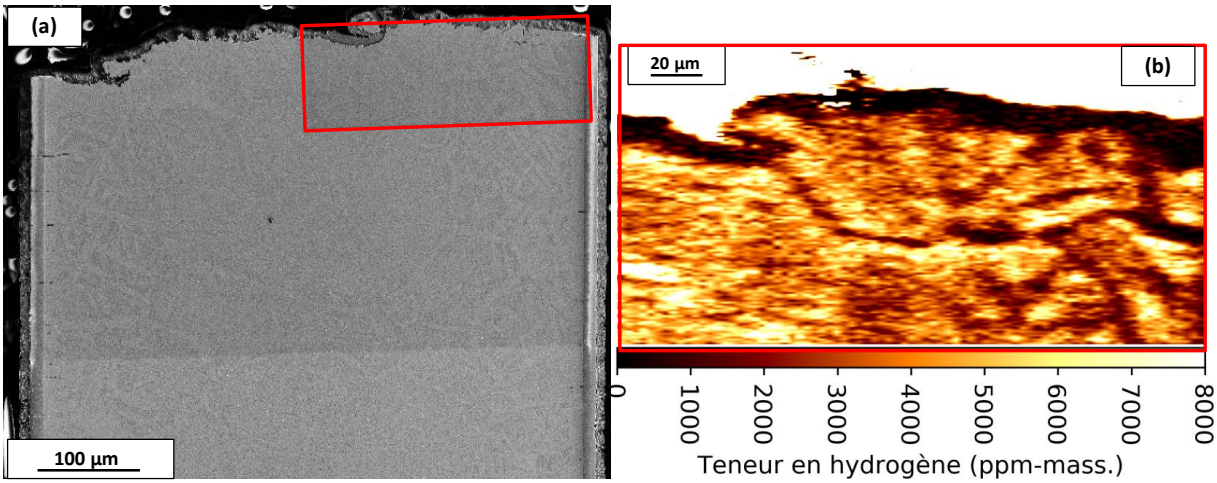


Figure J.8 : (a) Image MEB en mode BSE et (b) cartographie de l'hydrogène (correspondant à la zone encadrée en rouge sur l'image MEB) obtenue par µ-ERDA, au voisinage de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 3200 ppm-mass., testée en traction à 350°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C

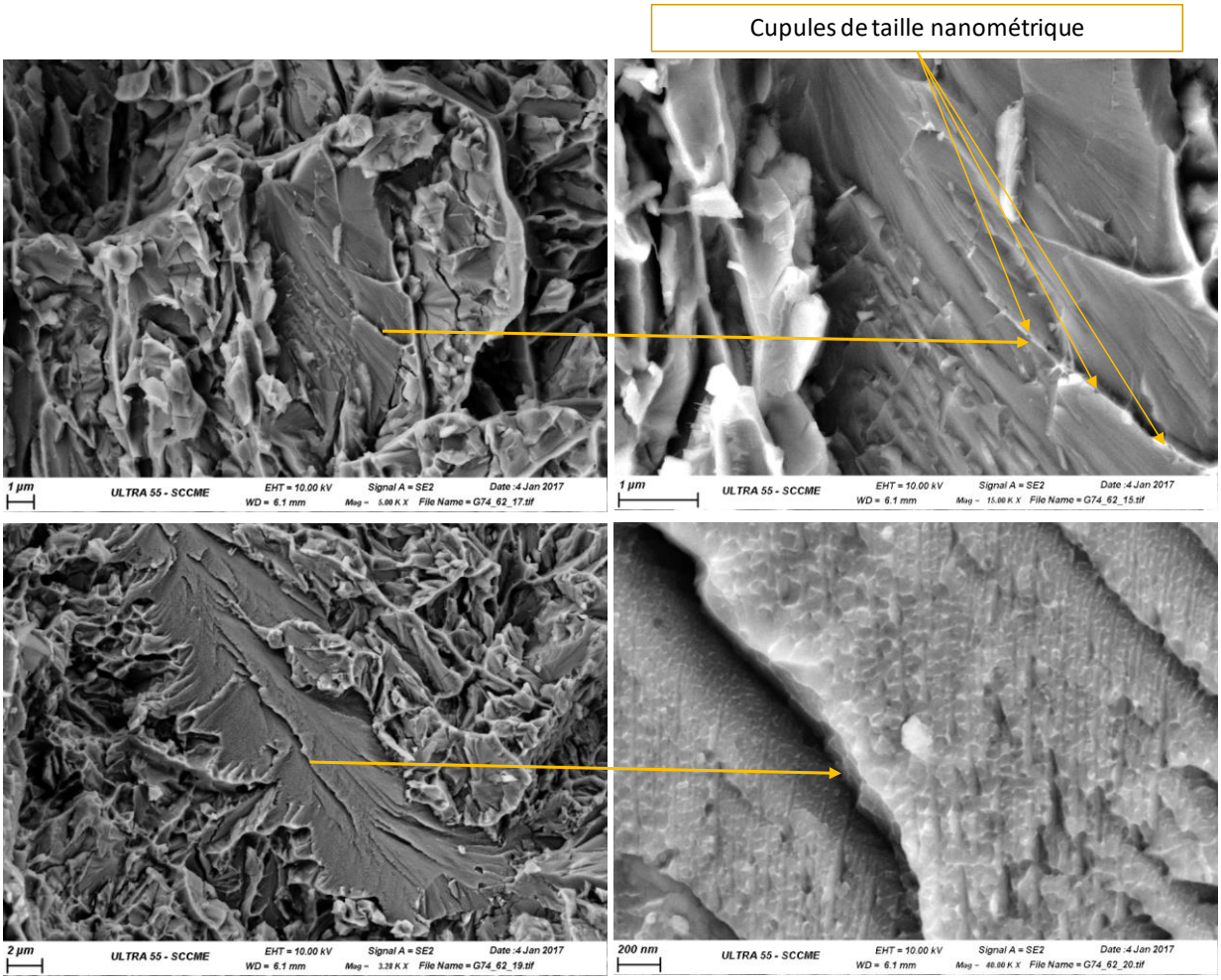


Figure J.9 : Faciès de rupture du Zy4 préhydruré à 3200 ppm-mass., testé en traction à 350°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (mode de rupture quasi-fragile à l'échelle macroscopique) ; mise en évidence de la présence de nano-rugosités sur des zones « lisses »

2900 ppm-mass. d'hydrogène, testé en traction à 135°C (*A* = 0)

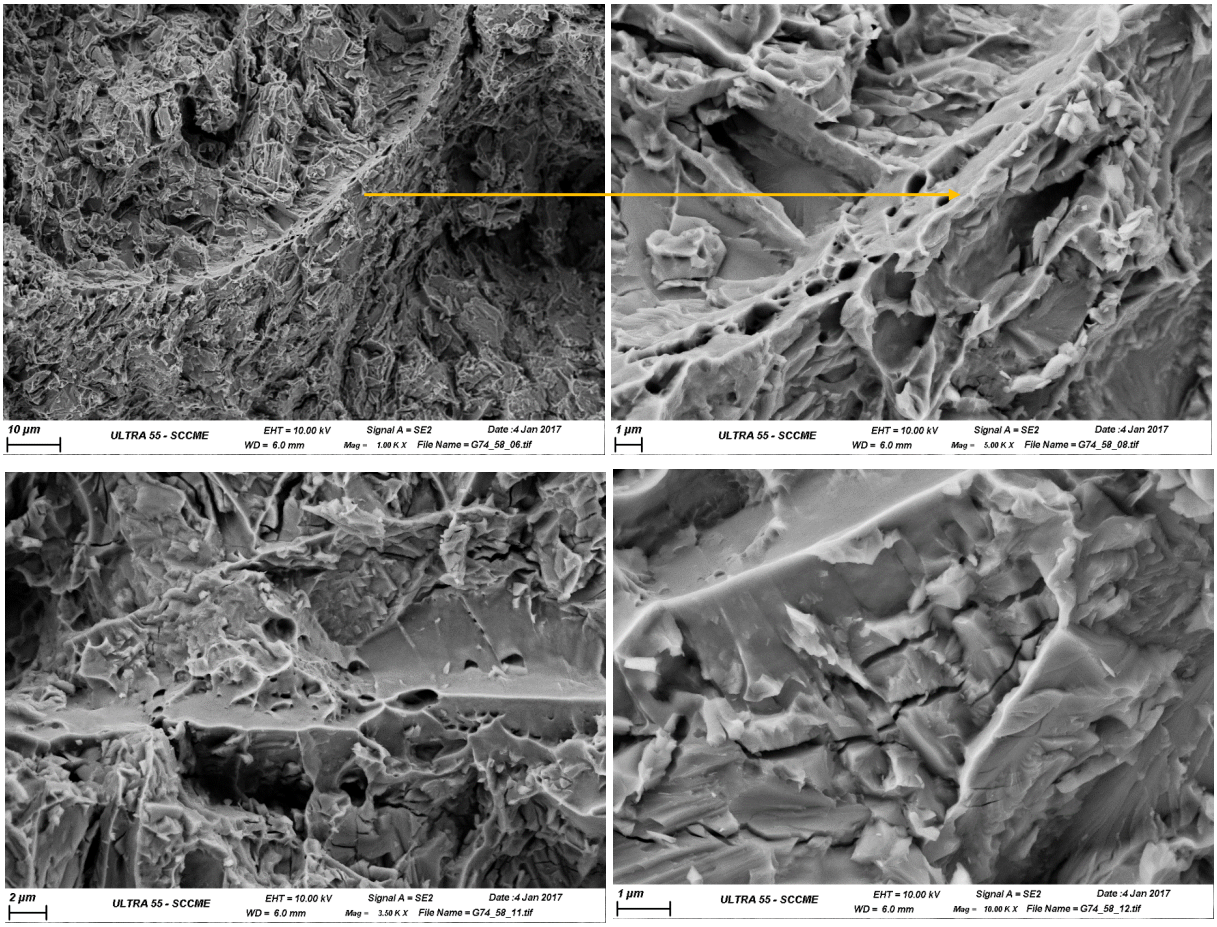


Figure J.10 : Faciès de rupture du Zy4 préhydruré à 2900 ppm-mass., testé en traction à 135°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (rupture fragile à l'échelle macroscopique)

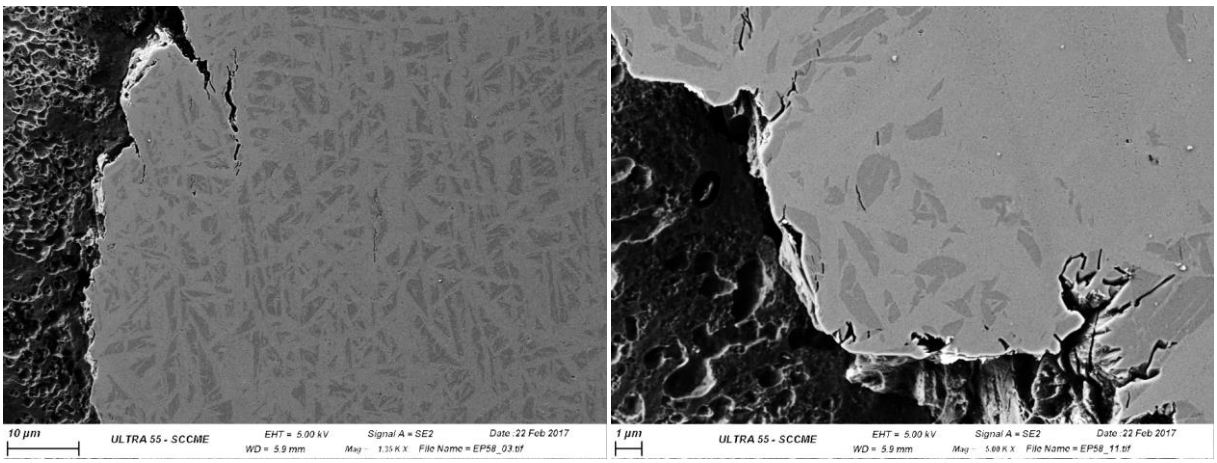


Figure J.11 : Images en mode BSE au MEB sur le plan radial – axial (r, z) à mi-largeur au voisinage de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2900 ppm-mass., testée en traction à 135°C ; mise en évidence de la présence de fissures secondaires dans la phase plus sombre

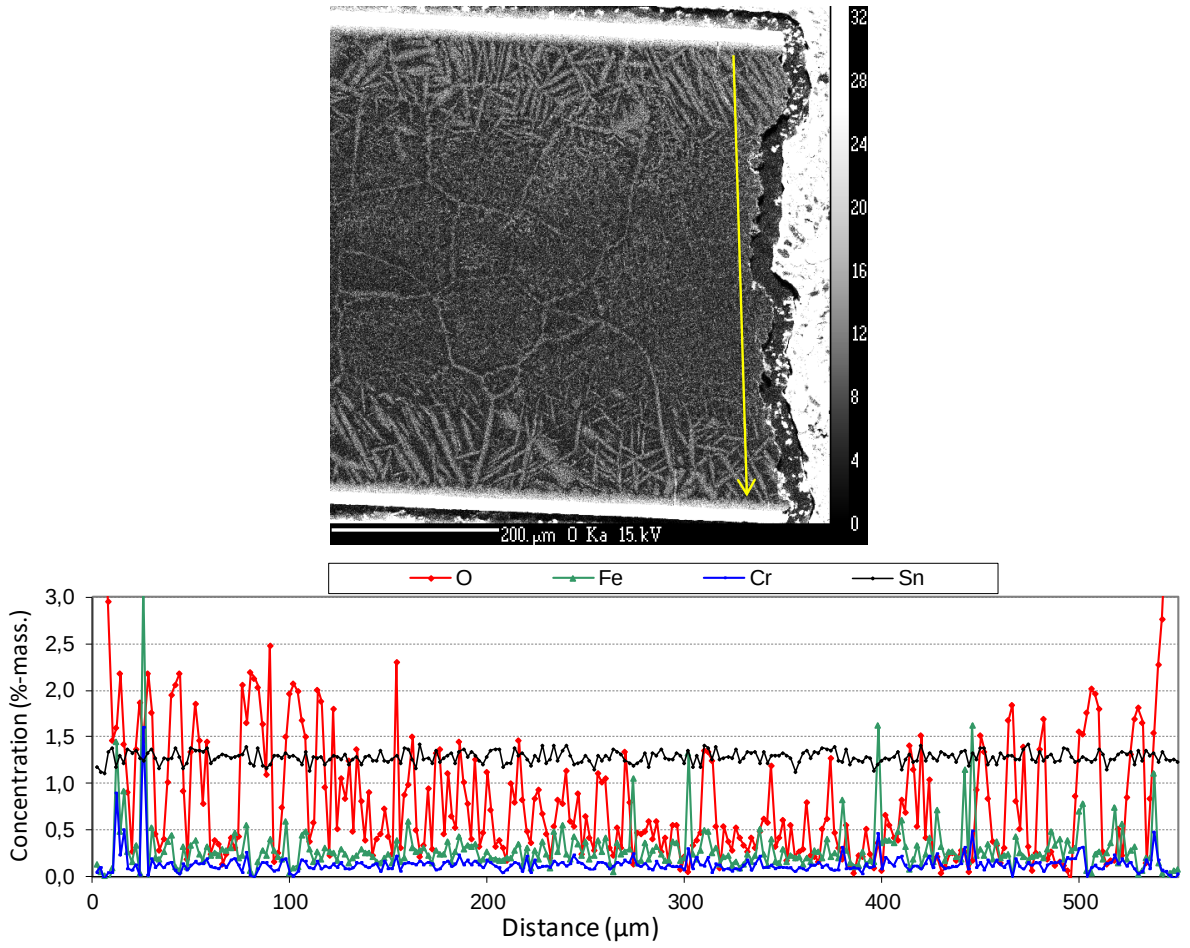


Figure J.12 : Cartographie de l'oxygène et profils des concentrations en O, Fe, Cr et Sn (correspondant à la flèche rouge sur la cartographie de l'oxygène) obtenus par microsonde électronique dans le plan radial – axial (r, z) à mi-largeur au voisinage de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2900 ppm-mass., testée en traction à 135°C au refroidissement

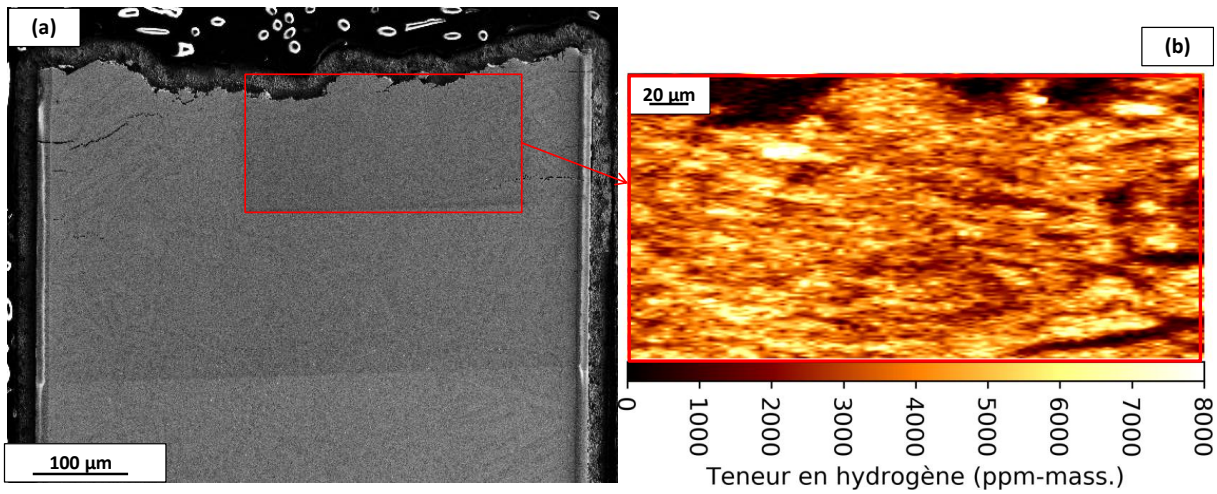


Figure J.13 : (a) Image MEB en mode BSE et (b) cartographie de l'hydrogène (correspondant à la zone encadrée en rouge sur l'image MEB) obtenue par µ-ERDA, au voisinage de la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2900 ppm-mass., testée en traction à 135°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} à 1100 – 1200°C

2000 ppm-mass. d'hydrogène, testé en traction à 135°C (*A* = 0,008)

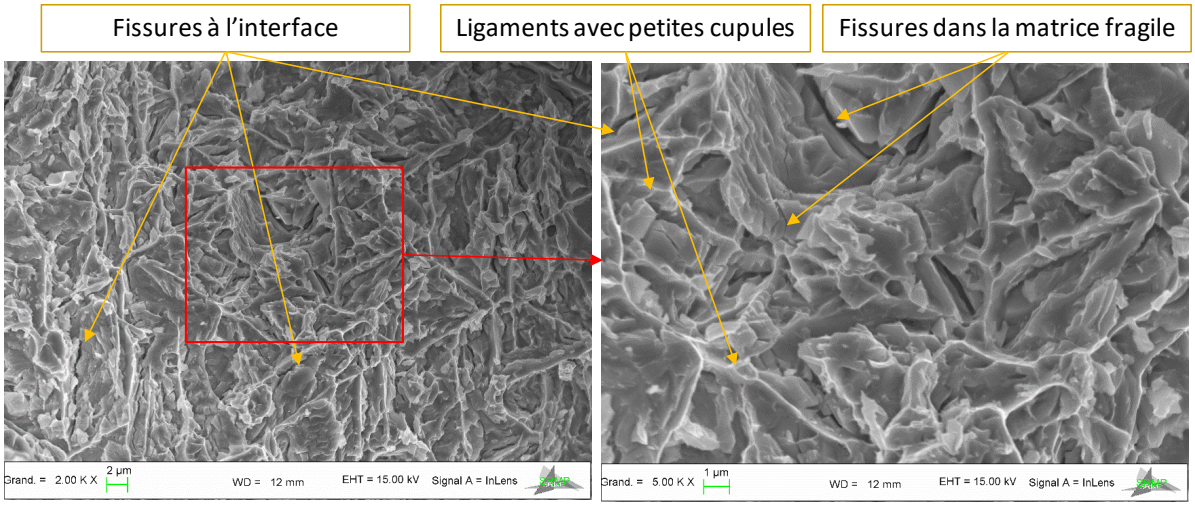


Figure J.14 : Faciès de rupture du Zy4 préhydruré à 2000 ppm-mass., testé en traction à 135°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,008 – rupture quasi-fragile à l'échelle macroscopique)

J.2.2. Matériaux chargés en oxygène

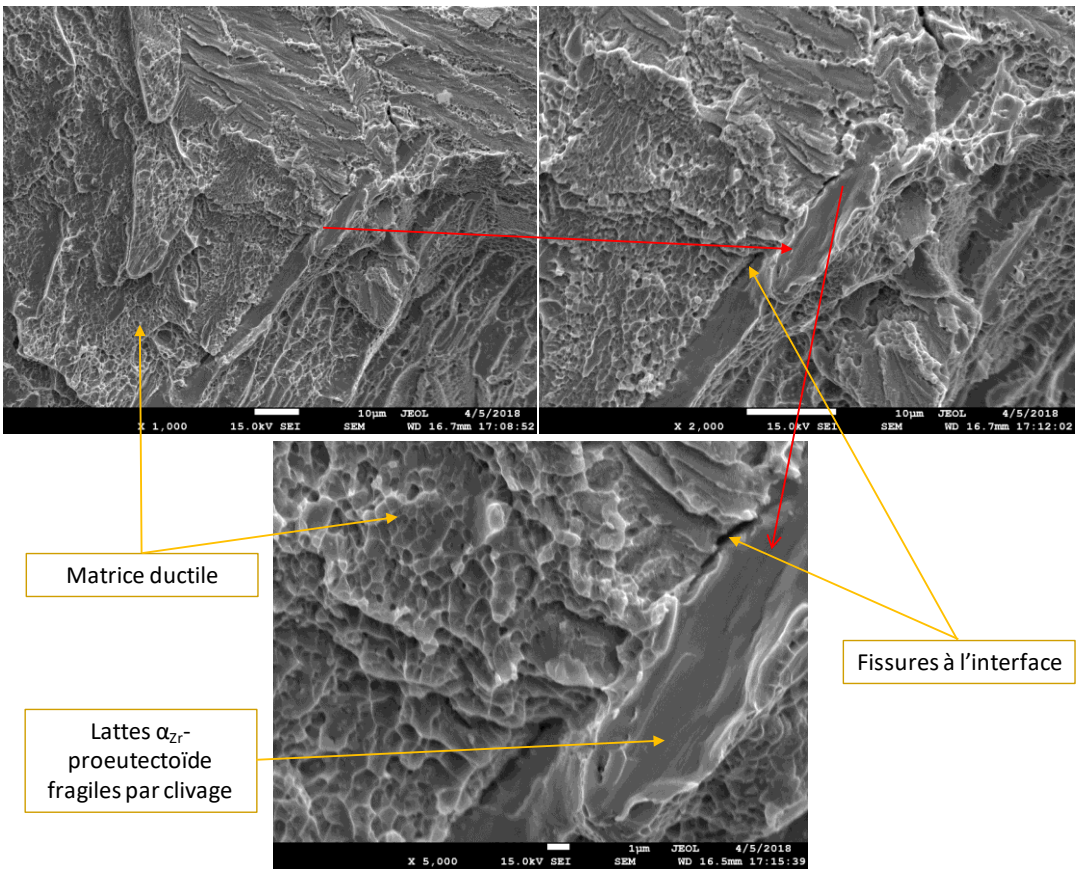


Figure J.15 : Faciès de rupture du Zy4 contenant 0,46 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 135°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,006 – rupture quasi-fragile à l'échelle macroscopique)

J.2.3. Matériaux chargés en hydrogène et en oxygène

2800 ppm-mass. H et 0,47 %-mass. O, testé en traction à 580°C (A = 0,005)

La Figure J.16 illustre les observations faites à différents grandissements au MEB sur la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2800 ppm-mass. et chargée en oxygène à 0,47 %-mass., testée en traction à 580°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. À l'échelle macroscopique, le mode de rupture est en majorité fragile par clivage avec présence de facettes planes et lisses, de rivières de clivage et de fissures secondaires. Cependant, à forts grandissements, des cupules de petite taille peuvent être observées au voisinage des zones fragiles ainsi que sur les ligaments ductiles comme montré sur la Figure J.16.

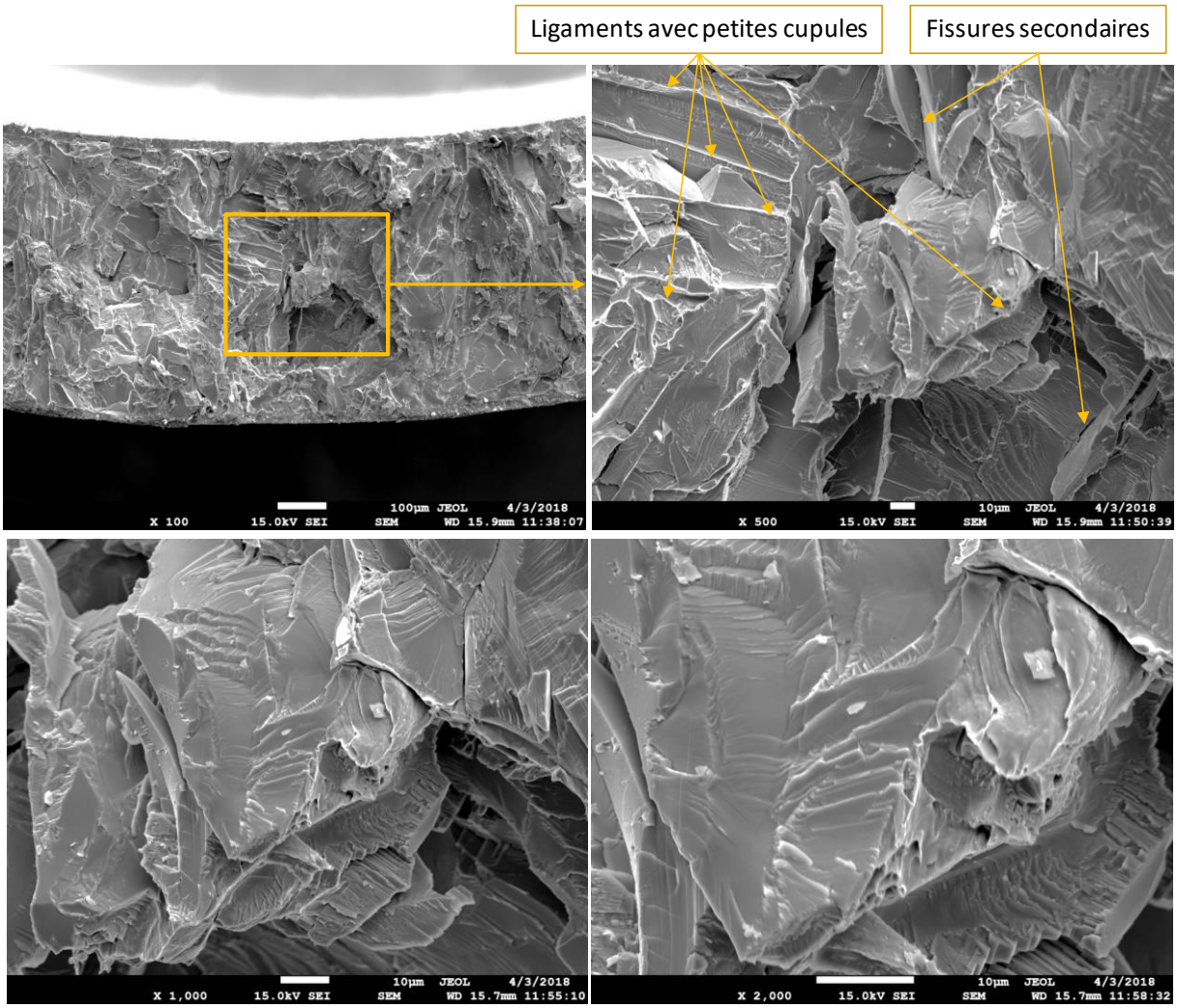


Figure J.16 : Faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2800 ppm-mass. et oxydée à 0,47 %-mass., testée en traction à 580°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,005 – rupture quasi-fragile à l'échelle macroscopique)

2100 ppm-mass. H et 0,8 %-mass. O, testé en traction à 700°C (A = 0,081)

Sur la Figure J.17, on constate une alternance du mode de rupture ductile et fragile à l'échelle microscopique sur la surface de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2100 ppm-mass. et

contenant 0,8 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 700°C. Cette éprouvette a rompu de manière ductile à l'échelle macroscopique avec un allongement plastique à rupture de 0,081.

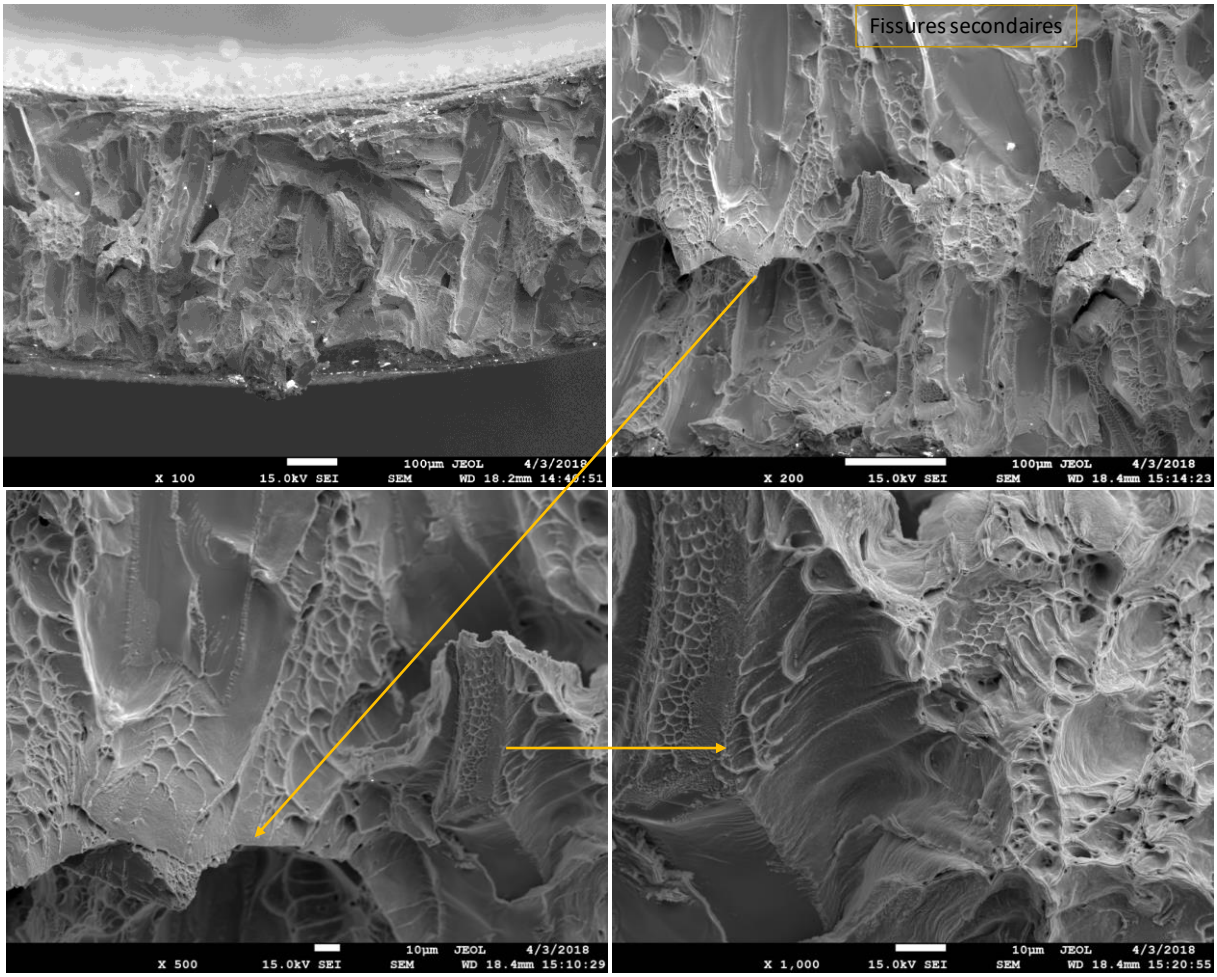


Figure J.17 : Faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2100 ppm-mass. et oxydée à 0,8 %-mass., testée en traction à 700°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,081)

2100 ppm-mass. H et 0,8 %-mass. O, testé en traction à 580°C (A = 0,004)

À 580°C, le mode de rupture du matériau préhydruré à 2100 ppm-mass. et contenant 0,8 %-mass. d'oxygène est fragile macroscopiquement. Cependant, à l'échelle inférieure, des zones très ductiles sont observées avec la présence de cupules de l'ordre de quelques micromètres à une dizaine de micromètres. Cependant, la fraction de ces zones semble être plus faible par rapport à celle observée à 700°C. Sur les ligaments entourant les zones fragiles, on remarque la présence de petites cupules de taille nanométrique.

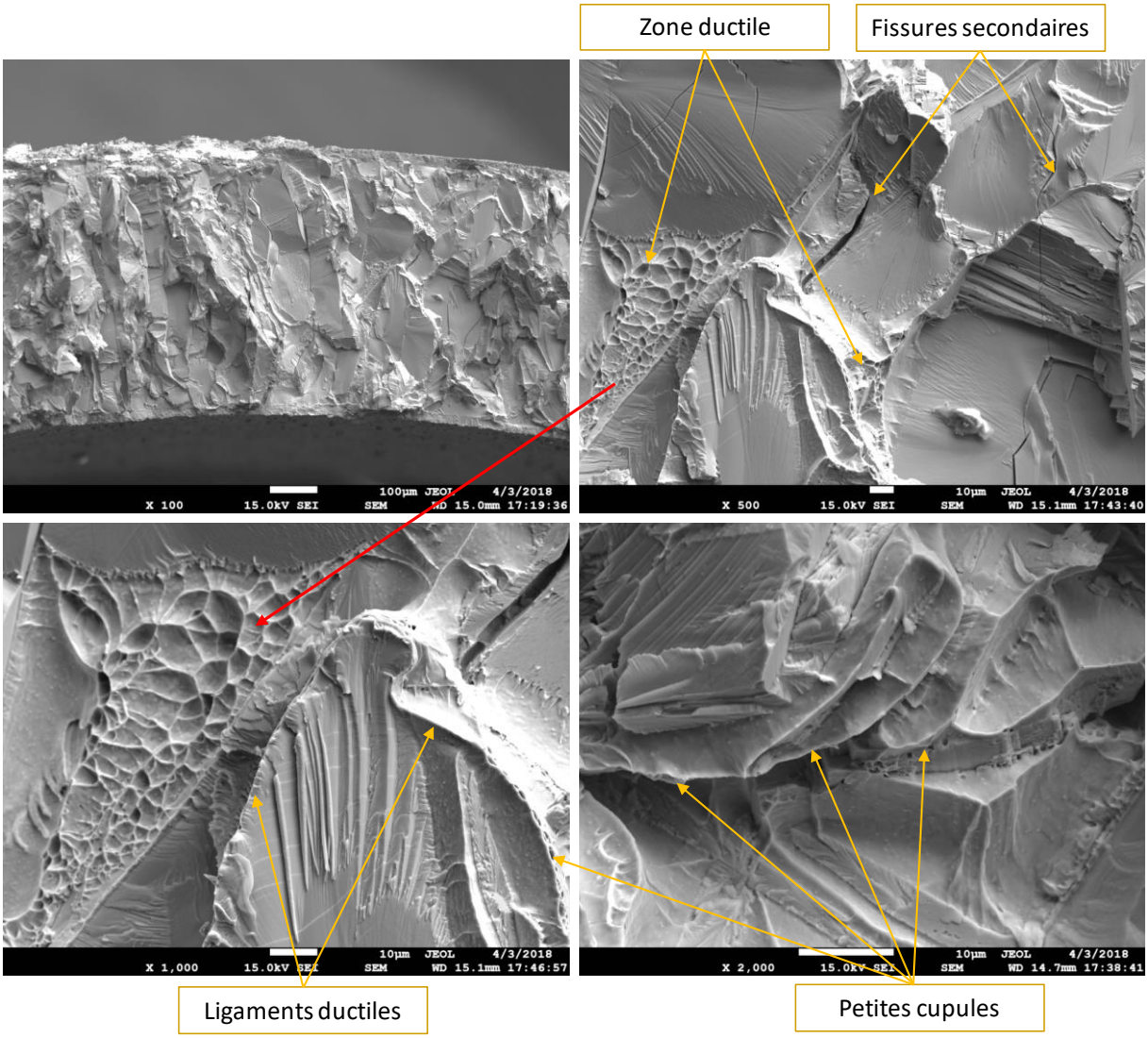


Figure J.18 : Faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2100 ppm-mass. et contenant 0,8 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 580°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,004 - rupture fragile à l'échelle macroscopique)

2100 ppm-mass. H et 0,84 %-mass. O, testé en traction à 500°C (*A* = 0,001)

La Figure J.19 met en évidence une surface de rupture similaire à celle du matériau testé à 580°C, avec cependant une fraction de zones ductiles encore plus faible, et il semble que la taille des cupules observées sur les zones ductiles soit plus petite.

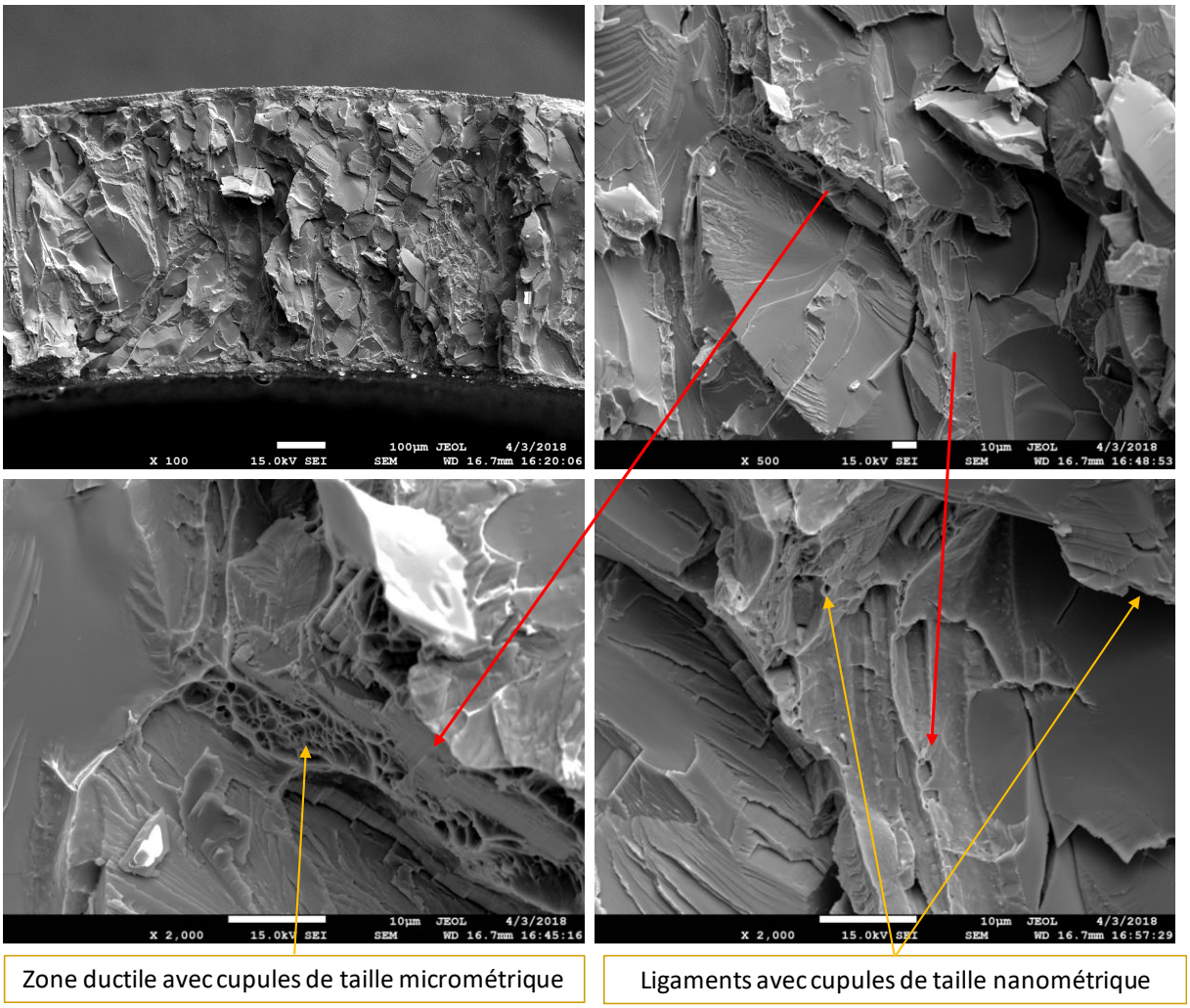


Figure J.19 : Faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2100 ppm-mass. et contenant 0,84 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 500°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (mode de rupture fragile à l'échelle macroscopique)

2200 ppm-mass. H et 0,44 %-mass. O, testé en traction à 700°C (A = 0,176)

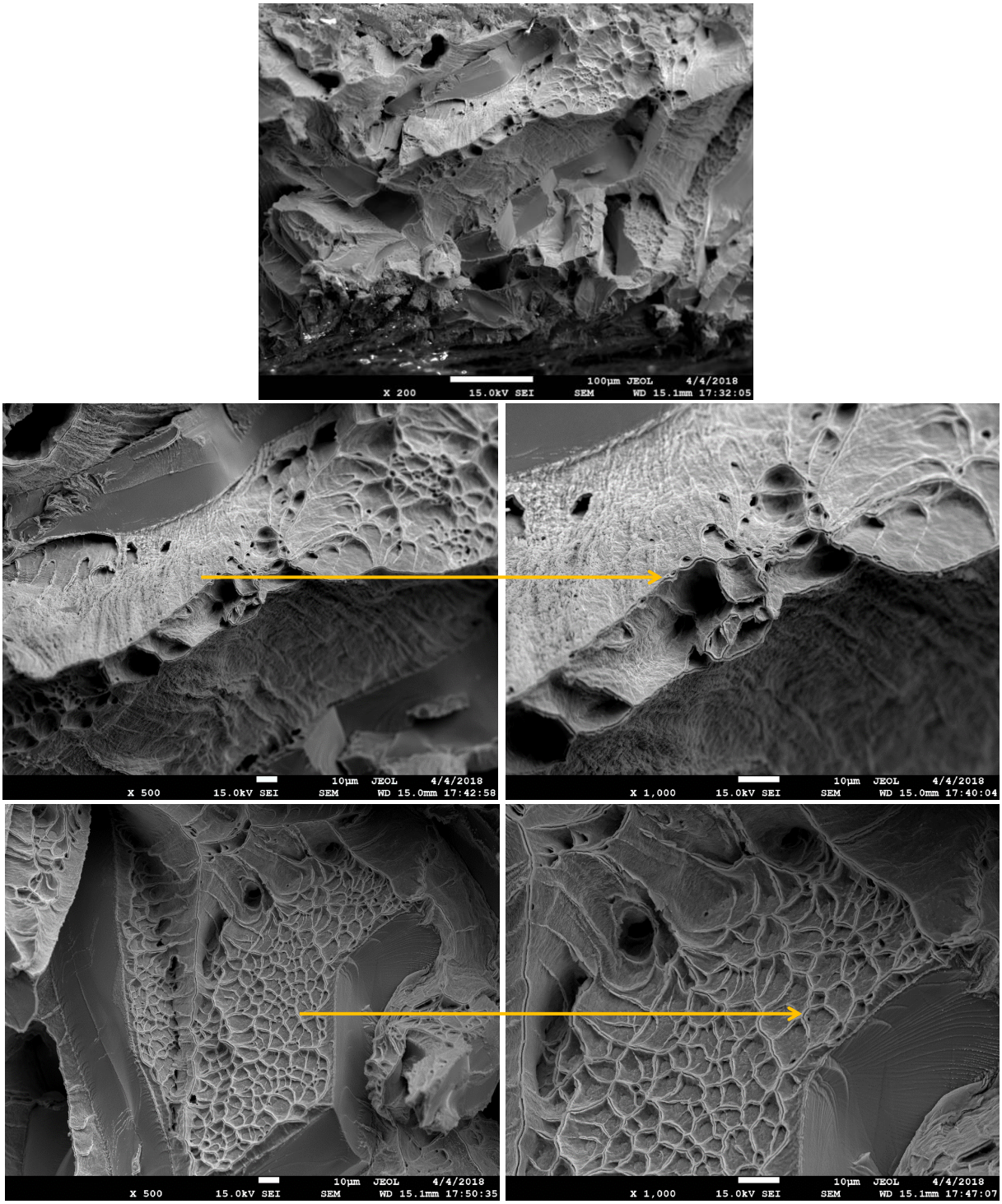


Figure J.20 : Faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 700°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,176)

2200 ppm-mass. H et 0,44 %-mass. O, testé en traction à 580°C (*A* = 0,138)

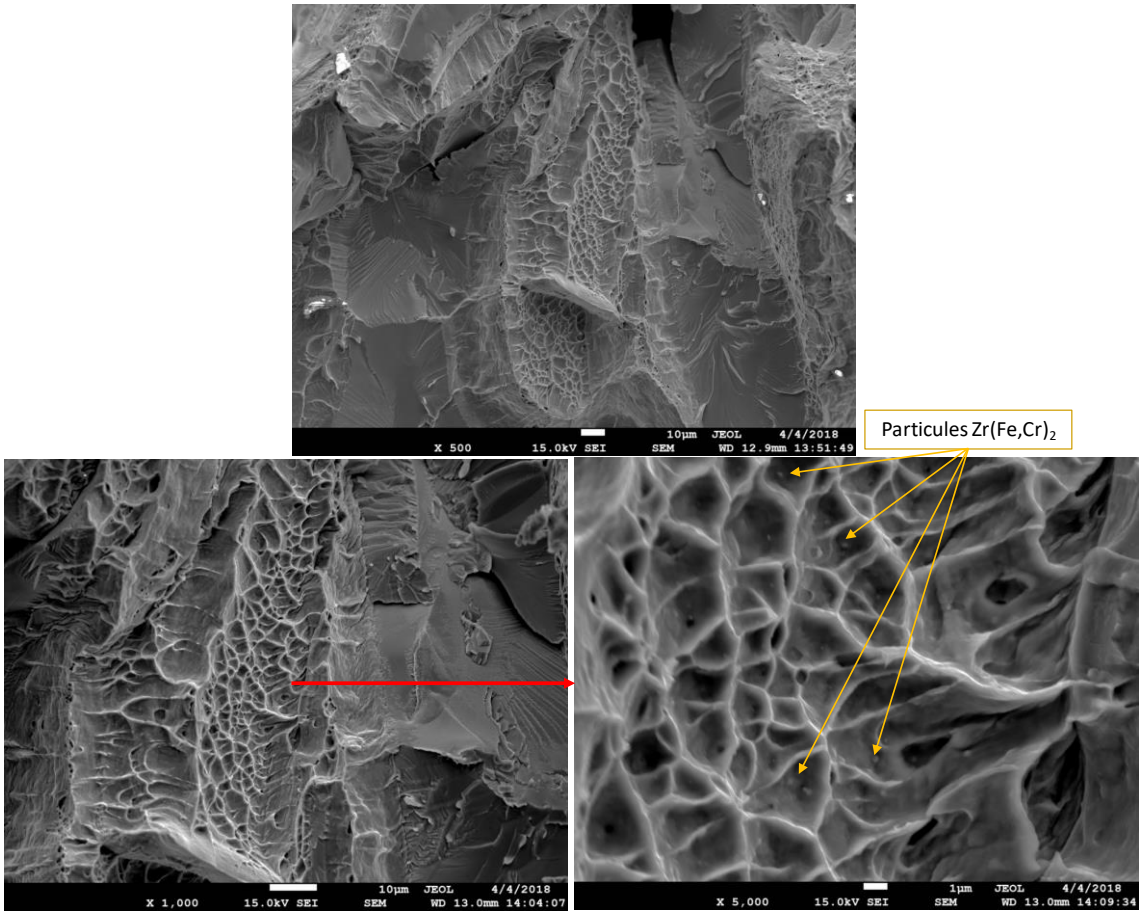


Figure J.21 : Faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 580°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,138)

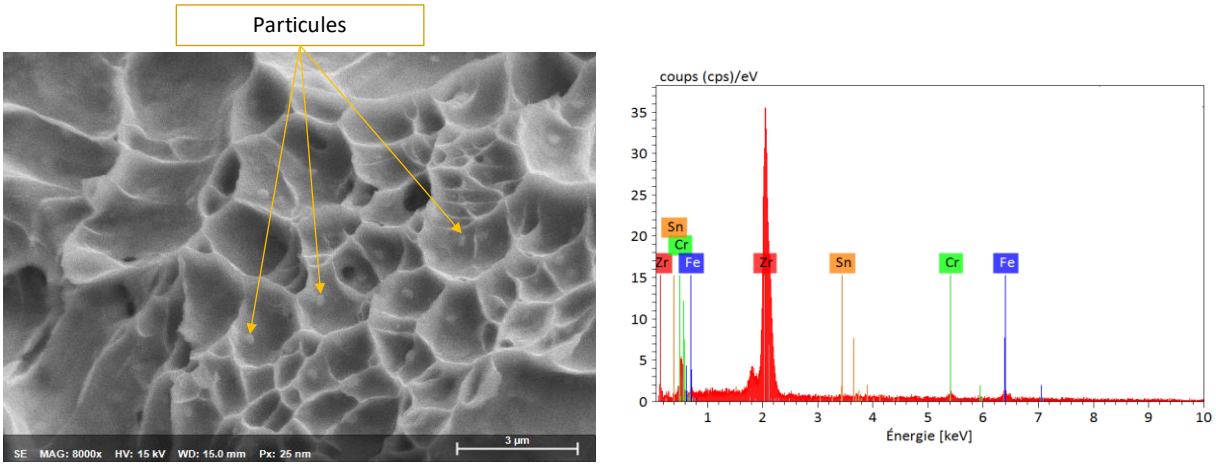


Figure J.22 : Observation en mode électrons secondaires au MEB des particules au fond de cupules sur le faciès de rupture du Zy4 préhydruré à 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 580°C ; spectre EDX obtenu sur ces particules mettant en évidence la présence de particules de Zr riches en Fe et Cr correspondant a priori à la phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$

2200 ppm-mass. H et 0,44 %-mass. O, testé en traction à 500°C (A = 0,037)

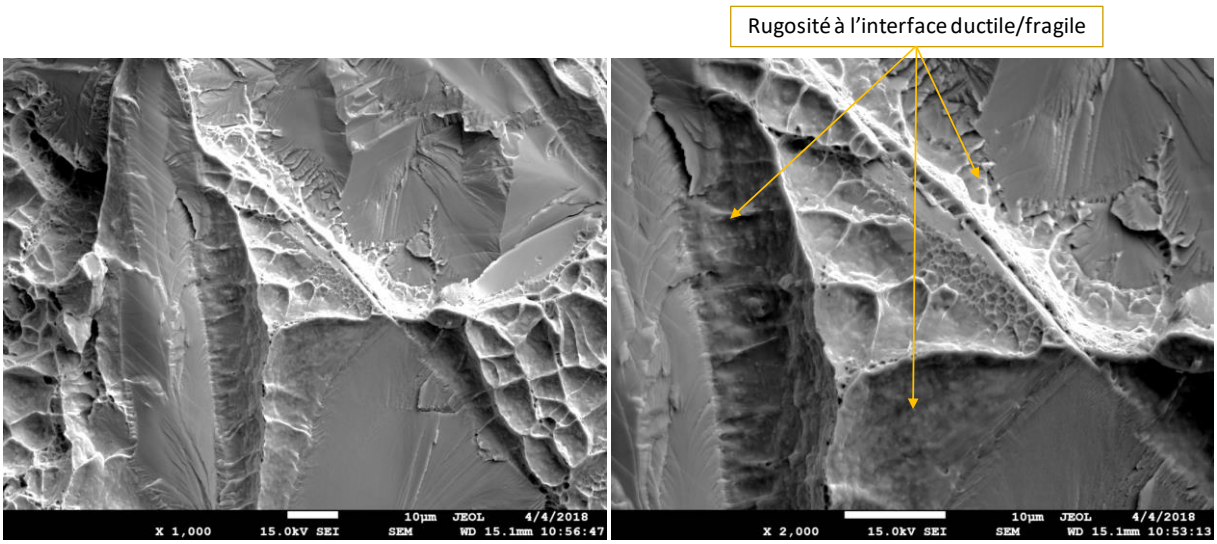


Figure J.23 : Illustration des interfaces entre les zones ductile/fragile observées sur le faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 500°C (allongement plastique à rupture de 0,037)

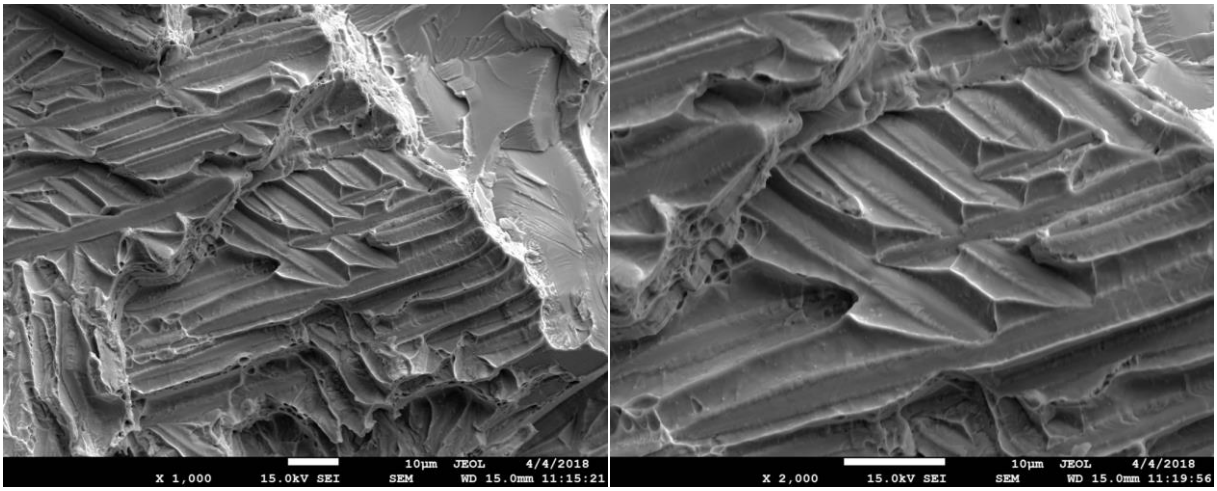


Figure J.24 : Observation au MEB illustrant la microstructure lamellaire résultant de la transformation eutectoïde sur du Zy4 préhydruré à 2200 ppm-mass. et contenant 0,44 %-mass. d'oxygène, testé en traction à 500°C au refroidissement après incursion dans le domaine β_{Zr} (vitesse de déformation ~10^{-1} s^{-1})

950 ppm-mass. H et 0,57 %-mass. O, testé en traction à 350°C (*A* = 0,003)

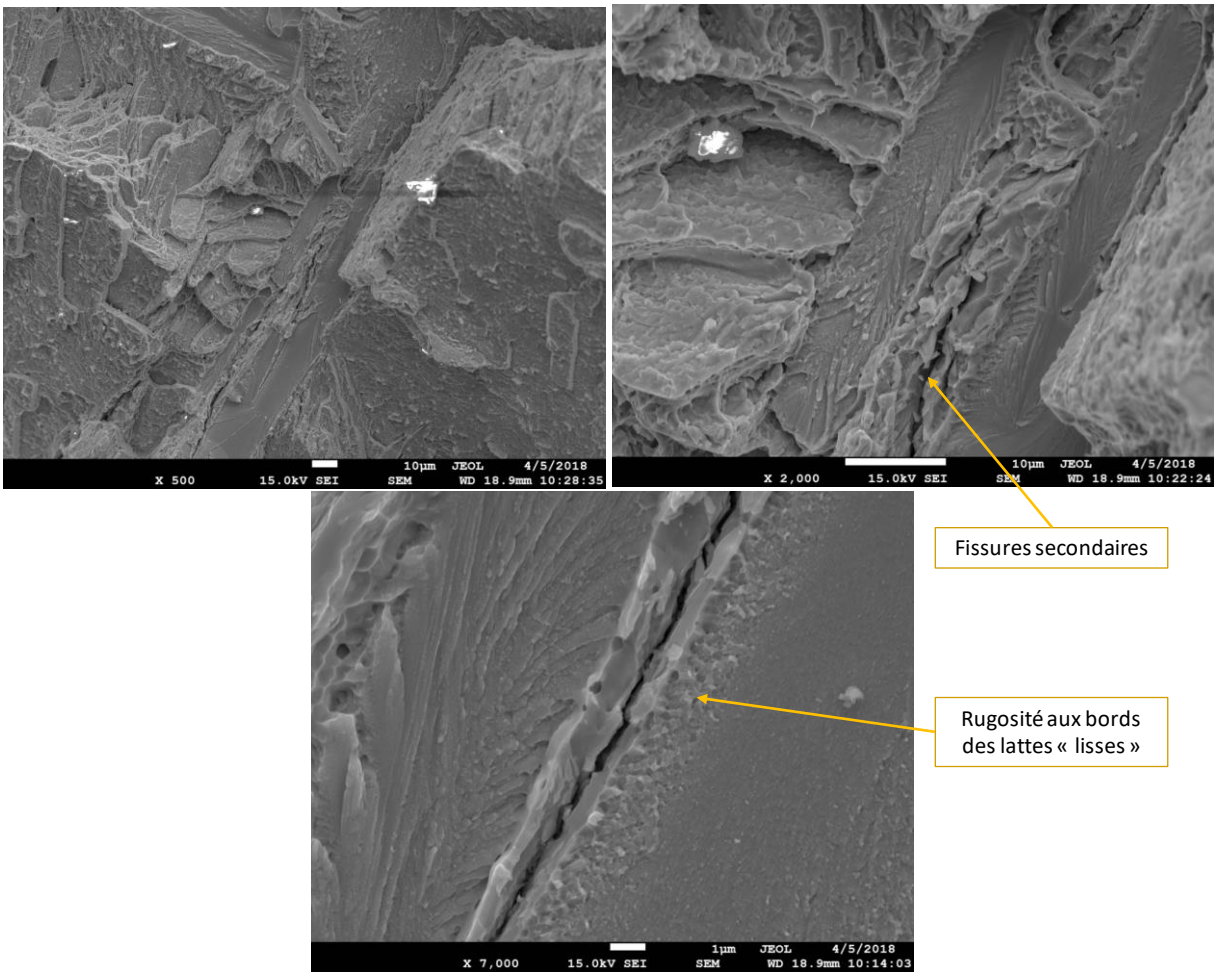


Figure J.25 : Faciès de rupture d'une éprouvette en Zy4 préhydrurée à 950 ppm-mass. et contenant 0,57 %-mass. d'oxygène, testée en traction à 350°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} (allongement plastique à rupture de 0,003 - rupture fragile à l'échelle macroscopique)

J.2.4. Éprouvette de traction in-situ au MEB

La Figure J.26 et la Figure J.27 présentent les observations faites au MEB sur différentes zones de la surface de rupture de l'éprouvette en Zy4 contenant 1000 ppm-mass. d'hydrogène, trempée à l'eau depuis 600°C après refroidissement à 0,1 – 0,4°C/s depuis 1000°C, testée en traction à température ambiante, *in-situ* sous MEB (cf. Partie V.3.3.). Comme pour les matériaux « modèles » préhydrurés, on observe des zones clivées avec des facettes planes, lisses et des ligaments ductiles sur lesquels se trouvent des petites cupules de taille nanométrique. On remarque également des cavités de taille variable, inférieure à 1 – 2 µm, de forme hexagonale, sur la zone fragile qui est *a priori* enrichie en hydrogène. Des fissures secondaires sont observées sur différentes zones de la surface de rupture, par exemple des fissures entre deux ligaments ductiles qui ont la même taille et la même position que des hydrures δ_{ZrH2-x} (Figure J.26), des fissures qui se propagent au sein de la zone fragile enrichie en hydrogène (Figure J.27) ou à l'interface entre les ligaments ductiles et la zone fragile (Figure J.27). Cela est en bon accord avec les observations effectuées sur le plan longitudinal – transversal (LD – TD) au voisinage de la surface de rupture (cf. Partie V.3.3)

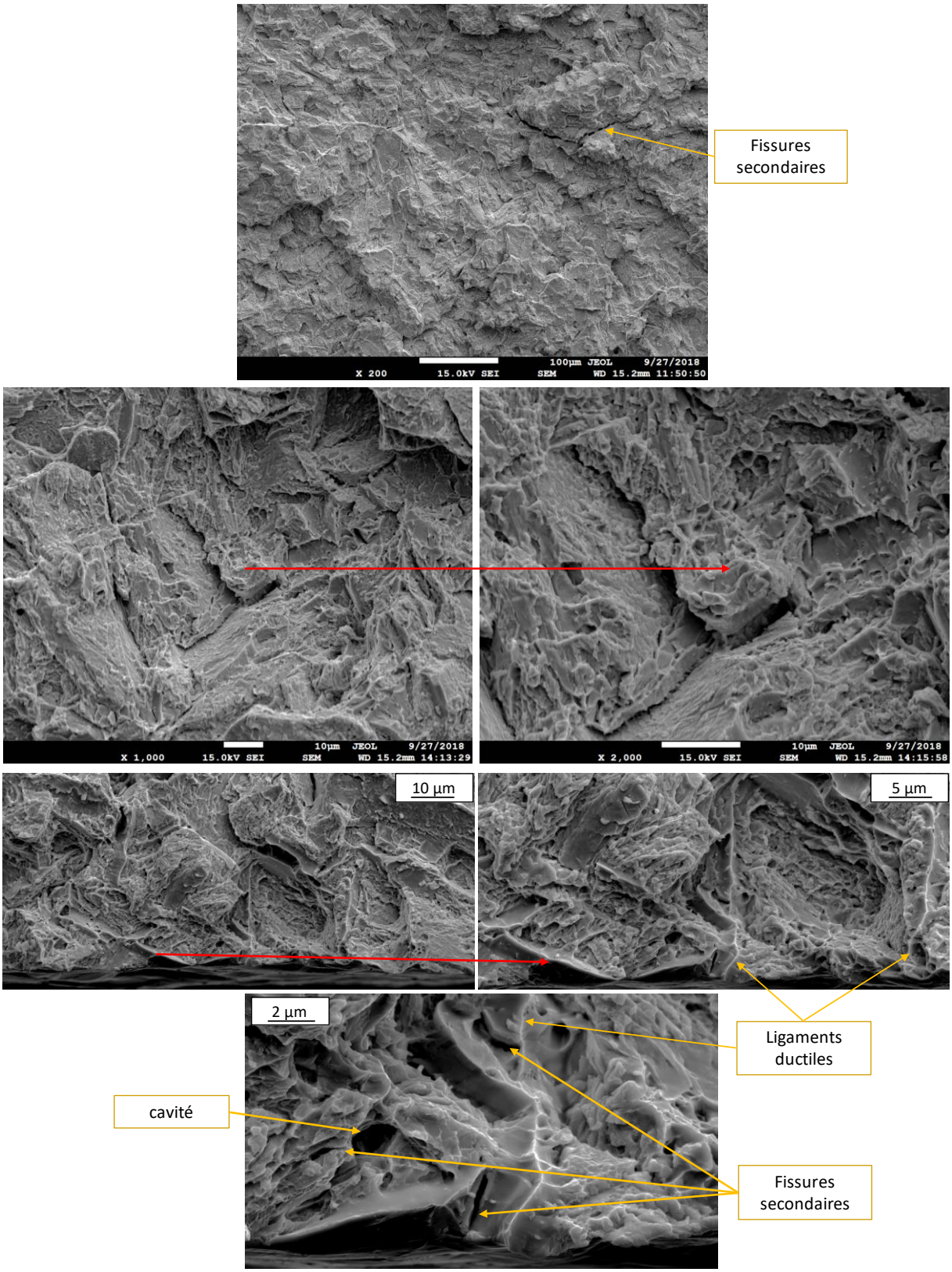


Figure J.26 : Faciès de rupture de l'éprouvette en Zy4 préhydrurée à 1000 ppm-mass., testée en traction in-situ au MEB à température ambiante après avoir subi un refroidissement FC600

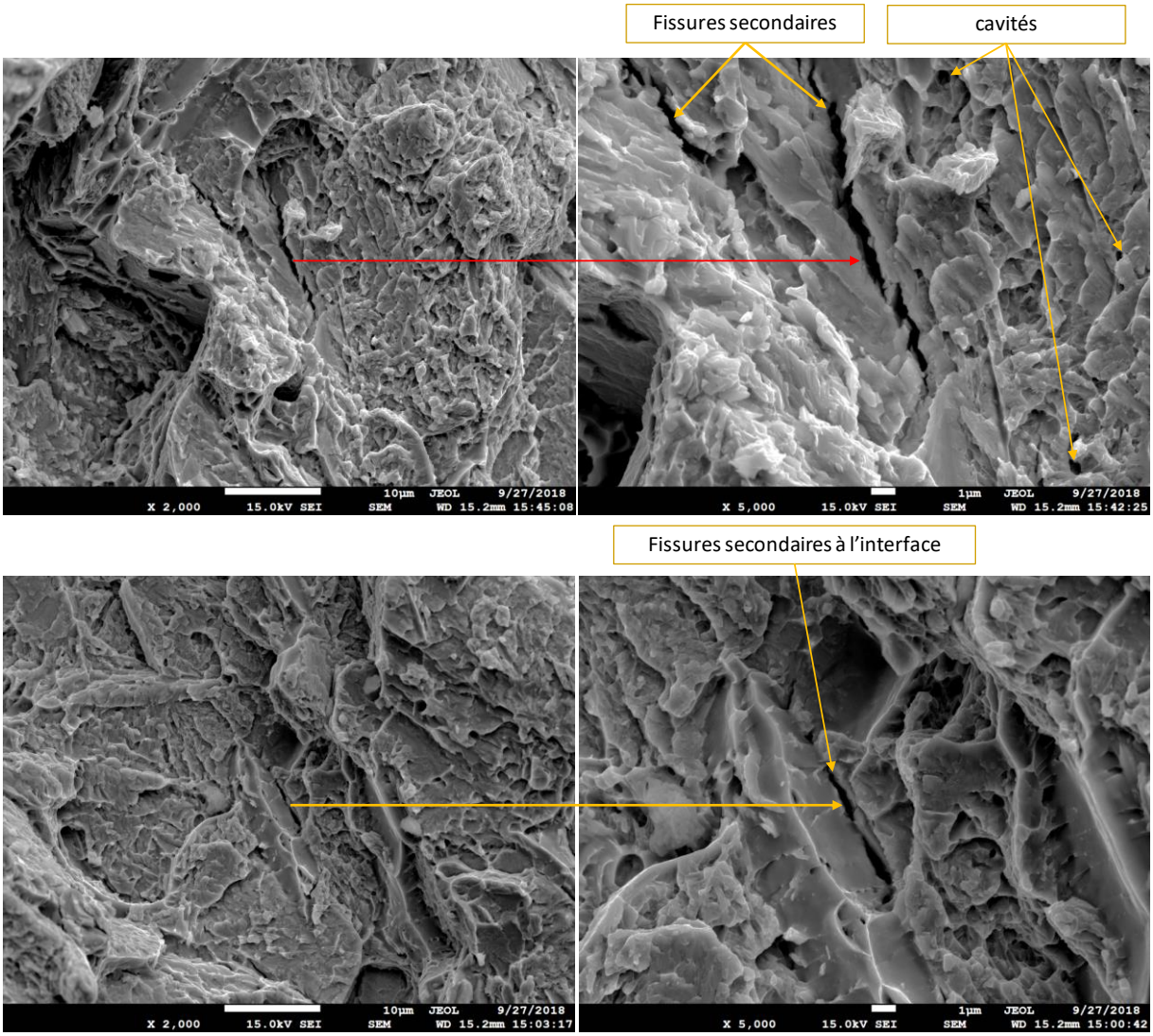


Figure J.27 : Illustration des fissures secondaires sur différentes zones sur le faciès de rupture de l'éprouvette en Zy4 préhydrurée à 1000 ppm-mass., testée en traction in-situ au MEB à température ambiante après avoir subi un refroidissement FC600

RÉSUMÉ

Lors d'un scénario hypothétique d'accident par perte de réfrigérant primaire, les gaines en alliage de zirconium des crayons combustibles des réacteurs nucléaires à eau pressurisée peuvent être exposées à des températures élevées (jusqu'à 1200°C) et, dans certaines conditions, absorber localement des quantités significatives d'hydrogène (jusqu'à 3000 ppm-mass.) et d'oxygène (jusqu'à 1 %-mass.). Ce travail vise ainsi à étudier les effets isolés et combinés, peu investigués jusqu'à présent, de fortes teneurs en oxygène et en hydrogène sur les évolutions métallurgiques et le comportement mécanique de deux alliages de zirconium industriels (le Zircaloy-4 et le $M5_{Framatome}$) au cours et après refroidissement/trempe depuis le domaine β_{Zr} (>700°C).

Un protocole a été mis au point pour élaborer, à partir de tronçons de tube de gainage ou de plaquettes, des matériaux « modèles » chargés de manière homogène en oxygène jusqu'à 1 %-mass. et en hydrogène jusqu'à 7000 ppm-mass.. Les transformations de phases s'opérant au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} dans les matériaux chargés en hydrogène et les évolutions des compositions chimiques et des paramètres de maille des phases en présence ont été quantifiées à l'aide de différentes techniques : calorimétrie, diffraction de neutrons *in-situ* en cours du refroidissement depuis 700°C, diffraction de neutrons et de rayons X à température ambiante, microsonde électronique, µ-ERDA et EBSD. Les résultats ont été confrontés à des prévisions thermodynamiques tenant compte de l'ensemble des éléments chimiques. En plus des phases stables attendues à l'équilibre, des phases métastables (hydrures γ_{ZrH} et, dans le cas du $M5_{Framatome}$, phase β_{Zr} enrichie en H et Nb) ainsi qu'une quantité significative d'hydrogène en solution solide dans la phase α_{Zr} ont été mises en évidence jusqu'à température ambiante, dans des proportions dépendant de la teneur globale en hydrogène et de la vitesse de refroidissement. Les propriétés mécaniques de la phase (ex-)β_{Zr} ont été caractérisées à partir d'essais de traction uniaxiale effectués en température entre 700 et 30°C au refroidissement depuis le domaine β_{Zr} sur les matériaux chargés en hydrogène et/ou en oxygène. Les résultats ont montré que le comportement mécanique et le mode de rupture dépendent fortement de la température et des teneurs en hydrogène et en oxygène. Des relations empiriques et une loi phénoménologique ont été proposées pour décrire la température de transition ductile-fragile macroscopique, les évolutions des caractéristiques mécaniques et le comportement plastique du matériau (lorsqu'il est ductile), en fonction de la température et des teneurs en oxygène et en hydrogène. L'observation des faciès de rupture, des analyses µ-ERDA et à la microsonde électronique et un essai de traction réalisé *in-situ* sous MEB ont mis en évidence une hétérogénéité de la déformation et du mode de rupture à l'échelle locale, due à l'effet du « partitioning » des éléments chimiques lors des transformations de phases au refroidissement.

MOTS CLÉS

Alliages de zirconium, APRP, hydrogène, oxygène, évolutions métallurgiques, comportement mécanique

ABSTRACT

During hypothetical LOss-of-Coolant-Accident (LOCA) scenarios in pressurized water reactors, zirconium-based fuel claddings can be exposed to high temperatures (up to 1200°C) and, under certain conditions, absorb locally a significant amount of hydrogen (up to 3000 wppm) and of oxygen (up to 1 wt.%). This work aims to study the isolated and combined effects, which have been little investigated hitherto, of oxygen and hydrogen in high contents, on the metallurgical evolutions and the mechanical behavior of two industrial zirconium alloys (Zircaloy-4 and $M5_{Framatome}$) during and after cooling/quenching from the β_{Zr} temperature domain (> 700°C).

The first part of this work consisted of producing "model" materials, from cladding tube sections and plates, homogenously charged with oxygen, up to 1 wt.%, and with hydrogen, up to 7000 wppm. The phase transformations occurring on cooling from the β_{Zr} domain in the materials charged with hydrogen and the changes in chemical composition and lattice parameters of the phases were then quantified using several techniques such as calorimetry, *in situ* neutron diffraction during cooling from 700°C, neutron and X-ray diffraction at room temperature, electron microprobe, µ-ERDA and EBSD. The experimental results were compared with thermodynamic predictions, taking into account all of the chemical elements in the materials. In addition to the stable phases expected at equilibrium, the presence of metastable phases such as γ_{ZrH} hydrides, and β_{Zr} phase enriched in H and Nb in the case of $M5_{Framatome}$, as well as of a significant amount of hydrogen remaining in solid solution within the α_{Zr}, was pointed out at room temperature at the end of cooling. The mechanical properties of the (prior-)β_{Zr} phase were characterized by performing uniaxial tensile tests at temperature between 700 and 30°C on cooling from the β_{Zr} domain, on materials charged with hydrogen and/or oxygen. The results showed that the mechanical behavior and the failure mode strongly depend on the testing temperature and on the hydrogen and oxygen contents. Empirical correlations and a phenomenological model have been proposed to describe the macroscopic ductile-brittle transition temperature, the evolutions of the mechanical characteristics and the plastic behavior of the material (in the case of ductile macroscopic failure), as a function of temperature and contents of oxygen and hydrogen. Observation of the fracture surfaces, µ-ERDA and electron microprobe analyses and a tensile test performed *in situ* under SEM highlighted the heterogeneity of the deformation and the failure mode at the local scale, due to the effects of the partitioning of chemical elements, especially of hydrogen and oxygen, during the phase transformations upon cooling.

KEYWORDS

Zirconium alloys, LOCA, hydrogen, oxygen, metallurgical evolutions, mechanical behavior