



**HAL**  
open science

# Formation de blisters d'hydrures et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 en conditions d'accident d'injection de réactivité

Arthur Hellouin de Menibus

## ► To cite this version:

Arthur Hellouin de Menibus. Formation de blisters d'hydrures et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 en conditions d'accident d'injection de réactivité. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0068 . pastel-00818358

**HAL Id: pastel-00818358**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00818358>**

Submitted on 26 Apr 2013

**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.

École doctorale n°432 :  
Sciences et Métiers de l'Ingénieur

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris**

**Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Arthur HELLOUIN DE MENIBUS**

le 03 décembre 2012

**Formation de blisters d'hydrures  
et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4  
en conditions d'accident d'injection de réactivité**

Directeurs de thèse : **Jacques BESSON** et **Jérôme CRÉPIN**  
Co-encadrement de la thèse : **Quentin AUZOUX** et **Sebastien CARASSOU**

**Jury :**

**Arthur MOTTA**, Professeur, Penn State University, USA  
**Clotilde BERDIN**, Professeur, ICMMO UMR 8182 Université Paris-Sud 11, France  
**François HILD**, Directeur de Recherche CNRS, LMT-Cachan, France  
**Martine BLAT-YRIEIX**, Ingénieur, EDF les Renardières, France  
**Jean-Marc CLOUÉ**, Dr, HdR, Ingénieur, AREVA NP Lyon, France  
**Quentin AUZOUX**, Dr, Ingénieur, CEA Saclay, France  
**Jacques BESSON**, Directeur de Recherche CNRS, Mines ParisTech, France  
**Sebastien CARASSOU**, Dr, Ingénieur, CEA Saclay, France  
**Jérôme CRÉPIN**, Maître de Recherche, Mines ParisTech, France

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Invité

**T  
H  
È  
S  
E**

Tout a une fin....

...sauf la banane qui en a deux.

# Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier ceux qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse, Clothilde Berdin et François Hild en tant que rapporteurs, Arthur Motta en tant que président du jury ainsi que Martine Blat et Jean-Marc Cloué en tant qu'examineurs. J'ai un grand respect pour votre capacité d'analyse de détails ne relevant pas nécessairement de vos champs de compétence. Vos questions et annotations m'ont permis d'améliorer ce travail de thèse (merci à François et Arthur en particulier pour vos annotations détaillées en "post-mortem" du manuscrit).

Je remercie chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Jacques Besson et Jérôme Crépin, de m'avoir orienté avec beaucoup de sagesse. J'exprime ma plus profonde gratitude à Quentin Auzoux, encadrant au CEA, pour son soutien absolument remarquable. Du point de vue scientifique et technique, son questionnement permanent non seulement sur les résultats d'essais, mais aussi sur la démarche et la conception de dispositifs, m'a permis d'enrichir significativement le contenu de ce travail de thèse. Au delà de son expertise, il fait preuve de qualités humaines et d'encadrement indéniables. Je lui dois beaucoup.

J'ai eu l'occasion de solliciter de nombreux experts externes au CEA. Je tiens à souligner la gentillesse avec laquelle Arthur Motta et Martine Blat m'ont fait profiter de leur très grande expérience dans le monde du zirconium, et je souhaite exprimer toute mon émissivité à Hervé Louche pour ses conseils thermographiques et son invitation au groupe CNRS GDR 2519. Les discussions et/ou conseils prodigués par Marc Daymond, François Hild, Pierre-Arnaud Artola et Bernard Rousseau, Manfred Puls, Friedrich Garzarolli, Javier Santisteban et Gladys Domizzi m'ont été particulièrement utiles, je les en remercie.

Mes travaux de thèse et l'expérience personnelle associée auraient été bien moins riches sans le concours de nombreuses personnes du CEA et du Centre des Matériaux Mines-Paristech. Je désire souligner le très bon accueil qui m'a été réservé au SEMI, qui fut un très bon cadre pour réaliser ma thèse, tout comme le Centre des Matériaux.

Au sein du CEA, je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de Christophe Poussard, chef du SEMI, de m'avoir proposé ce sujet de thèse puis pour son constant soutien, ses conseils avisés et propositions. Je souhaite également remercier Xavier Averty, ex-chef du LCMI, pour son soutien. Je remercie aussi Didier Gilbon pour ses commentaires éclairés, je n'aurais pas trouvé la salle Triton sans

son aide, ainsi que Bernard Bonin pour son soutien en Slovénie.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et mon amitié à Pascal Berger. J'ai un profond respect pour son expertise technique de haut niveau, sa volonté et capacité de transmission de connaissance et le temps qu'il m'a consacré pour cela. Les expériences ERDA sont assurément un des moments fort de ma thèse (merci aussi à l'équipe du LEEL pour les réglages). Mes remerciements s'adressent également à Denis Menut de m'avoir aidé à creuser les blisters au laser et proposé des expériences intéressantes au synchrotron SOLEIL (avec l'aide de Bruno Sitaud et Marc Souilah), ainsi qu'à Sophie Bosonnet et Eddy Foy pour les manip de DRX et explications associées. Je remercie Jean-Luc Béchade, Philippe Bossis, Jean-Christophe Brachet, Clara Desgranges, Caroline Toffolon de m'avoir fait profiter de leur expertise. J'ai eu la chance de co-encadrer de très bons stagiaires, Ousmane Dieye et Vincent Macdonald. Je vous souhaite le meilleur dans vos projets futurs ! Ah, qu'aurais-je fait sans Stephane Allègre et Marie Azéra en particulier, mais aussi Caroline Mallet, Elodie Rouesne et Stéphane Urvoy qui m'ont aidé à chercher les blisters d'hydrures cachés sous d'hideuses rayures ? Merci entre autres à Luc Belin, Pierre Billaud, Caroline Bisor-Melloul, Patrice Blanchet, Patrick Bonnaillie, Patrick Bottin, Matthew Bono, Annick Bougault, Brice Bourdilliau, Chantal Cappelaere, Céline Cobac, Arnaud Courcelle, Cedric Dumas, Pierre Forget, Gaëlle Garniel, Jérôme Garnier, Pierre Gavaille, Lionel Gosmain, Thomas Guilbert, David Leboulch, Thomas Le Jolu, Roger Limon, Marc Sonnaert, Jean-François Lecot, Caroline Mazoin, Philippe Mongabure, Jean-Pierre Pizzanelli, Caroline Raepsaet, Yannick Robert, Jérôme Sercombe, Annie Soniak, Benoit Tanguy, Marc Tupin et Valérie Vandenberghe pour tous les conseils reçus et coup de mains. Au centre des Matériaux, je souhaite remercier en particulier Abdennour Meddour et Jean-Christophe Teissedre, puis Maria Betbeder, Fabrice Gaslain, Djamel Missoum-Benziane, Henry Proudhon, Odile Adam, Konaly Sar, Catherine Rouil et tout ceux qui ont contribué à de supers moments au centre avec les 12h, laser games et autres joyeusetés (Anne Laurent, Julie Heurtel...).

Un merci particulier à Ben pour sa relecture attentive du manuscrit et de m'avoir conseillé dans mon initiation latexienne.

Je ne peux évidemment pas oublier tous les doctorants et stagiaires qui ont fait partie de l'aventure, avec une mention spéciale pour Nathanël Mozzani, co-bureau et co-zirconiumeur, ainsi que Damien, Manu, HA, Philippe, Laura, George, Matthieu, Antoine, Meriem, Elodie, Arnaud, Guillaume, Franck, Pierre, Greg, Xu, Yang, Sarata, Léa, Louise, Charlotte, Antonin, Anthony, les anciens de MAIOT... J'ajoute à cette liste the necessary Pistolboy, Guille, Mister Gervais, Bean, Julie, Caro, Jolge y Dioni por las acogidas durante la estancias madrilenas, Maria, les kidnappeurs de chien en plâtre (merci, c'est cool), Mme Gorges pour le chemin, et enfin, Captain igloo, Jhyn (gniangnian dixit pif ou paf) ainsi que mes parents pour votre soutien et présence indispensables.

# Table des matières

<b>Nomenclature</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>5</b>
Contexte industriel . . . . .	5
Etude de la tenue mécanique des gaines en RIA . . . . .	6
Démarche de l'étude . . . . .	7
Organisation du manuscrit . . . . .	8
<b>1 Contexte : scénario REA d'éjection de grappe de contrôle</b>	<b>9</b>
1.1 Scénario REA d'éjection d'une grappe de contrôle . . . . .	9
1.1.1 Description du scénario . . . . .	9
1.1.2 Chronologie du REA et sollicitations mécaniques associées . . . . .	12
1.2 Conditions expérimentales représentatives du REA dans la phase d'interaction mécanique pastille-gaine . . . . .	14
1.2.1 Influence de la température . . . . .	14
1.2.2 Influence de la cinétique du chargement thermique . . . . .	16
1.2.3 Influence de la vitesse de déformation . . . . .	19
1.2.4 Influence de la biaxialité du chargement . . . . .	21
1.2.5 Influence des blisters d'hydrures . . . . .	24
1.3 Synthèse . . . . .	25
<b>2 Matériau : Les gaines en alliages de zirconium</b>	<b>27</b>
2.1 Le zirconium . . . . .	28
2.1.1 Généralités . . . . .	28
2.1.2 Structure cristallographique . . . . .	28
2.2 Le Zircaloy-4 . . . . .	29
2.2.1 Éléments d'alliage . . . . .	29
2.2.2 État métallurgique . . . . .	31
2.2.3 Texture cristallographique . . . . .	32
2.3 Propriétés thermophysiques . . . . .	34
2.3.1 Principales propriétés . . . . .	34
2.3.2 Dilatation thermique . . . . .	35
2.4 Comportement thermomécanique du Zircaloy-4 . . . . .	36
2.4.1 Élasticité . . . . .	36
2.4.2 Viscoplasticité . . . . .	38

2.5	Modélisation du comportement mécanique . . . . .	44
2.5.1	Choix du modèle . . . . .	44
2.5.2	Description du modèle de comportement de Le Saux pour Zircaloy-4 détendu non irradié hydruré de manière homogène .	46
2.5.3	Performances et critiques du modèle . . . . .	47
2.6	Synthèse . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Hydruration du gainage et formation de blisters d'hydrures</b>	<b>51</b>
3.1	Oxydation du métal . . . . .	52
3.1.1	Milieu REP . . . . .	52
3.1.2	Milieu air . . . . .	55
3.2	Absorption d'hydrogène dans le zirconium . . . . .	58
3.2.1	En réacteur . . . . .	58
3.2.2	En laboratoire . . . . .	58
3.3	Hydrures de zirconium . . . . .	60
3.3.1	Diagramme de phases du système Zr-H . . . . .	60
3.3.2	Caractéristiques des phases d'hydrures . . . . .	62
3.3.3	Dilatation induite par l'hydrogène et les hydrures . . . . .	71
3.3.4	Limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium . . . . .	76
3.3.5	Synthèse . . . . .	93
3.4	Diffusion d'hydrogène dans le zirconium . . . . .	95
3.4.1	Coefficient de diffusion . . . . .	96
3.4.2	Thermodiffusion . . . . .	99
3.4.3	Contribution du gradient de contrainte à la thermodiffusion .	116
3.4.4	Synthèse . . . . .	119
3.5	Rims et blisters d'hydrures . . . . .	120
3.5.1	Formation en réacteur . . . . .	120
3.5.2	Formation de blisters d'hydrures en laboratoire . . . . .	126
3.5.3	Caractérisation des blisters d'hydrures . . . . .	140
3.5.4	Synthèse . . . . .	177
3.6	Synthèse et perspectives . . . . .	178
3.6.1	Synthèse . . . . .	178
3.6.2	Perspectives . . . . .	179
<b>4</b>	<b>Rupture du gainage en conditions représentatives du REA</b>	<b>183</b>
4.1	Présentation des essais mécaniques existants . . . . .	184
4.2	Auto-échauffement induit aux vitesses représentatives du REA . . . .	185
4.2.1	Motivation de l'étude . . . . .	185
4.2.2	Résultats . . . . .	187
4.3	Développement des essais mécaniques HB-EDC et VHB-EDC . . . . .	192
4.3.1	Motivation de l'étude . . . . .	192
4.3.2	Dispositif d'essais mécaniques . . . . .	193
4.3.3	Essai EDC . . . . .	196
4.3.4	Essai HB-EDC . . . . .	203
4.3.5	Essai VHB-EDC . . . . .	205

4.3.6	Simulation numérique des essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC	207
4.4	Effet du niveau de biaxialité sur la rupture du Zircaloy-4 hydruré	217
4.4.1	Motivation de l'étude	217
4.4.2	Résultats	217
4.5	Rupture des gaines en Zircaloy-4 en présence d'un blister d'hydrures	221
4.5.1	Motivation de l'étude	221
4.5.2	Essais HT	221
4.5.3	Essais PST	226
4.5.4	Essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC	234
4.5.5	Discussion	243
4.6	Synthèse et perspectives	252
<b>Conclusions</b>		<b>255</b>
<b>Perspectives</b>		<b>259</b>
<b>Références</b>		<b>294</b>
<b>A Certificat du matériau</b>		<b>295</b>
<b>B Liste des éprouvettes</b>		<b>297</b>
B.1	Formation de blisters	297
B.2	Campagne d'essais sur l'effet de la vitesse de déformation	300
B.3	Campagne d'essais sur l'effet de blister d'hydrures	301
B.3.1	Essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC	301
B.3.2	Essais sur anneaux HT et PST	302
<b>C Données bibliographiques sur l'hydrogène dans le zirconium</b>		<b>305</b>
C.1	Coefficient de diffusion	305
C.2	Limite de solubilité	307
<b>D Calcul de thermodiffusion</b>		<b>311</b>
D.1	Schéma du calcul	311
D.2	Expression du flux de diffusion en coordonnées sphériques	313
D.3	Simulation de profils de thermodiffusion	315
D.3.1	Synthèse de plusieurs expériences de thermodiffusion d'après la littérature	315
D.3.2	Sawatzky - profil P2 après 41j	315
D.3.3	Kammenzind - profil P2 après 200j	317
D.3.4	Sugisaki - profil P1 après 24j	318
D.3.5	Sugisaki - profil P1 après 100j	318
D.3.6	Sugisaki - profil P2 après 9j	320
<b>E Techniques expérimentales</b>		<b>321</b>
E.1	Essais d'oxydation à l'air sur Zircaloy-4	321
E.2	Diffraction aux rayons X	322

---

E.2.1	Principe générale . . . . .	322
E.2.2	Dispositif de DRX . . . . .	323
E.2.3	Dispositif de micro-DRX . . . . .	323
E.3	Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) . . . . .	324
E.3.1	Principe de la technique ERDA . . . . .	324
E.3.2	Dispositif expérimental de micro-ERDA au CEA Saclay . . . . .	326
E.3.3	Préparation des échantillons . . . . .	329
E.3.4	Quantification de la précision de la mesure ERDA . . . . .	329
E.3.5	Dépouillement des cartographies ERDA . . . . .	330
<b>F</b>	<b>Contribution de l'hydrogène à la dilatation du zirconium</b>	<b>341</b>
F.1	Article soumis au Journal of Nuclear Materials . . . . .	341
F.2	Précisions sur le calcul de la dilatation induite par la précipitation des hydrures d'après Carpenter . . . . .	379
<b>G</b>	<b>Auto-échauffement du Zircaloy-4 en conditions RIA (projet d'ar- ticle)</b>	<b>381</b>

# Nomenclature

## Abréviations générales

ALS	Advanced Light Source
BFT	Blister Formation Threshold
CANDU	CANada Deuterium Uranium
CCD	Capteur Charge-Coupled Device
DANI	Diffusion ANIsotherme
DEM	Dynamic Elastic Modulus
DET	Diffusion Equilibrium Threshold
DHC	Delayed Hydride Cracking
DNB	Departure from Nucleate Boiling
DI	Diffusion Isotherme
DIH	Diffusion Isotherme d'Hydrogène
DILA	Dilatométrie
DIT	Diffusion Isotherme de Tritium
DRX	Diffraction aux Rayons X
DSC	Diferential Scanning Calorimetry
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FCC	Face Cubic Centered
HCP	Hexagonal Close Packed
HZP	Hot Zero Power
IAEA	International Atomic Energy Agency
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
MARS	Multi Analyses on Radioactive Samples (ligne MARS du synchrotron SOLEIL)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEB-FEG	Microscope Electronique à Balayage - Field Emission Gun
MET	Microscope Electronique à Transmission
MOx	Mixed Oxyde Fuel
MWTA	Maximum Wall Thickness Average (hydrogen concentration in wppm)
NRA	Nuclear Reaction Analysis
OPS-HF	Oxide Polishing Suspensions - Hydrofluoric acid (HF) solution
PCMI	Pellet Cladding Mechanical Interaction
PLTS	Pure Lattice Transformation Strains (dilatation induite par la précipitation des hydrures d'après Carpenter (1973))
PROMETRA	PROpriété des Matériaux En TRAnsitoire
PSTS	Pure Shear Transformation Strains (dilatation induite par la précipitation des hydrures d'après Perovic et al. (1983))

RBMK	Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalniy - High Power Channel-type Reactor
RBS	Rutherford BackScattering
REA	Rod Ejection Accident
REP	Réacteur à eau pressurisée
RESIS	Mesure de la Resistivité
RIA	Reactivity Initiated Accident
SIMS	Secondary Ions Mass Spectroscopy
slpm	Standard Liter Per Minute
VVER	Vodo-Vodyanoi Energetichesky Reactor - Water-Water Power Reactor
wppm	Weight Parts Per Million
Zy4	Zircaloy-4
Zy4Dt	Zircaloy-4 détendu
Zy4RX	Zircaloy-4 recristallisé

## Abréviations des essais mécaniques

AT	Axial Tensile
HT	Hoop Tensile
EDC	Expansion Due to Compression
HB-EDC	High Biaxiality - Expansion Due to Compression
PST	Plane Strain Tensile
RCT	Ring Compression Test
VHB-EDC	Very High Biaxiality - Expansion Due to Compression
VHB-EDC L=10	Very High Biaxiality - Expansion Due to Compression avec une zone de 10mm où la gaine peut se déformer

## Symboles et unités

$a, c$	Paramètres de maille de la structure hexagonale
$\alpha$	Coefficient de dilatation (/K)
cel	Célérité de la lumière dans le vide (m/s)
cote	Cote axiale sur un crayon de combustible (mm)
$C = C_0 e^{-Q/(RT)}$	Concentration d'hydrogène en solution solide (wppm)
$C_H$	Concentration en hydrogène précipitée sous forme d'hydrures (wppm)
$C_t$	Concentration totale d'hydrogène, sous forme de solution solide et hydrure (wppm)
$C_p$	Chaleur spécifique (J/kg/K)
$D$	Diamètre (mm)
$d_{hkl}$	Distance interreticulaire (Å)
$\Delta_{masse}$	Prise de masse (kg)
$D_{diffu} = D_0 e^{-E_a/(RT)}$	Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium ( $m^2/s$ )
$D_{ther}$	Coefficient de diffusivité thermique ( $m^2/s$ )

$E$	Module d'élasticité (GPa)
$\varepsilon$	Déformation
$\dot{\varepsilon}$	Vitesse de déformation (/s)
$\varepsilon^p$	Déformation plastique
$e_{ZrO_2}$	Épaisseur de zirconium ( $\mu m$ )
Ener	Energie (J)
$\phi$	Fluence ( $n/m^2$ )
$f$	Coefficient de frottement
$f_r, f_\theta, f_z$	Facteurs de Kearns dans la direction radiale, circonférentielle, axiale
$h$	Constante de Planck ( $6,62606957 \times 10^{-34} J.s$ )
$h_{conv}$	Coefficient de convection ( $W/m^2/K$ )
$HB$	Hauteur de blister ( $\mu m$ )
$h_{conv}$	Coefficient de convection ( $W/m^2/K$ )
$H_{rr}, H_{\theta\theta}, H_{zz}$	Coefficients diagonaux du critère de plasticité de Hill
$h_v$	Dureté Vickers ( $kg/mm^2$ )
$J^H$	Flux de diffusion d'hydrogène ( $kg/m^2/s$ ou $ppm.m/s$ )
$L$	Longueur (mm)
$\lambda$	Conductivité thermique (W/m/K)
$\lambda_{onde}$	longueur d'onde (nm)
$L_{grad}$	Distance sur laquelle le gradient thermique est appliquée lors des calculs de thermodiffusion (m)
$m$	Coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation - $\partial\sigma/\partial\dot{\varepsilon}^p$ (MPa.s)
$M_H, M_{Zr}...$	Masse molaire de l'hydrogène, du zirconium... (g/mol)
$n$	Coefficient d'écroissance instantané - $\partial\sigma/\partial\varepsilon^p$ (MPa)
$n_{echanti}$	Nombre d'ions envoyés
$N_{echanti}$	Nombre d'événements détectés
$n_H, n_{Zr}...$	Nombre de moles d'hydrogène, de zirconium... (mol)
$\nu$	Coefficient de Poisson
$p$	Déformation viscoplastique cumulée
$PB$	Profondeur de blister ( $\mu m$ )
$Q^*$	Chaleur de transport (kJ)
$R$	Constante des gaz parfaits - 8,314J/mol/K
$R_{lank}, P_{lank}$	Coefficients de Lankford
$\rho$	Densité ( $kg/m^3$ )
$R_H, R_{Zr}, R_t, R_o$	Rayons atomique de l'hydrogène, du zirconium, des sites tétraédriques et octaédriques dans la maille zirconium (pm)
$R_m$	Charge maximale lors d'un essai de traction (N)
$R_{p0,2}$	Charge équivalente à la limite élastique à 0,2% de déformation plastique du matériau (N)
$S$	Section ( $mm^2$ )
$t$	Temps (s)
$t_c$	Taille des cupules ( $\mu m$ )
$T$	Température (en degrés Kelvin ou Celsius)
$T_b$	Température lointaine du point froid ou "Bulk temperature"
$T_{Cs}$	Température au point froid ou "Cold Spot"
$TSS$	Terminal Solid Solubility ou limite de solubilité à l'équilibre de l'hydrogène dans le zirconium (wppm)
$TSSD = C_{D0}e^{-Q_D/(RT)}$	Terminal Solid Solubility in Dissolution ou limite de solubilité à l'équilibre de l'hydrogène dans le zirconium en dissolution (wppm)

$TSSP = C_{P0}e^{-Q_P/(RT)}$	Terminal Solid Solubility in Precipitation ou limite de solubilité à l'équilibre de l'hydrogène dans le zirconium en precipitation (wppm)
$TSSP1$	Terminal Solid Solubility in Precipitation pour la germination d'hydrures (wppm)
$TSSP2$	Terminal Solid Solubility in Precipitation pour la croissance d'hydrures (wppm)
$\sigma$	Contrainte (MPa)
$\sigma_y$	Limite élastique du matériau à 0,2% de déformation plastique (MPa)
$\sigma_{eq}$	Contrainte équivalente (MPa)
$\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz}$	Contrainte dans la direction radiale, circumférentielle, axiale (MPa)
$V$	Volume ( $m^3$ )
$\bar{V}$	Volume molaire ( $m^3/mol$ )
$W_{accomod}$	Énergie d'accomodation associée à la précipitation des hydrures
$W_{elast}$	Énergie d'accomodation uniquement élastique associée à la précipitation des hydrures (phase de germination)
$W_{elast,p}$	Partie élastique de l'énergie d'accomodation associée à la précipitation des hydrures
$W_{plast}$	Partie plastique de l'énergie d'accomodation associée à la précipitation des hydrures
$W_{interact}$	Énergie d'interaction de la contrainte mécanique sur la précipitation des hydrures

# Introduction

## Contexte industriel

Les Réacteurs à Eau sous Pression (REP) contiennent de nombreux assemblages de combustible (157 pour un réacteur de 900MW), chacun comprenant 264 crayons de 4 mètres de long disposés dans des grilles carrées de  $17 \times 17$  emplacements (figure 1). Ces crayons sont constitués de pastilles de combustible d' $UO_2$  ou de  $MOx$  (Mixed Oxyde fuel), protégées du contact direct avec l'eau à  $300^\circ C$  du circuit primaire par une gaine en alliage de zirconium. Le gainage forme ainsi la première barrière de confinement contre la dissémination de matière radioactive. Ce dispositif est complété par une cuve en acier et une enceinte en béton entourant le réacteur. L'assemblage est par ailleurs constitué de 24 tubes guides, dont le rôle est de maintenir la stabilité dimensionnelle de l'assemblage ainsi que de permettre le passage des barres de contrôle, pilotées par une grappe de contrôle (figure 1). Ces dernières ont pour fonction de réguler la puissance délivrée par le réacteur en insérant plus ou moins les barres de contrôles dans le cœur.

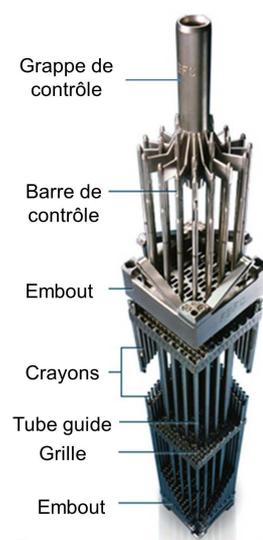


FIGURE 1 – Assemblage combustible et grappe de contrôle d'un REP (Areva).

## Etude de la tenue mécanique des gaines en RIA

Un accident d'injection de réactivité, appelé RIA pour Reactivity Initiated Accident, suppose un accroissement incontrôlé de la puissance du réacteur. Historiquement, l'accident RIA le plus critique fut celui du réacteur RBMK (Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalnyi - High Power Channel-type Reactor) de Tchernobyl en 1986. Différents scénarios hypothétiques de RIA ont été identifiés par les autorités de sûreté (Sartoris et al. (2009), NEA (2010)). L'éjection d'une grappe de contrôle, appelé REA pour Rod Ejection Accident, est le plus critique d'entre eux pour les REP. Il induit une injection brutale de réactivité dans les pastilles de combustible des assemblages environnant la grappe éjectée. Les pastilles se dilatent rapidement induisant un chargement mécanique sur le gainage. Un REA étant impossible à réaliser en réacteur industriel, la compréhension actuelle que nous en avons est basée sur trois approches :

- Des essais intégraux réalisés en réacteurs de recherche permettant la production d'un transitoire de puissance rapide sur des crayons refabriqués à partir de gaines exposées en réacteur ;
- Des codes de calculs permettant de simuler un REA qualifiés sur la base d'essais intégraux, tel que SCANAIR développé par l'IRSN (Sartoris et al. (2010)) ;
- Des essais spécifiques réalisés en laboratoire pour étudier différents paramètres supposés influents dans le REA.

Des essais sur crayons instrumentés ont été réalisés dans le réacteur SPERT (Special Power Excursion Reactor) aux USA entre 1969 et 1970, puis dans le réacteur PBF (Power Burst Facility) aux USA entre 1978 et 1980, dans le réacteur NSRR (Nuclear Safety Research Reactor) au Japon depuis 1980 et dans le réacteur CABRI (Papin et al. (1996)) en France depuis 1992. Ces essais ont notamment montré que la présence de défauts d'hydruration appelés blisters ou rims d'hydrures dans les gaines en Zircaloy-4 limitent particulièrement la ductilité du gainage. L'analyse des transitoires RIA avec des codes dédiés a permis d'identifier l'évolution de plusieurs paramètres, tels que la température, la cinétique d'échauffement de la pastille et de la gaine, ou encore les caractéristiques du chargement mécanique de la pastille sur la gaine (vitesse de déformation, taux de biaxialité). Cela définit les conditions expérimentales des essais spécifiques à effectuer en laboratoire pour étudier le comportement et la rupture du gainage en conditions REA. Ces paramètres sont étudiés un par un ou de manière partiellement couplée, pour comprendre puis quantifier leur impact, et pouvoir ensuite proposer une modélisation des phénomènes. Ce travail a fait notamment l'objet du programme PROMETRA initié en 1992 par EDF, l'IRSN et le CEA, pour étudier le comportement mécanique et la rupture du gainage. L'objectif *in fine* est d'enrichir les modélisations multi-physiques du comportement de crayons de combustibles, et de progresser dans la définition des critères de sûreté associés à la tenue mécanique du gainage en conditions REA.

## Démarche de l'étude

La présente étude fait suite à la thèse de Le Saux (2008). Celui-ci avait notamment proposé une loi de comportement applicable au matériau irradié soumis aux conditions REA, une autre loi de comportement associée au matériau hydruré de manière homogène et avait étudié les modes de rupture macroscopique du Zircaloy-4 détendu sous différentes sollicitations. En s'appuyant sur ces résultats, nous avons poursuivi l'étude selon trois axes :

- La formation de blisters d'hydrures sur le gainage et la réduction de ductilité qu'ils induisent ;
- L'impact de vitesses de déformation représentatives du REA ;
- L'effet du niveau de biaxialité du chargement mécanique sur la rupture du gainage.

Pour cela, la caractérisation du Zircaloy-4 détendu non irradié a été poursuivie dans sa finition industrielle, sous forme de tube de 9,5mm de diamètre et 0,57mm d'épaisseur. Un dispositif dédié de thermodiffusion a été développé pour obtenir artificiellement des blisters d'hydrures. Des calculs de thermodiffusion d'hydrogène ont été effectués pour optimiser les conditions thermiques permettant une cinétique de croissance rapide du blister, en accord avec notre besoin d'obtenir un nombre important d'éprouvettes pour les essais mécaniques. Les blisters ont ensuite été caractérisés puis comparés aux blisters observés sur des gaines irradiées et à ceux obtenus artificiellement en laboratoire lors de précédentes études. Pour ce faire, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales, telles que des analyses métallographiques, des mesures de nano-dureté, de macro- et micro-diffraction aux rayons X et d'Elastic Recoil Detection Analysis (technique de quantification de la teneur en hydrogène).

En parallèle, nous avons réalisé une campagne d'essais de traction avec suivi par caméra infrarouge pour mesurer l'échauffement localisé du Zircaloy-4 non hydruré du fait de la dissipation du travail plastique aux vitesses de déformation représentatives du REA (autour de 1/s). Ces mesures ayant montré que des échauffements non négligeables apparaissent pour des vitesses de déformation supérieures à 0,1/s, les essais réalisés par la suite ont été effectués à 0,1/s pour découpler les phénomènes.

D'autre part, deux nouveaux essais mécaniques ont été développés, appelés High Biaxiality - Expansion Due to Compression (HB-EDC) et Very High Biaxiality - Expansion Due to Compression (VHB-EDC), qui permettent de solliciter le gainage en déplacement imposé avec un niveau de biaxialité plus élevé que ceux atteignables avec les essais précédemment disponibles.

Enfin, plusieurs essais mécaniques ont été réalisés, notamment HB-EDC et VHB-EDC, pour caractériser la rupture du gainage en présence de blister d'hydrures. La campagne expérimentale a été réalisée à 25 °C, 350 °C et 480 °C, et à une vitesse de 0,1/s. Les résultats de ces essais associés à des données de la littérature ont été utilisés pour définir un critère de rupture applicable aux gaines de Zircaloy-4 non irradiées en présence d'un blister d'hydrures.

## Organisation du manuscrit

Nous avons fait le choix de présenter conjointement la bibliographie et les résultats obtenus. Le manuscrit est organisé comme suit :

### Chapitre 1 : Scénario REA d'éjection de grappe de contrôle

L'accident hypothétique REA est décrit, ainsi que le chargement thermomécanique induit sur le gainage d'après des résultats de simulation de transitoire REA avec ALCYONE<sup>1</sup>. Nous présentons ensuite un état de l'art sur l'effet de plusieurs paramètres du chargement thermomécanique sur le comportement et la rupture du gainage.

### Chapitre 2 : Matériau

Le zirconium et ses alliages sont présentés, en particulier le Zircaloy-4 détendu ainsi que son comportement dans des conditions représentatives de la phase d'interaction mécanique-pastille gaine d'un REA.

### Chapitre 3 : Blister d'hydrures

Ce chapitre est séparé en cinq parties. La première est dédiée à la corrosion du gainage en phase dite pré-transitoire, susceptible d'affecter les éprouvettes aux températures des essais réalisés dans cette étude. La seconde est liée à la prise d'hydrogène dans le gainage. La troisième partie est une revue critique de différentes données issues de la littérature concernant l'hydrogène dans le zirconium (hydrures, limites de solubilités, dilatation induite par l'hydrogène). La thermodiffusion d'hydrogène dans le zirconium est abordée en quatrième partie. Le calcul de thermodiffusion mis en place et sa validation sont décrits. Enfin, la formation de défauts d'hydruration appelés blister d'hydrures et les caractérisations associées sont présentées en cinquième partie.

### Chapitre 4 : Rupture du Zircaloy-4 en conditions représentatives d'un REA

Les essais mécaniques permettant d'étudier le comportement et la rupture du gainage sont décrits. Ensuite, nous présentons les essais de traction à vitesses de déformation élevées suivis par caméra infrarouge. La section suivante porte sur les dispositifs d'essais mécaniques HB-EDC et VHB-EDC développés. Nous discutons également des champs mécaniques associés à ces essais d'après une analyse par calculs par éléments finis. Les résultats expérimentaux obtenus avec ces essais HB-EDC et VHB-EDC sur matériau hydruré de manière homogène sont présentés par la suite. Cela permet d'évaluer l'effet de la biaxialité sur la rupture du matériau en l'absence de blister. Les résultats des différents essais mécaniques réalisés sur éprouvettes contenant des blisters d'hydrures sont présentés subséquentement, puis sont comparés à ceux de la littérature. Enfin, nous proposons un critère de rupture applicable au Zircaloy-4 détendu non irradié en présence d'un blister d'hydrures.

---

1. Code développé au CEA pour modéliser l'interaction pastille-gaine (cf. Sercombe et al. (2012)).

# Chapitre 1

## Contexte : scénario REA d'éjection de grappe de contrôle

L'accident hypothétique REA est décrit dans ce chapitre. Le chargement thermomécanique appliqué sur le gainage est présenté, en particulier lors de la première phase d'interaction mécanique pastille-gaine. Enfin, une revue bibliographique sur les influences de certains paramètres qui ont déjà fait l'objet d'études précédentes est proposée.

### 1.1 Scénario REA d'éjection d'une grappe de contrôle

#### 1.1.1 Description du scénario

L'accident REA et ses implications sur la tenue mécanique du gainage a récemment fait l'objet d'un document synthétique (NEA (2010)). Ce scénario suppose l'éjection d'une grappe de contrôle du cœur suite à la rupture de son maintien mécanique, ainsi que du fait de la différence de pression de 150 bars existant entre le circuit primaire et l'enceinte de confinement. Les barres de contrôle sont composées d'absorbants neutroniques et peuvent être descendues dans le cœur via les tubes guides par le haut des assemblages dans le cas des REP. Elles permettent de réguler la réaction nucléaire. La situation initiale la plus contraignante avant un REA est un arrêt à chaud, appelé HZP pour Hot Zero Power. Les grappes sont complètement descendues dans le cœur, donc chacune possède une importante réactivité potentielle. La puissance initiale n'est pas nulle mais proche de 0, puisqu'une puissance strictement nulle correspondrait à l'absence de neutrons dans le cœur et donc à une réactivité potentielle nulle pour la barre éjectée. Cette éjection provoque une augmentation rapide et locale de réactivité dans les assemblages proches de la grappe éjectée. Le transitoire de puissance est néanmoins intrinsèquement limité dans un premier temps par l'effet Doppler neutronique<sup>1</sup> induit par l'augmentation de la

---

1. Effet Doppler neutronique : augmentation de la capacité d'absorption de neutrons avec la température, rôle habituellement tenu par l'uranium 238. Les neutrons ainsi piégés ne peuvent

température de la pastille, puis par la réduction de l'effet modérateur du fluide caloporteur<sup>2</sup> induit par l'augmentation de température du fluide caloporteur (Le Pallec (2004)). L'accident REA induit donc un pic (augmentation puis diminution) de puissance. Pour une conception de cœur donnée, il est caractérisé par la hauteur et la durée du pic de puissance (figure 1.2a). Pour une même énergie déposée dans la pastille (intégrale sous le pic de puissance), l'accident sera d'autant plus sévère pour le gainage que le pic est court.

Une des conséquences de ce transitoire de puissance peut être la rupture du gainage ainsi que la dispersion de particules radioactives dans le circuit primaire. Des fragments de pastilles seraient alors mis en contact avec le fluide caloporteur. Il peut en résulter la formation de vapeur (pics de pression) pouvant endommager les crayons environnant ainsi que la cuve (Jernkvist et al. (2009)). Pour un certain niveau d'énergie déposé dans les pastilles, le gainage présente des fissures plus larges à fort taux de combustion, ce qui permet la dispersion de particules de taille plus importante et en plus grande quantité. De plus, les pastilles fortement irradiées se désagrègent davantage lors du REA (Jernkvist et al. (2009)), ce qui facilite leur dispersion dans le fluide caloporteur.

Des critères de sûreté ont été définis par les autorités de sûreté pays par pays selon les types de réacteurs, avec pour objectif la conservation de l'intégrité de la cuve et le maintien du refroidissement du cœur après un REA (NEA (2010)). Les quatre exigences principales de sûreté associées aux accidents de classe 4 sont (Parrot (2012)) :

- Un accident de classe 4 ne doit pas provoquer la perte de systèmes dont la fonction est de limiter les conséquences de l'accident ;
- Le circuit primaire et l'enclaustrage de confinement ne doivent pas subir de dommages supplémentaires, c'est-à-dire autre que l'initiateur proprement dit (dalle anti-missile par exemple) ;
- Les rejets radioactifs ne doivent pas conduire à dépasser en 2 heures après l'accident, un équivalent de dose de 150 mSv pour l'organisme entier et de 450 mSv à la thyroïde sur le site ;
- "Il faut s'assurer qu'il n'y aura pas ou peu de dispersion du combustible dans le réfrigérant, de déformation importante du réseau entravant l'évacuation de la chaleur, ou de créations d'ondes de choc sévères" (extrait des Rapports de Sûreté en conditions III et IV de fonctionnement).

Il en résulte un certain nombre de critères de sûreté (tableau 1.1). Le critère global est généralement exprimé par une enthalpie limite qui peut être déposée dans la pastille. Ce critère doit être plus sévère lorsque le taux de combustion<sup>3</sup> et l'épaisseur

---

donner lieu à une fission de l'uranium 235, ce qui permet une diminution de la puissance et de la température.

2. Effet modérateur : la modération est le ralentissement des neutrons rapides pour augmenter la section efficace associée à la réaction de fission. De façon simplifiée, les neutrons rapides traversent le cœur en ligne droite alors que les neutrons thermiques ont un mouvement plus aléatoire.

3. Taux de combustion (Burn up) : correspond à l'énergie thermique totale libérée par unité de masse de matière fissile. À titre indicatif, pour un cycle de 12 mois environ, la fluence atteinte

de zircane augmentent (Vitanza (2006)). Une comparaison de différents critères de sûreté a été réalisée par Sartoris et al. (2009). Ces derniers ont été établis sur la base des résultats d'essais dits intégraux réalisés en réacteurs de recherche dédiés permettant la production d'un pic de puissance. Un seul crayon instrumenté est testé par essai. Leur interprétation est rendue complexe par la non-homogénéité des paramètres d'essais entre ces différents programmes, comme la température d'essai ou la nature du fluide caloporteur. Par exemple, les essais NSRR étaient initialement réalisés à température ambiante avec des pics courts et les essais CABRI ont été effectués dans une boucle au refroidissement sodium. Dans le but de se rapprocher des conditions REP, une enceinte pour des essais à hautes température et pression a récemment été mise en place au réacteur NSRR, et la boucle sodium du réacteur CABRI est en train d'être remplacée par une boucle de refroidissement à eau pressurisée à 155MPa. Des critères de sûreté supplémentaires sont rajoutés, tel que la limitation de l'épaisseur de la couche de zircane à  $100\mu m$  pour éviter la formation de blisters d'hydrures.

Exigence de sûreté	Critère
Fusion limitée du combustible	Fusion du combustible limitée à 10% de la section de la pastille au point chaud
Pas de fragilisation de la gaine	Température moyenne de la gaine au point chaud $< 1482^\circ C$
Non dispersion de combustible (taux de combustion $< 33GWj/tU$ )	Enthalpie $< 225cal/g$ - combustible neuf et $< 200cal/g$ - combustible irradié
Limitation du nombre de crayons affectés par la crise d'ébullition	Nombre de crayons ne respectant pas le critère de RFTC (Rapport de Flux Thermique Critique) $< 10\%$
Non rupture de la gaine (taux de combustion $> 47GWj/tU$ )	1) épaisseur $ZrO_2 < 100\mu m$ 2) Enthalpie $< 57cal/g$ 3) Largeur du pic $> 30ms$ 4) Température max. gaine $< 700^\circ C$

Tableau 1.1 – Critères de sûreté dans le cadre d'un accident REA (Parrot (2012)).

---

est de l'ordre de  $2.10^{25}n.m^{-2}$ , générant environ  $2dpa$  dans la gaine et un taux de combustion de  $10GWj/tU$ .

## 1.1.2 Chronologie du REA et sollicitations mécaniques associées

Un accident REA peut être décomposé en trois phases d'un point de vue mécanique : l'interaction mécanique pastille-gaine, le gonflement du gainage après le début de la crise d'ébullition, et la fusion partielle de la gaine.

### 1.1.2.1 Interaction mécanique pastille-gaine

Lors de la phase PCMI (Pellet Cladding Mechanical Interaction), les pastilles se dilatent quasi instantanément du fait de l'augmentation brutale de puissance. Cela induit un chargement mécanique en déplacement imposé sur la gaine. La ductilité de celle-ci est limitée car sa température n'a pas eu le temps d'augmenter significativement, elle reste proche de 300 °C en paroi externe. Les gaz n'ont pas encore été relâchés pendant la phase PCMI, mais leur dilatation peut contribuer légèrement à la dilatation de la pastille pour des transitoires RIA de forte enthalpie (>110cal/g d'après Papin et al. (2003)). La déformation de la pastille est directement transmise à la gaine si le jeu initial pastille-gaine de 80 $\mu$ m (à froid) est fermé. La fermeture du jeu requiert typiquement 2 cycles en réacteur, soit de 2 à 3 ans pour des cycles courts ou longs respectivement, pour trois raisons principalement (Leclercq (2005)) :

1. Le fluage de la gaine soumise à un chargement de compression induit par la différence de pression entre l'eau du circuit primaire (155 bars) et la pression interne du crayon (60 bars environ).
2. La mise en diablo des pastilles dû au fort gradient thermique radial, la température étant plus importante au cœur (1000 °C) qu'à la périphérie des pastilles (500 °C) en conditions nominales. Cela génère la formation de plis sur la gaine au niveau des inter-pastilles.
3. La fissuration radiale de la pastille lors de la première montée en puissance. Les fragments se déplaçant légèrement, ils occupent plus de place.

Les gaines aux forts taux de combustion sont les plus susceptibles de se rompre lors du PCMI, puisque leur ductilité est réduite notamment par l'oxydation, l'absorption d'hydrogène et les défauts d'hydruration (rims, blisters) ainsi que par le phénomène de durcissement par l'irradiation. Macroscopiquement, les crayons rompus montrent une fissure axiale (figure 1.1) avec une faible déformation plastique circonférentielle résiduelle. Si la gaine n'est pas rompue, le niveau de déformation plastique diamétrale résiduelle dépend de l'enthalpie déposée dans la pastille et du comportement du gainage. Il atteint par exemple 2,6% lors de l'essai CABRI REP-Na 6 sur un crayon MOx en Zircaloy-4 irradié à 47GWd/tU (NEA (2010) page 170). En cas de rupture, la déformation est rarement rapportée. Dans le cas d'un crayon en Zirlo<sup>®</sup> irradié à 71GWd/tU sans défaut d'hydruration testé lors de l'essai NSRR Va-3, le niveau de déformation plastique résiduelle moyen à rupture estimé par le calcul est de -0,3% en radial, 0,2% en circonférentiel et 0,1% en axial (Suzuki et al. (2009)). Expérimentalement, la déformation plastique radiale locale atteint -5%.

### 1.1.2.2 Ballonnement

Si la gaine est suffisamment ductile pour dépasser la phase de PCMI et que le pic de puissance n'est pas terminé, alors la température du gainage continue d'augmenter. En conditions REP (155 bars), un film de vapeur commence à se former sur la paroi externe des gaines lorsqu'elles atteignent une température de l'ordre de 400 °C (Bessiron (2007)). Ce film de vapeur dégrade les capacités de transfert thermique du système<sup>4</sup>. En conséquence, la température du gainage augmente brusquement, ce qui augmente sa ductilité mais réduit la résistance mécanique (limite élastique, contrainte maximale) du crayon. La pression induite par l'expansion des gaz de fission à l'intérieur du crayon permet une "réouverture" du jeu pastille-gaine, et un chargement de pression interne qui peut mener à la rupture de la gaine par gonflement local au point de plus forte température (Fuketa et Sugiyama (2009)). L'examen post-mortem de ces gaines montre une forte déformation circonférentielle et une petite fissure axiale (figure 1.1).

### 1.1.2.3 Oxydation et/ou fusion de la gaine

Si le crayon a résisté au gonflement induit par les gaz de fission, et que l'enthalpie augmente encore, la gaine peut rompre après une forte oxydation et/ou fusion partielle. Cette rupture présente une fissure circonférentielle (figure 1.1).

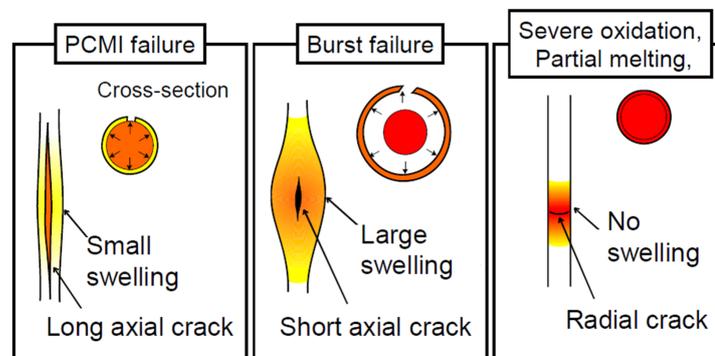


FIGURE 1.1 – Schéma de la rupture de gaines en REA (Fuketa et Sugiyama (2009), Fuketa (2012)).

<sup>4</sup> La phase post DNB ne peut être actuellement étudiée dans CABRI du fait de l'utilisation de sodium comme fluide caloporteur.

## 1.2 Conditions expérimentales représentatives du REA dans la phase d'interaction mécanique pastille-gaine

### 1.2.1 Influence de la température

L'échauffement de la gaine en PCMI dépend des caractéristiques du pic de puissance appliqué et de la température initiale du fluide caloporteur. Le post-traitement avec le logiciel RANNS<sup>5</sup> de l'essai NSRR Va-3 (gaine en Zirlo<sup>®</sup>, taux de combustion de 71GWj/tU, enthalpie déposée de 82cal/g, pic de 4,4ms à mi-hauteur, température initiale de 285°C) a montré que la rupture de gaine a lieu alors que la température en peau interne est de l'ordre de 800°C et celle en peau externe de 300°C (figure 1.2). La simulation d'un pic trois fois plus long mais avec une même enthalpie déposée, appelé VA-3W (figure 1.2(a)), montre que cela induit une augmentation de l'échauffement à rupture de 100°C au cœur de la gaine (figure 1.2(c)). Ces niveaux de température sont en accord avec ceux obtenus au CEA par Sercombe et al. (2012) avec le code ALCYONE en simulant l'essai CABRI REP-Na5 (figure 1.3). Cet essai a été réalisé sur un crayon en Zircaloy-4 dont le taux de combustion est de 65GWj/tU et l'épaisseur d'oxyde de 25 $\mu$ m au maximum. La largeur du pic de puissance à mi-hauteur est de 8,8ms, soit le double du pic Va-3 et 2/3 du pic VA-3W, pour une enthalpie déposée similaire, de l'ordre de 100cal/g. Outre la contrainte circonférentielle appliquée sur le gainage par la dilatation de la pastille, le gradient thermique radial induit des contraintes circonférentielles de compression en peau interne et de traction en peau externe. Par ailleurs, la baisse du module de Young et de la limite d'élasticité lorsque la température augmente implique qu'une même déformation engendre des contraintes plus faibles dans les zones les plus chaudes. La contrainte circonférentielle est donc maximale en peau externe. Cette analyse est confirmée par les résultats du calcul ALCYONE, qui sont présentés sur la figure 1.4. La loi de comportement utilisée pour le gainage est celle identifiée par Le Saux (2008) à partir de la base d'essais PROMETRA. Les contraintes axiales et circonférentielles atteignent entre 700MPa et 800MPa en paroi externe pour seulement 300MPa à 400MPa en paroi interne.

Le gradient thermique est probablement l'aspect le plus complexe à reproduire expérimentalement. Mis à part les essais intégraux, les essais les plus représentatifs du REA reportés dans la littérature ont toujours été réalisés à température homogène. À ce jour, seul un essai d'éclatement par pression interne sur un dispositif tel que celui utilisé par Sakamoto et al. (2009) permet d'effectuer des essais mécaniques avec un gradient thermique radial contrôlé. Par contre, le dispositif actuel est limité à un gradient de 65°C dans l'épaisseur, ce qui correspond à une puissance fournie de 40kW/m appliquée sur 110mm qu'il faudrait augmenter à 370kW/m pour atteindre un gradient de 500°C. Lors de la rupture en PCMI, 60% et 85% de l'épaisseur de

---

5. RANNS : Code développé par la Japan Atomic Energy Agency pour simuler le comportement thermomécanique du gainage en transitoire.

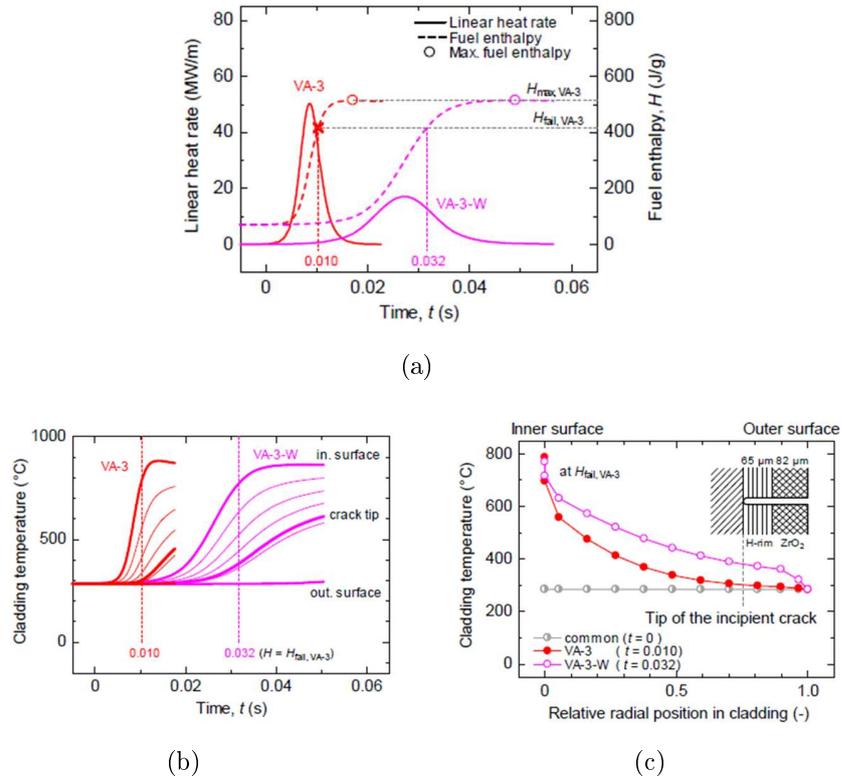


FIGURE 1.2 – (a) Historique de puissance d'un pic de puissance REA de 4,4ms à mi-hauteur (Va-3) et de 13,2ms à mi-hauteur (VA-3W), (b) historique de température locale à différentes épaisseurs de la gaine, (c) distribution de température dans l'épaisseur de la gaine à rupture (Sugiyama et al. (2011)).

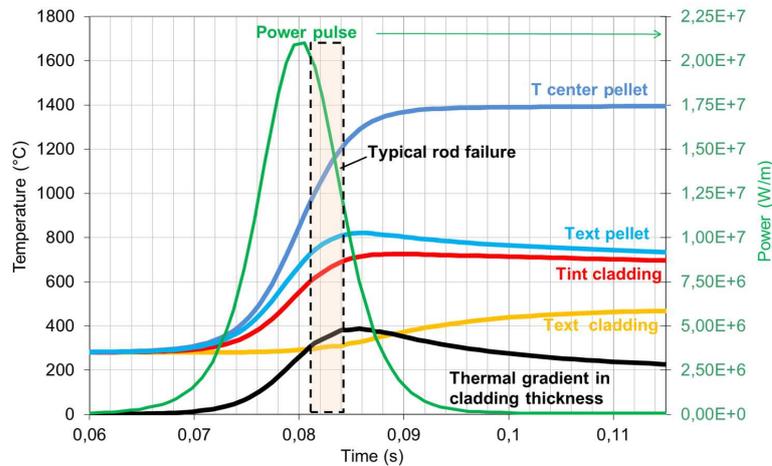


FIGURE 1.3 – Températures calculées avec ALCYONE dans la gaine et la pastille pour l'essai REP-Na5 (Sercombe et al. (2012)).

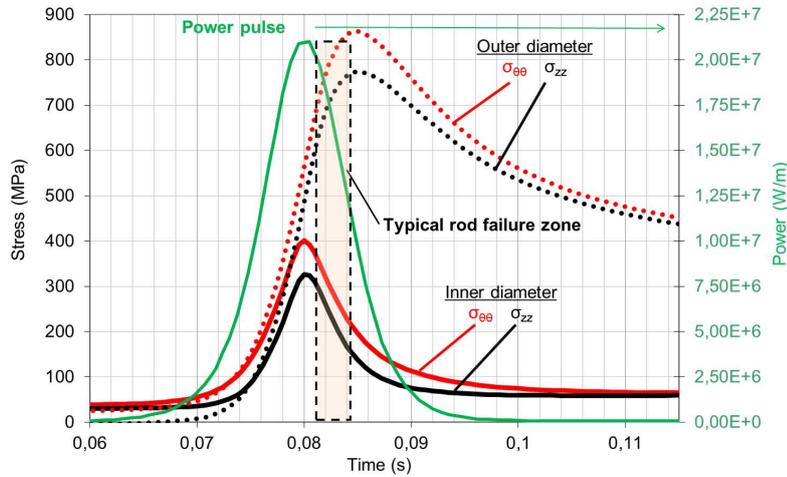


FIGURE 1.4 – Contraintes calculées avec ALCYONE en paroi intérieure et extérieure de la gaine pour l'essai REP-Na5 (Sercombe et al. (2012)).

la gaine depuis le diamètre externe sont à des températures inférieures à 350°C et 480°C respectivement (estimation à partir de la figure 1.2). À défaut de pouvoir appliquer un gradient thermique expérimentalement, il est pertinent de poursuivre la caractérisation du gainage aux températures des matrices d'essais de Le Saux (2008) : 350 °C et 480 °C (les essais à 25 °C sont intéressants mais non représentatifs du RIA).

### 1.2.2 Influence de la cinétique du chargement thermique

**Cinétique de chauffage.** La vitesse de montée en température en REA est estimée à 1000 - 10000°C/s (NEA (2010)). Elle dépend notamment du pic de puissance. La figure 1.3 montre que la température en peau interne augmente de 400 °C en 20ms ce qui correspond à une vitesse de chauffe au moins deux fois supérieure. La vitesse de chauffe issue du calcul ALCYONE représentée sur la figure 1.5 montre que la vitesse de chauffe peut atteindre des valeurs élevées, de l'ordre de 50000 °C/s en peau interne et 10000 °C/s en peau externe.

**Recuit des défauts d'irradiation.** Ribis et al. (2008) ont montré que la restauration des défauts d'irradiation à 450 °C sur Zircaloy-4 est initiée après 1h de traitement thermique, soit typiquement la durée de montée en température jusqu'à 450 °C avec un four résistif standard (de 0,1 - 0,5°C/s). Torimaru et al. (1996) ont par ailleurs mesuré la cinétique de recuit avec des temps de maintien de 5 à 600 secondes pour la gamme 500-700 °C sur des tubes de zirconium- $\alpha$  irradiés à une fluence de  $2,7 \times 10^{25} n/m^2$ . Les résultats sont représentés sur la figure 1.6. Après 1 seconde à 500 °C, 600 °C et 700 °C, la restauration est de 4%, 23%, 69% respectivement. Ces résultats surestiment probablement la cinétique de recuit car la vitesse

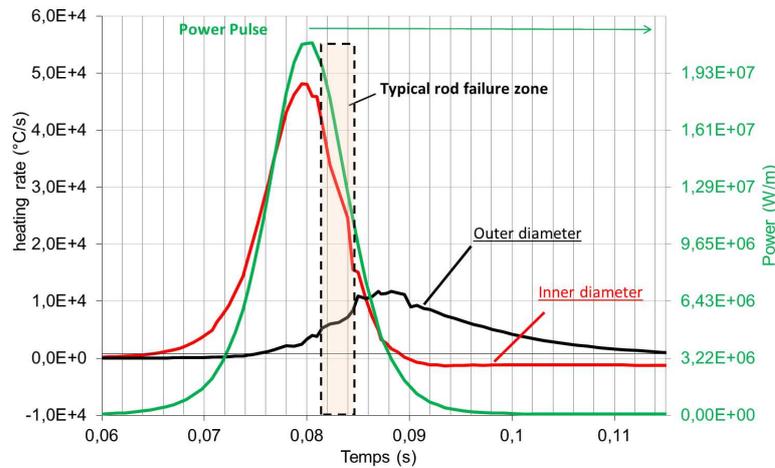


FIGURE 1.5 – Vitesse de chauffe de la gaine en paroi interne et externe d’après le calcul ALCYONE pour l’essai REP-Na5 (Sercombe et al. (2012)).

de chauffage du four à lampe utilisé est de  $40\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ , et celle de refroidissement est de  $30\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ . Cependant, cela montre que les défauts d’irradiation n’ont pas le temps d’être recuits significativement lors de la phase PCMI d’un transitoire REA. Lors d’essais en laboratoire, des essais à des températures supérieures à  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec un four résistif standard pourront induire une restauration non négligeable du matériau. Cela justifie les efforts réalisés par plusieurs équipes pour développer des techniques de chauffage par induction pour les essais mécaniques sur matériaux irradiés (CEA Saclay/LCMI, Yueh et al. (2011)).

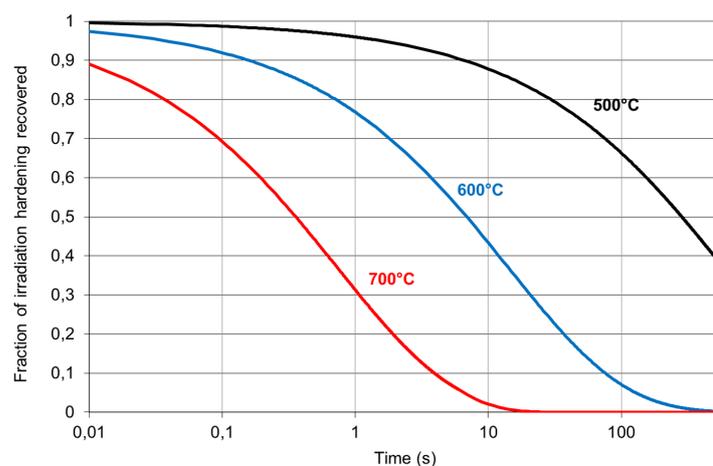


FIGURE 1.6 – Pourcentage du durcissement d’irradiation résiduel pour des traitements thermiques à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , d’après Torimaru et al. (1996).

**Restauration de l'état d'écrouissage et recristallisation.** Des cinétiques de chauffage lentes jusqu'à des températures élevées peuvent permettre la restauration de l'état d'écrouissage, puis la recristallisation des alliages de zirconium détendus. Ces cinétiques sont généralement plus lentes que celles associées au recuit des défauts d'irradiation (Torimaru et al. (1996)). La cinétique de restauration et de recristallisation du Zircaloy-4 détendu a été étudiée par Dunlop et al. (2007). La restauration du matériau commence à partir de 70h d'exposition pour un traitement thermique à 400 °C, 1h15 à 480 °C et 10 minutes à 520 °C (figure 1.7). Ils ont par ailleurs montré que la recristallisation devient significative pour des durées typiquement dix fois plus longues que pour la restauration sur la gamme 400-520 °C. Les essais mécaniques en température menés en laboratoire pourront donc être réalisés en four résistif (1h de chauffe) jusqu'à des températures de l'ordre de 480 °C. Au-delà, des techniques de chauffage par induction sont requises. Bouffioux et Legras (2000) ont montré avec des mesures de microdureté que l'hydrogène en solution solide retarde la cinétique de restauration du Zircaloy-4 non irradié. Par exemple, à 470 °C, 10% du matériau est restauré après 7h sans hydrogène et après 120h pour des teneurs de 100wppm à 350wppm (l'hydrogène est intégralement en solution solide à cette température). Les gaines n'ont pas le temps d'être restaurée ni recristallisée en transitoire REA.

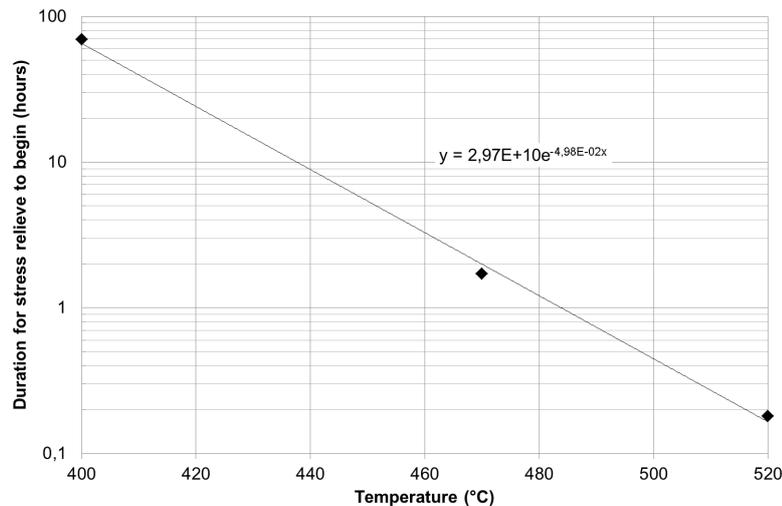


FIGURE 1.7 – Durée à partir de laquelle la restauration du Zircaloy-4 devient significative en fonction de la température, d'après les résultats de Dunlop et al. (2007) 400 °C, 470 °C et 520 °C (Dunlop et al. (2007)).

**Impact de la vitesse de chauffe sur l'effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique.** Des résultats récents d'essais de traction uniaxiale à des vitesses de déformation de l'ordre de 1/s sur des plaques de Zircaloy-2 non irradiées, pré-hydrurées à 500wppm, chauffées lentement ou par effet Joule à des vitesses de l'ordre de 2500°C/s ont été publiés par Grigoriev et al. (2010) et Yueh et al. (2011). Pour des températures de 250°C et 350°C, une vitesse de chauffage rapide induit

une contrainte maximale légèrement plus élevée, atteinte pour une déformation également un peu plus élevée (figure 1.8). L'effet le plus marqué est la diminution de la ductilité macroscopique à rupture. Ces différences sont expliquées par les auteurs par la courte durée du chargement thermique qui ne permettrait pas la remise en solution d'une partie des hydrures. Néanmoins, les teneurs d'hydrogène remises en solution à 250 °C (40wppm) et 350 °C (130wppm) sont différentes et l'effet semble relativement similaire à ces deux températures. Cela est par contre compatible avec le fait que l'impact de l'hydrogène sur le comportement mécanique est généralement limité en température, qu'il soit sous forme de solution solide ou précipitée. Ces différences proviennent peut-être de la difficulté de contrôler la température effective et son homogénéité lors de chargements thermiques rapides. Une température plus basse pour les essais rapides pourrait expliquer les trois différences remarquées (augmentation de la force maximale, augmentation de la déformation à force maximale et réduction de la déformation à rupture). Des essais de traction sur matériau non hydruré à ces deux vitesses de chauffage permettraient d'éclaircir ce point. Les données actuellement disponibles ne sont pas suffisantes pour conclure sur un effet de la vitesse de chauffe sur l'impact de l'hydrogène sur le comportement mécanique de la gaine.

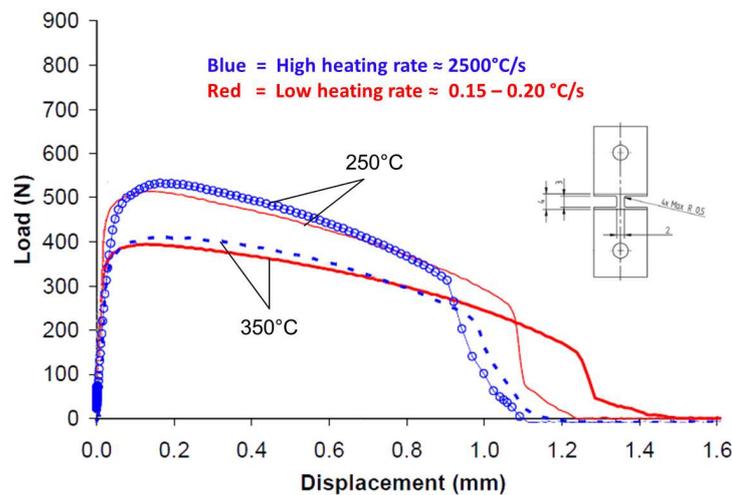


FIGURE 1.8 – Eventuel effet de la vitesse de chauffage sur le comportement du Zircaloy-2 hydruré à 500wppm non irradié en traction uniaxiale d'après Yueh et al. (2011).

### 1.2.3 Influence de la vitesse de déformation

La vitesse de déformation circonférentielle en phase PCMI est de l'ordre de  $1s^{-1}$  (NEA (2010)), en accord avec la figure 1.9 obtenue avec ALCYONE sur REP-Na5). Cette vitesse de déformation est intermédiaire entre la gamme de vitesse des essais mécaniques standard ( $10^{-4}$  -  $10^{-2}/s$ ) et des essais dynamiques, par exemple sur

barres de Hopkinson (500 - 1000/s). Il peut en résulter deux effets antagonistes, à savoir un durcissement du matériau du fait de son comportement viscoplastique, et un adoucissement par échauffement localisé induit par la dissipation du travail plastique. Par exemple, un essai de traction sur anneau uniaxial (HT) réalisé dans le programme PROMETRA à 25°C et à une vitesse de déformation de 1/s dure typiquement 0,1s. La longueur de diffusion thermique associée évaluée avec l'expression  $2\sqrt{Dt}$  est de l'ordre de 1,7mm, ce qui est proche des dimensions caractéristiques de l'éprouvette. En estimant que 90% de la puissance associée à la dissipation plastique est convertie en chaleur et en négligeant les pertes thermiques, l'échauffement d'une éprouvette annulaire peut être estimé supérieur à 200°C à rupture (Le Saux (2008) - annexe D). Des essais de pression interne contrôlés en charge imposée sur Zircaloy-4 détendu non irradié en présence ou absence de rim d'hydrures ont été réalisés à 25°C et différentes vitesses de déformation moyennes de  $5.10^{-4}/s$  à  $9.10^{-1}/s$  et à 350°C de  $3.10^{-4}/s$  à  $3.10^{-1}/s$  (Nagase et Fuketa (2005)). Pour une température donnée, ces auteurs ont observé que la déformation à rupture ne dépend pas de la vitesse de pressurisation. Néanmoins, ces essais pilotés en charge ne permettent pas de maintenir constante la vitesse de déformation circonférentielle des tubes, qui accélère particulièrement en toute fin d'essai. Il serait intéressant de vérifier l'effet de la vitesse de déformation sur les paramètres des essais mécaniques (Limite élastique, force maximale, allongement à rupture) avec des essais en déplacement imposé. Cet aspect sera abordé en détail dans la partie 4.2 et comparé avec ceux de Link et al. (1998) qui avait obtenu des premiers résultats sur éprouvette annulaire en déformation plane (PST).

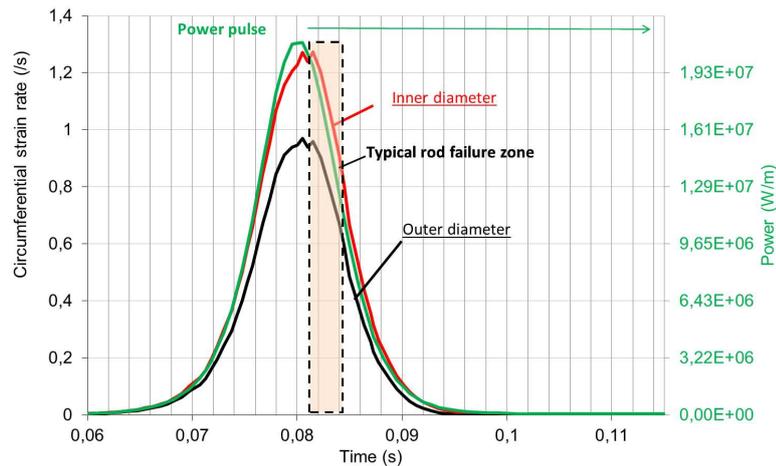


FIGURE 1.9 – Vitesses de déformation circonférentielle calculées avec ALCYONE en parois intérieure et extérieure de la gaine pour l'essai REP-Na5 (Sercombe et al. (2012)).

### 1.2.4 Influence de la biaxialité du chargement

La triaxialité du chargement mécanique sur des produits minces tel que le gainage est généralement décrite par les rapports de biaxialité de déformation plastique axiale sur circonférentielle  $\varepsilon_{zz}^p/\varepsilon_{\theta\theta}^p$  et de contrainte axiale sur circonférentielle  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta}$ . Cela se justifie par le fait que la contrainte radiale est bien plus faible que les contraintes axiales et circonférentielles du fait du bord libre, et que la déformation radiale plastique peut être identifiée en considérant un matériau isochoire dans le domaine plastique. Le chargement mécanique de la gaine par les pastilles est effectué en déplacement imposé. Cela impose donc un rapport de biaxialité en déformation. Il en résulte un rapport de biaxialité en contrainte qui dépend de l'anisotropie du matériau. Pour un matériau plastique, ces deux rapports sont reliés en utilisant le critère de Hill, en négligeant les termes de cisaillement :

$$\sigma_{eq}^2 = H_{rr}(\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{zz})^2 + H_{\theta\theta}(\sigma_{zz} - \sigma_{rr})^2 + H_{zz}(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta})^2 \quad (1.1)$$

En utilisant la loi de comportement, on obtient :

$$\dot{\varepsilon}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial \sigma_{eq}}{\partial \bar{\sigma}} \rightarrow \frac{\varepsilon_{zz}^p}{\dot{\varepsilon}_{\theta\theta}^p} = \frac{(H_{rr} + H_{\theta\theta}) \frac{\sigma_{zz}}{\sigma_{\theta\theta}} - H_{rr}}{H_{rr} + H_{zz} - H_{rr} \frac{\sigma_{zz}}{\sigma_{\theta\theta}}} \quad (1.2)$$

La figure 1.10 indique les rapports de biaxialité en déformation atteints lors de la rupture des crayons CABRI à partir des mesures profilométriques moyennes effectuées post-mortem, ainsi que les niveaux de biaxialité en contrainte correspondants. Les coefficients de Hill pour un matériau isotrope sont  $H_{rr} = H_{\theta\theta} = H_{zz} = 0,5$ . Les coefficients d'anisotropie identifiés par Le Saux (2008) sont utilisés pour décrire l'anisotropie du matériau en fonction de la température et de la fluence (expressions mathématiques données à la page 46). Les rapports de biaxialité représentatifs des essais REA sont inclus entre un état de déformation plane dans le plan radial-circonférentiel et equibiaxé dans le plan circonférentiel-axial. Cela correspond à un rapport de biaxialité en contrainte compris entre 0,5 et 1 (figure 1.10). La dispersion des rapports de biaxialité peut provenir d'incertitudes expérimentales puisque les déformations à rupture sont estimées avec des allongements moyens. Cette variabilité peut également provenir en partie de la dépendance de l'anisotropie du matériau au taux de combustion du crayon ainsi que de la température, qui est fonction des caractéristiques du pic de puissance (durée, énergie injectée). Le niveau de biaxialité en contrainte à rupture peut également être estimé en se basant sur les contraintes calculées par ALCYONE (figure 1.4), dans un intervalle de temps court juste après le pic de puissance où plusieurs ruptures de crayons ont été observées. Pour l'essai REP-Na5, les rapports de biaxialité de contraintes sont compris entre 0,7 et 0,9 indépendamment de la précision sur le moment de la rupture. Ce résultat est en bon accord avec la figure 1.10 pour le même essai. Il est connu qu'un niveau de triaxialité important accélère la cinétique d'endommagement ductile par croissance puis coalescence de cavités (Rice et Tracey (1969)). Par exemple, Yunchang et Koss (1985) ont montré que la déformation à rupture de plaques de Zircaloy-2 non irradiées non

hydrurées est divisée par 4 lorsque la biaxialité en contrainte augmente de 0 à 1. Par ailleurs, ils ont observé que l'effet du niveau de biaxialité sur la rupture est amplifié à 25 °C en présence d'hydrures répartis de façon homogène : la déformation à rupture est réduite d'un facteur 10 pour un matériau hydruré à 615wppm lorsque la biaxialité en contrainte augmente de 0 à 1. Cet effet des hydrures doit être considéré avec prudence car leur répartition n'est pas homogène sur les micrographies de l'article : il y a des hydrures circonférentiels et d'autres radiaux, ces derniers réduisant drastiquement la ductilité du matériau à 25 °C (la reorientation des hydrures est traitée à la section 3.3.2.5 page 70). Jernkvist et al. (2003) et Leclercq et al. (2008) ont proposé de prendre en compte l'effet de biaxialité en convertissant les déformations à rupture obtenues avec des essais à faibles niveaux de biaxialité avec des facteurs de correction identifiés expérimentalement. Cette approche d'interprétation globale des essais mécaniques n'exclut pas la nécessité de développer des essais représentatifs en termes de niveau de biaxialité de chargement mécanique de la rupture en PCMI.

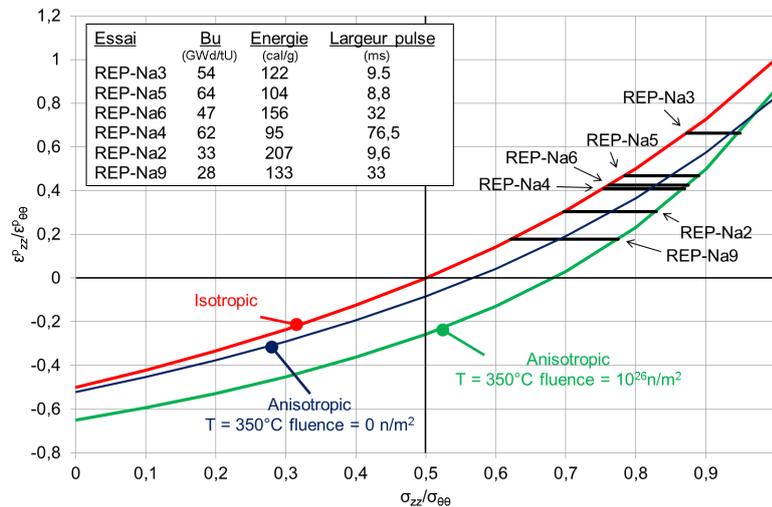


FIGURE 1.10 – Rapport de biaxialité en déformation à partir des profilométries (allongement moyen) effectuées après essai sur les crayons CABRI REP-Na non rompus (Cazalis et al. (2007)) et rapport de biaxialité en contrainte estimé.

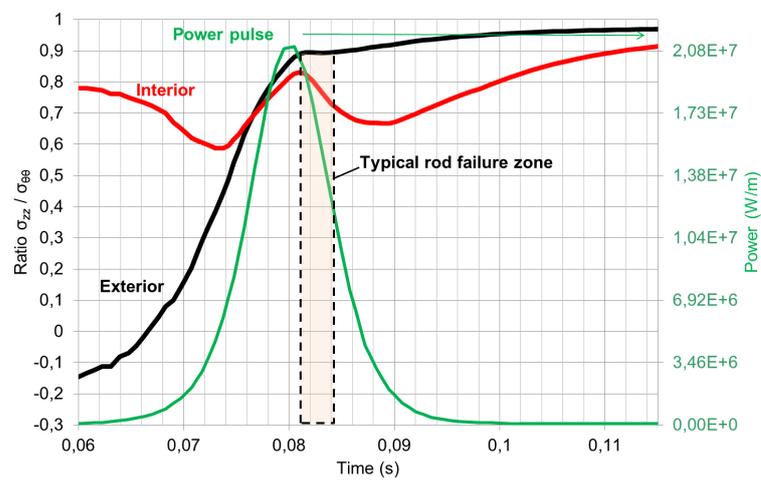


FIGURE 1.11 – Rapport de la contrainte axiale sur circonférentielle en paroi interne et externe de la gaine calculé avec ALCYONE pour l'essai CABRI REP-Na (Sercombe et al. (2012)).

### 1.2.5 Influence des blisters d'hydrures

Les blisters d'hydrures sont des zones de forme lenticulaire sur le diamètre externe du gainage, où la teneur en hydrogène est élevée (figure 1.12). Ils peuvent se former sur les gaines en fin de vie (les plus oxydées) lors de leur exposition en réacteur, et réduisent leur ductilité. Ils sont décrits en détails à la section 3.5. Trois essais intégraux réalisés dans le réacteur CABRI pour le programme REP-Na sur crayons  $UO_2$  en Zircaloy-4 ont mené à la rupture lors de la phase PCMI (REP-Na1, REP-Na8 et REP-Na10). Ces trois ruptures ont été attribuées à la présence de blisters d'hydrures. Le scénario de rupture retenu à partir des examens métallographiques post-mortem est un amorçage d'une ou plusieurs fissures sur un défaut d'hydruration en paroi externe et leur propagation dans la direction radiale de façon fragile. Une des fissures se propage par instabilité plastique dans l'épaisseur restante de zirconium dans une bande inclinée vis à vis de la direction de la contrainte principale. Les faciès observés montrent des cupules dans la matrice zirconium cisailée, ce qui témoigne du caractère ductile de sa rupture. Enfin, lorsque la fissure est débouchante radialement, elle poursuit son développement dans la direction axiale. La formulation d'un critère de rupture du gainage en Zircaloy-4 à fort taux de combustion en condition REA requiert la prise en compte de la microstructure d'hydruration du matériau. Cet aspect sera développé dans la partie 4.5.

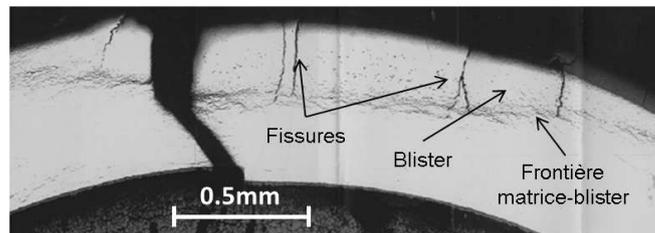


FIGURE 1.12 – Coupe radiale-circumférentielle en microscopie optique montrant un blister multifissuré sur le crayon CABRI REP-Na8 observé après essai (Papin et al. (2003)).

## 1.3 Synthèse

Le scénario hypothétique REA d'éjection d'une barre de contrôle entraîne une dilatation rapide des pastilles qui sollicitent mécaniquement le gainage. La vitesse de chauffage du gainage peut atteindre  $5.10^4$  °C/s. Ce paramètre est important à prendre en compte en laboratoire pour les matériaux détendus et/ou irradiés, si les températures visées dépassent typiquement 450 °C (recuit des défauts d'irradiation, restauration et recristallisation). Dans la première phase de l'accident d'interaction mécanique pastille-gaine, le gainage présente un gradient thermique tel que la température en paroi interne atteint 600 °C à 800 °C, alors qu'elle reste de l'ordre de 300 °C en paroi externe. Ce gradient thermique est difficile à reproduire expérimentalement sur les essais mécaniques de laboratoire. À défaut, il est pertinent de poursuivre la caractérisation du matériau effectuée par Le Saux (2008) aux températures homogènes de 350 °C et 480 °C dans la perspective d'une modélisation future prenant en compte la distribution de température. Le comportement mécanique du matériau a déjà été identifié dans ce domaine de température (Le Saux (2008)). La dilatation de la pastille impose à la gaine des vitesses de déformation de l'ordre de 1/s. L'effet de la vitesse de déformation sur la viscosité du matériau a déjà été étudié, mais l'échauffement local induit par dissipation du travail plastique n'a pas été mesuré expérimentalement. Le rapport de biaxialité en contraintes du chargement (axial/circonférentiel) est compris entre 0,5 et 1 en REA. Ce paramètre devra être pris en compte, notamment via des essais mécaniques représentatifs, pour pouvoir proposer un critère de rupture du gainage en phase PCMI d'un REA. Enfin, les essais intégraux CABRI sur crayon en Zircaloy-4 ont notamment montré que la présence de blisters induit des ruptures précoces des gaines en Zircaloy-4 détendu. Dans ce cas, la rupture a lieu par amorçage d'une fissure sur un blister, une propagation fragile sur toute la profondeur du défaut, puis une propagation ductile à 45° dans l'épaisseur restante du gainage, suivie d'une propagation dans la direction axiale.



## Chapitre 2

# Matériau : Les gaines en alliages de zirconium

Le zirconium et ses alliages sont présentés dans ce chapitre, en particulier le Zircaloy-4 détendu ainsi que son comportement dans des conditions représentatives de la phase PCMI d'un REA.

### Préambule

Le repère cylindrique utilisé sur tube dans ce manuscrit et le repère cartésien utilisé sur plaque dans des études connexes sont illustrés sur la figure 2.1.

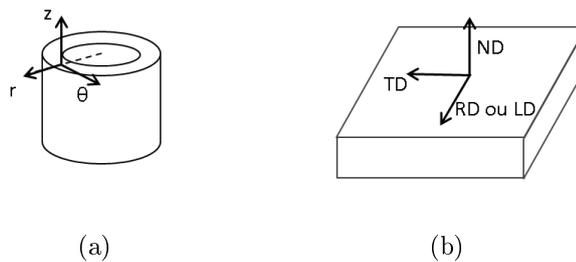


FIGURE 2.1 – Repères (a) cylindrique sur tube, (b) cartésien sur plaque dont la texture est proche de celle des gaines en Zircaloy-4, les directions radiale, circumférentielle et axiale correspondent aux directions normale, transverse et longitudinale (ou rolling direction).

## 2.1 Le zirconium

### 2.1.1 Généralités

Le zirconium est l'élément chimique de numéro atomique 40. Les alliages de zirconium présentent un bon compromis entre tenue à la corrosion, résistance mécanique, conductivité thermique et transparence aux neutrons thermiques, ce qui justifie leur utilisation comme matériau de gainage.

### 2.1.2 Structure cristallographique

Le zirconium possède une structure cristalline hexagonale compacte (HCP - Hexagonal Compact Pattern) pour des températures inférieures à 863 °C (figure 2.2), composée de  $3 + 2 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{6} = 6$  atomes. Une synthèse des différentes valeurs des paramètres de mailles  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$  rapportées dans la littérature ouverte a été publiée par Versaci et Ipohorski (1991). À 20 °C, les paramètres recommandés sont  $a = 0,3231nm \pm 0,022\%$  et  $c = 0,5149nm \pm 0,029\%$  d'après l'identification de Goldak et al. (1966) et l'écart de ces résultats vis à vis de ceux de Russell (1954) et Lichter (1960). Le rapport  $c/a = 1,5937 \pm 0,051\%$  à 20 °C est inférieur à celui de l'empilement de sphères solides égale à 1,633. La maille HCP est donc aplatie selon l'axe  $\langle c \rangle$ , les plans prismatiques sont les plus denses. Pour des températures supérieures à 863 °C, le zirconium est stable sous forme  $\beta$  cubique centrée avec un paramètre  $a = 0,36090nm$  (Banerjee et Mukhopadhyay (2007)).

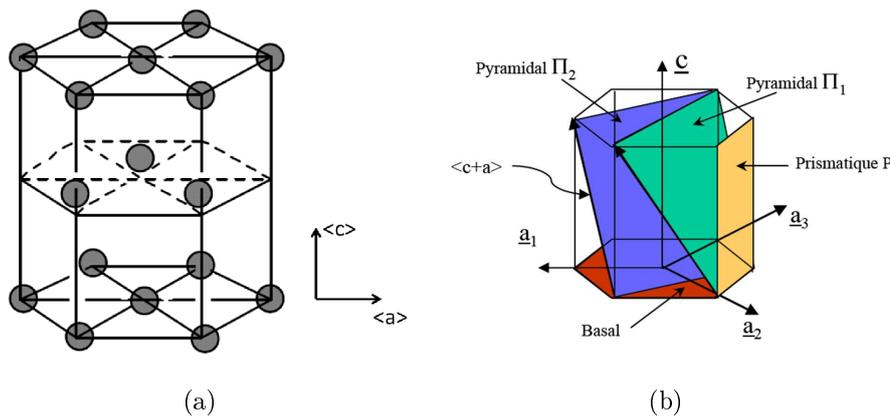


FIGURE 2.2 – Maille HCP du zirconium avec (a) position des atomes de zirconium et (b) dénomination des principaux plans cristallographiques (figure (b) d'après Onimus (2003)).

La notation à trois indices de Miller (proposés par Miller (1839)) ne permet pas d'identifier les symétries du réseau HCP par permutation des indices des plans ou directions. Une notation à 4 indices permet de décrire les symétries du réseau par permutation des trois premiers indices. Cela revient à utiliser un repère constitué

de trois vecteurs à  $120^\circ$  dans le plan de base et l'axe  $\langle c \rangle$ . Les plans  $(11\bar{2}0)$ ,  $(\bar{2}110)$  et  $(1\bar{2}10)$  sont par exemple équivalents. Le passage de la notation à 3 indices vers la notation à 4 indices implique que la direction  $[hkm]$  devienne  $[HKLM]$  avec  $H = 1/3(2h - k)$ ,  $K = 1/3(2k - h)$ ,  $L = -H - K$ ,  $M = m$ . Le plan  $(hkm)$  devient  $(HKLM)$  avec  $H = h$ ,  $K = k$ ,  $L = -H - K$ ,  $M = m$ . Plusieurs plans cristallographiques de la maille HCP sont représentés sur la figure 2.3. La normale au plan  $(HKLM)$  de la maille HCP est définie par la direction  $[HKL(M \times 3/2(a/c)^2)]$ .

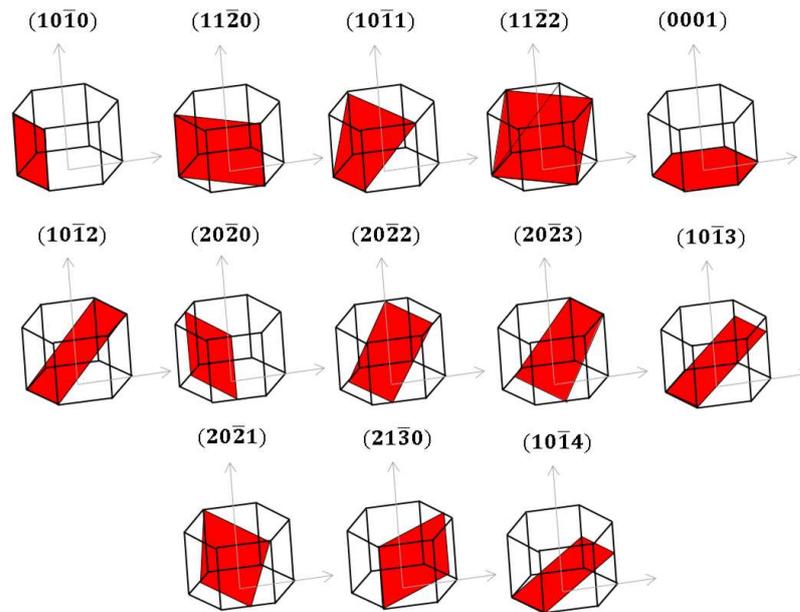


FIGURE 2.3 – Différents plans de la maille HCP.

Les systèmes de glissement favorisés lors de la déformation du matériau correspondent aux plans denses et aux vecteurs de Burger les plus courts. Dans le cas du Zr- $\alpha$ , cela correspond au plan prismatique et aux directions  $\langle a \rangle$ . Pour accommoder la déformation dans la direction  $\langle a \rangle$ , le glissement prismatique est donc le premier activé, suivi du pyramidal de première espèce  $(10\bar{1}1)$  puis du basal  $(0002)$ . La déformation selon l'axe  $\langle c \rangle$  de la maille est accommodée par le glissement sur le plan pyramidal  $(10\bar{1}1)$  ou  $(11\bar{2}2)$   $\langle c+a \rangle$ , ainsi que par maclage pour des températures inférieures à  $350^\circ\text{C}$  (Tenckhoff (2005)). Plus de détails sur ce point sont disponibles dans la thèse d'Onimus (2003).

## 2.2 Le Zircaloy-4

### 2.2.1 Éléments d'alliage

Il existe trois grandes familles d'alliages de zirconium utilisées pour le gainage : ceux contenant de l'étain, ceux contenant du niobium, et ceux contenant de l'étain

et du Niobium (tableau 2.1). Pour les alliages avec de l'étain, le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4 sont utilisés dans les REB et les REB (Réacteurs à Eau Bouillante), mais seul le Zircaloy-4 est utilisé dans les REP. Le Zircaloy-4 permet de réduire par 2 approximativement la prise d'hydrogène en conditions REP vis à vis du Zircaloy-2 (IAEA (1998b)). En ce qui concerne les alliages à 1% massique de niobium, le M5 d'AREVA est utilisé dans les REP et le E110 (Russie) est utilisé dans les RBMK (High Power Channel Type Reactor) et VVER (Water-Water Power Reactor). Certains alliages de zirconium possèdent une teneur en niobium supérieure, tels que les Zr-2,5%Nb utilisés pour les tubes de force des réacteurs CANDU. Parmi les alliages avec du Niobium et de l'étain, le Zirlo et l'optimized Zirlo fabriqués par Westinghouse sont utilisés dans les REP.

	%Sn	%Fe	%Nb	%Cr	%Ni	%O
Zircaloy-2 (ASTM 704)	1,45	0,14	-	0,1	0,05	<0,18
Zircaloy-4 (ASTM 704)	1,45	0,21	-	0,1	-	<0,18
M5	-	0,035	1	-	-	0,14
Alliage Zr-2,5%Nb (ASTM 705)	-	-	2,5	-	<0,1	<0,18
Zirlo	1	0,1	1	-	-	0,1
Optimized Zirlo	0,67	0,1	1	0,08	-	0,1

Tableau 2.1 – Composition chimique moyenne en % massique de certains alliages de zirconium (voir tableau 1 page 14 du manuscrit de thèse de Proff (2011) pour la composition d'un grand nombre d'alliages ainsi que le document de Mardon (2008) pour une description générale des alliages de zirconium).

Le rôle des principaux éléments d'addition :

- L'étain se place en substitution du zirconium. Il améliore les propriétés mécaniques du matériau, et avait initialement été rajouté pour améliorer la tenue à la corrosion. Son rôle n'est néanmoins pas simple, Wei (2012) a par exemple montré que l'accélération de la cinétique de corrosion en présence d'un rim d'hydrure (couche massive d'hydrures sur le diamètre externe des gaines) est d'autant plus marquée que la teneur en étain est élevée ;
- Le fer et le chrome forment des précipités de phase de lave  $Zr(Fe, Cr)_2$  de 200nm de diamètre environ, placés de façon intra ou inter-granulaire (Meng et Northwood (1985), Serres (2008)). Ils permettent d'augmenter la résistance à la corrosion de l'alliage ;
- L'ajout de niobium permet d'améliorer la tenue à la corrosion, ainsi que la tenue mécanique, du moins aux faibles teneurs utilisées (<2,5%Nb) (Limon (2012)) ;
- Le nickel a été retiré dans le Zircaloy-4 par rapport au Zircaloy-2 car il favorise la prise d'hydrogène lors de la corrosion de la gaine ;
- L'oxygène se place en insertion dans la maille, améliorant les propriétés mécaniques du matériau lorsque sa teneur est inférieure à 1800wppm. Pour des teneurs supérieures, il réduit la ductilité et la ténacité du matériau (NEA (2010)).

La composition du Zircaloy-4 détendu non irradié fourni par CEZUS pour la thèse de Le Saux (2008) et la présente étude a été analysée par dosage par fusion par

CEZUS : Sn1,34%, Fe0,21%, Cr0,11%, O0,12% (en fraction massique). Le certificat du matériau placé en annexe indique le détail de la composition chimique (figure A.1 page 295).

## 2.2.2 État métallurgique

Les tubes de gainage sont obtenus par laminage à froid au pas de pèlerin. Cela consiste à réduire l'épaisseur et le diamètre du tube simultanément par plusieurs passages entre 3 galets à  $120^\circ$  les uns des autres qui fixent le diamètre extérieur, et un mandrin durci à l'intérieur. Le matériau obtenu est fortement écroui, il est donc traité thermiquement pour améliorer sa ductilité. Le Zircaloy-4 est utilisé dans les REP sous deux états métallurgiques : recristallisé ou détendu.

### 2.2.2.1 État recristallisé

Cet état est obtenu en portant les tubes au-delà de  $550^\circ\text{C}$  pour obtenir une faible densité de dislocations et des grains équiaxes de taille comprise entre 5 et  $7\mu\text{m}$ . Leur bonne tenue au fluage axial justifie leur utilisation pour les tubes guides.

### 2.2.2.2 État détendu

Cet état est obtenu après avoir porté le matériau vers  $475^\circ\text{C}$  pendant quelques heures pour relaxer partiellement les contraintes internes. Le matériau conserve une densité de dislocations importante, ce qui se traduit par une résistance mécanique élevée justifiant son utilisation pour le gainage. La taille de grains du Zircaloy-4 utilisé dans cette étude a été mesurée par analyse statistique sur clichés pris au microscope optique en lumière polarisée (figure 2.4). Les échantillons ont été préparés par polissage mécanique jusqu'au papier 4800 suivi d'une finition avec une attaque à l'OPS-HF (silice colloïdale et acide fluorhydrique). La technique de mesure de Heyne décrite à l'annexe A de la norme AFNOR (2010) NF EN ISO 4499-2 est utilisée sur le plan  $r - \theta$  où les grains sont séparables au microscope optique (figure 2.4a). Elle consiste à tracer sur la micrographie des lignes droites parallèles, puis à mesurer la taille de grains moyenne en divisant la longueur de la ligne tracée par le nombre de joints de grains franchis. Les tailles de grains sur le plan  $r - \theta$  ont été déterminées avec l'analyse de trois micrographies prises au grandissement  $\times 50$ . Pour chaque cliché, 18 lignes dans la direction circonférentielle et radiale ont été tracées. Les résultats montrent que les grains sont plus petits dans la direction radiale que circonférentielle, dans une proportion supérieure à l'incertitude relative de statistique de comptage évaluée avec le critère  $\sqrt{n}/n$  (tableau 2.2). La taille des grains dans la direction axiale n'a pas été mesurée statistiquement car les joints de grains sont difficilement discernables sur la figure 2.4(b). Les grains mesurent  $2,5\mu\text{m}$  en direction radiale,  $3,7\mu\text{m}$  en direction circonférentielle et de l'ordre de  $10\mu\text{m}$  en direction axiale. Cela est cohérent avec la taille de grains de  $3 \times 4,5 \times 6\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$  pour les directions radiale-circonférentielle-axiale mesurée par Raynaud (2009).

	Direction	Valeur ( $\mu\text{m}$ )	Écart-type ( $\mu\text{m}$ )	Incertitude	
				(%)	( $\mu\text{m}$ )
Taille de grains	radiale	2,5	0,7	3	0,1
	circonférentielle	3,7	0,7	3	0,1
	axiale	10	-	-	-

Tableau 2.2 – Taille de grains mesurée dans le Zircaloy-4 détendu utilisé dans cette étude.

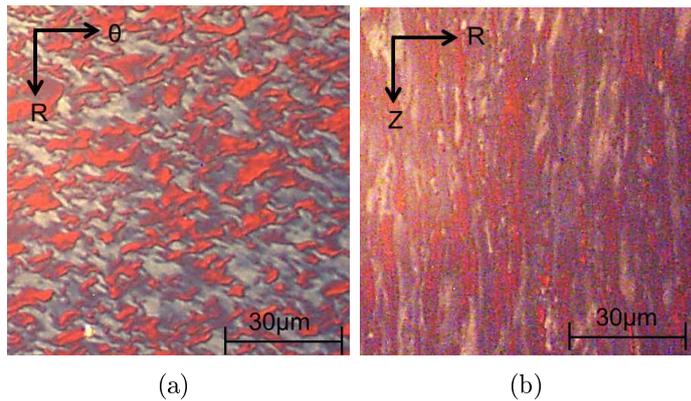


FIGURE 2.4 – Clichés au microscope optique en lumière polarisée des grains dans le plan (a)  $r - \theta$  et (b)  $r - z$ .

### 2.2.3 Texture cristallographique

Les textures des gaines de Zircaloy-4 détendu ou recristallisé sont caractérisées par une orientation des axes  $\langle c \rangle$  majoritairement dans le plan radial-circonférentiel à  $\pm 30^\circ$  de la direction radiale (figure 2.5 et pôle (0002) sur la figure 2.6). Par contre, l'axe du tube est aligné avec les normales aux plans prismatiques  $(10\bar{1}0)$  pour l'état détendu, et avec les normales des plans  $(11\bar{2}0)$  pour l'état recristallisé. Cela se traduit pour le Zircaloy-4 détendu par des renforts en haut et en bas sur la figure de pôle  $(10\bar{1}0)$  et 4 renforts sur la figure de pôle  $(11\bar{2}0)$  (figure 2.6).

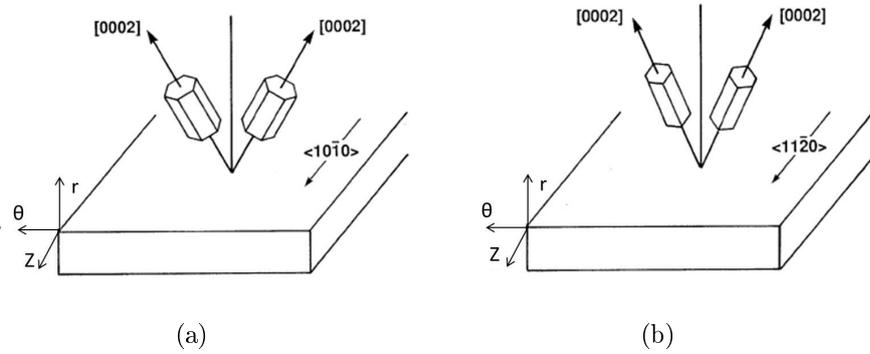


FIGURE 2.5 – Orientation des maille HCP dans le Zircaloy-4 (a) détendu et (b) recristallisé (Murty et Charit (2006)).

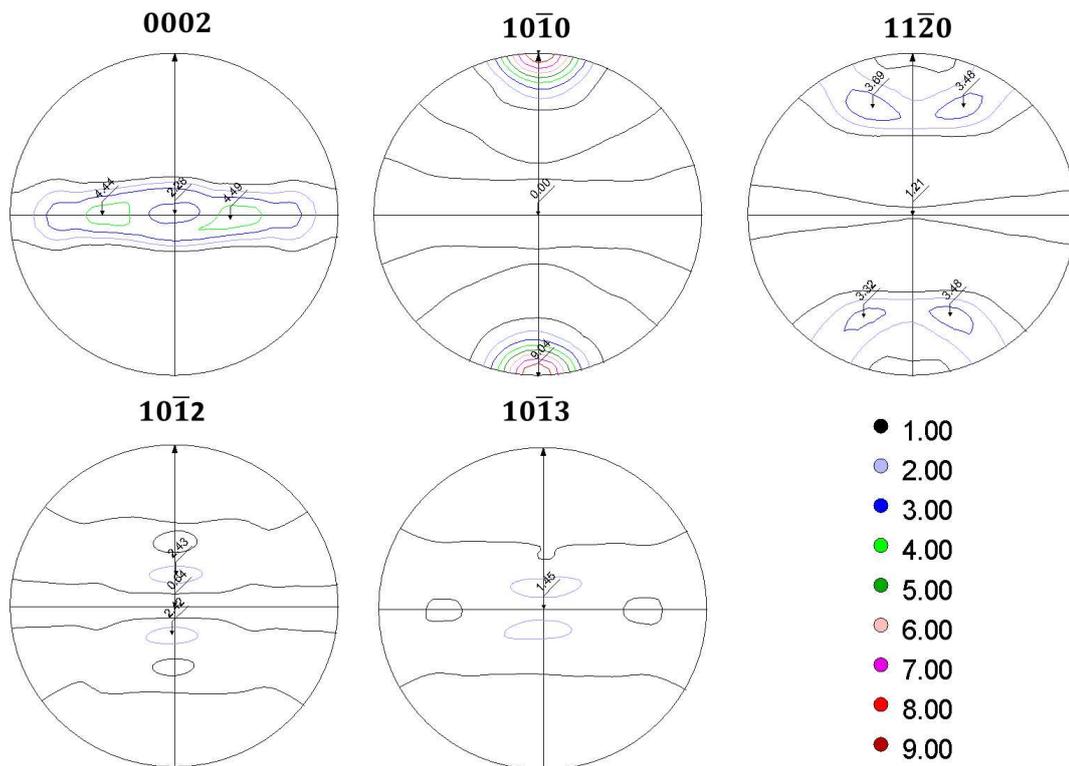


FIGURE 2.6 – Figures de pôle de tubes en Zircaloy-4 détendu obtenues au CEA/SRMA lors des travaux de Racine (2005).

## 2.3 Propriétés thermophysiques

### 2.3.1 Principales propriétés

Les principales propriétés thermophysiques du zirconium et Zircaloy bas-étain sont reportées dans le tableau 2.3. Lorsque "Zy" pour "Zircaloy" est inscrit dans la colonne matériau, cela signifie que la propriété en question n'a pas montré de différences notables entre les mesures sur Zircaloy-2 et Zircaloy-4. La chaleur spécifique ( $C_p$ ) du Zircaloy-4 n'a pu être identifiée par manque de données expérimentales, la valeur identifiée sur Zircaloy-2 pourra être utilisée à défaut avec une incertitude augmentée égale à 20% d'après l'IAEA (2006). Ce niveau d'incertitude est probablement une surestimation importante, l'expression proposée pour  $C_p$  donne des valeurs proches de celles obtenues pour le zirconium ce qui indique un effet négligeable des éléments d'addition sur ce paramètre. La conductivité thermique ( $\lambda$ ) des Zircaloys vaut  $13,4W/m/K$  à  $20^\circ C$ , contre de l'ordre de  $1618W/m/K$  pour un acier inoxydable 316L standard et  $350$  à  $400W/m/K$  pour le cuivre pur. Elle semble légèrement supérieure à celle du zirconium pur d'après les formules du tableau 2.3, mais l'écart est inclus dans les marges d'incertitudes. La diffusivité thermique du matériau peut se calculer avec la formule  $D_{ther} = \lambda/(\rho C_p)$ .

Propriété	Mat.	Expression (T en °K)	Validité	Incerti.	Ref.
Masse molaire (g/mol)	Zr	91,224			IAEA (2008)
Densité ( $kg/m^3$ )	Zr et Zy	$6550 - 0,1685T$	$T < 1083K$		IAEA (2008)
Résistivité électrique ( $\mu\Omega.m$ )	Zr et Zy	$-214,2 + 7,904T$ $+4,249.10^{-2}T^2$ $-5,71.10^{-5}T^3$ $+2,08.10^{-8}T^4$	$T < 1100K$		IAEA (2008)
Temp. fusion ( $^\circ C$ )	Zr	1855			IAEA (2008)
Chaleur spécifique ( $J/Kg/K$ )	Zr	$238,596 + 0,181T$ $-96,1 \times 10^{-6}T^2$ $+36,2 \times 10^{-9}T^3$	298-1100K		IAEA (2008)
	Zy2	$255,66 + 0,1024T$	273-1100K	3%	IAEA (2006)
	Zy4	$255,66 + 0,1024T$	273-1100K	20%	IAEA (2006)
Conductivité thermique ( $W/m/K$ )	Zr	$8,8527 + 7.082 \times 10^{-3}T$ $+2,5329 \times 10^{-6}T^2$ $+2,9918 \times 10^3T^{-1}$	$T < 2000K$	<10%	IAEA (2008)
	Zy	12,767 $-5,4348.10^{-4}T$ $+8,9818.10^{-6}T^2$	300-1800K	4% (300K) 5% (500K) 6% (800K) 7% (>1200K)	IAEA (2006)

Tableau 2.3 – Principales propriétés thermophysiques du zirconium.

### 2.3.2 Dilatation thermique

La dilatation thermique des gaines en Zircaloy-4 est anisotrope du fait de la maille hexagonale compacte et de la texture cristallographique du matériau. La dilatation dans la direction  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$  de la maille HCP de la phase  $\alpha$  par rapport à une température de référence de 300K est donnée par les équations (2.1) avec une incertitude de 12% et 8% respectivement (IAEA (2006)) :

$$\begin{cases} \varepsilon_a = 4,95 \times 10^{-6}(T(K) - 300) \\ \varepsilon_c = 1,26 \times 10^{-5}(T(K) - 300) \end{cases} \quad (2.1)$$

Ces équations supposent que les coefficients de dilatation thermique n'évoluent pas avec la température. La dilatation de la maille hexagonale est donc typiquement deux fois supérieure dans la direction  $\langle c \rangle$  que dans la direction  $\langle a \rangle$ . Les déformations radiales, circonférentielles et axiales induites par la dilatation thermique du gainage peuvent être calculées en utilisant les facteurs de Kearns<sup>1</sup> :

$$\begin{cases} \varepsilon_{radiale} = (1 - f_r) \times \varepsilon_a + f_r \times \varepsilon_c \\ \varepsilon_{circonférentielle} = (1 - f_\theta) \times \varepsilon_a + f_\theta \times \varepsilon_c \\ \varepsilon_{axiale} = (1 - f_z) \times \varepsilon_a + f_z \times \varepsilon_c \end{cases} \quad (2.2)$$

Les facteurs de Kearns typiques de la texture des gaines de Zircaloy-4 détendu sont  $f_r = 0,66$ ,  $f_\theta = 0,28$ ,  $f_z = 0,06$  d'après l'IAEA (2006), mais l'on pourra également utiliser les coefficients "modèle"  $f_r = 0,6$ ,  $f_\theta = 0,3$ ,  $f_z = 0,1$ . L'application numérique avec les coefficients de Kearns "modèle" donne des résultats similaires à ceux de Limon (1996) (figure 2.7). L'accord est également correct avec des essais de dilatométrie dans la direction axiale rapportés par Hellouin de Menibus et al. (2012), et est satisfaisant en utilisant les paramètres de maille identifiés par Goldak et al. (1966) (équation 2.3) :

$$\begin{cases} a(nm) = 0,322849 + 1,457 \times 10^{-6}T(K) \\ \quad + 3,37 \times 10^{-10}T(K)^2 - 1,64 \times 10^{-13}T(K)^3 \\ c(nm) = 0,513956 + 2,562 \times 10^{-6}T(K) \\ \quad + 1,936 \times 10^{-9}T(K)^2 + 2,45 \times 10^{-13}T(K)^3 \end{cases} \quad (2.3)$$

Les paramètres de maille du Zircaloy-4 ont été mesurés à 25 °C par diffraction aux neutrons par Couvreur et al. (1998) : ils valent  $a = 0,3231 \pm 0,0005nm$  et

1. Facteurs de Kearns : ce sont des coefficients permettant de quantifier l'anisotropie d'un matériau hexagonal en se contentant de définir les orientations préférentielles des plans de base (0002). Dans le cas d'un tube, trois facteurs sont définis correspondant à la direction axiale, circonférentielle et radiale tel que  $f_z + f_\theta + f_r = 1$ . Le facteur de Kearns dans une direction macroscopique  $i$  se calcule comme  $f = \sum V_i \cos(\phi)^2$  où  $V_i$  est la fraction volumique de grains dont l'axe  $\langle c \rangle$  est orienté avec un angle  $\phi$  de la direction macroscopique  $i$ . Plus de détails sont disponibles dans l'article de Murty et Charit (2006).

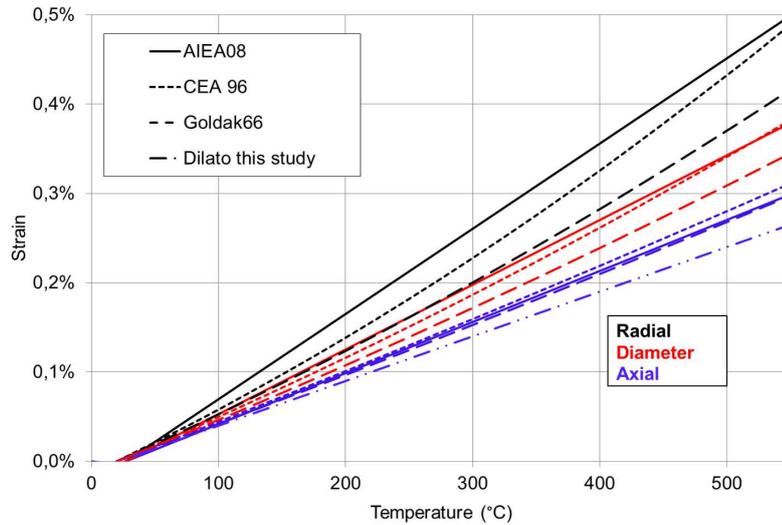


FIGURE 2.7 – Déformations induites par dilatation thermique des gaines en Zircaloy-4 détendu ou recristallisé d’après l’IAEA (2006), Limon (1996) et un calcul effectué à partir des valeurs de paramètres de maille identifiés par Goldak et al. (1966).

$c = 0,5153 \pm 0,0005nm$ . Ces valeurs sont peu différentes de  $a = 0,3233nm$  et  $c = 0,5148nm$  obtenues pour le zirconium avec l’équation (2.3) (la différence est incluse dans les barres d’erreur). Les paramètres de maille du Zircaloy-4 sont donc similaires à ceux du zirconium.

## 2.4 Comportement thermomécanique du Zircaloy-4

Le Zircaloy détendu (Zy4-Dt) et recristallisé (Zy4-Rx) ont un comportement élastoviscoplastique orthotrope dans le repère radial-circumférentiel-axial.

### 2.4.1 Élasticité

L’élasticité du Zircaloy-4 sous forme de plaque ou tube est généralement considérée comme isotrope. Le module de Young des matériaux détendus et recristallisés sont similaires et modélisés par l’expression  $E = 97,83 - 0,0657 \times T(^{\circ}C)$  GPa (Rosinger et Northwood (1979)). Celle-ci est peu différente de l’expression  $E = 105,900 - 0,036 \times T(^{\circ}K)$  GPa identifiée pour le Zircaloy-4 détendu par Limon et al. (1995) et utilisée dans le modèle de comportement établi par Le Saux (2008). Une éventuelle légère anisotropie du module de Young n’est pas claire. Legrand et al. (2003) ont par exemple observé qu’il est 10% plus faible dans la direction circumférentielle que dans la direction axiale à 25 °C, et de 5% à 350 °C, que ce soit pour le Zircaloy-4 détendu ou recristallisé. Ce résultat est globalement en accord avec des mesures précédentes (Northwood et al. (1975)). Par contre des mesures

récentes de Pan et al. (2010) indiquent une anisotropie inversée, le module de Young étant supérieur dans la direction transverse (équivalente circonférentielle) qu'axiale, et l'anisotropie augmente avec la température (écart absolu constant). L'écart maximal reste cette fois limité à moins de 5% sur la gamme 20 °C à 400 °C. Ces faibles écarts justifient l'utilisation d'un module de Young isotrope pour le Zircaloy-4, quelle que soit la température. Par contre, la maille hexagonale du zirconium présente une anisotropie élastique marquée : le module d'élasticité vaut 125GPa dans la direction  $\langle c \rangle$  contre 99GPa dans la direction  $\langle a \rangle$  (figure 2.8). L'évolution du module de Young avec l'angle d'inclinaison par rapport à la direction  $\langle c \rangle$  n'est pas monotone.

Pan et al. (2010) ont montré que les hydrures n'ont pas d'effet marqué sur le module de Young, en accord avec Bai et al. (1991b), Pan et al. (1996), Grange (1998) et Racine (2005). Par contre, l'hydrogène en solution solide réduit le module de Young, comme en témoigne la figure 2.9. La fin de dissolution des hydrures se traduit par un coude sur cette figure. Ce résultat est intéressant puisqu'il montre qu'une mesure in situ du module de Young permet de suivre la cinétique de dissolution et de précipitation des hydrures (voir Pan et al. (1994, 1996), Pan et Puls (2000)).

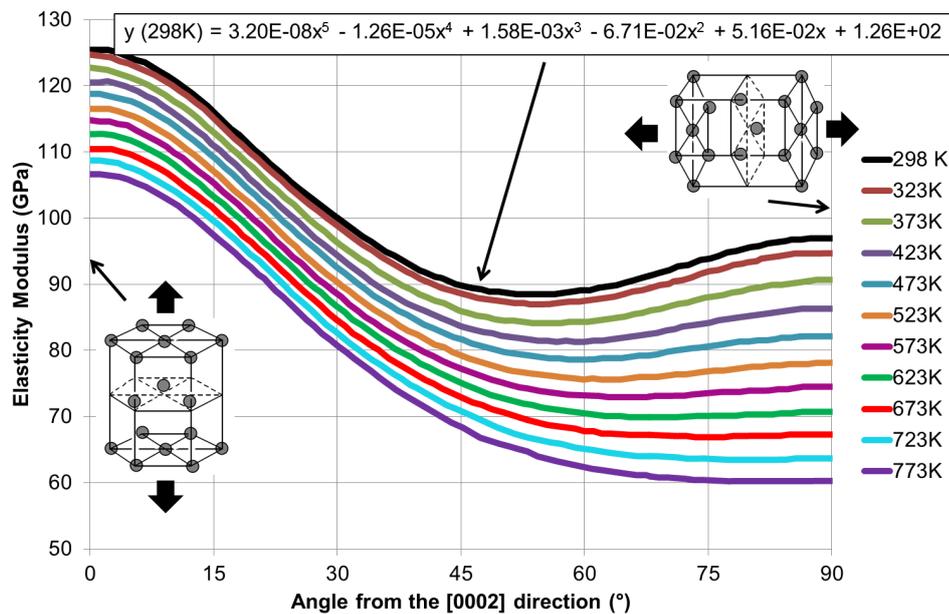


FIGURE 2.8 – Anisotropie du module d'élasticité du zirconium- $\alpha$  d'après Northwood et al. (1975).

Le coefficient de Poisson est décrit comme indépendant de la température de 20 °C à 400 °C (Limon et al. (1995), Schwenk et al. (1978)) et de 350 °C à 400 °C (Schäffler et al. (2000)). La variabilité est forte sur la valeur de ce paramètre, Schwenk et al. (1978) rapportent une valeur de  $\nu = 0,406$  à  $0,412$  et Limon et al. (1995)  $\nu = 0,342$  pour le Zircaloy-4 détendu.

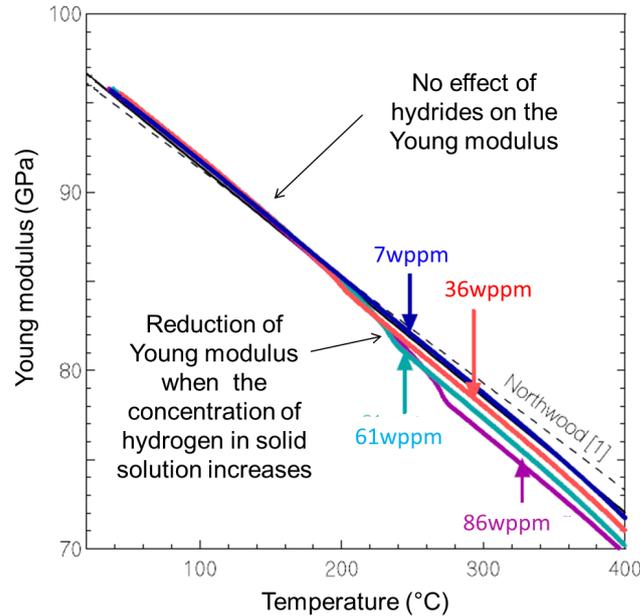


FIGURE 2.9 – Effet de l’hydrogène sur le module de Young de Zr-2,5%Nb non irradié au refroidissement, pour différentes teneurs (Pan et al. (2010)).

## 2.4.2 Viscoplasticité

### 2.4.2.1 Anisotropie plastique

L’anisotropie plastique se traduit par une résistance à la déformation supérieure dans la direction radiale du matériau et relativement proche dans les deux autres directions (Grange et al. (2000), Campitelli (2005)). A 20 °C et une vitesse de déformation de  $10^{-3}/s$ , Grange (1998) a mesuré que les coefficients de Lankford du Zircaloy-4 recristallisé sont relativement constants avec le niveau de déformation et valent  $R_{\text{lank}} = \varepsilon_{\theta\theta}^p / \varepsilon_{rr}^p \approx 4$  et  $P_{\text{lank}} = \varepsilon_{zz}^p / \varepsilon_{rr}^p \approx 3$  alors qu’un matériau isotrope présente des coefficients Lankford égaux à 1. Le comportement du matériau n’est pas identique en direction circonférentielle et axiale. Les essais de traction de Grange et al. (2000) à 25 °C et  $10^{-3}/s$  sur Zircaloy-4 recristallisé non irradié montre que la limite élastique est inférieure dans la direction axiale que circonférentielle ( $\sigma_{yz} = 313 \text{MPa} < \sigma_{y\theta} = 331 \text{MPa}$ ) alors que la contrainte maximale atteinte est à l’inverse supérieure dans la direction axiale ( $R_{mz} = 481 \text{MPa} > R_{m\theta} = 422 \text{MPa}$ ). En ce qui concerne le Zircaloy-4 détendu non irradié, les résultats de Le Saux (2008) montrent que la contrainte maximale atteinte en fonction de la température est similaire pour des essais de traction sur tubes en direction axiale ou sur anneaux, et que la force maximum  $R_m$  décroît de manière linéaire ( $R_m = -0.892T(C) + 848$  (MPa)). Ce résultat est néanmoins en accord avec Grange et al. (2000) ( $R_{mz} > R_{m\theta}$ ), car Le Saux (2008) a montré que la valeur de  $R_m$  obtenue à partir d’essais de traction sur anneau est supérieure à celle obtenue avec des essais de traction circonférentielle pure réalisés en pression interne avec reprise de l’effet de fond, de 3% à 25 °C et

de 15% à 350 °C (annexe D de son manuscrit de thèse). Les limites élastiques identifiées avec des essais de traction sur tube dans la direction axiale sont reportées sur la figure 2.10, mais pas celles identifiées avec des essais traction sur anneaux, puisque cet essai présente des effets de structure (flexion des section utiles) pour des déformations plastiques typiquement inférieures à 1% (Orcière et al. (2007)), ce qui se traduit par une surestimation de la limite élastique. La valeur de  $R_m$  dans la direction axiale à 25 °C du matériau à l'état détendu est typiquement augmentée de 75% à 100% par rapport à celle du matériau recristallisé (Grange et al. (2000), Le Saux (2008)).

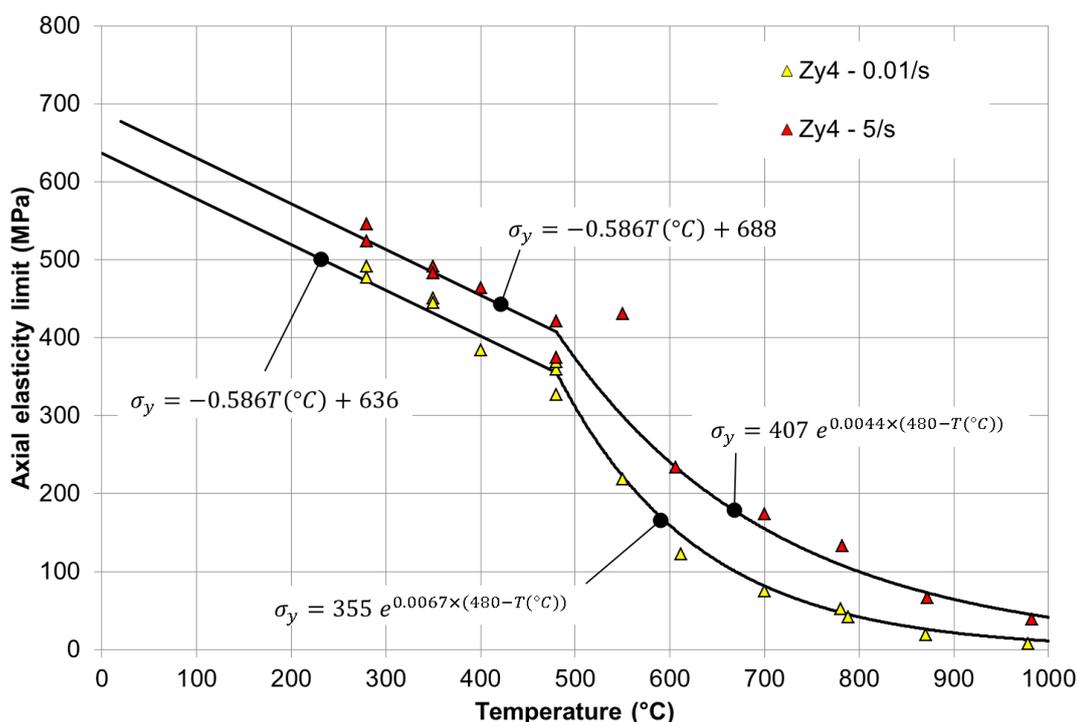


FIGURE 2.10 – Évolution de la limite élastique du Zircaloy-4 détendu non irradié en fonction de la température à 0,01/s et 5/s d'après la base d'essai PROMETRA (Cazalis et al. (2007)).

**Effet de la température** L'anisotropie plastique décroît à partir de 300-350 °C pour tendre vers un caractère isotrope. Cela a été montré par Elbachiri et al. (2003) à partir de la mesure de  $R_m$  sur des essais de traction sur plaques de Zy4-Rx, par Murty et Charit (2006) à partir de mesures des coefficients de Lankford  $R = \varepsilon_{\theta\theta}^p / \varepsilon_{rr}^p$  et  $P = \varepsilon_{zz}^p / \varepsilon_{rr}^p$  en fluage sur Zy4-Dt, ainsi que par Le Saux (2008) à partir de la mesure des rapports  $\varepsilon_{zz}^p / \varepsilon_{\theta\theta}^p$  sur des essais de traction axial sur tube et sur des essais de pression interne sur Zy4-Dt.

**Effet de l'hydrogène** Pour des teneurs inférieures à 1200wppm, l'anisotropie plastique n'est pas modifiée par l'hydrogène précipité ou dissous pour l'état détendu

(Le Saux (2008)) ou recristallisé (Grange (1998)).

**Effet de l'irradiation** Plusieurs auteurs indiquent que l'anisotropie plastique diminue avec l'irradiation (Nakatsuka et Nagai (1987), Murty et Charit (2006), Onimus et Béchade (2012)) du fait du rapprochement des énergies d'activation du glissement prismatique et basal sur matériau irradié. Néanmoins, la figure 1.10 page 22, qui représente le rapport  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta}$  en fonction du rapport  $\varepsilon_{zz}^p/\varepsilon_{\theta\theta}^p$  calculé avec les coefficients de Hill identifiés par Le Saux (2008), montre que le rapport  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta}$  atteint pour un rapport  $\varepsilon_{zz}^p/\varepsilon_{\theta\theta}^p$  donné est d'autant plus éloigné du cas isotrope que la fluence augmente, mis à part pour un état de contrainte équibiaxée. Pour un même niveau de déformation plastique, l'effet de la fluence sur le rapport de la contrainte atteinte lors d'un essai de traction uniaxiale dans la direction axiale avec celle atteinte lors d'un essai uniaxial dans la direction circonférentielle dépend de la température de manière non triviale d'après les données expérimentales utilisées par Le Saux (2008) pour identifier son modèle de comportement (figure 2.11). À 350 °C, la fluence réduit effectivement l'anisotropie mesurée de cette façon. Par contre, le ratio de vitesses de déformation  $d\varepsilon_{\theta\theta}^p/d\varepsilon_{zz}^p$  s'écarte de l'isotropie avec la fluence pour un essai de traction uniaxial dans la direction axiale (figure 2.12). L'évolution de l'anisotropie en fonction de la fluence et de la température est donc complexe, dépend de la manière avec laquelle celle-ci est mesurée et du couple trajet de chargement - température. L'augmentation de la fluence ne mène pas systématiquement à une réponse isotrope du matériau.

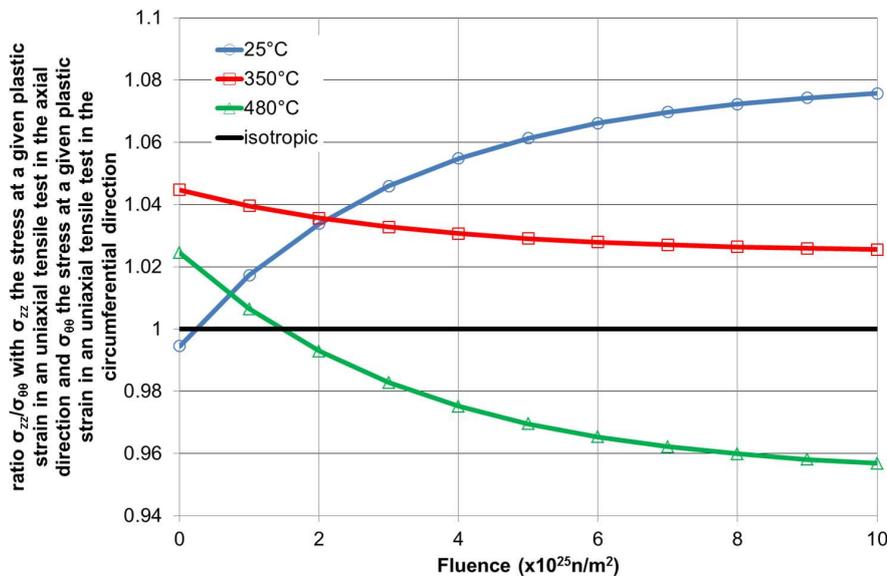


FIGURE 2.11 – Évolution du rapport entre la contrainte axiale ( $zz$ ) sur la contrainte circonférentielle ( $\theta\theta$ ) atteintes lors d'essais uniaxiaux pour un niveau de déformation donné, pour différentes températures (d'après le modèle de Le Saux (2008)).

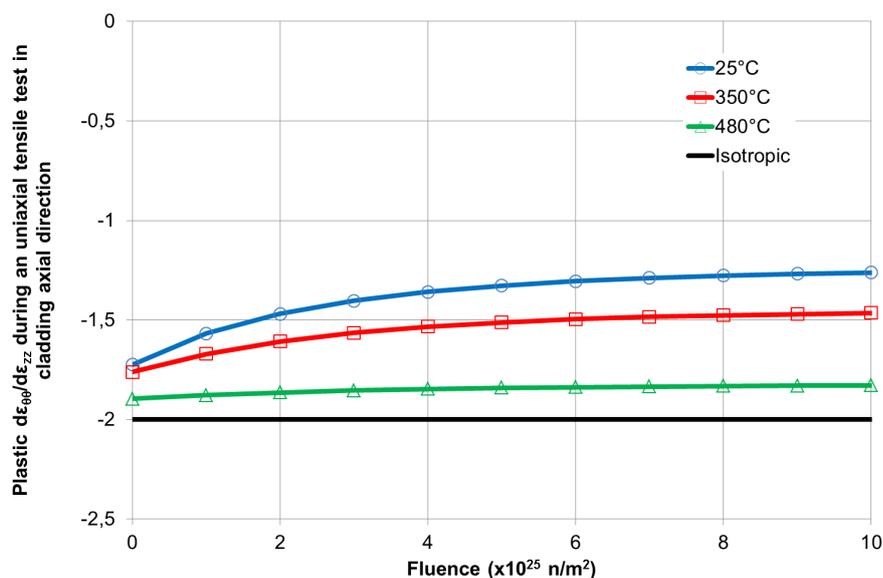


FIGURE 2.12 – Évolution en fonction de la fluence à 25 °C, 350 °C et 480 °C du rapport des vitesses de déformation  $d\varepsilon_{\theta\theta}^p/d\varepsilon_{zz}^p$  lors d'essais de traction uniaxiaux dans la direction axiale ( $zz$ ) (d'après le modèle de Le Saux (2008)).

**Effet de la vitesse de déformation** La vitesse de sollicitation n'affecte pas l'anisotropie plastique entre  $3 \cdot 10^{-4}/s$  et  $5/s$  pour le Zy4-Dt entre 20 °C et 800 °C (Le Saux (2008)) et entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}/s$  pour le Zy4-Rx à 25 °C (Grange (1998)).

#### 2.4.2.2 Écrouissage

**Écrouissage cinématique et/ou isotrope** L'écrouissage du Zircaloy-4 présente une composante isotrope et une composante cinématique pour l'état détendu (Schäffler et al. (2000)) ainsi que pour l'état recristallisé (Geyer (1999), Onimus et al. (2006)).

**Effet de la température et du niveau de déformation** Le coefficient d'écrouissage instantané  $n = \partial \ln \sigma / \partial \ln \varepsilon^p$  a été mesuré sur des essais de traction uniaxiaux dans la direction axiale du gainage par Le Saux (2008). Ce paramètre évolue avec la déformation plastique et décroît avec la température. En conséquence, la déformation à la charge maximale diminue avec la température. Link et al. (1998) ont identifié  $n = 0,07$  et  $n = 0,06$  à 25 °C et 300 °C, ce qui moyenne correctement les données de Le Saux (2008) jusqu'à la charge maximale.

**Effet de l'irradiation** Sous le bombardement neutronique en réacteur, des atomes de métal peuvent être éjectés de leur site par les neutrons rapides (énergie supérieure à 1 MeV), pour se placer de façon interstitielle un peu plus loin dans le réseau cristallin tout en déplaçant d'autres atomes sur leur passage. A faibles doses ( $< 1 \cdot 10^{25} n/m^2$

- neutrons par mètre carré), les défauts interstitiels et lacunaires créent des boucles de dislocations  $\langle a \rangle$  sur les plans prismatiques. La densité des boucles augmente avec la dose puis sature autour de  $1.10^{24}n/m^2$  d'après Onimus et Béchade (2012). Des boucles à composantes  $\langle c \rangle$  apparaissent sur les plans de base à partir de fluences supérieures à une valeur seuil fonction du matériau et de la température d'irradiation, de l'ordre de  $10^{25}n/m^2$  à 371 °C pour le Zircaloy-4 d'après Griffiths et al. (1987) (voir la revue bibliographique de Simonot (1995) pour d'autres résultats). L'augmentation de la densité de boucles de dislocations sous irradiation induit un durcissement du matériau (augmentation de  $\sigma_y$  et  $R_m$ ). La ductilité est par contre réduite. En ce qui concerne le coefficient instantané d'érouissage du Zircaloy-4 irradié ( $\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}^p$ ), celui-ci est élevé en entrée de plasticité mais décroît rapidement avec la déformation plastique (Le Saux (2008)).

**Effet de la teneur en hydrogène** La figure 2.13 montre que le matériau est durci par l'hydrogène précipité. À 25 °C, la contrainte maximale est augmentée de 66MPa lorsque la teneur en hydrogène augmente de 0 à 1200wppm. Cet effet décroît avec la température (le pas de l'échelle verticale n'est pas le même sur les trois figures), ce qui est expliqué par la capacité des hydrures insérés dans une matrice de zirconium à se déformer en température. L'hydrogène en solution solide adoucit légèrement le matériau.

### 2.4.2.3 Viscosité

La sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation  $m = \partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}^p$  est positive pour le Zircaloy-4. La contrainte atteinte pour une déformation donnée est d'autant plus grande que la vitesse de déformation est importante. Ce paramètre augmente avec la température : il vaut  $m \approx 0,015$  jusqu'à 400 °C puis augmente jusqu'à 800 °C où il atteint  $m = 0,24$  (figure 2.14(a)). Néanmoins,  $m$  peut diminuer sur une plage de température donnée, fonction de la vitesse de déformation, du fait d'un phénomène de vieillissement dynamique, appelé DSA pour Dynamic Strain Ageing en anglais (figure 2.14(b)). Cela se traduit par un creux de ductilité et un palier athermique où la contrainte d'écoulement varie peu avec la température. Une valeur élevée de  $m$  provoque une élévation importante de la contrainte d'écoulement lors de la localisation de la déformation, ce qui permet de contrer cette localisation. À l'inverse, une faible valeur de  $m$  rend le phénomène instable et provoque des ruptures pour des niveaux faibles de déformation macroscopique. Ce phénomène n'est pas encore complètement compris, mais plusieurs auteurs l'attribuent à l'ancrage-désancrage des dislocations en mouvement sur des atomes diffusants, de l'oxygène dans le cas des alliages de zirconium (Hong (1984), Prioul (1995), Graff (2006)). Il apparaît donc dans une gamme de température (fixant la mobilité de l'oxygène) et gamme de vitesse de déformation associée (fixant la vitesse des dislocations). La température à laquelle la chute de  $m$  est maximale en fonction de la vitesse de

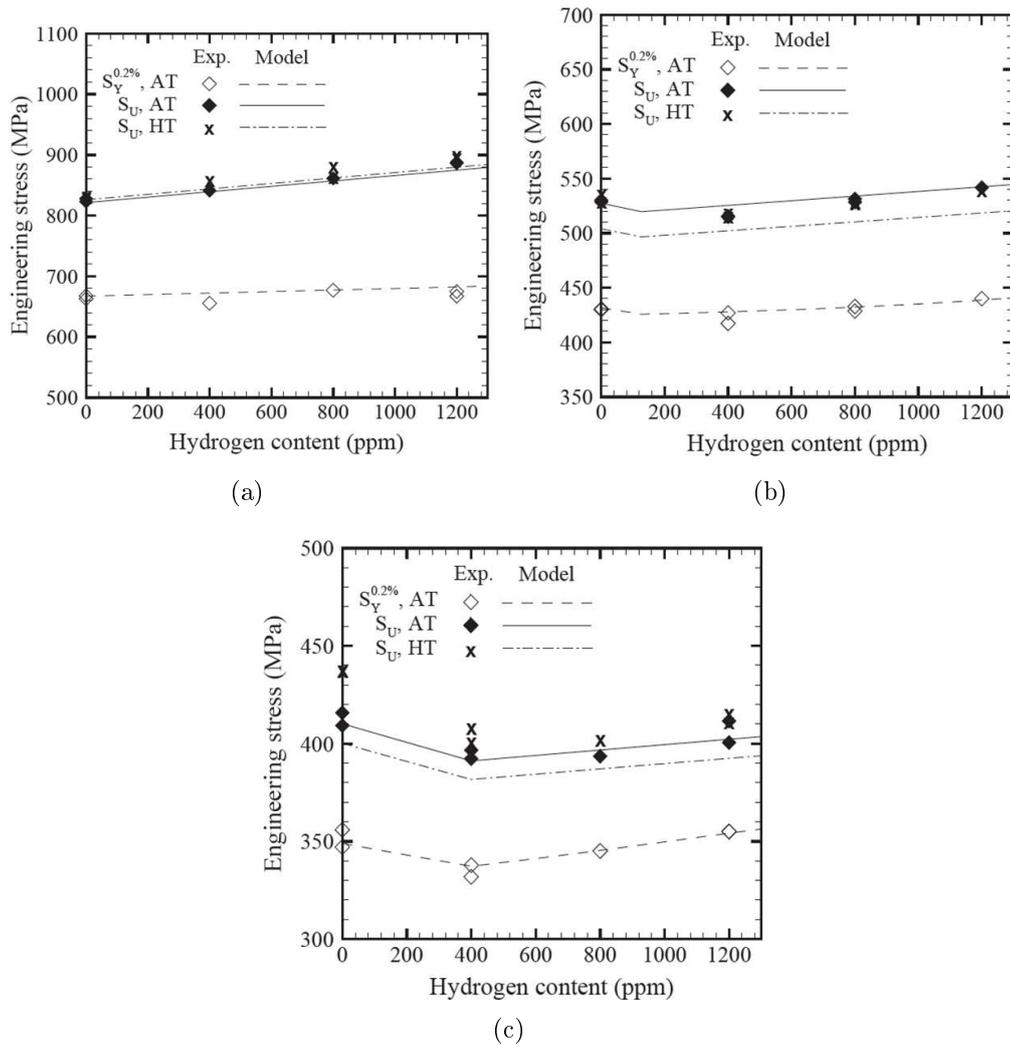


FIGURE 2.13 – Contrainte maximale atteinte lors d'essai de traction dans la direction axiale (AT) et circonférentielle (HT) en fonction de la concentration homogène en hydrogène à (a) 25 °C, (b) 350 °C et (c) 480 °C, d'après Le Saux (2008).

déformation peut être calculée (Lee et al. (2001)) :

$$\frac{1}{T} = \frac{R}{Q} \ln A - \frac{R}{Q} \dot{\epsilon} \quad (2.4)$$

avec  $T$  est la température en Kelvin où la chute de  $m$  est maximale,  $R$  la constante des gaz parfaits égale à  $R = 8,314 J/mol/K$ ,  $Q$  est l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le zirconium égale à  $205 kJ/mol$  et  $A$  une constante ajustée égale à  $A = 9,84.10^{11}$ . Néanmoins, ce mécanisme n'est généralement observé qu'autour de 300-400 °C (Graff (2006) - tableau p51), il n'a pas été observé pour des température supérieures à 420 °C (Derep et al. (1980), Hong (1984)), peut-être parce que la mobilité des atomes d'oxygène est suffisante pour ne pas permettre un mécanisme d'ancrage-désancrage des dislocations. En utilisant l'équation (2.4), la chute maximale de  $m$  a lieu à 675 °C et 551 °C à 5/s et 0,1/s respectivement. Au vu des résultats de Lee et al. (2001), la DSA débute environ 120 °C avant le pic maximal. La DSA devrait donc théoriquement apparaître à partir de 555 °C à 5/s et 431 °C à 0,1/s, ce qui est néanmoins supérieur à la "limite" de 420 °C. Des essais de traction sur tube dans la direction axiale réalisés à des vitesses de déformation de  $3.10^{-4}/s$  dans le cadre du programme PROMETRA n'ont pas montré d'effet de DSA (Le Saux (2008)). Cela pourrait s'expliquer par les résultats de Elbachiri et al. (2003) qui ont observé le DSA sur Zircaloy-4 recristallisé et M5 recristallisé, mais pas sur Zircaloy-4 détendu du fait d'une densité de dislocations trop importante selon ces auteurs. Un doute persiste néanmoins car les expériences de Lee et al. (2001) sur Zircaloy-4 détendu ont mis en évidence un phénomène de DSA.

Le vieillissement dynamique n'est pas un phénomène exclusif aux alliages de zirconium, il a par exemple été observé sur des alliages d'aluminium (Hong (1987), Delafosse et al. (1993)). Il peut également se traduire par l'obtention d'une courbe de traction en "dent de scie" caractéristique de l'effet Portevin Le Chatelier (le coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation peut être négatif dans ce cas). Ce mécanisme d'ancrage-désancrage des dislocations explique également le vieillissement statique qui peut être observé lors d'essais mécaniques de charge-décharge répétés, où des atomes d'oxygène diffusent vers les dislocations lors de la phase de décharge, provoquant un durcissement supplémentaire lorsque le matériau est chargé à nouveau (Prioul (1995), Graff (2006)).

## 2.5 Modélisation du comportement mécanique

### 2.5.1 Choix du modèle

Le tableau 2.4 recense les conditions d'identification de plusieurs modèles de comportement associés au Zircaloy-4. D'autres modèles auraient pu être ajoutés, tels que ceux de Robinet (1995), Geyer (1999), Onimus (2003). Néanmoins, seuls les deux modèles de Le Saux (2008) et celui de Geelhood et al. (2008) ont été identifiés sur Zircaloy-4 détendu et à des vitesses de déformation et températures représentatives

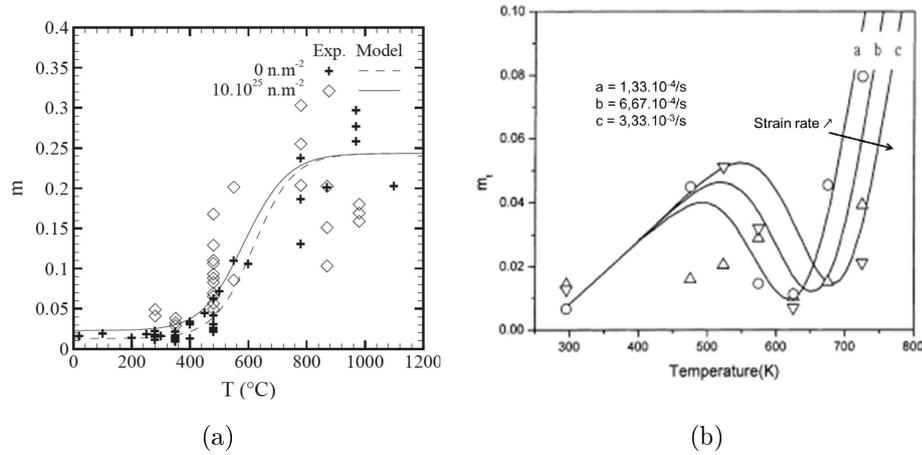


FIGURE 2.14 – Évolution du coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation  $m = \partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}^p$  en fonction de la température (a) l'identification de Le Saux (2008) sur la base d'essais PROMETRA, et (b) en présence de vieillissement dynamique lors d'essais de traction sur anneaux en Zircaloy-4 détendu (Lee et al. (2001)).

des conditions REA (1/s à 5/s et 300 °C - 600 °C). Le modèle macroscopique identifié par Le Saux (2008) sur Zircaloy-4 détendu non irradié mais hydruré sera utilisé dans cette étude car il prend explicitement en compte la teneur en hydrogène selon son état dissous ou précipité, et a été identifié sur le même lot matériau que celui que nous avons utilisé. En conséquence, seul ce modèle est décrit en détail ci-dessous.

Étude	État	Temp. (°C)	Vitesse de déf. (/s)	Hydrogène (wppm)	Irradiation ( $nm^{-2}$ )	Modèle
Grange (1998)	RX	25	$10^{-4} - 10^{-2}$	<1200	non irradié	Macro
Schäffler et al. (2000)	DT	300-400	$2.10^{-6}$ - $2.10^{-3}$	note <sup>1</sup>	$0 - 10^{24}$	Macro
Le Saux (2008)	DT	20-1100	$3.10^{-4} - 5$	note <sup>1</sup>	$0 - 1.10^{26}$	Macro
Le Saux (2008)	DT	25-480	$3.10^{-4} - 5$ note <sup>2</sup>	<1200	non irradié	Macro
Geelhood et al. (2008)	DT (+RX)	20-1000	$4.10^{-3} - 5$	note <sup>1</sup>	$0 - 1,4.10^{26}$	Macro
Doan (2009)	RX	25-600	$10^{-4} - 10^{-1}$	<200	non irradié	Micro
Vincent et al. (2010)	DT	25	-	note <sup>1</sup>	irradié	Macro - Composite

Tableau 2.4 – Quelques modèles de comportement pour le Zircaloy-4 issus de la littérature.

## 2.5.2 Description du modèle de comportement de Le Saux pour Zircaloy-4 détendu non irradié hydruré de manière homogène

Les équations du modèle sont justifiées dans la thèse de Le Saux (2008) ou l'article de Le Saux et al. (2010), elles ne sont que succinctement rappelées dans le présent manuscrit. Nous indiquons l'évolution de l'anisotropie, modélisée avec le critère de Hill, en fonction de la fluence et de la température (dépendance découplée) car ces équations nous ont permis de tracer la dépendance des ratios de biaxialité à la fluence sur la figure 1.10. Si la fluence est fixée à 0, les coefficients de Hill du modèle du Zircaloy-4 non irradié sont retrouvés. Les coefficients de Hill sont définis par les équations suivantes :

$$\begin{cases} H_{rr} = 0,485 + \frac{0,095 \times (1 - \Phi)}{1 + \exp(12(T(K)/740 - 1))} + \frac{0.32\Phi}{1 + \exp(10(T/660 - 1))} \\ H_{\theta\theta} = 1 - H_{rr} \\ H_{zz} = 0,52 + \frac{(4 \times 10^{-4} - 0,23)(1 - \Phi)}{1 + \exp(15(T(K)/550 - 1))} - \frac{0.16\Phi}{1 + \exp(20(T/920 - 1))} \\ H_{r\theta} = H_{rz} = H_{\theta z} = 1,5 \end{cases} \quad (2.5)$$

avec  $\Phi$  un variable dépendante de la fluence ( $\phi$ ) exprimée en  $10^{25}n/m^2$  :

$$\Phi = (1 - 0.3\phi) \quad (2.6)$$

La vitesse de déformation plastique est calculée en utilisant la loi de normalité, avec  $\sigma_{eq}$  la contrainte équivalente de Hill définie à l'équation 1.1 :

$$\underline{\dot{\varepsilon}}^p = \dot{p} \frac{\partial \sigma_{eq}}{\partial \underline{\sigma}} = \dot{p} \underline{H} : \frac{\underline{\sigma}}{\sigma_{eq}} \quad (2.7)$$

La vitesse de déformation plastique cumulée équivalente  $\dot{p}$  est définie par :

$$\dot{p} = \dot{p}_0 \left( \frac{\sigma_{eq}}{\eta} \right)^{1/m} \quad (2.8)$$

La contrainte équivalente est divisée par le coefficient  $\eta$  qui traduit l'écrasement considéré uniquement isotrope du matériau. Ce coefficient est séparé en deux

---

1. Certaines éprouvettes sont hydrurées du fait de l'exposition en réacteur, mais la teneur n'a pas été quantifiée ni prise en compte explicitement dans la modélisation.

2. Le modèle a été validé sur une base d'essais à des vitesses de déformation de 0,1/s uniquement, mais le coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation est celui identifié sur la base PROMETRA. Cette approche est justifiée par la non dépendance de ce coefficient à la teneur en hydrogène.

paramètres ( $\eta = K(T)L(p, T)$ ), avec  $L$  variant non linéairement avec le niveau de déformation plastique. La teneur en hydrogène influence uniquement ce paramètre d'écroissage  $L$ , de manière différente selon son état (solution solide ou hydrures précipités).

Le paramètre  $K$  est donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} K = [1 - 1,175 \times 10^{-4}C_{Hs} + (6,15 \times 10^{-5} - 4,38 \times 10^{-8}T)C_{Hp}] \\ \quad [(1,409 \times 10^9 - 8,952 \times 10^5T)K_T + 4,05 \times 10^7(1 - K_T)] \\ \text{où } K_T = 1/[1 + \exp(1,77(T/1007 - 1))] \end{array} \right. \quad (2.9)$$

Le paramètre  $L$  est donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} L = (p + 1 \cdot 10^{-4})^{n_0} \exp(-\alpha_n p) + (1 - \exp(-\alpha_n p)) \\ \quad \text{avec } n_0 = (1 + 1,45 \times 10^{-4}C_{Hp}) \\ \quad [4,86 \times 10^{-2}N_{0T} + 2,35 \times 10^{-2}(1 - N_{0T})] \\ \quad \text{où } N_{0T} = 1/[1 + \exp(12(T/(810 - 9,19 \times 10^{-2}C_{Hp}) - 1))] \\ \quad \text{et } \alpha_n(T) = (53,16 + 1,27 \times 10^{-2}C_{Hp})[1 + \exp(11,1(T/738 - 1))] \end{array} \right. \quad (2.10)$$

La partition hydrogène-hydrure est déterminée en fonction de la température par une unique limite de solubilité. Enfin, le ratio  $\sigma_H/\eta$  est élevé à la puissance  $1/m$  avec  $m$  la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation qui ne dépend que de la température. Le paramètre  $m$  est donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} m = 1/[77,68M_T + 4,11(1 - M_T)] \\ \quad \text{où } M_T(T) = 1/[1 + \exp(10,2(T/692 - 1))] \end{array} \right. \quad (2.11)$$

Ce modèle ne possède pas de seuil entre le domaine élastique et le domaine viscoplastique, il ne peut donc être utilisé que pour un chargement monotone. Les paramètres du modèle ont été identifiés sur des essais de traction uniaxiaux dans la direction axiale de tube, sauf l'anisotropie plastique dont l'identification a été complétée par des essais sur anneaux (traction circonférentielle), ainsi qu'avec des essais de pression interne.

### 2.5.3 Performances et critiques du modèle

Le choix de ne prendre en compte que l'écroissage isotrope dans la modélisation suppose que la plasticité se développe avec la même évolution en fonction de la déformation plastique dans toutes les directions. Le ratio de proportionnalité entre ces écroissages dans différentes directions est fixé par la matrice des coefficients de Hill. L'écroissage aura donc "la même évolution" dans toutes les directions. La figure 2.15(a) montre que la performance du modèle sous sollicitation axiale est bonne puisque cela correspond à la direction dans laquelle les paramètres de l'écroissage ont été identifiés. Par contre, elle est moins bonne dans la direction circonférentielle

(figure 2.15(b)). Les résultats de simulation des figures 2.15 ont été obtenus avec la loi de comportement décrite ci-dessus couplée à un modèle d'endommagement type Gurson-Tveergard-Needleman, mais ce dernier n'influence que la toute fin de la simulation. L'écrouissage cinématique devra à l'avenir être pris en considération pour améliorer ce modèle.

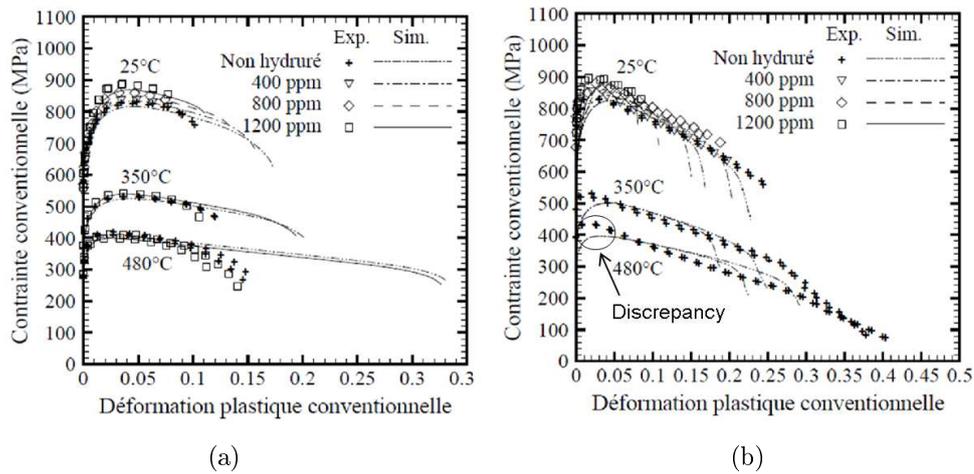


FIGURE 2.15 – Courbes contrainte-déformation plastique expérimentales et simulées des essais dans la direction (a) axiale (b) circonférentielle du tube (Le Saux (2008)).

## 2.6 Synthèse

Le zirconium et les deux classes d'alliages de zirconium utilisées comme matériau de gainage en réacteur REP, ceux avec de l'étain (Zircaloy-2 et Zircaloy-4) et ceux avec du niobium, ont été présentés en insistant sur le Zircaloy-4 détendu qui fait l'objet de la présente étude.

**Structure cristalline.** Le zirconium possède une structure cristalline hexagonale compacte qui lui confère une anisotropie de comportement ;

**État métallurgique.** Le Zircaloy-4 est utilisé sous forme recristallisée pour les tubes guides et sous forme détendu pour le gainage. La taille des grains du matériau détendu utilisé dans cette étude est égale à  $2,5\mu m$  dans l'épaisseur,  $3,5\mu m$  dans la direction circonférentielle et de l'ordre de  $10\mu m$  dans la direction axiale ;

**Texture cristallographique.** La texture des gaines de Zircaloy-4 détendu est marquée, la majorité des axes  $\langle c \rangle$  sont inclus dans le plan radial-circonférentiel, à  $\pm 30^\circ$  de la direction radiale.

**Comportement mécanique.** Le Zircaloy-4 a un comportement élastique isotrope, le module de Young vaut  $E \approx 96 - 97 GPa$  à température ambiante, et le coefficient de Poisson  $\nu = 0,342$ . Son comportement plastique est orthotrope dans le repère  $r - \theta - z$ . L'anisotropie plastique est affectée par la température et la dose d'irradiation, mais n'évolue pas avec la teneur en hydrogène et la vitesse de déformation. La capacité d'érouissage du zirconium est relativement limitée ( $n = \partial\sigma/\partial\varepsilon^p = 0,07$  à  $25^\circ C$ ). L'hydrogène en solution solide adoucit légèrement le matériau (réduction de la contrainte maximale atteinte). Par contre la teneur en hydrure renforce le matériau, de façon marquée à  $25^\circ C$  (+8% sur le  $R_m$  si la teneur augmente de 0 à 1200wppm), mais cet effet est limité en température. L'érouissage possède une composante isotrope et une composante cinématique. Le coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation est positif. Le mécanisme de vieillissement dynamique est généralement uniquement observé pour les alliages recristallisés (il n'a notamment pas été observé dans la base d'essais PROMETRA) ;

**Modélisation du comportement mécanique :** Le modèle de comportement elastoviscoplastique de Le Saux (2008) a été identifié sur la base d'essais PROMETRA (température jusqu'à  $1100^\circ C$  et vitesse de déformation jusqu'à 5/s). L'effet de la teneur en hydrogène jusqu'à 1200wppm est exprimé de manière explicite selon son état précipité ou dissous dans son modèle pour matériau non irradié. L'ajustement des paramètres effectué principalement avec des essais dans la direction axiale ainsi que le choix de ne considérer qu'un érouissage isotrope modulé par une matrice d'anisotropie de Hill pénalise les performances du modèle en direction circonférentielle.



# Chapitre 3

## Hydruration du gainage et formation de blisters d'hydrures

Ce chapitre présente les différents aspects liés à l'interaction hydrogène-zirconium traités dans ce travail en commençant par l'oxydation du gainage, menant à l'absorption d'hydrogène dans le zirconium. La troisième partie est une revue critique de différentes données issues de la littérature concernant l'hydrogène dans le zirconium (hydrures, limites de solubilités, dilatation induite par l'hydrogène). La thermodiffusion d'hydrogène dans le zirconium est abordée en quatrième partie. Le calcul de thermodiffusion mis en place et sa validation sont décrits. Enfin, la formation de blister d'hydrures et les caractérisations associées sont présentées en cinquième partie.

### Préambule : distribution de la température dans les gaines REP exposées en réacteur

Dans les REP, le fluide caloporteur est injecté par le bas des assemblages, puis s'échauffe progressivement au contact des crayons. La température du gainage augmente avec la cote axiale, à l'exception du septième et dernier étage qui est plus froid que l'étage 6 en raison de la réduction du flux neutronique en haut de crayon. La température des gaines est par ailleurs inférieure au niveau des zones inter-grilles qu'au milieu de chacun des sept étages du crayon, du fait de conditions d'écoulement du fluide caloporteur différentes et de l'absorption neutronique des grilles. L'équation 3.1 (Auzoux (2012)) permet d'estimer la température en degrés Celsius dans l'épaisseur d'une gaine de Zircaloy-4 utilisée en REP en fonction de la cote axiale et de l'épaisseur de zircone, en supposant une puissance linéique de 15,5kW/m :

$$T_{Zr} = 286 + \frac{38 \times cote(mm)}{3660} + 13 + \frac{13 \times e_{ZrO_2}(\mu m)}{50} + \frac{21 \times (4750 - r(\mu m))}{570} \quad (3.1)$$

Le premier terme correspond à la température du fluide caloporteur en entrée du cœur, égale à 286 °C. Le deuxième terme concerne la contribution du gradient de

température axiale par rapport au bas du crayon. Le troisième terme est associé à la différence de température typique entre le fluide caloporteur et la surface externe du gainage, égale à 13 °C. L'avant-dernier terme traduit la dépendance à l'épaisseur de zirconium  $e_{ZrO_2}$ . Le dernier terme prend en compte la conductivité du zirconium, pour estimer la température dans le crayon à différentes positions radiales ( $r$  est la position radiale depuis la surface externe du crayon). L'état d'irradiation, d'oxydation et d'hydruration du matériau est fonction de l'historique des températures d'exposition, donc dépend pour une même gaine de la cote de prélèvement de l'échantillon.

## 3.1 Oxydation du métal

### 3.1.1 Milieu REP

Au contact avec le réfrigérant du circuit primaire, la gaine s'oxyde :



Cela se traduit par la formation d'une couche d'oxyde  $ZrO_2$  (zirconium) sur la paroi externe de la gaine, et d'un dégagement de dihydrogène dont une fraction pénètre puis diffuse dans le métal. À une cote axiale donnée, l'épaisseur d'oxyde formée augmente avec la durée d'exposition en réacteur (figure 3.1). De l'oxygène pénètre également dans le matériau mais sur une couche limitée. Des profils de pénétration de l'ordre de 200nm ont par exemple été observés sur des gaines oxydées en conditions REP durant 767 jours à 340 °C (Bisor-Melloul et al. (2009))<sup>1</sup>.

Le profil d'oxydation des gaines ayant séjourné en réacteur REP est tel que le milieu de l'étage 6 présente la couche d'oxyde la plus épaisse du fait du gradient axial de température (figure 3.2). L'épaisseur de la couche de zirconium à l'étage 6 de gaines de Zircaloy-4 exposées en réacteur atteint typiquement 75 $\mu m$  après 5 cycles puis de 80 à 100 $\mu m$  après 6 cycles (Bossis et al. (2005)). Les caractéristiques de la zirconium évoluent avec son épaisseur (Busser (2009)). Si celle-ci est inférieure à l'épaisseur de transition cinétique de l'ordre de 2 $\mu m$  environ (selon les alliages), l'oxyde dit pré-transitoire est une couche dense qui adhère bien au métal. Ensuite, une transition de la cinétique d'oxydation est observée, où la vitesse de croissance de la zirconium augmente. L'oxyde dit post-transitoire se développe avec une cinétique composée d'une succession périodique d'accélération et de ralentissements, qui peut être vue comme une évolution linéaire d'épaisseur d'oxyde pour des temps suffisamment longs (figure 3.3). L'oxyde possède une densité égale à 5630 $kg/m^3$  à 25 °C, plus faible que celle du zirconium égale à 6551 $kg/m^3$ . En conséquence, des contraintes de compression se développent dans la zirconium. Elles provoquent des instabilités par micro-flambement au fur et à mesure de la croissance de l'oxyde, qui se traduisent par l'apparition de

1. Une seule étude a montré une augmentation de plusieurs centaines de wppm de la teneur en oxygène du métal sous l'oxyde d'une gaine irradiée (Chung et Kassner (1998)), mais ce résultat n'a pas été confirmé par d'autres études.

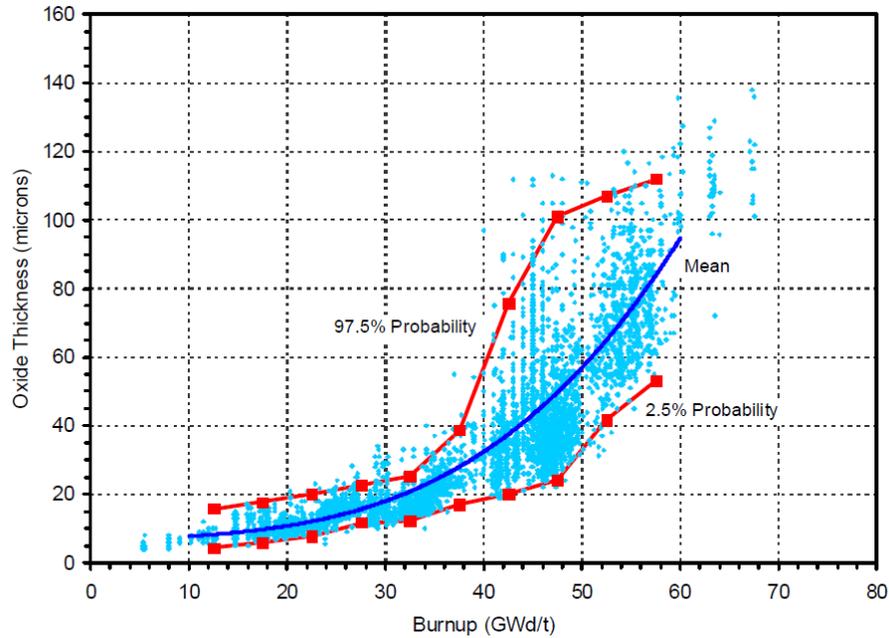


FIGURE 3.1 – Épaisseur d'oxyde maximale en fonction du taux d'épuisement sur des crayons  $UO_2$  en Zircaloy-4 ayant séjourné en REP (Machiels (2007)).

fissures circonférentielles puis radiales (figure 3.4(a)). À partir d'épaisseurs de l'ordre de  $100\mu m$  en réacteur, ces fissures peuvent permettre l'écaillage ou le décrochement localisé de pans d'oxyde, comme observé sur la figure 3.4(b).

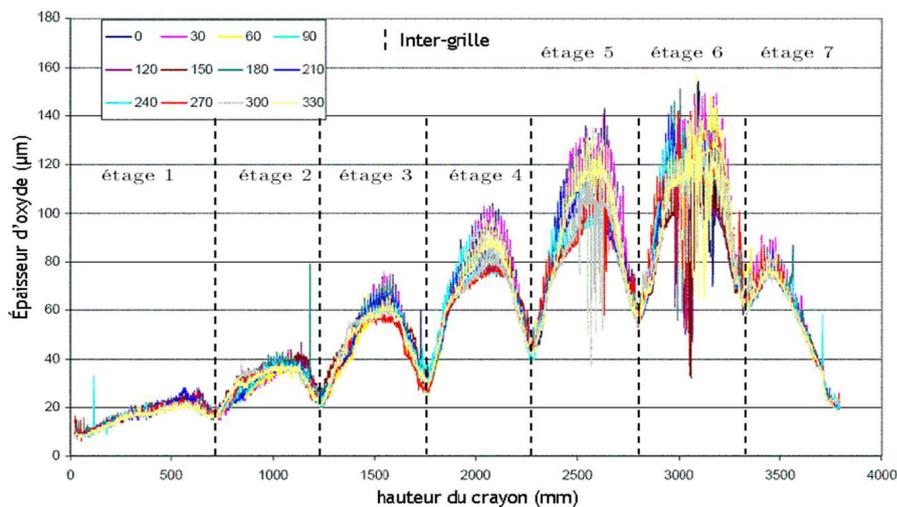


FIGURE 3.2 – Épaisseur d'oxyde formée sur un crayon Zircaloy-4 détendu exposé en réacteur durant 5 cycles, selon plusieurs génératrices (Busser (2009)).

La couche d'oxyde pénalise le transfert thermique de la pastille vers le fluide

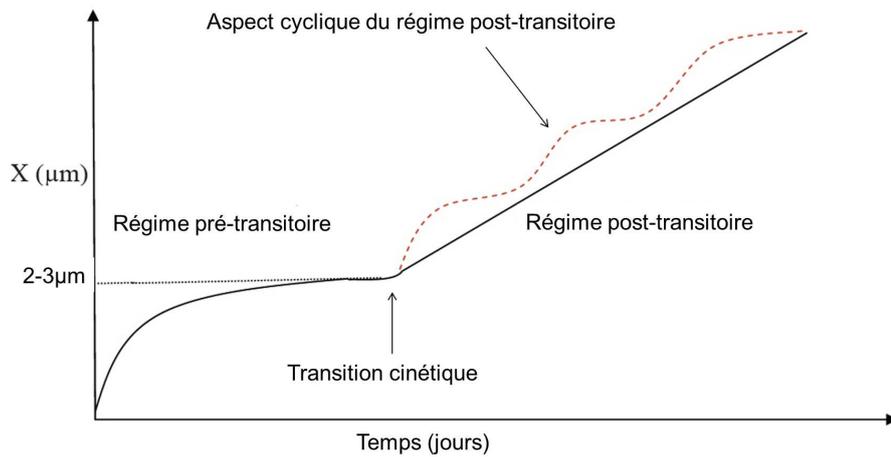


FIGURE 3.3 – Cinétique de croissance de l'oxyde avant et après la transition cinétique (phénomène existant lors de l'oxydation sous eau ou sous air) (Dali (2007)).

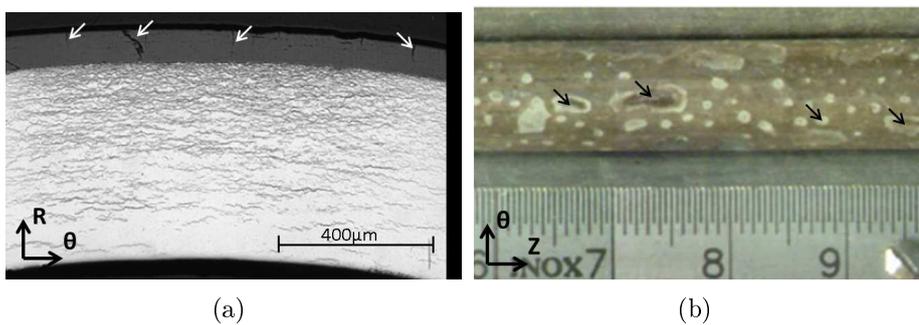


FIGURE 3.4 – (a) Multifissuration de l'oxyde à l'étage 6 d'une gaine en Zircaloy-4 irradiées 5 cycles et (b) Vue extérieure d'une gaine en Zircaloy-4 détendue irradiée 6 cycles présentant des zones où la couche d'oxyde est écaillée (Bossis et al. (2005)).

caloporteur, puisque la zircone possède une conductivité thermique de l'ordre de  $2\text{W/m/K}$  (NEA (2010)) alors que celle du Zircaloy-4 est de l'ordre de  $17\text{W/m/K}$  à  $300^\circ\text{C}$  (tableau 2.3). La présence d'une couche d'oxyde réduit la cinétique de désorption et de chargement en hydrogène (Lelièvre (1998)). La progression de l'oxyde se fait au détriment du métal, ce qui réduit la section utile à la résistance mécanique du gainage. Une augmentation de la résistance du gainage a néanmoins été observée en fluage axial à basses contraintes à  $400^\circ\text{C}$  en présence de couches d'oxyde de moins de  $30\mu\text{m}$  d'épaisseur (Berat-Robert et al. (1999)). La déformation axiale est typiquement divisée par quatre après 240h à  $112,5\text{MPa}$  en présence d'une couche d'oxyde de  $10\mu\text{m}$ . Par contre, les fissures radiales présentes dans les couches d'oxyde épaisses génèrent des concentrations de contraintes sur le métal qui peuvent mener à la poursuite de la fissure dans la gaine (figure 3.5(a) et Nakatsuka et al. (2010)). Des essais de compression sur anneau à  $25^\circ\text{C}$  sur Zircaloy-4 détendu irradié ont montré que la gaine est plus résistante en termes de déformation à rupture si la couche d'oxyde de  $100\mu\text{m}$  est retirée (figure 3.5(b)). Il n'est néanmoins pas clair si une couche de rim d'hydrures (surconcentration en hydrogène) a également été enlevée ou non lors du retrait de la couche d'oxyde. Cela ne permet donc pas de conclure quant à un éventuel effet des fissures dans l'oxyde sur la rupture du matériau.

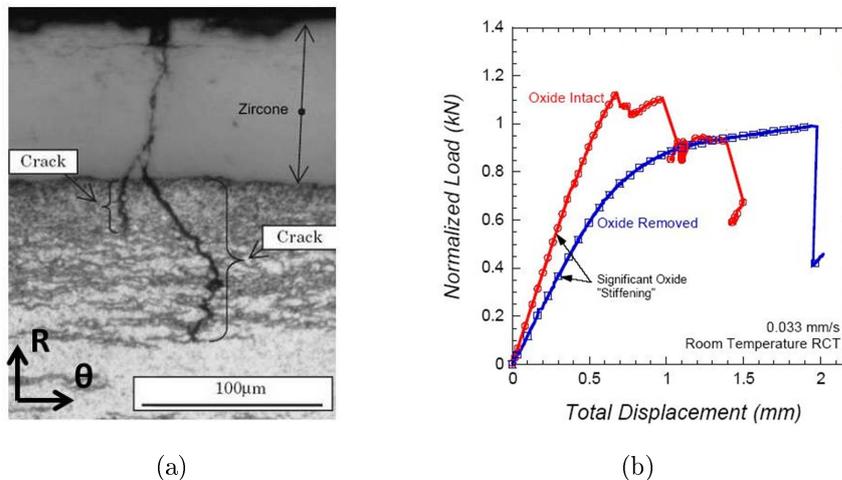


FIGURE 3.5 – (a) Propagation d'une fissure dans le gainage à partir de l'oxyde (Udagawa et al. (2009)) et (b) effet fragilisant de la couche d'oxyde observé sur la courbe force déplacement d'essais de compression à  $25^\circ\text{C}$  sur anneaux de Zircaloy-4 détendu irradiés à  $67\text{GWj/tU}$  présentant initialement une couche d'oxyde de  $100\mu\text{m}$  (retirée mécaniquement ou non) (Daum et al. (2007)).

### 3.1.2 Milieu air

La cinétique d'oxydation des alliages de zirconium dépend du milieu environnant. L'objectif de cette partie est de décrire la cinétique d'oxydation du gainage sous air,

pour des températures représentatives des traitements thermiques effectués dans la présente étude, à savoir :

- Des essais mécaniques en température ( $t < 1\text{h}$  et  $T_{max} = 480^\circ\text{C}$ );
- La formation de blisters d'hydrures en laboratoire ( $t < 5\text{j}$  et  $T_{max} = 380^\circ\text{C}$ ).

La cinétique d'oxydation durant l'étape pré-transitoire a été étudiée par Tupin (2002) avec des essais d'oxydation à l'air à  $520^\circ\text{C}$  sur Zircaloy-4 recristallisé non irradié. Il a utilisé un modèle diffusionnel ajusté sur les résultats obtenus :

$$\frac{de_{ZrO_2}}{dt} (\mu\text{m}/\text{s}) = Kd_{O_2} \times \frac{e^{(-b(e_{ZrO_2} - X_a))}}{e_{ZrO_2} - X_a} = A_0 e^{(-\frac{E_{act}}{RT})} \frac{e^{(-b(e_{ZrO_2} - X_a))}}{e_{ZrO_2} - X_a} \quad (3.3)$$

Le paramètre  $e_{ZrO_2}$  est l'épaisseur d'oxyde en  $\mu\text{m}$ ,  $R = 8,314\text{J/mol/K}$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température en degrés Kelvin,  $E_{act}$  est l'énergie d'activation égale à  $166\text{kJ/mol}$  d'après Tupin (2002). Cette valeur est similaire à  $150\text{kJ/mol}$  rapportée par Bossis (1999). Les paramètres  $b = 0,53\mu\text{m}^{-1}$  et  $X_a = 0,174\mu\text{m}$  sont indépendants de la température alors que le coefficient  $Kd_{O_2}$  suit une loi d'Arrhenius, avec  $A_0 = 9,72 \times 10^6 \mu\text{m}^2/\text{s}$ . La cinétique de corrosion jusqu'à  $2\mu\text{m}$  est décrite entre  $400^\circ\text{C}$  et  $520^\circ\text{C}$  sur la figure 3.6 en extrapolant ce modèle. Les mesures expérimentales à  $415^\circ\text{C}$  de Bossis (1999) valident cette approche.

Des essais ont été réalisés pour confirmer que cette cinétique d'oxydation mesurée sur plaques de Zircaloy-4 recristallisé s'applique également aux gaines de Zircaloy-4 détendu non hydrurées et non irradiées, en conditions atmosphériques standards (tableau 3.1). Ces essais effectués par mesure de la prise de masse à intervalle de temps réguliers sont décrits en annexe E.1 à la page 321, seuls les résultats sont présentés ici.

Étude	Temp.	Matériau	Géométrie	Pression	Pression partielle oxygène <sup>1</sup>
Tupin (2002)	$520^\circ\text{C}$	Zy4RX	Feuillard $10 \times 10 \times 0,4\text{mm}^3$	200hPa	200hPa
Bossis (1999)	$415^\circ\text{C}$	Zy4RX	Feuillard $20 \times 30 \times 1\text{mm}^3$	1000hPa	1000hPa
Présente étude	$400^\circ\text{C}$	Zy4Dt	Tube $\varnothing 9,5\text{mm}; h = 30\text{mm}$ $e = 0,57\text{mm}$	1000hPa	200hPa

Tableau 3.1 – Paramètres des campagnes expérimentales de mesure de la cinétique d'oxydation sous air d'alliages Zircaloy-4 non irradiés non hydrurés.

La comparaison entre les cinétiques observées expérimentalement et le modèle est satisfaisante (figure 3.6). L'épaisseur d'oxyde formée à  $400^\circ\text{C}$  est inférieure à

1. Pression partielle : la pression partielle d'un gaz parfait  $A$  dans un mélange de gaz parfait  $B$  correspond à la contribution du gaz  $A$  à la pression totale du mélange. L'air sec en conditions atmosphérique standard est composé d'approximativement 80% de diazote et 20% de dioxygène en fraction volumique. La pression partielle d'oxygène est donc de 200hPa dans ces conditions.

1  $\mu m$  pour des durées de traitement allant jusqu'à 4,5 jours. Les conditions des expériences de formation de blister d'hydrures et des essais mécaniques réalisés ne permettront donc pas de former des couches d'oxyde d'épaisseur supérieure à 1  $\mu m$ . Cette description de l'oxydation restreinte à l'étape pré-transitoire est suffisante dans le cadre de ce travail.

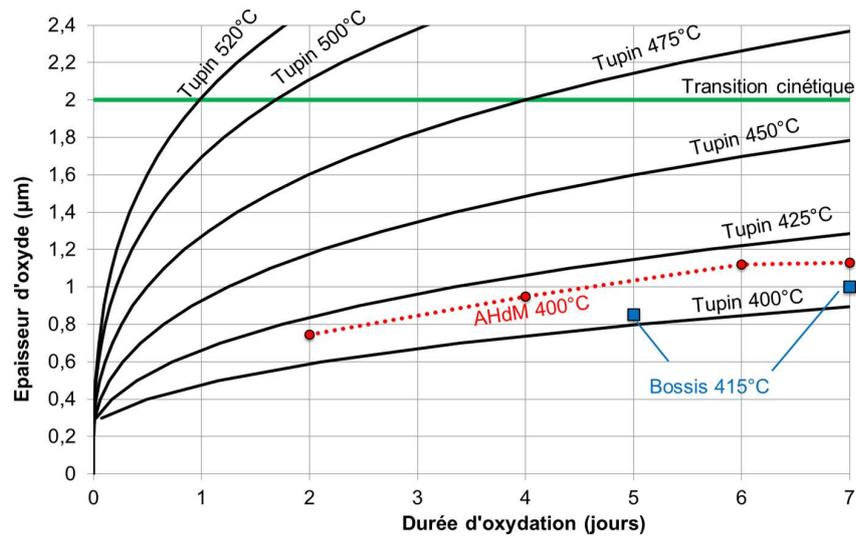


FIGURE 3.6 – Épaisseur d'oxyde formée en fonction de la durée d'exposition sous air de gaines en Zircaloy-4 détendu non irradiées non hydrurées, et comparaison avec les points expérimentaux de Bossis (1999) et le modèle de Tupin (2002) identifié à 520 °C puis extrapolé pour des températures inférieures.

## 3.2 Absorption d'hydrogène dans le zirconium

### 3.2.1 En réacteur

Une partie de l'hydrogène produit par l'oxydation du gainage est absorbée par le matériau. Cette fraction est de 16% pour le Zircaloy-2 et de 9% pour le Zircaloy-4 lors d'essais de corrosion sous eau à 343 °C durant 14 jours (IAEA (2008)). Les gaines en Zircaloy-4 atteignent des teneurs en hydrogène MWTA<sup>2</sup> de 600wppm à 800wppm pour des taux de combustion de 60GWj/tU (figure 3.7) et une couche d'oxyde de 100µm (figure 3.1). L'hydrogène présent dans le zirconium non oxydé peut désorber à partir de températures qui dépendent de l'atmosphère et de la pression environnante, typiquement à partir de 500 °C sous vide (Couvreur et al. (1998)).

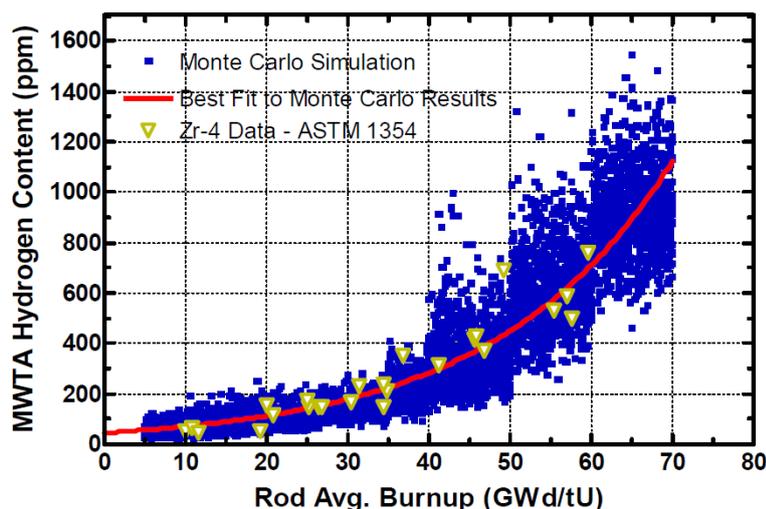


FIGURE 3.7 – Teneurs moyennes en hydrogène sous les zones où l'épaisseur d'oxyde est maximale, pour des crayons  $UO_2$  avec gaines en Zircaloy-4 (Machiels (2007)).

### 3.2.2 En laboratoire

Il existe différentes techniques de laboratoire pour charger les alliages de zirconium en hydrogène.

2. MWTA : Maximum Wall Thickness Average - Correspond à la teneur moyenne dans l'épaisseur de crayons, en prenant en compte uniquement les zones où l'épaisseur d'oxyde est la plus importante.

### 3.2.2.1 Chargement par voie gazeuse

Le matériau dont nous disposons a été hydruré avec cette technique par CEZUS. Les tronçons ont été chauffés à 400 °C en présence d'hydrogène gazeux, puis refroidis à 2 °C/min. Nous disposons de trois teneurs cibles : 400, 800 et 1200wppm. Une teneur de 400wppm est atteinte après 3h. Les teneurs supérieures sont obtenues par application de cycles thermiques pour retirer la couche de zircone qui croît au cours du traitement et réduit la prise d'hydrogène (par polissage mécanique puis décapage en solution d'acide fluorhydrique). Une teneur cible de 800wppm est obtenue après 3 cycles (4h30 - 4h30 - 1h30) et de 1200wppm en 4 cycles (3h45 - 4h30 - 4h30 - 2h30). Le diamètre extérieur des gaines chargées à 1200wppm est réduit de 20 $\mu$ m à 25 $\mu$ m. Les dosages effectués par fusion par CEZUS sur 4 tronçons de teneur cible 400wppm indiquent que la teneur moyenne est de 310 $\pm$ 78wppm. Cela est en bon accord avec la teneur moyenne que nous avons mesurés par analyse d'image avec le logiciel Hydruro (Allegre et al. (2011)), égale à 310  $\pm$  80wppm en moyennant les mesures sur 5 coupons répartis sur un tronçons de 500mm. Les teneurs du matériau "800wppm" et "1200wppm" sont égales à 838 $\pm$ 120wppm et 1127 $\pm$ 150wppm en moyenne d'après CEZUS. La teneur moyenne ne présente pas de tendance particulière dans la direction axiale des tronçons de 500mm.

### 3.2.2.2 Chargement cathodique

Ce chargement peut être réalisé en solution d'hydroxyde de Potassium KOH à basse température. Un descriptif de ce mode de chargement a été proposé par Bisor-Melloul (2010) d'après le protocole expérimentale de Blat (1998). L'hydrogène pénètre dans le matériau et précipite à l'extrême surface, formant une couche dense d'hydrures atteignant jusqu'à 20-30 $\mu$ m de profondeur. La quantité d'hydrogène absorbée dépend de la durée de traitement pour une intensité de courant donnée, des durées de 10h à 120h pour des teneurs moyennes de 100wppm à 600wppm ont été utilisées (Doan (2009)). Cette distribution d'hydrogène peut être homogénéisée par traitement thermique ultérieur, Allen (2010) donne les valeurs du couple temps-température d'homogénéisation à appliquer selon la teneur moyenne souhaitée dans une plaque pour un rim d'une certaine profondeur (Annexe D de son document). Cette technique n'induit pas de corrosion de la gaine, sous réserve que le traitement thermique post-chargement soit réalisé sous vide ou gaz neutre.

### 3.2.2.3 Autres techniques

Le chargement en hydrogène en bain d'hydroxyde de lithine LiOH en autoclave en température permet d'atteindre des teneurs en hydrogène élevées mais provoque une oxydation importante (Murgatroyd et Winton (1967), Muller et Lanzani (2012)). Des techniques d'implantation ionique sont également disponibles (voir Hashizume et al. (1994) par exemple). Ces expériences sont utiles pour implanter de l'hydrogène avec précision dans une zone définie, mais sont coûteuses en temps et en moyens.

### 3.3 Hydrures de zirconium

#### 3.3.1 Diagramme de phases du système Zr-H

L'hydrogène en solution solide se place sur les sites tétraédriques de la maille HCP de zirconium, d'après les expériences de diffraction aux neutrons de Narang et al. (1977) et les confirmations théoriques de Darby et al. (1978, 1981), Domain et al. (2002), Iwasawa et al. (2008) et Wang et Gong (2012). La notion de site définit une cavité délimitée par les particules sphériques voisines. Un site est dit tétraédrique s'il est au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes voisins (figure 3.8(a)), et octaédrique s'il est au centre d'un octaèdre formé de six atomes voisins (figure 3.8(b)). La maille HCP possède 12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques (figure 3.8(c) sur laquelle 1/3 des sites sont représentés).

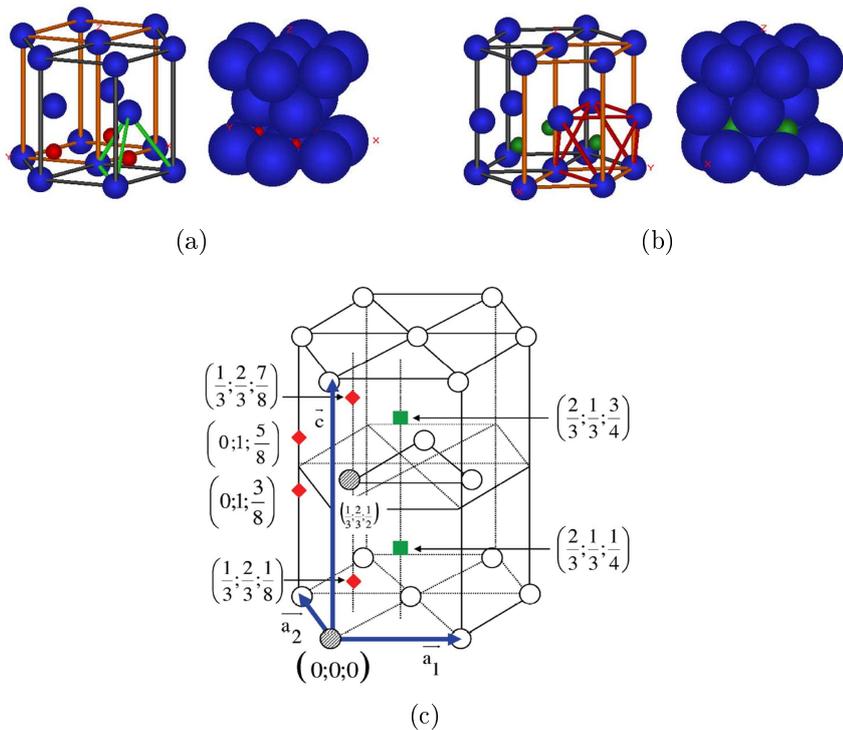


FIGURE 3.8 – Positions des sites (a) tétraédriques et (b) octaédriques dans la maille hexagonale compacte (Noizet (2012)) et (c) détail des positions tétraédriques (rouge) et octaédriques (vert) (Holliger (2010)).

Le diagramme de phases de l'hydrogène dans le zirconium montre que la limite de solubilité est relativement faible, de l'ordre de 200 wppm à 400 °C. D'après ce diagramme, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrure de zirconium  $ZrH_x$  de type  $\delta$  lorsque cette limite est dépassée (zoom de gauche de la figure 3.9). Une phase d'hydrure  $\varepsilon$  apparaît pour des teneurs plus importantes, de l'ordre de  $ZrH_{1,69}$  à 25 °C (zoom de droite de la figure 3.9).

Les limites des domaines du diagramme de phases pour des températures comprises entre 20 °C et 530 °C ont été calculées avec le logiciel Thermo-Calc (Dupin et al. (1999)) par Toffolon (2012) sur le système Zr-H. Les équations (3.4) (représentées sur la figure 3.9) ont été ajustées sur les résultats obtenus :

$$\left\{ \begin{array}{l} TSS_{\alpha \rightarrow \alpha + \delta}(\text{wppm}) = + 1,961 \times 10^5 e^{-\frac{38863}{RT(K)}} \\ TSS_{\alpha + \delta \rightarrow \delta}(\text{wppm}) = - 5,039 \times 10^{-6} T(K)^3 + 3,690 \times 10^{-3} T(K)^2 \\ \quad - 3,135 T(K) + 1,785 \times 10^4 \\ TSS_{\delta \rightarrow \delta + \varepsilon}(\text{wppm}) = - 2,223 \times 10^{-6} (T(K))^3 + 4,884 \times 10^{-3} (T(K))^2 \\ \quad - 3,975 T(K) + 1,879 \times 10^4 \\ TSS_{\delta + \varepsilon \rightarrow \varepsilon}(\text{wppm}) = + 1,189 \times 10^{-14} (T(K))^4 \\ \quad - 1,004 \times 10^{-11} (T(K))^3 - 1,964 \times 10^{-9} (T(K))^2 \\ \quad + 2,526 \times 10^{-7} T(K) + 2,161 \times 10^{-2} \end{array} \right. \quad (3.4)$$

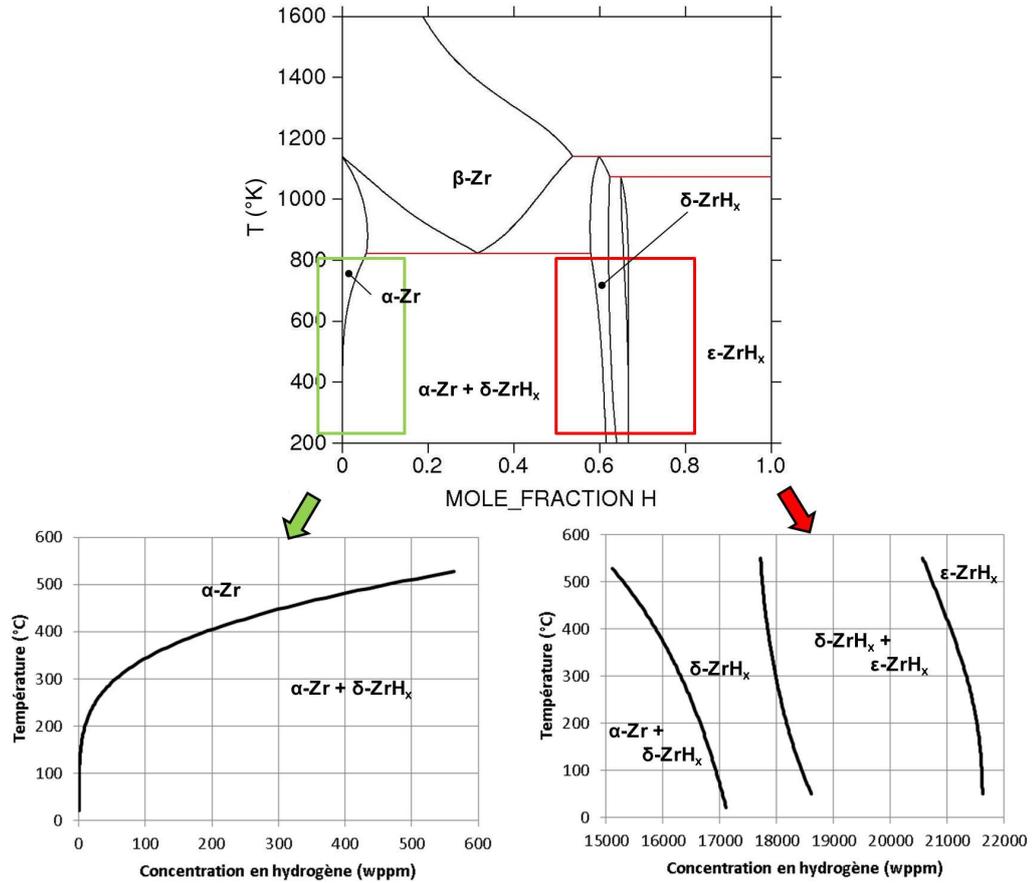


FIGURE 3.9 – Diagramme de phases du système zirconium-hydrogène calculé par Toffolon (2012) avec Thermo-Calc (Dupin et al. (1999)).

Comme remarqué par Puls (2009), ces équations montrent que la frontière  $\alpha +$

$\delta \rightarrow \delta$  à 25°C est fixée par la stœchiométrie  $ZrH_{1,55}$  et non  $ZrH_{1,66}$  comme fréquemment rapporté.

### 3.3.2 Caractéristiques des phases d'hydrures

#### 3.3.2.1 Nature des phases d'hydrures

Trois phases d'hydrures ont été observées dans plusieurs études :

- **Phase  $\delta$ .** C'est la phase stable la plus communément observée. Elle apparaît dans le domaine biphasé  $\alpha - \delta$  lorsque la teneur dépasse la limite de solubilité, puis à forte teneur dans le domaine  $ZrH - \delta$  dont les frontières évoluent avec la température (figure 3.9). La maille cubique à faces centrées possède  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$  atomes de zirconium, donc environ 6 ou 7 des 8 sites tétraédriques disponibles sont occupés par des atomes d'hydrogène (en accord avec Bradbrook et al. (1972)) ;
- **Phase  $\varepsilon$ .** C'est une phase stable qui apparaît pour de fortes teneurs en hydrogène, sur la droite du diagramme de phases. La maille tétragonale centrée possède  $8 \times 1/8 + 1 = 2$  atomes de zirconium, il y a donc 3 à 4 sites interstitiels occupés par les atomes d'hydrogène ;
- **Phase  $\gamma$ .** Les conditions d'apparition de ces hydrures ne sont pas claires. En regroupant les résultats de plusieurs études, Lanzani et Ruch (2004) ont observé que cette phase est généralement considérée comme métastable dans les alliages Zircaloy-2 et 4 car observée après des refroidissements rapides, et stable dans le zirconium pur. Néanmoins, les diagrammes de phases à l'équilibre du système Zr-H rapportés dans la littérature ne prennent pas cette phase en compte, tel que celui de Zuzek et Abriata (1990) par exemple. La moitié des sites tétraédriques de la maille tétragonale à faces centrées sont occupés par des atomes d'hydrogène (Puls (2009)). Puisque la maille possède  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$  atomes de zirconium pour 4 atomes d'hydrogène (la moitié des 8 sites tétraédriques que possède cette maille), cela correspond à une composition  $ZrH_1$ . Plus de détails sont disponibles dans la revue bibliographique de Zhao (2008).

Les caractéristiques de ces phases d'hydrures sont résumées dans le tableau 3.2. Une nouvelle phase appelée  $\zeta$  a été récemment identifiée par Zhao (2008). Sa structure HCP lui permettrait d'être une phase intermédiaire à la transformation  $Zr \rightarrow \delta$  ou  $Zr \rightarrow \gamma$ . Une équipe a publié plusieurs articles justifiant l'apparition de cette phase  $\zeta$  par des calculs ab-initio (Holliger et al. (2009), Holliger (2010), Thuinet et Besson (2012), Thuinet et al. (2012) - voir figure 7.4 page 112 d'Holliger (2010) pour une description des scénarios proposés). Néanmoins, son existence n'a pas été confirmée expérimentalement par d'autres équipes à ce jour. Cette phase ne sera pas détaillée ici, on pourra se référer aux références données ci-dessus pour plus de détails.

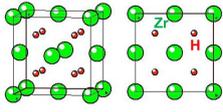
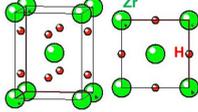
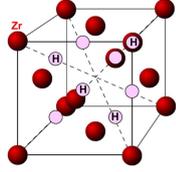
Hydruure	$\delta$	$\varepsilon$	$\gamma$
Stœchio. ZrH $x$ (20 °C)	$x \in [1, 55; 1, 69]$	$x \in [1, 694; 1, 967]$	$x = 1$
Cristallographie	Cubique à faces centrées 	Tétragonale centré 	Tétragonale face centrée 
Symb. de Pearson <sup>1</sup>	$cF12$	$tI6$	$tP6$
Groupe d'espace <sup>2</sup>	$Fm - 3m$	$I4/mmm$	$P4 - 2/n$
Plan d'habitat microscopique	$\{0001\}_\alpha // \{111\}_\delta$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 1\bar{1}0 \rangle_\delta$	-	-
Plan d'habitat mésoscopique	$\{10\bar{1}7\}_\alpha$	-	-

Tableau 3.2 – Caractéristiques des hydrures de zirconium d'après Thermo-Calc pour les stœchiométries (Dupin et al. (1999)), Zhao (2008) pour les descriptions des structures cristallines et la représentation des structures  $\delta$  et  $\varepsilon$  et de Education (2012) pour la représentation de la phase  $\gamma$ .

### 3.3.2.2 Paramètres de mailles et densité des hydrures

La densité à 25 °C d'une matrice de zirconium hydruré décroît linéairement lorsque la teneur en hydrogène augmente jusqu'à atteindre la frontière  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  (figure 3.10). La densité diminue également mais plus lentement en phase  $\delta$ , puis une "marche" semble marquer l'apparition de la phase  $\varepsilon$ . Nous proposons un ajustement linéaire de ces données issues de la littérature.

**Hydrures  $\delta$ .** Le paramètre de maille des hydrures  $\delta$  de structure cristallographique cubique à face centrée a été donné par Yamanaka et al. (1999) en fonction de la température et de la stœchiométrie :

$$\begin{cases} a_{\delta-ZrHx} = 0,4706 + 4,382 \times 10^{-3}x + (T(K) - 298) \\ \quad \times (2,475 \times 10^{-6} - 6 + 6,282 \times 10^{-6}x + 5,8281 \times 10^{-8}x^2) \end{cases} \quad (3.5)$$

Une manière de calculer les dilatations volumiques est d'utiliser les densités des composants. Néanmoins, la dilatation volumique n'est pas simplement le ratio inverse des densités du fait du changement de stœchiométrie, comme indiqué par

1. Symbole de Pearson : Permet de décrire la structure d'un cristal. La lettre minuscule indique la classe du cristal (cubique, hexagonal...), la lettre majuscule les types de réseaux (faces centrées...) et le numéro le nombre d'atomes dans une cellule. Cette notation permet par exemple de renseigner la structure cristallographique, par exemple dans les logiciels de dépouillement de clichés EBSD.

2. Groupe d'espace : Permet de décrire les symétries d'un cristal. Cette notation peut être utile pour renseigner la structure cristallographique, par exemple dans les logiciels de dépouillement de clichés EBSD.

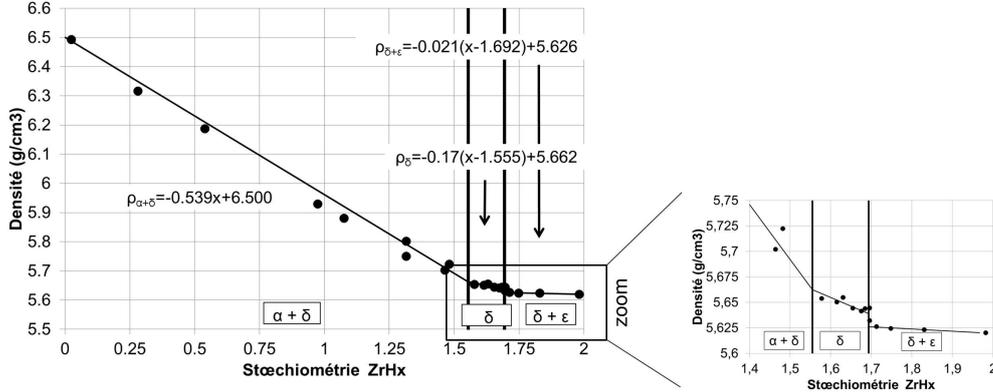


FIGURE 3.10 – Evolution de la densité à 25 °C du système Zr-H (Mueller et al. (1968)).

Carpenter (1973). Le calcul de dilatation volumique est réalisé en utilisant à 25 °C une densité de  $6,500\text{g/cm}^3$  pour le zirconium (d'après l'expression définie à la page 34 ou sur la figure 3.10) et de  $5,646\text{g/cm}^3$  pour l'hydrure  $\delta$  (Ferguson (1976) - en bon accord avec la figure 3.10) de composition  $ZrH_{1,55}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{ZrHx} = \frac{m_{Zr} + m_H}{V_{ZrHx}} \\ V_{ZrHx} = \frac{\rho_{Zr}V_{Zr} + m_H}{\rho_{ZrHx}} \\ \frac{V_{ZrHx}}{V_{Zr}} = \frac{\rho_{Zr}}{\rho_{ZrHx}} + \frac{(n_H/n_{Zr})M_H}{(V_{Zr}/n_{Zr})\rho_{ZrHx}} \\ = \frac{6,500}{5,646} + \frac{(1,55/1) \times 1}{14,0024 \times 10^{-6} \times 5,646 \times 10^6} \\ = 1,153 + 0,0196 = 1,173 \end{array} \right. \quad (3.6)$$

Le volume molaire du zirconium  $\bar{V}_{Zr} = V_{Zr}/n_{Zr} = 14,0024 \times 10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}$  donné par Puls (2009) a été utilisé dans l'équation (3.6). Ce calcul montre que l'hydrure occupe un volume supérieur de l'ordre de 17,3% à celui de la matrice de zirconium à 25 °C. Ce résultat est proche de la valeur de 16,7% que nous avons obtenue d'après les paramètres de mailles des hydrures  $\delta$  et du zirconium (voir l'article soumis en annexe F page 341).

**Hydrures  $\gamma$**  Les paramètres de maille des hydrures  $\gamma$  valent  $a = 0,4596\text{nm}$  et  $c = 0,4969\text{nm}$  à 20 °C (Sidhu et al. (1963)). Leur évolution en fonction de la température n'est pas référencée à ce jour. Sa densité à 25 °C est de  $5,837\text{g/cm}^3$  (Ferguson (1976)), pour une composition  $ZrH_1$ . Cela correspond à une dilatation volumique 12,6% supérieure à celle du zirconium à 25 °C.

**Hydrures  $\varepsilon$**  L'évolution du paramètre de maille en fonction de la température a été mesurée notamment par Kempter et al. (1960) pour des hydrures  $ZrH_{1,96}$  :

$$\begin{cases} a = 4,9752 + 2,7458^{-5}T(C) - 1,056 \times 10^{-7}T(C)^2 \\ c = 4,4481 + 8,4948 \times 10^{-5}T(C) + 1,5835 \times 10^{-7}T(C)^2 \end{cases} \quad (3.7)$$

Ces résultats sont cohérents avec d'autres études (Yakel (1958), Goon et Malgiolo (1958), Moore et Young (1968)). Le paramètre  $a$  décroît et le paramètre  $c$  croît en fonction de la température. Ducastelle et al. (1969) a montré que  $\langle a \rangle$  croît et  $\langle c \rangle$  décroît en fonction de la concentration en hydrogène entre  $ZrH_{1,72}$  et  $ZrH_{1,96}$  rapportées à 25 °C. Les résultats pour  $ZrH_{1,96}$  sont cohérents avec ceux de Kempter et al. (1960). La densité à 25 °C est de 5,617g/cm<sup>3</sup> pour l'hydrure  $\varepsilon$  (Ferguson (1976)). Cela équivaut à une dilatation volumique égale à 17,9% pour une stoechiométrie  $ZrH_{1,72}$ .

### 3.3.2.3 Morphologie des hydrures

Les hydrures macroscopiques sont composés d'un ou plusieurs hydrures mésoscopiques, qui sont eux même constitués d'un empilement de plaquettes d'hydrures microscopiques (figure 3.11).

**Plaquettes microscopiques** Veleva et al. (2003) ont rapporté que la longueur des hydrures microscopiques dans le Zircaloy-4 détendu ou recristallisé est de l'ordre de 0,5 $\mu$ m à 2 $\mu$ m pour des teneurs de 1000wppm à 2000wppm. Cela est en accord avec les deux hydrures microscopiques montrés sur la figure 3.11. Leur épaisseur dans une matrice de Zircaloy-4 hydruré à 1000wppm atteint de 50nm à 200nm pour l'état détendu et de 100nm à 400nm pour l'état recristallisé, et augmente avec la teneur en hydrogène (Veleva et al. (2003)). Ces dimensions de plaquettes sont cohérentes avec les clichés MET de Shinohara et al. (2009) et de Colas (2012). Par contre, les dimensions rapportées par Chung et al. (2002) et fréquemment citées sont faibles (longueur de plaquettes microscopiques de 100-200nm et épaisseur de 30-50nm).

Les plaquettes microscopiques d'hydrures  $\delta$  ont une direction plus petite que les deux autres. Les hydrures  $\gamma$  ont par contre une forme en aiguille avec une direction plus grande que les deux autres. Les morphologies des hydrures  $\delta$  et  $\gamma$  sont néanmoins similaires sur une vue 2D prise au MET (Zhao (2008)), un cliché de diffraction est requis pour distinguer ces types d'hydrures. Par contre, la morphologie des hydrures  $\varepsilon$  inclus dans la matrice de zirconium n'a pas été rapportée à notre connaissance, mais ils ont déjà été observés par DRX dans des rims de teneurs moyennes supérieures à 3000wppm par Daum et al. (2009).

Le plan d'habitat des hydrures microscopiques  $ZrH - \delta$  est le plan basal dans le Zircaloy-2 et Zircaloy-4. Par contre, les hydrures microscopiques se placent sur les plans prismatiques (10 $\bar{1}$ 0) dans le zirconium pur (Ells (1968), Chung et al. (2002), Feaugas et Conforto (2009)), ce qui indique un rôle des éléments d'addition.

Plusieurs plans ont été rapportés pour l'hydrure  $ZrH_x - \gamma$  (voir la bibliographie de Zhao (2008) à ce sujet). Ces paramètres n'ont pas été identifiés pour les hydrures  $ZrH - \varepsilon$ .

**Hydrures mésoscopiques** Les plaquettes s'alignent en escalier du fait de la présence d'un champ de contrainte induit par la précipitation de la plaquette d'hydrures précédente du fait de la densité plus faible des hydrures. Ce champ est en traction au niveau des extrémités des hydrures, et en compression au-dessus et en dessous (champ de contrainte calculé par Guo et al. (2008), Allen (2010) et Singh et al. (2011)). L'effet du champ de contrainte est double :

- Il ne rend pas favorable le fait qu'une plaquette d'hydrure précipite parallèlement au-dessus d'une plaquette précédente (et favorise plutôt une précipitation de façon alignée, dans la zone en traction) ;
- La zone autour de la plaquette déjà précipitée ayant été appauvrie en hydrogène en solution solide, un flux de diffusion d'hydrogène existe de la matrice vers cette zone. Le champ de contrainte 1) compression au-dessus et en dessous des plaquettes et de 2) traction en pointe des plaquettes favorise une diffusion des atomes d'hydrogène vers la pointe des plaquettes déjà précipitées (le rôle de gradient de contraintes mécaniques sur la diffusion sera détaillé plus loin).

L'alignement des plaquettes n'est pas parfait puisque les hydrures microscopiques se placent en escalier. Une hypothèse pour expliquer ce décalage implique que le mécanisme de transformation s'effectue par cisaillement - glissement successif de dislocations partielles d'un plan basal au plan basal parallèle situé au-dessus ou en dessous, pour passer d'une structure zirconium HCP en hydrure  $\delta$  FCC (Carpenter (1978), Perovic et al. (1983), Shinohara et al. (2009)).

La longueur des hydrures mésoscopiques après un refroidissement lent est de l'ordre de  $4\mu m$  à  $6\mu m$  d'après la figure 3.11. Ils sont donc composés d'une dizaine de plaquettes. Les vitesses de refroidissement lentes favorisent la croissance des hydrures mésoscopiques qui deviennent de plus en plus longs et massifs et ont tendance à s'aligner les uns derrière les autres (Nath et al. (1975), Zhao (2008)). À l'inverse, de fortes vitesses de refroidissement se traduisent par des distributions relativement homogènes de petits hydrures mésoscopiques (figure 3.11).

Dans le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4, les hydrures mésoscopiques sont situés sur les plans  $(10\bar{1}7)$  à  $14^\circ$  du plan basal. Compte tenu de la texture du Zircaloy-4 détendu ou recristallisé avec la majorité des axes  $\langle c \rangle$  à  $30^\circ$  de la direction radiale, les hydrures mésoscopiques sont placés en zig-zag comme schématisé sur la figure 3.12, en accord avec le cliché de la figure 3.11.

**Hydrures macroscopiques** Les fortes teneurs en hydrogène se traduisent par une connectivité élevée des hydrures mésoscopiques, formant des hydrures macroscopiques allongés. Par exemple, la longueur de l'hydrure macroscopique de la figure 3.11 obtenu après refroidissement lent est de l'ordre de  $20\mu m$ .

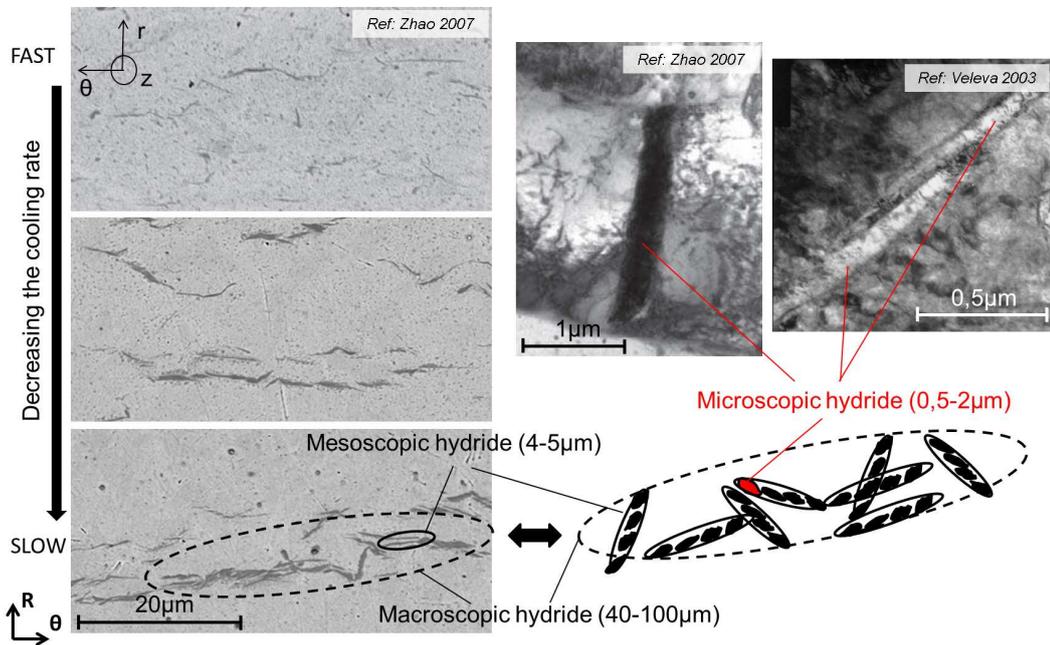


FIGURE 3.11 – Clichés d’hydrures meso et macroscopiques dans du Zircaloy-4 recristallisé hydruré à 300 wppm en microscopie optique selon la vitesse de refroidissement d’après Zhao (2008) (à gauche) et cliché plaquettes microscopiques  $\delta$  en microscopie électronique en transmission d’après Zhao (2008) et Veleva et al. (2003) (à droite en haut).

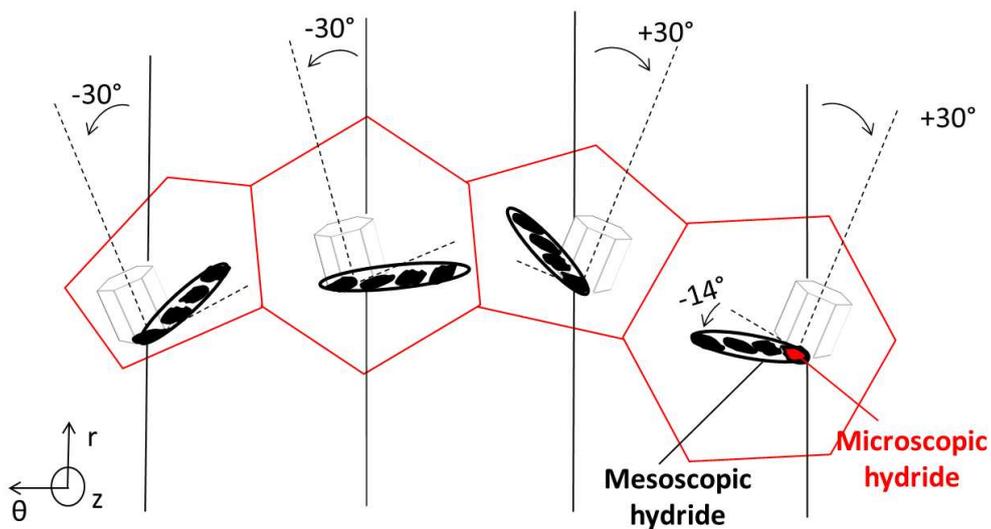


FIGURE 3.12 – Lieu de précipitation des hydrures microscopiques et mésoscopiques en supposant une texture idéale où tous les axes sont à  $\pm 30^\circ$  de la direction radiale du tube.

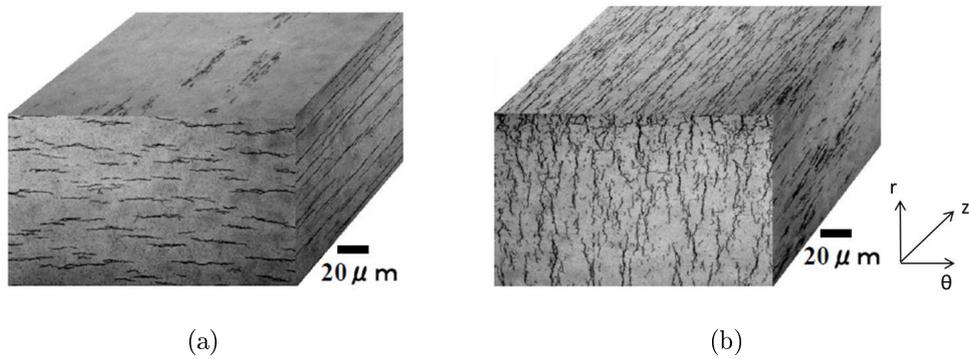


FIGURE 3.13 – Hydrures (a) circonférentiels et (b) radiaux (Nakatsuka et Yagnik (2010)).

### 3.3.2.4 Lieu de précipitation des hydrures

Les hydrures  $\delta$  précipitent de façon inter ou intragranulaire, dans des proportions qui dépendent de nombreux facteurs tels que la vitesse de refroidissement, la teneur en éléments d'alliage et l'état métallurgique (Ells (1968), Une et Ishimoto (2006), Kiran Kumar et al. (2010)). En ce qui concerne le Zircaloy-4 recristallisé, les hydrures précipitent exclusivement de façon intragranulaire pour des vitesses de refroidissement rapides, mais peuvent précipiter en partie de manière intergranulaire pour des vitesses plus lentes (Zhao (2008)). Pour le Zircaloy-4 détendu, Kiran Kumar et al. (2010) et Kiran Kumar et Szpunar (2011) ont également observé des hydrures intra et intergranulaires après un refroidissement lent (figure 3.14). Notons que les grains de zirconium de la figure 3.14 ne semblent pas beaucoup plus allongés dans la direction axiale que dans la direction transverse, alors que les gammes de fabrication des gaines de Zircaloy-4 détendu se traduisent généralement par un ratio de l'ordre de 1 pour 5. En ce qui concerne l'état détendu, Une et Ishimoto (2004) indiquent que les hydrures précipitent davantage de façon intergranulaire que pour l'état recristallisé, mais cela est en désaccord avec l'analyse de Qin et al. (2011). Du fait de leur apparition sous refroidissement rapide, les hydrures  $\gamma$  sont probablement très majoritairement intragranulaires (en accord avec les observations de Zhao (2008)).

Les hydrures qui précipitent intergranulairement se placent préférentiellement dans les joints de grains dont au moins un des grains adjacents est orienté tel que la relation d'orientation soit respectée : le plan basal de la maille HCP d'un des grains adjacents est parallèle au joint de grains (Veleva et al. (2003), Kiran Kumar et al. (2010), Qin et al. (2011)). Ce résultat confirmé par plusieurs auteurs est néanmoins en désaccord avec les résultats d'une équipe (Une et al. (2004), Une et Ishimoto (2006)) qui a observé que les hydrures intergranulaires se placent sur des joints de grains orientés aléatoirement (voir Qin et al. (2011) pour une tentative d'explication).

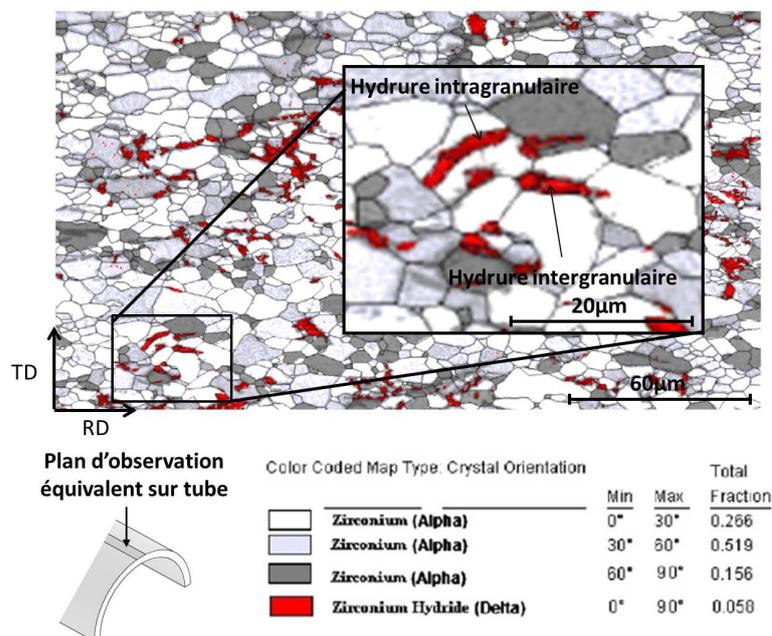


FIGURE 3.14 – Clichés EBSD de Zircaloy-4 détendu hydruré à 247wppm après un refroidissement lent (figure adaptée des clichés des Kiran Kumar et al. (2010)). D’après l’échelle, les hydrures observés sont mésoscopiques. Le code couleur est tel que les hydrures sont en rouge et le zirconium en nuance de gris en fonction de l’orientation des grains (voir le tableau indiqué sous le cliché EBSD).

### 3.3.2.5 Réorientation des hydrures

Si une contrainte de traction est appliquée dans la direction perpendiculaire à la normale des hydrures circonférentiels, ce qui correspond à  $\sigma_{\theta\theta}$  pour les gaines REP, alors une partie de l'hydrogène en solution solide peut précipiter sous forme d'hydrures radiaux (Kearns et Woods (1966), Ells (1970), Chu et al. (2005, 2007, 2008), Alam et Hellwig. (2008), Hellouin de Menibus et Auzoux (2009), Szpunar et al. (2012) et figure 3.13(b)). Il est impossible de réorienter une quantité d'hydrures supérieure à celle qui a été mise en solution solide. Deux théories ont été proposées pour expliquer la réorientation des hydrures, comme résumé par Sawatzky et Ells (2000) et Chu et al. (2008). La première est que la germination est favorisée sur les plans favorablement orientés vis à vis de la contrainte appliquée, sans changement du plan d'habitat. Les hydrures se placent sur les quelques plans de base mal orientés vis à vis de la texture et aux joints de grains. La seconde est que les hydrures précipitent toujours sur les plans de base situés à  $\pm 30^\circ$  de la direction radiale, mais que c'est la croissance des hydrures qui est favorisée dans la direction radiale. L'analyse de données expérimentales par Ells (1970) et la mise en équation de Puls (1984b, 1986) ont montré que c'est l'étape de germination qui semble expliquer la réorientation des hydrures. Colas (2012) a récemment confirmé ce résultat expérimentalement par des mesures MET sur Zircaloy-4 détendu. Cet effet a été modélisé par des calculs de germination hétérogène<sup>3</sup> par Chu et al. (2008). Le scénario de réorientation des hydrures reste néanmoins toujours un sujet ouvert (Zhao (2008) a par exemple proposé un rôle de l'hydrure  $\zeta$  dans le mécanisme de réorientation).

Les résultats de Bai et al. (1991a) et Colas (2012) montrent que la fraction d'hydrures réorientés pour une contrainte donnée est plus importante dans le Zircaloy-4 recristallisé que détendu. La texture des axes  $\langle c \rangle$  est similaire dans ces deux états métallurgiques, mais les grains aplatis du Zircaloy-4 détendu donnent une majorité de joints de grains parallèles à la direction circonférentielle ce qui peut rendre la formation d'hydrures radiaux plus difficile (Colas (2012) indique que la limite d'élasticité plus faible de la matrice recristallisée joue également peut-être un rôle). Ces deux arguments sont en accord avec les résultats de Kearns et Woods (1966) sur Zircaloy-4 qui ont montré que la fraction d'hydrures réorientés sous une contrainte donnée décroît en fonction de la taille de grain et du niveau d'écrouissage. Par ailleurs, le rôle de la forme des grains est mise en lumière par la précipitation des hydrures dans les tubes de force en Zr-2.5%Nb. Ces tubes possèdent de grains allongés ( $0,5\mu m$  en direction radiale et  $2 - 3\mu m$  en direction circonférentielle), et une texture avec la majorité des axes  $\langle c \rangle$  dirigés dans une direction proche de la direction circonférentielle (figure 3.15). Cela doit favoriser la formation de plaquettes

---

3. Modèle de germination hétérogène : consiste à évaluer la variation d'énergie libre entre l'état pré- et post-germination d'un hydrure sur différents sites. La variation d'énergie doit être négative pour que la germination soit énergétiquement favorable. Elle est le résultat de trois composantes : l'énergie de formation de la nouvelle phase (terme négatif car la nouvelle phase est plus stable), l'énergie de création d'interfaces (terme positif car il faut apporter de l'énergie), et l'énergie élastique de distorsion (positive en cas de précipité moins dense que la matrice). C'est ce dernier terme qui permet la réorientation des hydrures sous contrainte.

d'hydrures radiales, mais les hydrures macroscopiques précipités sans contrainte externe sont circonférentiels. Vicente Alvarez et al. (2012) a montré que les plaquettes microscopiques sont effectivement radiales mais s'agencent de telle façon que les hydrures macroscopiques soient circonférentiels. Les plaquettes microscopiques se placent en majorité sur des mailles de zirconium légèrement inclinées (15 à 20°) vis à vis de la direction circonférentielle (appelées  $m_{tilted}$  sur la figure 3.15), bien qu'il y en aient moins que les mailles zirconium purement circonférentielle, puisque cela permet de former l'agencement (b) des plaquettes (figure 3.16) plutôt que l'agencement (a). L'agencement (a) n'est pas favorable du fait des efforts de compression induit dans la direction normale des plaquettes lors de leur précipitation. L'agencement (c) est favorable, mais très peu de grains possèdent cette orientation. Ces résultats récents sont en accord avec les observations de Perovic et al. (1983). Les résultats de Fredette (2007) confirment que la morphologie des grains affecte la réorientation sur ces alliages Zr-2,5Nb : la fraction d'hydrures réorientés est plus haute si les grains sont équiaxés plutôt qu'allongés dans la direction circonférentielle.

Plusieurs études ont défini un seuil de réorientation en contrainte qui vaut typiquement 80 à 100MPa pour le Zircaloy-4 recristallisé (Sakamoto et Nakatsuka (2006), Colas (2012)) et de l'ordre de 150 à 200MPa pour le détendu (Colas (2012)). La fraction d'hydrures réorientés n'est pas binaire (0% ou 100%), c'est une fonction continue augmentant avec le niveau de contrainte. Par exemple, la figure 3.17 montre l'évolution de la fraction d'hydrures réorientés en fonction de la contrainte appliquée lors d'essais de pression interne.

### 3.3.3 Dilatation induite par l'hydrogène et les hydrures

Nous avons indiqué précédemment que les hydrures ont une densité plus faible que le zirconium (figure 3.10 page 64). Par ailleurs, les atomes d'hydrogène de rayon  $R_H = 46pm$  (Holliger (2010)) sont plus larges que le rayon des sites tétraédriques qui vaut  $R_t = 0,225 \times R_{Zr} = 37pm$ , calculé avec  $R_{Zr}$  le rayon des atomes zirconium égal à 164pm (Holliger (2010)) et en accord avec un  $R_t = 36,4pm$  indiqué par Sinha et al. (1970)<sup>4</sup>. Plusieurs auteurs, dont Brachet et al. (2001), Zanellato et al. (2011) et Colas (2012), ont remarqué que la dissolution des hydrures lors du chauffage de Zircaloy-4 détendu hydruré provoque une augmentation du volume de l'échantillon, en plus de celle liée à la dilatation thermique du zirconium. Cela résulte de deux effets : 1) l'hydrogène occupe un volume plus important sous forme de solution solide que sous forme d'hydrure (Hellouin de Menibus et al. (2012)), et 2) le coefficient de dilatation thermique des hydrures  $\delta$  vaut  $\alpha_\delta = 2,59 \times 10^{-5}/K$  (d'après Yamanaka et al. (1999)) contre  $4,95 \times 10^{-6}/K$  (5 fois moins) dans la direction  $\langle a \rangle$  et  $1,26 \times 10^{-5}/K$  (2 fois moins) dans la direction  $\langle c \rangle$  pour le zirconium (équation 2.1 page 35).

Pour analyser quantitativement le rôle respectif de l'hydrogène en solution solide et des hydrures précipités sur la dilatation du zirconium, des courbes de dilatométrie

4. Pour information, le rayon des sites octaédriques est égale à  $R_o = 0,414 \times R = 68pm$ .

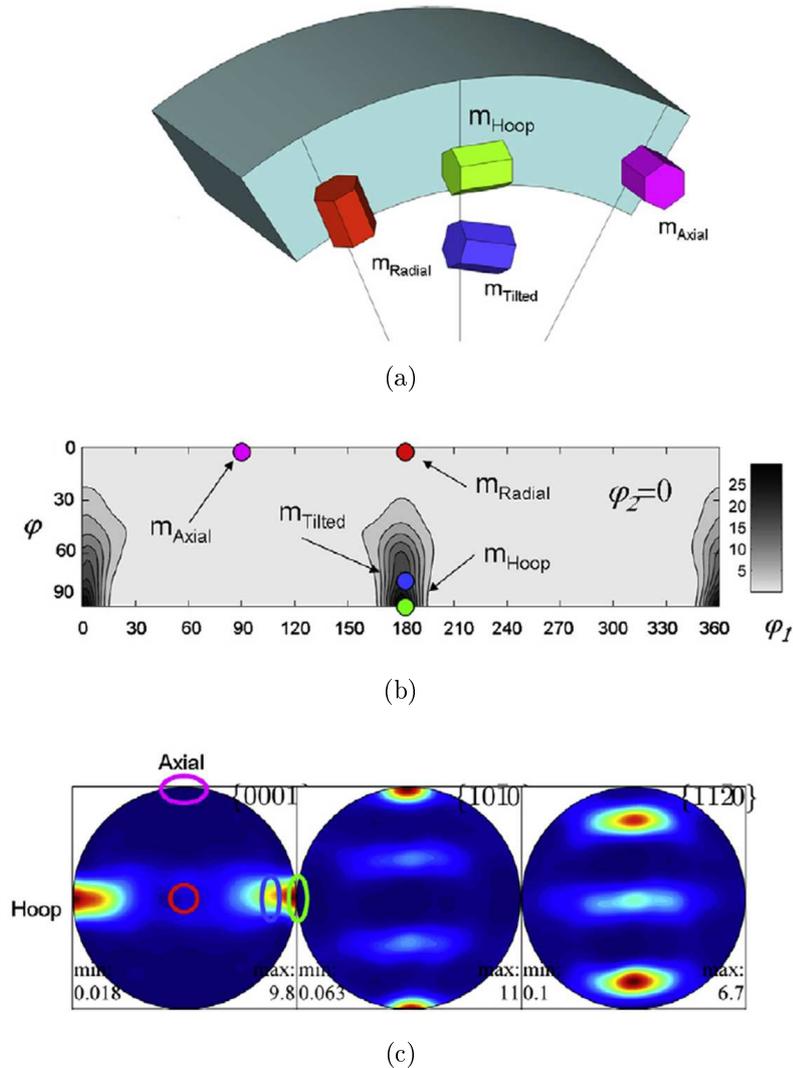


FIGURE 3.15 – Texture d'un tube de force standard fabriqué au Canada en Zr-2.5%Nb, d'après Vicente Alvarez et al. (2012) : (a) représentation schématique des différentes orientations des mailles de zirconium observées, (b) intensité des différentes orientations (la  $m_{hoop}$  et  $m_{tilted}$  sont les plus représentées) et (c) figures de pôles associées.

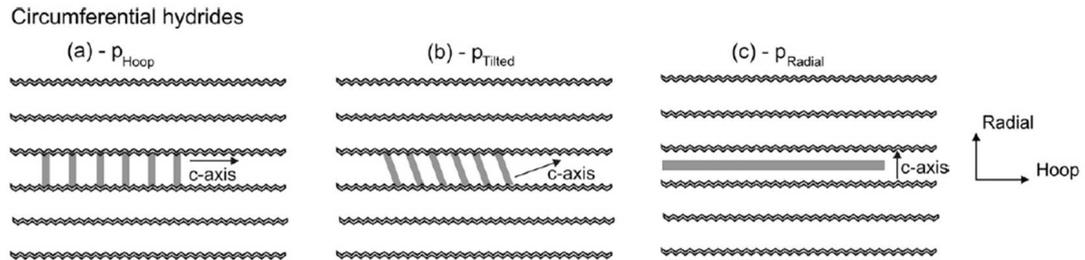


FIGURE 3.16 – Agencements possibles des plaquettes microscopiques d’hydrures pour former des hydrures mésoscopiques et macroscopiques circonférentiels dans les tubes de force canadiens en Zr-2.5%Nb (Vicente Alvarez et al. (2012)).

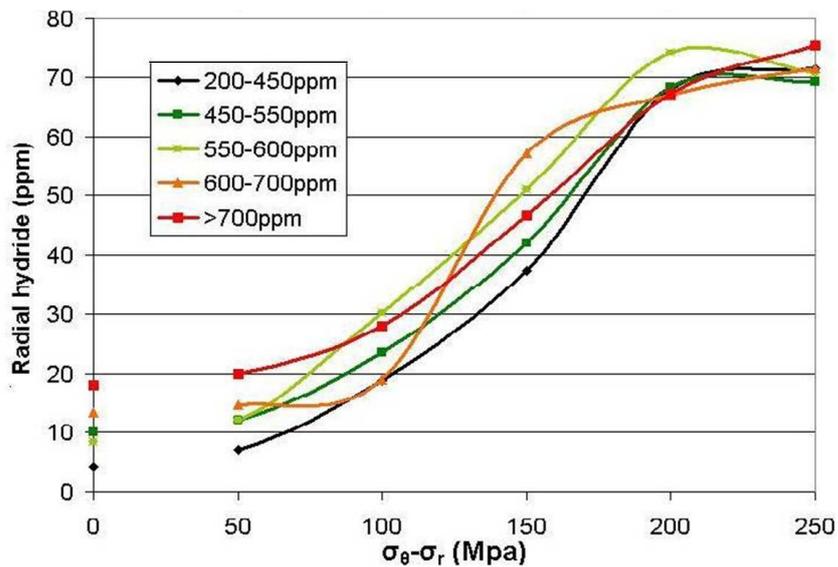


FIGURE 3.17 – Fraction d’hydrures réorientés en fonction de la contrainte circonférentielle moins radiale (proportionnel à la pression appliquée - voir Limon et Lehmann (2004)) sur des gaines de Zircaloy-4 détendu 400 °C (Hellouin de Menibus et Auzoux (2009)).

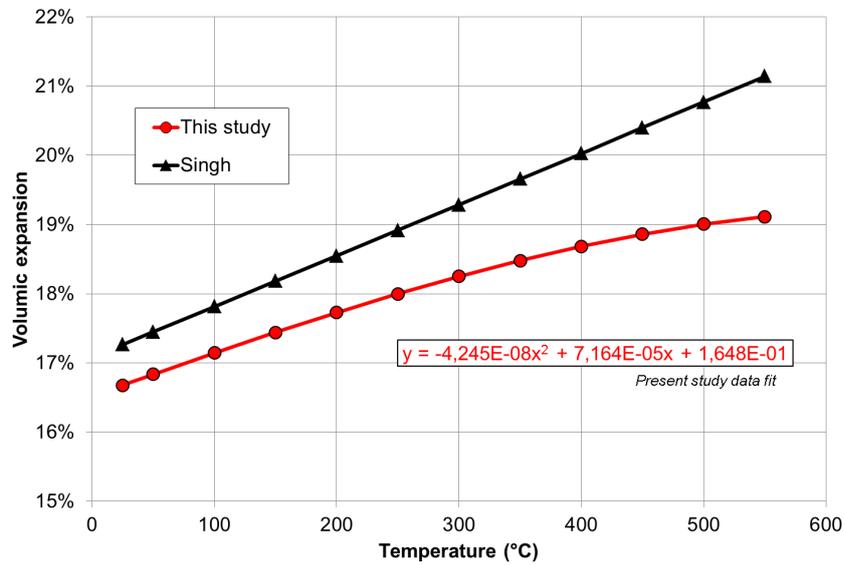
de gaines de Zircaloy-4 détendues non irradiées hydrurées ou non ont été analysées. Elles avaient été obtenues au CEA/SRMA entre 1999 et 2001. Nous avons calculé les courbes de dilatométrie théoriques en chauffage, en considérant l'augmentation de volume induite par l'hydrogène mis en solution solide et la dilatation des hydrures non dissous, ainsi que la réduction de volume induite par la dissolution d'hydrures précipités. Les apports de ce travail sont :

- Le calcul des dilatations volumiques induites par la précipitation des hydrures a été effectué en prenant en compte la stœchiométrie des hydrures  $\delta$ , qui dépend de la température d'après le diagramme de phases du système Zr-H. Ce dernier a été calculé avec le logiciel Thermo-Calc dans la présente étude. Carpenter (1973) et Singh et al. (2007) n'avaient considéré qu'une stœchiométrie  $ZrH_x$  constante. Les dilatations volumiques et directionnelles sont représentées sur la figure 3.18, les résultats numériques sont reportés dans le tableau 3.3. A 25 °C, la déformation volumique associée à la précipitation des hydrures est de  $9,7 \times 10^{-4}\%/wppm$ , contre  $1,3 \times 10^{-3}\%/wppm$  pour l'hydrogène en solution solide ;

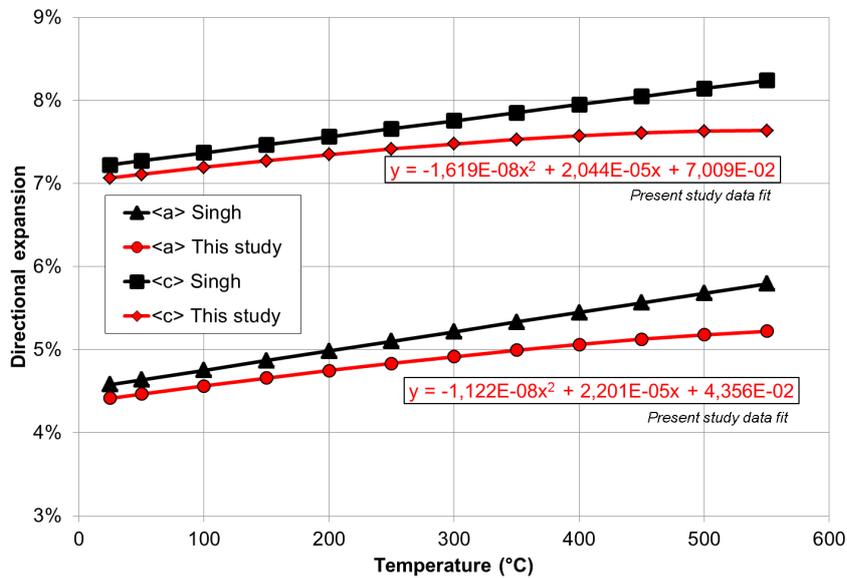
		Température (°C)		
		25	300	500
Zirconium - $\alpha$	a (nm)	0.323	0.324	0.324
	c (nm)	0.515	0.516	0.517
	Volume de la maille (nm <sup>3</sup> )	0.140	0.141	0.141
	Volume / at. Zr (nm <sup>3</sup> /at)	0.023	0.023	0.024
Hydrure - $\delta$	Stœchiométrie x	1.555	1.483	1.391
	a (nm)	0.477	0.480	0.482
	Volume de la maille (nm <sup>3</sup> )	0.109	0.111	0.112
	Volume / at. Zr (nm <sup>3</sup> /at)	0.027	0.028	0.028
Dilatation relative	Volumique $\alpha \rightarrow \delta$ (%)	16.68%	18.25%	19.01%
	Direction $\langle a \rangle$ (%)	4.58%	4.92%	5.18%
	Direction $\langle c \rangle$ (%)	7.22%	7.48%	7.63%
	$\langle c \rangle / \langle a \rangle$ (%/%)	1.60	1.52	1.47

Tableau 3.3 – Dilatation volumique et directionnelle induite par la précipitation d'hydrures  $\delta$  dans une matrice de zirconium d'après l'hypothèse PLTS (expliquée ci-après) proposée par Carpenter (1973).

- Deux hypothèses avaient été avancées pour estimer la dilatation induite par les hydrures. Celle proposée par Carpenter (1973) est basée sur un calcul d'empilement de sphères représentant les atomes (approche détaillée en annexe F page 341). Elle est appelée PLTS pour Pure Lattice Transformation Strains. Celle de Perovic et al. (1983) suppose que la déformation calculée par Carpenter (1973) est intégralement accommodée dans la direction normale à l'épaisseur des plaquettes d'hydrures. Elle est appelée PSTS pour Pure Shear Transformation Strains. La simulation des courbes de dilatométrie dans la direction axiale de gaines hydrurées jusqu'à 1000wppm montre que l'hypothèse PSTS permet de reproduire correctement les résultats expérimentaux (figure 3.19(b)), contrairement à l'hypothèse PLTS (figure 3.19(a)). Ce résultat est confirmé sur des tronçons prélevés à 45° de la direction axiale des tubes, à la texture proche



(a)



(b)

FIGURE 3.18 – Dilatation (a) volumique et (b) directionnelle induite par la précipitation des hydrures  $\delta$  dans une matrice de zirconium et comparaison avec les résultats de Singh et al. (2007).

de la direction circonférentielle des gaines. La dilatation réelle induite par les hydrures est probablement située entre la situation PSTS et PLTS, mais nous montrons qu'elle est plus proche de l'hypothèse PSTS. L'hypothèse PSTS implique que la contribution de l'hydrogène à la croissance axiale des gaines en Zircaloy-4 à fort taux de combustion est estimée à 6% (détails du calcul dans l'article soumis placé en annexe F). Cela est bien inférieur à la contribution de l'ordre de 20% estimée par Barberis et al. (2007), ce qui n'est pas surprenant puisque ces auteurs ont supposé que la dilatation induite par les hydrures est isotrope, alors que nos résultats montrent que la direction axiale est la moins déformée lors de la prise d'hydrogène. La contribution majoritaire à la dilatation est l'apport d'hydrogène, la partition entre solution solide et hydrogène précipité a un impact du second ordre. Par contre, il est nécessaire de prendre en compte la partition entre solution solide et hydrures pour comprendre et modéliser correctement le comportement dilatométrique du zirconium hydruré.

Une perspective de ce travail est de comprendre la dilatation du matériau avant et après hydruration à 25 °C. Des plaques mesurées dans la direction transverse et longitudinale avant et après hydruration ont montré que la dilatation directionnelle induite est similaire (King et al. (2002), Blat-Yriex et al. (2008), Ovejero et al. (2008), Krebs et al. (2012)) alors que la texture n'est généralement pas identique dans ces deux directions. Cela peut provenir d'une texture des plaques Zy4 plus radiale que celle des tubes. Par ailleurs, la différence de dilatation entre la direction axiale et circonférentielle est maximisée dans notre estimation qui considère une situation limite 100% PSTS. La dilatation réelle sera probablement moins marquée. Des essais de dilatométrie supplémentaires sur matériau hydruré seraient intéressants pour confirmer ce modèle, par exemple dans une direction alignée avec une grande majorité d'axes  $\langle c \rangle$ . Des teneurs en hydrogène élevées ( $>1000$  wppm) permettraient de maximiser l'effet des hydrures non dissous.

### 3.3.4 Limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium

#### 3.3.4.1 Limites de solubilités mesurées expérimentalement

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium présente un hystérésis : elle n'est pas la même en dissolution ou en précipitation. La limite de solubilité en dissolution est appelée TSSD pour Terminal Solid Solubility in Dissolution (en wppm) et la limite en précipitation est appelée TSSP pour Terminal Solid Solubility in Precipitation. La différence entre TSSD et TSSP est illustrée sur la figure 3.20. Plusieurs TSSD sont reportées sur la figure 3.21(a) et plusieurs TSSP sur la figure 3.21(b) (seules les limites de solubilité identifiées sur le domaine de température de 300 à 400 °C sont indiquées). Les expressions numériques des limites de solubilité identifiées par différentes équipes sont placées en annexe C.2.

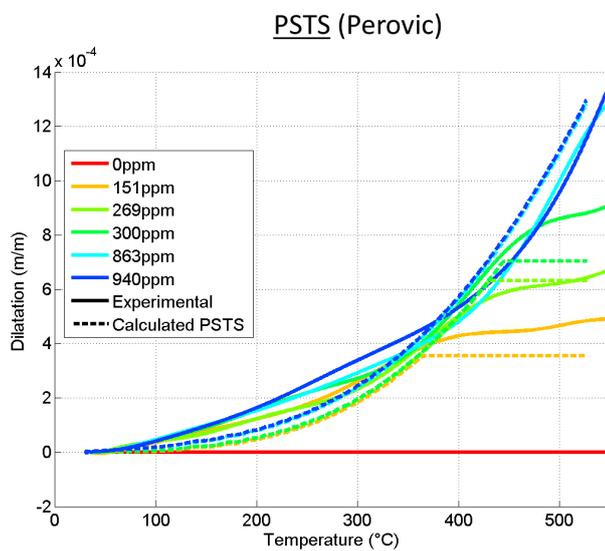
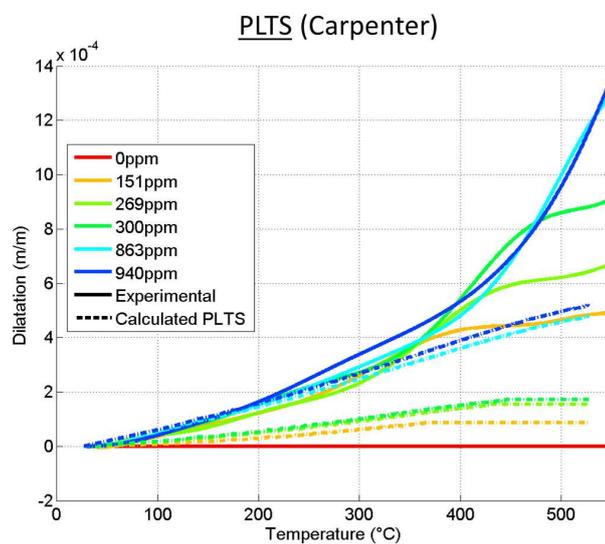


FIGURE 3.19 – Courbes dilatométriques expérimentales et calculées pour différentes teneurs en hydrogène avec l’hypothèse (a) PLTS de Carpenter (1973) ou (b) PSTS de Perovic et al. (1983).

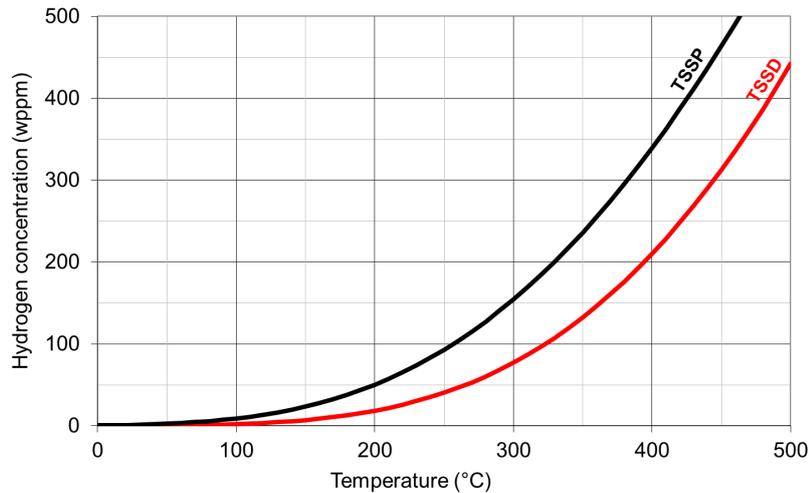
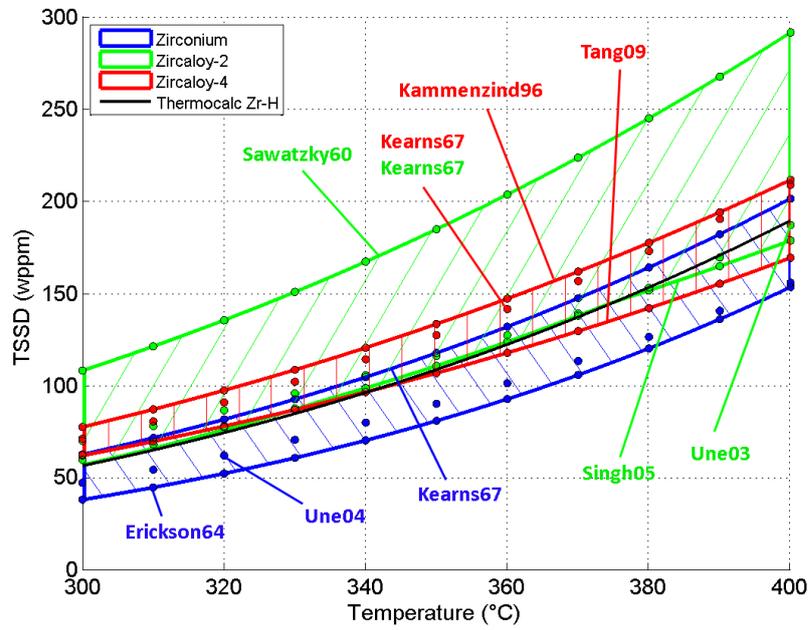


FIGURE 3.20 – Hystérésis de la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium en dissolution et précipitation (d'après Kammenzind et al. (1996) pour du Zircaloy-4 détendu non irradié).

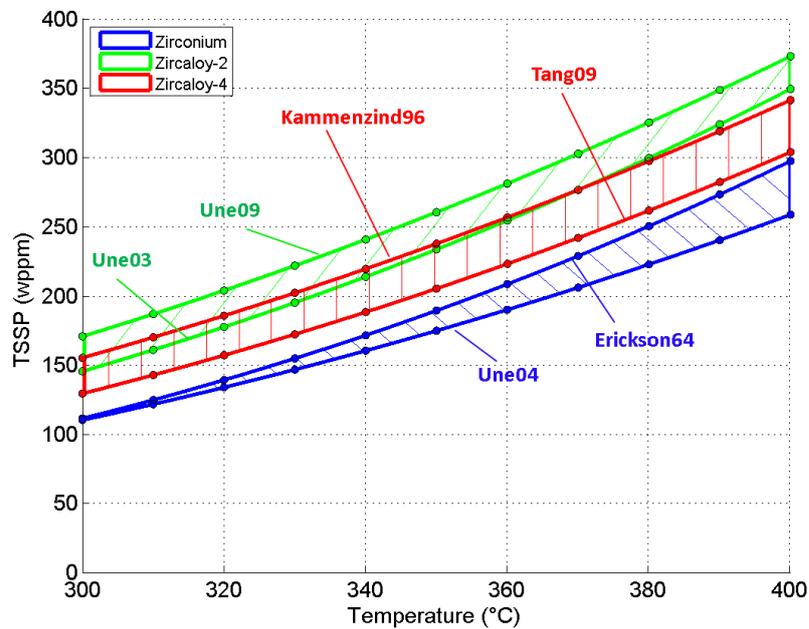
### 3.3.4.2 Origine de l'hystérésis

D'après Puls (2009), l'hystérésis provient du travail supplémentaire à apporter pour que la matrice accomode la déformation induite par la précipitation des hydrures. La matrice est d'abord déformée élastiquement dans la phase de germination, puis de manière élasto-plastique lors de la croissance des hydrures (Puls (1984a)). Dans ce sens, plusieurs études rapportent avoir observé des dislocations dites de "misfit" autour d'hydrures (figure 3.22 et Bailey (1963), Nath et al. (1975), Zhao (2008), Shinohara et al. (2009)).

La TSSP dépend particulièrement de l'historique thermique du matériau (Root et Fong (1996)). Les paramètres importants sont la température atteinte lors de la phase de dissolution précédente, la durée de maintien à cette température et la vitesse de refroidissement. Les expériences de Pan et al. (1996) ont montré qu'il est possible de distinguer deux TSSP (figure 3.23). La TSSP1 correspond à la germination de nouveaux hydrures dans la matrice. Elle est supérieure à la TSSP2, qui correspond à la compétition entre germination et croissance d'hydrures déjà germés. Le début de précipitation des hydrures aura lieu à une température plus faible dans un matériau où tous les hydrures sont dissous que dans un matériau où il reste des hydrures précipités à l'issue de l'étape de dissolution. Un effet mémoire induit par des dislocations résiduelles provenant de la précipitation précédente peut apparaître si le matériau n'est pas chauffé suffisamment (température, durée) lors de la dissolution (Cameron et Duncan (1977), Carpenter (1978), Ritchie et Pan (1992), Pan et al. (1996)). La TSSP généralement rapportée est la TSSP1, puisque la TSSP mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à relever le pic correspondant au début de la précipitation.



(a)



(b)

FIGURE 3.21 – Limites de solubilité en (a) dissolution (TSSD) et (b) précipitation (TSSP).

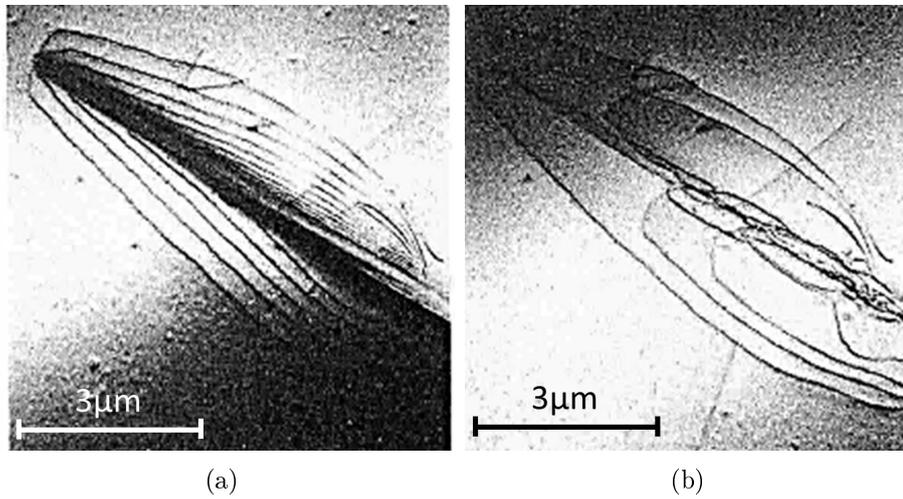


FIGURE 3.22 – Cliché MET du réseau de dislocations autour d'un hydrure  $\gamma$  à (a) 25°C et (b) 127°C (Carpenter (1978)).

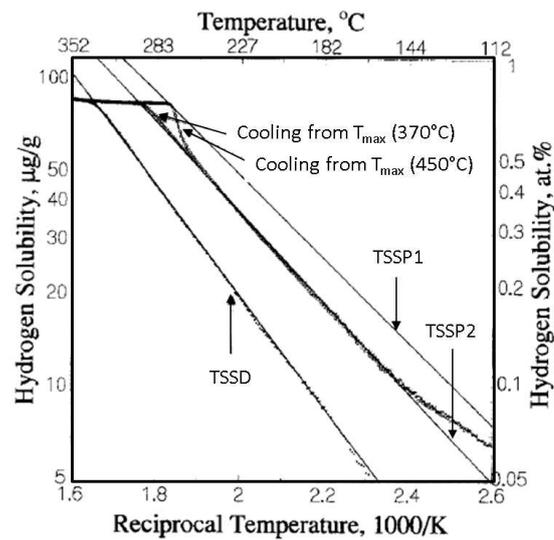


FIGURE 3.23 – TSSD et TSSP1 ou TSSP2 mesurées par Pan et al. (1996).

L'hystérésis a été mise en équation par Puls (1978) et Puls (1981). L'article de Puls (1990) résume le raisonnement proposé. Cette approche est détaillée ici pour éclaircir le fait que l'hystérésis soit expliquée par l'accommodation des hydrures dans la matrice, alors que Puls (2009) indique que l'application d'un champ de contrainte a un effet négligeable sur la limite de solubilité. Par ailleurs, cela permet de discuter de l'effet de différents paramètres sur l'hystérésis, ainsi que d'une éventuelle différence de limite de solubilité entre hydrures circonférentiels et radiaux. Enfin, détailler le raisonnement expliquant l'hystérésis permet de justifier certaines hypothèses effectuées pour les calculs de thermodiffusion d'hydrogène détaillés plus loin.

La limite de solubilité en précipitation ou dissolution dans un matériau non contraint peut s'exprimer par l'équation :

$$TSSP \text{ ou } TSSD = TSS e^{\left(\frac{W_{accomod}}{xRT}\right)} \quad (3.8)$$

Le terme  $TSS = Ae^{-Q/(RT)}$  est la limite de solubilité **à l'équilibre**, dans un matériau non contraint. Ce terme peut être estimé via des calculs thermodynamiques, par exemple avec le code Thermo-Calc (Dupin et al. (1999)). Le terme  $W_{accomod}$  est l'énergie de déformation totale du système hydrure-matrice induite par la précipitation de l'hydrure, par unité molaire. Ce terme est différent en situation de précipitation / germination, en situation de précipitation / germination / croissance d'hydrures déjà précipités, ou en situation de dissolution. En précipitation / germination (TSSP1), le terme  $W_{accomod}$  est uniquement d'origine élastique (d'après l'interprétation de Puls, ce point n'est pas démontré expérimentalement). En précipitation / germination / croissance (TSSP2),  $W_{accomod}$  peut se décomposer en un terme d'énergie de déformation élastique réversible ( $W_{elast,p}$ ) et un terme de déformation plastique irréversible ( $W_{plast}$ ). En dissolution, l'énergie plastique dissipée doit être restituée au système, dont une partie est fournie par la déformation élastique (réversible) qui avait été induite lors de la précipitation.  $W_{accomod}$  est donc défini comme indiqué par les équations :

$$\begin{cases} W_{accomod \ TSSP1} = + (W_{elast}) \\ W_{accomod \ TSSP2} = + (W_{elast,p} + W_{plast}) \\ W_{accomod \ TSSD} = - (W_{plast} - W_{elast,p}) \end{cases} \quad (3.9)$$

En précipitation, le terme  $W_{accomod}$  est positif, donc le terme  $e^{\frac{W_{accomod}}{RT}}$  sera supérieur à 1. Les limites de solubilité en précipitation  $C_{TSSP1}$  et  $C_{TSSP2}$  seront en conséquence décalées par rapport à la limite de solubilité à l'équilibre  $C_{eq}$  vers des teneurs plus élevées pour une température donnée (figure 3.24). La TSSP1 est davantage décalée que la TSSP2 ( $TSSP1 > TSSP2$ ), puisque pour un même niveau de déformation, l'énergie élastique ( $W_{elast}$ ) est supérieure à l'énergie élasto-plastique ( $+(W_{elast,p} + W_{plast})$ ).

Dans le cas d'un matériau avec un comportement mécanique plastique parfait ou avec une capacité d'écroutissage relativement faible, ce qui est le cas des alliages de zirconium, le terme  $W_{plast}$  sera bien supérieur au terme  $W_{elast,p}$ . En

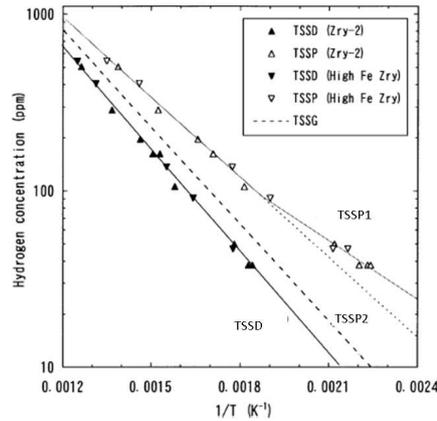


FIGURE 3.24 – Limites de solubilités TSSD, TSSP1 expérimentales pour du Zircaloy-2 ou du Zircaloy à haute teneur en fer mesurées par DSC et estimation de la TSSP2, d'après Une et Ishimoto (2003).

conséquence, la TSSD sera plus proche de la TSS que la TSSP1 et la TSSP2. À l'inverse, le terme  $W_{elast,p}$  dominera pour un matériau avec une limite d'élasticité élevée et une forte capacité d'écroutissage. Dans ce cas l'hystérésis sera faible : la TSSD, la TSSP1 et la TSSP2 seront presque superposées, mais décalées vers des teneurs élevées par rapport à la limite à l'équilibre. Autrement dit, l'hystérésis entre la TSSD et TSSP2 est fonction de  $2W_{plast}$ . Le calcul de l'énergie d'accommodation dépend de la forme des précipités et du comportement mécanique de la matrice et des précipités. Elle a été calculée par Puls (1989) pour différentes valeurs de limite d'élasticité d'une matrice à écroutissage plastique parfait et en considérant que les hydrures ont un comportement élastiques et qu'ils sont de forme sphérique. En se basant sur ces données, nous avons calculé les énergies d'accommodation en utilisant la limite d'élasticité à 350 °C du Zircaloy-4 recristallisé (de l'ordre de 130MPa) et celle du détendu (de l'ordre de 400MPa), d'après Legrand et al. (2003). L'écart entre les TSSD du Zircaloy-4 recristallisé et détendu est faible ( $W_{accomod} = -0,308kJ/molH$  et  $-0,446kJ/molH$ ). L'écart des TSSP sera plus important ( $W_{accomod} = 0,604kJ/molH$  et  $1,332kJ/molH$ ), celle de l'état détendu étant la plus éloignée des conditions à l'équilibre. Ce calcul est cohérent avec le fait que la TSSP dépend davantage du matériau (état métallurgique, taille de grains, éléments d'additions...) que la TSSD. Une et Ishimoto (2003) ont comparé l'application numérique de cette théorie avec des TSSD et TSSP mesurées expérimentalement par DSC. L'écart peut atteindre 100% sur les valeurs des énergies d'accommodation.

Pour conclure, il est bien accepté que l'hystérésis provient de l'accommodation par la matrice de la déformation induite par la précipitation des hydrures. Le modèle développé par Puls (1984a) a le mérite de justifier ce phénomène sur des bases thermodynamiques rigoureuses. Néanmoins, ce modèle ne permet pas de prédire l'hystérésis mesurée expérimentalement de manière particulièrement précise. Une des limitations de cette approche est que la microstructure du matériau n'est pas prise

en compte (différents sites de germination d'hydrures). La différence de limite de solubilité entre plusieurs alliages ne peut probablement pas s'expliquer uniquement en se basant sur des propriétés matériaux macroscopiques (limite d'élasticité, capacité d'écroutissage).

### 3.3.4.3 Influence de la contrainte sur la limite de solubilité

Les annexes de l'article de Puls (2009) détaillent l'effet d'un champ de contrainte mécanique externe sur les limites de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium. Cela revient à introduire un terme  $W_{interact}$  supplémentaire :

$$C_{TSSD \text{ ou } TSSP} = C_{eq} e^{-\frac{(W_{accomod})}{RT}} e^{\frac{(W_{interact})}{RT}} \quad (3.10)$$

Le terme  $W_{interact}$  correspond à l'énergie d'interaction entre la contrainte extérieure appliquée et les déformations induites par la formation d'hydrures ou la dissolution d'hydrures. Le terme  $W_{interact}$  peut se décomposer en deux termes de signe opposé, le premier lié à l'insertion ou retrait de l'hydrogène en solution solide et le second lié à la précipitation ou dissolution des hydrures.

$$\begin{cases} W_{interact \ TSSD} = + \sigma_{ij}^{ext} \varepsilon_{ij}^{Hydrogene} \bar{V}_{Zr} - \sigma_{ij}^{ext} \varepsilon_{ij}^{Hydrures} \frac{\bar{V}_{Zr}}{x} \\ W_{interact \ TSSP} = - W_{interact \ TSSD} \end{cases} \quad (3.11)$$

Le terme concernant les hydrures est divisé par  $x$ , qui est la stœchiométrie de l'hydrure  $ZrHx$ , puisqu'un hydrure correspond à 1 mol d'hydrogène pour  $1/x$  mol de zirconium.  $\bar{V}_{Zr}$  est le volume molaire partiel du zirconium (le volume occupé par 1 mol de zirconium). MacEwen et al. (1985) a mesuré les déformations induites par l'insertion d'hydrogène en solution solide (Déformation par concentration en hydrogène exprimée en ratio atomique noté  $x$ ) :

$$\begin{cases} \varepsilon_a = 3,3\%/x \\ \varepsilon_c = 5,4\%/x \end{cases} \quad (3.12)$$

En supposant un hydrure circonferentiel dans une gaine avec une texture cristallographique telle que les axes  $\langle c \rangle$  soient parallèles à la direction radiale, la contribution de l'hydrogène en solution solide est donnée par :

$$\sigma_{ij}^{ext} \varepsilon_{ij}^{Hydrogene} \bar{V}_{Zr} = (0,054\sigma_{rr} + 0,033\sigma_{\theta\theta} + 0,033\sigma_{zz}) \bar{V}_{Zr} \quad (3.13)$$

Concernant la contribution des hydrures, deux hypothèses ont été proposées (PLTS et PSTS - voir la section 3.3.3 page 71). En prenant en compte les corrections sur la stœchiométrie de l'hydrure  $\delta$  que nous avons apporté vis à vis des travaux de Carpenter (1973), la contribution des hydrures avec l'hypothèse PLTS à 300 °C est :

$$\sigma_{ij}^{ext} \varepsilon_{ij}^{Hydrures} \bar{V}_{Zr}/x = (0,0747\sigma_{rr} + 0,0491\sigma_{\theta\theta} + 0,0491\sigma_{zz}) \bar{V}_{Zr}/1,48 \quad (3.14)$$

Le facteur 1,48 au dénominateur correspond à la stœchiométrie de la frontière  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  à 300 °C. Par contre, si l'hypothèse PSTS est utilisée :

$$((\sigma_{ij}^{ext} \varepsilon_{ij}^{Hydrures}) \times \bar{V}_{Zr})/x = ((0,1823\sigma_{rr}) \times \bar{V}_{Zr})/1,48 \quad (3.15)$$

L'énergie d'interaction pour la TSSD dans ces deux cas est obtenue en soustrayant l'équation 3.14 à l'équation 3.13, ce qui donne l'équation :

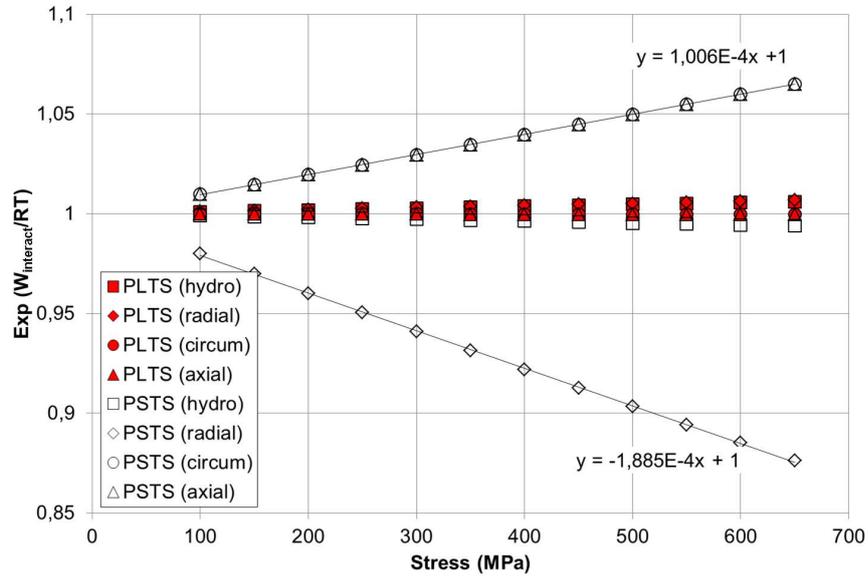
$$\begin{cases} W_{interact}^{PLTS} = (0,00353\sigma_{rr} - 0,00018\sigma_{\theta\theta} - 0,00018\sigma_{zz})\bar{V}_{Zr} \\ W_{interact}^{PSTS} = (\sigma_{rr} \times -0,06918 + \sigma_{\theta\theta} \times 0,03300 + \sigma_{zz} \times 0,03300) \times \bar{V}_{Zr} \end{cases} \quad (3.16)$$

Pour la TSSP les signes de l'équation (3.16) sont inversés. Le terme  $e^{W_{interact}/RT}$  correspond au facteur multiplicatif appliqué à la limite de solubilité en présence d'un champ de contraintes (équation (3.10) - le niveau de contrainte est sans effet sur le solvus si ce facteur est égal à 1). La figure 3.25(a) donne la valeur de ce coefficient pour l'hypothèse PLTS et PSTS en fonction de la valeur de la contrainte appliquée, selon qu'elle soit hydrostatique, purement radiale ou purement circonférentielle, dans le cas d'un hydrure purement circonférentiel. Quelle que soit l'hypothèse retenue, l'effet d'un champ hydrostatique est faible. Cela est cohérent avec la conclusion de Puls (2009) qui indique un effet très limité de la contrainte sur le solvus en DHC<sup>5</sup>. L'effet négligeable en cas de chargement hydrostatique est un équilibre entre l'augmentation de volume dans la direction circonférentielle et axiale par la solution solide, et une réduction dans la direction radiale du fait de la dissolution des hydrures. Par contre, l'hypothèse PSTS (qui a permis de reproduire correctement les courbes dilatométriques sur matériau hydruré) indique un effet non négligeable en cas de contraintes uniaxiales (de -12% à +6%). Sachant que la TSSD à 300 °C est égale à 80wppm approximativement, celle-ci est augmentée de 5wppm en cas d'application d'une contrainte de 600MPa circonférentielle. En prenant en compte la texture des gaines en Zircaloy-4 détendu, avec les facteurs de Kearns  $f_r = 0.6$ ,  $f_\theta = 0.3$  et  $f_z = 0.1$ , l'effet de la contrainte hydrostatique reste négligeable (figure 3.25(b)), et l'effet des chargements uniaxiaux est réduit.

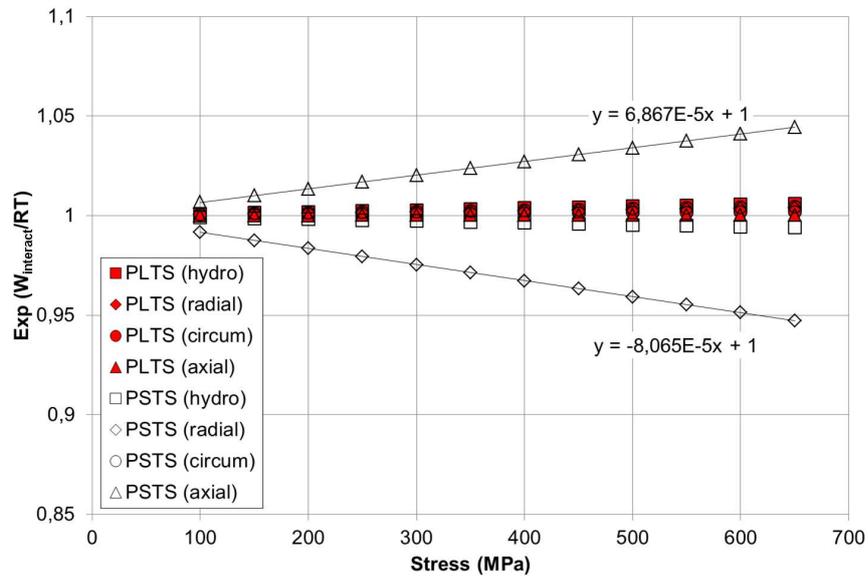
Kim et Park (2008) contredisent le fait que le rôle de la contrainte soit négligeable sur la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium dans leur explication du mécanisme de DHC<sup>6</sup>.

5. DHC : Delayed Hydride Cracking - Mécanisme de développement d'une fissure par diffusion d'hydrogène, précipitation d'hydrures en pointe de fissure puis rupture. La cinétique de cette fissuration est inférieure à  $10^{-7}m/s$  (Coleman (2011)). Le champ de contrainte en pointe de fissure atteint un taux de triaxialité élevé, par exemple égal à 2,47 dans l'application numérique effectuée par Puls (2009) (Annexe B de son document). Le taux de triaxialité est égal à la pression hydrostatique  $(1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}))$  divisé par la contrainte équivalente, généralement celle de von Mises égale à  $1/\sqrt{2}\sqrt{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{11} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2}$  si les termes de cisaillement sont négligés.

6. Les divergences entre Coleman (2011) (et d'autres équipes) et Kim et al. (2008) sur le mécanisme de DHC est à l'origine du moteur de diffusion. Coleman (2011) considère que le moteur de



(a)



(b)

FIGURE 3.25 – Terme multiplicatif exprimant l'effet de la contrainte sur la TSSD pour l'hypothèse PLTS et PSTS, pour des champs de contraintes mécaniques hydrostatiques, radiaux, circonférentiels ou axiaux pour un hydrure circonférentiel sur une gaine avec les axes  $\langle c \rangle$  (a) purement radiaux et (b) à  $\pm 30^\circ$  de la direction radiale.

En conclusion, les travaux de Puls montrent que l'effet de la contrainte sur les solvus est négligeable à fort taux de triaxialité, et reste limité en cas de sollicitations uniaxiales (quelques wppm). Ce travail théorique est en accord avec les résultats de Colas (2012) qui n'avait pas remarqué une modification significative de la limite de solubilité lors de l'application de contrainte axiale en absence de réorientation d'hydrures. Ce point requiert néanmoins davantage de confirmations expérimentales.

### 3.3.4.4 Effet de la déformation plastique

Les travaux de Puls et al. (2003) ont montré que l'effet de la déformation plastique sur la limite de solubilité est faible si la forme elliptique des hydrures est prise en compte. Par contre, un effet de la déformation plastique est d'augmenter la limite élastique par écrouissage, ce qui modifie la répartition entre l'énergie d'accommodation élastique et plastique. Cet effet est probablement limité dans le cas des alliages de zirconium puisque son coefficient d'écrouissage est faible ( $n = \partial \ln \sigma / \partial \ln \varepsilon^p \approx 0,06$ ).

### 3.3.4.5 Effet de l'état métallurgique et de la taille de grain

Peu de données sur la limite de solubilité sont disponibles pour le Zircaloy-4 détendu. Kearns (1967) n'a pas observé d'effet de la taille de grains sur la limite de solubilité TSSD. Néanmoins, les matrices détendues ont des limites d'élasticité plus importantes, ce qui devrait décaler l'hystérésis vers de plus hautes teneurs en hydrogène d'après la théorie de Puls (2009) (La TSSP serait davantage décalée que la TSSD du fait de la variation exponentielle du terme  $e^{\frac{W_{interact}}{RT}}$ ).

### 3.3.4.6 Effet de la température

L'évolution de l'hystérésis avec la température peut se mesurer en pourcentage par le terme  $(T_{TSSD} - T_{TSSP})/T_{TSSP}$  à une concentration donnée ( $T_{TSSD}$  est la température en Kelvin associée à la concentration TSSD). Puisque la TSSD est proche de la TSS dans le cas du zirconium et de ses alliages, nous supposons que ces deux limites sont identiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} TSSD \approx TSS = TSSP \\ \equiv A e^{\frac{-Q}{RT_{TSS}}} = A e^{\frac{-Q+W_{elast}}{RT_{TSSP}}} \\ \equiv \frac{T_{TSS}}{T_{TSSP}} = \frac{Q}{Q - W_{elast}} \end{array} \right. \quad (3.17)$$

diffusion est l'effet de la contrainte sur le potentiel chimique. Le gradient de contrainte génère un gradient de potentiel chimique. Cela conduit à rajouter un terme à l'équation générale de diffusion, tel que cela sera présenté dans le présent manuscrit. Par contre, Kim et al. (2008) supposent que le niveau élevé de contrainte en pointe de fissure induit une diminution du solvus, ce qui génère un gradient de concentration d'hydrogène en solution solide et donc un gradient de potentiel chimique. Si le résultat obtenu est similaire (diffusion d'hydrogène vers la pointe de fissure), ces deux approches reposent sur des mécanismes bien différents.

Le terme  $(T_{TSS} - T_{TSSP})/T_{TSSP}$  peut alors s'exprimer comme :

$$\frac{T_{SS} - T_{SSP}}{T_{SSP}} = \frac{T_{SS}}{T_{SSP}} - 1 = \frac{Q - Q + W_{elast}}{Q - W_{elast}} = \frac{1}{\frac{Q}{W_{elast}} - 1} \quad (3.18)$$

Pour un niveau de déformation donné, l'énergie élastique décroît avec le module de Young, et donc également avec la température. Le terme  $(T_{SSD} - T_{SSP})/T_{SSP}$  diminue donc avec la température. Cela est en bon accord avec les résultats expérimentaux montrés sur la figure 3.26. Par ailleurs, la ductilité des hydrures insérés dans la matrice de zirconium augmente avec la température (Grange et al. (2000)). Cela permet d'absorber une partie de l'énergie qui aurait sinon dû être accommodée par la matrice, et réduit donc l'hystérésis. Enfin, la stœchiométrie  $x$  des hydrures  $ZrHx - \delta$  décroît avec la température (figure 3.9), ce qui tend également à réduire l'hystérésis.

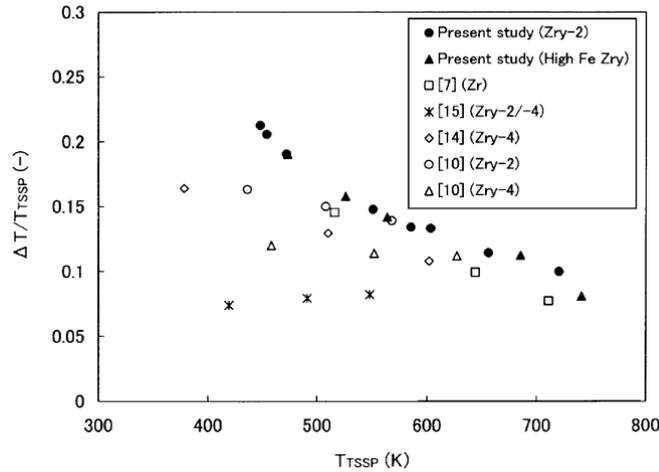


FIGURE 3.26 – Évolution du terme  $(T_{SSD} - T_{SSP})/T_{SSP}$  en fonction de la température TSSP (Une et Ishimoto (2003)).

### 3.3.4.7 Effet de l'irradiation

La synthèse bibliographique de Adamson (2006) montre que le niveau d'irradiation induit une augmentation des limites de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium. McMinn et al. (2000) ont observé que la TSSP apparente est significativement augmentée, ainsi que la TSSD apparente mais de manière moins marquée. Vizcaino et al. (2002, 2005) et Sasahara et al. (2005) ont fait le même constat en ne mesurant que la TSSD. Le mécanisme proposé par ces auteurs est un piégeage des atomes d'hydrogène sur des lacunes formées par l'irradiation, ce qui augmente la limite de solubilité effective. Ce mécanisme est compatible avec les calculs ab initio de Iwasawa et al. (2008) qui montrent que les atomes d'hydrogène ne peuvent pas s'éloigner

facilement de lacunes présentes dans la réseau HCP. Sans invoquer de piégeage, cela peut aussi être expliqué avec la théorie de Puls (2009) sur l'hystérésis : l'irradiation durcissant la matrice tant que les défauts ne sont pas restaurés, l'hystérésis devrait être décalé vers les fortes teneurs, et cet effet sera plus marqué sur la TSSP que sur la TSSD (variation exponentielle du terme  $e^{\frac{W_{interact}}{RT}}$ ). Vizcaino et al. (2005) ont observé que la restauration du matériau par traitements thermiques permettait de libérer la totalité des atomes d'hydrogène piégés pour les matériaux à basse fluence ( $< 5 \times 10^{25} n/m^2$ ), alors qu'une partie n'est pas libérée pour des fluences plus élevées. Par contre, une publication récente de Une et al. (2009) indique ne pas avoir remarqué d'effet marqué de l'irradiation sur du Zircaloy-2 irradié à  $5, 4-12, 9 \times 10^{25} n/m^2$  sur la limite de solubilité. Ce point est donc sujet à controverse.

### 3.3.4.8 Effet des éléments d'addition

Le Zircaloy-2 possède une solubilité supérieure au zirconium- $\alpha$  (Takagi et al. (2002), Une et Ishimoto (2004)), ce qui explique la forte teneur en hydrogène retrouvée dans le liner interne en zirconium- $\alpha$  des gaines japonaises en Zircaloy-2. La limite de solubilité du Zircaloy-4 est similaire à celle du Zircaloy-2. Néanmoins, l'écart entre les limites de solubilité du zirconium et des Zircaloy-2 et -4 est faible (Kearns (1967) - voir figure 3.21(a)).

### 3.3.4.9 Cinétique de précipitation et de dissolution des hydrures

La figure 3.27 montre que la TSSP est affectée par la cinétique de refroidissement pour des vitesses supérieures à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ <sup>7</sup>. Une et Ishimoto (2003) ont montré que la cinétique de précipitation est correctement modélisée jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  pour une cinétique de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  par :

$$H(\text{wppm}/s) = 1,18 \times 10^3 \exp(-35716/RT) \quad (3.19)$$

L'équation (3.19) représentée sur la figure 3.28 donne un ordre de grandeur de cinétique de précipitation similaire aux mesures de Kammenzind et al. (1996), Tang et Yang (2009), Zanellato et al. (2011) ( $\pm 100\%$ ). À  $400^\circ\text{C}$ , la cinétique de précipitation est de l'ordre de  $60\text{wppm}/\text{min}$  (figure 3.28). La TSSP diminuant de l'ordre de  $25\text{wppm}$  entre  $400^\circ\text{C}$  et  $390^\circ\text{C}$ , le résultat de Zanellato et al. (2011) montrant la disparition d'effets cinétiques significatifs à partir d'un refroidissement de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  semble cohérent : cette cinétique de refroidissement ( $25\text{wppm}/\text{min}$ ) devient suffisamment plus lente que la précipitation des hydrures ( $60\text{wppm}/\text{min}$ ). Une et Ishimoto (2003) ont montré que l'énergie d'activation de la cinétique de précipitation est similaire à celle de la diffusion de l'hydrogène dans le zirconium jusqu'à  $380^\circ\text{C}$ , mais

7. La TSSD montrée sur la figure 3.27 est également décalée pour des vitesses supérieures à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , mais dans la direction opposée à celle qui aurait été attendue, pour une raison non déterminée par Zanellato et al. (2011). Cela peut être lié au fait que les vitesses de refroidissement avant les phases de chauffage ne sont pas les mêmes pour chaque condition, et donc la morphologie des hydrures initiale n'est pas identique.

qu'un mécanisme différent est impliqué à fortes températures (voir les trois points isolés à haute température sur la figure 3.28). La précipitation semble donc limitée par la diffusion d'hydrogène, au moins à basse température.

Kearns (1968) a montré que la cinétique de dissolution est théoriquement rapide, de l'ordre de quelques secondes, et limitée par la diffusion de l'hydrogène du site de l'hydrure vers la matrice. Cet effet n'est pas précisément quantifié expérimentalement à notre connaissance. Par ailleurs, plus les hydrures sont larges, plus ils seront lents à dissoudre intégralement. A l'instar de Kammenzind et al. (1996), nous considérerons que la cinétique de dissolution est instantanée dans nos calculs de thermodiffusion.

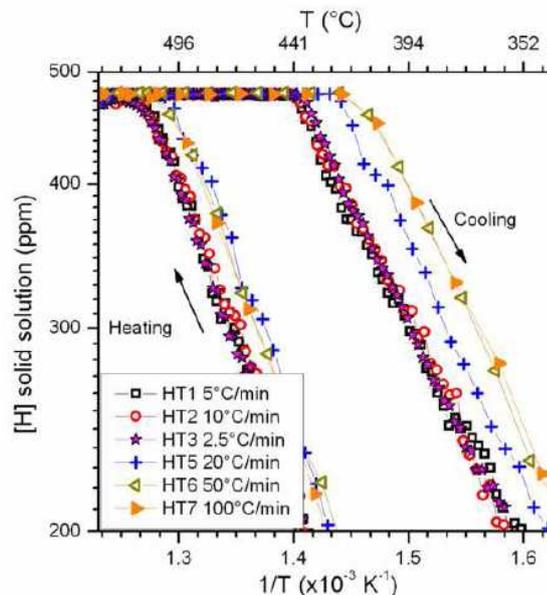


FIGURE 3.27 – Effet de la vitesse de chauffage et refroidissement sur la TSSD et la TSSP mesuré par diffraction in situ (Zanellato et al. (2011)).

#### 3.3.4.10 Solubilité à basse teneur en hydrogène

Un changement de comportement de la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium a été observé à basse température ( $T < 260\text{-}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en précipitation par Pan et al. (1996), McMinn et al. (2000), Une et Ishimoto (2003), Zanellato et al. (2011) et de façon moins marquée en dissolution par Zanellato et al. (2011). Cet effet est lié à un aspect cinétique d'après Zanellato et al. (2011), qui ont observé ce phénomène pour des cinétiques de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  mais pas de  $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  comme le montre la comparaison entre les figures 3.29(a) et (b). Le mécanisme physique à la source de ce phénomène n'est par contre pas déterminé à notre connaissance.

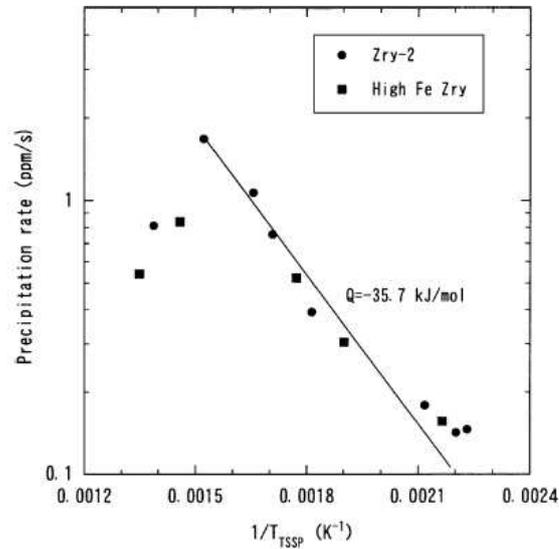


FIGURE 3.28 – Vitesse moyenne de précipitation des hydrures déterminée par calorimétrie différentielle à balayage en fonction de la température (Une et Ishimoto (2003)).

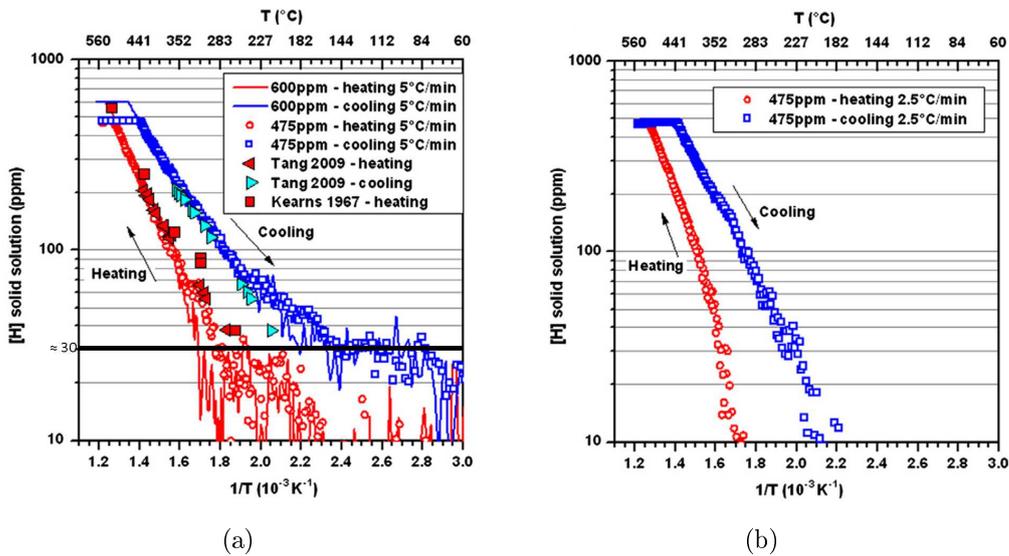


FIGURE 3.29 – Limites de solubilité au chauffage et refroidissement de plaques de Zircaloy-4 recristallisé mesurées par suivi en DRX in situ en synchrotron montrant un changement de comportement à basse température à (a)  $5^{\circ}\text{C/s}$  mais pas à (b)  $2,5^{\circ}\text{C/s}$  (Zanellato et al. (2011)).

### 3.3.4.11 Mécanisme de surchargement

Lors d'un chargement en hydrogène en conditions isothermes, que ce soit par voie gazeuse ou par corrosion (bain de LiOH), l'hydrogène pénètre dans le matériau et diffuse sous forme de solution solide. Si l'on considère que la quantité d'hydrogène qui peut être maintenue sous forme de solution solide est fixée par la limite de solubilité, le transport diffusif de l'hydrogène prend fin lorsque la concentration en hydrogène atteint la limite de solubilité dans l'intégralité du matériau, puisqu'il n'existe alors plus de moteur de diffusion. L'hydrogène qui pénètre ensuite dans le matériau devrait former une couche d'hydrures massifs sous la surface exposée, quelle que soit la vitesse de chargement en hydrogène. Néanmoins, les chargements isothermes par corrosion (Asher et Trowse (1970)) ou par voie gazeuse (Grange (1998), présente étude) permettent d'obtenir des distributions homogènes d'hydrogène à des teneurs supérieures à la limite de solubilité. Par exemple, Asher et Trowse (1970) ont obtenu des éprouvettes de teneur de 360wppm après un traitement à 316 °C, température à laquelle la TSSP est de l'ordre de 100-120wppm. Plus précisément, Cox et Ling (1979) ont montré que selon la vitesse de chargement en hydrogène, soit un rim se forme en surface, soit une teneur en hydrogène homogène dans l'épaisseur est obtenue.

Pour expliquer ce phénomène, Marino (1971) a proposé un mécanisme de surchargement, tel que la limite de solubilité soit augmentée en présence d'hydrures précipités (la matrice se "surcharge" en solution solide). La limite de solubilité en précipitation serait ainsi fonction de la teneur en hydrogène précipité. Ce mécanisme est opposé aux notions de TSSP1 et TSSP2. Si un rim est présent à l'extérieur lors du chargement en hydrogène, la limite de solubilité dans cette zone est la TSSP2. A l'inverse, la TSSP1 s'applique au reste du matériau s'il est supposé qu'il ne possède pas encore d'hydrures précipités. Puisque la TSSP1 est supérieure à la TSSP2, cela forme un moteur de diffusion vers l'extérieur de la gaine.

Une autre explication possible est qu'une fois que la limite de solubilité est atteinte dans la quasi-totalité du matériau, des hydrures peuvent précipiter n'importe où et pas seulement en surface, du fait des hétérogénéités du matériau. Cette explication est basée sur l'idée d'Asher et Trowse (1970) (figure 3.30) qui distinguaient une limite de solubilité idéale (identique en tout point pour une température isotherme) et une limite de solubilité réelle qui dépend d'hétérogénéités microscopiques (joint de grains, champs de contraintes...). Lorsqu'un hydrure précipite, la matrice environnante est appauvrie en solution solide, ce qui génère des micro-gradients de concentration en hydrogène. Cela permet la diffusion d'hydrogène vers le cœur du matériau. Ce mécanisme montrerait une limite d'une approche de modélisation macroscopique de la thermodiffusion d'hydrogène. À défaut de plus d'informations, nous ferons l'hypothèse que la limite de solubilité ne dépend pas de la teneur en hydrogène précipité.

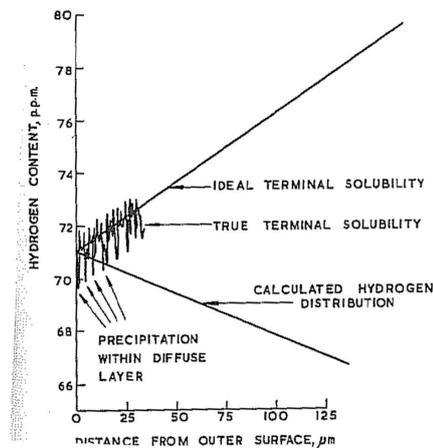


FIGURE 3.30 – Concept d’une limite de solubilité microscopique (True terminal solubility) d’après Asher et Trowse (1970).

### 3.3.4.12 Limites de solubilité des hydrures radiaux

Puls (2009) explique que les hydrures radiaux et circonférentiels ont les mêmes plans d’habitat dans la matrice de zirconium. Ils auront donc la même limite de solubilité en absence de contrainte. Néanmoins, Colas (2012) a montré que la température de précipitation est diminuée de 400 °C à 350 °C pour des gaines de Zircaloy-4 détendu hydrurées de 190 à 245wppm lorsqu’une certaine proportion des hydrures est réorientée sous application d’une contrainte axiale de 230MPa. L’effet de la contrainte sur la limite de solubilité, que ce soit en présence de réorientation d’hydrures ou non, demande davantage de travaux.

### 3.3.4.13 Limites de solubilité des hydrures $\gamma$

L’hystérésis généralement mesuré correspond aux hydrures  $\delta$ , puisque ce sont les plus fréquemment rencontrés. L’étude de Tulk et al. (2012) a montré que la TSSD est significativement décalée vers des teneurs plus élevées pour une température donnée en présence d’hydrures  $\gamma$ . Cette observation montre qu’il est possible qu’une partie de la variabilité entre les TSSD et TSSP de la littérature soit due à la présence plus ou moins importante de phase  $\gamma$  dans les échantillons des différents études.

### 3.3.5 Synthèse

Cette partie a permis de dégager les points suivants sur l'hydrogène dans les alliages de zirconium :

**Phases d'hydrures.** La phase d'hydrures  $\delta$  est la plus fréquemment observée, une phase d'hydrures  $\varepsilon$  apparaît aux teneurs élevées en hydrogène et une phase d'hydrures  $\gamma$  considérée métastable est parfois observée après des refroidissements rapides ;

**Morphologie des hydrures dans une matrice de zirconium et lieu de précipitation.** Trois échelles ont été distinguées pour les hydrures dans le Zircaloy-4. Les plaquettes microscopiques ( $2\mu m$  de longueur environ) précipitent dans des plans alignés avec les plans de base du zirconium. Elles se placent en escalier pour former des hydrures mésoscopiques ( $4-6\mu m$  de longueur environ) orientés à  $14^\circ$  des plans de base. Si le refroidissement est suffisamment lent pour le permettre, ces derniers précipitent de manière regroupée pour former des hydrures macroscopiques ( $10-100\mu m$ ). La texture cristallographique ainsi que la taille et la forme des grains sont des facteurs influençant les agencements des hydrures et leur orientation. Si une contrainte est appliquée lors d'une étape de refroidissement, l'orientation des hydrures qui précipitent peut être modifiée par rapport à leur orientation naturelle dans une matrice non contrainte ;

**Dilatation induite par les hydrures.** Les hydrures ont une densité plus faible que la matrice de zirconium. Néanmoins, le volume du matériau augmente lors de la phase de dissolution des hydrures. Des courbes de dilatométrie obtenues expérimentalement sur matériau hydruré ont été reproduites par un calcul simple en supposant que l'intégralité de la dilatation induite par les hydrures est accommodée dans la direction normale à son épaisseur ;

**Hystérésis de la limite de solubilité.** L'hystérésis de la limite de solubilité provient de l'accommodation de la matrice lors de la précipitation des hydrures. Pan et al. (1996) ont montré que 4 limites de solubilité peuvent être considérées : la TSSP1 pour la germination, la TSSP2 pour la germination/croissance, la TSSD pour la dissolution, et le solvus à l'équilibre TSS. L'analyse bibliographique réalisée montre que l'hystérésis :

- décroît en fonction de la température ;
- peut évoluer avec la contrainte, mais de façon relativement limitée d'après les développements de Puls. L'effet est plus important sous contrainte uniaxiale que triaxiale. Ce point demande des confirmations expérimentales supplémentaires ;
- n'évolue pas significativement avec la déformation plastique ;

- n'est pas modifiée significativement par l'état métallurgique et la taille de grain. Néanmoins, la théorie développée par Puls (2009) prend en compte des paramètres du matériau (limite élastique, capacité d'écroûissage) dans l'estimation de l'hystérésis, et ces paramètres sont dépendants de l'état métallurgique ;
- semble être affectée par l'irradiation, la TSSP et la TSSD augmentant avec la dose par un mécanisme supposé de piégeage des atomes d'hydrogène, mais des résultats contradictoires ont été rapportés ;
- n'est pas affectée significativement par la teneur en éléments d'addition, du moins dans les intervalles de teneurs présentes dans les alliages utilisés pour le gainage. Le zirconium a une limite de solubilité légèrement inférieure à celle des Zircalloys ;

**Cinétique de précipitation et dissolution.** La cinétique de précipitation est plus lente que la cinétique de dissolution généralement considérée instantanée. Ces deux mécanismes semblent néanmoins tout deux limités par la diffusion d'hydrogène (du moins pour des températures inférieures à 380 °C pour la précipitation) ;

**Solubilité à basse teneur.** Un effet cinétique semble expliquer pourquoi la limite de solubilité à basse température ( $T < 260$  °C) ne suit pas le comportement à haute température, mais la raison de ce mécanisme n'est pas identifiée à ce jour ;

**Superchargement.** Ce mécanisme permettrait d'expliquer le chargement de gaines à des teneurs supérieures à la limite de solubilité. Un mécanisme alternatif pour expliquer ce phénomène est basé sur l'hétérogénéité du matériau.

### 3.4 Diffusion d'hydrogène dans le zirconium

La petite taille de l'atome d'hydrogène (rayon de  $R_H = 46\text{pm}$  - Holliger (2010)) lui permet de diffuser dans le zirconium (rayon de  $R_{Zr} = 164\text{pm}$  - Holliger (2010)) de manière interstitielle. Le moteur de diffusion peut être uniquement un gradient de concentration (loi de Fick - publiée dans Fick (1855), l'historique de cette découverte et son contexte a été détaillé par Philibert (2006)), ou peut inclure d'autres contributions telle que la thermodiffusion. Ces forces supplémentaires induisent que l'équilibre du système n'est pas atteint lorsque la concentration est identique, mais lorsque le potentiel chimique est identique en tout point du matériau. Pour cela l'approche phénoménologique de la thermodynamique des processus irréversibles développée dans les travaux de Lars Onsager peut être utilisée (théorie publiée dans Onsager (1931) pour laquelle il recevra le prix Nobel de chimie en 1968). Dans ce cadre, le phénomène de diffusion de l'hydrogène dans une matrice de zirconium considérée fixe sous l'effet d'un gradient de concentration d'hydrogène en solution solide, de température et de contrainte peut être modéliser en 1D par l'équation (3.20)<sup>8</sup> (se référer à Mohanty (2009) pour le développement théorique permettant d'atteindre cette expression) :

$$J^H = -D_{\text{diffu}} \left( \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{CQ^*}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{C\bar{V}}{RT} \frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (3.20)$$

- $J^H$  est le flux d'hydrogène, en  $kg/m^2/s$  (ou  $wppm/m/s$ ) ;
- $D_{\text{diffu}}$  est le coefficient de diffusion isotrope de l'hydrogène en solution solide dans le zirconium, en  $m^2/s$  ;
- $C$  est la teneur en solution solide d'hydrogène en  $kg/m^3$  (ou  $wppm$ ) ;
- $Q^*$  est la chaleur de transport en  $J/mol$  ;
- $R = 8,314J/mol/K$  est la constante des gaz parfaits ;
- $\bar{V}$  est le volume molaire partiel de l'hydrogène dans le zirconium, qui représente l'augmentation de volume induit par l'insertion d'une mole d'hydrogène en solution solide dans  $1m^3$  de zirconium ;
- $P$  est la pression hydrostatique, qui est égale au tiers de la trace du tenseur des contraintes  $tr(\underline{\sigma})/3$ .

---

8. Cette relation traduit que l'écart à l'équilibre provoque un flux dépendant linéairement de la force associée. Par exemple, la loi de Fourier indique que le flux de chaleur dépend linéairement du gradient thermique, ou la loi de Fick indique que le flux de transport est proportionnel au gradient de concentration. Cette description inclut également des termes couplés, tels que celui de thermodiffusion, de diffusion activée par un terme de gradient de contrainte ou d'électrodifusion. L'électrodifusion n'est pas abordée en détail dans ce manuscrit. Nous avons envisagé d'obtenir des blisters en chauffant les tronçons de gaine par effet Joule. Néanmoins, aucune information n'a été recensée dans la littérature sur le système Zr-H permettant d'évaluer quantitativement le flux de transport d'hydrogène généré pour un gradient de potentiel électrique donné. En ce qui concerne la direction de diffusion, les données sont contradictoires : les atomes d'hydrogène diffusent vers le pôle négatif (cathode) d'après Shewmon (1989), et à l'inverse vers le pôle positif (anode) d'après Wipf (1997).

L'équation (3.20) peut être utilisée en 3D. Le flux  $J$  est alors un vecteur  $1 \times 3$  et le coefficient de diffusion est un tenseur du second ordre, ce qui permet de prendre en compte une éventuelle anisotropie de diffusion. L'évolution temporelle de la concentration en hydrogène est calculée en fonction du flux de transport  $J$  avec l'équation de conservation de la masse (ici en 1D) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (3.21)$$

### 3.4.1 Coefficient de diffusion

#### 3.4.1.1 Équation macroscopique

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène peut être décrit par l'équation (3.22), avec  $H_m$  l'enthalpie de migration en  $J/mol$  :

$$D_{\text{diffu}} = D_0 e^{-H_m/(RT)} \quad (3.22)$$

Différentes valeurs des paramètres de diffusion publiées dans la littérature sont reportées dans le tableau C.1 en annexe C.1 page 306. Certaines valeurs sont reportées sur la figure 3.31. De larges dispersions sont observées entre différentes études, par exemple jusqu'à 50% entre Hashizume et al. (1994) et Mallet et Albrecht (1957). On pourra retenir dans le cas présent le coefficient identifié par Kammenzind et al. (1996) sur Zircaloy-4 détendu, qui est proche de celui identifié par Kearns (1972). L'hydrogène diffuse rapidement dans le zirconium (tableau 3.4), le parcours moyen à 300 °C est de 0,5mm/h, soit environ l'épaisseur du gainage (0,57mm) en 1 heure.

$T$ (°C)	$TSSD$ (wppm)	$TSSP1$ (wppm)	$D_{\text{diffu}}$ ( $m^2/s$ )	Longueur de diffusion en 1h $L = 2\sqrt{Dt}$ (mm)
250	41	94	$3,83 \times 10^{-11}$	0,4
300	78	155	$7,46 \times 10^{-11}$	0,5
400	211	341	$2,10 \times 10^{-10}$	0,9

Tableau 3.4 – Valeurs des limites de solubilité et du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 à différentes températures d'après les expressions de Kammenzind et al. (1996).

#### 3.4.1.2 Anisotropie de diffusion

Kearns (1972) a montré que la diffusion est légèrement favorisée dans la direction basale  $\langle c \rangle$  entre 275 °C et 700 °C. Par contre l'étude de Zhang et al. (1995) rapporte une anisotropie de diffusion favorisée dans la direction prismatique  $\langle a \rangle$  entre 330 °C et 500 °C. Ce dernier résultat est en accord avec les calculs ab initio réalisés par Domain et al. (2002), mais ceux-ci montrent que l'anisotropie de diffusion est faible. Morozumi et al. (1969) ont observé que la diffusion d'hydrogène est

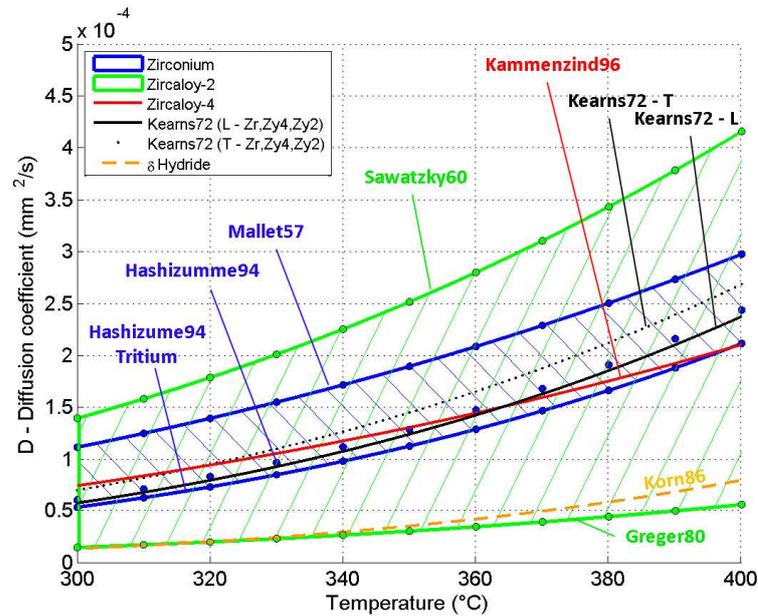


FIGURE 3.31 – Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium entre 300  $^{\circ}\text{C}$  et 400  $^{\circ}\text{C}$ .

favorisée dans les matériaux peu restaurés, présentant des grains fins et une densité de dislocation élevée. Cela pourrait justifier une anisotropie de diffusion dans le Zircaloy-4 détendu où les grains ne sont pas équiaxes. Par ailleurs, les dislocations ne sont pas réparties de manière isotrope mais sur quelques plans seulement, et celles-ci peuvent influencer le mécanisme de diffusion. À l'inverse, Kearns (1972) n'a pas remarqué d'effet de la taille de grains sur le coefficient de diffusion. Au niveau microscopique, Zhao (2008) a évoqué la possibilité de piégeage par les phases de laves, ce qui réduirait le coefficient de diffusion effectif et augmenterait la limite de solubilité effective. La cinétique de diffusion rapide de l'hydrogène aux températures d'intérêt (supérieures à 20  $^{\circ}\text{C}$ ) justifie de négliger le rôle éventuel de courts circuits de diffusion (joints de grains, dislocations...) et de piégeage, notamment dans le cadre de la présente étude où la thermodiffusion d'hydrogène n'a été modélisée qu'à l'échelle macroscopique.

### 3.4.1.3 Effet de l'irradiation

Le coefficient de diffusion ne devrait pas augmenter avec la dose d'irradiation d'après Khatamian et al. (1999) et Khatamian (2011), puisque le nombre de sites disponibles reste important malgré les défauts d'irradiation créés dans le réseau. Dans ce sens, la publication de Khatamian (2011) montre que la diffusion n'est pas modifiée sous flux de neutrons. Sa synthèse bibliographique indique qu'elle semble par ailleurs ne pas dépendre de l'état irradié avant essai, en cohérence avec les résultats de Sasahara et al. (2005) (qui présentent néanmoins une forte variabilité). Ce

point nécessite davantage de confirmations expérimentales car il est en contradiction avec les résultats d'autres études (voir Khatamian (2011) pour plus de détails).

#### 3.4.1.4 Effet de l'hydrogène en solution solide

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium- $\alpha$  étant limitée ( $< 1\%$  atomique), plus de 99% des sites tétraédriques sont disponibles pour un atome d'hydrogène diffusant (Khatamian (2011)). Le coefficient de diffusion est donc a priori indépendant de la teneur en hydrogène en solution solide.

#### 3.4.1.5 Diffusion d'hydrogène dans les hydrures

Korn et Goren (1986) ont mesuré que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les hydrures de stœchiométrie  $ZrH_{1,588}$  à  $ZrH_{1,960}$  est typiquement 3 fois inférieur à celui dans le zirconium (figure 3.31). Macroscopiquement, la diffusion dans un matériau hydruré peut être modélisée comme celle d'un matériau composite, avec un coefficient de diffusion dépendant de la fraction volumique d'hydrures. D'un point de vue microscopique, Kammenzind et al. (1996) ont émis l'hypothèse qu'un mécanisme de piégeage des atomes d'hydrogène sur les hydrures précipités est possible, ce qui est physiquement envisageable mais n'a pas été vérifié expérimentalement à notre connaissance.

#### 3.4.1.6 Diffusion d'isotopes de l'hydrogène

Plusieurs études de diffusion ont été réalisées avec des isotopes de l'hydrogène, tel que le deutérium ou tritium, notamment dans les années 1960-1990 au Canada. Cela provient du fait que le fluide modérateur des réacteurs CANDU est de l'eau lourde  $D_2O$ . Une question qui se pose est l'applicabilité de ces résultats pour l'étude de la diffusion d'hydrogène. Les noyaux du deutérium et du tritium possèdent 1 proton, comme l'hydrogène, mais également 1 et 2 neutrons respectivement. Leur masse est donc deux fois plus importante que celle de l'atome d'hydrogène pour le deutérium et trois fois pour le tritium<sup>9</sup>. La transposabilité des coefficients de diffusion de ces isotopes pour l'étude de la cinétique de diffusion de l'hydrogène est justifiée pour le zirconium d'après Gulbransen et Andrew (1954) et Coleman et Ambler (1983), puisque le ratio entre la masse de l'atome diffusant (Hydrogène = 1g/mol; Deutérium = 2g/mol, Tritium = 3g/mol) et les atomes de la matrice ( $Zr = 91g/mol$ ) reste petit. D'après la théorie de cinétique des gaz, les coefficients de diffusion obtenus avec ces isotopes doivent être corrigés en les multipliant par  $\sqrt{Masse_{isotope}/Masse_{Hydro}}$  pour obtenir le coefficient de diffusion équivalent de l'hydrogène dans la matrice. Cela revient à multiplier le coefficient de diffusion obtenu avec du deutérium par  $\sqrt{2}$

9. Un des avantages d'utiliser le deutérium ou le tritium est qu'ils peuvent être tracés en s'affranchissant de l'effet de l'absorption probable d'hydrogène lors d'un essai de diffusion en température par exemple, et que leur masse plus importante permet d'obtenir de meilleurs rapports signal sur bruit lors de mesures avec un spectromètre de masse.

et avec du tritium par  $\sqrt{3}$ . Cette conversion isotopique n'est pas systématiquement valable. Elle dépend notamment des structures des métaux et de la température (Philibert (1985)), mais donne des résultats cohérents ou du moins inclus dans la forte incertitude sur le coefficient de diffusion dans le cas présent (les valeurs de Hashizume et al. (1994) reportées dans le tableau C.1 page 306 sont proches pour l'hydrogène et le tritium par exemple).

Yamanaka et al. (2002) ont montré que le paramètre de maille des hydrures- $\delta$  constitué de deutérium ( $ZrD_x$ ) est réduit de l'ordre de 0,15% par rapport à celui de l'hydrure de zirconium. Cela se traduit par une dilatation induite par la précipitation plus faible de 0,4% d'après Singh et al. (2007) (soit seulement  $0,4\%/17\% = 2,4\%$  de moins). L'hystérésis de la limite de solubilité sera moins marquée dans le cas du deutérium, mais dans des proportions probablement très limitées incluses dans les marges d'erreurs des techniques expérimentales utilisées. Les limites de solubilité et les cinétiques de diffusion du deutérium et du tritium sont donc comparables à celles de l'hydrogène dans les alliages de zirconium.

### 3.4.2 Thermodiffusion

La présence d'un gradient thermique modifie la cinétique de diffusion du fait de trois contributions : 1) cela induit des variations du coefficient de diffusion et de la limite de solubilité d'un point à un autre du matériau, 2) génère des contraintes thermiques qui affectent le potentiel chimique et 3) donne lieu à un phénomène de thermodiffusion.

#### 3.4.2.1 Phénoménologie de la thermodiffusion

La thermodiffusion, également appelé effet Soret ou Ludwig-Soret, est un mécanisme diffusif couplé où l'application d'un gradient de température permet la diffusion d'atomes vers les zones froides ou chaudes (Gerl (1968)). L'historique de la découverte de ce phénomène est détaillé dans la bibliographie de C. Soret (1854 - 1904) par Platten et Costesèque (2004). Dans l'équation (3.20), le terme de gradient de concentration et le terme de thermodiffusion sont de même signe si la chaleur de transport  $Q^*$  est positive. La thermodiffusion d'une espèce chimique est donc dirigée vers les zones les plus froides pour  $Q^* > 0$ . Ce mécanisme est présent en phase liquide et solide, dans différents métaux et alliages, mais la justification physique du phénomène n'est pas clairement établie. Différentes théories sont proposées (se référer à Philibert (1985), Shewmon (1989), Wipf (1997)). Par exemple, l'hydrogène diffuse vers les zones froides pour le zirconium- $\alpha$  ou  $\beta$  mais vers les zones chaudes dans le Fer- $\alpha$  (Gerl (1968)). Par ailleurs, le sens de diffusion dans un mélange peut dépendre de la stœchiométrie des constituants (Artola et Rousseau (2007)). Il n'existe pas à ce jour de règle générale permettant de connaître a priori le sens et l'intensité du moteur de diffusion associé à la thermodiffusion pour un mélange donné (Rousseau

et Artola (2012)). Le mécanisme de thermodiffusion n'est pas restreint à l'hydrogène, par exemple l'oxygène thermodiffuse vers les zones les plus chaudes, le cœur, des pastilles  $UO_2$  (Ramirez et al. (2006)).

### 3.4.2.2 Chaleur de transport

La dénomination chaleur de transport traduit le fait que le coefficient  $Q^*$  relie le flux de transport de matière d'une espèce chimique au flux de chaleur. Ce coefficient est généralement identifié expérimentalement pour chaque mélange. Les résultats de différentes mesures expérimentales de  $Q^*$  pour l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages sont reportés dans le tableau 3.5. Toutes les expériences ont consisté à appliquer un gradient de température sur un tronçon de matériau hydruré de façon homogène, et à mesurer la distribution d'hydrogène obtenue après un temps suffisant pour atteindre l'équilibre<sup>10</sup>. Il est généralement considéré que le gradient de température appliqué n'évolue pas du fait de la redistribution d'hydrogène car les hydrures de zirconium ont une conductivité thermique proche de celle du zirconium<sup>11</sup> (figure 3.32).

Le tableau 3.5 montre une forte variabilité dans les valeurs de chaleur de transport identifiées. Cette dispersion est également observée par Mueller et al. (1968) sur des alliages de zirconium plus exotiques (voir p. 300 de son ouvrage). Les valeurs de  $Q^*$  de 26,8kJ/mol de Johnston et al. (1959) et de 6,7kJ/mol à 27,2kJ/mol de Markowitz (1959) ne sont pas intégrées au tableau puisque les publications n'ont pas pu être obtenues. Hong et al. (1998) n'ont pas remarqué de modifications importantes en faisant varier plusieurs éléments d'additions (Sn, Nb, Cr, Fe, O). Morozumi et al. (1969) n'a également pas observé d'effet notable lié à la présence de niobium. Par contre, la chaleur de transport est plus faible en phase Zr- $\beta$  qu'en phase Zr- $\alpha$ , Morozumi et al. (1969) ont rapporté les valeurs  $Q^* = 6,3kJ/mol$  et  $Q^* = 24,9kJ/mol$  respectivement. L'effet de la température n'est pas évident à estimer car les expériences sont réalisées en présence d'un gradient thermique. Hashizume et al. (1993) rapportent une augmentation de la chaleur de transport en fonction de la température moyenne du gradient thermique, mais les résultats de Kammenzind et al. (1996) montrent un effet inverse. Aucun effet de la teneur en hydrogène n'a été remarqué, mais les concentrations utilisées sont restées faibles (< 300wppm). Seul Markowitz (1961) a utilisé des coupons fortement hydrurés, jusqu'à 2000wppm, mais n'a pas

10. Le temps caractéristique de diffusion sous gradient chimique est donné par l'équation  $t = L^2/D_{diffu}$  avec  $t$  la durée,  $L$  la longueur et  $D_{diffu}$  le coefficient de diffusion. Il pourra être considéré que le système aura atteint l'équilibre après 3 à 5 fois le temps caractéristique. La thermodiffusion de l'hydrogène dans le zirconium ajoutant un terme qui accélère la diffusion, l'estimation de la durée pour atteindre l'équilibre avec l'équation  $t = L^2/D_{diffu}$  est une approche conservatrice. Les expériences de thermodiffusion de la littérature ont généralement été réalisées durant 20 à 60 jours sur des tronçons d'une vingtaine de millimètres.

11. Cette similarité de conductivité thermique  $\lambda$  découle d'une chaleur spécifique  $C_p$  (quantité de chaleur à apporter pour augmenter la température de la phase de 1 °C, à pression constante) plus importante pour les hydrures et d'une diffusivité thermique  $D_{ther}$  plus faible d'après les résultats de Yamanaka et al. (2002), Uno et al. (2004) (la conductivité thermique  $\lambda$  étant définie par  $\lambda = \rho D_{ther} C_p$  avec  $\rho$  la densité du matériau).

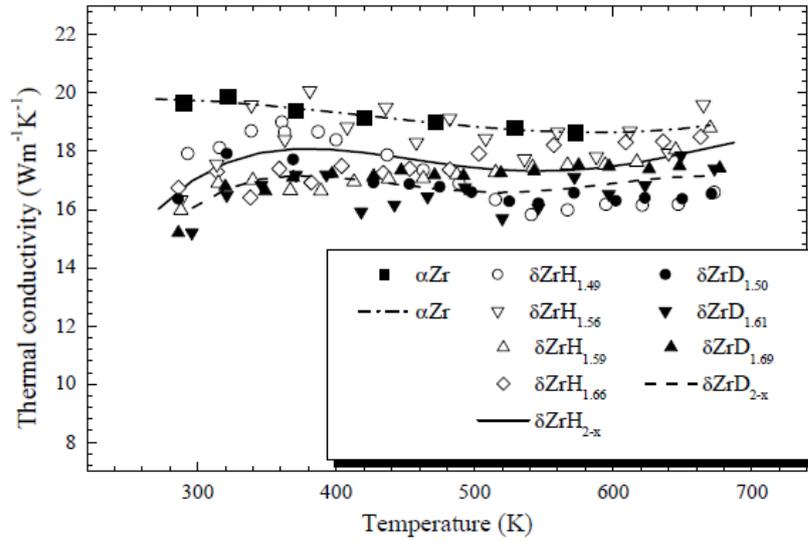


FIGURE 3.32 – Conductivité thermique des hydrures d'hydrogène ou de deutérium ainsi que celle du zirconium en fonction de la température d'après Uno et al. (2004).

mesuré la valeur de  $Q^*$ . Jovanovic et al. (1988) ont montré que la chaleur de transport est identique dans la direction circonférentielle ou axiale. L'étude de Sasahara et Matsumura (2008) indique une augmentation de la chaleur de transport pour des gaines REP irradiées à  $58GWd/tU$  puis stockées pendant 20 ans. La chaleur de transport mesurée sur deux tronçons non irradiés est égale à  $Q^* = 18,8kJ/mol$  et  $Q^* = 29,7kJ/mol$ , et sur tronçons irradiés est égale à  $Q^* = 44,3kJ/mol$  et  $Q^* = 74,0kJ/mol$  (la nature de l'alliage utilisé n'est pas spécifiée). Enfin, la chaleur de transport ne montre pas de variation isotopique forte : elle est identique pour l'hydrogène et le deutérium (Sawatzky (1960a)), et légèrement plus basse pour le tritium ( $Q^* = 24.3kJ/mol$  contre  $Q^* = 29.5kJ/mol$  - Sugisaki (1988)), mais l'écart est faible vis-à-vis de l'incertitude sur la valeur de ce paramètre. Pour conclure, une valeur moyenne de  $Q^* = 25 \pm 6kJ/mol$  indépendante de la température, de la teneur en éléments d'addition et de l'isotope d'hydrogène semble être un choix raisonnable pour les alliages de zirconium non irradiés.

### 3.4.2.3 Poids relatif du terme de thermodiffusion par rapport au terme de Fick

Si la teneur en hydrogène est supérieure à la limite de solubilité en tout point du matériau, alors la teneur d'hydrogène en solution solide est fixée par la limite de solubilité. Elle peut donc s'exprimer avec une expression analytique  $TSS =$

8. La teneur en hydrogène n'est pas clairement spécifiée dans l'étude de Kammenzind et al. (1996). La valeur indiquée dans le tableau est définie car l'auteur explique qu'elle est choisie telle que "l'hydrogène soit intégralement sous forme de solution solide lors de l'application du gradient thermique".

Matériau	Temp. (°C)	Teneur en H (wppm)	$Q^*$ (kJ/mol)	Nb. val.	Référence
Zr- $\alpha$	300-500	60	$24,7 \pm 0,6$	2	Sawatzky (1963)
	350-400	<55	$29,5 \pm 0,7$	2	Sugisaki (1988)
	200-480	10	22,2	1	Morozumi et al. (1969)
	350-560	55	$11 + 0,026T(K)$	11	Hashizume et al. (1993)
Zy2	295-450	300	14,2	1	Markowitz (1961)
	300-500	60	$22,6 \pm 4,2$	2	Sawatzky (1960a)
Zy4	260-648	46 - 250 <sup>8</sup>	$26,9 \pm 5,4$	11	Kammenzind et al. (1996)
	300-340	60	28,1	1	Hong et al. (1998)
Zr- $\alpha$ -1%Nb	200-480	10	24,7	1	Morozumi et al. (1969)
Zr- $\alpha$ -2,6%Nb	300-500	68	$23,4 \pm 1,8$	2	Sawatzky (1963)
Zr- $\alpha$ -2,5%Nb	240-500	28-108	$19,3 \pm 1,8$	8	Jovanovic et al. (1988)
Zy2-deuté.	300-500	120	$27,2 \pm 1,8$	2	Sawatzky (1960a)
Zr-Tritium	250-350	<55	$24,3 \pm 2$	3	Sugisaki (1988)

Tableau 3.5 – Valeur de la chaleur de transport  $Q^*$  de l'hydrogène dans le zirconium d'après plusieurs études.

$C_0 e^{-Q/(RT)}$ . Dans ce cas, l'équation (3.20) peut s'exprimer par l'équation (3.23) (en négligeant le terme de gradient de contrainte) :

$$\left\{ \begin{aligned} J &= - D_{\text{diffu}} \left( \frac{dTSS}{dr} + \frac{TSSQ^*}{RT^2} \frac{dT}{dr} \right) \\ &= - D_0 e^{-\frac{A}{RT}} \left( \frac{C_0 Q}{RT^2} \frac{dT}{dr} e^{-\frac{Q}{RT}} + \frac{C_0 e^{-\frac{Q}{RT}} Q^*}{RT^2} \frac{dT}{dr} \right) \\ &= - \frac{D_0 C_0 e^{-\frac{(A+Q)}{RT}}}{RT^2} \frac{dT}{dr} (Q + Q^*) \end{aligned} \right. \quad (3.23)$$

Le poids relatif du terme de Fick sur le terme de thermodiffusion correspond au rapport  $Q/Q^*$ . En considérant  $Q^* = 25 \text{ kJ/mol}$  (défini à la partie 3.4.2.2 page 100) et  $Q = 34,5 \text{ kJ/mol}$  (TSSD identifiée par Kearns (1967)), le terme de thermodiffusion sera seulement 28% moins élevé que le terme de Fick. Ces deux termes contribuent donc tous deux à la diffusion d'hydrogène avec un poids similaire.

#### 3.4.2.4 Distribution d'hydrogène en régime stationnaire dans un gradient thermique

En utilisant l'équation (3.20), l'équilibre est atteint lorsque le flux d'hydrogène  $J$  atteint une valeur nulle en tout point. En ne considérant que le terme de Fick et de thermodiffusion, il en résulte :

$$\frac{\partial C_{ss,\alpha}}{\partial x} = - \frac{C_{ss,\alpha} Q^*}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.24)$$

qui peut s'écrire comme une équation à variables séparables :

$$\frac{\partial C_{ss,\alpha}}{C} = - \frac{Q^*}{R} \frac{\partial T}{T^2} \quad (3.25)$$

dont la forme des solutions est donnée par l'équation :

$$C = C_0 e^{\frac{Q^*}{RT}} \quad (3.26)$$

Les paramètres  $C_0$  et  $Q^*$  sont des constantes pour un matériau donné. Si la teneur en hydrogène n'est pas limitante, la distribution d'hydrogène **en solution solide** atteinte à l'équilibre dans un matériau donné est uniquement dépendante du gradient de température appliqué. L'équation (3.26) peut être réécrite :

$$\ln(C) = \frac{Q^*}{R} \frac{1}{T} + \ln(C_0) \quad (3.27)$$

Les paramètres  $Q^*$  et  $C_0$  peuvent être identifiés en traçant la fonction  $\ln(C) = f(1/T)$  (voir l'article de Kammenzind et al. (1996) par exemple).

### 3.4.2.5 Blister Formation Threshold (BFT)

Pour un gradient de température donné, il existe un seuil de teneur en hydrogène initialement réparti de manière homogène dans le matériau en dessous duquel l'intégralité de l'hydrogène sera en solution solide à l'équilibre. Ce seuil est appelé BFT pour Blister Formation Threshold, puisqu'il fixe la teneur maximale pour laquelle aucune surconcentration d'hydrogène (rim ou blister) ne pourra apparaître dans le matériau. Par exemple, la situation stationnaire représentée par la courbe verte de la figure 3.33 correspond à une teneur initiale inférieure au BFT. Le BFT est atteint lorsque la concentration en hydrogène et la limite de solubilité sont identiques au point froid à l'équilibre, ce qui correspond à la courbe bleue sur la figure 3.33. Cette condition d'équilibre peut s'écrire en intégrant l'équation (3.25) à partir du point froid ( $T_{C_s}$  est la température au point froid) :

$$\int_{C(x)}^{TSS(T_{C_s})} \frac{\partial C_{ss,\alpha}}{C_{ss,\alpha}} = -\frac{Q^*}{R} \int_{T(x)}^{T_{C_s}} \frac{\partial T}{T^2} \quad (3.28)$$

La solution de l'expression (3.28) est la distribution de teneur limite d'hydrogène à l'équilibre telle que l'intégralité de l'hydrogène soit en solution solide à l'équilibre :

$$C(x) = TSS(T_{C_s}) e^{\frac{Q^*}{R} \frac{T_{C_s} - T(x)}{T_{C_s} T(x)}} \quad (3.29)$$

Si la teneur en hydrogène initiale est supérieure au BFT, le flux d'hydrogène  $J$  ne sera pas nul autour du point froid et il y aura donc précipitation d'hydrures au point froid avant d'atteindre l'équilibre (courbe rouge de la figure 3.33). Le point où la concentration en solution solide coupe la limite de solubilité progressera vers le point froid, comme indiqué par la flèche rouge. La notion de BFT a été notamment abordée par Buscaglia et Saliba (1992), Leger et al. (1994) (notamment dans la partie "Worked examples - blister growth methodologies" présentée par T.P. Byrne et H. Wong), et enfin par Singh et al. (2004).

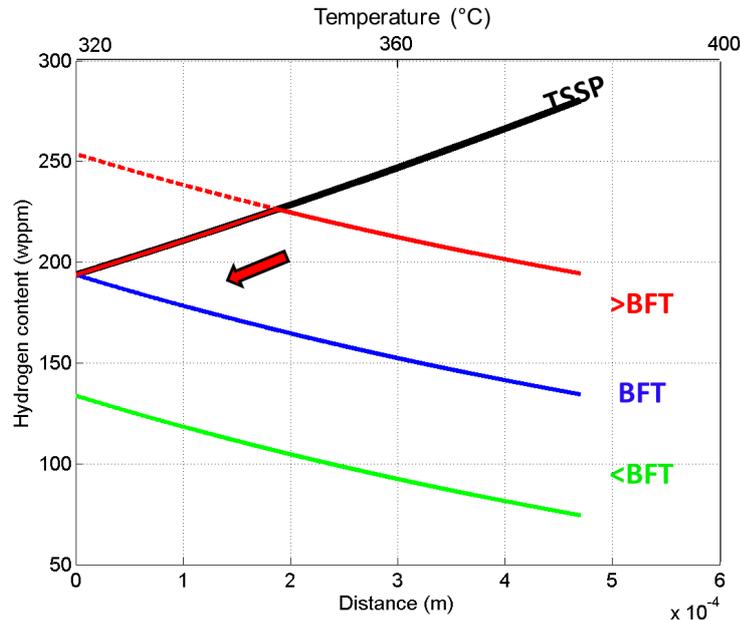


FIGURE 3.33 – Concept du BFT - Blister Formation Threshold illustré sur un exemple où la température est de 320 °C au point froid et varie linéairement jusqu'à 400 °C au point chaud. La limite de solubilité en précipitation est celle identifiée par Kammenzind et al. (1996).

On peut se demander à quoi correspond le terme  $TSS(T_{Cs})$  de l'équation (3.29) : Est-ce la TSSD ou la TSSP ? Singh et al. (2002) distinguent ces deux cas, en expliquant que c'est la TSSD qu'il convient d'utiliser si la température d'équilibre est atteinte en chauffage et la TSSP si c'est en refroidissement. Cela signifierait qu'il existerait un BFT différent selon le sens d'approche de la température d'équilibre. Ce raisonnement ne nous semble pas correct. En effet, le BFT est le seuil permettant l'apparition d'hydrures, c'est donc un seuil de précipitation. Bien que la température d'équilibre soit atteinte en chauffage, la diffusion va permettre d'enrichir la zone froide, pour former un hydrure si la TSSP est dépassée (et non la TSSD !). Cette erreur provient peut-être du fait que la TSSD est souvent associée au chauffage et la TSSP au refroidissement dans des situations sans diffusion d'hydrogène. La question est plutôt : faut-il considérer l'hystérésis de la limite de solubilité pour simuler la diffusion d'hydrogène ? Si c'est le cas, alors le BFT sera défini par la TSSP au point froid, et sinon ce sera la TSS (qui peut être en première approche approximée à la TSSD). Le BFT dépend donc d'un choix de modèle de limite de solubilité pour simuler la diffusion, mais est indépendant de la direction d'approche en température.

A titre d'illustration, le BFT a été calculé pour un tronçon de 1mm de long soumis à un gradient thermique linéaire (figure 3.34(a)). Pour cela, l'équation (3.29) a été intégrée<sup>12</sup>. La température au point chaud est fixée à 350 °C (courbe verte) 400 °C

12. L'intégrale de  $e^{-1/x}$  est  $xe^{1/x} + Ei(-1/x)$  où  $Ei$  est appelée exponentielle intégrale.

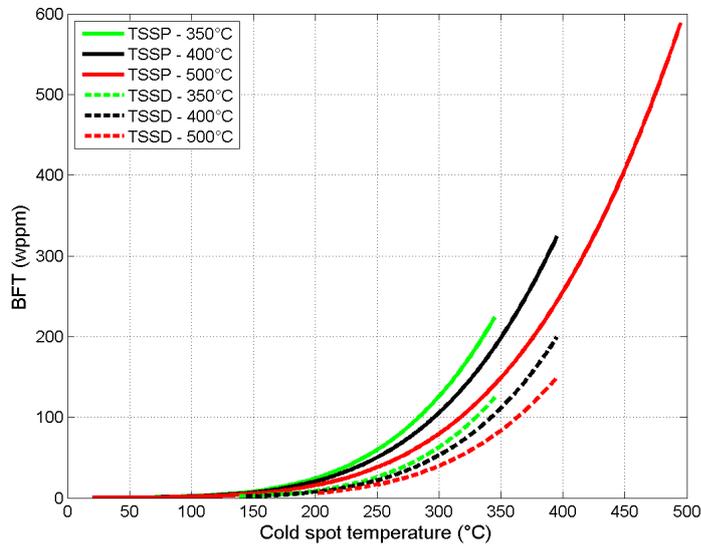
(courbe noire) ou 500 °C (courbe rouge). Le calcul a été effectué en considérant une seule limite de solubilité (TSSD - en pointillés) ou deux limites de solubilité (TSSP - traits pleins). Il est normal que le BFT soit inférieur dans le cas "TSSD" puisque  $TSSD < TSSP$ . Pour une même température au point froid, le BFT décroît en fonction de la température de la zone la plus chaude. En effet, un gradient thermique plus important induit un gradient de teneur d'hydrogène en solution solide en régime stationnaire plus important, comme montré sur la figure 3.34(b).

#### 3.4.2.6 Distribution d'hydrogène en solution solide et d'hydrures en régime transitoire

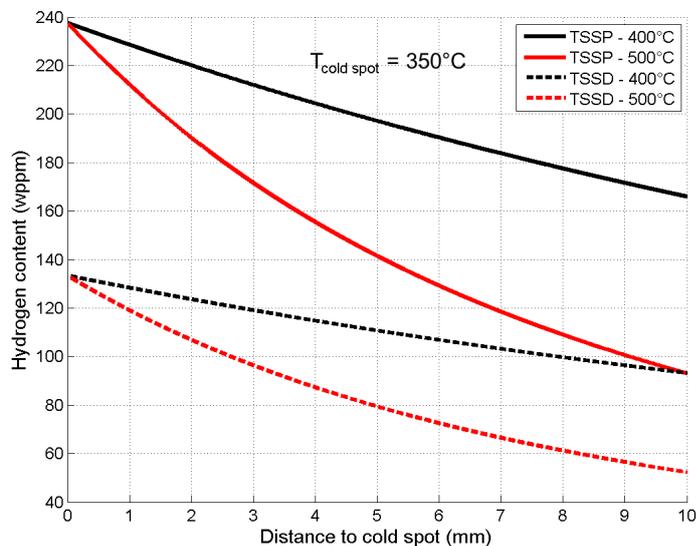
Des expériences de thermodiffusion suffisamment courtes pour que le système n'atteigne pas l'équilibre ont déjà été réalisées par le passé (tableau D.1 placé en annexes page 316). Une des distributions de teneur en hydrogène obtenue par Sawatzky (1960a) est montrée sur la figure 3.35. La distribution en hydrogène présente un pic environ au milieu du matériau. En température, la zone située à droite du pic est exclusivement composée d'hydrogène en solution solide, alors que la zone de gauche est constituée d'hydrogène en solution solide et d'hydrures. Dans un gradient de température linéaire, la concentration en solution solide évolue de manière exponentielle. Le terme de Fick est plus fort dans les zones chaudes, ainsi que le terme de thermodiffusion du fait de sa dépendance à la concentration en hydrogène ( $QC(dT/dx)/(RT^2)$ ). Par ailleurs, le coefficient de diffusion augmente avec la température. En conséquence, le différentiel de flux d'hydrogène  $J$  sera d'autant plus important que l'élément est proche de la zone chaude. Le pic se forme d'abord dans les zones les plus chaudes puis migre vers les zones les plus froides. Dans le cas de l'expérience de Sawatzky (1960a), la teneur initiale de 130wppm coupe la limite de solubilité en un point (à environ 1,2cm du point froid), le pic est initialement formé à gauche de ce point. La distribution d'hydrogène à droite du pic correspond à la forme BFT : c'est la distribution d'hydrogène qui permet de compenser le terme de thermodiffusion. L'équilibre sera atteint lorsque le pic aura atteint la zone la plus froide. La distribution d'hydrogène de Sawatzky (1960a) est intéressante, car elle montre que bien que le BFT soit dépassé, c'est-à-dire que les conditions permettent de former une surconcentration en hydrogène, celle-ci ne se forme pas initialement au point froid dans tous les cas (cela dépend de la forme du gradient thermique appliqué).

#### 3.4.2.7 Simulation de la thermodiffusion d'hydrogène par différences finies

Sawatzky (1960a) a proposé un modèle analytique pour estimer la distribution d'hydrogène obtenue par thermodiffusion. Il ne considère qu'une seule limite de solubilité et associe une équation à la zone biphasée zirconium-Hydrure à gauche du pic et une autre équation à la zone monophasée à droite du pic. Cependant, ce modèle nécessite de connaître la position de l'interface entre ces deux domaines



(a)



(b)

FIGURE 3.34 – (a) Évolution du BFT en fonction de la température au point froid sur un tronçon de 1mm, pour des températures au point chaud de 350 °C, 400 °C ou 500 °C et (b) distribution en hydrogène correspondante au BFT pour une température au point froid de 350 °C et des températures au point chaud de 400 °C ou 500 °C.

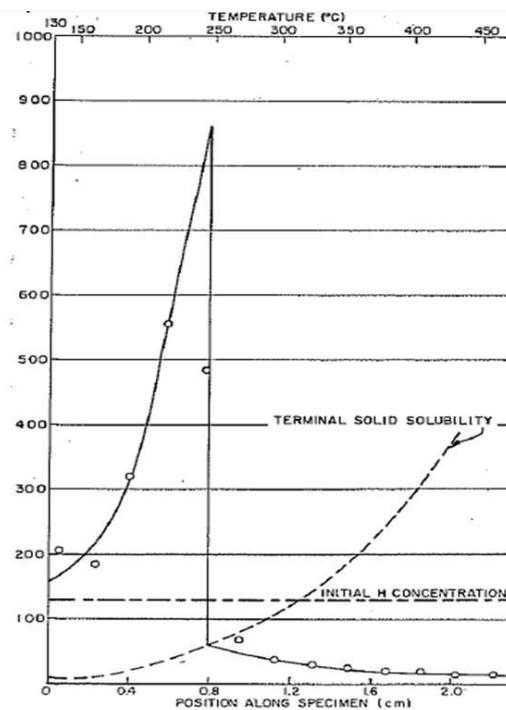


FIGURE 3.35 – Distribution de la concentration en hydrogène mesurée (cercles) après exposition d'un tronçon de 2,5cm de Zircaloy-2 hydruré non irradié à 130wppm dans un gradient thermique linéaire de 130 °C à 477 °C (Sawatzky (1960a) - distribution P1 du tableau D.1). Le trait plein correspond au résultat de simulation de Sawatzky en n'utilisant qu'une seule limite de solubilité.

(position du pic de concentration en hydrogène en fonction du temps). Pour ce faire, Sawatzky (1960a) a utilisé la position du pic mesurée expérimentalement. Sawatzky et Vogt (1963) ont ensuite proposé une expression analytique pour estimer la position de cette interface, mais sa résolution requiert l'utilisation d'outils numériques et il ne permet pas de prendre en compte l'hystérésis de la limite de solubilité. On ne détaillera pas ce modèle ici, il est bien décrit par Marino (1972). Bruni et al. (2011) ont résolu ce modèle par éléments finis et obtenu des résultats satisfaisants vis-à-vis de la distribution d'hydrogène mesurée par Sawatzky (1960a).

Une autre approche consiste à résoudre numériquement par éléments finis ou différences finies l'équation de diffusion (3.20) avec l'équation de conservation de la masse (3.21). Marino (1972) a obtenu des résultats satisfaisants en simulant des distributions d'hydrogène rapportées par Sawatzky (1960a) et Markowitz (1961), malgré le fait que son modèle ne considère qu'une seule limite de solubilité. Une approche tout à fait similaire a été rapportée par Maki et Ooyama (1975), White et al. (1985), Sugisaki (1988), Forsberg et Massih (1990), Aufore (1997), Huang et al. (2000), Afanasievaa et al. (2002), Liu (2007). Certains auteurs ont implémenté dans ce modèle l'hystérésis de la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium (Byrne (1984), Byrne et al. (1985), Byrne (1985), Jovanovic et al. (1988), Buscaglia et Dari (1992), Kammenzind et al. (1996), Lai et al. (2010)). Kammenzind et al. (1996) ont ainsi obtenu un bon accord simulation et expérience sur une des deux expériences de thermodiffusion qu'ils ont réalisées. Enfin d'autres auteurs ont associé des modèles de diffusion avec des calculs mécaniques de manière découplée (Wallace (1987)) ou couplée (Varias et Massih (2000), Jernkvist et Massih (2007)). Varias et Massih (2000) ont validé leur modèle couplé sur l'expérience de Sawatzky (1960a) mais sans prendre en compte l'hystérésis<sup>13</sup>. Jernkvist et Massih (2007) n'ont pas rapporté de validation de leur modèle en ce qui concerne la partie de thermodiffusion. Une approche de simulation de thermodiffusion par champs de phases a été proposée par Mohanty et al. (2009), mais l'implémentation numérique est relativement lourde à mettre en place. Aucun résultat n'a été publié à ce jour concernant la thermodiffusion d'hydrogène dans le zirconium, mais une équipe s'intéresse à ce sujet car l'abstract de Shi (2011) indique des calculs de formation de blisters d'hydrures dans une matrice de zirconium avec cette méthode.

Il est surprenant que des simulations prenant en compte l'hystérésis (Kammenzind et al. (1996)) ou non (Sawatzky (1960a)) aient toutes permis de reproduire correctement certaines distributions d'hydrogène mesurées expérimentalement après thermodiffusion. Pour évaluer l'importance de considérer ou non l'hystérésis ainsi que le poids des différents paramètres intervenant dans la diffusion ( $TSS$ ,  $D_{\text{diffu}}$ ,  $Q^*$ ...) sur les distributions d'hydrogène obtenues, des calculs de thermodiffusion ont été réalisés en résolvant l'équation (3.20) en 1D sans le terme de contrainte<sup>14</sup> par différences finies. Les hypothèses du calcul sont les suivantes :

13. L'hystérésis est implémentée dans le modèle mais non prise en compte pour valider le calcul de thermodiffusion.

14. La prise en compte d'un gradient de contrainte mécanique externe est facile à implémenter. Par ailleurs, le gradient de contrainte qui se développe lors de la formation du blister pourrait également être pris en compte. Pour cela, on pourrait réaliser un calcul mécanique après le calcul

- L'hydrogène est la seule espèce diffusante, dans une matrice de zirconium fixe. Cela est justifié puisque l'hydrogène diffuse typiquement  $10^9$  fois plus vite que l'oxygène à  $400\text{ °C}$  (Douglass (1971)) ;
- La diffusion de l'hydrogène dans la matrice de zirconium est isotrope (voir page 96) ;
- Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les hydrures est nul. Le coefficient de diffusion effectif est calculé en pondérant le coefficient de diffusion de l'hydrogène par la fraction volumique d'hydrures. Cette hypothèse a un faible impact à basse teneur en hydrogène, mais pourra induire un biais à forte teneur ;
- La chaleur de transport  $Q^*$  est constante ;
- La cinétique de précipitation et de dissolution des hydrures est négligée. Cet aspect a été pris en compte pour la dissolution et la précipitation par Jernkvist et Massih (2007), et seulement pour la précipitation par Kammenzind et al. (1996). Le modèle de Kammenzind et al. (1996) consiste à ajouter un terme cinétique à l'équation de conservation de la masse qui devient l'équation (3.30) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_t}{\partial t} = -\nabla J \\ C > TSSP \rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J - \alpha^2(C - TSSP) \\ C \leq TSSP \rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J \end{array} \right. \quad (3.30)$$

Le terme  $C_t$  est la concentration totale en hydrogène et  $C$  la concentration en solution solide. En appliquant un palier isotherme à  $400\text{ °C}$  lors du refroidissement, Zanellato et al. (2011) ont identifié que le temps caractéristique de précipitation des hydrures défini par  $1/\alpha^2$  est égale à 83 secondes. Évaluons la pertinence de négliger ce terme de cinétique de précipitation. La distribution d'hydrogène de la figure 3.35 a été simulée, où la diffusion est relativement rapide dans certaines zones puisque la température atteint jusqu'à  $477\text{ °C}$ . Le pas de temps est tel que  $(C - TSSP) < 0,1\text{wppm}$ . Le terme  $\partial C/\partial t$  calculé est de l'ordre de  $0,02\text{wppm/s}$ . Le terme cinétique représente donc seulement  $1/83 \times 0,1/0,02 \approx 6\%$  de l'incrément de concentration sur un pas de temps. Cela justifie de négliger l'aspect cinétique lié aux hydrures aux températures qui nous concernent ( $T < 500\text{ °C}$ ).

- La température n'est pas actualisée en fonction de la teneur en hydrogène, puisque la conductivité des hydrures et du zirconium sont proches (voir figure 3.32 page 101). Sans cette hypothèse, il aurait été possible de résoudre la loi de Fourier en supposant l'équilibre thermique atteint instantanément pour réactualiser le champ thermique à chaque pas de temps. La cinétique de changement de température peut être calculée avec l'équation de la cha-

---

de thermodiffusion à chaque pas de temps, puis boucler pour s'assurer de la bonne convergence de la solution finale (teneur en hydrogène, champ de déplacement ou position des nœuds et champ de contrainte). Nous avons concentré nos efforts sur la partie thermodiffusion dans cette étude, l'effet de la contrainte étant a priori de second ordre comme détaillé plus loin (partie 3.4.3 page 116).

leur, mais c'est un effort non nécessaire car la diffusivité thermique du métal et des hydrures est  $10^5$  fois supérieure au coefficient de diffusion de l'hydrogène à 400 °C. L'équilibre thermique est atteint instantanément vis-à-vis de la cinétique de diffusion de l'hydrogène.

La résolution du calcul de diffusion par différences finies avec MATLAB est détaillée en annexe D page 311.

### 3.4.2.8 Validation du calcul de thermodiffusion d'hydrogène par différences finies

Le calcul de thermodiffusion a été validé sur la base d'une expérience de Sawatzky (1960a) et d'une expérience de Kammenzind et al. (1996). Deux ensembles de paramètres ont été utilisés (tableau 3.6). Le jeu 1 est celui qui avait été utilisé par Marino (1972) pour simuler l'expérience de Sawatzky (1960a). Le jeu 2 a été identifié par Kammenzind et al. (1996) sur du Zircaloy-4. Le coefficient de diffusion du jeu 1 est anormalement élevé, il est deux fois plus grand que celui du jeu 2 entre 300 °C et 400 °C (figure 3.31). Ces deux jeux ont été utilisés pour valider l'implantation du calcul de thermodiffusion, mais seul le jeu 2 a été utilisé pour les simulations rapportées dans la suite du manuscrit.

Ensemble	Parametre	Valeur	Ref.
Set 1	$D_0$ ( $mm^2/s$ )	$0.217\exp(-35028/(RT))$	Sawatzky (1960a)
	TSSD ( $wppm$ )	$99000 \exp(-34485/(RT))$	Kearns (1967)
	TSSP ( $wppm$ )	-	-
	$Q^*$ $kJ/mol$	22.6	Sawatzky (1960a)
Set 2	$D_0$ ( $mm^2/s$ )	$0.08\exp(-33252/(RT))$	Kammenzind et al. (1996)
	TSSD ( $wppm$ )	$66000 \exp(-32144/(RT))$	Kammenzind et al. (1996)
	TSSP ( $wppm$ )	$31000 \exp(-25239/(RT))$	Kammenzind et al. (1996)
	$Q^*$ $kJ/mol$	25.0	Moyenne

Tableau 3.6 – Paramètres matériaux utilisé dans les calculs de thermodiffusion.

L'expérience de Sawatzky (1960a) consistait à appliquer un gradient thermique de 130 °C à 477 °C sur un échantillon de Zircaloy-2 de 25mm de long, initialement hydruré à 130wppm de manière homogène. Nous avons utilisé un maillage 1D avec des éléments de 0.05mm. Cette taille de maille a été définie avec une étude de convergence (figure 3.36(a)). Par ailleurs, il a été vérifié que le pas de temps fixé tel que la variation de teneur en hydrogène soit limitée à 0,1wppm par élément est suffisamment petit pour éviter la présence d'oscillations dans la solution (figure 3.36(b)). Le résultat de la simulation avec le jeu 1, donc avec une seule limite de solubilité, est en bon accord avec l'expérience ainsi qu'avec les résultats de simulation de Marino (1972) (figure 3.36(c)). Le calcul avec le jeu 2 mais une seule limite de solubilité (la TSSD) donne une distribution de concentration en hydrogène similaire mais le pic est légèrement décalé. Cette expérience est simulée une dernière fois en utilisant le jeu 2 et deux limites de solubilité, en supposant que le gradient thermique est atteint au chauffage (Sawatzky (1960a) ne rapporte pas avoir effectué de pré-

chauffage à haute température). La distribution de concentration en hydrogène est différente cette fois, et n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

L'expérience de Kammenzind et al. (1996) consistait à appliquer un gradient thermique linéaire de 300 °C à 500 °C sur un échantillon de Zircaloy-4 de 25mm de long. Le gradient thermique est atteint au chauffage. Le maillage est toujours 1D avec des éléments de 0.05mm. L'accord expérience - simulation est très bon en utilisant le jeu 2 de paramètres et deux limites de solubilités (TSSD et TSSP) (figure 3.36(d)). L'accord est également correcte avec les résultats de simulation de Kammenzind et al. (1996), les nôtres étant légèrement meilleurs (pour une raison non identifiée). Par contre, la distribution d'hydrogène obtenue en utilisant une seule limite de solubilité (TSSD) ne représente pas les mesures expérimentales.

La simulation de ces deux expériences valident le schéma de calcul implanté dans MATLAB, mais ne permettent pas de définir le nombre de limite de solubilité qu'il convient de considérer pour simuler la diffusion d'hydrogène dans le zirconium. Des incertitudes de 30% à 50% existent sur les paramètres de diffusion du matériau. Néanmoins, la variation de ces paramètres ne modifie pas la forme de la distribution d'hydrogène. D'autres expériences de thermodiffusion ont été modélisées (cf. annexe D.3 page 315), mais elles n'apportent pas d'éléments pour éclaircir ce point.

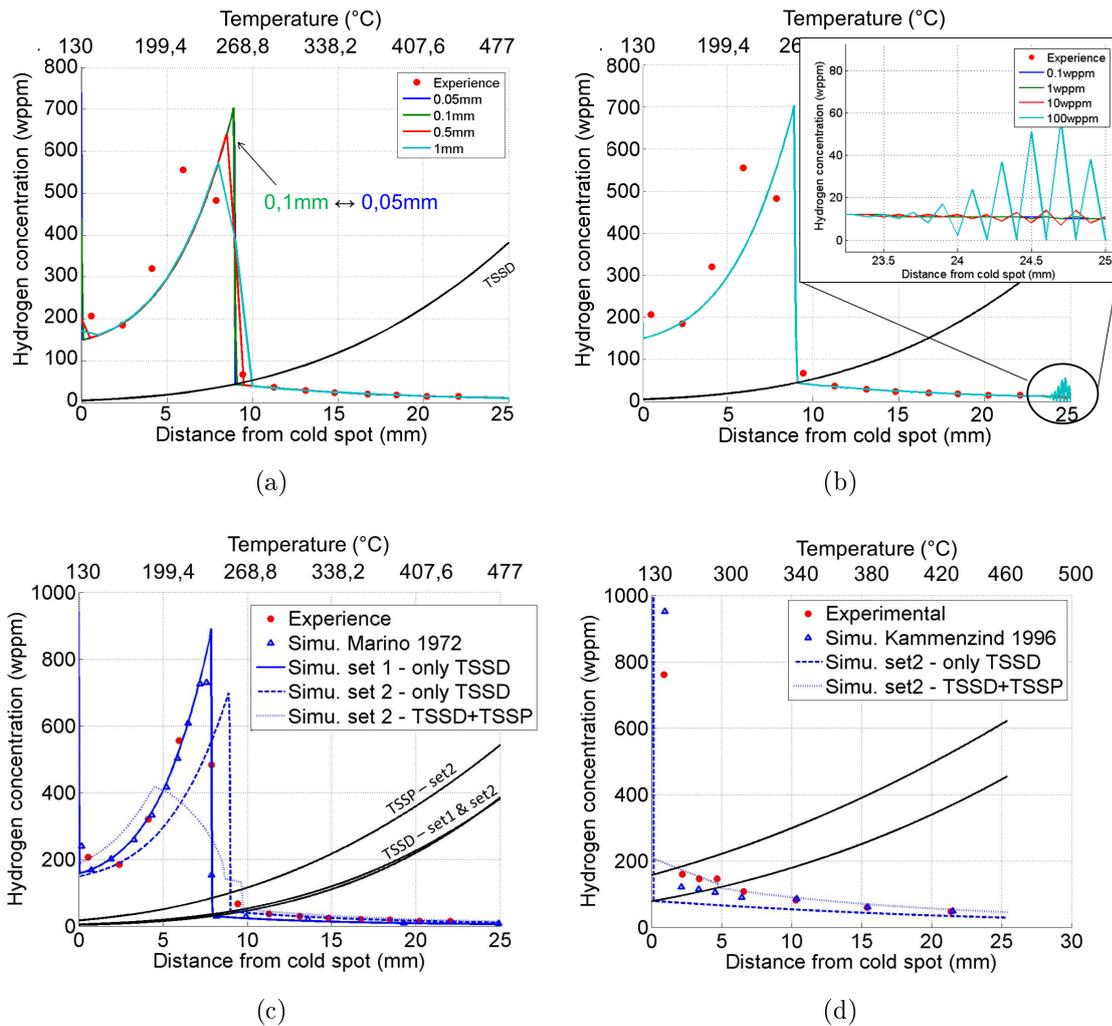


FIGURE 3.36 – Résultats des simulations de thermodiffusion d'hydrogène : étude de convergence pour définir (a) la taille de maille et (b) le pas de temps avec l'expérience de Sawatzky (1960a), puis validation du calcul par (c) comparaison de la distribution d'hydrogène calculée et mesurée par (c) Sawatzky (1960a) et (d) Kammenzind et al. (1996).

### 3.4.2.9 Expérience pour tester les conditions limites induites par un modèle de diffusion à deux limites de solubilité : définition du Diffusion Equilibrium Threshold (DET)

Une expérience de thermodiffusion qui induit des distributions d'hydrogène très différentes selon qu'une seule ou deux limites de solubilité sont considérées est proposée. Elle est fondée sur le fait qu'il est possible d'atteindre l'équilibre (flux d'hydrogène nul) dans un gradient de température alors qu'il reste une source d'hydrogène sous forme d'hydrures précipités en tout point du matériau avec un modèle à deux limites de solubilité. Cette situation, que nous appellerons DET pour Diffusion Equilibrium Threshold, est impossible à atteindre avec une seule limite de solubilité. L'expérience proposée est la suivante :

1. Utiliser une éprouvette de teneur suffisamment élevée pour que la teneur en hydrogène ne soit pas limitante, typiquement supérieure à la TSSP à la température choisie. Une teneur de 1000wppm est un bon compromis pour avoir une matrice qui peut être considérée comme un matériau homogène macroscopiquement, et pour obtenir une différence importante de teneur selon le modèle choisi (poursuivre l'explication pour comprendre ce point) ;
2. Appliquer un gradient thermique qui soit suffisamment faible pour permettre que (a) la TSSP ne soit pas atteinte au point froid si le gradient est atteint par chauffage ou que (b) la distribution d'hydrogène atteinte à l'équilibre ne croise pas la TSSD avant le point chaud si le gradient est atteint par refroidissement ; La situation limite correspond au gradient thermique qui permet que la teneur au point froid soit égale à la TSSP, et que la teneur au point chaud soit égale à la TSSD (figure 3.37). En faisant l'hypothèse d'un gradient thermique linéaire, la température au point froid peut alors s'exprimer en fonction de la température au point chaud (équation (3.31)), en égalant la distribution en hydrogène du BFT (équation (3.29)) exprimée au point chaud avec la TSSD au point chaud :

$$\left\{ \begin{array}{l} TSSD_{Hot} = TSSP_{Cold} e^{\frac{Q^*}{R} \frac{T_{Cold} - T_{Hot}}{T_{Cold} T_{Hot}}} \\ C_{D0} e^{-\frac{Q_D}{RT_{Hot}}} = C_{P0} e^{-\frac{Q_P}{RT_{Cold}}} e^{\frac{Q^*}{R} \frac{T_{Cold} - T_{Hot}}{T_{Cold} T_{Hot}}} \\ T_{Cold} = T_{Hot} \left( \frac{Q_P + Q^*}{RT_{Hot} \ln(C_{P0}/C_{D0}) + Q_D + Q^*} \right) \end{array} \right. \quad (3.31)$$

La situation DET est indépendante de la longueur de l'échantillon et de la teneur initiale homogène en hydrogène (si celle-ci n'est pas limitante). C'est donc un état d'équilibre différent du BFT (section 3.4.2.5 page 103), qui est une limite sur la teneur en hydrogène pour un gradient thermique donné. L'application numérique de l'équation (3.31) en utilisant la TSSP1 ou la TSSP2 donne le gradient thermique linéaire maximum permettant d'atteindre le DET pour une température au point chaud fixée (figure 3.38).

3. Attendre que l'équilibre soit atteint et mesurer la distribution d'hydrogène obtenue.

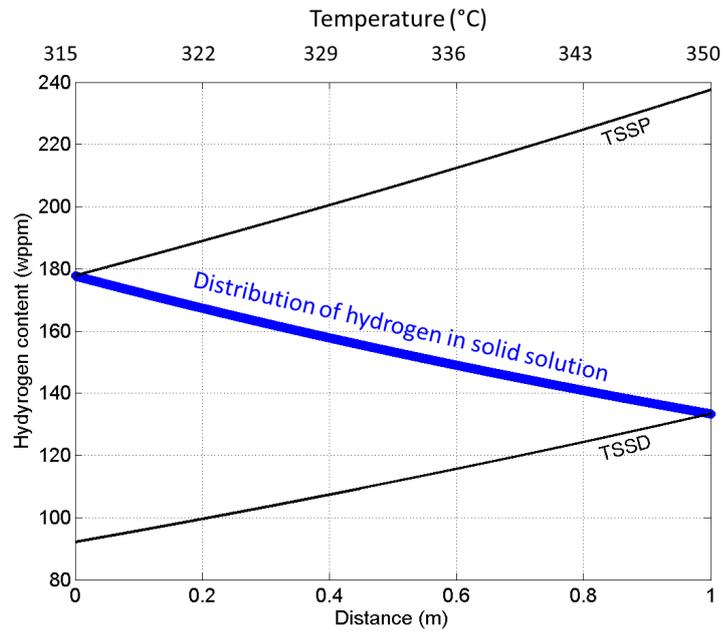


FIGURE 3.37 – Illustration de la condition de DET dans un gradient thermique linéaire - la TSSP est atteinte au point froid et la TSSD est atteinte au point chaud.

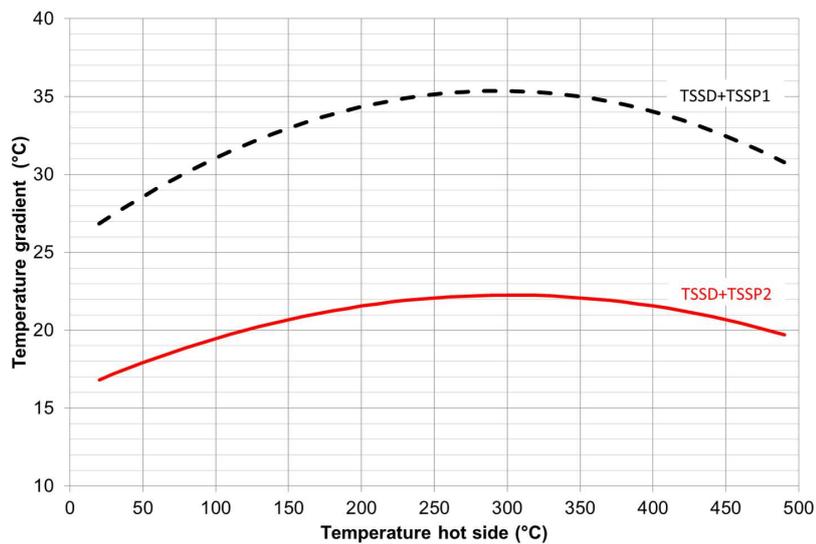


FIGURE 3.38 – Différence de température à appliquer dans un gradient thermique monotone, en fonction de la température au point chaud, pour atteindre la condition de DET.

Les résultats de simulation d'une expérience de thermodiffusion avec un gradient de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  linéaire sur une éprouvette hydrurée à  $1000\text{ wppm}$  chauffée à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  au point froid sont montrés sur la figure 3.39. Le gradient thermique est atteint au refroidissement. Si le modèle à 2 limites de solubilité est considéré, la teneur en hydrogène à l'équilibre est comprise entre  $900\text{ wppm}$  et  $1000\text{ wppm}$  dans tout le matériau (mis à part au point froid). Par contre, la teneur n'est que de l'ordre de  $200\text{ wppm}$  dans le matériau (mis à part au point froid) si un modèle à une limite de solubilité est considéré. Une teneur de  $900\text{ wppm}$  est très différente d'une teneur de  $200\text{ wppm}$ , c'est pour cela que la teneur initiale de  $1000\text{ wppm}$  est un bon compromis. Cette expérience a été tentée en utilisant le gradient thermique de la partie inférieure du crayon chauffant utilisé pour obtenir les blisters d'hydrures (gradient thermique en bas de crayon visible sur la figure 3.48 page 130). Néanmoins ce dispositif n'avait pas été conçu pour appliquer un gradient axial bien contrôlé, une incertitude de  $1\text{ mm}$  sur le positionnement de l'éprouvette induit une variation de l'ordre de  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nous n'avons pas eu le temps de développer un dispositif dédié de thermodiffusion.

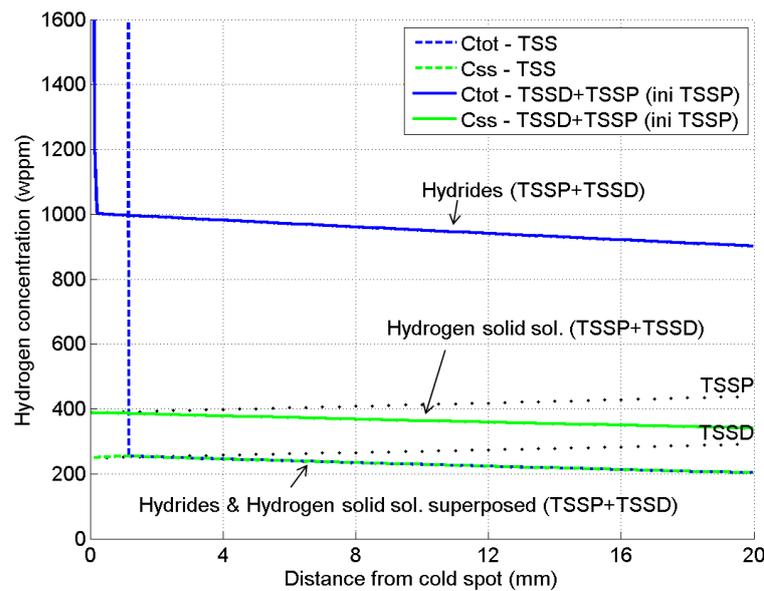


FIGURE 3.39 – Distribution d'hydrogène calculée après 100 jours, en considérant la TSSD uniquement (en pointillés) ou la TSSD et la TSSP (en trait continu), avec la température définie par un gradient thermique linéaire allant de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  sur un échantillon de  $20\text{ mm}$  de long.

### 3.4.3 Contribution du gradient de contrainte à la thermodiffusion

#### 3.4.3.1 Généralités

L'hydrogène diffuse dans un gradient de contrainte vers les zones en traction. Cet effet est représenté dans l'équation (3.20) par le terme  $\frac{C_{ss,\alpha}\bar{V}_\alpha}{RT} \frac{\partial P}{\partial x}$  et a fait l'objet d'une étude par Kammenzind et al. (1998). Ils ont réalisé entre autres des essais mécaniques isothermes de 260 °C à 427 °C avec des gradients de contrainte de traction ou de compression linéaires de 77MPa/cm à 121MPa/cm sur une distance de 4cm pendant des durées de 6 jours à 60 jours, pour différents teneurs en hydrogène jusqu'à 600wppm. L'examen des éprouvettes après essai n'a pas montré de gradient d'hydrogène décelable vis-à-vis de la précision de la mesure de concentration en hydrogène, typiquement de l'ordre de 5%. Kammenzind et al. (1998) ont ensuite réalisé ces mêmes essais à 260 °C ou 316 °C en effectuant jusqu'à 25 cycles thermiques chauffage-maintien-refroidissement tout en appliquant une contrainte mécanique. Ils ont alors observé une redistribution d'hydrogène. Cela peut s'expliquer comme suit. Lors du chauffage, une quantité d'hydrogène égale à la TSSD est dissoute. L'hydrogène diffuse légèrement lors du maintien, mais un faible gradient de concentration permet de contrer l'effet du gradient de contrainte. Lors du refroidissement, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrure. Au second chauffage, la même quantité d'hydrogène est dissoute partout. Le petit surplus d'hydrogène qui avait diffusé lors du cycle précédent reste donc sous forme d'hydrure. L'hydrogène diffuse de nouveau lors du maintien en température, etc. Il est ainsi possible d'obtenir un gradient de concentration en hydrogène après plusieurs cycles par accumulation progressive de petites quantités d'hydrogène ayant diffusé. Ce travail montre que mis à part l'application de cycles thermiques, l'effet de faibles gradients de contrainte est négligeable (le gradient appliqué est équivalent à 7MPa sur une distance équivalente à l'épaisseur des gaines de 0,57mm).

D'un point de vue théorique, l'équation (3.20) montre que le rapport entre le terme de thermodiffusion et celui de diffusion induit par la contrainte est égal à :

$$Rapport = \frac{\frac{\bar{V}}{3} d\sigma/dx}{\frac{Q^*}{T} (dT/dx)} \quad (3.32)$$

En supposant que la contribution de chacun des deux termes soient identiques ( $Rapport = 1$ ), le coefficient de proportionnalité entre le gradient de contrainte et le gradient de température est obtenu :

$$\frac{d\sigma/dx}{dT/dx} = \frac{3Q^*}{\bar{V}T} \quad (3.33)$$

L'application numérique de l'équation (3.33) est représentée sur la figure 3.40. Cela montre par exemple que le moteur de diffusion généré par un gradient de 800MPa/m

est identique à celui induit par une différence de  $10^\circ\text{C}/\text{m}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Cette estimation et l'article de Kammenzind et al. (1998) indiquent que l'effet du gradient de contrainte sur la diffusion existe. Cela explique le mécanisme de Delayed Hydride Cracking où l'hydrogène diffuse vers la pointe d'une fissure malgré un champ thermique homogène. Par contre, la contribution de gradients de contrainte à la diffusion d'hydrogène est faible en présence de gradients de température.

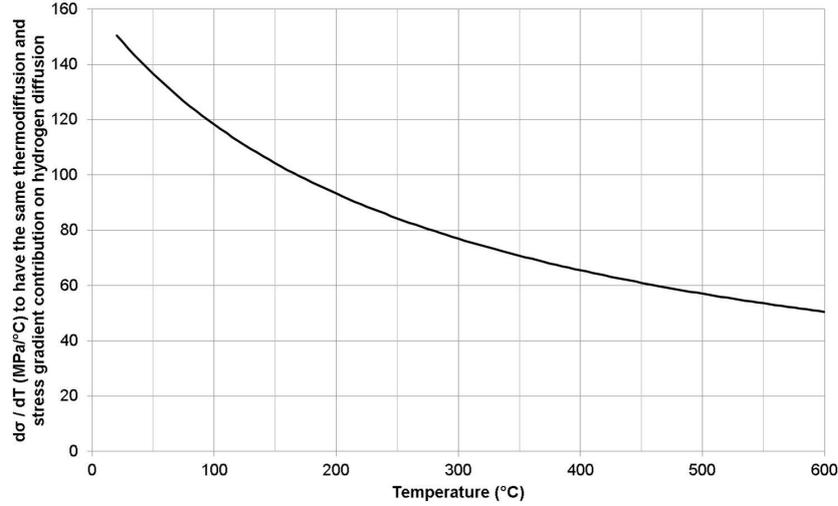


FIGURE 3.40 – Rapport entre le gradient de contrainte et le gradient de température tel que la contribution de ces deux termes à la thermodiffusion d'hydrogène soit identique (équation (3.33)).

### 3.4.3.2 Application au cas de contraintes d'origine thermique

La présence d'un gradient thermique génère des contraintes dans le matériau, de traction dans les zones froides et de compression dans les zones chaudes. Timoshenko et Goodier (1951) ont proposé (page 413) une solution analytique pour calculer les contraintes suivant la position radiale ( $r$ ), dans le domaine élastique et pour un matériau isotrope, pour un tube de rayon interne  $a$  et externe  $b$  soumis à un gradient thermique radial :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_r = K \left( -\ln\left(\frac{b}{r}\right) - \frac{a^2}{b^2 - a^2} \left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right) \ln\left(\frac{b}{a}\right) \right) \\ \sigma_\theta = K \left( 1 - \ln\left(\frac{b}{r}\right) - \frac{a^2}{b^2 - a^2} \left(1 + \frac{b^2}{r^2}\right) \ln\left(\frac{b}{a}\right) \right) \\ \sigma_z = K \left( 1 - 2\ln\left(\frac{b}{r}\right) - \frac{2a^2}{b^2 - a^2} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \right) \\ K = \frac{\alpha E \Delta T}{2(1 - \nu) \ln\left(\frac{b}{a}\right)} \end{array} \right. \quad (3.34)$$

L'application numérique est réalisée pour une température en paroi externe de 250 °C, 300 °C ou 350 °C et une température en paroi interne de 400 °C. Le coefficient de dilatation moyen ( $\alpha$ ) est calculé avec les coefficients de dilatation de l'équation 2.1 et avec les facteurs de Kearns  $f_r = 0,6$  et  $f_\theta = 0,3$ . Le module de Young est donné par  $E(GPa) = 105,9 - 0,036 \times T(K)$ . Le coefficient de Poisson est fixé constant égal à  $\nu = 0,342$ . La figure 3.41 montre que le gradient de contrainte circonférentielle est de l'ordre de 50MPa dans la plage 350 °C-400 °C. Les contraintes axiales ne sont pas représentées sur la figure 3.41 car elles sont très similaires aux contraintes circonférentielles pour un tube de faible épaisseur. L'effet des contraintes circonférentielles et axiales sur la thermodiffusion est équivalent à un gradient de 0,75 °C dans l'épaisseur d'après la figure 3.40 (à 370 °C), ce qui est négligeable vis-à-vis du gradient de 50 °C appliqué. Cela est en accord avec la conclusion de Vlasov et Fedik (2012) qui indiquent que la contribution des contraintes d'origine thermique sur la cinétique de thermodiffusion est négligeable.

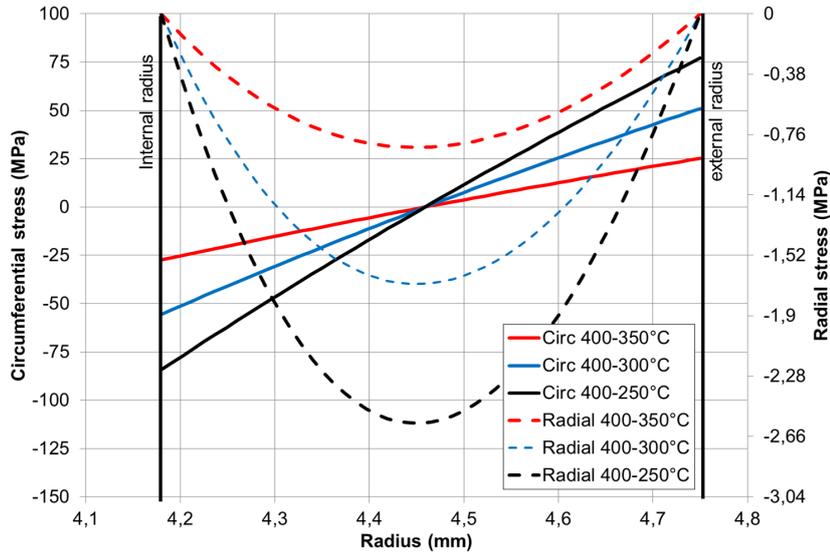


FIGURE 3.41 – Contraintes thermiques dans l'épaisseur d'une gaine REP de zirconium supposée isotrope soumise à différents gradients thermiques linéaires dans la direction radiale.

### 3.4.4 Synthèse

**Coefficient de diffusion :** L'hydrogène diffuse rapidement dans le zirconium (0,5mm/h à 300 °C). Les coefficients déterminés par Kearns (1972) et Kammenzind et al. (1996) pourront être retenus pour le Zircaloy-4. Dans le cadre d'une modélisation macroscopique, la diffusion peut être considérée comme isotrope. Elle n'est pas affectée par l'irradiation. L'hydrogène diffuse environ 3 fois moins vite dans les hydrures que dans la matrice de zirconium. L'approche choisie est de considérer que l'hydrogène ne diffuse pas dans les hydrures et de définir un coefficient de diffusion effectif dépendant linéairement de la fraction volumique d'hydrures ;

**Diffusion d'hydrogène dans un gradient de température :** En présence d'un gradient de température, l'hydrogène diffuse vers les zones froides grâce à trois mécanismes : le gradient de teneur en hydrogène en solution solide, un mécanisme de thermodiffusion, et la présence de contraintes d'origine thermique. L'orientation et la force du mécanisme de thermodiffusion sont fixées par la chaleur de transport égale à  $Q^* = +25 \pm 6 \text{ kJ/mol}$  indépendamment de la température pour l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages. La contribution du terme de thermodiffusion est similaire à celle du terme de Fick. Par contre, le rôle de gradients de contrainte sur la diffusion d'hydrogène est théoriquement faible, mais ce sujet demeure toujours ouvert ;

**Blister formation threshold :** Il existe un seuil de concentration en hydrogène présente initialement dans le matériau, en dessous de laquelle il n'est pas possible d'obtenir des hydrures précipités **en température** lorsque l'équilibre est atteint sous un gradient thermique donné ;

**Distribution de l'hydrogène en régime transitoire dans un gradient thermique, détermination du nombre de limites de solubilité à considérer et concept de Diffusion Equilibrium Threshold (DET) :** Des expériences de thermodiffusion réalisées par le passé ont été simulées. Certaines distributions d'hydrogène sont correctement reproduites en utilisant une seule limite de solubilité alors que d'autres requièrent la prise en compte de l'hystérésis. Cette différence ne peut pas s'expliquer uniquement par la forte incertitude sur les paramètres de diffusion du matériau. Une expérience qui permettrait de conclure sur le nombre de limites de solubilité à considérer est proposée. Elle est fondée sur le fait qu'il existe une condition limite, que nous avons appelé DET, permettant d'atteindre l'équilibre sans redistribution massive d'hydrogène si deux limites de solubilité sont considérées. Nous utiliserons un modèle à deux limites de solubilité dans la suite car cela est cohérent avec la théorie de Puls (2009). Le modèle macroscopique de thermodiffusion implémenté permet de modéliser la thermodiffusion d'hydrogène de façon approximative : les résultats obtenus ne sont généralement pas trop différents des expériences réalisées, mais le caractère prédictif est limité par la non prise en compte d'informations microscopiques.

## 3.5 Rims et blisters d'hydrures

### 3.5.1 Formation en réacteur

#### 3.5.1.1 Rim d'hydrures

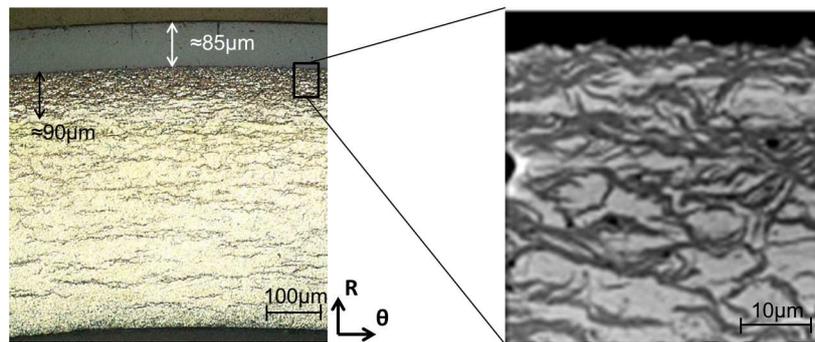
Le combustible étant à l'intérieur du gainage et le fluide caloporteur à l'extérieur, un gradient thermique radial existe dans l'épaisseur du gainage lors de l'exposition des crayons en réacteur. En conséquence, les hydrures sont répartis de manière hétérogène, ceux-ci se concentrant sur le diamètre extérieur de la gaine. Cette sur-concentration en hydrogène est appelée rim d'hydrures. Les zones inter-pastilles des étages supérieurs sont les plus susceptibles de présenter des rims d'hydrures, puisque la température y est légèrement plus faible que dans les zones en face du milieu des pastilles (Forsberg et Massih (1990), Jernkvist et al. (2004)). Bossis et al. (2005) ont observé que des gaines en Zircaloy-4 détendu irradiées six cycles possèdent un rim de  $60\mu m$  et  $90\mu m$  de profondeur à mi-hauteur et en haut du crayon respectivement. Un rim est un enchevêtrement d'hydrures, la matrice de zirconium est encore visible (figure 3.42(a)). La teneur moyenne en hydrogène sur la section complète est de l'ordre de 450-600wppm, mais les rims atteignent des teneurs moyennes de 1300wppm à 1500wppm, avec des pics de teneur locale à 2600wppm.

Pour obtenir des rims d'hydrures de manière artificielle, Kido et Sugano (2002) ont développé un protocole expérimental qui consiste à effectuer un chargement gazeux sur des plaques préalablement recouvertes d'un dépôt de nickel pour permettre une prise massive d'hydrogène. Bates (1998), Nagase et Fuketa (2005) et Daum et al. (2009) ont ainsi effectué des essais sur des éprouvettes contenant des rims de profondeur contrôlée et importante (jusqu'à  $300\mu m$  pour Daum et al. (2009)). Le dispositif utilisé par Ogata et al. (2009) pour imposer un gradient thermique radial permet également de former des rims, mais par thermodiffusion (la gaine doit être pré-hydrurée).

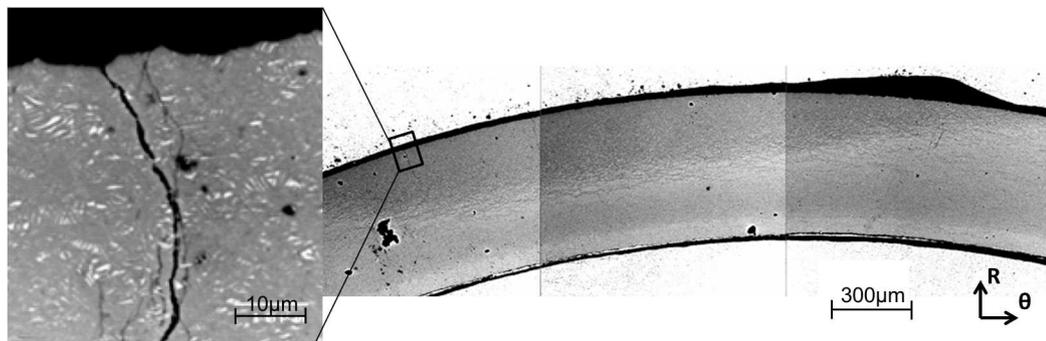
#### 3.5.1.2 Blisters d'hydrures

Les blisters d'hydrures peuvent se former en réacteur sur les gaines sous des pans d'oxyde qui se sont écaillés (figure 3.4). Cela constitue un point froid permettant l'accumulation d'hydrures sous la surface externe par thermodiffusion d'hydrogène qui avait été préalablement absorbée dans le gainage (figure 3.42(b)). Leur mécanisme de formation par thermodiffusion est similaire à celui expliquant la formation de rims, mais les gradients thermiques associés aux blisters sont plus importants. La différence de température typique entre la paroi interne et externe du gainage sur une gaine non oxydée estimée avec l'équation (3.1) est égale à  $21^\circ C$ . En supposant une desquamation d'une couche d'oxyde de  $100\mu m$ , cette équation indique que le gradient thermique dans la direction radiale est typiquement doublé, la température en paroi interne atteint  $372^\circ C$  pour une température en paroi externe de  $325^\circ C$ . Par rapport aux rims, les blisters sont présents sur une zone plus localisée et leur teneur

en hydrogène est supérieure. Les hydrures ne sont plus discernables sur la figure 3.42 (b). Le milieu des étages supérieurs (5 et 6) des crayons exposés en réacteur sont les zones les plus susceptibles de contenir des blisters d'hydrures, puisque la couche d'oxyde y est la plus épaisse pour un taux de combustion donné. Les dimensions typiques des blisters sur gaines REP de Zircaloy-4 sont de 1 à 5mm de diamètre pour une profondeur généralement égale à la moitié de l'épaisseur du gainage, d'après les clichés rapportés dans la littérature (figure 3.43).



(a)



(b)

FIGURE 3.42 – Cliché d'une gaine irradiée 6 cycles à l'étage n°6 en microscopie optique et zoom en MEB rétrodiffusés montrant (a) un rim et (b) un blister d'hydrures, d'après Bossis et al. (2005).

Un autre mécanisme appelé hydruration secondaire peut mener à la formation de blisters d'hydrure lors de l'exposition en réacteur, mais cette fois en paroi interne. Cela peut se produire si le gainage est percé, ce qui permet à de l'eau de pénétrer dans le crayon. La publication de Bruni et al. (2011) liste plusieurs références sur ce sujet.

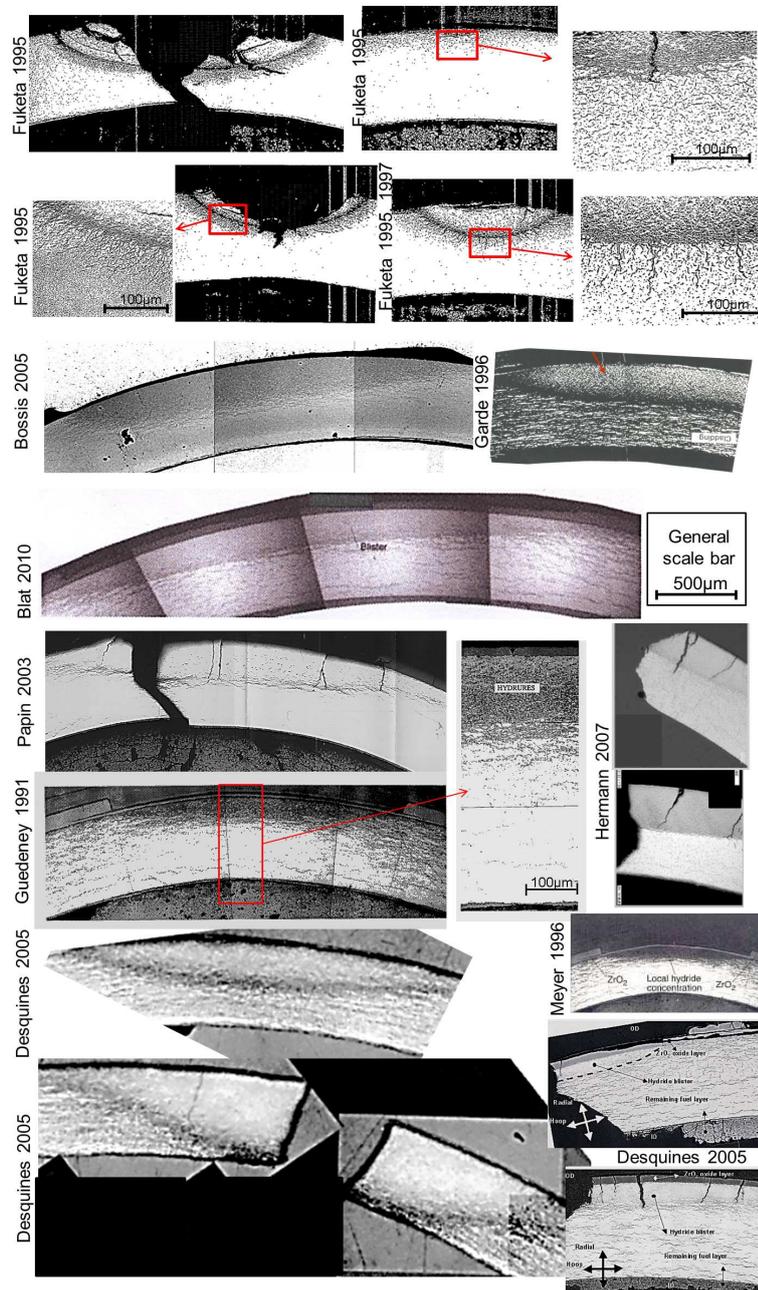


FIGURE 3.43 – Clichés par métallographie optique de blisters d'hydrures sur gaines de Zircaloy-4 détendu ayant été exposées en réacteur, d'après différents auteurs (Guedeney et Troabas (1991), Fuketa et al. (1995), Meyer et al. (1996), Garde et al. (1996), Fuketa et al. (1997), Papin et al. (2003), Desquines et al. (2005), Bossis et al. (2005), Hermann et al. (2007), Blat-Yrieix et al. (2010)).

### 3.5.1.3 Pourquoi la plupart des blisters formés en réacteur ont une profondeur limitée à la moitié de l'épaisseur du gainage ?

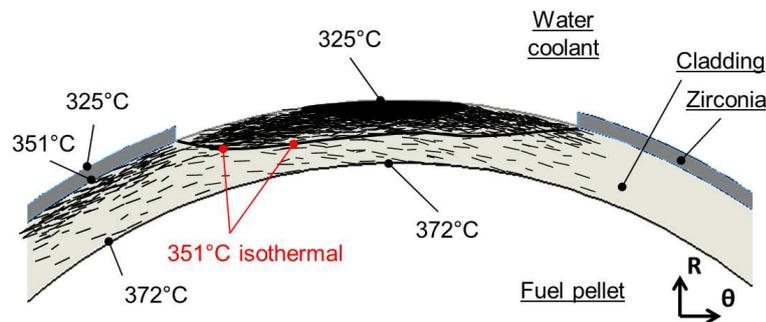
La plupart des blisters étudiés ont une profondeur limitée à la moitié de l'épaisseur du gainage (figure 3.43), sauf celui publié par Desquines et al. (2005). Nous proposons une explication, fondée sur la prise en compte d'un modèle à deux limites de solubilité pour modéliser la diffusion d'hydrogène.

Avec une seule limite de solubilité, la seule condition qui limite la diffusion d'hydrogène est que la teneur en hydrogène doit rester sous le BFT. En considérant que l'oxyde de  $100\mu\text{m}$  soit écaillé et que cela affecte la température externe mais pas la température interne du gainage, l'équation (3.1) prédit un gradient de  $372^\circ\text{C}$  à  $325^\circ\text{C}$  dans l'épaisseur du gainage à une cote de 2500mm (étage 5). Dans ces conditions, il ne sera pas possible de former de blisters tant que la teneur homogène équivalente en hydrogène n'aura pas atteint 160wppm. Les gaines de Zircaloy-4 irradiées atteignant des teneurs allant jusqu'à 700wppm en moyenne, la croissance des blisters ne serait pas limitée si une seule limite de solubilité était considérée.

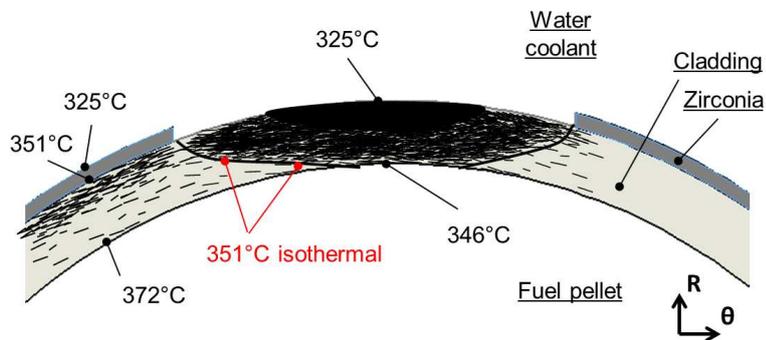
Par contre, si la TSSD et la TSSP sont considérées, alors il existe deux conditions limites : le BFT et la DET. D'après le calcul du DET avec la TSSP2 (figure 3.38 page 114), la croissance de blisters sera possible pour une différence de température supérieure ou égale à  $22^\circ\text{C}$ . Les rims seraient donc une structure dont la teneur augmente lentement avec la prise d'hydrogène, puisque le gradient thermique est d'une vingtaine de degrés sur les gaines irradiées aux étages supérieures. Par contre, la formation de blister requiert l'écaillage d'un pan d'oxyde. S'il est supposé que la température externe diminue mais que la température en paroi interne reste inchangée, le gradient thermique dans l'épaisseur est doublé. En conséquence, le blister sera limité à la moitié de l'épaisseur du gainage (figure 3.44(a)). L'autre cas limite suppose que la température en paroi externe et la température en paroi interne diminuent toutes les deux. Dans ce cas, des blisters plus profonds seront observés (figure 3.44(b)). En conséquence, une desquamation d'oxyde sur une zone étendue ou des conditions thermiques particulières peuvent expliquer la formation de blisters plus profonds, tel que celui rapporté par Desquines et al. (2005). La valeur limite de  $22^\circ\text{C}$  ne doit pas être utilisée comme un critère particulièrement fiable mais comme un ordre de grandeur, puisqu'il est basé sur la TSSP2 qui est mal connue.

Cette analyse est confirmée par les résultats d'expériences de thermodiffusion de Garzarolli et al. (2001). Elles consistaient à appliquer un gradient thermique linéaire dans l'épaisseur de gaines, sur la gamme de température  $260^\circ\text{C}$  -  $490^\circ\text{C}$  durant des durées comprises entre 24h et 130h. La figure 3.45(a) montre les résultats obtenus par Garzarolli et al. (2001) et la figure 3.45(b) est notre interprétation. L'abscisse initiale en puissance a été convertie en différence de température. Cela est justifié par l'augmentation limitée de la conductivité thermique sur la gamme de température  $260\text{-}490^\circ\text{C}$  (de  $15$  à  $17.6\text{W}/(\text{m.K})$  d'après l'IAEA (2006)). La figure 3.45(b) montre que le BFT dépend peu du choix entre la TSSP1 et la TSSP2 mais est fonction de la température. Le BFT permet d'expliquer les deux cercles à  $10^\circ\text{C}$  et  $18^\circ\text{C}$ , ainsi que les trois carrés rouge sous 400wppm qui correspondraient à des échantillons

où une faible diffusion d'hydrogène a permis d'atteindre le BFT. A l'inverse, la DET dépend du choix entre la TSSP1 et la TSSP2, mais pas particulièrement de la température (dans la gamme considérée). Le DET théorique surestime de  $3^{\circ}\text{C}$  la DET expérimentale de Garzarolli et al. (2001). En conséquence, le terme "diffuse rim" de Garzarolli et al. (2001) correspond à un rim dans notre interprétation, et le terme "rim" correspond à un blister d'hydrure.

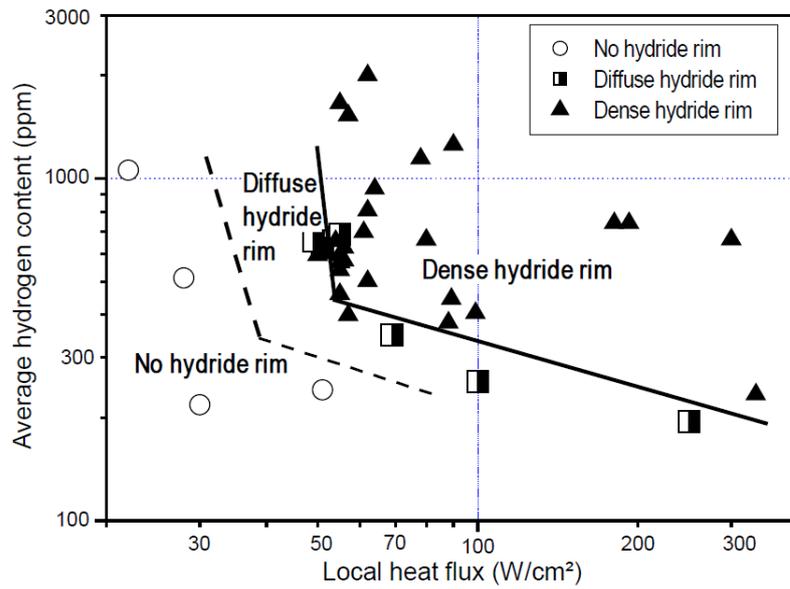


(a)

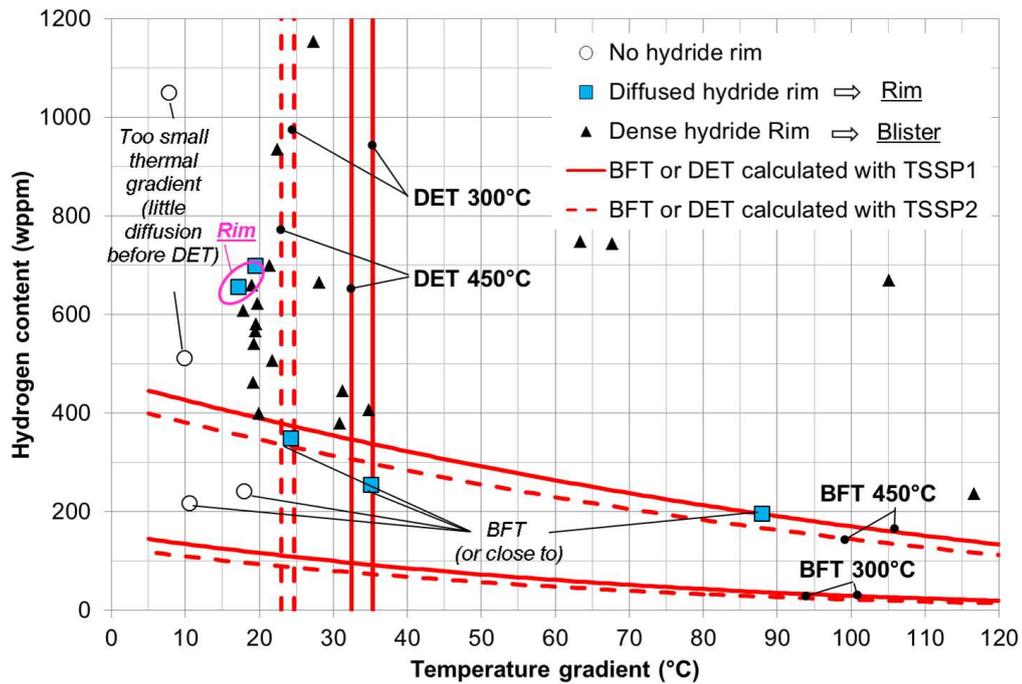


(b)

FIGURE 3.44 – Représentation schématique de l'étendue des blisters d'hydrures formés en supposant que (a) la température en paroi interne en vis-à-vis de la zone desquamée n'est pas modifiée ou que (b) le flux thermique dans l'épaisseur de la gaine est inchangé lors de la l'écaillage de la couche de zircone.



(a)



(b)

FIGURE 3.45 – (a) Microstructures d'hydruration observées par Garzarolli et al. (2001) après des essais de redistribution d'hydrogène par thermodiffusion dans l'épaisseur de gaines en alliages de zirconium, et (b) réinterprétation que nous proposons.

## 3.5.2 Formation de blisters d'hydrures en laboratoire

### 3.5.2.1 Études précédentes

Les premières études sur la formation de blisters en laboratoire ont été réalisées à la suite de l'observation de la rupture d'un tube de force de réacteur CANDU en 1977 liée à la présence d'un réseau de blisters formés au contact avec le tube calendria (White et al. (1985), Field et al. (1985))<sup>15</sup>. Ces travaux ont tous été basés sur des techniques de formation de blisters par point froid, sur des plaques où tronçons de gaines en Zr-2,5%Nb non irradiés pré-hydrurés (Puls (1988), Leger et al. (1988), Domizzi et al. (1996, 1999), Cheong et al. (2001), Singh et al. (2002)).

En ce qui concerne les REPs, les premières études sur les blisters ont fait suite aux essais de pression interne sur matériau irradié (Garde et al. (1996)) puis aux tirs RIA réalisés dans les réacteurs expérimentaux NSRR (Fuketa et al. (1997)) et CABRI (Balourdet et al. (1999)), qui ont tous montré le caractère fragilisant des blisters d'hydrures<sup>16</sup>. Les techniques développées pour former des blisters sur plaques de Zircaloy-4 ont consisté à accélérer localement la prise d'hydrogène par le dépôt sur une zone localisée d'un substrat ayant une forte affinité avec l'hydrogène (Bates (1998), Pierron et al. (2003), Glendening et al. (2005), Daum et al. (2007), Raynaud (2009), Blat-Yrieix et al. (2010)). En pratique, un premier dépôt d'or ou de zircane est déposé sur l'ensemble de l'échantillon pour limiter la prise d'hydrogène, puis celui-ci est retiré ou rayé dans la zone où le blister est souhaité et l'ensemble est recouvert d'une couche de nickel favorisant la prise d'hydrogène (figure 3.46).

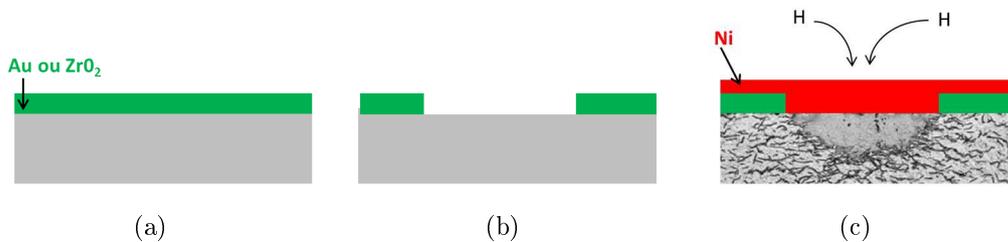


FIGURE 3.46 – Principe de la technique de création de blister par chargement d'hydrogène accéléré localement (a) dépôt d'une couche protectrice, (b) retrait localisé de cette couche, (c) dépôt d'un substrat à forte affinité avec l'hydrogène et chargement en hydrogène (micrographie optique issue des travaux de Vaille (2008)).

Les différentes techniques de création de blisters présentent des avantages et des

15. Le document de l'IAEA (1998a) explique l'architecture des réacteurs CANDU. Les assemblages de combustible circulaires CANDU sont placés dans les tubes de force (pressure tube), en contact avec le fluide caloporteur. Ces tubes de force sont placés dans les tubes calendria entourés d'eau lourde qui a le rôle de modérateur. La calendria désigne la cuve qui contient l'eau lourde, et les tubes calendria désignent les "passages" qui permettent de passer les tubes de force.

16. Le critère indiquant que la couche d'oxyde ne doit pas dépasser  $100\mu\text{m}$  (tableau 1.1 page 11) a été fixé pour éviter l'écaillage de la couche d'oxyde, pouvant mener à la formation d'un blister d'hydrures.

inconvenients, listés dans le tableau 3.7. Nous avons choisi de former des blisters par thermodiffusion car ce processus est représentatif de la formation de blisters en réacteur.

Technique	Avantages	Inconvénients
Prise d'hydrogène accélérée localement	Obtention de blisters sur gaines vierges d'hydrures	Différent du mécanisme en réacteur
	Création de plusieurs blisters à la fois	Besoin d'un dispositif de chargement en hydrogène gazeux
	Contrôle de l'étendue du blister sur la surface externe	Pollution de surface (dépôt de nickel)
	Processus rapide (20 - 120min pour Raynaud 2007)	Maîtriser la reproductibilité du décapage et du dépôt des substrats
Redistribution par point froid	Identique au processus en réacteur	Création d'un seul blister par point froid
		Nécessite l'utilisation de gaines pré-chargées en hydrogène
		Nécessite le développement d'un dispositif permettant de créer un gradient thermique de façon reproductible
		Traitements thermiques plus longs
Point froid par contact mécanique	Forts gradients thermiques	Le contact point froid-gaine évolue au cours de la formation du blister du fait de la croissance de la bosse sur le blister
		Rapport diamètre sur profondeur fixé et indépendant du diamètre du point froid
Point froid par air comprimé	Zone refroidie constante malgré la croissance de la bosse sur le blister	Gradient thermique faible (longues durées de création de blisters)
	Permet d'obtenir des blisters de rapport diamètre/profondeur variable	

Tableau 3.7 – Avantages et inconvenients des techniques permettant de former des blisters en laboratoire.

### 3.5.2.2 Dispositif de formation de blisters par thermodiffusion

Le dispositif de thermodiffusion développé est présenté sur la figure 3.47. Le principe consiste à chauffer un tronçon de gaine par le rayonnement d'un crayon chauffant interne, puis à appliquer un point froid par contact mécanique. Le crayon chauffant est un fil d'inconel 600 de 1mm de diamètre et 2m de longueur bobiné sur 145mm axialement sur un noyau en acier 304L de 5,5mm de diamètre. Le fil résistif est l'élément limitant la puissance délivrée par le montage ( $I_{max} = 4A$ ,  $R = 12,5\Omega/m$  à  $20^\circ C$ ,  $P_{max} = RI^2 = (12,5\Omega/m \times 2m) \times 4A^2 = 400W$ ,  $U_{max} = 100V$ ). La régulation est effectuée sur un thermocouple noyé au milieu du crayon chauffant. Un boîtier de régulation équipé d'un relais mécanique ( $I_{max} = 5A$  soit  $P_{max} = 1100W$  sous 220V) délivre la puissance mise à disposition par un autotransformateur variable ( $P_{max} = 500W$ ,  $U_{max} = (500W \times (12,5\Omega/m \times 2m))^{0,5} = 110V$ ,  $I_{max} = P_{max}/U_{max} = 4,4A$ ). La gaine atteint une température constante sur une étendue de 78mm axialement à l'équilibre (figure 3.48). Le tronçon est maintenu par deux manchons autour du crayon, sans soudures pour ne pas avoir de fuites d'hydrogène (observées lors des premières expériences). Des blisters ont été formés sur des tubes de 15mm, 20mm et 30mm lors de la présente étude. Des thermocouples K sont soudés par décharge électrique sur le manchon inférieur, mais aucun n'est placé sur l'éprouvette<sup>17</sup>. Cela évite d'endommager l'éprouvette avec la soudure et de pomper localement de la chaleur, ce qui provoque la formation de blisters sous les thermocouples (observée lors des premières expériences). Le point froid est obtenu avec une tige de cuivre OFHC (Oxygen Free High Conductivity) qui possède une haute conductivité thermique et une bonne tenue à la corrosion, refroidie par une projection d'air comprimé. Un tube Vortex Meech<sup>®</sup> A20400 est utilisé pour abaisser la température de l'air comprimé. La force de contact entre le point froid et la gaine est fixée par un poids de 500g. La vitesse de chauffe et de refroidissement "four coupé" du dispositif sont rapides (figure 3.49), donc leurs contributions peuvent être négligées à l'échelle des durées des expériences de formation de blisters ( $\geq 6h$ ).

17. Les mesures de température des thermocouples de type K soudés par contact électrique sur la gaine présentent une incertitude typique de 0,75% pour  $T < 375^\circ C$  selon la norme ASTM (2011) - soit  $1,5^\circ C$  ici, et sont enregistrées avec une table SEFRAM 8416, qui ajoute une incertitude inférieure à  $\pm 2,75^\circ C$  à la mesure thermique.

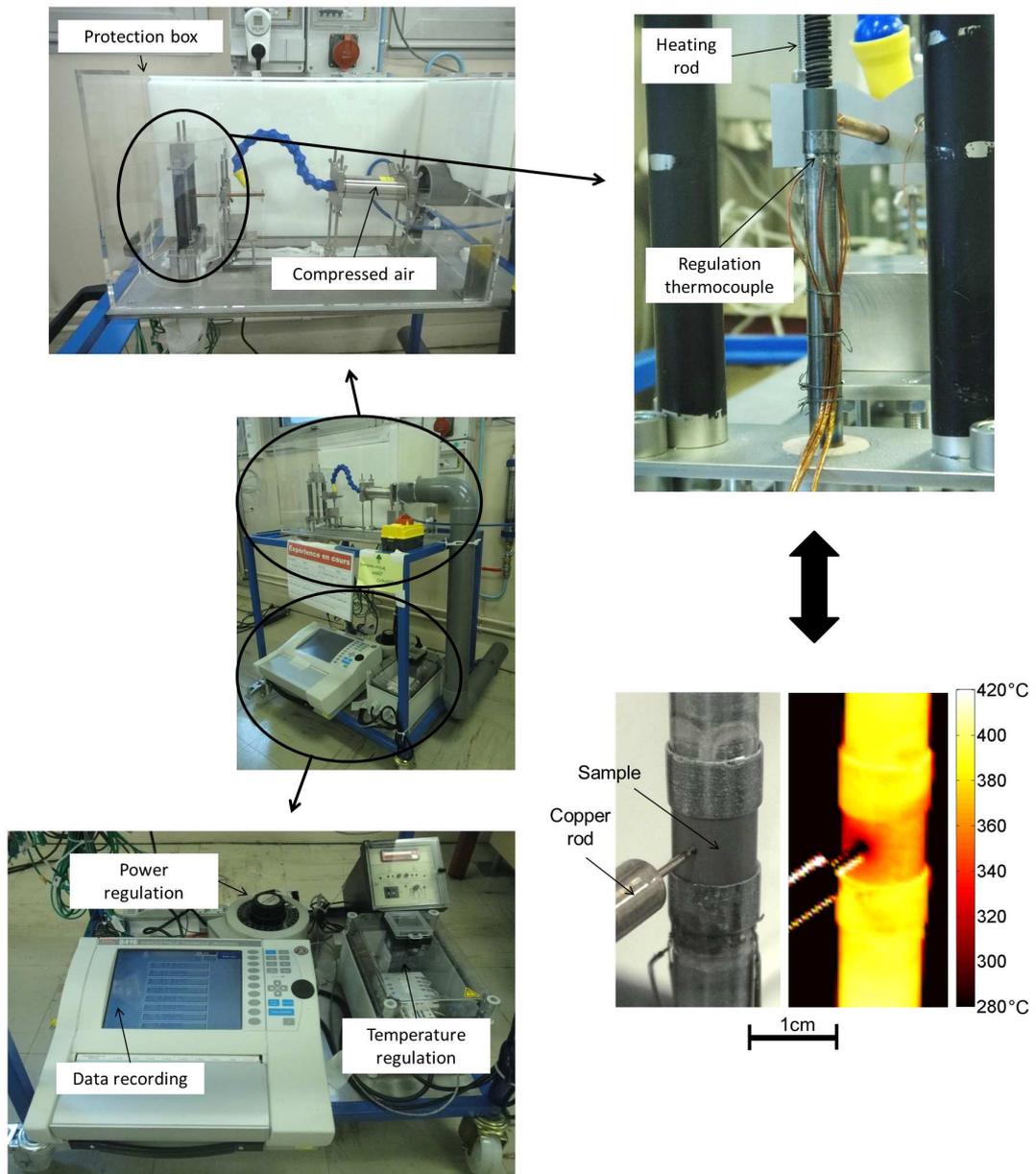


FIGURE 3.47 – Dispositif mis en place au CEA pour créer des blisters par thermodiffusion.

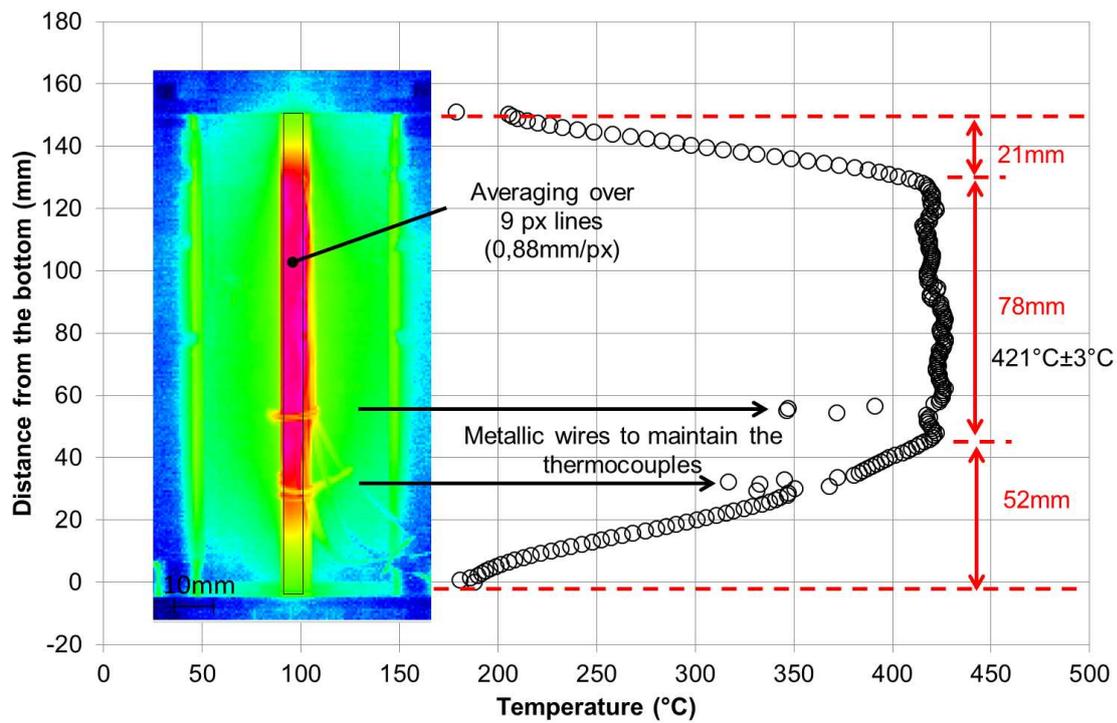
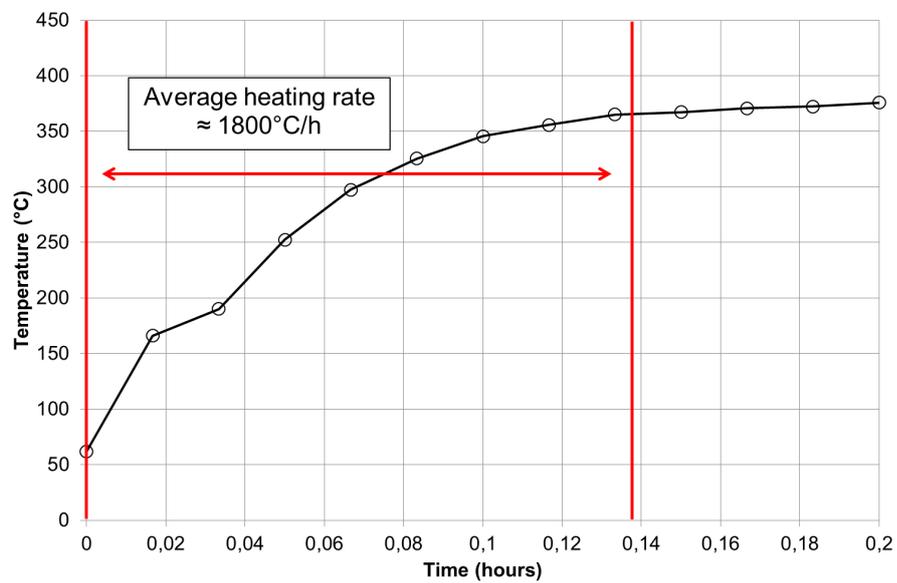
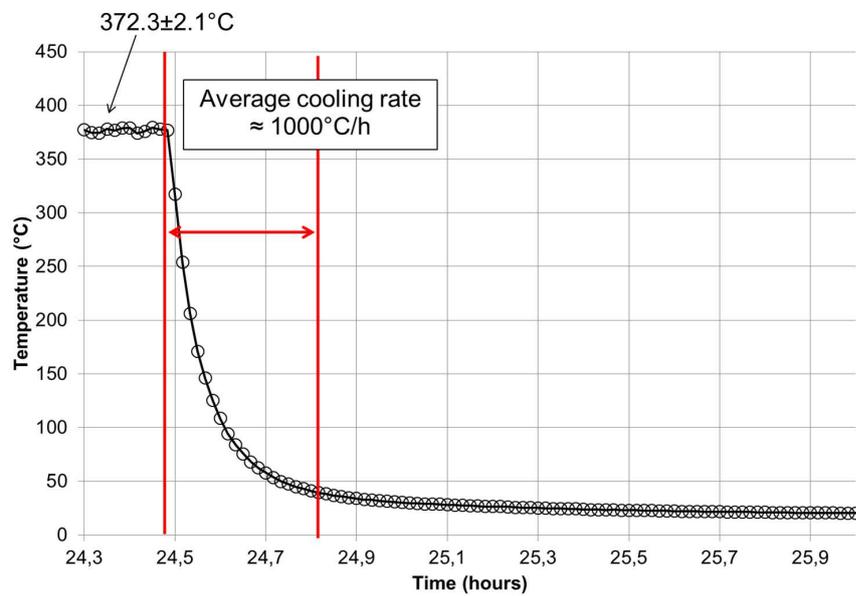


FIGURE 3.48 – Thermogramme et profil de température moyenné sur 9 profils axiaux de 1 pixel de large (0,88mm/px) sur un tronçon unique (sans manchons ni soudures).



(a)



(b)

FIGURE 3.49 – Cinétiques de (a) chauffage et de (b) refroidissement du dispositif de formation de blisters mesurées avec un thermocouple placé sur le manchon inférieur.

### 3.5.2.3 Teneur initiale homogène en hydrogène dans les tronçons

Les blisters ont été formés sur des tubes de teneur en hydrogène initiale égale à 300wppm répartie de manière homogène. C'est la teneur la plus faible dont nous disposons. L'hydrogène contenu dans un tronçon de 15mm de long hydruré à 300wppm correspond à un volume équivalent d'un peu plus de  $4mm^3$  d'hydrure  $\delta$  de teneur 17113wppm. Le volume d'un blister cylindrique de 1mm de diamètre sur toute l'épaisseur du gainage est de  $0,45mm^3$ . La quantité d'hydrogène sur un tronçon de 15mm chargé à 300wppm est donc une source suffisante pour former des blisters d'hydrures. L'utilisation de teneurs plus élevées n'accélérerait pas la diffusion, puisque l'hydrogène précipité sous forme d'hydrures ne diffuse pas.

### 3.5.2.4 Champ de température pour former des blisters d'hydrures

Le champ thermique pour former un blister est fixé avec deux objectifs : ne pas modifier l'état métallurgique du Zircaloy-4 détendu et optimiser la durée de formation des blisters d'hydrures. Plus la température est élevée, plus l'hydrogène diffuse rapidement. Domizzi et al. (1996) ont obtenu une cinétique de croissance de blister 15 fois supérieure à celle de Puls (1988), avec une température de point froid similaire mais une température augmentée de  $100^\circ\text{C}$  dans la zone chaude (tableau 3.8). Ce n'est qu'un ordre de grandeur car ces gradients ne sont probablement pas mesurés sur une distance égale, et celle-ci est rarement indiquée dans les publications. La température maximale pour ne pas restaurer le matériau pour des traitements de moins de 100h est de  $400^\circ\text{C}$  (d'après Dunlop et al. (2007) dont les résultats ont été discutés à la page 18). En prenant une marge de  $25^\circ\text{C}$ , la température des thermocouples sur les manchons a été fixée à  $373\text{-}375^\circ\text{C}$ . La stabilité de cette température est de  $\pm 2^\circ\text{C}$  lors des traitements thermiques effectués.

Différentes températures de point froid obtenues par contact mécanique ont été utilisées dans la littérature :  $170^\circ\text{C}$  pour Domizzi et al. (1996) et  $50^\circ\text{C}$  par Singh et al. (2002) (tableau 3.8). La température effective au point froid n'est pas mesurable directement, une forte incertitude est donc liée aux valeurs rapportées. Celle donnée par Domizzi et al. (1996) est la seule dont la fiabilité semble correcte, puisqu'elle est basée sur un calcul par éléments finis ajusté sur de nombreuses mesures thermiques expérimentales. Pour une première expérience, nous avons fixé au hasard un débit et une température de sortie de l'air comprimé qui refroidit la tige de cuivre<sup>18</sup>. Le suivi est effectué avec une caméra infrarouge FLIR SC7000<sup>®</sup>. Sa calibration a été effectuée par le constructeur. L'émissivité de la gaine a été fixée à 0,672 en comparant la mesure d'un thermocouple K soudé avec la mesure radiométrique. Cette valeur est supposée constante et égale pour le manchon et l'éprouvette, tous

18. La température du point froid est fixée par un tube vortex MEECH<sup>®</sup> permettant d'abaisser la température de sortie du circuit d'air comprimé (température et débit de l'air de sortie). Le débit a été fixé à  $14Nm^3/h$  - générateur à l'intérieur du tube vortex de couleur jaune débit max  $16,9Nm^3/h$  - molette à  $180^\circ$  de la position fermée (position fermée = 100% de l'air entrant passe par la sortie froide).

deux en Zircaloy-4 et pré-oxydés. L'éprouvette est pré-oxydée à la suite du chargement en hydrogène. Une valeur d'émissivité similaire égale à 0,62 a été utilisée par Domizzi et al. (1996) pour du Zr-2,5%Nb oxydé. Il a été mesuré qu'une erreur de 10% sur l'émissivité de 0,672 induit une erreur maximum de 3,5% sur la mesure absolue de la température, dans la gamme de températures mesurées. La température sur la surface externe de l'éprouvette vaut 378 °C en moyenne d'après la caméra infrarouge (figure 3.50(a) et (d)), pour une température au cœur du crayon chauffant de 480 °C. En supposant que la variation de conduction thermique dans l'épaisseur du gainage est négligeable en absence de point froid, le flux thermique transmis du crayon au gainage est estimé à 269W/m. Ce flux est 60 fois inférieur au flux thermique linéaire en REP de l'ordre de 15kW/m. Les pertes thermiques de la gaine par rayonnement sont estimées à 195W/m, donc les pertes par convection sont de 74W/m, équivalentes à un coefficient de convection de  $h_{\text{conv}} = 7W/m^2/K$ . Cela est cohérent avec des conditions de convection naturelle où  $h_{\text{conv}} = 5 - 28W/m^2/K$  d'après El-Wakil (1971). Le thermogramme après l'application du point froid est montré sur la figure 3.50(b) et (c).

Un calcul thermique 3D par éléments finis a été réalisé pour déterminer la température au point froid ainsi que le gradient de température dans l'épaisseur. L'étendue du point froid évolue et tend à être réduite à un point lors de la formation de la bosse induite par la croissance du blister. Domizzi et al. (1996) ont traité ce problème en affectant une résistance thermique entre éprouvette et tige de point froid qui diminue avec la distance radiale depuis le centre de la tige de point froid. Dans le cas présent, aucune information n'est disponible sur la puissance extraite au point froid puisque la température n'a pas été mesurée sur la tige de cuivre. Le point froid a été modélisé en appliquant un flux sur les noeuds de la surface externe sur un rayon donné (correspondant à celui du point froid). L'ajustement obtenu est satisfaisant pour une puissance extraite de 700kW/m<sup>2</sup> (figure 3.51(a)), soit 0,55W pour un point froid de 1mm de diamètre, en se basant sur les profils circonférentiels de température mesurés (3.50(e)). Pour une même puissance extraite de 0,55W, les profils thermiques circonférentiels expérimentaux sont également correctement ajustés avec un point froid de 0,8mm ou 0,6mm de diamètre. Néanmoins, ce choix affecte la température au point froid, qui diminue de 334 °C à 321 °C en passant d'un diamètre de 1mm à 0,6mm. Nous n'avons pas d'information supplémentaire permettant de valider la forme de la distribution de la température sous le point froid. Ce calcul thermique simplifié illustre la difficulté de déterminer correctement la température au point froid. Le gradient thermique dans la direction de l'épaisseur (figure 3.51(b)) est similaire à celui dans la direction circonférentielle (figure 3.51(a)).

Mat.	Géom.	Techni.	$T_{C_s}/T_b$ (°C)	Durée (Jours)	PB (mm)	PB/0.5Ø (%)	HB/PB (%)	Réf.
Zr- 2,5%Nb	Plaque	Contact	187/292	14-21	0,3-0,9	59-95	10	Puls (1988)
	Tube	Air com- primé	250/350	<120	0,25	14	12	Leger et al. (1988)
	Tube	Contact	50/400	-	0,24/j	75	-	Singh et al. (2002)
	Tuile	Contact	170/390	1,15-7	0,4-1,2	44-85	-	Domizzi et al. (1996)
	Tuile	Contact	180/370	2,3-6,9	0,15- 0,7	-	12,5	Cheong et al. (2001)
Zy4- Dt	PWR tube	Contact	320- 335/375	0,25-1	0,17- 0,3	70%	22,2%	Cette étude

$T_{C_s}$  : température au point froid,  $T_b$  : température de la matrice ( $b$  pour bulk),  
 $PB$  : profondeur d'un blister,  $PB/0.5\text{Ø}$  : profondeur d'un blister divisé par son  
demi-diamètre,  $HB/PB$  : hauteur de la bosse sur la profondeur d'un blister.

Remarque 1 : Singh et al. (2002) ont utilisé plusieurs couples point froid - température  
de matrice, mais la cinétique n'est rapportée que pour les couples  
300 °C - 50 °C et 400 °C - 50 °C.

Remarque 2 : la cinétique de croissance est mesurée comme étant la vitesse de  
croissance de la bosse dans Singh et al. (2002), mais le rapport  $HB/PB$   
n'est pas indiqué, il a été converti dans le tableau ci-dessus en supposant  
qu'il est égal à 10%. Ce choix est critiquable car la texture du matériau  
est différente de celle utilisée par les études canadiennes précédentes.

Remarque 3 : des blisters ont également été formés sur du Zircaloy-2 par  
Singh et al. (2002), mais leur caractérisation n'est pas rapportée.

Tableau 3.8 – Caractéristiques des blisters formés par point froid.

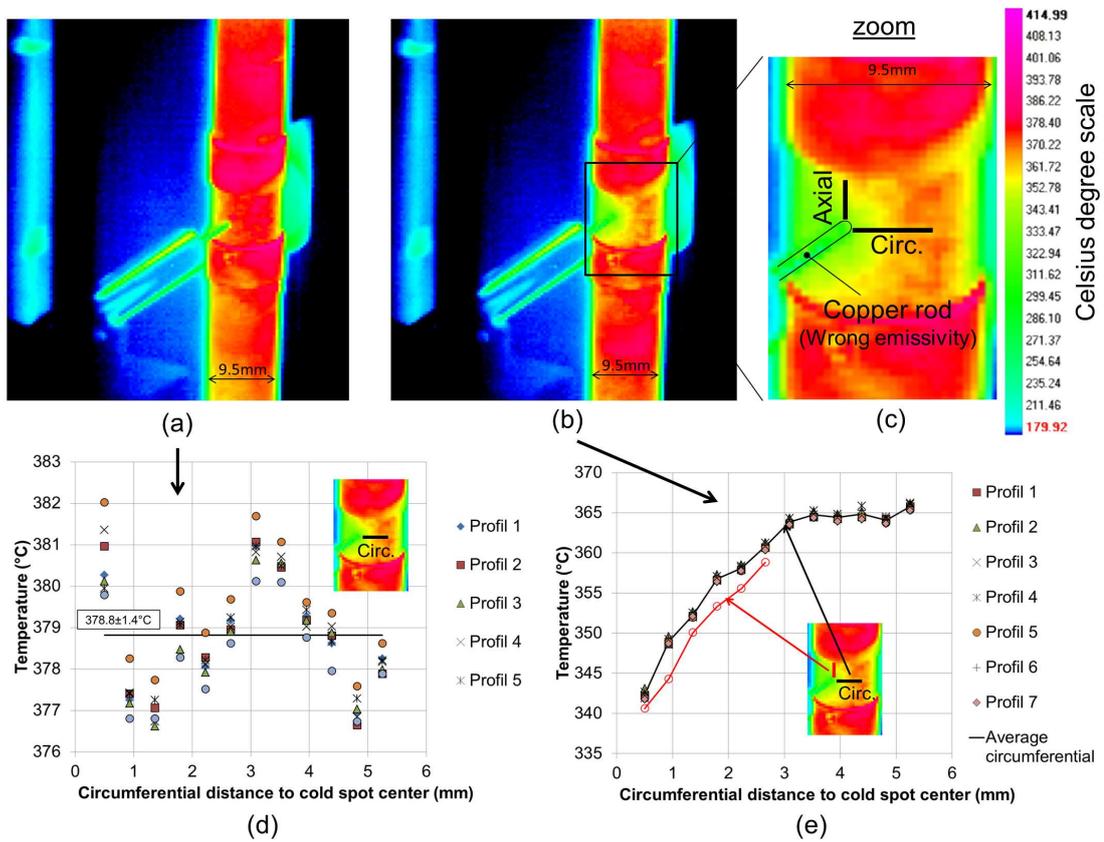
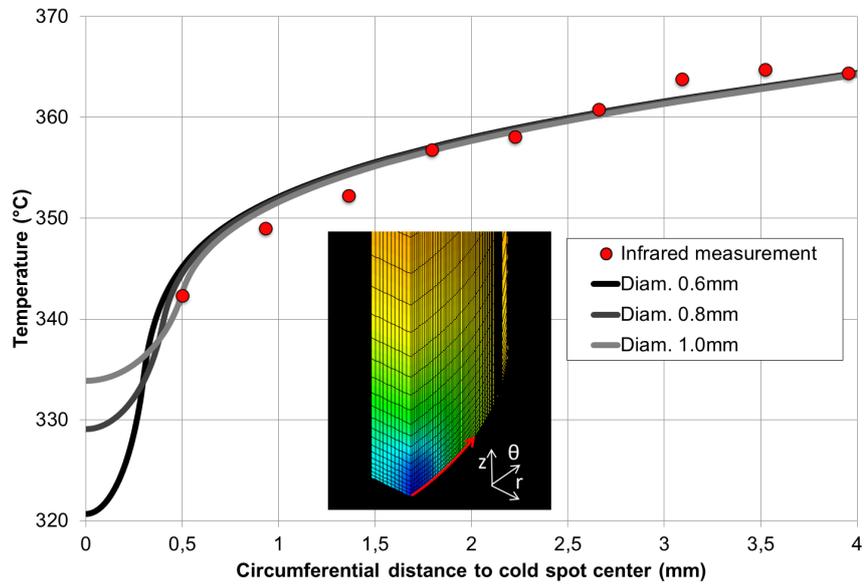
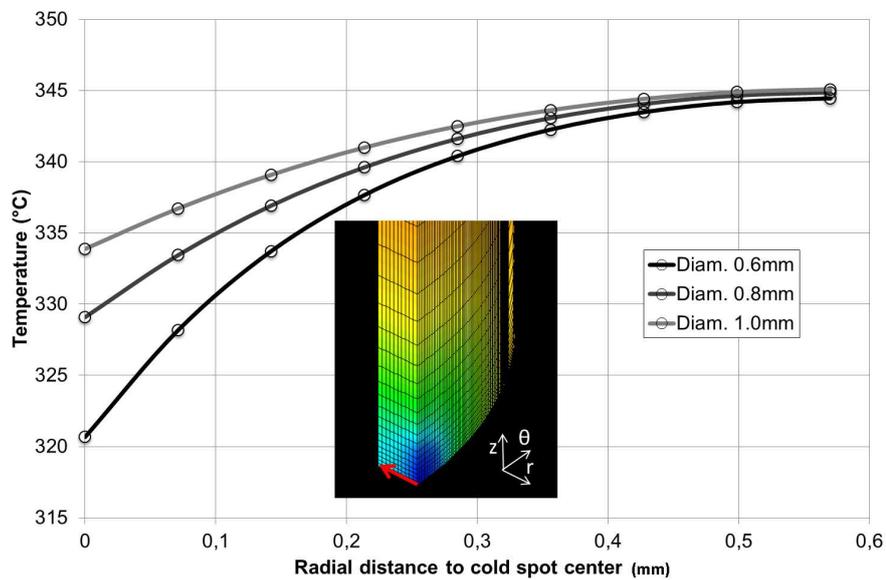


FIGURE 3.50 – Thermogrammes (a) avant application du point froid et (b) après application du point froid, (c) zoom et position des profils étudiés, (d) profils thermiques circonférentiels à 1 seconde d'intervalle pendant 7 secondes avant application du point froid et (e) profils thermiques circonférentiels et axiaux à 1 seconde d'intervalle pendant 7 secondes après application du point froid.



(a)



(b)

FIGURE 3.51 – (a) Ajustement par éléments finis de la taille du point froid sur le profil de température circonférentiel pour une puissance extraite au point froid donnée et (b) gradient thermique résultant dans l'épaisseur.

### 3.5.2.5 Cinétique de croissance expérimentale de blister

Un blister de  $290\mu m$  de profondeur est obtenu après 24h de thermodiffusion (figure 3.52(a)). La morphologie et la microstructure du blister seront décrites en détails plus tard, le premier objectif est de valider la température de point froid utilisée.

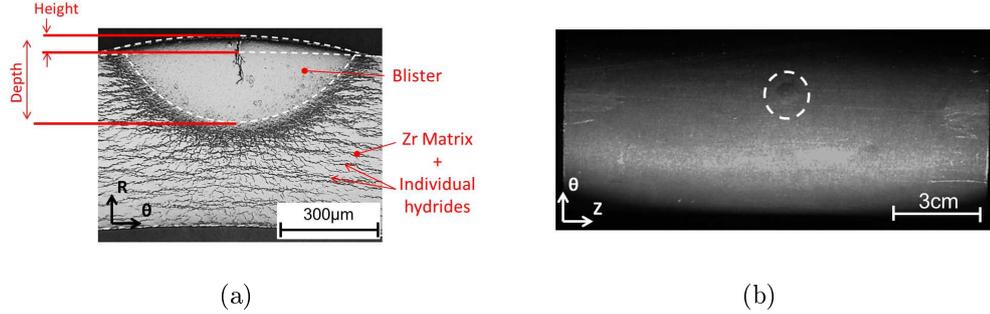


FIGURE 3.52 – Nomenclature utilisée - Cliché en microscopie optique (a) d'un blister obtenu après 24h sur une section radiale-circumférentielle après attaque chimique pour révéler les hydrures et (b) bosse induite par le blister sur la surface externe.

Des calculs de thermodiffusion ont été réalisés pour déterminer la température optimale à appliquer au point froid. Des simulations ont été menées sur un échantillon de  $L = 15mm$ . Le gradient thermique appliqué n'est pas celui calculé par éléments finis, car la distribution proche du point froid n'est pas correctement déterminée. Nous avons fait le choix d'utiliser un champs thermique de la forme :

$$\begin{cases} T_0 = T_b + K \times \ln(\alpha a + 1) \\ K = \frac{T_b - T_{Cs}}{9.7} \\ a = \frac{e^{\frac{T_b - T_{Cs}}{K}} - 1}{L_{grad}} \end{cases} \quad (3.35)$$

Le coefficient 9.7 a été fixé tel que la température mesurée expérimentalement avec la caméra infrarouge soit correctement reproduite, ainsi que le champ de température qui avait été obtenu par Domizzi et al. (1996). Le gradient thermique n'est appliqué que sur  $L_{grad} = 8mm$ , ce qui correspond à l'éloignement entre le point froid et le thermocouple de régulation sur le dispositif de thermodiffusion. Les mesures infrarouges ont montré que la température est constante ensuite, donc les 7mm restants sont fixés à une température homogène égale à la température au point chaud. Ces 7mm de matériau hydruré (dans la simulation) forment une source infinie d'hydrogène. Le profil thermique ajusté sur les mesures de la caméra infrarouge donne une température au point froid égale à  $260^\circ C$ . Les distributions de températures estimées pour différents points froid sont montrées sur la figure 3.53(a). Le flux d'hydrogène a été calculé en coordonnées sphériques. Cela est justifié par le gradient thermique similaire en direction circumférentielle et dans l'épaisseur d'après le calcul

par éléments finis (figure 3.51), ainsi que par la forme hémisphérique des blisters obtenus (figure 3.52).

Tous les calculs ont été réalisés avec les limites de solubilité et le coefficient de diffusion identifiés par Kammenzind et al. (1996) (cf. set 2 du tableau 3.6). Des premières simulations ont permis de définir qu'une taille de maille de  $20\mu m$  est suffisante pour que le calcul converge. La taille du blister est calculée comme étant la distance sur laquelle les éléments atteignent une teneur en hydrogène supérieure à 85% de la teneur des hydrures  $\delta$  à  $25^\circ C$  (de l'ordre de  $17113 \times 0.85 \approx 14500 wppm$ ). Ce choix est arbitraire pour le moment, mais nos mesures de la teneur en hydrogène dans le blister montreront qu'il est justifié.

Le fait de considérer seulement la TSSD ou de prendre en compte l'hystérésis modifie la cinétique de croissance de blister, mais l'ordre de grandeur reste identique (figure 3.53(b)). Cet ordre de grandeur est peu sensible au choix de la valeur de  $K$  pour le profil thermique, dans une plage permettant un ajustement raisonnable du profil thermique calculé et expérimental ( $K$  compris entre 7 et 12). Les résultats suivants sont calculés avec la TSSD et la TSSP, et en supposant que le gradient thermique est atteint au refroidissement. Les durées de thermodiffusion pour atteindre un blister de taille égale à  $100\mu m$ ,  $200\mu m$  ou  $300\mu m$  sont montrées sur la figure 3.53(c). Les distributions obtenues montrent qu'il existe une température de point froid optimale pour que l'hydrogène diffuse rapidement et pour que le moteur de thermodiffusion soit important. La cinétique de diffusion diminue rapidement lorsque la température au point froid se rapproche de celle au point chaud (moins une vingtaine de degrés), du fait de la condition d'équilibre de thermodiffusion DET décrite précédemment. Pour une température de point chaud égale à  $375^\circ C$ , la plage de température de point froid de  $150^\circ C$  à  $260^\circ C$  se traduit par des durées de thermodiffusion proches (différence  $< 8\%$ ). Cela montre qu'une reproductibilité moyenne sur la température au point froid ne se traduira pas par une variation importante de la cinétique de croissance de blister. Domizzi et al. (1996) avaient obtenu une cinétique de croissance de blister peu différente de la nôtre. La température au point chaud est de  $390^\circ C$  au lieu de  $375^\circ C$  dans notre étude, mais cela affecte peu la cinétique de diffusion pour un point froid de  $170^\circ C$  ( $+16\%$  d'après nos simulations). En conséquence, le point froid fixé pour la première expérience de thermodiffusion a été maintenu.

D'un point de vue quantitatif, la simulation indique qu'un blister de  $300\mu m$  se formera en 50h environ (figure 3.53(c)), alors que 24h ont été suffisantes expérimentalement. La figure 3.53(d) montre la cinétique de croissance expérimentale des blisters en traits pointillés, avec des triangles pour Domizzi et al. (1996) et des cercles pour la présente étude (les caractérisations ayant permis d'obtenir ces points expérimentaux sont décrits dans la partie suivante), ainsi que la cinétique calculée dans nos conditions, en bleu. La cinétique est effectivement sous-estimée par le calcul, mais n'est pas complètement incohérente vis-à-vis de la cinétique observée expérimentalement. Cela est satisfaisant en prenant en compte que ce calcul ne contient aucun paramètre ajustable, mais seulement les propriétés thermophysiques du matériau. Nous avons remarqué que la variabilité de la valeur du coefficient de diffusion

peut atteindre jusqu'à 50% entre différentes études. Le poids de cette incertitude est important sur la cinétique de croissance des blisters, la courbe rouge de la figure 3.53(d) a été calculée en augmentant le coefficient de diffusion de 30%. Dans ces conditions, un blister de  $300\mu\text{m}$  est formé en 20h.

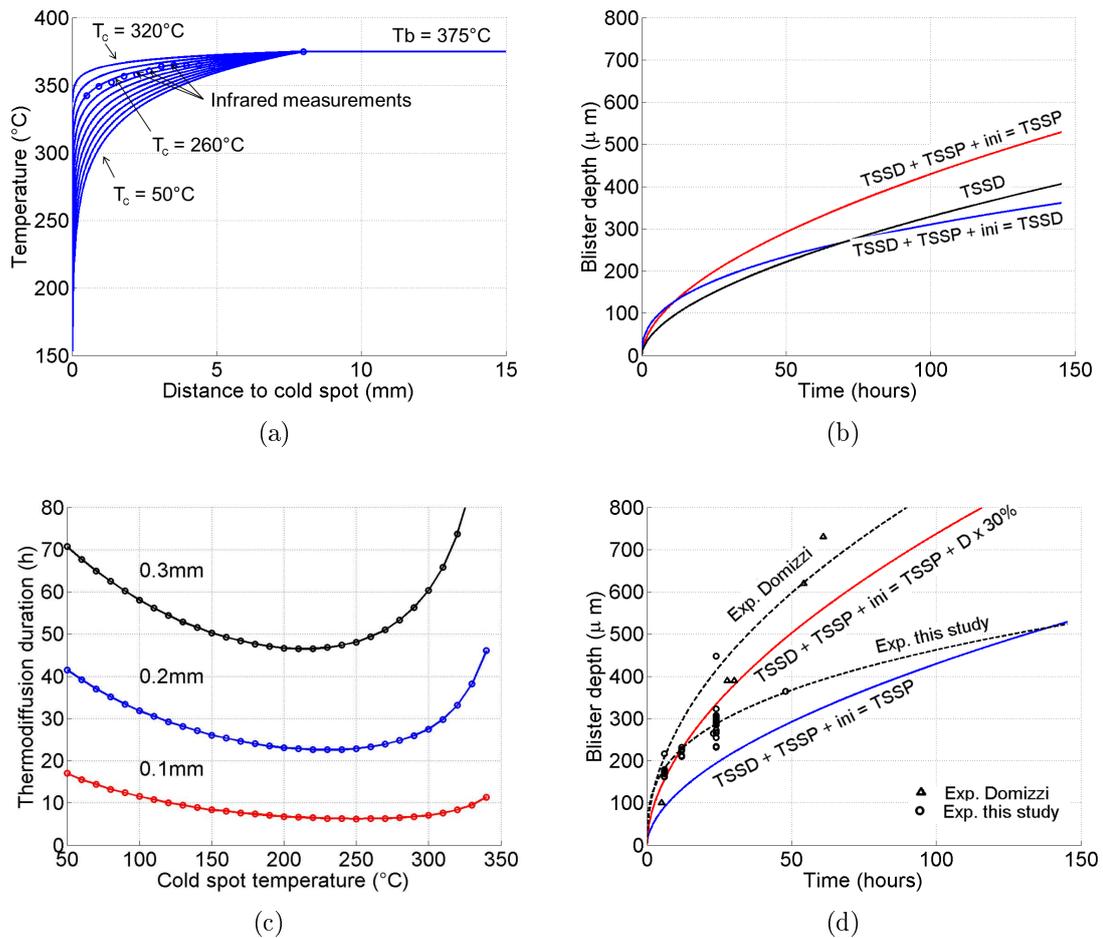


FIGURE 3.53 – Résultats de simulation de thermodiffusion avec le matériau porté à  $375^{\circ}\text{C}$  dans la zone chaude : (a) profils de température d'après l'équation 3.35 pour différentes températures de point froid, (b) impact du choix du modèle de diffusion sur la cinétique de croissance de blister, (c) durées de thermodiffusion requises pour former un blister de  $100\mu\text{m}$ ,  $200\mu\text{m}$  et  $300\mu\text{m}$  en fonction de la température au point froid, et (d) comparaison entre la cinétique expérimentale de croissance de blister d'après Domizzi et al. (1996) et la présente étude, résultat de la simulation de thermodiffusion dans nos conditions (trait bleu) et effet d'une augmentation de 30% du coefficient de diffusion (trait rouge).

### 3.5.2.6 Stratégie pour imposer le gradient thermique

Ce paragraphe a pour objectif de répondre à la question suivante : vaut-il mieux atteindre le gradient thermique désiré au chauffage ou au refroidissement ? Singh et al. (2002) avaient observé une différence de morphologie des blisters suivant ce choix pour la raison suivante :

- Si le point froid est mis en place après le chauffage, permettant que l'intégralité de l'hydrogène soit en solution solide, l'application du point froid permettra de former un premier germe d'hydrure qui se développera pour former un unique blister. Cependant, un traitement thermique à 440-450 °C est nécessaire dans notre cas pour dissoudre les 300 wppm d'hydrogène ;
- Si le point froid est appliqué avant le chauffage, alors plusieurs hydrures pourront être présents au point froid. Ils agiront comme de multiples germes de blister, qui se développeront et pourront se rejoindre pour des temps de thermodiffusion suffisamment longs.

Puisque nous avons fait le choix de ne pas dépasser 375 °C, des hydrures précipités seront toujours présents dans la matrice que le point froid soit appliqué avant ou après le chauffage. Le point froid a néanmoins été appliqué après un chauffage à 375 °C durant 10 minutes pour limiter le nombre de premiers germes d'hydrures présents.

## 3.5.3 Caractérisation des blisters d'hydrures

### 3.5.3.1 Microstructure des blisters d'hydrures

**Morphologie** La morphologie des blisters obtenus (figure 3.52(a)) est similaire à celle observée par Fuketa et al. (1997) sur une gaine irradiée (figure 3.43). Néanmoins, les blisters observés en réacteur sont généralement plus plats (ratio profondeur sur demi diamètre de 20% contre 70% pour les blisters de la présente étude). Une bosse est formée sur la surface externe du gainage lors de la croissance d'un blister du fait de la densité plus faible des hydrures (figure 3.52(b)). Des blisters obtenus après différentes durées de traitement thermique ont été enrobés puis polis progressivement dans la direction axiale du tube pour déterminer la profondeur maximale des blisters formés (figure 3.54). Ils atteignent typiquement 210  $\mu\text{m}$  et 290  $\mu\text{m}$  après 12h et 24h respectivement. Cette cinétique de croissance des blisters est compatible avec notre objectif de produire un grand nombre d'éprouvettes pour réaliser des essais mécaniques. La forme des blisters est de moins en moins sphérique à mesure que la profondeur des blisters augmente (figure 3.54). Cela est lié à l'effet de bord lorsque le blister se rapproche de la paroi interne du gainage.

Les profondeurs maximales de la figure 3.54 et d'éprouvettes supplémentaires sont reportées sur la figure 3.55(a). La hauteur de la bosse a été mesurée par ombroscopie avec un système optique pour pièces de révolution de marque Hommel disponible au CEA/SEMI (figure 3.56). La figure 3.55(b) montre la hauteur des bosses mesurées. De précédentes études ont montré que la précision de cette mesure

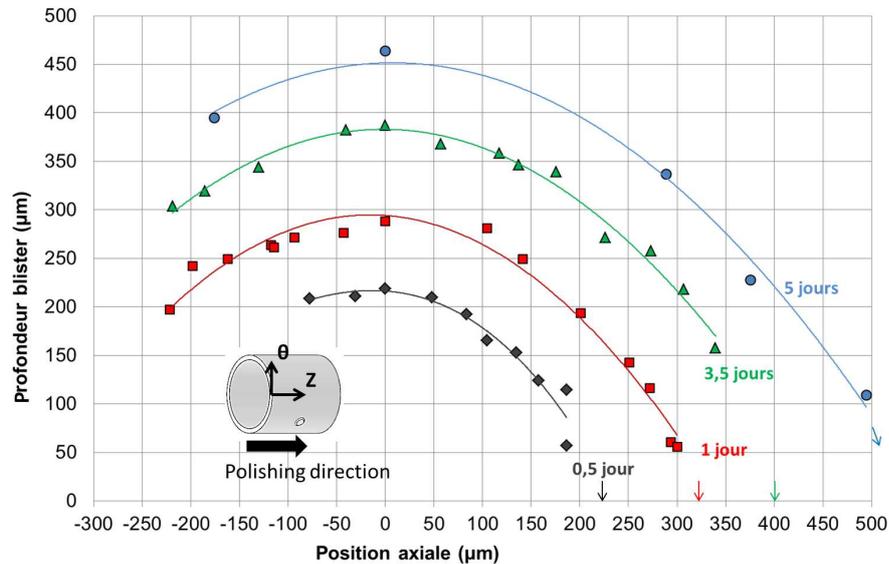


FIGURE 3.54 – Évolution dans la direction axiale de la profondeur maximale des blisters (forme des blisters dans un plan radial-axial).

est de  $0.5\text{-}1\mu\text{m}$  (Gavoille (2012)). Cette mesure de hauteur permet également de mesurer le diamètre de la bosse (figure 3.55(c)). Le point d'inflexion marquant le début de la bosse a été déterminé par le croisement entre la bosse et un cercle de rayon  $1\mu\text{m}$  supérieur au diamètre externe de la gaine. La figure 3.55(d) montre que le rapport entre la hauteur de bosse et la profondeur du blister est similaire pour toutes les durées de traitement thermique testées, et est égal à 22,2% en moyenne. La connaissance de ce rapport a permis de contrôler systématiquement la profondeur des blisters formés par contrôle non-destructif en mesurant la hauteur de bosse.

Le rapport profondeur de bosse sur demi-diamètre de blister égal à 70% dans la présente étude est cohérent avec les blisters obtenus précédemment avec point froid par contact mécanique (tableau 3.8), malgré des tailles de point froid différentes (diamètre de 2,5mm pour Domizzi et al. (1996) contre 1mm dans la présente étude par exemple). Cela confirme que l'utilisation de diamètres de tige de cuivre plus élevés ne permettra probablement pas de générer des blisters plus plats, et conforte l'hypothèse que le point froid est progressivement réduit en un point. Domizzi et al. (1999) ont néanmoins réussi à obtenir des blisters elliptiques sur des tuiles de Zr-2,5%Nb en utilisant un point froid rectangulaire. L'axe long du blister elliptique est aligné avec la direction axiale du tube. Cette stratégie a probablement fonctionné parce qu'ils ont utilisé une poudre d'aluminium entre le point froid et la gaine (ce n'est plus un contact solide-solide).

**Effet sur la microstructure des champs de contraintes induit par la formation de blisters : Hydrures radiaux et fissuration des blisters** La zone de transition entre le blister et la matrice hydrurée est généralement appelée Sun-

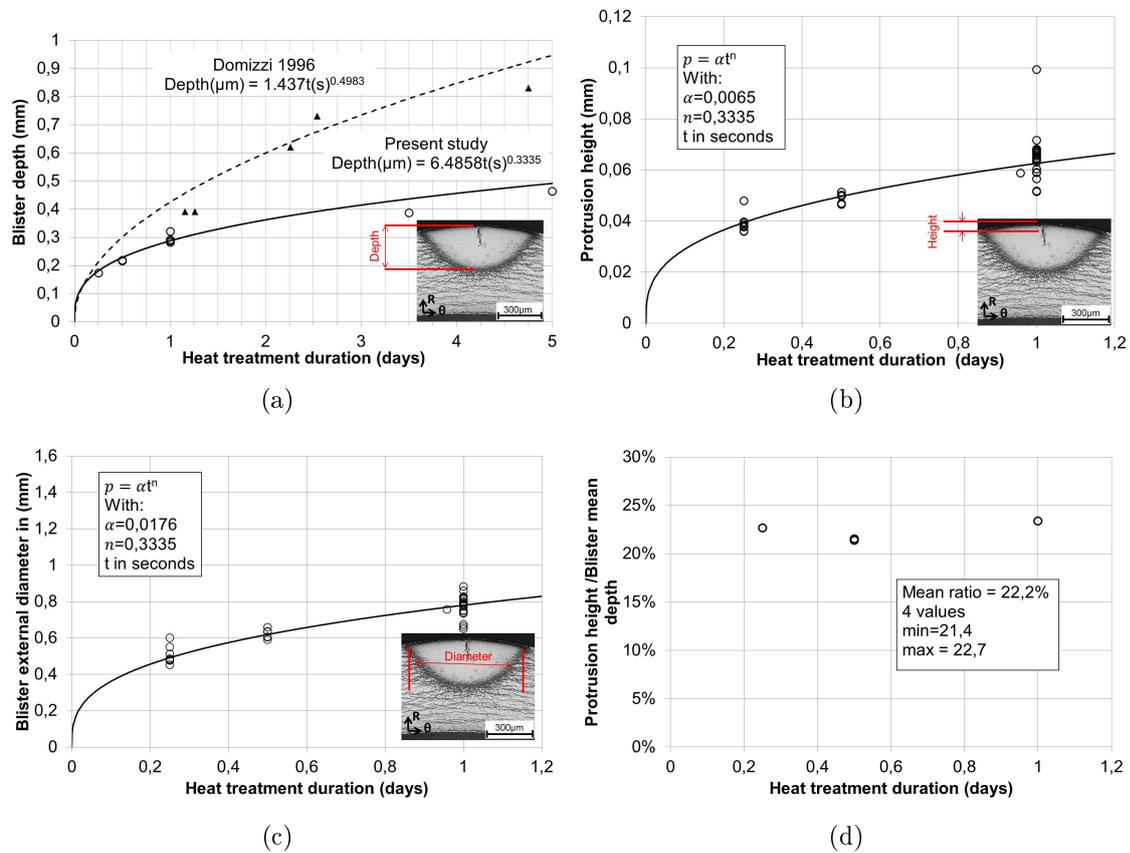


FIGURE 3.55 – Morphologie des blisters en fonction de la durée du traitement thermique : (a) profondeur et (b) hauteur, (c) diamètre et (d) rapport de la hauteur de la bosse sur la profondeur du blister.

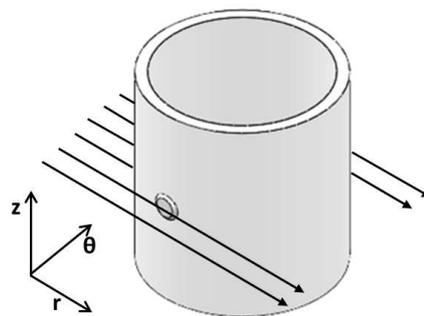


FIGURE 3.56 – Principe de la mesure de la hauteur de la bosse induite par la formation du blister.

burst car elle est formée d'hydrures radiaux rayonnants (figure 3.55 et zoom sur la figure 3.58). Cela témoigne du champ de contrainte résultant de la croissance du blister d'hydrures. Les sunbursts observés sur des blisters formés par thermodiffusion sur des échantillons de Zr-2.5%Nb à la texture différente (axes  $\langle c \rangle$  dans la direction circonférentielle) ne sont pas particulièrement différents de ceux observés dans la présente étude sur Zircaloy-4 (figure 3.57(a)-(d)). Les blisters obtenus par chargement localement accéléré en hydrogène semblent par contre avoir des sunbursts moins denses mais constitués d'hydrures plus massifs (figure 3.57(e)), pour une raison non déterminée.

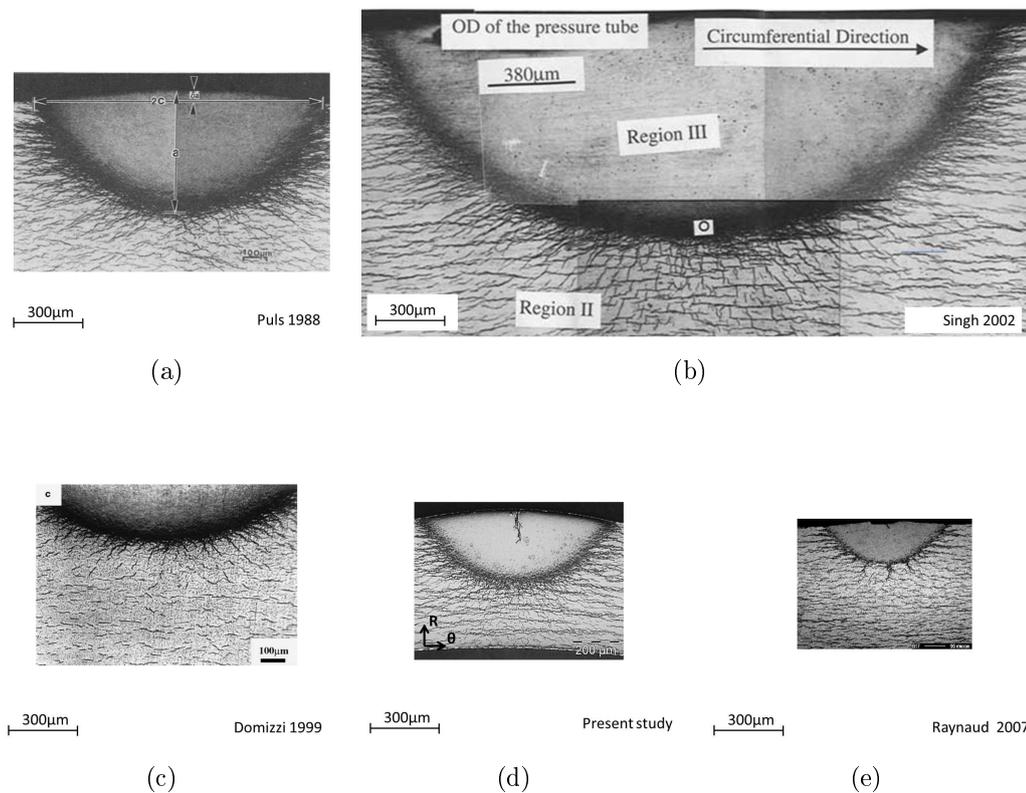


FIGURE 3.57 – Blisters obtenus en laboratoire par thermodiffusion par (a) Puls (1988), (b) Singh et al. (2002), (c) Domizzi et al. (1999), (d) Présente étude et (e) par chargement en hydrogène localement accéléré par Raynaud et al. (2007).

Par ailleurs, des hydrures radiaux à plus longue portée sont également observés (figure 3.58). Domizzi et al. (1999) ont observé l'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure d'hydruration obtenue (figure 3.59). Le sunburst est toujours présent, par contre les hydrures radiaux à plus longue portée n'apparaissent qu'aux vitesses de refroidissement les plus lentes. Ce résultat est en accord avec les résultats de Colas (2012) qui a montré que la fraction d'hydrures radiaux diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente sur une gamme de vitesse plus élevée, de  $60\text{ }^{\circ}\text{C/h}$  à  $3600\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ . Néanmoins, les blisters que nous avons formés présentent des hydrures radiaux à longue portée (voir figure 3.52 et 3.58), malgré des vitesses de refroidissement de l'ordre de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C/h}$  (figure 3.49(b)).

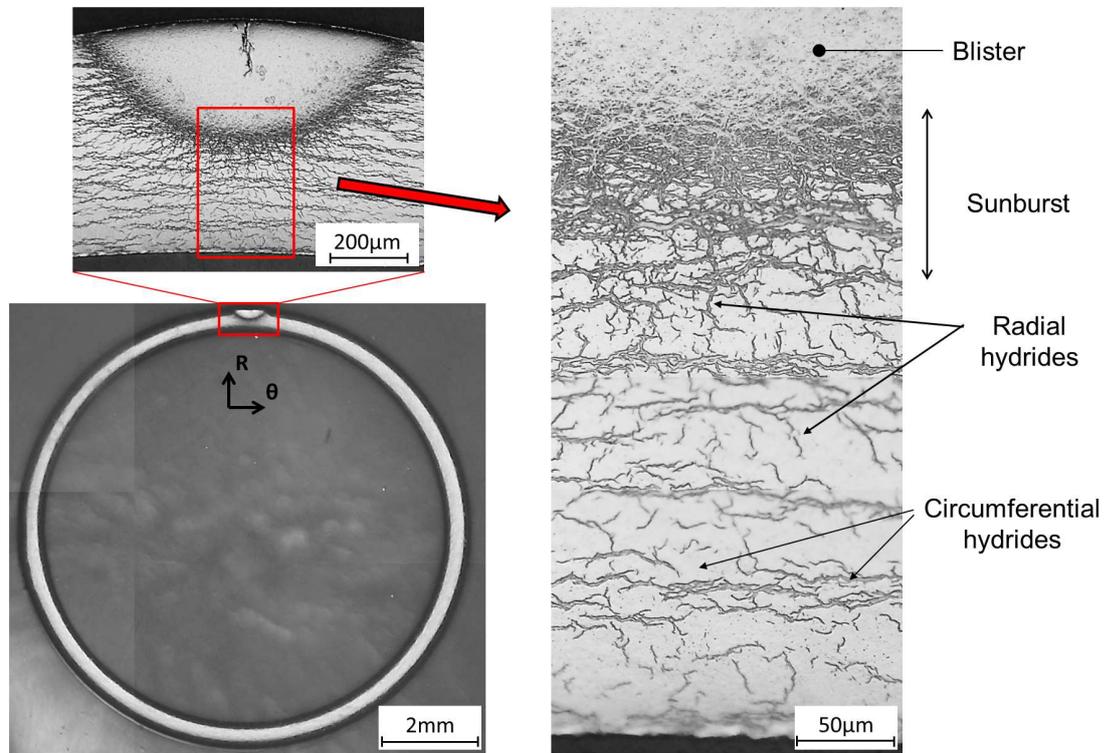


FIGURE 3.58 – Cliché en microscopie optique du plan radial circonférentiel d'un blister obtenu après 24h et zoom sur le "sunburst".

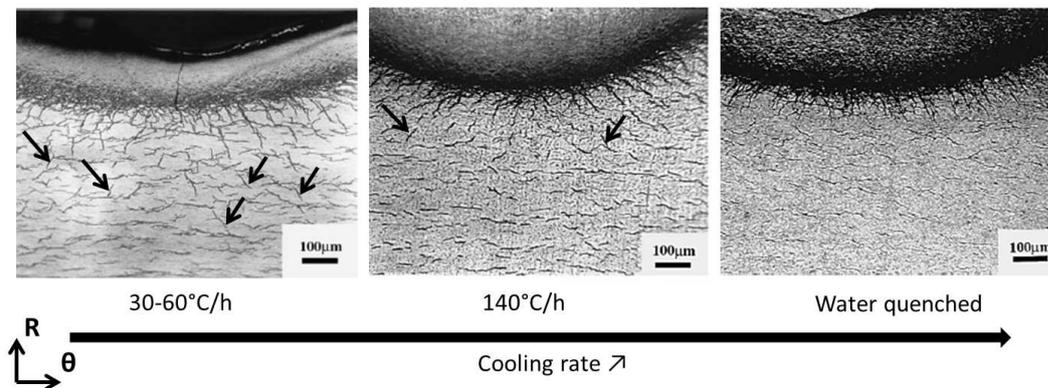


FIGURE 3.59 – Effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure de blisters obtenus par point froid par Domizzi et al. (1999).

Les signes des champs de contrainte dans et autour du blister dans différentes directions **en température** (et non pas après refroidissement) sont représentés schématiquement sur la figure 3.60(a). Le blister est en compression dans la direction axiale et circonférentielle (point 2), excepté dans la bosse (point 1) où il peut éventuellement être légèrement en traction. Des contraintes circonférentielles positives importantes sont présentes sous le blister (point 3), permettant la formation d'hydrures radiaux. La contrainte "seuil" en-dessous de laquelle aucune réorientation d'hydrures n'est observée est typiquement de l'ordre de 100MPa.

Plusieurs équipes ont estimé ou mesuré des champs de contrainte dans et sous les blisters d'hydrures. Des travaux précurseurs ont été réalisés par simulation numérique par Vanderglas et Kim (1986), ensuite enrichis par Wallace (1987). Le profil de distribution en hydrogène était calculé précédemment par différences finies d'après le modèle développé par Byrne (1984), Byrne et al. (1985), Byrne (1985), puis était importé aux différents pas de temps d'un calcul mécanique isotherme. L'expansion induite par les hydrures était considérée isotrope mais dépendante linéairement de la teneur en hydrogène. Le modèle de comportement utilisé pour le zirconium n'est pas précisé. Le blister était considéré élasto-plastique pour limiter les contraintes de compression se développant dans le blister, et ainsi permettre l'apparition de contraintes positives dans la bosse formée sur le blister. Cela permet aux auteurs de justifier la formation **en température** (avant refroidissement) de fissures dans les blisters formés.

Des fissures ont également été observées dans les blisters formés dans la présente étude. Les figures 3.61 (a)(b) et (c) montrent que le nombre et la taille des fissures augmentent avec la taille du blister. Nous n'avons pas observé de répartition particulière et reproductible des fissures sur la surface externe du gainage. La figure 3.61 (d) montre la portée typique des fissures en profondeur : de l'ordre de 40% à 90% de la profondeur du blister. Un des blisters observé présentait néanmoins une fissure traversant le sunburst, dont le développement en "zig-zag" est typique d'une rupture assistée par les hydrures (figure 3.62). Comme supposé par Puls (1988), des microfissures ont été observées dans les blisters, mais seulement en surface externe (3.61(e)) et non au sein du blister<sup>19</sup>.

Une autre hypothèse pour expliquer l'apparition de ces fissures est qu'elles apparaissent lors du refroidissement du fait de la dilatation thermique des hydrures qui est plus importante que celle du zirconium. L'incrément de contrainte lorsque la température décroît de 350 °C à 25 °C a été estimé avec un calcul rhéologique simple (figure 3.63). Il est supposé que la matrice de zirconium fixe la déformation globale. La contrainte qui en résulte dépend du rapport entre la longueur  $L3$  et  $L1$  ( $\sigma(MPa) = 621 \times L3/L1$ ). Pour un rapport de l'ordre de 0,5, l'incrément de contrainte en traction dans le blister est de l'ordre de 300MPa. Les champs de contrainte calculés par Wallace (1987) évoluent avec la taille du blister (figure 3.60). Les contraintes circonférentielles sous le blister (point 3) sont de l'ordre de +150MPa à +250MPa, et atteignent -400MPa à -500MPa pour l'effort de compression autour

19. Les microfissures ont été recherchées par l'observation sur le plan radial-circonférentiel de 3 blisters de 300 $\mu$ m de profondeur au maximum en utilisant un MEB FEG.

du blister (point 4 et 5), et +40MPa à +150MPa pour la traction. L'incrément de contrainte de 300MPa lors du refroidissement est du même ordre de grandeur que les contraintes estimées dans le blister : l'hypothèse de la formation des fissures lors du refroidissement est donc raisonnable.

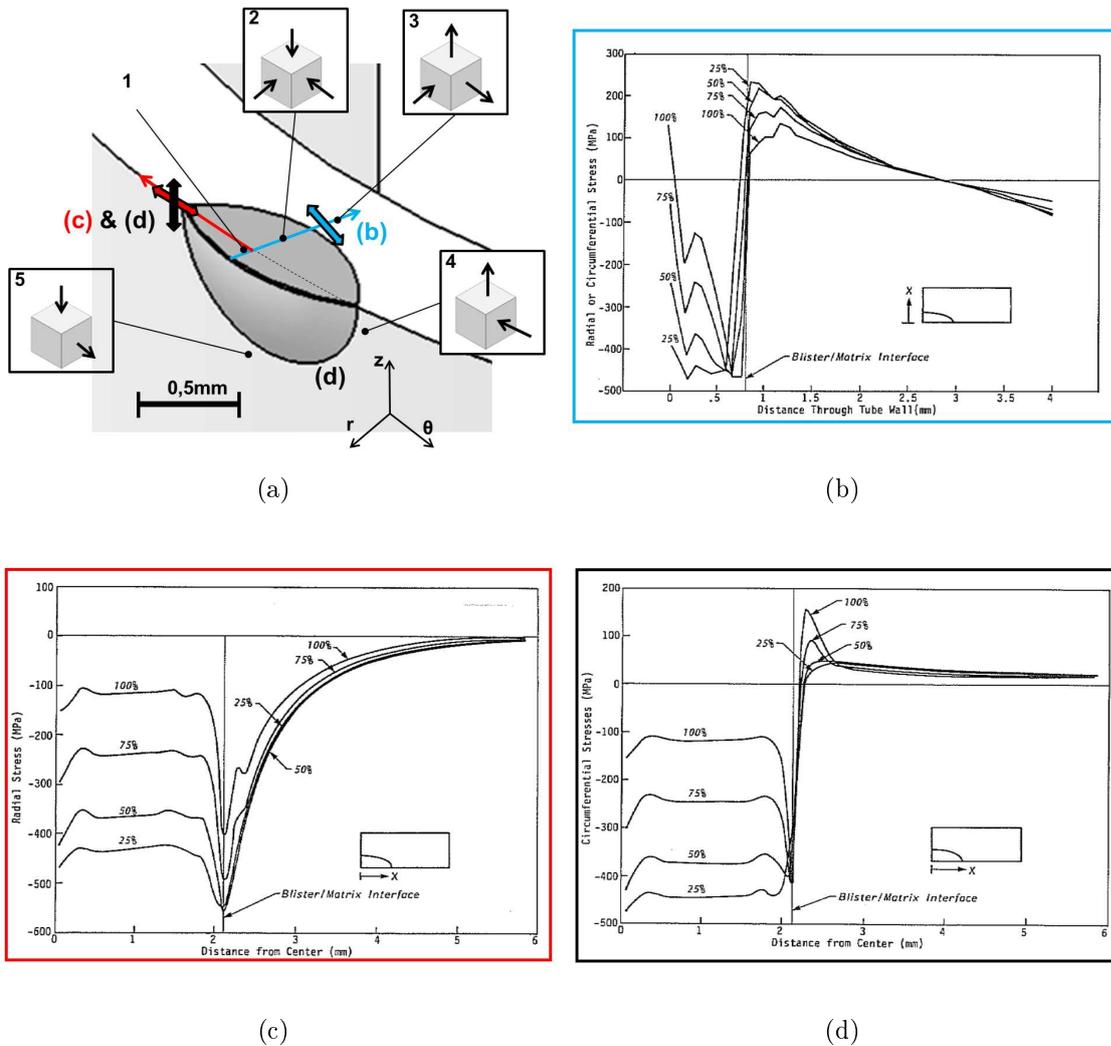


FIGURE 3.60 – Évolution des contraintes en température (et non après refroidissement) autour d'un blister d'hydrures calculées par Wallace (1987) - (a) Schéma d'un blister (b) contraintes radiales (c) contraintes surfaciques normales à la frontière du blister et (d) parallèles à la frontière du blister.

Singh et al. (2003) ont effectué des calculs de type inclusion d'Eshelby (Eshelby (1959)), en supposant une matrice élastique et un blister constitué d'une phase massive d'hydrure (et non un gradient de concentration en hydrogène comme Wallace (1987)). Le niveau de contrainte atteint sous le blister (point 3) n'est pas réaliste, il atteint +1100MPa.

Des contraintes de -450MPa et +320MPa ont été mesurées par micro-DRX par

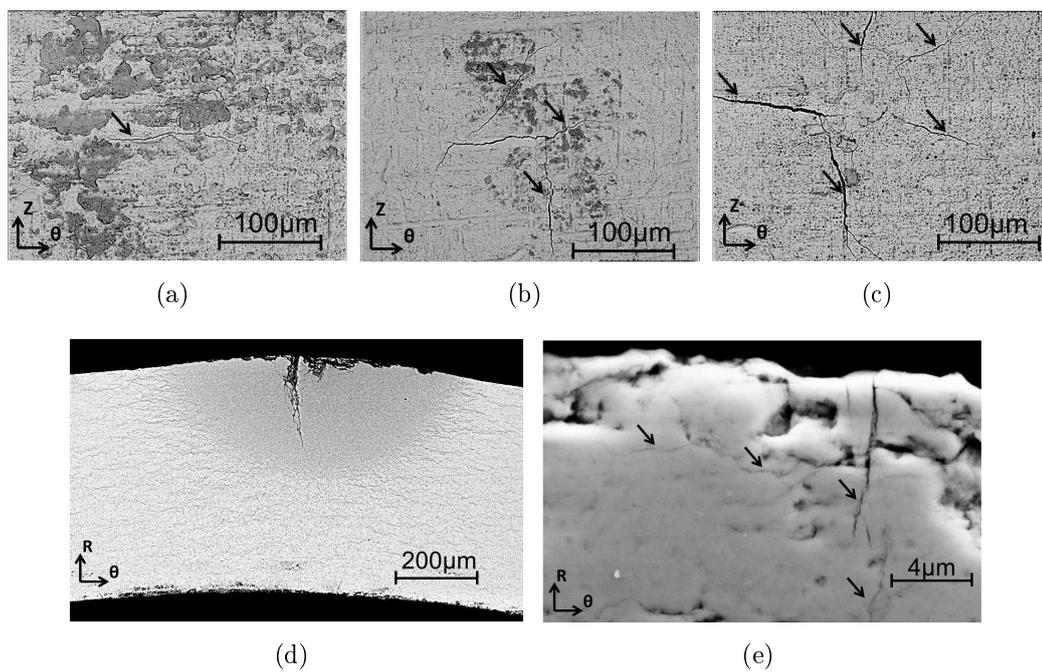


FIGURE 3.61 – Clichés MEB en électrons retrodiffusés du plan circonférentiel-axial montrant des fissures sur des blisters obtenus après (a) 6h ,(b) 12h et (c) 24h et (d) vue en coupe sur le plan radial-circonférentiel d'une fissure sur un blister obtenu après 24h - (e) microfissures observées proches de la surface extérieure d'un blister obtenu après 12h.

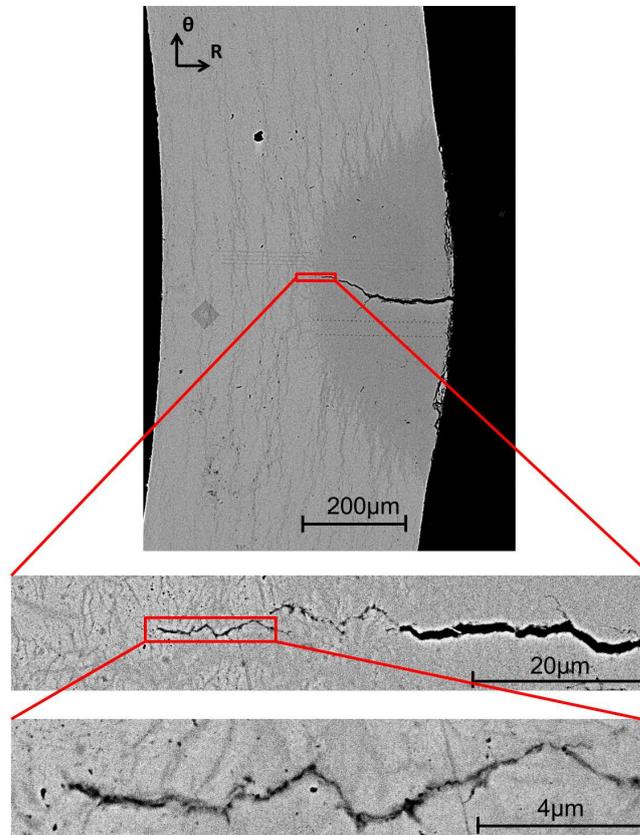


FIGURE 3.62 – Cliché MEB en électrons retrodiffusés du plan radial-circconférentiel d'un blister obtenu après 24h présentant une fissure traversant le sunburst.

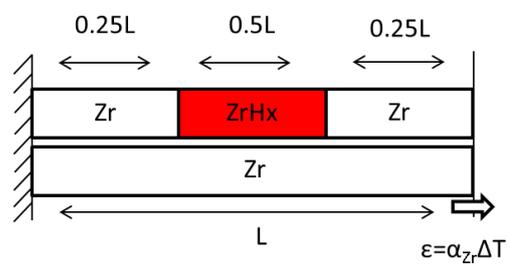


FIGURE 3.63 – Schéma du calcul rhéologique pour estimer les contraintes de traction générées dans le blister lors du refroidissement.

Santisteban et al. (2009) autour d'un blister formé sur une tuile de Zr-2,5%Nb (point 4 et 5), en bon accord avec les simulations de Wallace (1987) d'après les auteurs. Ces deux travaux ne sont néanmoins pas comparables puisque Santisteban et al. (2009) ont effectué des mesures à froid et Wallace (1987) a calculé des contraintes lors de la croissance du blister, donc en température. Ces niveaux de contraintes sont probablement différents dans notre cas sur Zircaloy-4 détendu : le blister de Santisteban et al. (2009) est elliptique et les nôtres sphériques, et les textures différentes des matériaux induiront des champs de contraintes différents lors de la formation du blister (en lien avec l'explication sur la valeur du rapport entre la hauteur de la bosse et la profondeur du blister au paragraphe ci-dessous).

**Analyse du rapport hauteur de bosse sur profondeur des blisters anormalement élevé que nous avons obtenu** Notre étude est la première à obtenir des blisters par point froid sur Zircaloy-4, toutes les autres études sur ce matériau avaient utilisé un chargement accéléré en hydrogène sur des plaques (Glendening (2004), Raynaud (2009), Blat-Yrieix et al. (2010)). Seul Glendening (2004) a rapporté la caractérisation du rapport de la hauteur de bosse sur la profondeur du blister, et a obtenu un rapport de 15%. Cette différence de 15% à 22,2% peut-être due à une teneur en hydrogène plus faible dans les blisters de Glendening (2004), du fait de techniques de formation de blisters différentes.

Par contre, ce rapport est égal à 8-12% pour les blisters formés par point froid sur Zr-2,5%Nb. Cela peut provenir du rôle de la texture sur la dilatation induite par la précipitation des hydrures. Nous avons montré (partie 3.3.3 page 71) que la dilatation induite par les hydrures est correctement reproduite en considérant que l'intégralité de la dilatation volumique est accommodée dans la direction normale à l'épaisseur des hydrures. Il en résulte une déformation induite par la précipitation des hydrures fortement anisotrope. La texture des gaines en Zircaloy-4 détendu avec les axes  $\langle c \rangle$  orientés sur le plan radial-circconférentiel à  $30^\circ$  de la direction radiale favoriserait la croissance de la bosse. La texture des tubes en Zr-2,5%Nb a été présentée à la partie 3.3.2.5 page 70. L'agencement des plaquettes microscopiques (agencement b sur la figure 3.16) favorise l'augmentation du niveau de contrainte de traction circconférentielle sous le blister, au détriment de la croissance de la bosse.

Pour conclure sur l'hypothèse du rôle de la texture du matériau sur le rapport hauteur de bosse sur profondeur des blisters, il serait intéressant d'observer la répartition des fissures sur les blisters formés par thermodiffusion sur Zr-2,5%Nb. Du fait de la texture des gaines Zr-2,5%Nb, les contraintes de compression dans le blister et de traction sous le blister **en température** seront plus importantes dans la direction circconférentielle que dans la direction axiale du fait de l'orientation des plaquettes microscopiques d'hydrures. **Lors du refroidissement**, les contraintes de traction dans le blister et de compression sous le blister seront 2 fois plus importantes dans la direction axiale du fait de la différence entre les coefficients de dilatation thermique entre le zirconium et les hydrures (facteur 2 entre la direction  $\langle c \rangle$  du zirconium et les hydrures  $\delta$  et facteur 4 entre la direction  $\langle a \rangle$  et les hydrures  $\delta$ ). La direction

axiale sous le blister est donc 1) moins mise en traction lors de la formation du blister et 2) davantage sollicitée en compression lors du refroidissement par rapport à la direction circonférentielle. À l'inverse le blister est 1) moins en compression selon la direction axiale que selon la direction circonférentielle lors de la formation du blister et 2) plus en traction lors du refroidissement. Les fissures qui se forment lors du refroidissement sur les blisters de Zr-2,5%Nb devraient donc être majoritairement normales à la direction axiale, alignées avec la direction circonférentielle. En accord avec la texture des gaines en Zircaloy-4, nous n'avons pas observé de répartition particulière des fissures sur les blisters formés lors de la présente étude.

Par ailleurs, les contraintes résiduelles pourraient être mesurées par micro-DRX dans et sous un blister obtenu sur Zircaloy-4. Les mesures des contraintes résiduelles sous un blisters de Zr-2,5%Nb par micro-DRX effectuées par Santisteban et al. (2009) sont surprenantes (figure 3.64). Ils ont scanné le blister suivant la direction circonférentielle, à  $100\mu m$  sous la surface extérieure. Ils ont observé dans le blister que 1) la contrainte axiale est négative et que 2) la contrainte circonférentielle est positive. Cela est en contradiction avec le raisonnement proposé ci-dessus. Néanmoins, il est surprenant que la contrainte circonférentielle ne montre pas de changement de signe à la frontière blister-matrice (en accord avec l'auteur - Santisteban (2012)). Des mesures DRX supplémentaires sur Zr-2,5%Nb sont donc également nécessaires. Les champs de contrainte axiale et circonférentielle sous le blister devraient être relativement similaires dans le cas des gaines en Zircaloy-4.

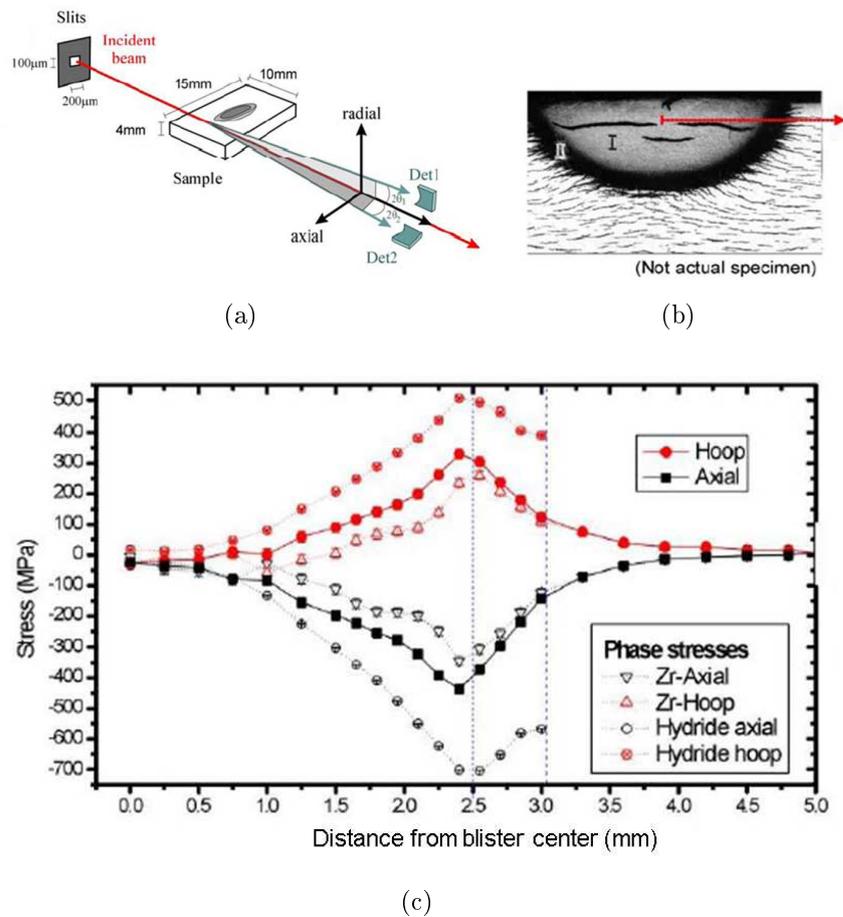


FIGURE 3.64 – Expérience de mesure des contraintes résiduelles par micro-DRX réalisée par Santisteban et al. (2009) avec (a) position de l'échantillon analysé, (b) position du profil selon lequel la contrainte est estimée et (c) profils des contraintes mesurées.

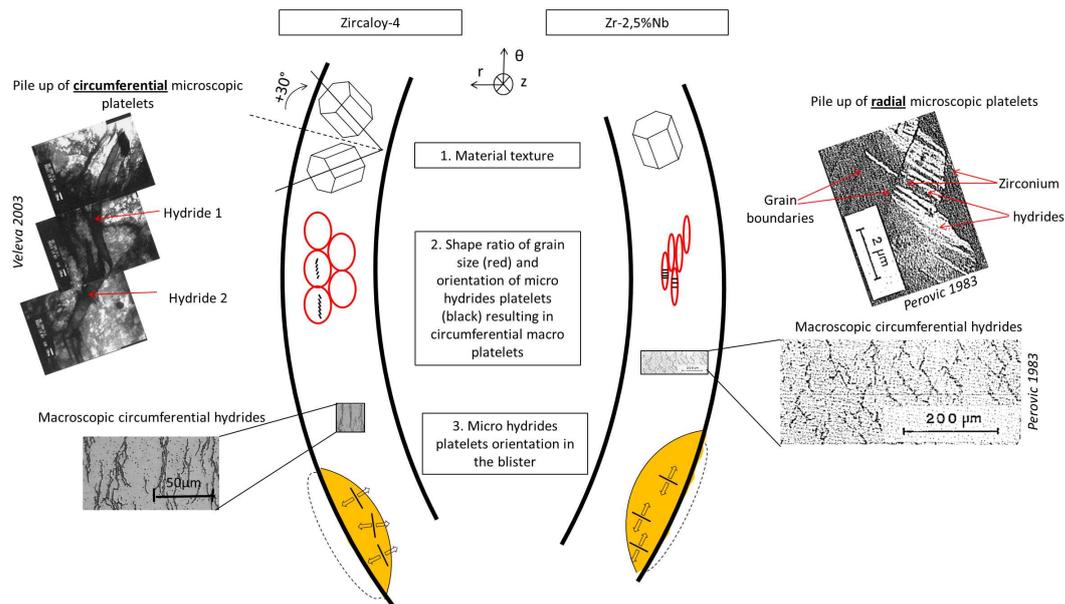


FIGURE 3.65 – Hypothèse pour expliquer la différence du rapport hauteur de bosse sur profondeur blister en trois points : 1) la différence de texture cristallographique entre ces deux matériaux et 2) la différence de taille de grains (ceux des tubes Zr-2,5%Nb étant plus écrasés dans la direction radiale) induit des orientations différentes des **plaquettes microscopiques** (clichés d'après Perovic et al. (1983), Veleva et al. (2003)) dans la matrice et 3) dans les blisters, ce qui favorise la croissance de la bosse pour les gaines en Zircaloy-4. En absence de contrainte, les **hydrures macroscopiques** sont circonférentiels dans les deux cas, c'est l'agencement des plaquettes d'hydrures microscopiques qui est différent.

### 3.5.3.2 Teneur en hydrogène dans la matrice

La teneur en hydrogène autour d'un blister de  $300\mu\text{m}$  de profondeur a été mesurée par analyse d'image avec le module Hydruro développé au SEMI (Allegre et al. (2011)). Cela consiste à effectuer un comptage automatique des hydrures sur des clichés pris en microscopie optique, le fonctionnement de ce logiciel est détaillé en annexe C de la thèse de Le Saux (2008). L'incertitude sur la mesure est difficile à déterminer car la calibration est effectuée en comparant cette mesure surfacique avec des dosages sur des coupons volumiques où la teneur n'est pas parfaitement homogène. Les mesures effectuées tous les  $15^\circ$  au cœur de la gaine sont reportées sur la figure 3.66. À l'exception du blister, la teneur est constante sur l'ensemble de la section et vaut  $395\pm 100\text{wppm}$ , ce qui est une valeur supérieure à la teneur initialement présente dans le matériau égale à  $310\text{wppm}\pm 78\text{wppm}$ . La teneur en hydrogène atteint  $1000\text{wppm}$  sous le blister. La fraction d'hydrures radiaux, également mesurée avec Hydruro, décroît de 25% à 13% depuis le sunburst vers la paroi interne.

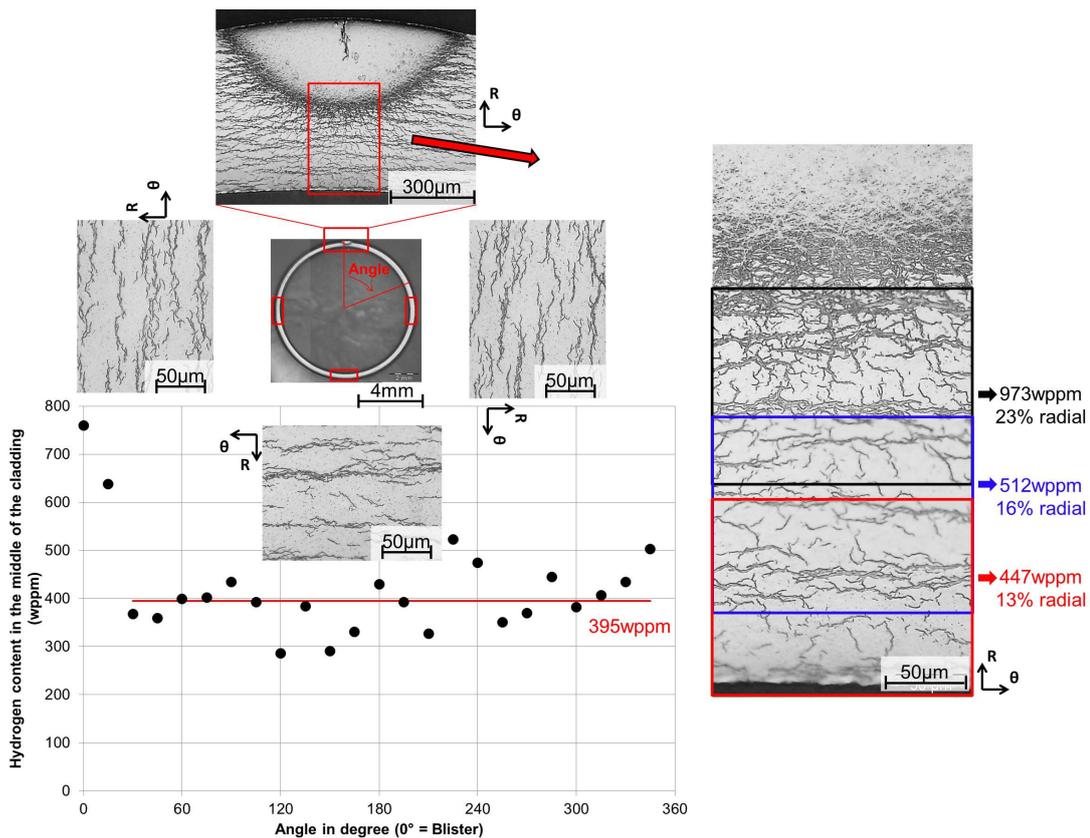


FIGURE 3.66 – Teneur en hydrogène au milieu de la gaine pour différents angles et sous le blister d'après des mesures effectuées avec le module Hydruro à partir de clichés en microscopie optique 50x, après attaque chimique pour révéler les hydrures.

### 3.5.3.3 Dureté du blister

La dureté correspond à la résistance à la pénétration locale du matériau. Le lien entre la dureté et les propriétés mécaniques dépend de la nature du matériau. Il est généralement considéré que la dureté englobe la contribution du comportement élastique (module d'élasticité, coefficient de Poisson) et du comportement plastique (limite élastique ou contrainte maximale) (Cheng et Cheng (2004), Zhang et al. (2011a)).

La figure 3.67 montre que la dureté Vickers du zirconium évolue avec la teneur en hydrogène. Elle augmente linéairement de 1,5GPa pour le matériau non hydruré à 2,5-3GPa à la frontière  $\alpha + \delta \rightarrow \alpha$ , puis diminue et se stabilise à 1,5GPa au sein du domaine  $\delta + \epsilon$ . Un ajustement direct par des expressions linéaires est proposé.

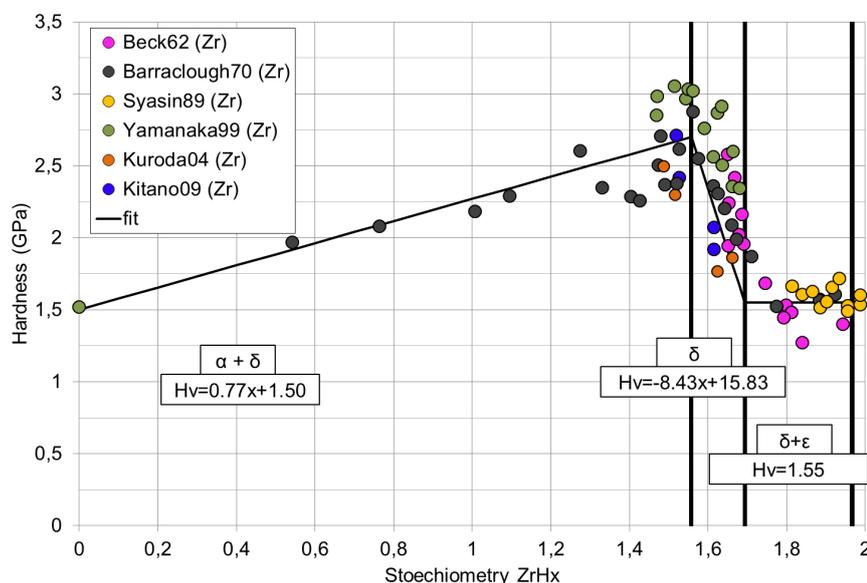


FIGURE 3.67 – Évolution de la dureté Vickers du zirconium en fonction de la teneur en hydrogène d'après Beck (1962), Barraclough et Beever (1970), Syasin et al. (1989), Yamanaka et al. (1999), Kuroda et al. (2004), Kitano et al. (2009).

Dans le but d'obtenir une bonne résolution spatiale, des mesures de nanodureté ont été effectuées avec un indenteur Berkovitch standard ( $142,3^\circ$ ) avec un Nano Indenter XP (MTS Nano Instruments Innovation Center, Oak Ridge, USA)<sup>20</sup>. Cet indenteur pyramidal a le même rapport largeur sur profondeur d'empreinte que l'indenteur Vickers, égal à  $1/7$ . Chaque indentation consiste en trois cycles charge-décharge avec une force incrémentée à chaque cycle. Des mesures préliminaires sur Zircaloy-4 non hydruré ont montré que la dureté dépendait de la charge appliquée entre 10mN et 100mN (figure 3.68), en lien avec l'écrouissage de surface résultant de la préparation de l'échantillon. L'empreinte à 10mN mesure  $2,3\mu\text{m}$  de large donc

20. Mesure réalisées avec P. Forget CEA/DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M.

0,3 $\mu\text{m}$  de profondeur, ce qui est plus faible que la taille typique des grains du matériau, d'où le niveau élevé de dispersion.

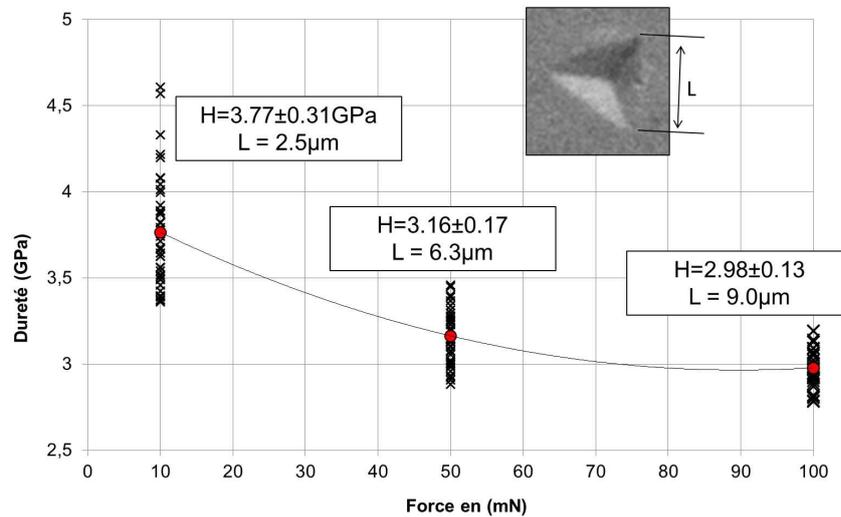


FIGURE 3.68 – Évolution de la nanodureté à 25 °C sur du Zircaloy-4 détendu non hydruré, avec des charges de 10mN, 50mN et 100mN, cliché MEB FEG en électrons secondaires d'une empreinte Berkovitch.

Le blister caractérisé par nanodureté a été obtenu après 12h et sa profondeur est de 217  $\mu\text{m}$ . Il ne présente aucune fissure apparente. Il a été poli mécaniquement avec une finition à la pâte diamantée 1 $\mu\text{m}$ , sans attaque chimique supplémentaire, jusqu'au plan médian. Deux profils avec une charge maximale de 10mN ont été réalisés en séparant les empreintes de 3,6 $\mu\text{m}$  et les deux profils de 9 $\mu\text{m}$ . L'écart entre empreintes est de 1,5d, ce qui est bien inférieur à la distance de 10d recommandée par la norme (AFNOR (2003)). Les distributions de dureté obtenues sont représentées sur la figure 3.69(a). Elles montrent que :

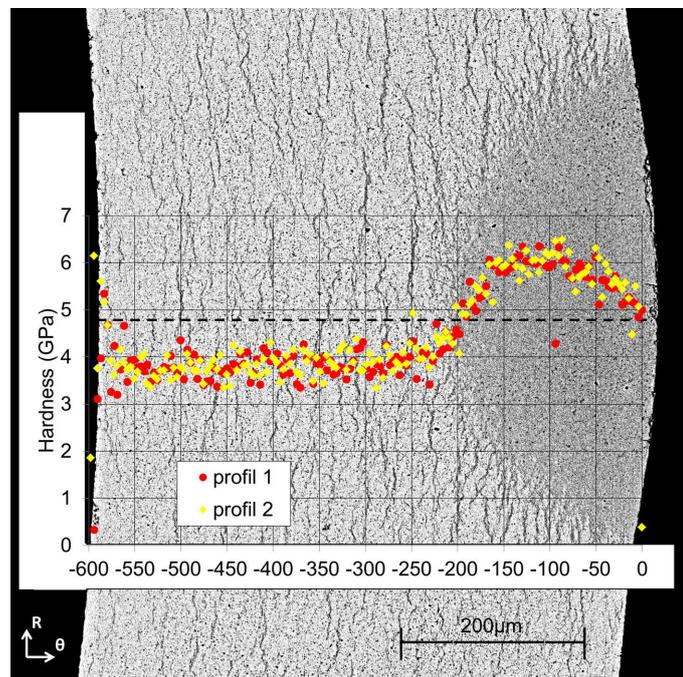
- Le blister d'hydrures est plus dur que la matrice hydrurée ;
- Le blister présente un gradient de dureté marqué dans la profondeur ;
- Le profil de nanodureté augmente avec la profondeur du blister, présente un maximum à 100 $\mu\text{m}$  puis décroît. Il est peu probable que cela corresponde à un pic de concentration en hydrogène. En comparant ce profil avec la figure 3.67, cela indique plutôt que la frontière  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  est franchie au milieu du blister, et donc que la partie supérieure est exclusivement constituée d'hydrures  $\delta$ .

Les mesures de nanodureté permettent également de déterminer le module d'élasticité réduit  $E_r = \frac{E}{1-\nu^2}$  du matériau lors de la phase de décharge de l'indentation (cf. François (2005) pour des détails sur la procédure). La figure 3.70 montre que le module d'élasticité décroît légèrement avec la charge (entre 10mN et 100mN). Cela peut en partie expliquer sa valeur légèrement supérieure pour une charge de 10mN (+15%) par rapport aux valeurs standard pour le zirconium et ses alliages à 25 °C de  $E = 95\text{GPa}$  à 100GPa. Notons que la mesure absolue du module d'élasticité

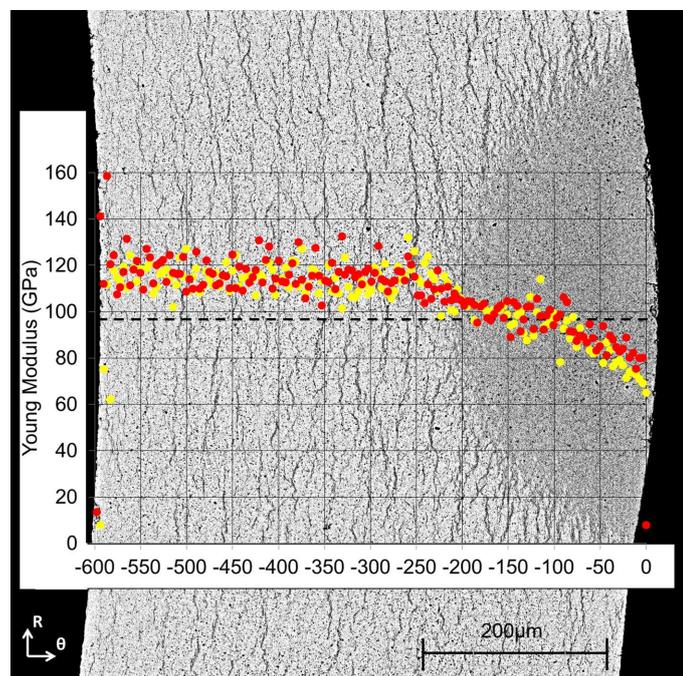
par nanodureté n'est pas une méthode particulièrement précise quantitativement. La distribution du module d'élasticité sur la section comprenant le blister est représentée sur la figure 3.69(b). Le module de Poisson de la phase hydrure n'a été rapporté que par Yamanaka et al. (1999), qui indique qu'il est égal à celui du zirconium. Un coefficient de Poisson identique de  $\nu=0,3$  a été utilisé pour le blister et la matrice hydrurée. On aurait dû choisir  $\nu=0,342$  mais cela n'a pas d'importance puisque la variation du module de Young est commentée en relatif. Le module d'élasticité moyen dans la matrice hydrurée est de  $E = 115\text{GPa}$ , soit une valeur identique à celle du Zircaloy-4 non hydruré (figure 3.70). Le module d'élasticité décroît dès la frontière du blister, atteint une valeur constante puis décroît de nouveau (figure 3.69(a)). La raison de la diminution dès la frontière matrice - blister n'est pas identifiée, par contre la chute au cœur du blister est en accord avec le pic de nanodureté maximum (figure 3.69(a)). La figure 3.71 montre que la variabilité des mesures de module d'élasticité d'hydrures rapportés dans la littérature est forte. La phase d'hydrure  $\varepsilon$  est moins dure que la matrice de zirconium, mais l'intervalle de concentration où le module d'élasticité chute n'est pas connu. Le niveau de dispersion relativement faible ( $< 6\text{GPa}$ ) dans la matrice hydrurée ainsi que l'absence de variation brutale du module d'élasticité à la frontière matrice-blister confirme que le module d'élasticité est similaire pour les alliages de zirconium et les hydrures  $\delta$   $\text{ZrH}_{1,55}$ . D'après la figure 3.71, cela est en accord avec les mesures de Puls et al. (2005) (points rouges) mais en désaccord avec les mesures de Yamanaka et al. (1999) (points bleus turquoise).

Comparons maintenant nos résultats avec les profils de dureté effectués sur un blister formé par point froid en laboratoire sur une gaine Zr-2,5%Nb (figure 3.72). Ils indiquent les plans des indentations Knoop mais pas leur orientation. Les positions des empreintes représentées sur la figure 3.72 sont les plus probables. La charge utilisée n'est pas spécifiée non plus. La dureté de la matrice de zirconium est approximativement 1,5 fois supérieure sur le plan radial-axial que sur le plan radial-circumférentiel. Par contre, la dureté du blister est similaire dans les deux directions sollicitées, en accord avec la structure cristallographique cubique des hydrures.

Fuketa et al. (1995) avaient rapporté des mesures de microdureté Vickers sur un crayon de Zircaloy-4 détendu irradié à  $25,7\text{GWj/tU}$  présentant un blister d'hydrures testé dans NSRR (figure 3.73). La charge utilisée n'est pas indiquée. Les empreintes sont clairement plus petites dans le blister que dans la matrice. Néanmoins, l'incrément de  $200\text{Hv}$  entre la matrice et le blister est trop important pour être uniquement expliqué par la teneur en hydrogène d'après la figure 3.67. Cela pourrait provenir d'un durcissement induit par l'irradiation plus important sur les hydrures que sur la matrice, mais le faible nombre de mesures ne permet pas de conclure. Ce phénomène n'a pas été observé par le passé, mais aucune autre étude de la littérature ouverte ne rapporte de mesure de dureté sur phase massivement hydrurée sur matériau irradié à notre connaissance.



(a)



(b)

FIGURE 3.69 – Distributions de (a) dureté et (b) du module d'élasticité sur deux profils de nanoindentation Berkovitch à 25 °C en travers d'un blister de 217 μm de profondeur sur le plan radial-circconférentiel.

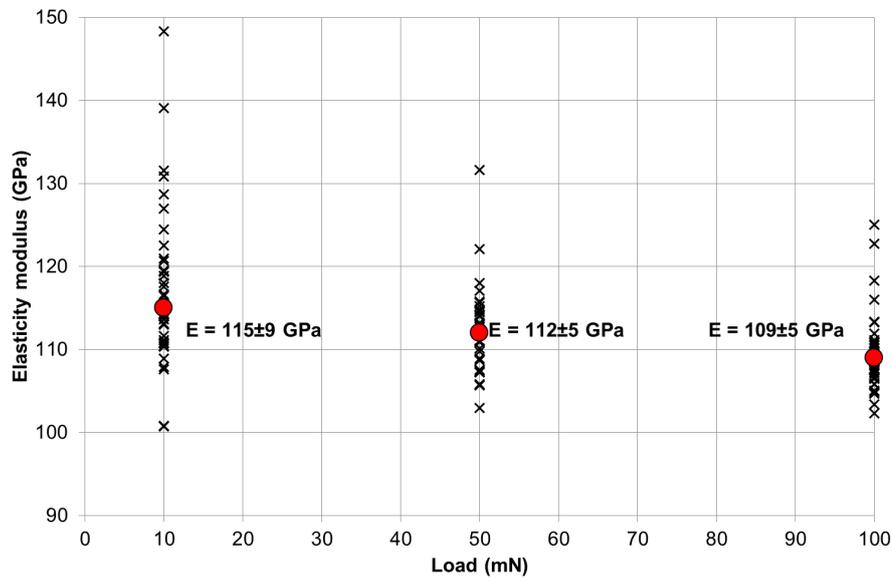


FIGURE 3.70 – Module d'élasticité du Zircaloy-4 détendu non hydruré mesuré par nanodureté.

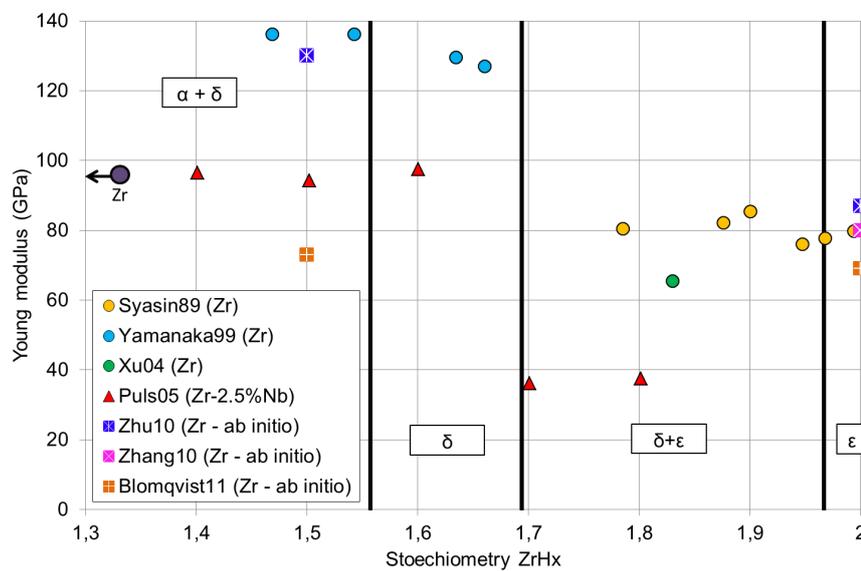


FIGURE 3.71 – Module d'élasticité à 25 °C du zirconium en fonction de la stoechiométrie en hydrogène d'après Syasin et al. (1989), Yamanaka et al. (1999), Xu et Shi (2004), Puls et al. (2005), Zhu et al. (2010), Zhang et al. (2011b), Blomqvist et al. (2011).

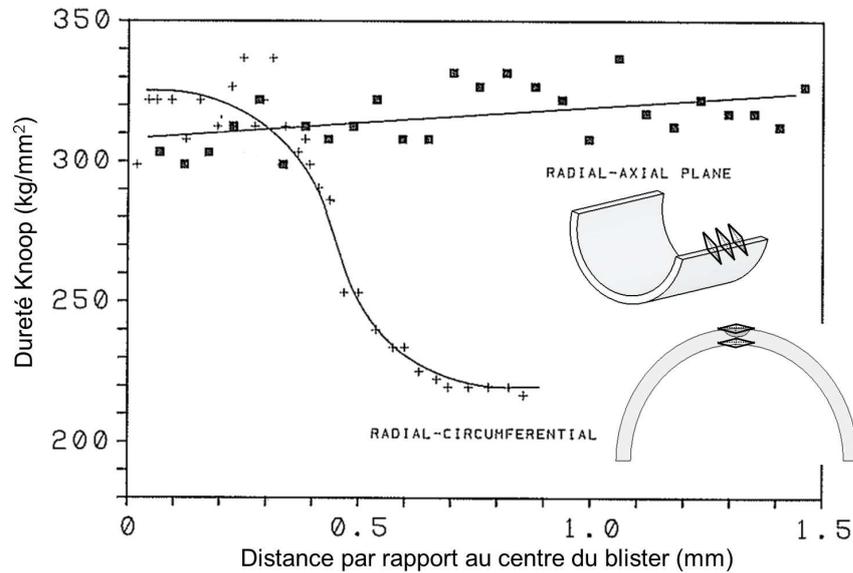


FIGURE 3.72 – Distribution de la dureté mesurée selon un profil de dureté Knoop sur le plan radial-circumférentiel et un profil selon le plan radial-axial à 25 °C sur un blister formé par point froid sur un tube de Zr2,5%Nb (figure adaptée de Leger et al. (1988)).

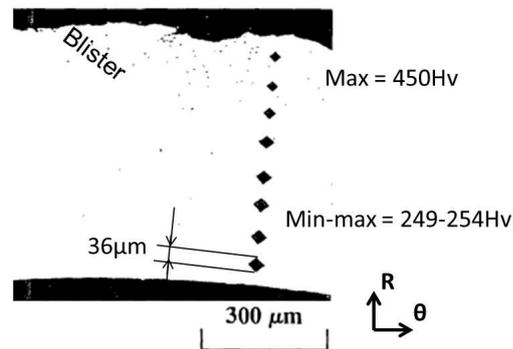


FIGURE 3.73 – Profil de dureté sur un blister observé sur une gaine en Zircaloy-4 détendu irradiée à 25,7GWj/tU après les tests JM-5 dans NSRR (Fuketa et al. (1995)).

### Propriétés mécaniques des hydrures

- **Contrainte à rupture** Zhang et al. (2011a) ont montré que la dureté  $Hv$  est typiquement trois fois supérieure à la contrainte à rupture  $\sigma_{UTS}$  de matériaux ductiles mais à faible capacité d'érouissage. Cela s'applique donc au zirconium et ses alliages. La contrainte à rupture à faible vitesse de déformation ( $10^{-2}/s$  à  $10^{-4}/s$ ) est effectivement de l'ordre de 600MPa (Grange et al. (2000)) pour une dureté de 1,5GPa. Pour les hydrures, la figure 3.74(a) montre que la contrainte à rupture d'hydrures  $\delta$  est de l'ordre de 800MPa, et elle diminue progressivement avec la teneur en hydrogène de 800MPa à 600MPa pour les hydrures  $\varepsilon$ . Le rapport entre la dureté et la contrainte maximale  $Hv/\sigma_{UTS}$  semble donc également égal à trois pour les hydrures, malgré le fait que ce rapport soit généralement supérieur pour les matériaux céramiques (Zhang et al. (2011a)). Il convient de nuancer ce résultat car peu de données existent sur la contrainte à rupture d'hydrures massifs, principalement parce qu'il est complexe d'obtenir des échantillons intègres sans microfissures (Barracough et Beevers (1969a), Puls et al. (2005)). La figure 3.74(b) montre par exemple une limite à rupture des hydrures  $\delta$  divisée de moitié, de l'ordre de 350MPa. Par ailleurs, la variation de contrainte à rupture en phase  $\varepsilon$  montrée sur la figure 3.74(a) indique que la dureté en phase  $\varepsilon$  n'est peut-être pas constante avec la stœchiométrie comme peut le laisser supposer la figure 3.67. Enfin, la figure 3.74(a) montre que la ductilité des hydrures  $\varepsilon$  est meilleure que celle des hydrures  $\delta$ .

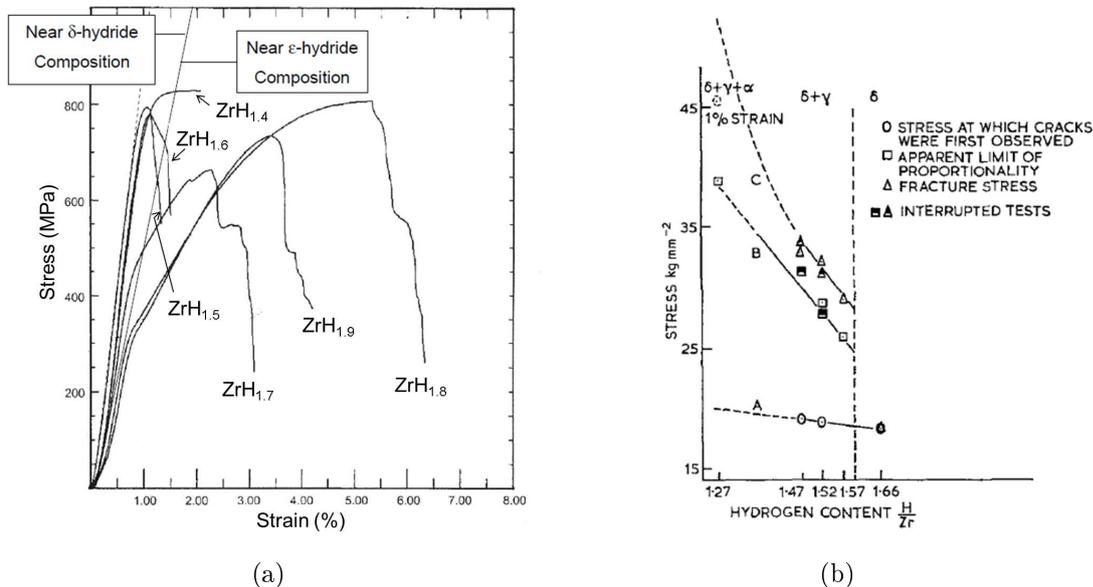


FIGURE 3.74 – Contrainte à rupture d'hydrures de zirconium sollicités en compression à 25 °C d'après (a) Puls et al. (2005) et (b) Beevers et Barracough (1969).

- **Évolution du module d'élasticité avec la température** La seule évolution du module d'élasticité en fonction de la température rapportée dans

la littérature à notre connaissance est représentée sur la figure 3.75(a). L'auteur a utilisé une technique de microdureté qu'il décrit comme "non calibrée" (technique différente de celle utilisée pour les points de Puls et al. (2005) de la figure 3.71). Les valeurs de module d'élasticité à 25 °C varient de manière disproportionnée avec la stœchiométrie vis-à-vis de la figure 3.71. En regardant ces valeurs de manière relative, le module d'élasticité diminue linéairement de 10GPa à 15GPa entre 25 °C à 300 °C ;

- **Limite d'élasticité** Elle montre de fortes variabilités à 25 °C entre différentes études, elle varie par exemple de 100MPa à 478MPa entre Barraclough et Beevers (1970) et Xu et Shi (2004) pour des stœchiométries proches sur zirconium pur (figure 3.75(b)). Les hydrures Zr-2,5%Nb de Puls et al. (2005) ont une limite élastique plus élevée. En ce qui concerne la variation en température, la limite élastique des hydrures décroît jusqu'à 200 °C et semble constante ensuite, quelle que soit la stœchiométrie.

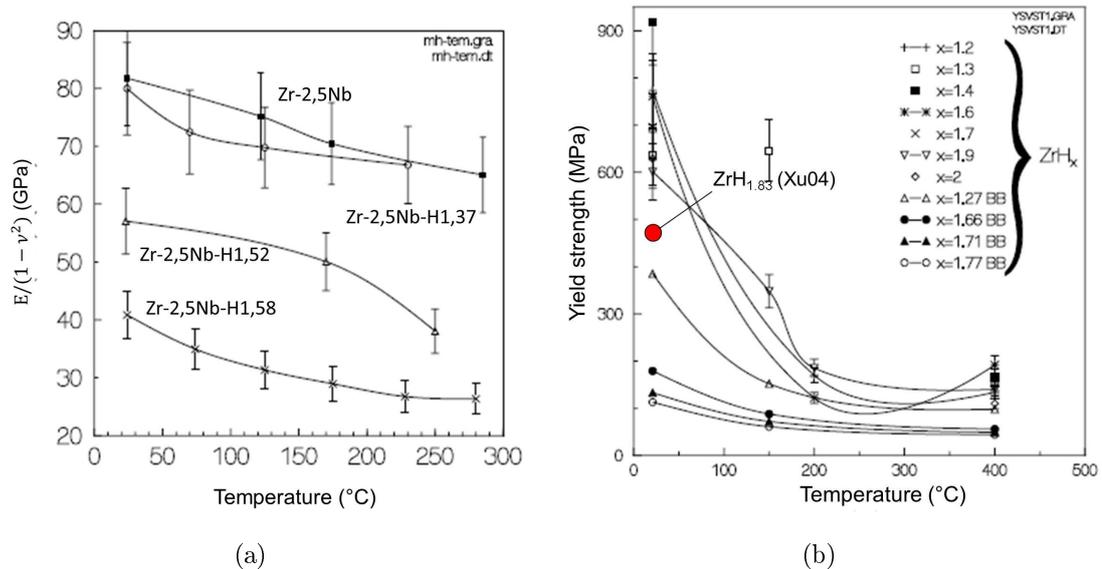


FIGURE 3.75 – Évolution (a) du module d'élasticité en fonction de la température pour différentes stœchiométries  $ZrH_x$  sur un alliage Zr-2,5%Nb (Puls et al. (2005)) et (b) de la limite d'élasticité des hydrures en fonction de leur stœchiométrie et de la température (Xu et Shi (2004) sur une matrice de zirconium, Puls et al. (2005) sur Zr-2,5%Nb et les points notés "BB" de la légende venant de Barraclough et Beevers (1969b) et Beevers et Barraclough (1969) sur une matrice de zirconium).

### 3.5.3.4 Phases cristallographiques d'hydrures présentes dans le blister

**Mesures par DRX** Le principe de cette technique et les caractéristiques du diffractomètre utilisé sont détaillés en annexe E.2.2<sup>21</sup>. L'acquisition a été réalisée sur

21. Les expériences de DRX ont été réalisées avec l'aide de S. Bosonnet (CEA Saclay/DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M).

le plan radial-axial comme indiqué sur la figure 3.76 pour déterminer les phases cristallographiques d'hydrures présentes dans un blister de  $300\mu\text{m}$  de profondeur. Le diamètre apparent du blister est de  $610\mu\text{m}$ , ce qui permet d'estimer que la section observée est à mi-hauteur du blister,  $150\mu\text{m}$  ont été polis depuis la surface externe. Le diamètre du faisceau ( $\varnothing 1\text{mm}$ ) étant supérieur au diamètre apparent du blister, la présence de pics de zirconium ne doit pas être interprétée comme la marque d'une faible concentration en hydrogène dans le blister. Les hauteurs des pics de zirconium et hydrure  $\delta$  représentés en rouge et vert sur la figure 3.77 correspondent aux pics théoriques pour un matériau isotrope. La figure 3.77(a) est en accord avec la texture des gaines représentée par les figures de pôles (figure 2.5 page 33) : le pic (0001) est intense. La texture du Zircaloy-4 détendu (direction axiale normale à la famille de plans prismatiques) permet la présence du pic (11 $\bar{2}$ 0), qui correspond aux quelques grains dont les axes  $\langle c \rangle$  sont orientés parallèlement à l'axe axial. Par contre, la texture limite la hauteur des pics associés aux plans proches du plan prismatique : l'intensité du pic associé au plan (10 $\bar{1}$ 0) est nulle et l'intensité du pic associé au plan (10 $\bar{1}$ 1) est faible. Le pic (0002) n'est pas nul et son harmonique (0004) non plus. Par contre le pic (10 $\bar{1}$ 1) apparaît, alors que l'intensité de son plan harmonique (20 $\bar{2}$ 2) est nulle. Cela s'explique par les extinctions systématiques du réseau rhomboédrique lorsque  $-h + k + l \neq 2n$  avec  $(hk(h+k)l)$  le plan considéré et  $n$  un entier relatif (1,2,...) (voir Gravereau (2012) page 75 pour les règles d'extinctions pour différents réseaux).

Le plan d'habitat des hydrures  $\delta$  dans le zirconium est  $(111)_\delta // (0002)_{Zr}$  et  $[110]_{Zr} // [1\bar{1}0]_\delta$  (figure 3.79). Dans le blister (figure 3.77(b)), le pic associé au plan (111) est intense, tout comme les pics dans des orientations proches ((220) et (311)). **Le plan d'habitat des hydrures dans la matrice de zirconium est donc maintenu dans le blister.** Vicente-Alvarez et al. (2011) avaient également observé ce résultat sur des blisters formés sur des gaines de Zr-2,5%Nb. Ces deux résultats sont importants car ils justifient l'hypothèse que la différence de texture entre les gaines Zy4 détendu et Zr-2,5%Nb puisse expliquer la différence de rapport hauteur de bosse sur profondeur de blister entre ces deux matériaux. L'intégralité des pics sont expliqués par le zirconium et les hydrures  $\delta$ , les pics d'hydrures  $\varepsilon$  et  $\gamma$  ne sont pas représentés (figure 3.78). Il était envisageable d'observer des pics d'hydrures  $\gamma$  favorisés par le refroidissement rapide imposé au gainage après la formation de blister, mais cela n'est pas le cas. Néanmoins, la partie supérieure du blister où la teneur en hydrogène est la plus forte a été retirée par polissage pour cette analyse.

**Mesures par  $\mu$ -DRX** Le dispositif du CEA<sup>22</sup> utilisé est détaillé en annexe E.2.3. Il permet d'obtenir un microfaisceau de  $30 \times 50\mu\text{m}^2$ . Le dispositif a été utilisé en position rasante (figure 3.80(a)), ce qui permet d'utiliser un échantillon épais mais étale la tâche du faisceau dans une direction. L'angle rasant de  $7-8^\circ$  (légère incertitude sur la mesure angulaire exacte) donne un faisceau de  $30\mu\text{m}$  en hauteur et de  $360\mu\text{m}$  à  $410\mu\text{m}$  en largeur. Dans le cas présent, cela permet d'utiliser le même

<sup>22</sup>. Les expériences de DRX ont été réalisées avec l'aide d'Eddy Foy (CEA Saclay/DSM/IRAMIS/SIS2M/LAPA).

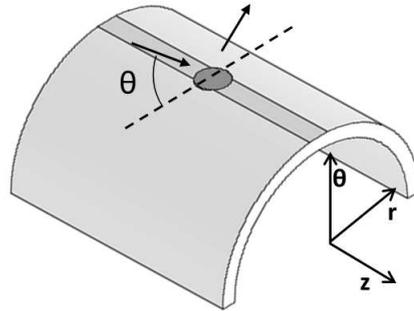


FIGURE 3.76 – Représentation schématique de l'acquisition DRX réalisée.

échantillon que celui dont la teneur en hydrogène sera mesurée par ERDA dans le blister (décrit à la partie 3.5.3.5 page 173). Chaque acquisition marque des demi-anneaux de diffraction sur l'image plate (figure 3.80(b)), qui sont récupérés au format numérique puis intégrés sur l'intégralité des secteurs angulaires avec le logiciel fit 2D (figure 3.80(c)). Les paramètres géométriques de la configuration ont été déterminés en scannant précédemment une cible de silicium. Du fait de la configuration géométrique, le centre du faisceau n'apparaît pas sur l'image plate. Celui-ci est donc déterminé a posteriori avec fit 2D en ajustant un cercle par trois points sur l'un des premiers anneaux. Cette démarche introduit une incertitude importante sur la position exacte des raies pour rendre une mesure de contraintes résiduelles difficile. Nous avons donc utilisé cette technique avec deux objectifs :

- S'assurer que la seule phase d'hydrures présente dans le blister est la phase  $\delta$  ;
- Mesurer le pic associé au zirconium dans la partie supérieure du blister, pour identifier une éventuelle transformation complète en hydrure  $\delta$  (telle que supposée par les mesures de nanodureté).

Deux pointés ont été effectués sur le blister proche de la surface externe (figure 3.80(d)), et un pointé de référence a été effectué sur la matrice hydrurée en tournant l'échantillon de  $90^\circ$ . Les spectres obtenus sont montrés sur les figures 3.81 et 3.82. Une partie du pointé le plus proche de la surface externe (tracé en rouge) comprend de l'enrobage étain-bismuth utilisé. Les raies du bismuth sont particulièrement intenses et parasitent la lecture du spectrogramme. L'absence de zirconium est remarquée sur ce premier cliché (flèches rouge). Par contre, le pointé à  $50\mu m$  (orange) montre la présence de légers pics de zirconium. La transformation  $\alpha-Zr \rightarrow \delta-ZrH$  est donc complète sur la partie supérieure du blister. La texture du zirconium est remarquable par l'absence de pic (002). La hauteur des pics entre les deux pointés sur le blister ne peuvent être comparées que qualitativement car l'aire de blister scannée n'est pas identique (le premier comprend un peu d'enrobage). La présence d'hydrure  $\delta$  (flèches vertes), et l'absence d'hydrures  $\gamma$  (flèches magenta) et  $\varepsilon$  (flèches bleues) est confirmée.

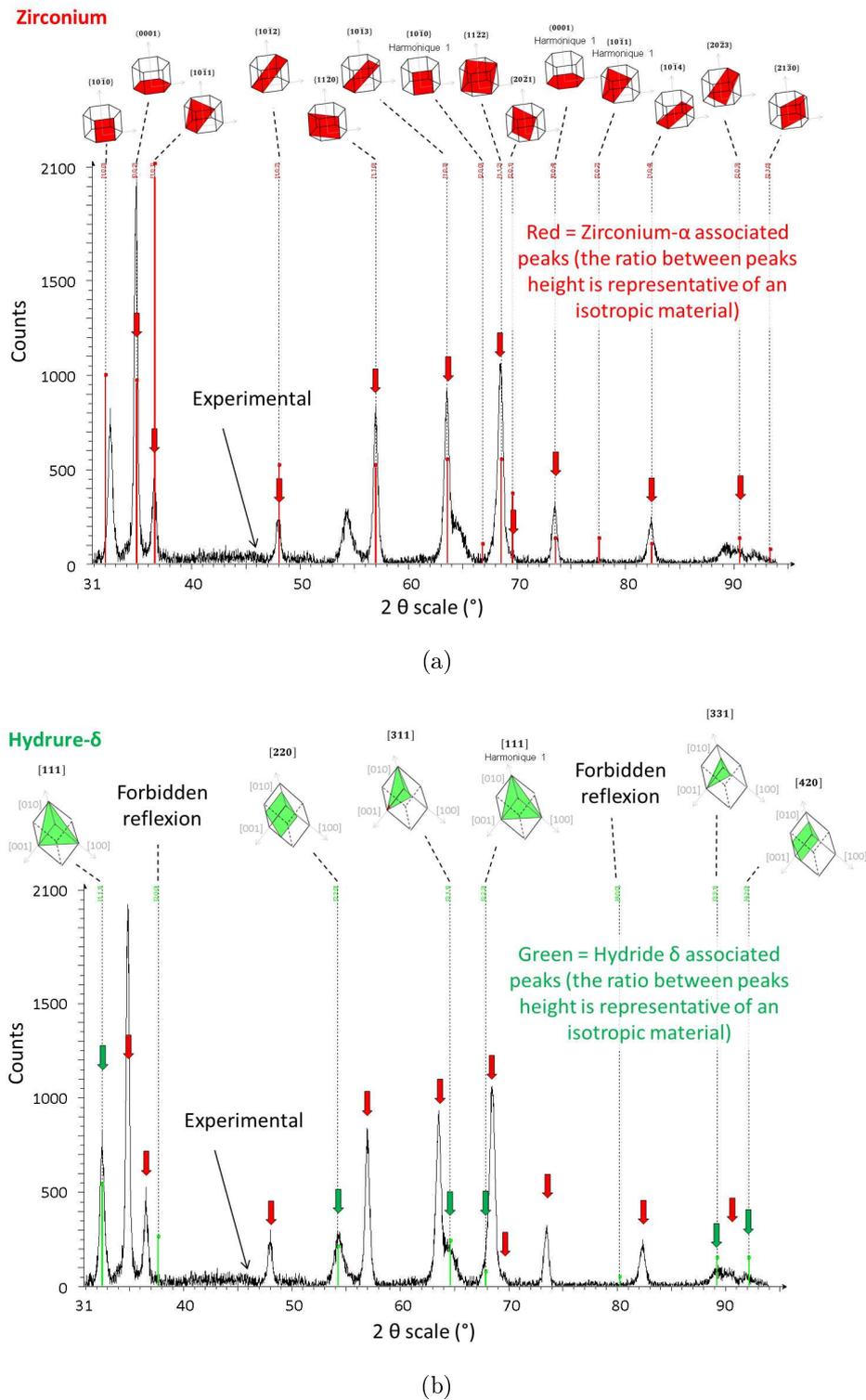
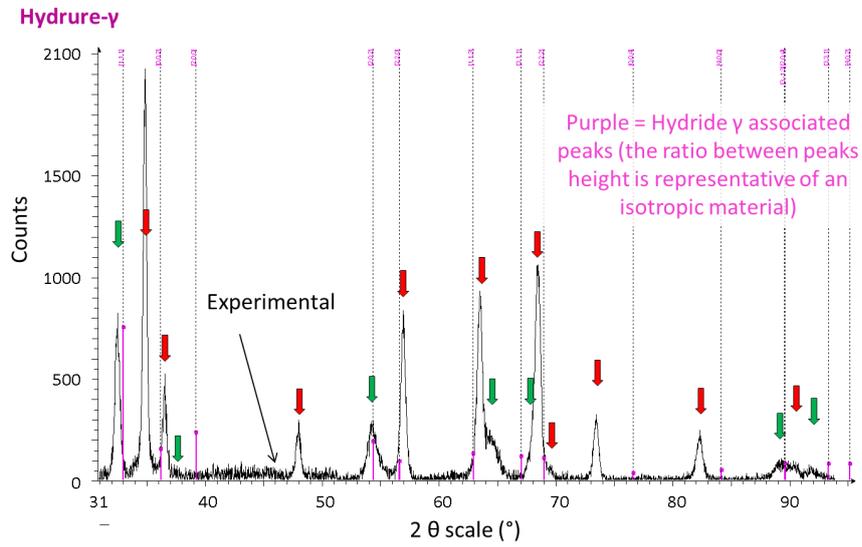
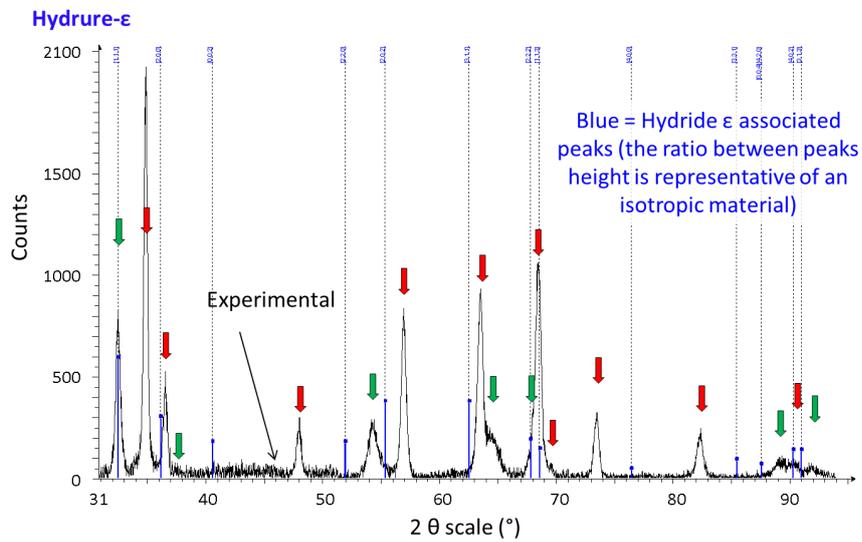


FIGURE 3.77 – Représentation  $\theta$ - $2\theta$  de l'acquisition DRX sur le blister et pics de diffraction correspondant au (a) zirconium (rouge) et (b) aux hydrures  $\delta$  (vert) dont l'intensité correspond à un matériau isotrope.



(a)



(b)

FIGURE 3.78 – Position des pics associés aux phases d'hydrures (a)  $\gamma$  (violet) et (b)  $\epsilon$  (bleu) qui ne sont pas présentes dans le blister. Les pics associés au zirconium sont indiqués par les flèches rouges, ceux associés aux hydrures  $\delta$  par des flèches vertes.

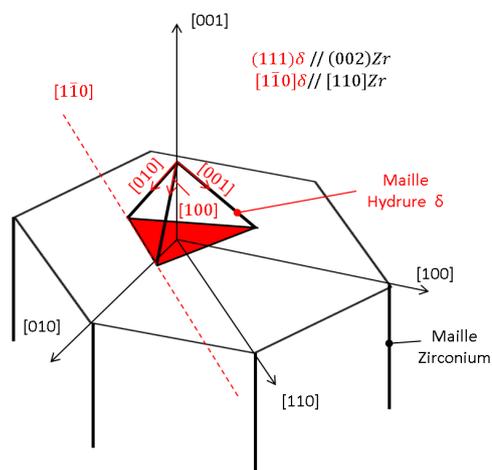


FIGURE 3.79 – Plan d’habitat des hydrures  $\delta$  dans le zirconium (Northwood et Kosasih (1983)).

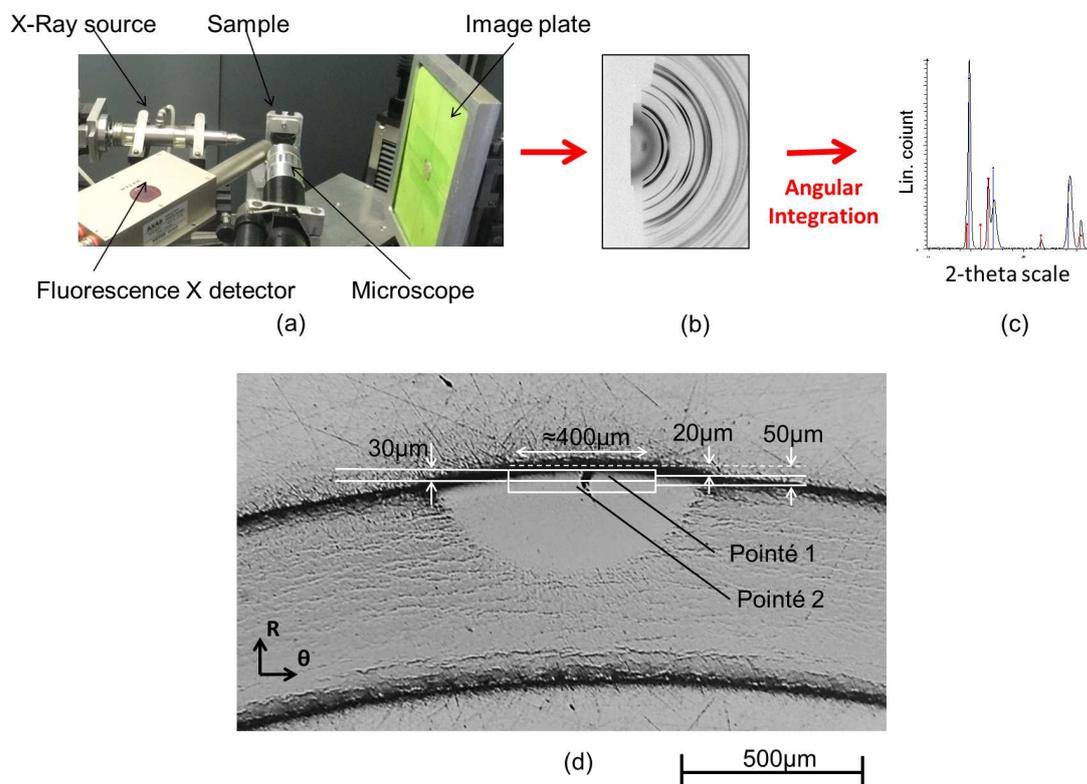


FIGURE 3.80 – (a) Dispositif de micro-DRX, (b) anneaux de diffractions obtenus, (c) obtention d’un spectre de diffraction par intégration et (d) position des pointés réalisés.

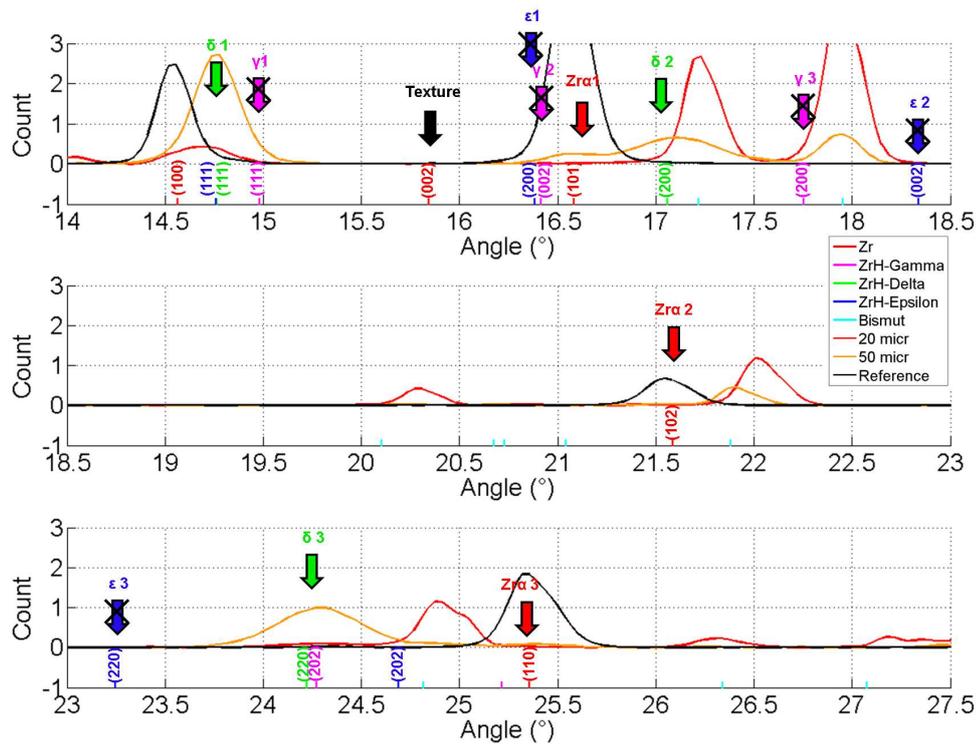


FIGURE 3.81 – Spectre DRX d'une acquisition à  $20\mu m$  (rouge) et à  $50\mu m$  (orange) de l'extrémité de la bosse induite par le blister, et comparaison avec un spectre de référence (noir) sur Zircaloy-4 hydruré à 300wppm (1/2). Les flèches bleues et violettes correspondent aux position des pics théoriquement associés aux hydrures  $\epsilon$  et  $\gamma$  respectivement, qui n'ont pas été détectés.

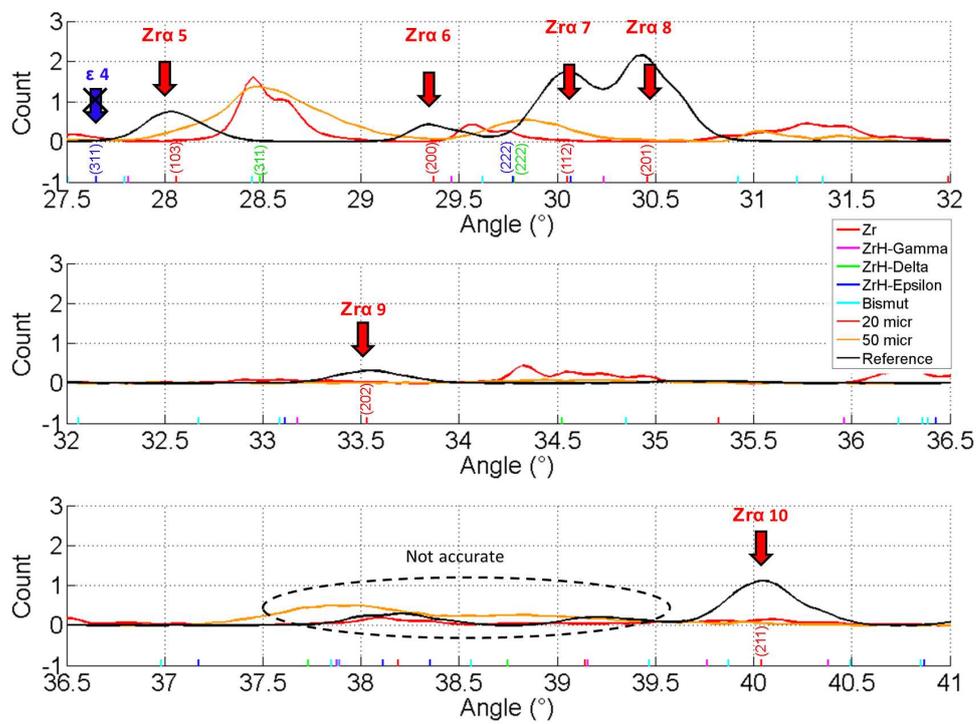


FIGURE 3.82 – Spectre DRX d’une acquisition à  $20\mu m$  (rouge) et à  $50\mu m$  (orange) de l’extrémité de la bosse induite par le blister, et comparaison avec un spectre de référence (noir) sur Zircaloy-4 hydruré à 300wppm (2/2).

### 3.5.3.5 Teneur en hydrogène dans le blister

**Études précédentes** Les mesures de micro-DRX de Santisteban et al. (2009) et Vicente-Alvarez et al. (2011) ont permis de quantifier la teneur en hydrogène. Les résultats indiquent que la fraction volumique d'hydrures  $\delta$  atteint 60% (figure 3.83(a)) ou 80% (figure 3.83(b)) au cœur du blister. Une incertitude de l'ordre de 8% sur la fraction volumique est rapportée par Santisteban et al. (2009). La présence résiduelle de pics de diffraction du zirconium au cœur du blister montre que la transformation en hydrures est incomplète. La résolution spatiale obtenue est de l'ordre de  $180\mu m$ .

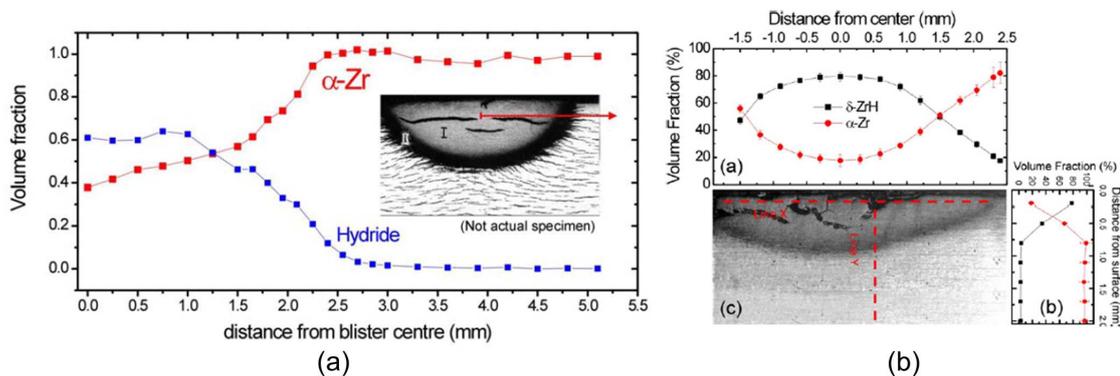
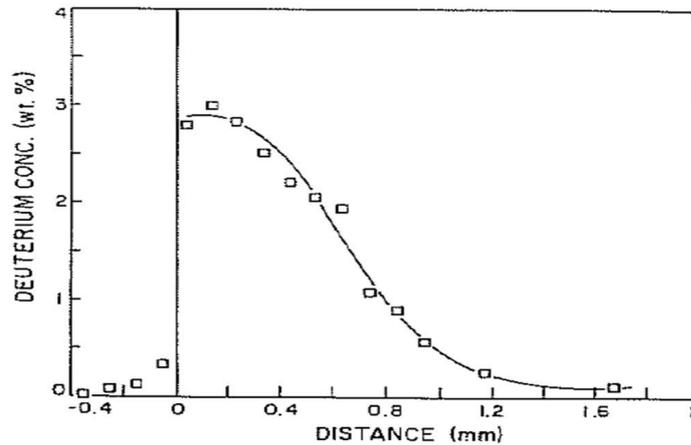


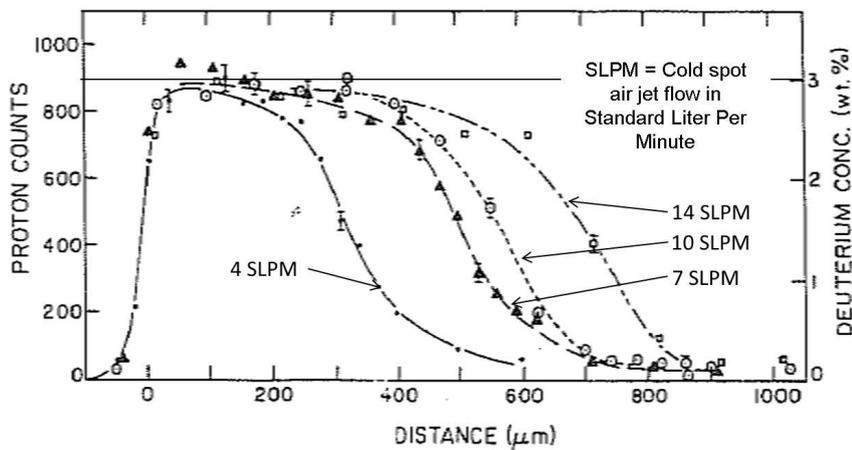
FIGURE 3.83 – Évolutions de la fraction volumique d'hydrures dans des blisters d'hydrures mesurées par (a) Santisteban et al. (2009) et (b) Vicente-Alvarez et al. (2011). Les blisters ont été formés artificiellement en laboratoire par l'équipe de Domizzi et al. (1996) sur des tuiles de Zr-2,5%Nb .

Des mesures de profils de concentration en deutérium sur des blisters ont par ailleurs été effectuées par Nuclear Reaction Analysis (technique détaillée à la page 172) en utilisant des ions hélium-3 (Laursen et al. (1989)). Trois types de blisters ont été analysés : Le premier blister a été formé sur un tube de force en Zircaloy-2 ayant séjourné en réacteur, le second a été formé en laboratoire (par Leger et al. (1988)) par point froid avec projection d'air comprimé en 42 jours sur une tuile de Zr-2,5%Nb, et le dernier a été formé en laboratoire sur Zr-2,5%Nb par point froid avec application de cycles thermiques. La taille du faisceau est comprise entre  $30\mu m$  et  $40\mu m$ . Les blisters obtenus en laboratoire ont des distributions de teneur en deutérium similaires à celles des blisters observés après exposition en réacteur (figure 3.84). La teneur en deutérium atteinte est de l'ordre de 30000wppm, ce qui correspond à des teneurs en hydrogène de 15000wppm ou une stœchiométrie équivalente  $ZrH_{1,36}$ . La température du point froid n'est pas connue, mais cette stœchiométrie est inférieure à la stœchiométrie  $ZrH_{1,463}$  des hydrures  $\delta$  à  $350^\circ C$  (borne inférieure) et  $ZrH_{1,555}$  à  $25^\circ C$  (borne supérieure). Néanmoins, Laursen et al. (1989) indiquent que 10% à 20% des isotopes de l'hydrogène présents sont sous forme 1H et le reste en 2H, alors que la NRA avec des ions hélium-3 ne détecte que le deutérium. La teneur corrigée au cœur des blisters peut être estimée à  $ZrHx$

avec  $x = 1,496 - 1,632$ . L'incertitude de cette mesure ne permet pas de conclure si la transformation  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  est complète ou non. Néanmoins, le fait que la figure 3.84 (b) montre que tous les blisters saturent à 30000 wppm semble indiquer que la transformation est complète et que le deutérium ne diffuse pas (ou très lentement) dans les zones massivement hydrurées. Cette saturation de la teneur en hydrogène est en accord avec la saturation de la micro-dureté mesurée par Leger et al. (1988), qui avaient fourni les blisters de laboratoire à Laursen et al. (1989).



(a)



(b)

FIGURE 3.84 – Distributions de deutérium mesurées par NRA par Laursen et al. (1989) sur (a) un tube de force en Zircaloy-2 irradié présentant un blister et (b) différents blisters obtenus en laboratoire à 350 °C par point froid formé par projection d'air comprimé sur des tuiles de Zr-2,5%Nb (les débits en SLPM peuvent être convertis en unités SI :  $1\text{slpm} = 1,68875\text{Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$ ).

Plusieurs techniques expérimentales permettent de quantifier la teneur locale en hydrogène (égale à la teneur en hydrure à 25 °C). Les techniques d'analyse d'image

sont généralement limitées à des teneurs inférieures à quelques milliers de wppm car elles nécessitent de pouvoir séparer les hydrures au microscope optique. Six techniques de mesure de concentration locale en hydrogène peuvent être utilisées pour les teneurs plus élevées. Les mesures de teneurs globales de dosage par fusion, mesure par résonance électromagnétique acoustique Nakatsuka et al. (2006), mesures par ultrasons (Gomez et al. (2006)), mesure du pouvoir thermo-électrique (développée à l'INSA de Lyon, utilisée par Doan (2009) par exemple, voir Lasseigne et al. (2009) pour des détails sur la technique), Cold Neutron Prompt Gamma Activation Analysis (Couet et al. (2012)) ne seront pas décrites ici.

**Micro-DRX.** Cette technique n'est pas dédiée à la quantification de la teneur en hydrogène. La teneur en hydrogène est estimée en mesurant le rapport de l'aire sous les pics d'hydrures vis-à-vis de ceux du zirconium, mais ce n'est pas une mesure quantitative absolue (lorsqu'il n'y a plus de zirconium, la teneur en hydrogène ne peut plus être quantifiée à moins d'avoir un étalon de teneur connue). L'intérêt de cette technique est qu'elle permet une détection simultanée des phases cristallographiques et des relations d'orientation préférentielles, de la teneur en hydrogène et éventuellement des contraintes résiduelles. La résolution spatiale qui peut être actuellement atteinte en générale en synchrotron est de l'ordre de  $1\mu m$ , et peut descendre jusqu'à  $0,1\mu m$  sur l'installation de l'Advanced Light Source (ALS) du Lawrence Berkeley National Laboratory aux USA (voir Goudeau et al. (2006) pour une description des microfaisceaux pour DRX disponibles dans le monde).

**Diffraction aux neutrons** Les neutrons ont une forte interaction avec les atomes d'hydrogène, alors que ce n'est pas le cas des rayons X (sensibles aux cortèges électroniques et non aux noyaux). La diffraction aux neutrons effectuée en transmission permet d'obtenir une information moyennée en profondeur sur un volume typiquement de l'ordre de  $1\text{cm}^3$  pour le zirconium. Par contre, les résolutions spatiales atteintes sont généralement limitées à  $20 \times 20\mu m^2$ , et la mesure de la teneur en hydrogène n'est pas quantitative absolue. La meilleure résolution spatiale rapportée concernant l'hydrogène dans le zirconium est celle obtenue par Allen (2010), qui a réalisé des expériences de tomographie aux neutrons avec une résolution de  $15,8\mu m$  pour observer des hydrures en pointe d'une encoche permettant le développement de DHC (sa description de l'interaction neutron-matière, ainsi que l'explication des différences avec la tomographie X est intéressante - voir page 139-156 de son document). Plusieurs études sur l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages ont utilisé cette interaction<sup>23</sup>.

---

23. Root et Salinas-Rodriguez (1991) ont mesuré le changement de texture autour d'une soudure sur des plaques de Zr-2.5%Nb. La cinétique de précipitation et la transition de la phase hydrure  $\gamma$  à  $\delta$  ont été étudiées dans plusieurs travaux (Root et al. (1997), Small et al. (1998), Root et al. (2003), Cranswick et Root (2004)). Couvreur et al. (1998) avaient suivi in situ la désorption d'hydrogène et mesuré l'évolution du paramètre de maille du zirconium en fonction de la température (et donc également en fonction de la teneur en hydrogène dissoute). Lelièvre et al. (2002) ont effectué un suivi in situ de la corrosion de Zircaloy-4 en conditions REP. Garlea et al. (2007) ont dosé l'hydrogène dans des échantillons de Zircaloy-4 jusqu'à des teneurs de 2800wppm. Khatamian et

**Secondary Ions Mass Spectroscopy (SIMS).** Le SIMS consiste à pulvériser localement la cible grâce à un faisceau d'ions, pour ensuite analyser l'espèce chimique d'intérêt avec un spectromètre de masse. Des cartographies 2D de résolution spatiale proche de  $1\mu m$  peuvent être obtenues, et peuvent être converties en 3D si la vitesse d'abrasion par le faisceau est connue. Celle-ci dépend de la nature de la cible, elle est de l'ordre de  $2,3\text{ nm/s}$  pour le zirconium (Bisor-Melloul (2010)), mais peut varier du fait d'un gradient de concentration (ce qui est le cas du blister). Bisor-Melloul (2010) a utilisé cette technique avec un spot de  $33\mu m$  de diamètre en balayant des cartographies de  $125 \times 125\mu m^2$ . Cette technique n'est pas quantitative absolue (requière une étape de calibration avec des étalons).

**Laser Induction Breakdown Spectroscopy (LIBS).** Le LIBS consiste également à pulvériser localement le matériau, mais à l'aide d'un laser impulsionnel pour créer un plasma dont le spectre de lumière émise est analysé pour déterminer les éléments chimiques en présence (Gallou (2006)). La technique n'est pas quantitative absolue. La résolution spatiale fixée par la distance entre deux cratères peut atteindre jusqu'à  $1\mu m$  pour l'hydrogène dans le zirconium (Gosmain (2010)). Un avantage de cette technique vis-à-vis de l'ERDA (technique décrite ci-dessous) est la rapidité des mesures (typiquement 10 cratères/s) et la meilleure résolution spatiale obtenue ( $1 \times 1\mu m^2$  au lieu de  $2 \times 8\mu m^2$ ).

**Nuclear Reaction Analysis (NRA).** La NRA<sup>24</sup> est une technique quantitative basée sur la réaction nucléaire entre un atome incident et un atome de la cible. La nature des ions incidents est choisie en fonction de la nature de l'atome à doser. Laursen et al. (1989) avaient utilisé des ions Helium-3 pour détecter du deutérium (mais cela ne permet pas de détecter les protons). Pour les protons, des ions azote-15 peuvent être utilisés. Le dosage d'hydrogène avec des ions azote-15 nécessite l'utilisation d'accélérateurs permettant d'atteindre des énergies de l'ordre de  $6,5\text{MeV}$  à  $7\text{MeV}$ . La résolution spatiale atteinte est généralement de l'ordre de  $50\text{-}100\mu m$ . Cette technique est quantitative absolue et les seuils de détection sont généralement très bons, de l'ordre de quelques ppm atomiques.

**Micro Elastic Recoil Detection Analysis ( $\mu$ -ERDA).** L'ERDA est une technique nucléaire quantitative absolue bien adaptée à la quantification de l'hydrogène et ses isotopes. Son principe consiste à frapper une cible avec un faisceau de particules incidentes pour projeter vers l'avant des protons par diffusion élastique (transfert

---

Root (2008) ont utilisé des mesures de diffraction aux neutrons pour étudier la limite de solubilité de l'hydrogène au chauffage. Balogh et al. (2012) ont étudié l'évolution de la densité et du type de dislocations se développant sous déformation dans des gaines de Zr-2,5%Nb irradiées ou non en suivant l'élargissement des pics de diffraction (pour simplifier, le déplacement des pics peut être relié aux déformations élastiques et l'élargissement des pics peut être relié aux hétérogénéités liées aux déformations plastiques - cf. Castelnau et al. (2001)).

24. Ce paragraphe est issu d'explications de Pascal Berger CEA/DSM/IRAMIS/SIS2M/LEEL. Se référer à Trocellier et Berger (2009) pour une description plus détaillée.

d'énergie cinétique par répulsion coulombienne), dont une fraction est ensuite détectée. Une résolution spatiale de  $2 \times 8\mu\text{m}^2$  peut être obtenue à la microsonde du CEA/LEEL. Plus de détails sur cette technique sont donnés en annexe E.3

**Conclusion : choix de la technique de quantification de la teneur en hydrogène dans le blister** Le tableau 3.9 liste de façon non exhaustive les avantages et inconvénients des techniques de mesure locale en hydrogène, dans le cadre d'une application aux alliages de zirconium hydrurés. Nous avons choisi de réaliser les mesures de teneur locale en hydrogène par  $\mu$ -ERDA<sup>25</sup> puisque cette technique possède l'avantage d'être quantitative absolue et possède une bonne résolution spatiale. Des mesures préliminaires sur coupons de zirconium et Zircaloy-4 homogènes massivement hydruré ont montré que l'incertitude sur la stœchiométrie est inférieure à 2,5% (détails en annexe E.3.4).

**Mesure de la teneur en hydrogène dans le blister** Un blister de  $300\mu\text{m}$  de profondeur a été analysé en ERDA, sur la section où sa profondeur est maximale. La cartographie de stœchiométrie obtenue est représentée sur la figure 3.85(a) avec les distributions associées au profil vertical et au profil horizontal en (b) et (c). Les données pixel par pixel ont été filtrées avec un filtre gaussien de taille  $5 \times 5\text{px}^2$  convolué 7 fois, défini empiriquement pour obtenir un faible niveau de bruit sur le profil de teneur moyennée. Les lignes "90%" et "100%" sont basées sur la stœchiométrie  $ZrH_{1,55}$  pour les hydrures  $\delta$ . Le profil selon la ligne verticale (figure 3.85(c)) montre que la transformation  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  est complète sur approximativement  $100\mu\text{m}$  de la partie supérieure du blister. La teneur décroît linéairement jusqu'à la transition blister-matrice, qui a lieu à une distance de  $200\mu\text{m}$  en ordonnée, à  $300\mu\text{m}$  du sommet du blister. Ces résultats indiquent qu'un blister d'hydrures est un composite constitué d'hydrures de zirconium  $\delta$  et de zirconium, en accord avec les mesures par NRA de Laursen et al. (1989), ainsi que nos mesures de nanodureté. La fraction volumique d'hydrures est supérieure à 85% sur la quasi-totalité du blister. Le fait que la teneur atteigne des valeurs supérieures à 100%  $\delta$  confirme que l'hydrogène peut diffuser dans la phase hydrure, en cohérence avec les résultats de Korn et Goren (1986), d'autant plus que la stœchiométrie marquant la limite  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  est  $ZrH_{1,48}$  à  $320^\circ\text{C}$  (la température du point froid lors du traitement thermique). Le gradient de concentration en hydrogène obtenu est caractéristique du gradient thermique appliqué et de la taille du blister, ce n'est pas une propriété intrinsèque au blister, il pourra être différent des blisters provenant d'autres études.

### 3.5.3.6 Dissolution du blister en température

Lorsqu'une éprouvette avec un blister d'hydrures est chauffée dans des conditions isothermes, ce qui est le cas lors des essais mécaniques réalisés, une partie de l'hydrogène peut être redistribuée dans le gainage. La vitesse de diffusion de l'hydrogène

<sup>25</sup>. Les expériences, dépouillements et analyse ERDA ont été réalisées avec l'aide de Pascal Berger (CEA Saclay/DSM/IRAMIS/SIS2M/LEEL).

Technique	Quanti.	Résolution latérale	Profondeur	Rapidité	Seuil de détection
Analyse d'image (Allegre et al. (2011))	Relative	$150 \times 150 \mu m^2$ au x50	Surfacique	Bonne	$\approx 100 wppm$ ( $< 1000 wppm$ )
MicroDRX (Transmission -Sitaud et al. (2012))	Relative	$10 \times 10 \mu m^2$	Information moyennée dans l'épaisseur traversée ( $\approx 100 \mu m$ )	1pt/ 1-5min	-
Diffraction neutrons (Brachet (2012))	Relative	$25 \times 25 \mu m^2$	Information moyennée dans l'épaisseur traversée ( $\approx 1 cm$ )	Carto. de $15 \times 30 cm$ en 1h	Centaine de wppm
SIMS (Bisor-Melloul (2010))	Relative	$\emptyset 33 \mu m$	Profil 3D si la vitesse d'abrasion est connue	3-4pts/s	Quelques wppm
LIBS (Gosmain (2010))	Relative	$\emptyset 1 \mu m$	$\approx \emptyset = 1 \mu m$	10 pts/s	Centaine de wppm
NRA (Trocellier et Berger (2009))	Absolue	$50 \times 50 \mu m^2$	$3 - 5 \mu m$	5 pts/h	Quelques wppm
ERDA (Raepsaet et al. (2008))	Absolue	$2 \times 8 \mu m^2$	$2 \mu m$ (500nm en rasant)	3h pour une carto. à haute teneur $125 \times 125 \mu m^2$ - $\approx 5 pt/min$	Centaine de wppm

Tableau 3.9 – Ordre de grandeur des caractéristiques pratiques (généralement moins bonnes que les théoriques) des techniques de mesure locale en hydrogène appliquées aux alliages de zirconium.

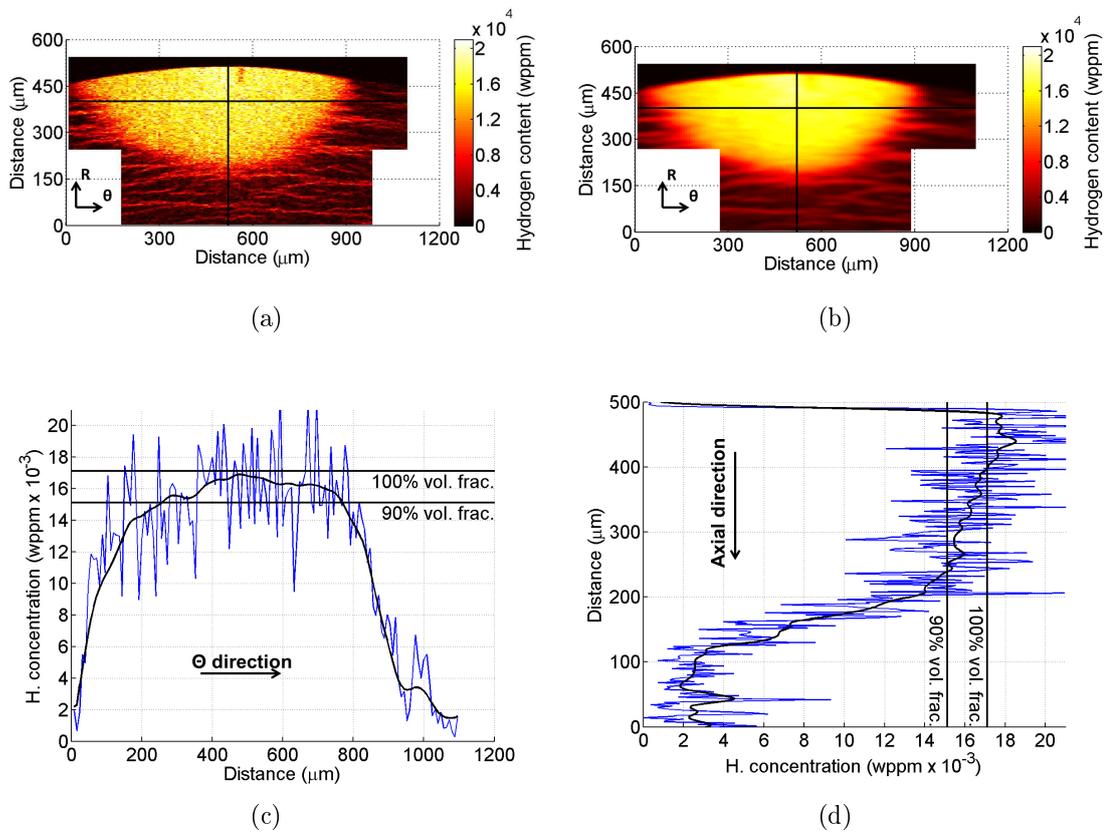


FIGURE 3.85 – (a) Cartographie sans filtrage de la teneur en hydrogène en wppm sur un blister de  $300\mu\text{m}$  de profondeur, (b) cartographie filtrée et distribution de concentration brute (bleu) et filtrée (noir) selon le profil (c) horizontal et (d) vertical.

à 400 °C n'est pas négligeable, de l'ordre de 0,9mm/h, à comparer avec l'épaisseur du gainage égale à 0,57mm. En théorie, la redistribution d'hydrogène prendra fin lorsque la teneur sera égale (ou supérieure) à la teneur en solution solide en tout point du matériau. Le blister pourra être dissous rapidement pour des traitements thermiques où la limite de solubilité sera supérieure à la teneur du matériau, ce qui correspond à une température de l'ordre de 440 °C s'il est considéré que la teneur du matériau est toujours 300wppm (Kammenzind et al. (1996)). Par contre, il n'y aura théoriquement pas de dissolution du blister pour des températures plus basses. Néanmoins, comme discuté à propos du surchargement à la page 91, il est probable que cela ne soit pas correct à l'échelle microscopique. Un blister sera donc progressivement dissous si l'éprouvette est exposée à des températures inférieures à 440 °C. Dans le cas d'une teneur en hydrogène de 300wppm dans la matrice, la cinétique de dissolution sera lente en-dessous de 440 °C puisque les gradients de concentration sont à courte portée, et sera plus rapide pour des température supérieures. Il importe donc de réaliser les chargements thermiques avec les cinétiques les plus rapides possible, et de vérifier la morphologie des blisters après les essais mécaniques en température.

### 3.5.4 Synthèse

**Blister vs rim d'hydrure.** Les blisters et rims d'hydrures se forment en réacteur par un mécanisme de thermodiffusion. Les zones inter-pastilles des étages supérieures sont susceptibles de présenter les rims les plus marqués. Les zones en face du milieu des pastilles sont les plus susceptibles de présenter des écaillages permettant l'apparition de blisters d'hydrures. Les rims sont des structures à l'équilibre, dont la teneur augmente lentement avec la prise d'hydrogène. Si la couche de zircone s'écaille localement, cela permet la formation de blisters d'hydrures. Les calculs de thermodiffusion ont montré que la cinétique de formation des blisters en réacteur doit être peu différente de celle observée dans la présente étude. Une hypothèse basée sur un mécanisme de thermodiffusion, baptisé DET, est proposée pour expliquer pourquoi la plupart des blisters observés sur gaines irradiées ont une profondeur limitée à la moitié de l'épaisseur du gainage. Ce mécanisme conforte le fait que l'hystérésis de la limite de solubilité affecte la diffusion d'hydrogène ;

**Formation de blister en laboratoire.** Deux techniques recensées dans la littérature permettent de former des blisters artificiellement : par chargement d'hydrogène gazeux accéléré localement ou par redistribution d'hydrogène (point froid). Les avantages et inconvénients de ces techniques ont été discutés (tableau 3.7). Nous avons choisi de former des blisters par point froid, ce procédé étant représentatif du mécanisme ayant lieu en réacteur ;

**Détermination de la température optimale du point froid.** Des calculs de thermodiffusion ont permis de déterminer la température optimale pour former des blisters le plus rapidement possible. Pour une température globale de 375 °C, la cinétique de croissance est maximisée entre 150 °C et 260 °C ;

**Caractérisation des blisters formés en laboratoire.** La profondeur des blisters atteint 290  $\mu\text{m}$  en 24h. Ils présentent une bosse en surface, induite par la densité plus faible des hydrures vis-à-vis de la matrice de zirconium. Le rapport hauteur de bosse sur la profondeur du blister est égal à 22,2% dans le cas présent de gaines Zircaloy-4 détendu, soit le double de ce qui est obtenu sur Zr-2,5%Nb. Une explication possible est la différence de texture cristallographique entre ces deux matériaux. Cette hypothèse est envisageable car le plan d'habitat des hydrures vis-à-vis de la matrice de zirconium est conservé dans les zones massivement hydrurées. Un sunburst d'hydrures radiaux est observé sous les blisters formés. Les blisters observés à 20 °C sont pré-fissurés, probablement lors de la phase de refroidissement. La teneur en hydrogène est comprise entre 450wppm et 1000wppm sous le blister. Des mesures de nanodureté, DRX, micro-DRX et ERDA ont montré qu'un blister est constitué d'un gradient de teneur en hydrogène, et indique qu'une profondeur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  proche de la surface externe est exclusivement constituée d'hydrures  $\delta$ . Le module d'élasticité mesuré via les étapes de décharge en nanodureté montre qu'il est relativement constant jusqu'à la transition  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$ , puis décroît.

## 3.6 Synthèse et perspectives

### 3.6.1 Synthèse

**Oxydation du gainage.** L'extension sur la gamme de température 400 °C - 520 °C du modèle de cinétique d'oxydation pré-transitoire sous air de Tupin (2002) a été validée sur le matériau de la présente étude. La couche d'oxyde formée à l'échelle de temps des traitements thermiques appliqués dans cette étude est négligeable ( $<1\mu m$ );

**Absorption d'hydrogène.** En réacteur, une partie de l'hydrogène produit par l'oxydation du gainage est absorbée par le métal. Plusieurs techniques sont disponibles pour hydrurer artificiellement les alliages de zirconium, les gaines de la présente étude ont été hydrurées par voie gazeuse ;

**Hydrures de zirconium.** Les trois phases d'hydrures généralement observées sont  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\varepsilon$ . Leur densité est inférieure à celle du zirconium. Le comportement dilatométrique du matériau hydruré a été correctement reproduit en prenant en compte le diagramme de phase Zr-H, la texture du matériau, la contribution de l'hydrogène en solution solide et celle des hydrures. Nos résultats suggèrent que la déformation induite par la précipitation d'hydrures est très majoritairement accommodée dans la direction normale à son épaisseur. L'hystérésis de la limite de solubilité a été décrite (voir synthèse partielle page 93);

**Diffusion d'hydrogène dans le zirconium.** Les conditions permettant la formation de surconcentration d'hydrogène ont été définies (BFT). Les simulations de distributions d'hydrogène obtenues hors-équilibre ne permettent pas de conclure s'il faut considérer l'hystérésis de la limite de solubilité pour modéliser la diffusion d'hydrogène dans le zirconium. Une expérience fondée sur le DET est proposée pour conclure définitivement sur ce point. Enfin, la contribution sur la diffusion d'hydrogène des gradients de contrainte est limitée vis-à-vis de celle de la thermodiffusion, et n'a donc pas été prise en compte dans les calculs de thermodiffusion effectués ;

**Différence entre rims et blisters d'hydrures.** Nous avons proposé un mécanisme de thermodiffusion basé sur le DET permettant d'expliquer la différence entre un rim et un blister d'hydrure. D'après ce raisonnement, les rims sont des structures à l'équilibre qui se forment lentement avec la prise d'hydrogène progressive lors de l'exposition du gainage en réacteur. Par contre les blisters se forment en quelques jours et leur taille est limitée par les conditions thermiques du gainage après l'écaillage. Ce mécanisme soutient l'hypothèse qu'il convient de considérer l'hystérésis de la limite de solubilité pour modéliser la diffusion d'hydrogène dans les alliages de zirconium ;

**Formation de blisters d'hydrures en laboratoire.** Des blisters d'hydrures représentatifs de certains blisters en réacteur ont été obtenus de manière reproductible en laboratoire par thermodiffusion. Les calculs de thermodiffusion réalisés montrent que pour une température globale de 375 °C, la cinétique de croissance est maximisée entre 150 °C et 260 °C. Les blisters ont été caractérisés par microscopie optique, MEB, micro et nanodureté, DRX et  $\mu$ -DRX et  $\mu$ -ERDA. Les conclusions sont les suivantes :

1. Les blisters observés sont des composites matrice de zirconium - hydrure  $\delta$ . La transformation en hydrure  $\delta$  est complète sur la partie supérieure du blister. La dureté du blister est supérieure à celle du zirconium mais n'est pas constante dans le blister ;
2. Le rapport hauteur de bosse sur la profondeur du blister est égal à 22% sur gaine de Zircaloy-4 contre seulement 8 - 12% sur tube de force en Zr-2.5%Nb. Cela peut être dû à la différence de texture entre ces deux matériaux, sachant que le plan d'habitat des hydrures dans la matrice zirconium est maintenu dans les zones fortement voir complètement hydrurées ;
3. Les blisters formés sont pré-fissurés avant essai mécanique, probablement lors de la phase de refroidissement.

### 3.6.2 Perspectives

**Compréhension de la diffusion d'hydrogène dans les alliages de zirconium.** La réalisation de l'expérience de thermodiffusion proposée permettrait de valider le concept de DET ;

**Progresser dans la compréhension de la dilatation induite par l'hydrogène.** Des essais de dilatométrie pourraient être menés sur des matériaux plus hydrurés pour exacerber l'effet des hydrures non dissous, et avec des textures plus marquées. Par ailleurs, deux paramètres mal connus pourraient être identifiés de nouveau : le paramètre de maille des hydrures (sa variation en fonction de la température et de la stœchiométrie), qui a été identifié par un seul auteur (Yamanaka et al. (2001)), et le volume partiel de l'hydrogène dans le zirconium (sa répartition anisotrope et sa variation en température). En ce qui concerne ce dernier paramètre, nous avons essayé de l'identifier de nouveau en soustrayant des mesures de l'évolution du paramètre de maille du Zircaloy-4 hydruré en fonction de la température par diffraction aux neutrons effectuées par Couvreur et al. (1998) à des mesures des paramètres de maille du zirconium non hydruré par dilatométrie par Couterne et Cizeron (1966) (figure 3.86(a)). Cette analyse a montré que l'insertion d'hydrogène en solution solide induit une déformation supérieure à celle mesurée par MacEwen et al. (1985) et qui varie avec la température (figure 3.86(b)), notamment en termes d'anisotropie (figure 3.86(c)). Il en résulterait une diminution du volume partiel avec la température. Par contre, les essais de dilatométrie sur matériau hydruré ont montré que le volume partiel semble augmenter avec la température (observé lorsque

tout l'hydrogène est dissous). Ces résultats sont en contradiction. Ce point mériterait donc d'être exploré avec des expériences de diffraction aux neutrons, sur un même matériau, avec des coupons hydrurés et non hydrurés.

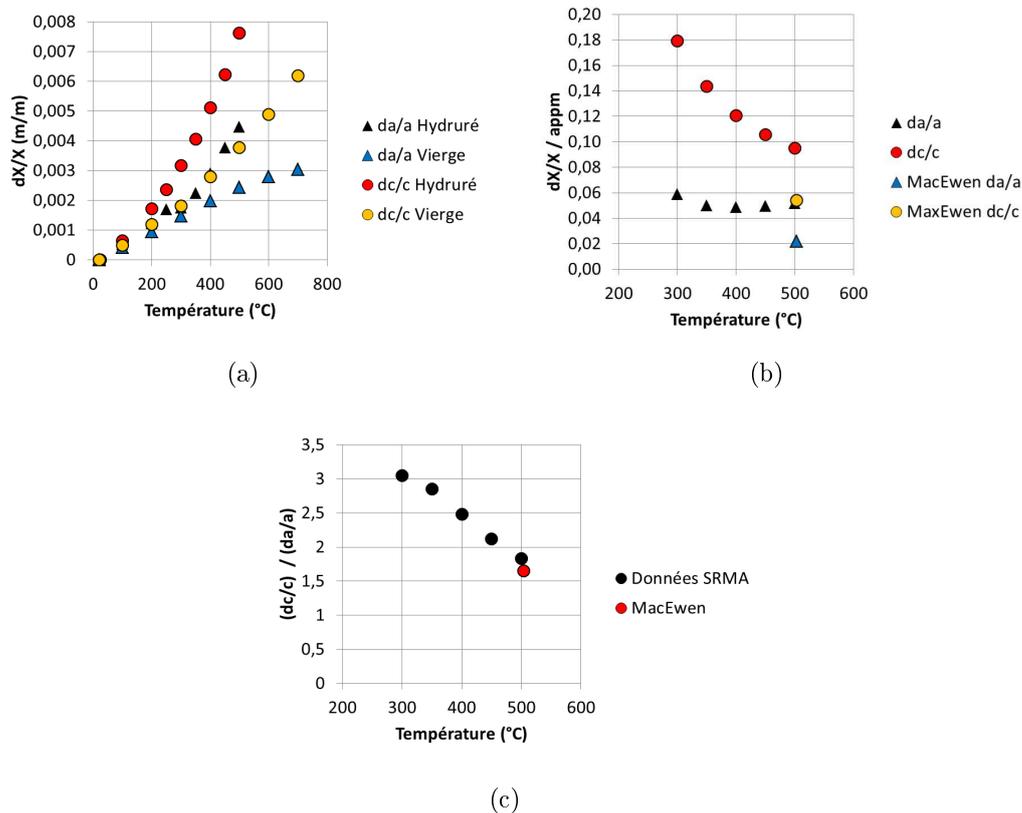


FIGURE 3.86 – (a) Évolution des paramètres de maille du zirconium non hydruré et du Zircaloy-4 hydruré en fonction de la température, (b) contribution de l'hydrogène à l'évolution du paramètre de maille (soustraction des courbes de la figure (a)) et (c) anisotropie induite par l'insertion d'hydrogène en solution solide dans la maille zirconium, et comparaison avec les résultats expérimentaux de MacEwen et al. (1985).

**Instrumenter davantage le banc de formation de blisters d'hydrures.** Il serait utile de mesurer le flux thermique extrait au point froid ainsi que le champ thermique sur la gaine durant toute la durée de la formation de blisters. Pour cela, une caméra infrarouge adaptée au dispositif par sa compacité et l'optique choisie a été achetée en fin de thèse pour être dédiée à ce dispositif. La résolution spatiale atteinte est de  $50\mu m$ , contre  $350\mu m$  dans la présente étude. Elle permettra d'améliorer la reproductivité du dispositif (déjà satisfaisante) et de renseigner des champs thermiques plus riches dans les simulations de thermodiffusion futures ;

**Réaliser un calcul de formation de blisters d'hydrures par thermodiffusion en 3D.** La cartographie de température 3D calculée par éléments finis et l'analyse du problème de thermodiffusion en 1D permet d'envisager un calcul de diffusion-thermique-mécanique 3D couplé par éléments finis. Cela permettrait de prédire plus correctement la croissance du blister ainsi que d'évaluer le niveau de contrainte dans et sous le blister en température et après refroidissement ;

**Progresser dans la caractérisation des blisters d'hydrures obtenus en laboratoire.**

1. Portée des fissures dans les blisters : des mesures par tomographie de rayons X ont été effectuées au Laboratoire Navier UMR8205-CNRS/ENPC/IFSTTAR/Université Paris-Est<sup>26</sup> sur le tomographe de la fédération francilienne de mécanique pour déterminer la portée des fissures dans les blisters d'hydrures avant essais mécaniques. Des problèmes techniques liés à l'installation d'un nouveau capteur CCD n'ont pas permis de mener correctement l'acquisition sur le créneau temporel imparti. Cette expérience pourrait être renouvelée. Ce tomographe permet d'atteindre une résolution spatiale de  $0,9\mu m$ . Des mesures par tomographie aux neutrons sur blisters d'hydrures ont été rapportées par Agrawal et al. (2012), mais la résolution spatiale de  $100\mu m$  est insuffisante pour caractériser ces fissures : la tomographie de rayons X est à privilégier ;
2. Teneur en hydrogène selon la taille des blisters : La teneur en hydrogène peut être mesurée par LIBS sur le blister analysé en ERDA pour calibrer la LIBS à forte teneur en hydrogène. La teneur en hydrogène des blisters pourra ensuite être caractérisée rapidement avec une résolution spatiale de  $1\mu m^2$ . Cela permettra d'analyser des blisters de profondeur différente ou quelques blisters de profondeur similaire pour obtenir des données statistiques.
3. Mesure des contraintes mécaniques dans et sous le blister : cela permettrait de valider le raisonnement sur le lien plaquette hydrures / texture / hauteur de bosse sur le blister. Nous avons effectué des analyses par micro-DRX sur un blister de laboratoire sur la ligne MARS<sup>27</sup> au synchrotron SOLEIL (figure 3.87(a)). La DRX a été effectuée en réflexion, à une énergie de 8keV. La résolution spatiale obtenue est de  $10 \times 40\mu m^2$ . Quelques profils ont été observés, sans analyse préalable d'une cible permettant la détermination des contraintes résiduelles, mais les résultats obtenus sont encourageants (figure 3.87(b)) : ils confirment que la partie supérieure est intégralement transformée en hydrure  $\delta$ . De nouvelles mesures sont prévues en calibrant le montage pour mesurer les contraintes résiduelles. L'intérêt de réaliser ces expériences en synchrotron est le flux important de photons, de l'ordre de  $5,6 \times 10^9 ph/s$  soit 5600 fois plus qu'avec l'anode tournante sur laquelle des mesures de micro-DRX ont été réalisées dans cette thèse ;

---

26. Avec N. Lenoir (UMR8205-CNRS/ENPC/IFSTTAR/Université Paris-Est) et H. Proudhon (Mines ParisTech/Centre des matériaux CNRS UMR 7633).

27. Mesures réalisées par Bruno Sitaud et Marc Souilah (Synchrotron SOLEIL, ligne MARS), analysées par Marc Souilah

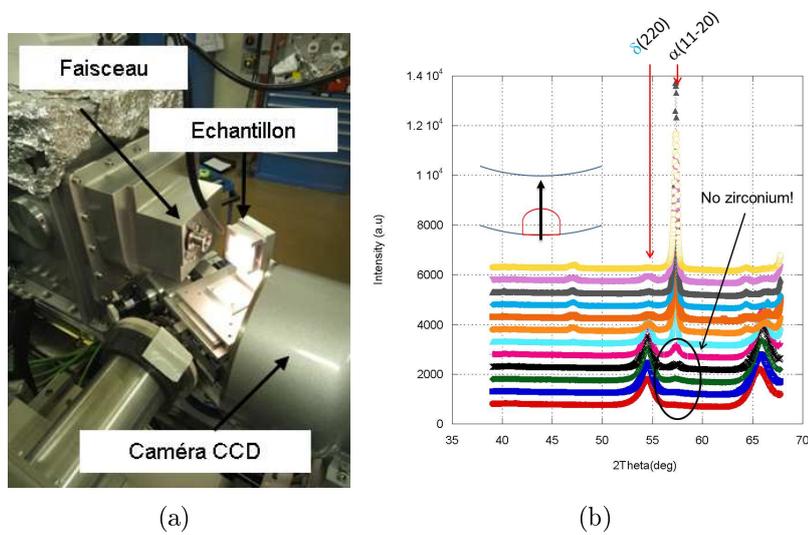


FIGURE 3.87 – Mesures de DRX au synchrotron Soleil. (a) Configuration installée pour nos mesures et (b) spectres de diffraction dans l'épaisseur de la gaine au milieu du blister sur le plan radial circonferentiel.

4. Former des blisters plus plats : la solution la plus simple est de faire un chargement gazeux avec prise d'hydrogène accélérée localement. Par thermodiffusion d'hydrogène, il est possible d'utiliser une pâte thermique pour s'assurer un contact plus large entre le point froid et la gaine, malgré la croissance de la bosse. La reproductibilité du dispositif dépendra de la répartition spatiale de cette pâte thermique, ce qui peut être difficile à contrôler.

# Chapitre 4

## Rupture du gainage en conditions représentatives du REA

Ce chapitre présente les différents essais mécaniques développés, ainsi que ceux effectués sur Zircaloy-4 hydruré non irradié, avec ou sans blisters d'hydrures, puis les résultats obtenus. Les essais mécaniques disponibles pour solliciter les gaines sont succinctement présentés dans une première partie. Ensuite, les essais de traction réalisés avec suivi par caméra infrarouge pour identifier l'auto-échauffement du matériau aux vitesses de déformation représentatives du REA sont décrits. La troisième partie porte sur le développement des nouveaux essais HB-EDC et VHB-EDC que nous avons mis au point et les calculs par éléments finis associés. Enfin, les résultats expérimentaux des essais effectués pour étudier l'effet du niveau de biaxialité du chargement mécanique sur la rupture du gainage sont présentés, sur matériau homogène en quatrième partie et en présence d'un blister en dernière partie.

## 4.1 Présentation des essais mécaniques existants

Les essais mécaniques disponibles pour caractériser le comportement mécanique et la rupture des gaines en alliage de zirconium ont fait l'objet d'un document de synthèse (Desquines et al. (2011)). Les avantages et inconvénients de ces essais sont également discutés en annexe D de la thèse de Le Saux (2008). Leurs spécificités ne sont donc rappelées que brièvement.

Pour caractériser le comportement du matériau, les deux essais de traction les plus utilisés sont l'essai sur éprouvette bi-jambe (AT - Axial Test), pour solliciter le tube dans la direction axiale ( $zz$ ), et les différents essais sur anneaux (HT - Hoop Test), pour solliciter le matériau dans la direction circonférentielle ( $\theta\theta$ ). Les essais de pression interne peuvent également être utilisés. Ils présentent deux intérêts : le niveau de contrainte peut être estimé analytiquement et le rapport de biaxialité en contrainte est  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0,5$ , ce qui permet de compléter l'identification de l'anisotropie du matériau vis-à-vis des essais uniaxiaux AT et HT. Par contre, à moins de piloter l'essai avec la déformation diamétrale, la vitesse de déformation n'est pas constante lors de l'essai. Un nouveau dispositif de pression interne sur des éprouvettes tubulaires courtes (25mm) a été proposé et implémenté en cellule blindée pour tester des matériaux irradiés (Yueh et al. (2012)). La gaine est placée sur un tube en inconel bouché à une extrémité, qui transmet sa déformation diamétrale à la gaine. Les essais sont probablement réalisables rapidement car ils ne semblent pas requérir de préparation particulière de l'éprouvette, mais le chargement n'est pas contrôlé en déplacement imposé, et cet essai ne présente pas l'intérêt de l'essai de pression interne qui dispose de formules analytiques pour estimer les niveaux de contrainte et de déformation. Enfin, l'utilisation d'une machine de pression interne disposant d'un vérin axial permet d'étendre les essais de pression interne à d'autres niveaux de biaxialité de manière contrôlée.

Cinq types d'essais mécaniques sont disponibles pour caractériser la rupture de gaines en déformation imposée. L'essai d'Expansion Due to Compression (EDC) consiste à écraser un média "mou" placé à l'intérieur de la gaine avec l'aide de deux pistons. La sollicitation est proche d'un état uniaxial ( $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0$ ). L'essai de traction sur anneau large (PST - Plain Strain Test) permet d'atteindre un niveau de biaxialité plus élevé au centre de l'éprouvette, égal à ( $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0,5$ ). L'essai de compression sur anneau (RCT - Ring Compression Test) permet également d'atteindre une biaxialité de ( $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0,5$ ) pour des éprouvettes d'une longueur supérieure à 10mm (Desquines et al. (2011)). L'essai PST et RCT présentent néanmoins des champs mécaniques fortement hétérogènes. Nous montrerons que cela rend la comparaison entre résultats d'essais difficile. L'essai de magnétoformage développé par EDF consiste à déformer la gaine via un insert en cuivre placé en son intérieur, lui-même déformé sous une force d'origine électromagnétique (interaction entre le champ magnétique d'une bobine placée dans l'insert et du courant induit dans ce même insert). Ce dispositif permet d'atteindre des niveaux de biaxialité variables en utilisant différents masques de forme évasée placés à l'extérieur du tube et qui définissent la zone où le gainage pourra se déformer. Enfin, il est possible de réaliser

des essais de pression interne à biaxialité contrôlée, avec pilotage en déformation imposée via la mesure du diamètre de la gaine en continu. Ces différents essais sont représentés sur la figure 4.1, à l'exception des essais de pression interne biaxés qui par définition permettent d'explorer différents rapports de biaxialité.

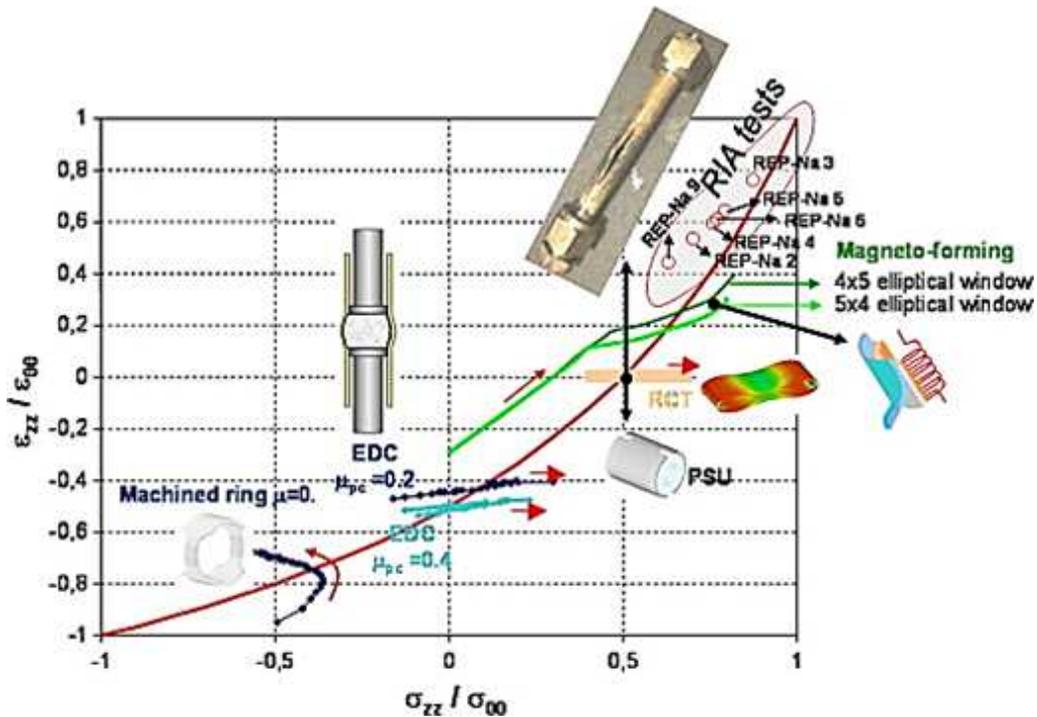


FIGURE 4.1 – Différents essais pour étudier la rupture du gainage, décrits sur un graphique représentant le rapport de biaxialité des déformations plastiques axiale ( $zz$ ) sur circonférentielle ( $\theta\theta$ ) en fonction du rapport de biaxialité de la contrainte axiale ( $zz$ ) sur circonférentielle ( $\theta\theta$ ) (Desquines et al. (2011)). La ligne rouge suppose que le comportement mécanique du matériau est anisotrope.

## 4.2 Auto-échauffement induit aux vitesses représentatives du REA

### 4.2.1 Motivation de l'étude

La vitesse de déformation représentative du REA est de l'ordre de  $1/s$  (voir page 19), et les essais analytiques effectués dans la base PROMETRA ont atteint jusqu'à  $5/s$ . Ces vitesses de déformation se situent dans une gamme intermédiaire, entre les essais de traction conventionnels (typiquement à  $10^{-4}/s$ ) et des essais dynamiques (de l'ordre de  $500/s$  -  $1000/s$  avec des barres de Hopkinson). Par ailleurs, la longueur de diffusion thermique sur la durée d'un essai sur anneau uniaxial à  $25^\circ C$  et à une vitesse de déformation de  $5/s$  est de l'ordre de  $0.7mm$ , ce qui est proche des

dimensions caractéristiques de l'éprouvette (figure 4.2(a)). Il est donc possible que l'échauffement du matériau du fait de la conversion du travail plastique en chaleur mène à une élévation locale de la température significative.

Macroscopiquement, cet échauffement peut provoquer une diminution de la force maximale, pouvant contrebalancer son augmentation du fait d'effets visqueux associés à l'augmentation de la vitesse de déformation. Le Saux (2008) a montré que les ductilités apparentes mesurées sur différents types d'éprouvettes sont différentes, tout comme les mécanismes de rupture microscopiques et les modes de rupture macroscopiques en résultant. On ne sait cependant pas si cette différence est imputable uniquement aux différences d'états de biaxialité, de mode de chargement, ou éventuellement à des échauffements locaux différents.

L'objectif est de quantifier l'incrément de température induit par l'auto-échauffement du matériau, pour ensuite analyser son effet sur le comportement et la rupture. Deux types d'essais ont été réalisés : des essais sur anneaux HT (uniaxiaux - figure 4.2(a)) et des essais sur anneaux larges PST permettant le développement d'une zone en déformation plane (figure 4.2(b) et (c)). Ces essais ont été réalisés à 25 °C avec suivi par caméra infrarouge sur une des faces des anneaux, dans une gamme de vitesse de déformation comprise entre 0,1/s et 10/s. Une analyse basée sur le rapport des intégrales des courbes de traction est proposée pour étendre ces résultats à 350 °C et 480 °C.

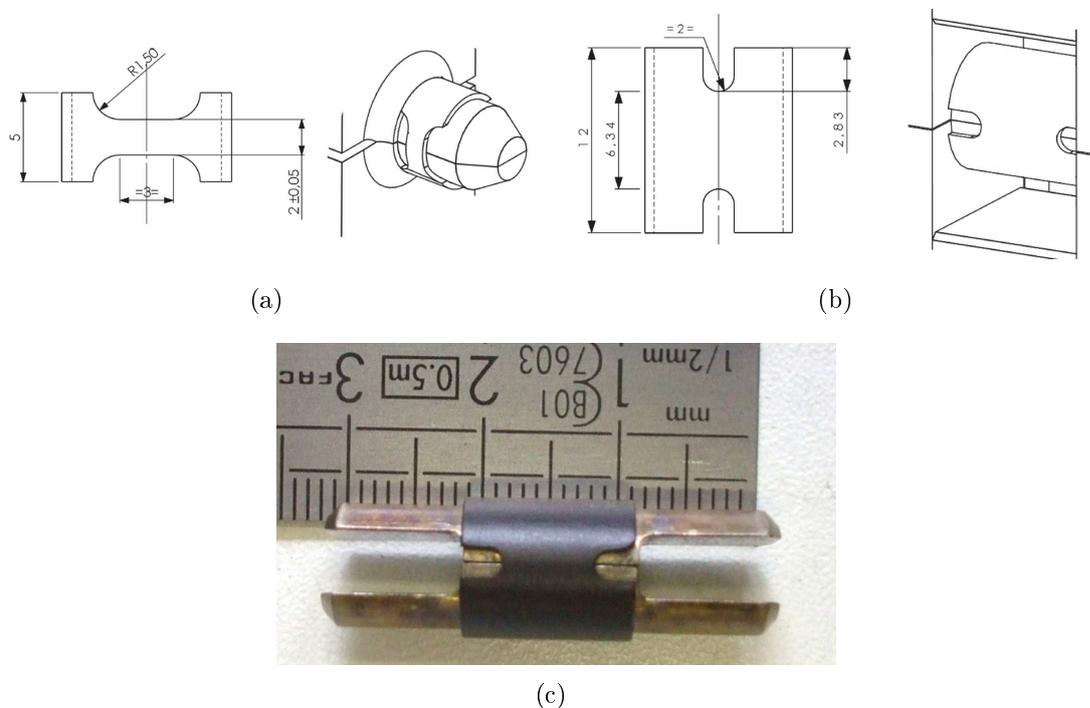


FIGURE 4.2 – Géométrie des éprouvettes (a) HT, (b) PST et (c) éprouvette PST montée sur le mors en demi-lune utilisé.

### 4.2.2 Résultats

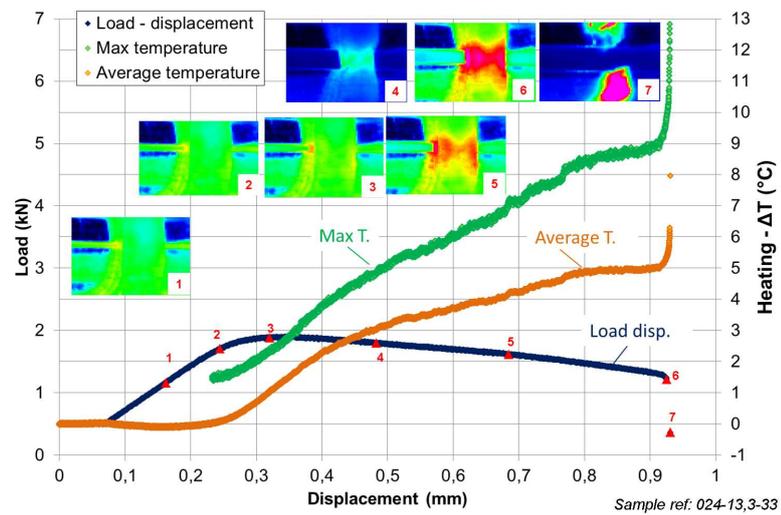
La démarche suivie et les résultats obtenus sont résumés succinctement ici, ils sont décrits en détails dans un projet d'article placé en annexe G page 381. Les échauffements mesurés lors d'essais HT à des vitesses de déformation de 0,1/s et 5/s sont montrés sur la figure 4.3(a) et (b), et les PST sur la figure 4.4(a) et (b). Les échauffements à 5/s sont bien supérieurs à ceux à 0,1/s. Les échauffements les plus importants (la base de mesure est un seul pixel) mesurés lors d'essais HT et PST à différentes vitesses de déformation sont reportés sur la figure 4.5(a) et (b). Le niveau de bruit sur la mesure thermique est de 55mK. La variabilité sur la mesure thermique d'un essai à l'autre est satisfaisante (visible sur la figure 4.5(a) et 4.5(b)).

En ce qui concerne les éprouvettes HT, l'échauffement à la charge maximale est faible (1 à 2°C) à 0,1/s et 5/s. Il n'y a donc pas d'effet de l'auto-échauffement sur les paramètres macroscopiques de l'essai extraits en ce point. Une réduction de la déformation uniforme est néanmoins observée lorsque la vitesse passe de 0,1/s à 5/s (de  $2,9 \pm 0,3\%$  à  $1,7 \pm 0,2\%$ ). Celle-ci peut être attribuée à une éventuelle saturation de la sensibilité du matériau à la vitesse de déformation sur cette gamme de vitesse à 25°C. Il serait intéressant de compléter cette matrice d'essais avec des vitesses intermédiaires pour identifier à partir de laquelle ce phénomène se développe.

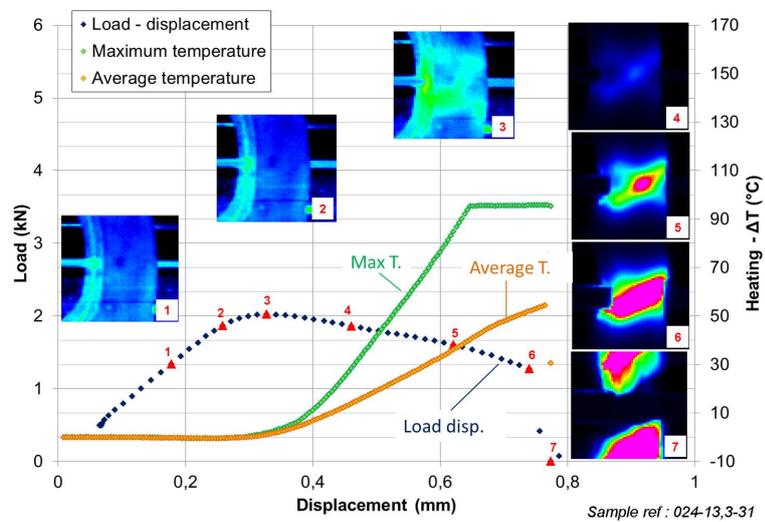
Après la charge maximale, la température augmente de manière linéaire jusqu'à rupture. L'échauffement atteint à rupture dépend de la vitesse de déformation macroscopique : il est limité à 12°C à 0,1/s mais atteint jusqu'à 142°C à 5/s. Les échauffements à rupture sont obtenus en extrapolant l'évolution linéaire de l'échauffement après la force maximale, puisque le détecteur infrarouge sature au-delà de 90°C d'échauffement pour la plage de température choisie. La chute de la charge en fonction de la déformation après la force maximale est plus marquée à 5/s qu'à 0,1/s. Il en résulte une elongation à rupture réduite par la vitesse de déformation, mais cet effet de structure n'est pas lié à une réduction de la ductilité intrinsèque du matériau. En effet, la variation d'épaisseur à rupture des éprouvettes HT augmente légèrement avec la vitesse de déformation.

En ce qui concerne les éprouvettes PST, la température augmente peu à 0,1/s, et elle reste homogène sur la section utile du fait de la conduction de la chaleur (figure 4.6). L'échauffement à charge maximale est plus important à partir de 1/s, et est d'autant plus localisé aux encoches que la vitesse de déformation est élevée. Cela ne semble pas affecter les paramètres macroscopiques de l'essai. Néanmoins, une saturation de l'augmentation de la force maximale par viscosité est observée entre 1/s et 10/s.

L'échauffement à rupture est moins important que pour les éprouvettes HT, de l'ordre de 20°C à 35°C entre les encoches, et de 30°C à 80°C aux encoches. La rupture des éprouvettes PST est moins affectée que celle des éprouvettes HT puisque la rupture des éprouvettes PST est initiée dans la zone en déformation plane, où l'échauffement est limité, alors que la rupture des éprouvettes HT est initiée à l'endroit où la déformation plastique se localise (cf. Le Saux (2008) et nous en discuterons plus loin). Comme pour les éprouvettes HT, la charge chute plus

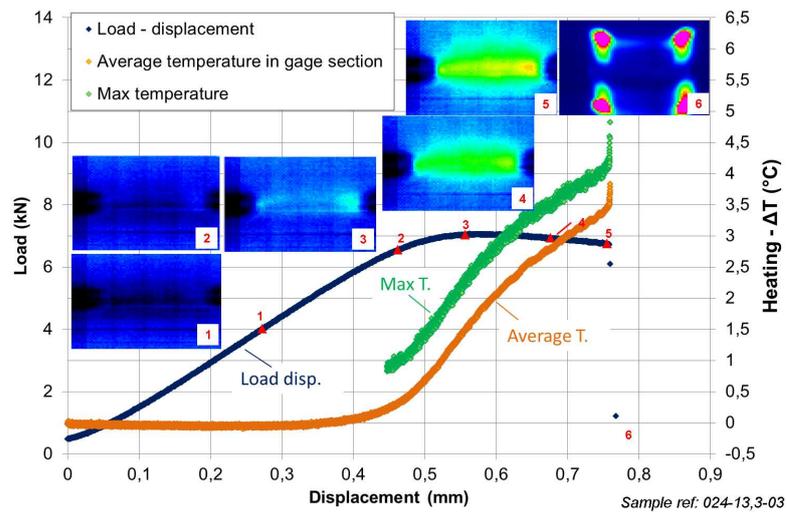


(a)

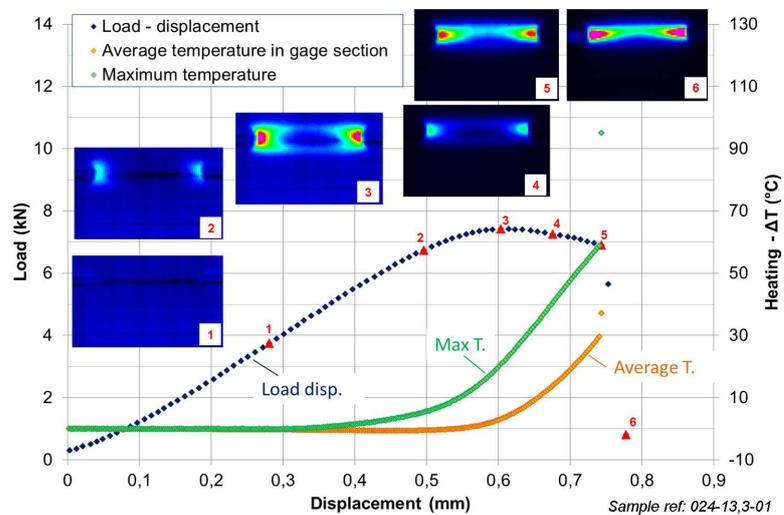


(b)

FIGURE 4.3 – Courbes force-déplacement, température moyenne et maximale sur la section utile pour les essais HT à 25°C pour une vitesse de déformation macroscopique de (a) 0,1/s et (b) 5/s.

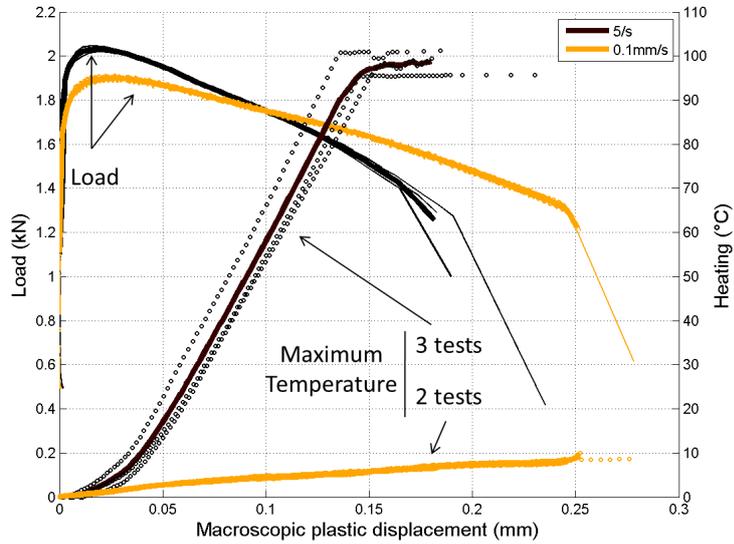


(a)

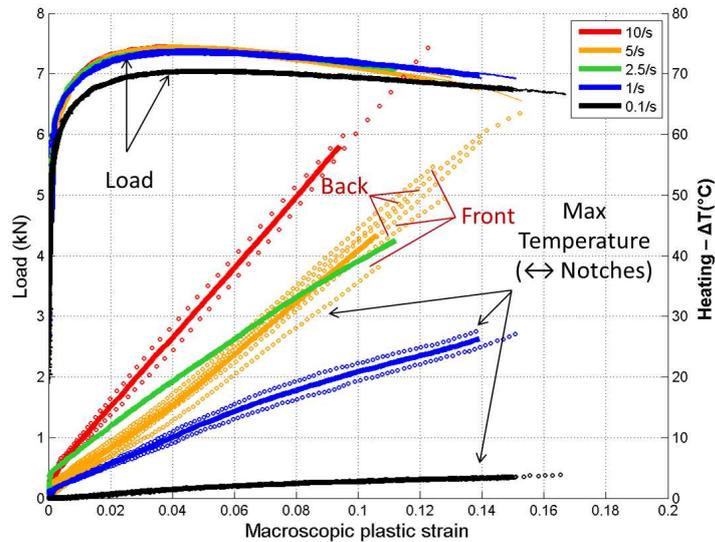


(b)

FIGURE 4.4 – Courbes force-déplacement, température moyenne et maximale sur la section utile lors d'essais PST à 25 °C pour une vitesse de déformation macroscopique de (a) 0,1/s et (b) 5/s.



(a)



(b)

FIGURE 4.5 – Courbes force-déplacement et température du pixel où la température est maximale lors d'essais (a) HT à des vitesses de déformation macroscopique de 0,1/s et 5/s, et (b) d'essais PST à des vitesses de déformation macroscopique de 0,1/s à 10/s. Les lignes en trait continu sont les moyennes des mesures effectuées sur plusieurs essais (représentés en pointillés). Le terme "Front" et "Back" indiquent les essais à 5/s ayant rompu du côté filmé ou du côté opposé, ce qui n'affecte pas l'échauffement mesuré et donc confirme que la charge est répartie de manière symétrique sur les deux sections utiles.

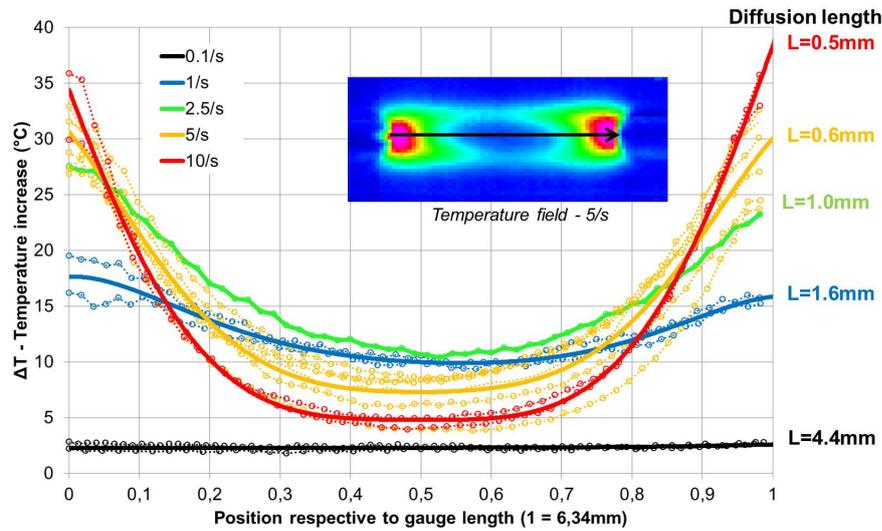


FIGURE 4.6 – Profils de température entre encoches d'éprouvettes PST à 5% de déformation plastique macroscopique (peu après la force maximale) pour des vitesses de déformation de 0,1/s à 10/s.

rapidement avec la déformation après la charge maximale à mesure que la vitesse de déformation augmente (l'effet est néanmoins moins marqué que pour les HT).

Ces mesures infrarouge permettent de mettre en lumière les deux effets qui peuvent apparaître aux vitesses représentatives du REA : l'échauffement local du matériau et la probable non linéarité et éventuelle saturation de la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation. La gamme de vitesses de déformation balayée marque une transition entre des échauffements faibles (0,1/s) et marqués (5-10/s). Des essais ont été réalisés en température, mais l'émissivité du revêtement polymérique noir utilisé varie en fonction du couple température-durée et nous n'avons pas pu caractériser rigoureusement cette variation. Une approche analytique simple a été effectuée, fondée sur le rapport des intégrales sous les courbes de traction et le rapport des chaleurs spécifiques (détails fournis dans l'article en annexe G) pour estimer l'échauffement sur des éprouvettes HT à 350 °C et 480 °C. L'échauffement est moins important à haute température qu'à 25 °C, et la capacité du matériau à résister à la localisation de la déformation est meilleure à haute température. L'effet de l'auto-échauffement sera donc maximisé à 25 °C, et il ne sera pas primordial de le prendre en compte pour les tirs RIA réalisés en réacteurs de recherche. Quelle que soit la température, l'effet de cet échauffement n'entraîne pas de modification marquée des paramètres matériels. La comparaison entre les courbes de traction expérimentales et simulées d'essais HT sur matériau non hydruré non irradié réalisés à 0,1/s et 5/s et 25 °C montre que le modèle de comportement développé par Le Saux (2008) est satisfaisant à 0,1/s (traits pleins rouge et noirs superposé sur la figure 4.7), même si l'écrouissage avant la force maximale n'est pas particulièrement bien reproduit. Par contre, ce modèle n'est plus adéquat à 5/s après charge maximale puisque l'échauffement et donc la localisation de la déformation dans une zone res-

treinte n'est pas pris en compte. En conséquence, la loi de comportement développée par Le Saux (2008) n'est utilisable en l'état actuel que tant que l'auto-échauffement est limité, donc jusqu'à une vitesse de déformation de 0,1/s. Par ailleurs, ce travail offre de nouveaux éléments pour réinterpréter des études précédentes. Par exemple, Jernkvist et al. (2004) avaient proposé des facteurs de correction pour convertir des déformations à rupture issues d'essais uniaxés vers des conditions équibiaxées. Ils avaient notamment montré que la déformation à rupture (l'allongement à rupture, qui est la donnée généralement disponible) diminuait avec la vitesse de déformation lors d'essais uniaxés. Nos résultats montrent que cette approche est à utiliser avec précaution dans la gamme de vitesses de déformation de 0,1/s à 10/s, puisque différents types de géométrie d'éprouvettes seront affectés différemment par l'auto-échauffement, et donc "l'effet de vitesse" ne sera pas intrinsèque au matériau.

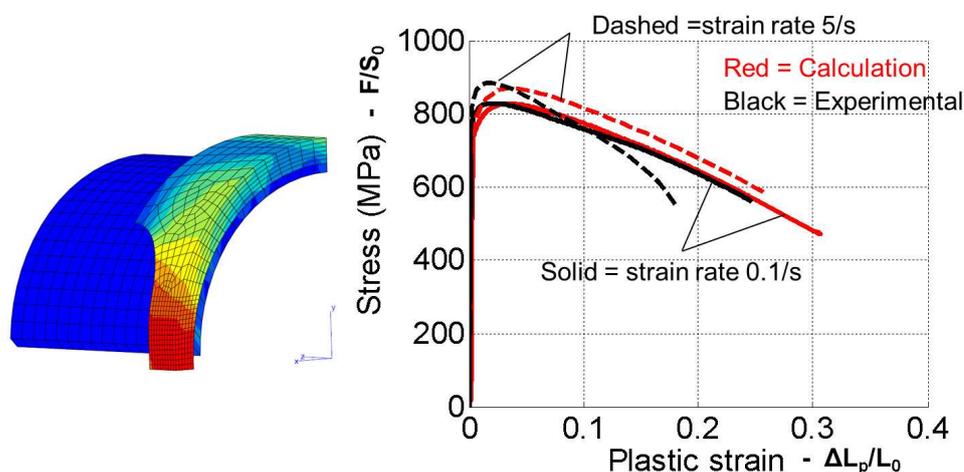


FIGURE 4.7 – Comparaison expérience - simulation d'essais de traction HT à 25 °C pour des vitesses de déformation de 0,1/s et 5/s.

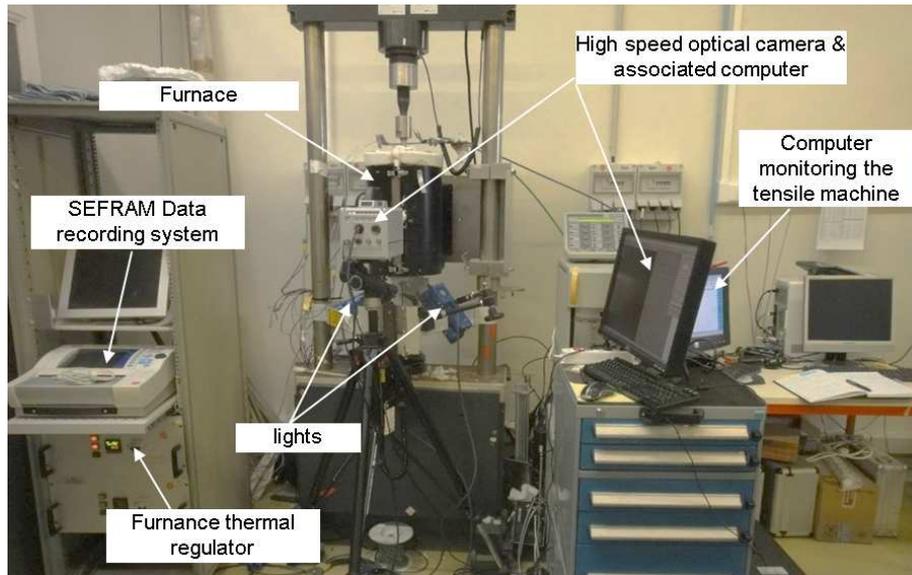
## 4.3 Développement des essais mécaniques HB-EDC et VHB-EDC

### 4.3.1 Motivation de l'étude

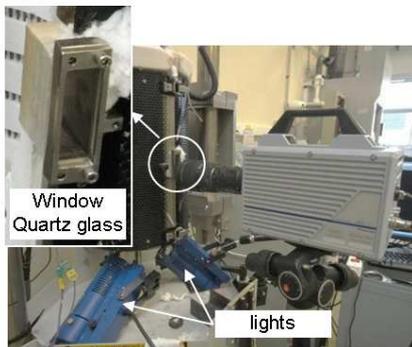
L'objectif est de proposer des essais mécaniques sur tube permettant d'atteindre des niveaux de biaxialité représentatifs du REA ( $0,5 < \sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} < 1$ ). Deux nouveaux essais mécaniques ont été développés lors de la présente étude : Le HB-EDC pour High Biaxiality Expansion Due to Compression, et le VHB-EDC pour Very High Biaxiality Expansion Due to Compression. Ces deux essais sont des optimisations de l'essai EDC, qui sera décrit au préalable. Le concept de l'essai VHB-EDC avait été proposé par Le Saux (2008).

### 4.3.2 Dispositif d'essais mécaniques

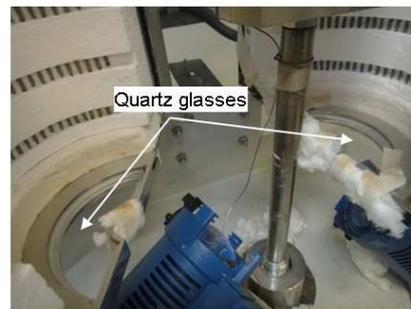
Les essais mécaniques décrits dans la suite du chapitre ont été réalisés avec une machine de traction INSTRON électromécanique (figure 4.8(a)). La vitesse maximale de déplacement de traverse est de 1,5mm/s. L'incertitude de la cellule de force de 50kN utilisée est inférieure à 0,25% pour des charges de 1kN. Un four résistif avec une unique zone de régulation est placé autour de la ligne de traction. La température est mesurée en différents points des montages pour vérifier l'homogénéité thermique (figure 4.9), avec des thermocouples de type K gainés dans de l'inconel 600 de 1mm de diamètre. Leur incertitude est certifiée comme étant égale au maximum entre 0,3% de la mesure et 1 °C sur la plage 0-600 °C. L'incertitude du dispositif d'acquisition SEFRAM enregistrant les valeurs des thermocouples est inférieure à  $\pm 2,75$  °C. Les mesures expérimentales (figure 4.9) montrent que la température des essais est fixée à  $350 \pm 5$  °C et  $480 \pm 10$  °C. Quelle que soit la température visée, la cinétique de chauffage est telle que l'essai est effectué après 1h de chauffage, sachant que la température atteint typiquement 90% de sa valeur cible après 30 à 40 minutes. Les essais ont été enregistrés avec une caméra rapide Photron SA1.1 équipée d'un objectif Sigma 105mm, pour détecter avec précision l'instant de rupture des blisters d'hydrures. Une bague allonge de 36mm a été ajoutée pour les essais sur anneau (HT et PST). Un hublot en quartz a été conçu et ajouté en face avant pour filmer l'essai, et des hublots ont également été placés en partie basse du four pour laisser passer la lumière issue de spots Dedocool ((figure 4.8(b)) et figure 4.8(c)). Les conditions d'éclairage obtenues sont homogènes et de bonne qualité grâce à la réverbération sur le revêtement blanc à l'intérieur du four. Des fréquences d'acquisition de 500Hz ou 1000Hz selon les essais ont été utilisées. Tous les essais ont été réalisés four fermé pour que les conditions d'éclairage soient similaires, mais le hublot de face en quartz (figure 4.8(b)) a été retiré pour les essais à température ambiante puisqu'il réduit la qualité des images.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.8 – (a) Vue d'ensemble des équipements utilisés pour les essais mécaniques, (b) position des spots d'éclairage et hublot de face en quartz, (c) hublots inférieurs en quartz.

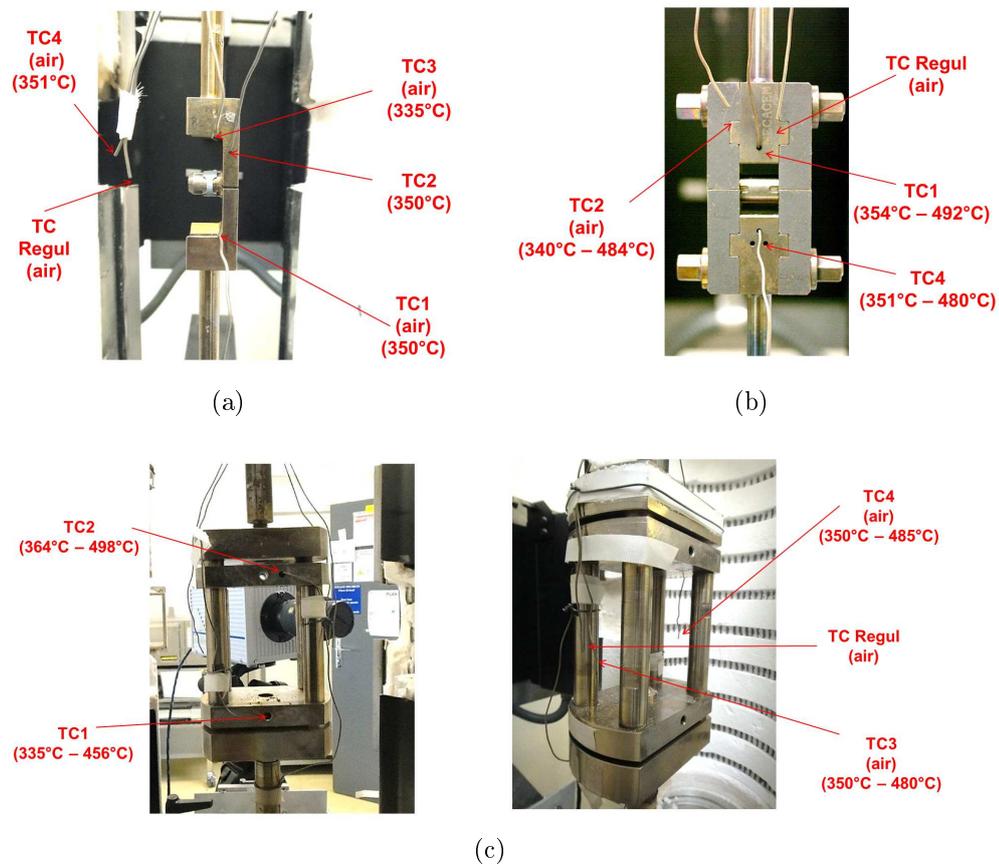


FIGURE 4.9 – Position des thermocouples sur les différents montages utilisés (a) HT, (b) PST et (c) EDC, HB-EDC et VHB-EDC et températures mesurées pour des essais à 350 °C et 480 °C.

### 4.3.3 Essai EDC

#### 4.3.3.1 Présentation

L'essai EDC consiste à écraser avec deux pistons un média placé à l'intérieur d'un tronçon de gaine. Il a été proposé par Grigoriev et al. (2001), puis a fait l'objet de différentes études numériques (Dufourneaud et Varias (2001), Dufourneaud et al. (2002), Le Saux et al. (2007), Le Saux (2008), Dostal et Valach (2010), Dostal et al. (2011, 2012)). Le dispositif de l'essai EDC est montré sur la figure 4.10(a). Au CEA, l'essai est réalisé sur une machine de traction standard avec un montage inverseur pour réaliser la compression du média (figure 4.10(b)). Le tronçon de gainage est libre de se rétreindre puisqu'il n'est pas maintenu à ses extrémités. Par exemple, le tronçon de la figure 4.10(c) mesure 23mm axialement après essai à 350 °C pour une longueur initiale de 30mm. Il en résulte une contrainte axiale théoriquement nulle, en réalité négative du fait du frottement entre la pastille et la gaine. D'un point de vue numérique, l'essai EDC n'est pas facile à modéliser du fait des multiples contacts et frottements mis en jeu. Un comportement "mou" de la pastille et un faible coefficient de frottement entre la pastille et l'éprouvette favorise la localisation de la déformation circonférentielle au plan médian (la déformation diamétrale  $\Delta D/D$  maximale sera supérieure pour une compression de pastille donnée).

#### 4.3.3.2 Estimation de la vitesse de déformation

Une borne inférieure de la vitesse de déformation circonférentielle atteinte lors d'un essai EDC peut être estimée par une analyse géométrique (figure 4.11). Il est supposé que le volume du média est conservé lors de sa déformation supposée exclusivement plastique, et que le déplacement radial du média est intégralement transmis à la gaine, qui ne se déforme pas dans son épaisseur. Il en résulte :

$$\begin{cases} V_0 - V = 0 \\ S_0 L_0 - (L_0 + \Delta L)(S_0 + \Delta S) = 0 \\ \frac{\Delta L}{L_0} \approx -2 \frac{\Delta D}{D_0} \end{cases} \quad (4.1)$$

Pour un média de 25mm, une vitesse de déplacement de traverse de  $\partial L/\partial t = 1,5 \text{ mm/s}$  correspond à une vitesse de déformation circonférentielle de 0,03/s. Pour un média de 20mm de haut (essais HB-EDC et VHB-EDC), la vitesse de déformation circonférentielle théorique est de 0,0375/s.

#### 4.3.3.3 Comportement mécanique du média

Le comportement mécanique des médias en téflon (20 °C et 300 °C), aluminium (300 °C, 480 °C et 600 °C) et cuivre (600 °C, 800 °C et 900 °C) ont été identifiés par Le Saux (2008) à une vitesse de déformation estimée de 0,025/s. Des essais de compression sur média ont été réalisés pour confirmer les paramètres du téflon à 25 °C

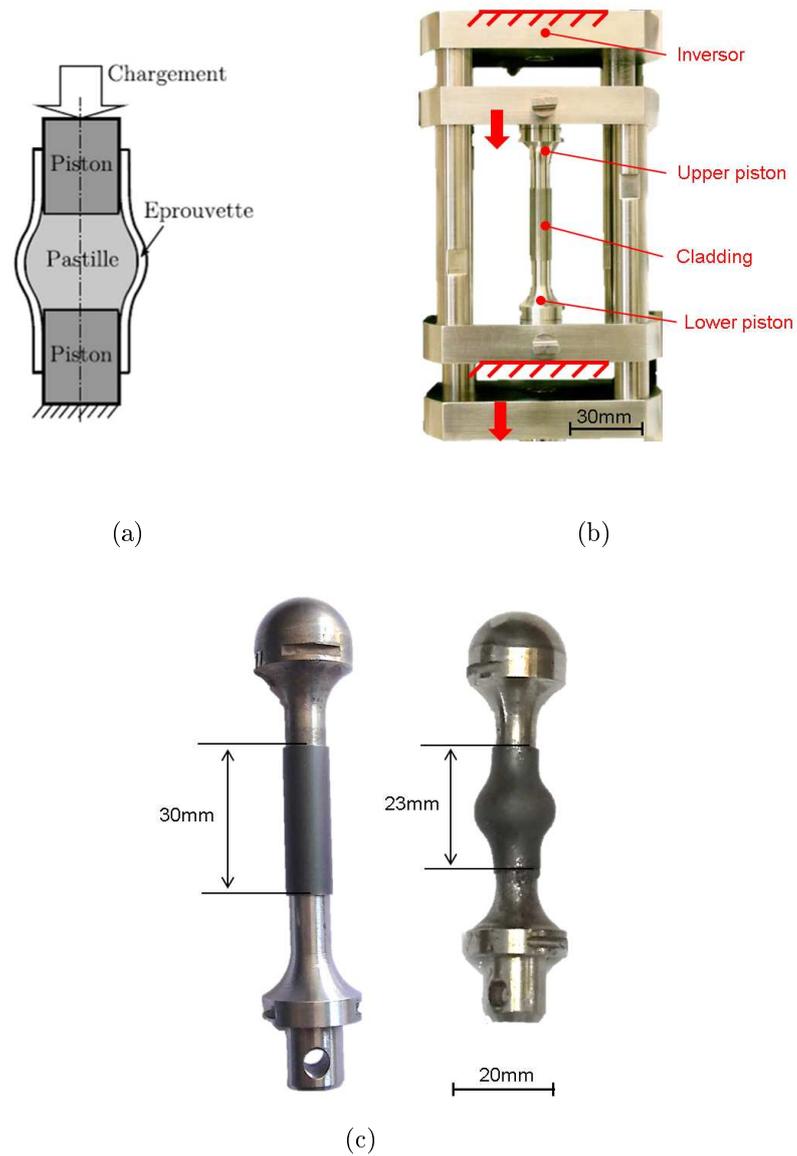


FIGURE 4.10 – (a) Schéma de l'essai EDC d'après Le Saux (2008) (b) Dispositif d'essai EDC avec un inverseur permettant d'utiliser une machine de traction et (c) éprouvette EDC en Zircaloy-4 hyduré à 300wppm non irradiée non rompue après un essai à 350 °C.

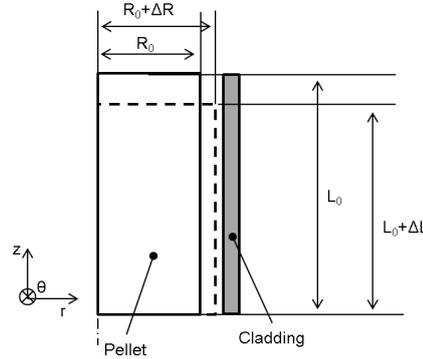


FIGURE 4.11 – Schéma pour l'estimation théorique de la vitesse de déformation circouférentielle du gainage en fonction du déplacement de la pastille.

et de l'aluminium à 480 °C, puis identifier le comportement mécanique de l'aluminium à 350 °C. Les essais de compression ont été réalisés sur des cylindres de 20mm de hauteur, de 8,1mm de diamètre pour le téflon et de 8,2mm pour l'aluminium (diamètres similaires à ceux des médias utilisés par la suite). Cette différence de diamètre avait été fixée par Le Saux (2008) en lien avec la dilatation thermique différentielle du téflon par rapport au zirconium à 300 °C. L'aluminium utilisé est pur à 99,999%. En suivant l'approche de Le Saux (2008), le matériau est modélisé comme étant élastoplastique isotrope par un modèle de Prandtl-Reuss (4.2) :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \varepsilon_e + \left\langle \frac{\sigma - \sigma_y}{K} \right\rangle^{1/n} \quad (4.2)$$

avec  $\sigma_y$  la limite élastique et  $K$  et  $n$  les paramètres d'écrouissage. Les paramètres du modèle ont été identifiés en comparant la courbe force-déplacement d'essais expérimentaux sur des cylindres de 20mm comprimés entre deux plaques avec une simulation numérique par éléments finis (tableau 4.1 et figure 4.12). En ce qui concerne le téflon à 25 °C, les essais réalisés dans la présente étude sont en bon accord avec ceux de Le Saux (2008), mais nous proposons un ajustement des paramètres différents. Le Saux (2008) a sollicité le média avec deux pistons et nous l'avons sollicité entre deux plaques, ce qui explique que les courbes force-déplacement de la présente étude augmentent davantage que celles de Le Saux (2008) avec le déplacement vérin en fin d'essai. Ces deux configurations sont des bornes minimale et maximale de la sollicitation du média en EDC. En effet, le média peut s'écouler sur les bords du piston lors d'un essai EDC, mais pas autant que ne le permet l'essai de compression sur média réalisé avec deux pistons mais sans tube. Nos résultats à 480 °C ne sont pas strictement identiques à ceux de Le Saux (2008), pour une raison non identifiée, mais sont reproductibles. Par la suite, les coefficients identifiés avec nos essais seront utilisés. Le frottement entre les plaques de l'inverseur et le média est négligeable sur la courbe de compression simulée en fonction du déplacement (comparaison entre les traits pleins et les pointillés sur la figure 4.12). Le suivi par caméra optique montre que la surface de l'éprouvette d'aluminium testée à 350 °C devient

de plus en plus rugueuse au fur et à mesure que le média se déforme (figure 4.12). Cela pourrait induire une augmentation du coefficient de frottement entre le média et l'éprouvette au cours de la déformation. Cela illustre la difficulté d'identifier les coefficients de frottement mis en jeu. Ceux-ci sont généralement identifiés par analyse inverse via des grandeurs mesurables : diamètre, force, déplacement de piston - champs de déplacements surfacique en cas d'utilisation de techniques d'acquisition et de corrélation d'images adaptées.

Matériau	Téflon			Aluminium				
	25 (MLS)	25 (HdM)	300 (MLS)	300 (MLS)	350 (HdM)	480 (MLS)	480 (HdM)	600 (MLS)
$T$ (°C)								
$E$ (GPa)	0,6	0,6	0,6	55	52	45	45	36
$\nu$	0,474	0,474	0,474	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
$\sigma_y$ (MPa)	8	15	0,42	7,47	0,5	3,06	0,5	1,62
$K$ (MPa)	30	45	3,48	49,53	30	11,07	12	3,84
$n$	0,5	1	0,5	0,13	0,18	0,031	0,2	0,06

Tableau 4.1 – Paramètres de la loi de comportement du média en aluminium ou en téflon d'après Le Saux (2008) (MLS) à une vitesse de déformation circonférentielle de l'ordre de 0,025/s (0.4mm/s - cylindre de 15mm de hauteur) et d'après la présente étude (HdM) à une vitesse de déformation estimée 0.0585/s à 0.0878/s (1,5mm/s - cylindre de 20mm de hauteur - vitesse de déformation équivalente d'après les mesures lors d'essais EDC détaillée ci-après sur la figure 4.13).

#### 4.3.3.4 Effet de la hauteur des tronçons EDC

Le Saux (2008) a montré que l'utilisation d'échantillons EDC de 30mm de haut avec un média de 25mm de haut provoquait l'apparition de deux plis sur la surface extérieure de l'éprouvette lors des essais à 350 °C et 480 °C (figure 4.13(d)). Ces plis se rejoignent progressivement pour finalement en former un unique sur le plan médian de l'éprouvette, si l'éprouvette n'est pas rompue avant. La réduction de la hauteur des échantillons de 30mm à 20mm (média de 25 à 15mm) permet la disparition de ces plis (un essai EDC à 25 °C et un essai à 350 °C ont été réalisés avec un tronçon de 20mm et aucun pli n'a effectivement été observé). Néanmoins, l'utilisation de tronçons plus courts réduit le niveau de déformation circonférentielle atteignable. Avec un tronçon de 20mm, nous avons obtenu 60% de déformation contre 73% avec un tronçon de 30mm (après déchargement, la hauteur de media restante était de 2mm dans l'échantillon de 20mm de hauteur et de 4mm dans celui de 30mm de hauteur). Notre objectif étant de comparer les essais EDC aux essais HB-EDC (de 30mm de hauteur), les essais EDC suivants ont tous été réalisés sur des tronçons de 30mm de hauteur. Un algorithme de détection de contour basé sur un filtre de Canny (Canny (1986)) a été développé avec MATLAB. Il permet de suivre l'évolution du diamètre extérieur des éprouvettes EDC en post-traitement. Le diamètre maximal est mesuré en moyennant les 20 pixels où le diamètre est maximal, ce qui correspond à une étendue axiale de 0,95mm. Le niveau d'incertitude dans la mesure du diamètre dépend de la qualité de l'éclairage et de la résolution

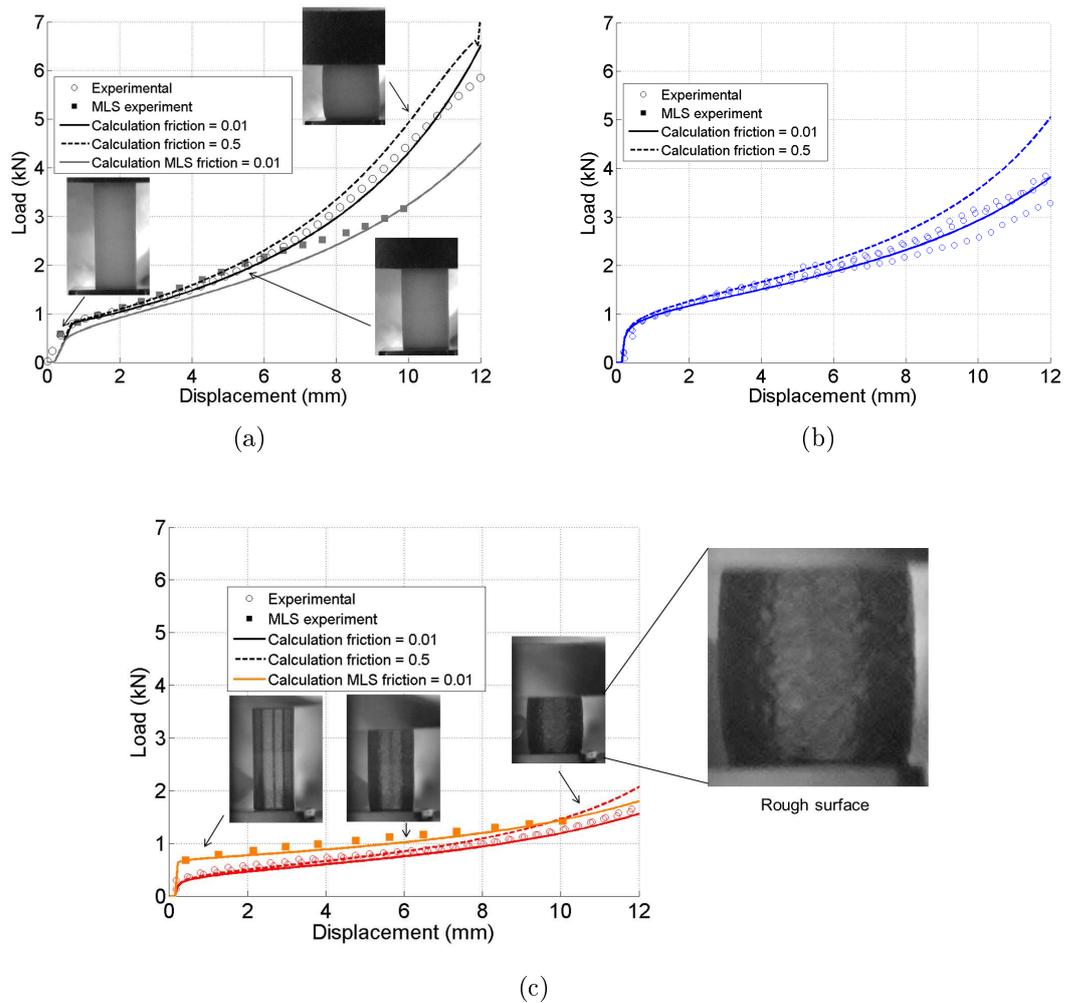


FIGURE 4.12 – Courbes expérimentales charge-déplacement (a) des médias en téflon à 25 °C et (b) en aluminium à 350 °C et (c) à 480 °C sollicités en compression, et comparaison avec le modèle avec un coefficient de frottement de 0,01 (traits pleins) ou 0,5 (traits pointillés).

spatiale, mais est typiquement de l'ordre de 0,1% en moyenne lorsque le contour est correctement détecté. Après synchronisation temporelle, il est possible de tracer l'évolution du diamètre et de la charge en fonction de l'avancement du piston. Ces graphiques pour des essais EDC de 30mm à 25 °C, 350 °C et 480 °C sont tracés sur la figure 4.13. Les diamètres de la figure 4.13 ne sont pas les diamètres au centre de l'éprouvette mais les diamètres maximaux, c'est-à-dire le diamètre des plis lorsqu'il y en a.

Des plis très limités sont observés à 25 °C (difficilement discernables à l'oeil nu), jusqu'à un déplacement de média de 6mm ou une déformation diamétrale de 9% pour une éprouvette hydrurée à 300wppm (figure 4.13(a)). Plus la température augmente, plus les plis sont marqués. À 350 °C, les plis disparaissent après 12,7mm de déplacement de piston ou 32% d'augmentation de diamètre (figure 4.13(b)). À 480 °C, les plis ne disparaissent qu'après 15,4mm de déplacement de piston ou 36% de déformation diamétrale. Avant que les plis ne se rejoignent, la vitesse de déformation diamétrale aux plis est de l'ordre de 0,025/s pour un déplacement de traverse de 1,5mm/s. Lorsque les plis se sont rejoints, la vitesse de déformation diamétrale est d'autant plus élevée que la température d'essai est importante, et est supérieure à l'estimation avec l'équation (4.1). Cela est cohérent puisque le calcul analytique ne prend pas en compte le ballonnement du média.

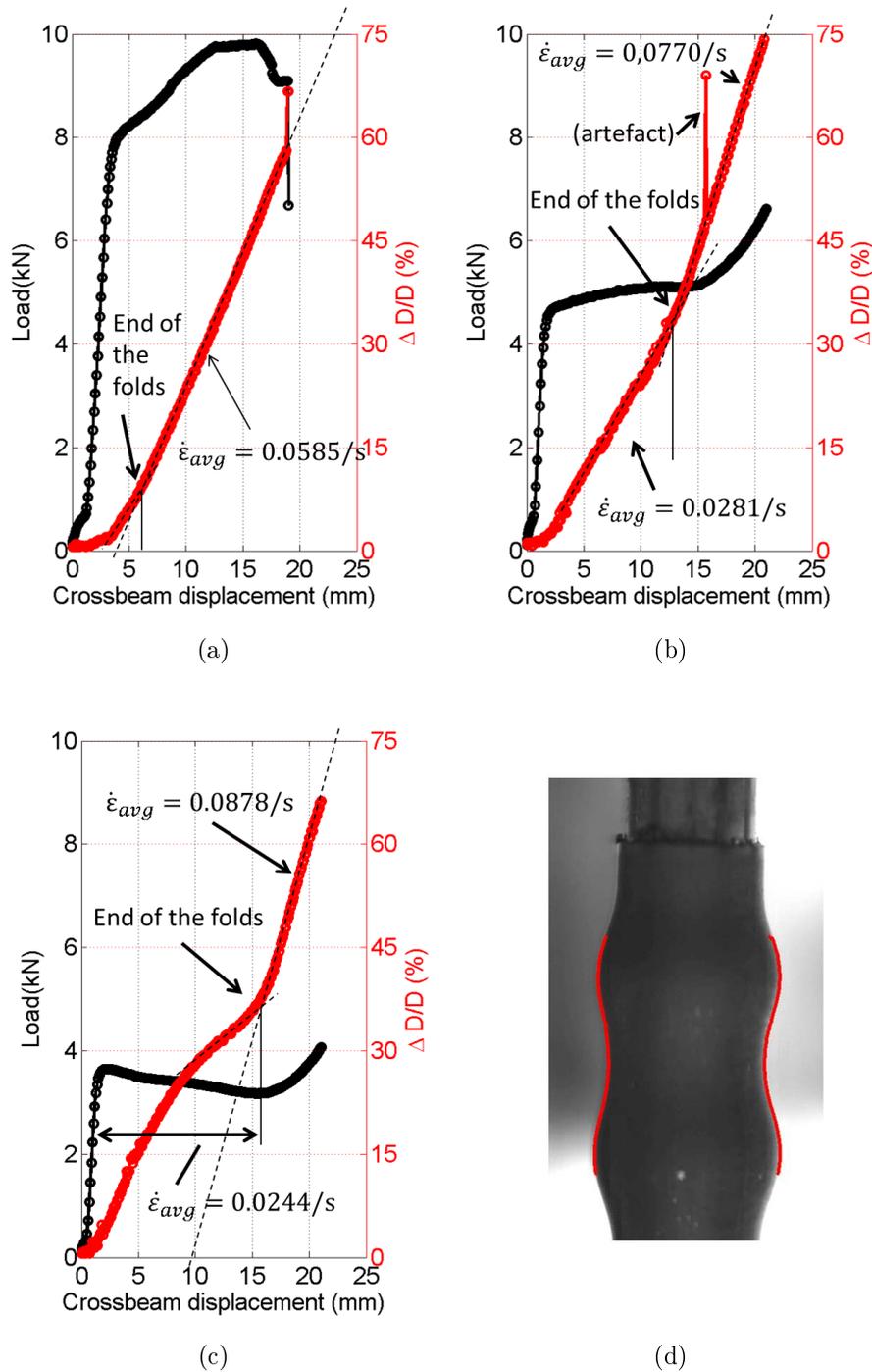


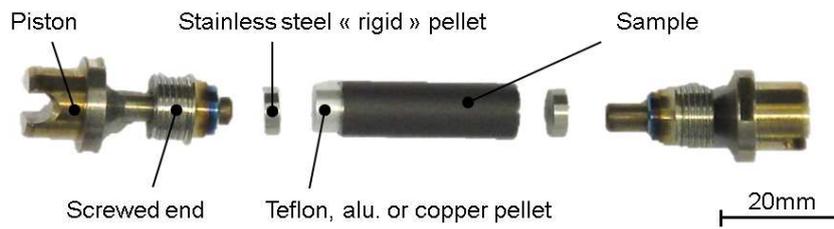
FIGURE 4.13 – Évolution de la charge et du diamètre extérieur maximal en fonction du déplacement du piston pour des essais EDC 30mm à 1,5mm/s et à des températures de (a)  $25^{\circ}\text{C}$ , (b)  $350^{\circ}\text{C}$ , (c)  $480^{\circ}\text{C}$  et (d) illustration de la détection de contour et des plis observés à  $480^{\circ}\text{C}$  après 10mm de déplacement de piston.

### 4.3.4 Essai HB-EDC

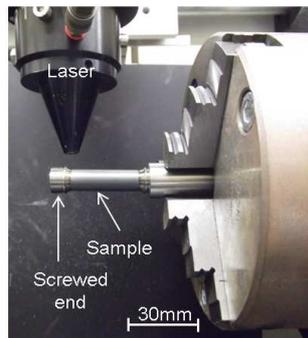
**Principe et dispositif de l'essai HB-EDC** L'essai HB-EDC consiste à effectuer un essai EDC en bridant la déformation axiale aux extrémités de l'éprouvette. Pour ce faire, des bouchons filetés en Zircaloy-4 recristallisé sont soudés par laser de part et d'autre du tronçon de 30mm, comme le montre la figure 4.14(a). Le média de 20mm de long en téflon (essais de 20-300 °C) ou aluminium (300-600 °C) est placé à l'intérieur de l'éprouvette avant l'étape de soudage (figure 4.14(b)), ainsi que des pastilles en acier inoxydable pour transmettre l'effort du piston sur le média. Le soudage laser permet d'obtenir une soudure de bonne qualité et reproductible (sans projections, brûlures...), tel que le montre l'aspect de l'éprouvette assemblée sur la figure 4.14(c). Aucune rupture d'éprouvette n'a été initiée au niveau de la soudure. L'éprouvette HB-EDC est ensuite montée dans le dispositif d'essai (figure 4.15). Si l'éprouvette tente de se comprimer axialement, le déplacement est transmis aux deux tabliers (deck), dont l'espacement est fixé par les deux colonnettes (columns) dont la section est suffisante pour reprendre l'effort axial sans plastifier. Ces colonnettes sont en Zircaloy-4 recristallisé pour permettre l'utilisation du dispositif en température. Les autres pièces du dispositif sont en TiAl6V4 recristallisé. Le coefficient de dilatation thermique moyen du titane est de  $\alpha = 9,8 \times 10^{-6} K^{-1}$  (d'après la moyenne des données provenant de l'étude de Pawar et Deshpande (1968) et d'expériences d'autres équipes rapportées par ce même auteur), ce qui est proche de  $\alpha_a = 1,25 \times 10^{-5} K^{-1}$  et  $\alpha_c = 4,95 \times 10^{-6} K^{-1}$  pour le zirconium (IAEA (2006)). Le niveau de biaxialité du chargement mécanique atteint avec cet essai sera augmenté vis-à-vis de l'essai EDC, mais il n'est pas contrôlé comme il peut l'être lors d'un essai de pression interne avec reprise de l'effort axial. L'estimation du niveau de biaxialité du chargement mécanique requière une analyse par simulation numérique. Sur matériau vierge, les plis disparaissent après 4% de déformation diamétrale à 25 °C et après 14% à 350 °C. Sur matériau hydruré, les plis disparaissent après 7% de déformation à 25 °C, 18% à 350 °C et 14% à 480 °C (tableau 4.2). La disparition plus tardive des plis sur les échantillons hydrurés peut provenir de la présence d'une fine couche d'oxyde sur ces échantillons. Cela rend la surface plus rugueuse et peut donc contribuer à une augmentation du coefficient de frottement. Ce point n'est pas pris en compte dans la simulation.

Température (°C)	EDC 0wppm (%)	EDC 300wppm (%)	HB-EDC 0wppm (%)	HB - EDC 300wppm (%)
25	-	9	3-4	7
350	-	32	14	18
480	-	36	-	14

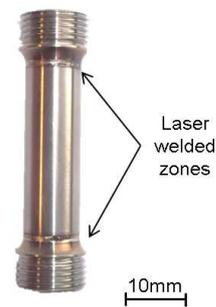
Tableau 4.2 – Déformation diamétrale au moment où les plis disparaissent lors d'essais EDC et HB-EDC.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.14 – Vue de (a) l'assemblage des éprouvettes HB-EDC avec piston/bouchon/pastille/media/éprouvette, (b) dispositif de soudage laser et (c) aspect de l'éprouvette en fin de montage, avant essai.

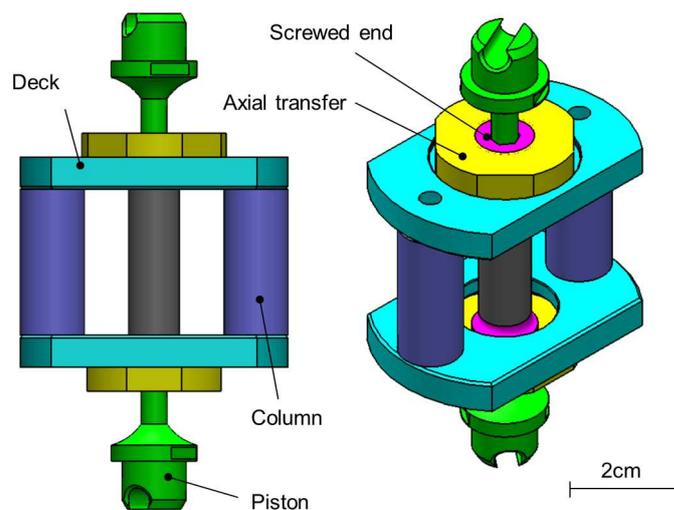


FIGURE 4.15 – Schéma du dispositif HB-EDC.

### 4.3.5 Essai VHB-EDC

**Principe et dispositif de l'essai VHB-EDC** L'essai VHB-EDC (Very High Biaxiality Expansion Due to Compression) est une extension de l'essai HB-EDC conçue pour atteindre des niveaux de biaxialité plus élevés. Il consiste à rajouter une bride circonférentielle qui limite l'étendue axiale, notée  $L$ , de la zone où le tube peut se déformer circonférentiellement (figure 4.16). Plus l'étendue  $L$  est réduite, plus le niveau de biaxialité sera élevé (d'après l'analyse par éléments finis de Le Saux (2008)). Les dispositifs HB-EDC et VHB-EDC installés sur l'inverseur sont montrés sur la figure 4.17. A l'instar de l'essai HB-EDC, tout le dispositif est réutilisable (mis à part les bouchons filetés). Nous avons réalisé des essais avec  $L = 10\text{mm}$ , qui seront appelés VHB-EDC  $L=10$ , et des essais avec  $L = 6\text{mm}$ . La bride circonférentielle possède un congé de  $1\text{mm}$  à son extrémité. Un autre avantage de cet essai est qu'il empêche la formation de plis.

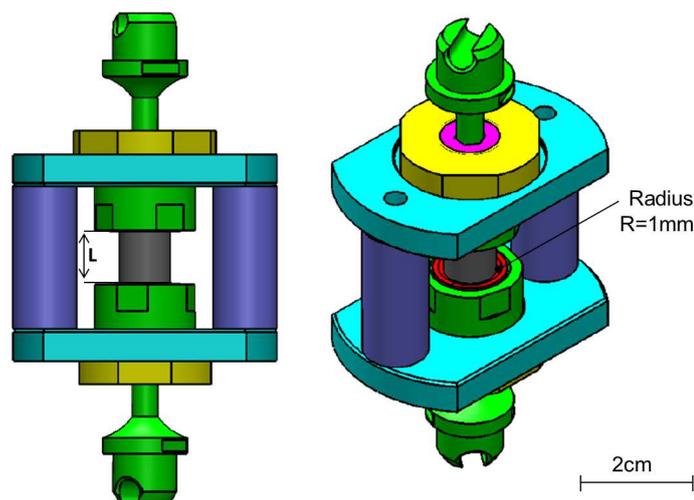


FIGURE 4.16 – Schéma du dispositif VHB-EDC  $L=10$ .

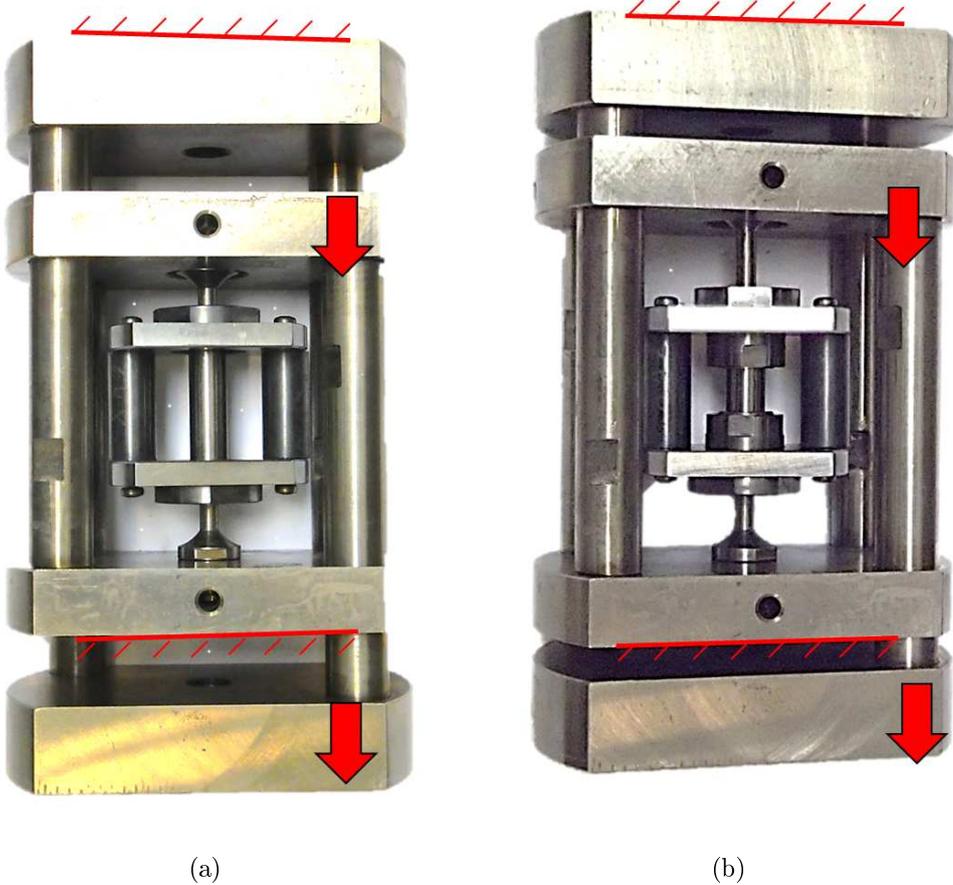


FIGURE 4.17 – Dispositifs pour les essais (a) HB-EDC et (b)VHB-EDC montés sur un inverseur.

### 4.3.6 Simulation numérique des essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC

#### 4.3.6.1 Procédures

Des calculs par éléments finis ont été réalisés avec Z-set<sup>®</sup> pour estimer l'augmentation du niveau de biaxialité obtenu avec les essais HB-EDC et VHB-EDC par rapport à l'essai EDC. Un maillage axisymétrique a été utilisé, constitué d'éléments carrés quadratiques (8 points de Gauss) et à intégration réduite. Les maillages, conditions limites et le chargement appliqué sont représentés sur la figure 4.18 et 4.19. Un contact avec frottement (modèle de Coulomb<sup>1</sup>) est considéré entre le média et le tube. La loi de comportement développée par Le Saux (2008) pour le matériau non irradié est utilisée pour le tube, supposé non hydruré. Des premiers calculs avaient été réalisés en modélisant le piston ainsi que son contact avec le média, mais cela générerait des instabilités numériques liées à l'écrasement des éléments supérieurs du média. La courbe force-déplacement avec piston étant proche de celle sans piston (mis à part les instabilités), les calculs ont ensuite été réalisés sans considérer le piston. La bride circonférentielle en TiAl6V4 des essais VHB-EDC est élastique avec un module d'élasticité égal à 120GPa à 25 °C (Despang et al. (2010)) et supposé indépendant de la température.

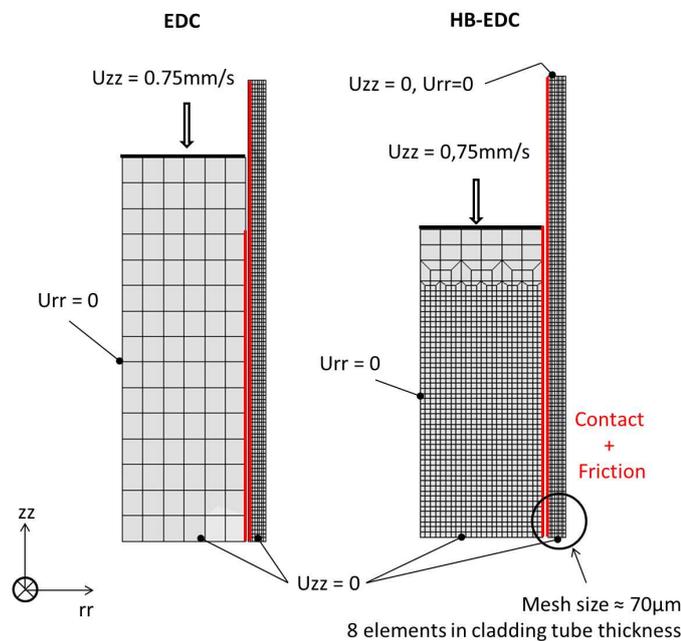


FIGURE 4.18 – Maillages utilisés pour les essais EDC et HB-EDC.

1. Modèle de Coulomb : la force tangentielle est linéairement proportionnelle à la force appliquée dans la direction normale à la surface.

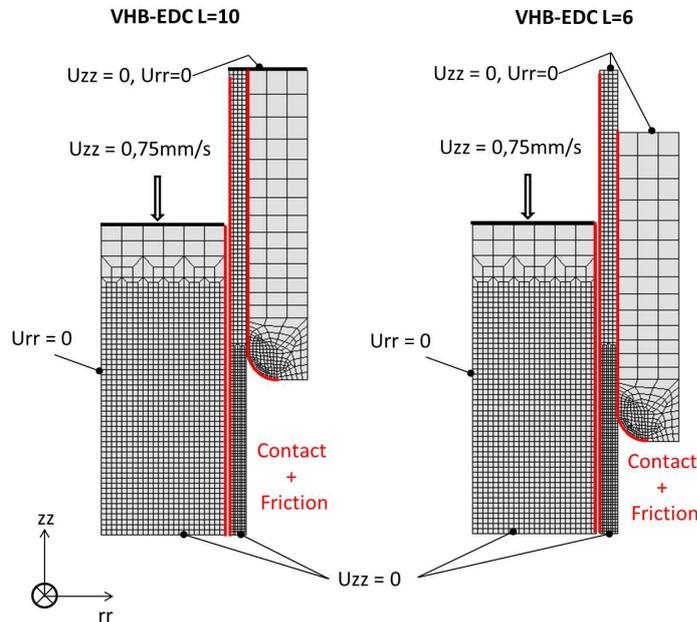


FIGURE 4.19 – Maillages utilisés pour les essais VHB-EDC L=10 et VHB-EDC L=6.

#### 4.3.6.2 Coefficient de frottement entre le média et le tube

Les profils externes simulés des gaines montrent que les plis sont d'autant plus marqués que le coefficient de frottement est élevé entre le média et le tube (figure 4.20). Les essais EDC présentent des plis jusqu'à des niveaux de déformation typiquement deux fois plus importants que pour les essais HB-EDC. Cela s'explique par la présence d'un effort axial dans l'essai HB-EDC, qui rend la localisation de la déformation circonférentielle plus difficile. La comparaison expérience - simulation des niveaux de déformation où les plis disparaissent lors des essais HB-EDC a conduit à choisir les coefficients de frottement suivants :  $f_{\text{tefflon} - 25} = 0,0125$ ,  $f_{\text{Alu} - 350} = 0,125$  (figure 4.21). Des instabilités numériques liées à l'écrasement de l'élément supérieur de la pastille en contact avec la gaine n'ont pas permis d'atteindre des niveaux de déformation élevés en utilisant des coefficients de frottement supérieurs à 0,15. Les coefficients de frottement fixés par Le Saux (2008) sont supérieurs aux nôtres,  $f_{\text{tefflon} - 25} = 0,1$  pour le téflon à 25 °C et  $f_{\text{Alu} - 300} = 0,2$  pour l'aluminium à 300 °C. Nous avons fixé celui de l'aluminium à 480 °C à  $f_{\text{Alu} - 480} = 0,2$ . Ces coefficients de frottement ont été utilisés pour tous les essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC simulés. La simulation indique que des plis se forment même dans le cas où le coefficient de frottement est nul, mais ceux-ci sont très peu marqués, l'échelle de la figure 4.20(a) ne permettant pas de les voir. Il y a donc une contribution supplémentaire à la formation des plis, liée à la localisation de la déformation dans une zone proche de l'interface piston - média (la déformation radiale du média n'est pas homogène dans toute sa hauteur).

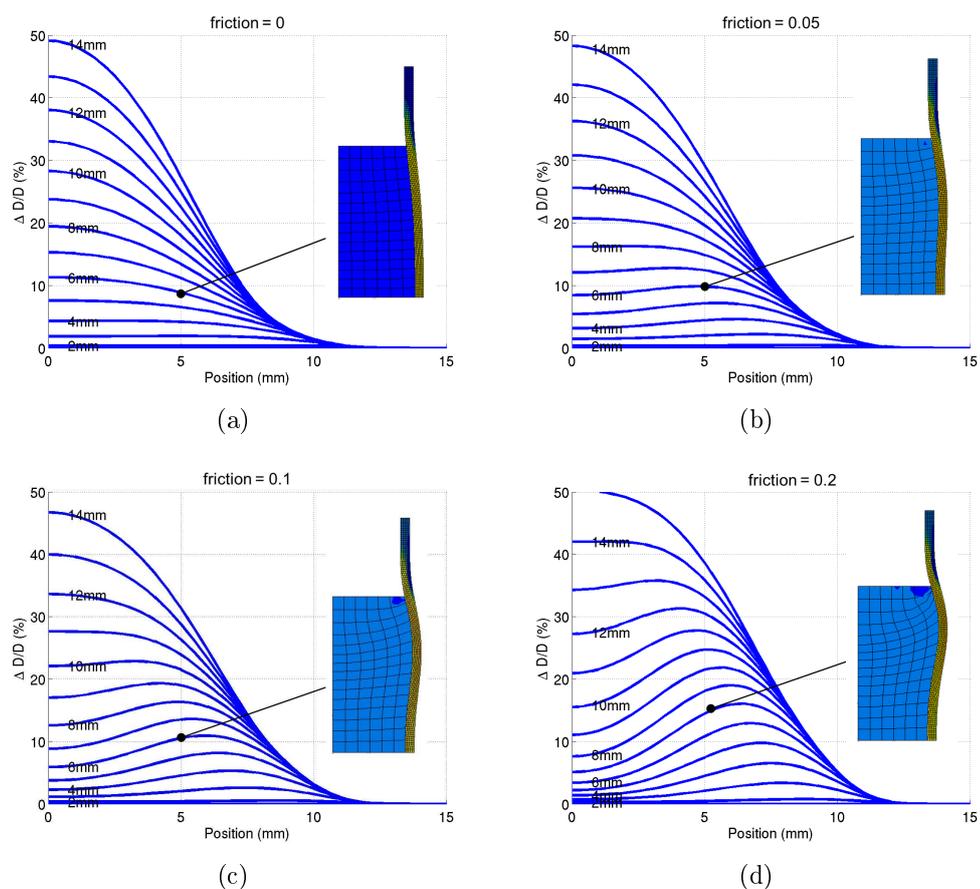


FIGURE 4.20 – Évolution du profil extérieur de la gaine pour différentes positions du piston lors d'un essai EDC simulé à 350 °C avec un coefficient de frottement de (a)  $f_{\text{Alu} - 350} = 0$ , (b)  $f_{\text{Alu} - 350} = 0,05$ , (c)  $f_{\text{Alu} - 350} = 0,1$  et (d)  $f_{\text{Alu} - 350} = 0,2$ .

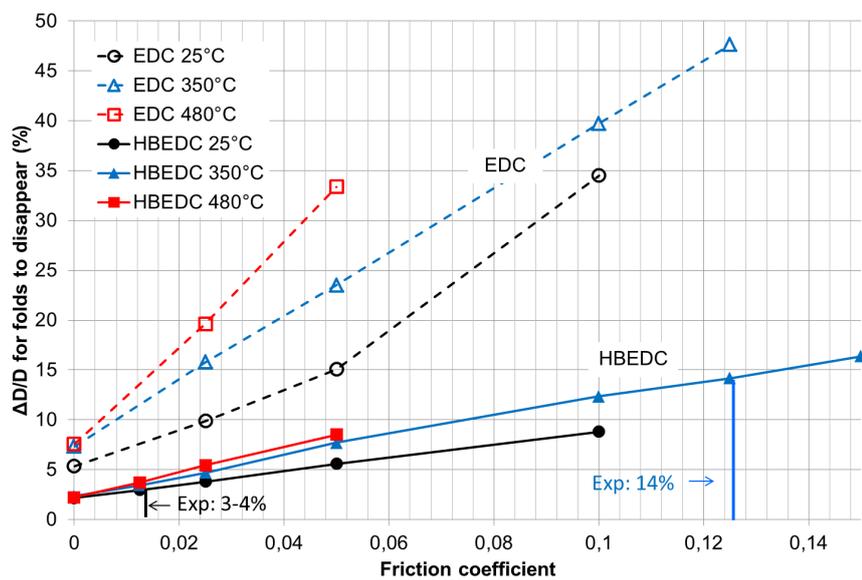


FIGURE 4.21 – Déformation diamétrale où les plis disparaissent lors des essais EDC et HB-EDC simulés à 25 °C, 350 °C et 480 °C en fonction de la valeur du coefficient de frottement entre média et gaine.

### 4.3.6.3 Niveau de biaxialité atteint avec les essais HB-EDC

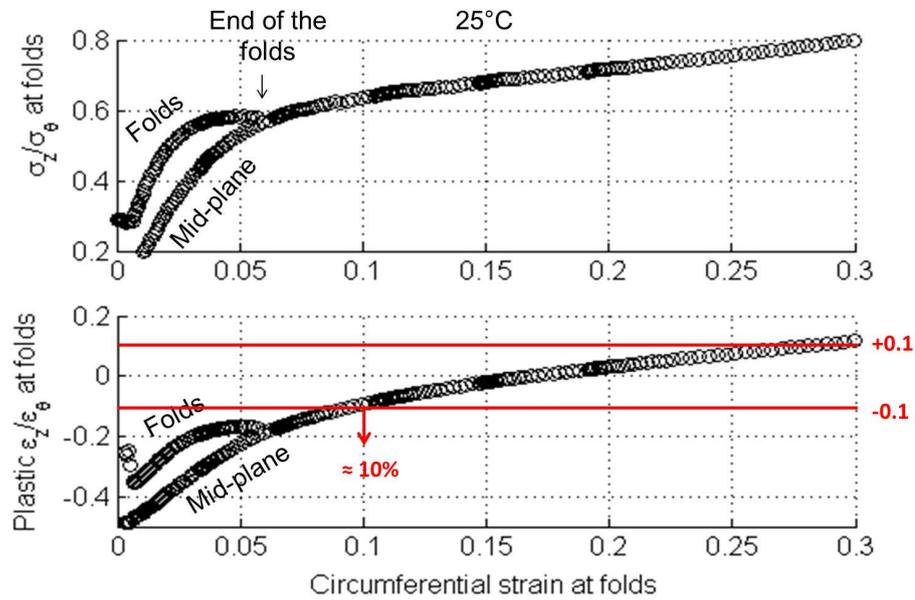
Deux cas sont à considérer. Si l'éprouvette est homogène, la rupture est initiée aux plis s'ils ne se sont pas rejoints, et sinon au plan médian (figure 4.22). Par contre, en présence d'un blister, la rupture sera de toute façon initiée sur le plan médian.



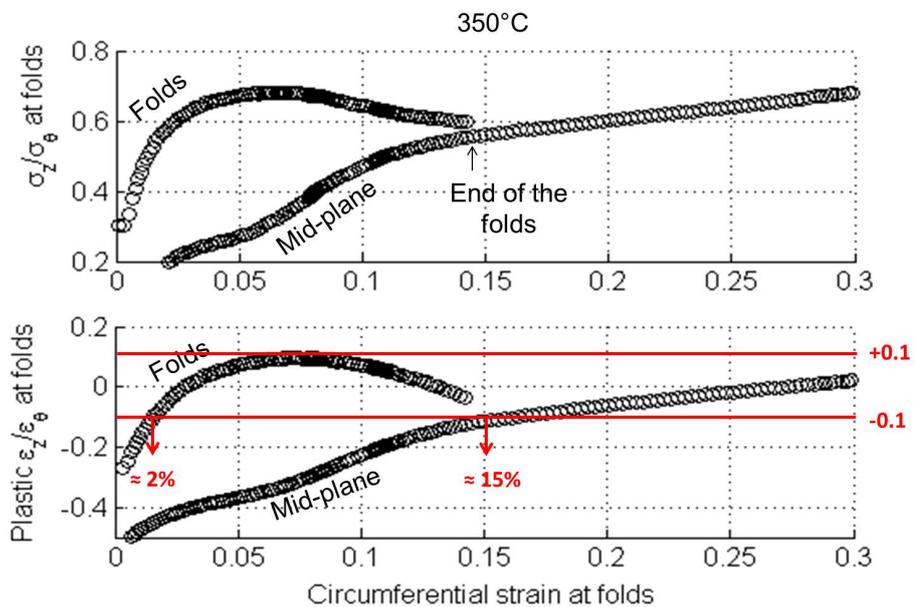
FIGURE 4.22 – Rupture sur le pli supérieur d'une éprouvette HB-EDC en Zircaloy-4 détendu hydruré de manière homogène à 300wppm à 350 °C.

**Niveau de biaxialité aux plis** L'évolution des rapports de biaxialité aux plis en fonction de la déformation diamétrale (figure 4.23(a)) montre qu'un état de déformation plane est atteint pour une déformation diamétrale de 15% à 25 °C. Le niveau de biaxialité reste inclus dans la gamme  $0,6 < \sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} < 0,8$  pour des déformations diamétrales de 10% à 30%. Les calculs indiquent que cela correspond à  $-0,1 < \varepsilon_{zz}/\varepsilon_{\theta\theta} < 0,1$ . À 350 °C, un état de déformation plane est atteint pour 2% de déformation diamétrale (figure 4.23(b)). Le saut correspond à l'instant où les plis se rejoignent sur le plan médian. Le niveau de biaxialité en contrainte et en déformations évolue en fonction de la déformation diamétrale, mais reste inclus dans la gamme  $-0,1 < \varepsilon_{zz}/\varepsilon_{\theta\theta} < 0,1$  et  $0,5 < \sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} < 0,7$ . Le fait que ces variations soient limitées est important, le niveau de biaxialité atteint lors du processus d'endommagement et de rupture sera similaire sur deux éprouvettes ayant rompu à un niveau de déformation différent. Les instabilités des simulations à 480 °C ne permettent pas de tracer ces graphiques correctement.

**Niveau de biaxialité au plan médian** Le niveau de biaxialité atteint au plan médian est systématiquement supérieur lors d'un essai HB-EDC que lors d'un essai EDC (figure 4.24 où les champs mécaniques permettant d'obtenir les rapports de biaxialité sont détaillés). L'essai HB-EDC atteint  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0,5$  après 5% de déformation diamétrale à 25 °C et 10% à 350 °C (figure 4.23(a)). Même si le niveau de biaxialité augmente plus lentement au plan médian qu'aux plis, la présence de plis ne remet pas en cause l'essai EDC et HB-EDC quand bien même un défaut est



(a)



(b)

FIGURE 4.23 – Évolution du rapport de biaxialité en contrainte et en déformation au niveau des plis ainsi qu’au plan médian en fonction de la déformation diamétrale maximale (ce diamètre correspond aux plis s’il y en a), à (a) 25 °C et (b) 350 °C.

présent sur le plan médian. Par contre, les niveaux de biaxialité augmentent rapidement dans l'intervalle de déformations diamétrales 0-5%, ce qui se traduira par une variabilité élevée des déformations à rupture si celles-ci ne dépassent pas cette valeur seuil. Plus le coefficient de frottement est élevé, plus les plis sont marqués, et donc plus le niveau de biaxialité en contrainte ou en déformation est faible pour un avancement de piston donné (figure 4.25).

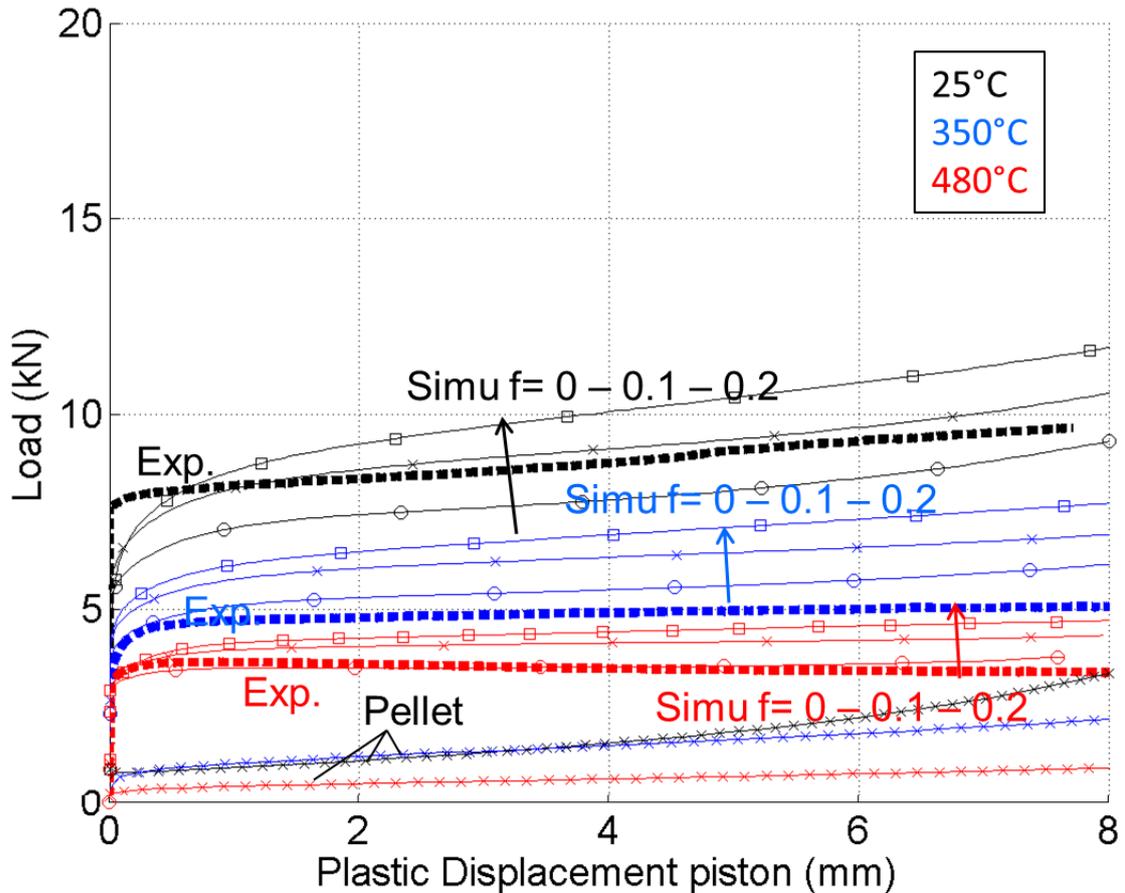


FIGURE 4.24 – Champs mécaniques au plan médian d'éprouvettes EDC (traits pointillés) et HB-EDC (traits continus) à 25, 350 et 480 °C.

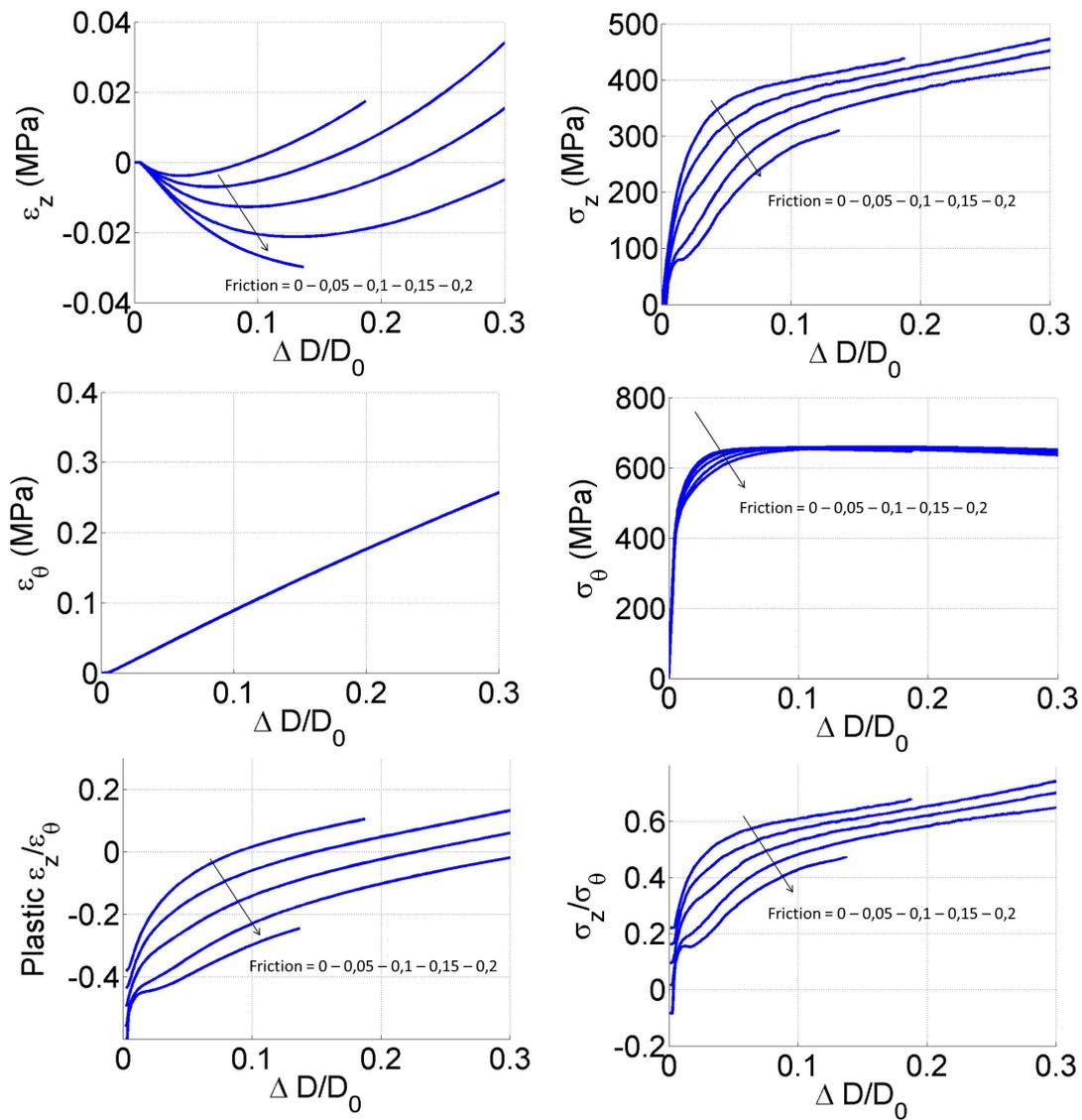


FIGURE 4.25 – Effet du coefficient de frottement sur les champs de déformation et de contrainte ainsi que sur les rapports de biaxialité d’essais HB-EDC à 350 °C en paroi externe.

**Comparaison expérience - simulation des essais de traction** Le niveau de charge obtenu pour un déplacement de piston donné augmente avec le coefficient de frottement, comme montré pour les essais EDC sur la figure 4.26(a). La partie élastique du déplacement du piston a été soustraite, d'où la dénomination déplacement plastique : c'est la déformation plastique multipliée par la hauteur initiale du media. La figure 4.26(b) montre les courbes de traction expérimentales ainsi que celles obtenues par simulation avec les coefficients de frottement retenus (0,0125 - 0,125 - 0,2 pour le téflon à 25 °C et l'aluminium à 350 °C et 480 °C). Les courbes de traction simulées des médias sont également représentées.

L'accord expérience - simulation n'est pas particulièrement bon, des écarts allant jusqu'à 35% sur la charge sont obtenus. La courbe de traction est difficile à reproduire correctement puisqu'elle intègre la contribution de l'ensemble des coefficients de frottement. Pour les essais HB-EDC (figure 4.26(c)) et VHB-EDC (figure 4.26(d)), l'ordre de grandeur des courbes de traction est bien reproduit par la simulation, mais est encore une fois très approximatif. La charge est sous-estimée de 2kN pour un essai HB-EDC à 25 °(soit près de 20%). Ces résultats sont toutefois satisfaisants compte tenu de la faible complexité des calculs éléments finis effectués. Une première voie d'amélioration concerne la loi de comportement en direction circonférentielle (comme discuté à la partie 2.5.3 page 47). Une seconde serait de prendre en compte le contact piston media correctement, ce qui pourra demander d'utiliser une stratégie de remaillage pour le piston.

#### 4.3.6.4 Niveau de biaxialité atteint avec les essais VHB-EDC

Les essais VHB-EDC L=10 et L=6 donnent des niveaux de biaxialité peu supérieurs à ceux atteints avec l'essai HB-EDC d'après les simulations par éléments finis. Il aurait fallu restreindre davantage la zone où l'éprouvette est libre de se déformer pour atteindre un niveau de biaxialité élevé. Néanmoins, nous montrerons plus loin que cela n'est pas facile expérimentalement, certaines éprouvettes VHB-EDC L=6 ayant rompu au niveau du contact entre l'éprouvette et la bride circonférentielle.

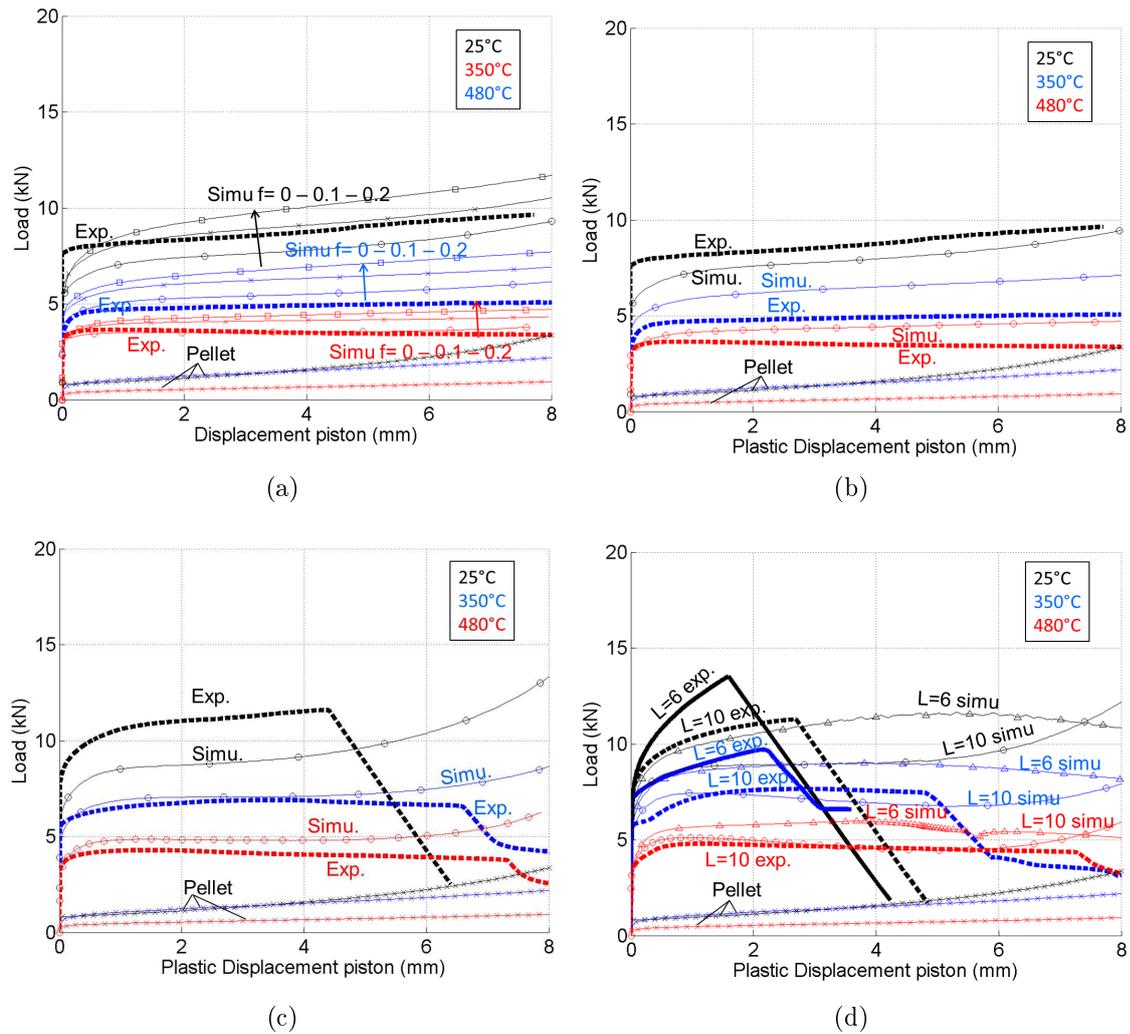


FIGURE 4.26 – Comparaison simulation - expérience des courbes de traction des essais (a) EDC avec l'effet de différentes valeurs de coefficient de frottement, (b) EDC avec les valeurs des coefficients de frottement retenus, (c) HB-EDC et (d) VHB-EDC L=10 et L=6.

## 4.4 Effet du niveau de biaxialité sur la rupture du Zircaloy-4 hydruré

### 4.4.1 Motivation de l'étude

Des essais de pression interne avec reprise de l'effort axial ont été réalisés à différents niveaux de biaxialité, mais en force imposée, par Maki et Ooyama (1975), Andersson et Wilson (1979), Kaplar et al. (2001). La publication de référence sur la rupture d'alliages de zirconium hydrurés en déplacement imposé est celle de Yun-chang et Koss (1985), sur plaques de Zircaloy-2 hydrurées de 21wppm à 615wppm, sollicitées à 25 °C en traction - emboutissage, permettant d'atteindre des rapports de biaxialité de contrainte de 0, 0,5 et 1. Les essais EDC et HB-EDC permettent d'étudier la rupture du matériau sous des sollicitations similaires mais à des niveaux de biaxialité différents. La déformation à rupture peut être mesurée de manière identique pour ces deux essais, dans le cas présent via l'augmentation de diamètre sur l'image juste avant rupture. Nous avons donc effectué des essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC L=10 pour étudier la transposition de ces résultats aux gaines de Zircaloy-4 hydrurées à 0wppm, 300wppm, 800wppm et 1200wppm de manière homogène.

### 4.4.2 Résultats

#### 4.4.2.1 Courbes charge - déplacement

Les courbes charge-déplacement des essais HB-EDC (figure 4.27) et VHB-EDC (figure 4.28) des essais réalisés à 25 °C et 350 °C sont superposées jusqu'à la rupture, qui est d'autant plus précoce que la teneur en hydrogène est élevée. Les seules exceptions sont les essais à 25 °C sur éprouvette non hydrurée (trait noir en pointillé), où l'entrée en plasticité intervient pour une charge plus faible que pour les éprouvettes hydrurées, et la charge reste plus faible lors de la déformation du gainage. Cela est observé pour les essais HB-EDC et VHB-EDC L=10. Ce phénomène est surprenant car Le Saux (2008) avait observé que la limite d'élasticité du Zircaloy-4 détendu ne variait pas avec la teneur en hydrogène à 25 °C sur des essais de traction uniaxiaux dans la direction axiale des tubes. Par ailleurs, il avait observé un durcissement linéaire en fonction de la teneur en hydrogène, ce qui n'est pas retrouvé ici. Cela peut provenir du fait que le matériau hydruré et le matériau non hydruré sont issus de lots différents. Cela peut également être lié à la rugosité de surface différente entre les éprouvettes vierges et celles hydrurées (comme expliqué précédemment). Les calculs par éléments finis ont montré que la charge augmente de 1,7kN lorsque le coefficient de frottement passe de 0 à 0,1. Le niveau de charge similaire entre les essais HB-EDC et VHB-EDC L=10 sont cohérents avec leur niveau de biaxialité similaire.

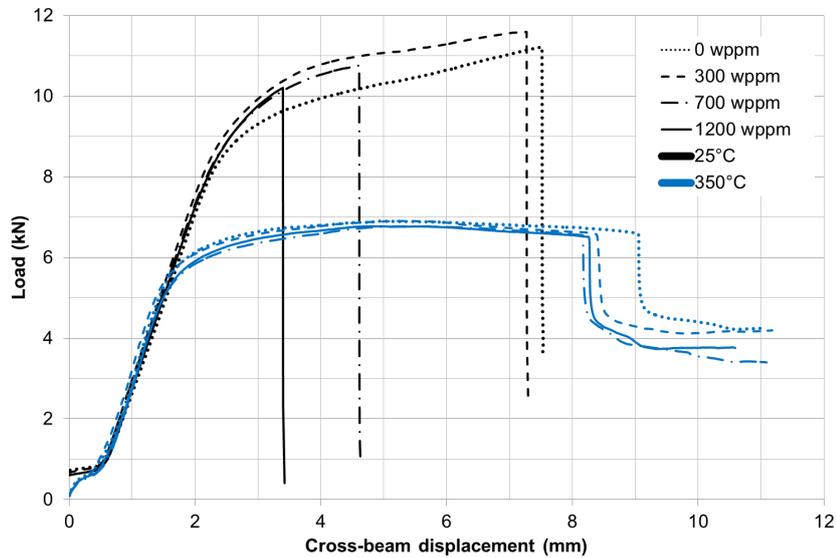


FIGURE 4.27 – Courbes charge - déplacement traverse des essais HB-EDC sur matériau non hydruré ou hydruré de manière homogène à 300wppm, 700wppm et 1000wppm, à 25 °C et 350 °C.

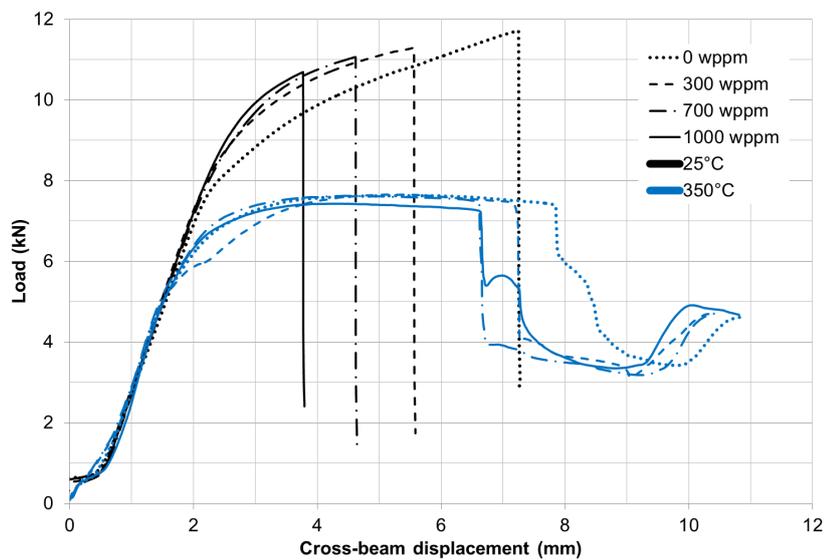


FIGURE 4.28 – Courbes charge - déplacement traverse des essais VHB-EDC L=10 sur matériau non hydruré ou hydruré de manière homogène à 300wppm, 700wppm et 1000wppm, à 25 °C et 350 °C.

#### 4.4.2.2 Déformation à rupture

La majorité des résultats d'essais EDC à 25 °C que nous avons utilisés sont issus des travaux de Le Saux (2008). La déformation avait été obtenue par la mesure du périmètre à rupture avec un ruban. L'essai EDC que nous avons réalisé à 300wppm confirme que la méthode de mesure de déformation effectuée par Le Saux (2008) donne un résultat similaire à la mesure du diamètre avec la caméra rapide. Le niveau de précision avec un ruban est de l'ordre de 3%, ce qui est proche des 2% obtenus avec la caméra optique. La déformation à rupture mesurée avec la caméra optique inclut la déformation élastique. En supposant une contrainte équivalente de 900MPa (estimée à partir des calculs par éléments finis à 25 °C), la déformation élastique associée est de l'ordre de 0,9%. Celle-ci n'a pas été soustraite à la déformation à rupture mesurée avec la caméra, mais cette erreur est inférieure à 10% sur la variation de diamètre et n'affecte pas nos conclusions. Enfin, des essais VHB-EDC L=6 ont également été réalisés mais nous avons observé que plusieurs éprouvettes ont rompu au niveau de la bride circonférentielle. Un exemple de ce type de rupture est montré sur la figure 4.45. Les déformations à rupture issues de ces essais ne sont donc pas utilisées.

Les déformations à rupture sont reportées sur la figure 4.29. À 25 °C, la ductilité décroît avec la teneur en hydrogène. Les déformations à rupture sont similaires entre les essais HB-EDC et VHB-EDC L=10. La déformation à rupture diminue avec la teneur en hydrogène, mais le rapport entre la déformation à rupture en HB-EDC et en EDC reste constant quelle que soit la teneur en hydrogène, il est égal à  $32,3 \pm 8,4\%$ , soit approximativement 1/3. Ce rapport n'est pas vérifié à 1000wppm, mais la variabilité des mesures est importante vis-à-vis de la mesure absolue. Yunchang et Koss (1985) avaient effectué des essais de traction sur plaques de Zircaloy-2 hydrurées de manière homogène entre 21wppm et 615wppm à 25 °C, pour des niveaux de biaxialité variables : uniaxé en contrainte, en déformation plane ou equibiaxé. Ils avaient obtenu la figure 4.30 en mesurant la déformation locale à rupture via des grilles déposées sur les plaques et la mesure de l'épaisseur à rupture. La direction de sollicitation n'est pas identique à la nôtre : Yunchang et Koss (1985) sollicitaient leurs plaques majoritairement dans la direction axiale, alors que les essais EDC sollicitent davantage la direction circonférentielle. Néanmoins, les résultats de Yunchang et Koss (1985) montrent également que le rapport entre la déformation à rupture en déformation plane et en uniaxé est égal à  $31,4 \pm 2,6\%$  quelle que soit la teneur en hydrogène jusqu'à 615wppm.

Nos résultats confirment donc ceux de Yunchang et Koss (1985), mais sur géométrie tubulaire et avec la contrainte principale maximale dans la direction circonférentielle, ce qui est représentatif de la sollicitation du gainage en REA. Cela est par ailleurs en accord avec l'estimation du niveau de biaxialité atteint lors d'essais HB-EDC et VHB-EDC L=10 par calcul par éléments finis. Les niveaux de déformation mesurés par Yunchang et Koss (1985) sont supérieurs aux nôtres, mais ils ont mesuré des déformations locales à rupture alors que nous avons mesuré des diamètres à rupture (qui est une déformation moyenne). L'effet du niveau de biaxialité sur la rupture est également marqué à 350 °C, les éprouvettes EDC n'ayant pas été rom-

pues (déformations à rupture supérieures à 60%) alors que les éprouvettes HB-EDC sont rompues pour des niveaux de déformation compris entre 20% et 30%.

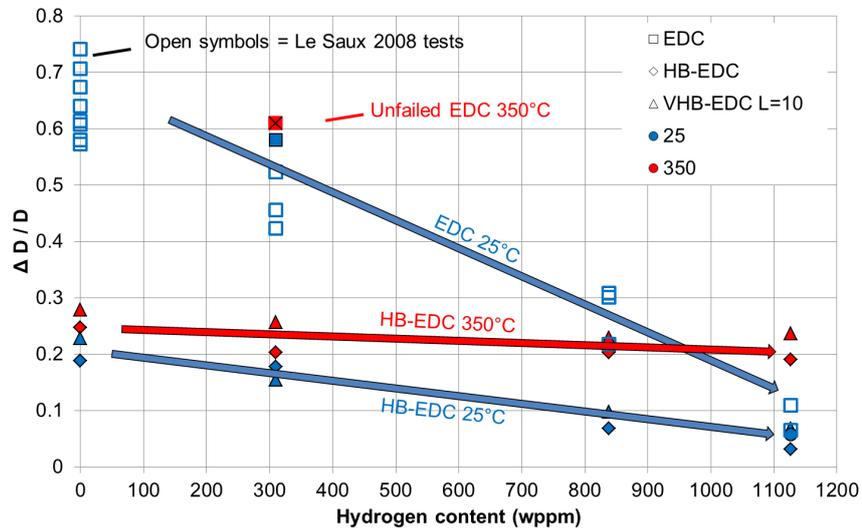


FIGURE 4.29 – Déformation circconférentielle à rupture du Zircaloy-4 hydruré de manière homogène, lors d'essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC L=10 à 25°C (bleu) et 350°C (rouge).

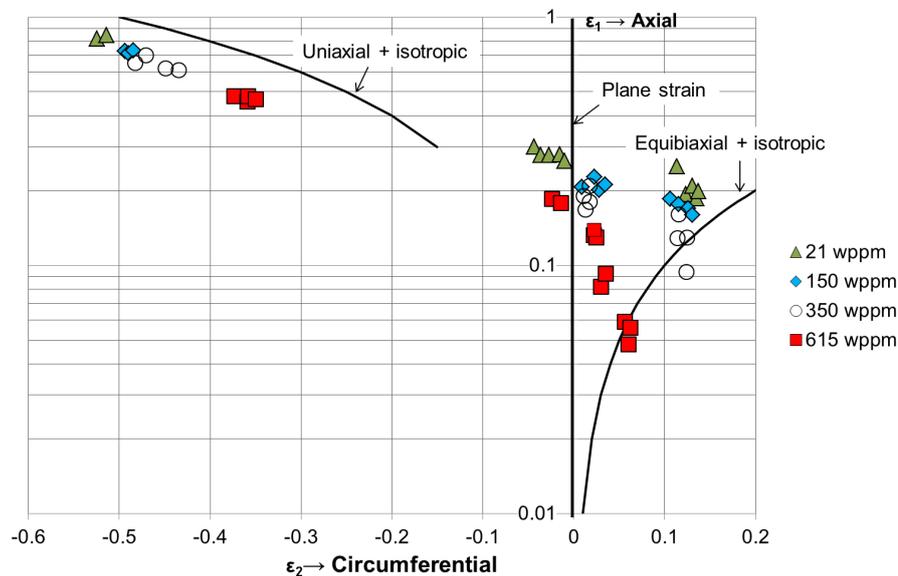


FIGURE 4.30 – Déformation à rupture dans la direction de laminage (axial) et transverse (circonférentielle) lors d'essais de traction-emboutissage réalisés par Yunchang et Koss (1985).

## 4.5 Rupture des gaines en Zircaloy-4 en présence d'un blister d'hydrures

### 4.5.1 Motivation de l'étude

L'objectif est d'évaluer l'influence de la température et de la profondeur d'un blister sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 détendu, à des vitesses de déformation représentatives du REA. Dans la continuité de la thèse de Le Saux (2008), les essais ont été réalisés à 25 °C, 350 °C et 480 °C (nous avons montré au chapitre 1 que cela est pertinent). Les essais à 25 °C ne sont pas représentatifs de la température en REA, mais ils permettent d'évaluer l'évolution avec la température de la déformation à rupture en présence d'un blister. Les essais ont été réalisés à une vitesse de déformation moyenne de 0,1/s pour éviter tout effet couplé provenant de l'auto-échauffement du matériau aux vitesses de déformation plus élevées (cf. partie 4.2).

Des essais HT (Hoop test - anneaux uniaxiaux) ont été réalisés malgré le fait qu'ils ne soient pas représentatifs du REA en termes de niveau de biaxialité ( $\sigma_{zz} = 0$ ), ni en termes de mode de rupture lorsque le matériau est homogène. Néanmoins, nous montrerons que la rupture a lieu à 45° dans l'épaisseur en présence d'un blister. Ces essais pourront être utiles dans une perspective de modélisation de la rupture du Zircaloy-4 en présence d'un blister, et ils sont plus simples à modéliser que tous les autres essais effectués. Des essais sur anneaux PST ont été effectués en nombre important, puisque nous pensions qu'ils nous permettraient de définir expérimentalement un critère de rupture en déformation plane. Nous expliquerons que l'analyse de cet essai n'est pas évidente, et qu'il n'est pas facile d'en extraire un critère de rupture. Ces données pourront néanmoins être utiles dans une perspective de modélisation de la rupture. Enfin, des essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC ont été réalisés et nous ont permis de mesurer expérimentalement la réduction de déformation à rupture induite par la présence d'un blister, avec différents niveaux de biaxialité.

### 4.5.2 Essais HT

Un blister d'hydrures d'une profondeur de 300  $\mu\text{m}$  réduit la ductilité macroscopique du gainage quelle que soit la température entre 25 °C, 350 °C ou 480 °C (figure 4.31).

- À 25 °C, la rupture a lieu dans la phase élastique, de manière brutale, sans qu'aucune fissure ne soit visible auparavant à l'échelle d'observation de la caméra optique utilisée. Par contre, les observations MEB du chapitre précédent ont montré que les blisters sont initialement pré-fissurés. L'aspect post-mortem des éprouvettes hydrurées à 0wppm et 300wppm est similaire, ce qui est en accord avec les observations de Le Saux (2008) (figure 4.32). Par contre, l'éprouvette contenant un blister rompt suivant un plan normal à la sollicitation circonférentielle. Le Saux (2008) avait également observé ce mode

de rupture sur des éprouvettes hydrurées de manière homogène à 800wppm et 1200wppm (et nous avons montré que la teneur sous le blister est comprise entre 450wppm et 1000wppm). Les fractographies MEB sur la figure 4.33 montrent qu'à 25 °C, le faciès de rupture de l'éprouvette non hydrurée présente des cupules de taille plus importante que pour une matrice hydrurée à 300wppm ( $t_c = 2,7\mu m > t_c = 2,0\mu m$ ), mais la matrice hydrurée possède de nombreuses cavités étirées correspondant aux hydrures rompus. Grange (1998) avait montré qu'à 25 °C les hydrures sont rompus dans leur épaisseur et largeur et non pas à l'interface hydrure-matrice. Le blister est visible sur le cliché MEB à faible grossissement. La matrice sous-jacente forme des marches liées aux hydrures, et peu de cupules sont observées entre ces marches (moins que sur les éprouvettes hydrurées à 1200wppm mais sans blister de Le Saux (2008)). Cela est cohérent avec la rupture précoce et brutale de l'éprouvette.

- À 350 °C, l'ouverture du blister est visible en fin de régime élastique (à partir du point 2 - figure 4.31). À force maximale (point 3), une fissure importante est observée, celle-ci se propage dans l'épaisseur puis la rupture finale a lieu sur les ligaments latéraux restants. La rupture sur une éprouvette sans blister a lieu par réduction de section dans l'épaisseur, jusqu'à former un trou au centre, puis rupture des ligaments latéraux. Cela se traduit par des cupules de forte taille sur les sections rompues (figure 4.33). La rupture du blister reste fragile en température, avec un faciès plat, mais le mode de rupture de la matrice sous-jacente est modifié. L'épaisseur sous le blister (plan radial axial) est incliné à 45° de la direction circonférentielle (figure 4.32) et les cupules sont petites et allongées. Cette morphologie de cupules suggère que la rupture a eu lieu par cisaillement dans une bande de localisation et sera retrouvée sur les éprouvettes PST. Cela témoigne d'un niveau de triaxialité locale en pointe du blister plus élevé que pour l'éprouvette sans blister. Cette rupture en présence d'un blister est représentative de la rupture en REA (figure 1.12 page 24).
- À 480 °C, les courbes de traction d'éprouvettes avec un blister divergent après l'entrée en plasticité (peu avant le point 5), puis le processus de rupture est similaire à celui à 350 °C.

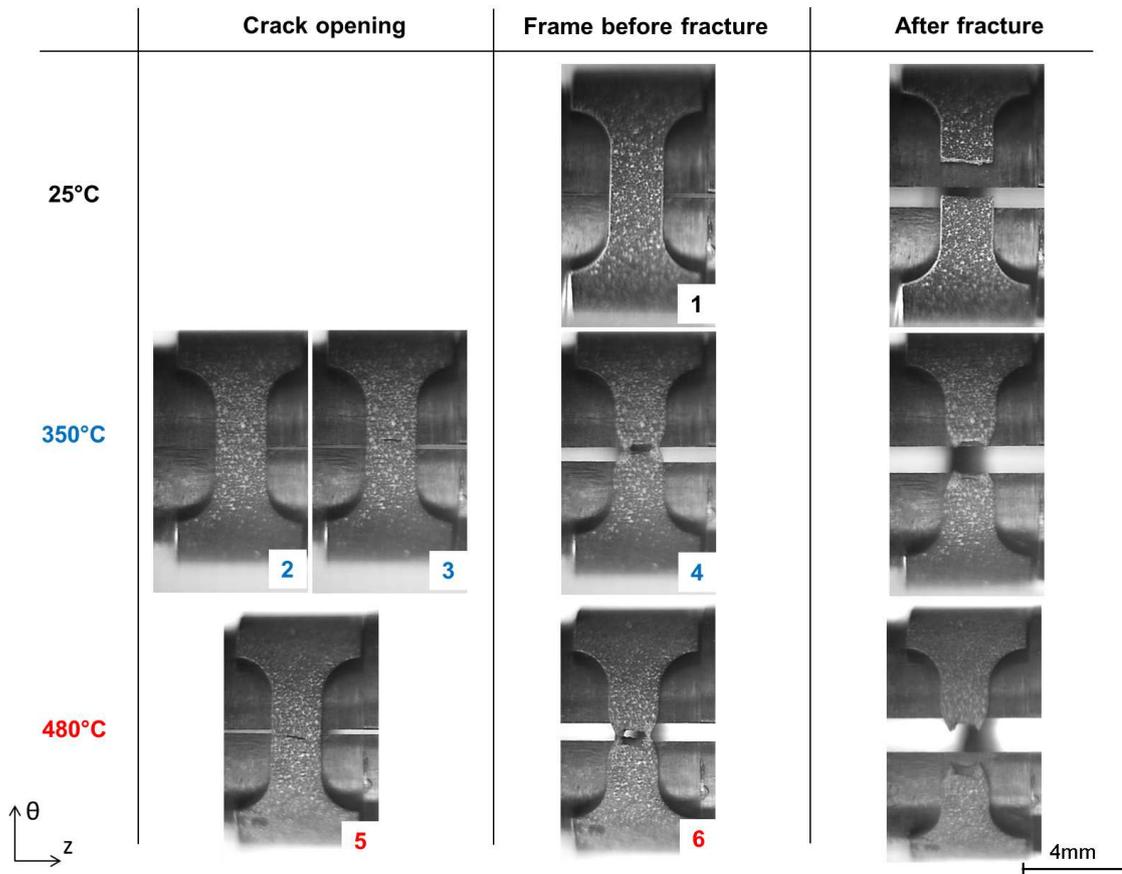
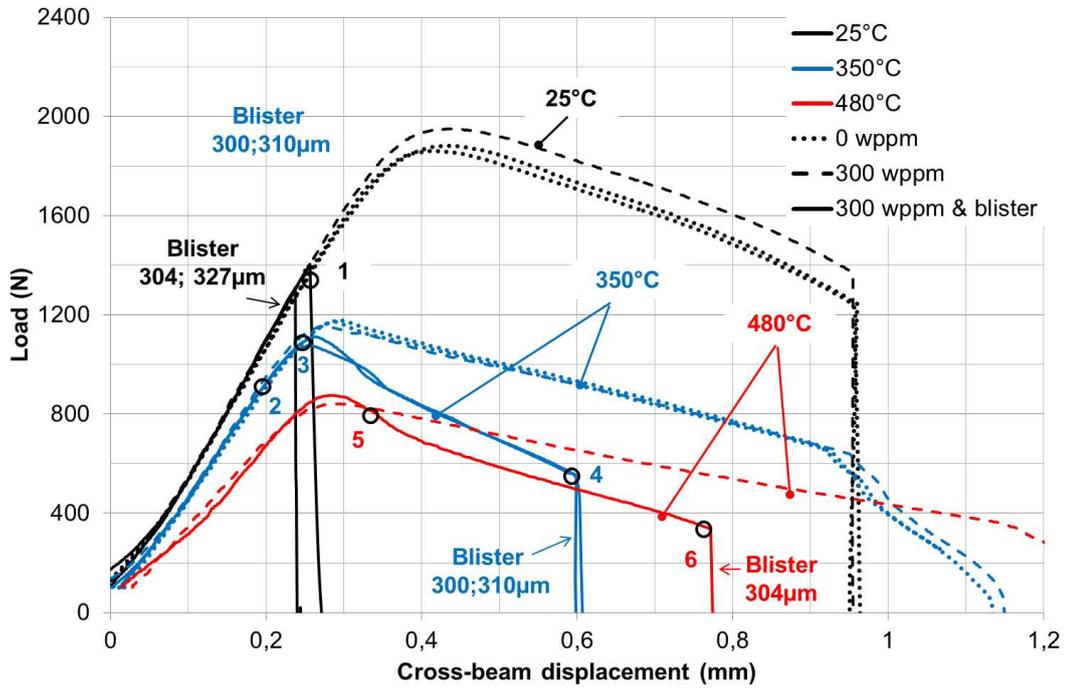


FIGURE 4.31 – Essais HT - Courbes de charge en fonction du déplacement pour des essais à 0,3mm/s, à 25 °C, 350 °C et 480 °C. Les valeurs indiquées en microns correspondent à la profondeur des blisters.

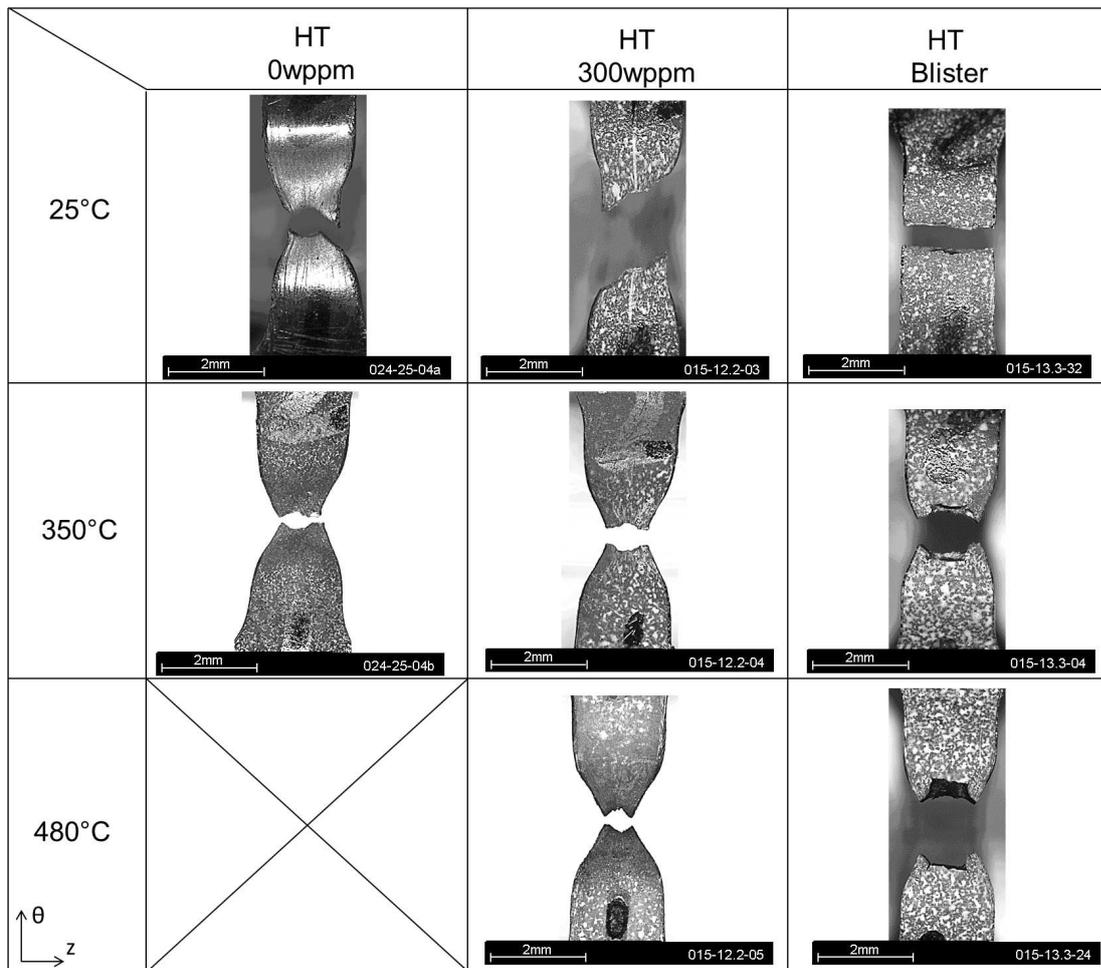


FIGURE 4.32 – Clichés au microscope des éprouvettes HT rompues.

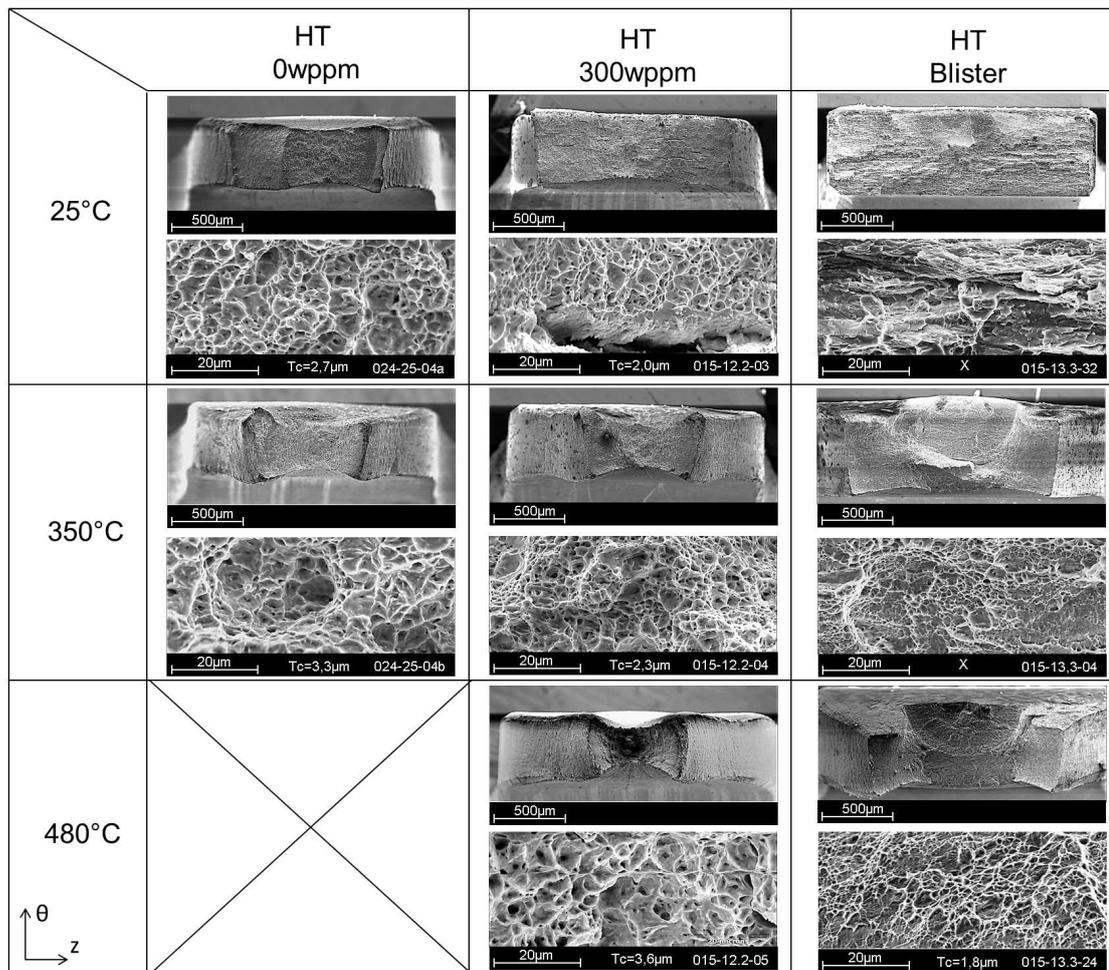


FIGURE 4.33 – Clichés au MEB des éprouvettes HT rompues. Le terme  $T_c$  dans les cartouches est la taille moyenne des cupules mesurée par la méthode de Heyne décrite à la partie 2.2.2.

### 4.5.3 Essais PST

De nombreux essais PST ont été réalisés, puisque la géométrie de l'éprouvette permet d'atteindre un état de déformation plane entre les encoches, ce qui est une borne inférieure de représentativité du niveau de biaxialité en REA. Le champ de déformation circonférentielle atteint à rupture est montré sur la figure 4.34(a), et l'étendue de la zone en déformation plane égale à 1mm circonférentiellement et de 2 à 3mm axialement est visible sur les figures 4.34(b) et 4.34(c). Par ailleurs, dans le cas d'un matériau ductile (sans défaut et faiblement hydruré ou hydruré mais en température), la rupture a lieu par localisation de la déformation dans une bande à  $45^\circ$  dans l'épaisseur dans la zone en déformation plane, en accord avec le scénario de rupture des gaines en REA. Plusieurs études ont été menées à Penn State University en utilisant cette géométrie pour caractériser la rupture de gaines non hydrurées (Link et al. (1998)) ou présentant des rims obtenus artificiellement par chargement localement accéléré en hydrogène (Bates (1998), Daum et al. (2007)). Ces auteurs avaient placé deux lignes d'empreintes de micro-indentation et ont mesuré une déformation à rupture locale avec les indents placés de part et d'autres de la surface rompue, ainsi qu'une déformation lointaine à rupture mesurée avec l'espacement entre les indents situés d'un côté ou de l'autre de la surface rompue. En conséquence, cet essai est attractif car il semble permettre de définir un critère de rupture ductile en termes de déformation locale. Les éprouvettes PST utilisées ont en conséquence été mouchetées, la caméra optique rapide a été utilisée pour pouvoir mesurer une déformation locale par corrélation d'images.

Pour des températures de  $25^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$ , la présence d'un blister réduit systématiquement la ductilité macroscopique du matériau (figure 4.35).

- À  $25^\circ\text{C}$ , l'éprouvette est rompue dans la phase élastique de manière brutale comme cela avait été observé pour les essais HT. Alors que les éprouvettes non hydrurées ou hydrurées à 300wppm sont rompues selon une bande à  $45^\circ$  dans l'épaisseur, la surface de rupture des éprouvettes avec un blister est plate (figure 4.36). Une rupture plate avait également été observée sur matériau hydruré de manière homogène à 800wppm et 1200wppm par Le Saux (2008). A l'échelle du MEB, le faciès des éprouvettes hydrurées à 300wppm est similaire à celui observé lors d'essais HT dans ces conditions : il est constitué de multiples marches d'hydrures, de faible hauteur, avec de petites cupules sur la matrice (figure 4.37). Le faciès de rupture du blister est clairement fragile (figure 4.38).
- À  $350^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$ , les modes de ruptures et les faciès MEB sont similaires. En l'absence d'un blister, les faciès des éprouvettes hydrurées à 300wppm ne montrent plus de marches. En présence d'un blister, celui-ci est rompu de manière fragile (figure 4.38), puis la rupture a lieu sur un plan incliné à  $45^\circ$  dans l'épaisseur. À ces températures, une fissure est observée sur la surface externe des éprouvettes avant rupture (figure 4.35). Cela ne correspond pas à la rupture du blister car nous avons montré que les blisters sont pré-fissurés. À  $350^\circ\text{C}$ , les fissures apparaissent peu après que la force maximale ne soit atteinte, et peu avant la rupture. À  $480^\circ\text{C}$ , l'éprouvette est déformée de manière importante entre l'ouverture du blister qui intervient lors de l'entrée

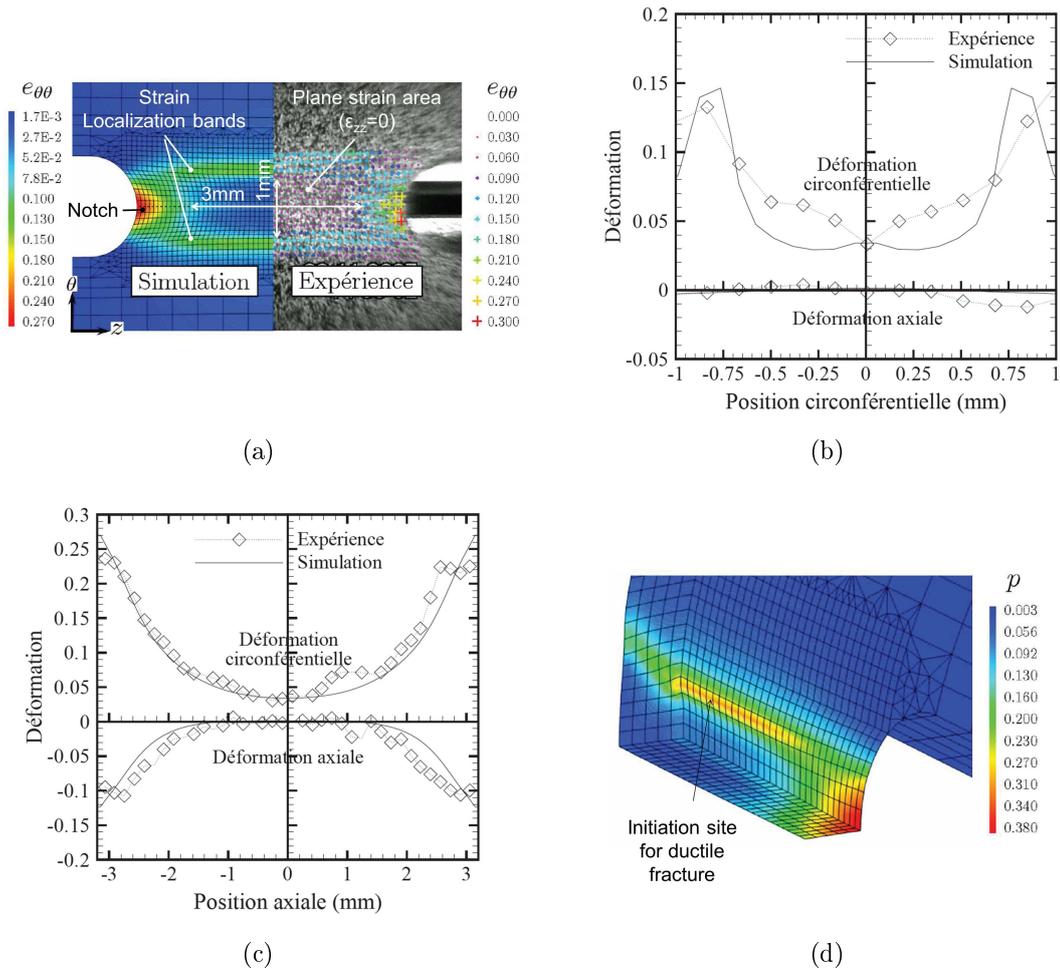


FIGURE 4.34 – Champs de déformations mesurées par corrélation d’images et calculées par éléments finis avant rupture d’une éprouvette PST non hydrurée testée à température ambiante : (a) champ de déformation circonférentielle de Green–Lagrange, (b) distribution axiale et (c) distribution circonférentielle des déformations axiale et circonférentielle au milieu de l’éprouvette, et (d) déformation plastique cumulée (d’après Le Saux (2008)).

en plasticité et la rupture finale de l'échantillon.

Des essais ont également été effectués à 600 °C pour observer l'aspect du blister à ces températures. Le chauffage ayant été réalisé en 1h, le matériau est significativement recristallisé, ce qui se traduit par un comportement ductile et une rupture après une réduction de la distance entre encoches de 50% (figure 4.38). Cela montre l'importance de réaliser des chargements thermiques représentatifs pour des températures élevées (>480 °C). Le blister rompt toujours de manière fragile (figure 4.39(j,k,l)). Sa profondeur est seulement de 50% de celle prédite par la mesure de la bosse en surface externe, indiquant une dissolution partielle du blister.

Après avoir analysé les essais PST réalisés avec ou sans blister notamment par corrélation d'images, il en ressort que celui-ci n'est pas adapté pour définir expérimentalement un critère de rupture, particulièrement en présence d'un blister. Tout d'abord, dans le cas d'un matériau homogène, non hydruré ni irradié au comportement ductile, la rupture est initiée dans la zone en déformation plane mais depuis la paroi interne. Cette conclusion de Le Saux (2008) a été apportée grâce à des calculs par éléments finis, qui ont montré que la déformation plastique dans la bande de localisation à 45° est typiquement deux fois plus élevée en paroi interne qu'en paroi externe (figure 4.34(d)). La technique de Daum et al. (2007) de mesurer l'écartement entre des indents de part et d'autre de la surface rompue est probablement la plus adaptée, car il n'y a pas d'ambiguïtés sur la mesure de déformation locale à rupture lorsque la surface rompue passe entre deux empreintes. La valeur de déformation mesurée dépend néanmoins de la base de mesure, à savoir l'écartement en indents. La mesure de la déformation à rupture n'est pas évidente si des champs mesurés par corrélation d'images sont utilisés. Il faudrait mesurer la déformation au niveau de la bande de localisation et la multiplier par deux. Avec des résolutions spatiales standard, de l'ordre de 30  $\mu m$  dans la présente étude, un motif aléatoire et un éclairage de bonne qualité, les algorithmes de corrélation d'images peuvent généralement être utilisés correctement avec des zones de corrélation de 8×8px (la résolution des figures 4.34 obtenues par Le Saux (2008) est similaire). Dans ces conditions, la bande de localisation ne mesure pas plus d'une zone de corrélation. La mesure de déformation à rupture la plus reproductible est celle mesurée au centre de la section utile avant rupture, puisque cette mesure peut être moyennée sur la zone en déformation plane. C'est cette mesure qu'a été rapportée par Le Saux (2008). Par contre, ce n'est pas l'endroit où s'initie la rupture, et les niveaux de déformation sont faibles (de l'ordre de 5% en déformation circonférentielle à rupture à 25 °C).

En présence d'un blister d'hydrures, nous avons fait face à une difficulté supplémentaire : une partie de la zone centrale est occupée par le blister qui est pré-fissuré, et donc ne participe pas (ou éventuellement très peu) à la résistance globale de la structure. Par contre, la déformation est localisée en pointe de blister, mais cette zone n'est pas accessible à la mesure. Par ailleurs, les essais en température avec blisters qui mènent au développement d'une fissure visible en surface externe ne permettent plus l'utilisation d'un logiciel de corrélation d'images standard, et requièrent des traitements spécifiques (voir Réthoré et al. (2009) par exemple). De plus, dans le cas de matériaux irradiés, la rupture peut être initiée hors de la zone

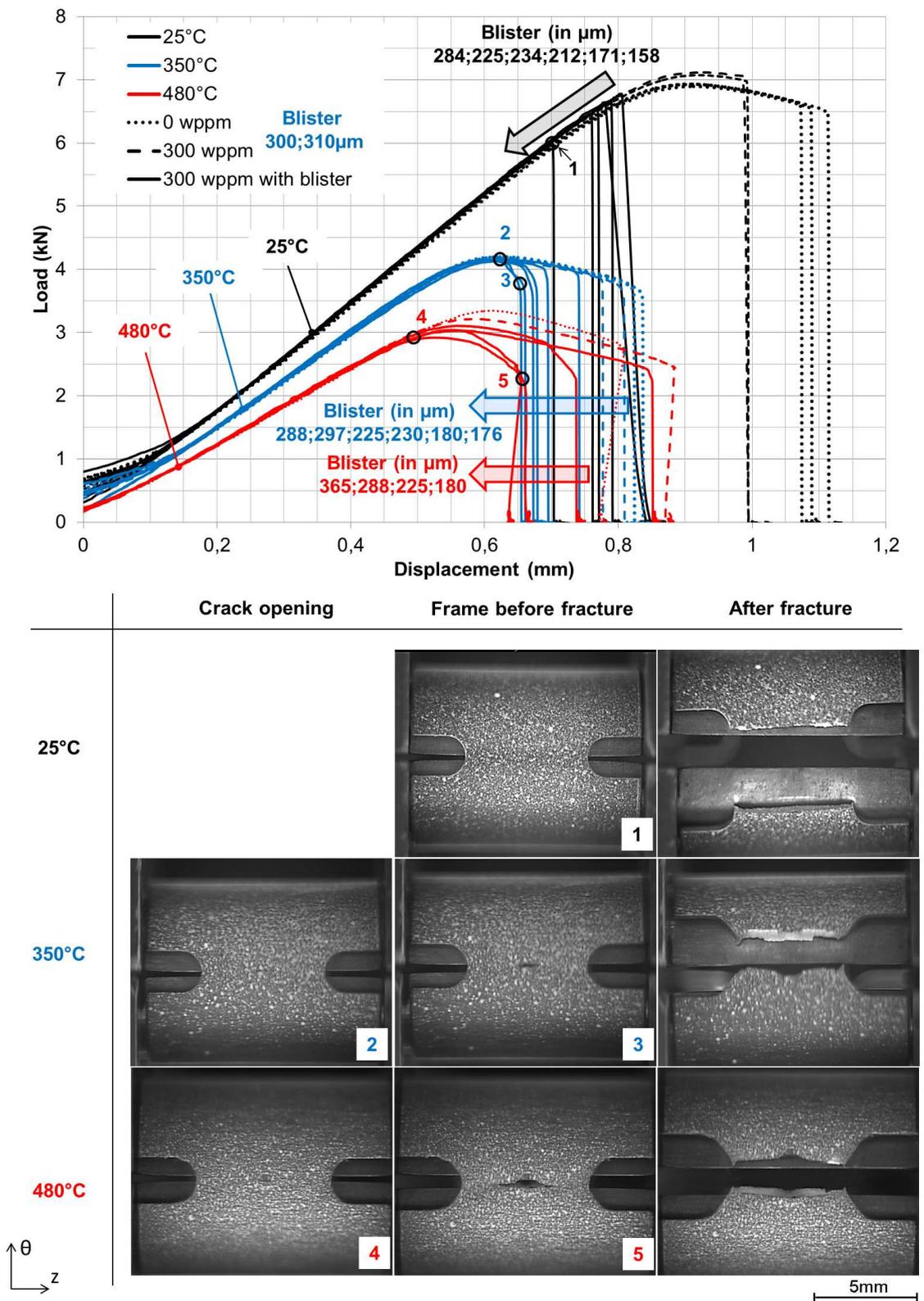


FIGURE 4.35 – Essais PST - Courbes de charge en fonction du déplacement pour des essais à 0,2mm/s, à 25 °C, 350 °C et 480 °C.

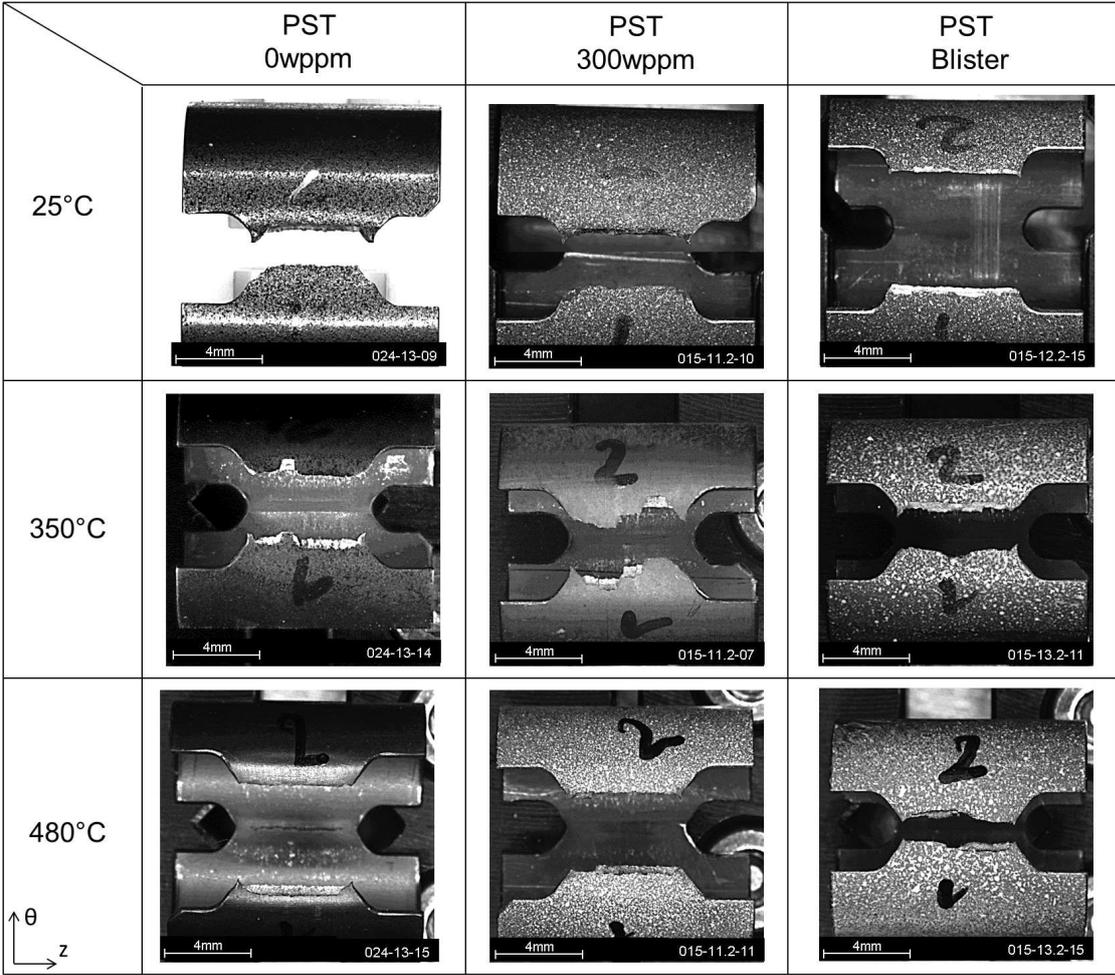


FIGURE 4.36 – Clichés macroscopie des éprouvettes PST rompues.

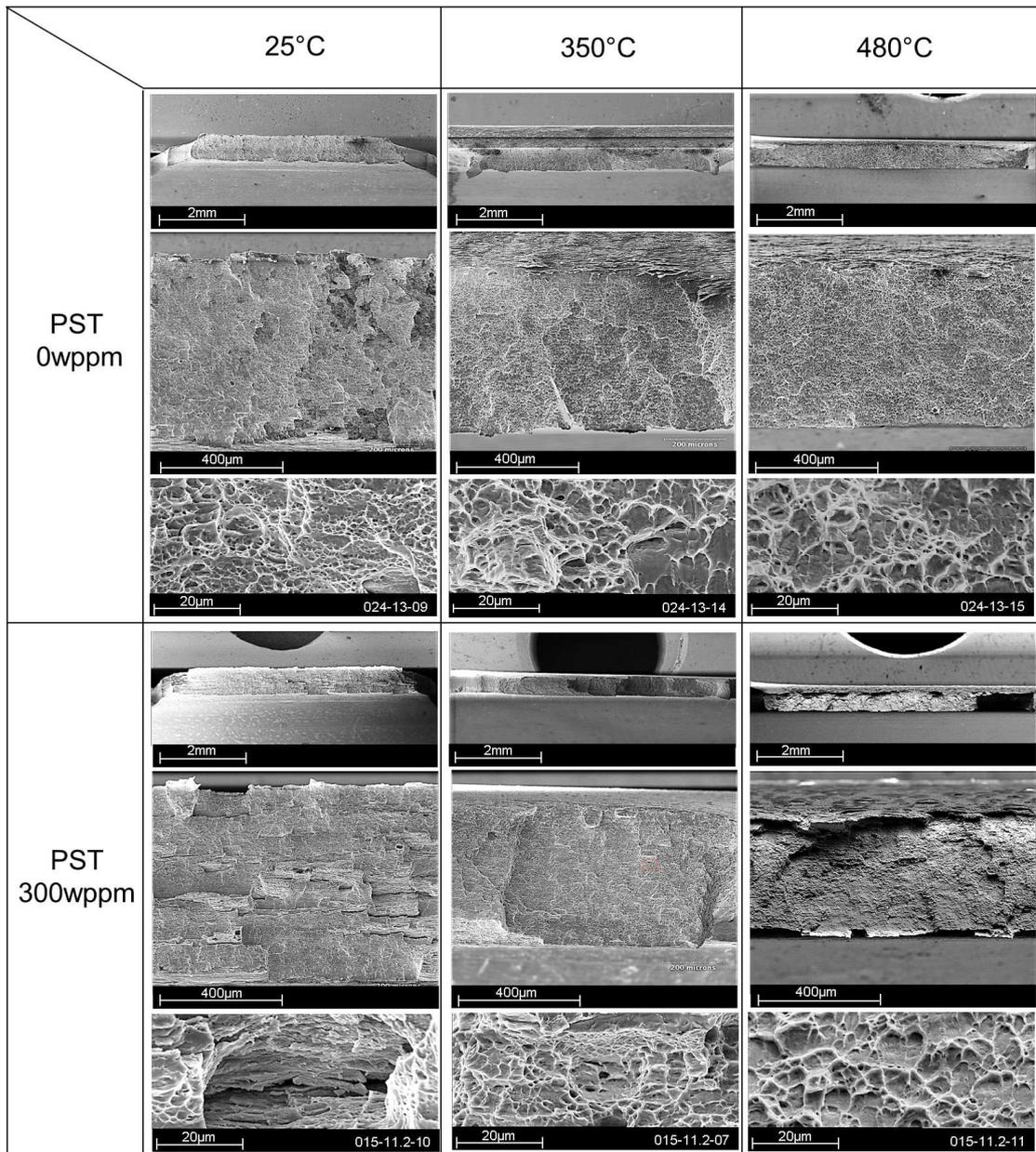


FIGURE 4.37 – Clichés MEB des éprouvettes PST rompues sans blister d'hydrures.

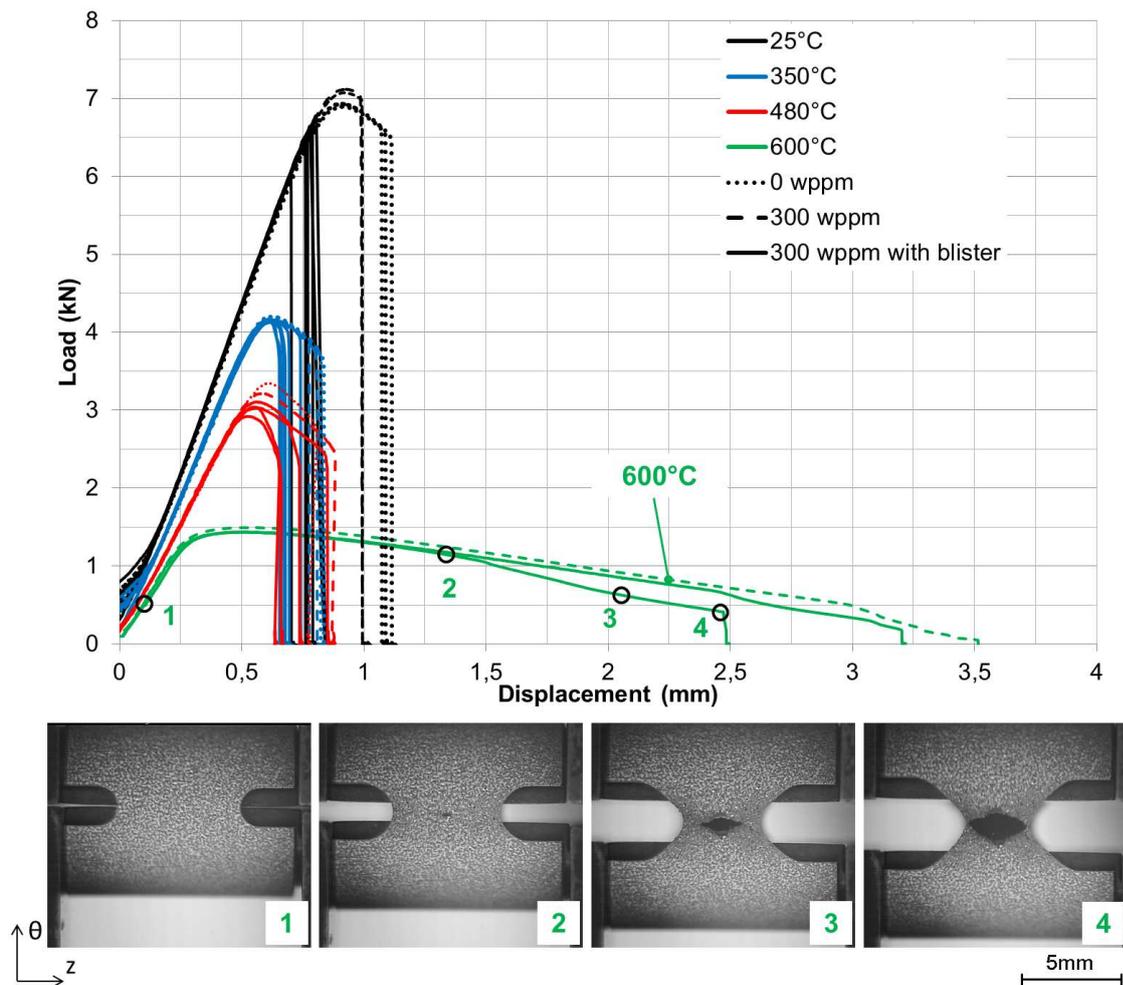


FIGURE 4.38 – Essais PST - Courbes de charge en fonction du déplacement pour des essais à 0,2mm/s à 600 °C et comparaison avec les essais à 25 °C, 350 °C et 480 °C. Le matériau testé à 600 °C est recristallisé par le chargement thermique.

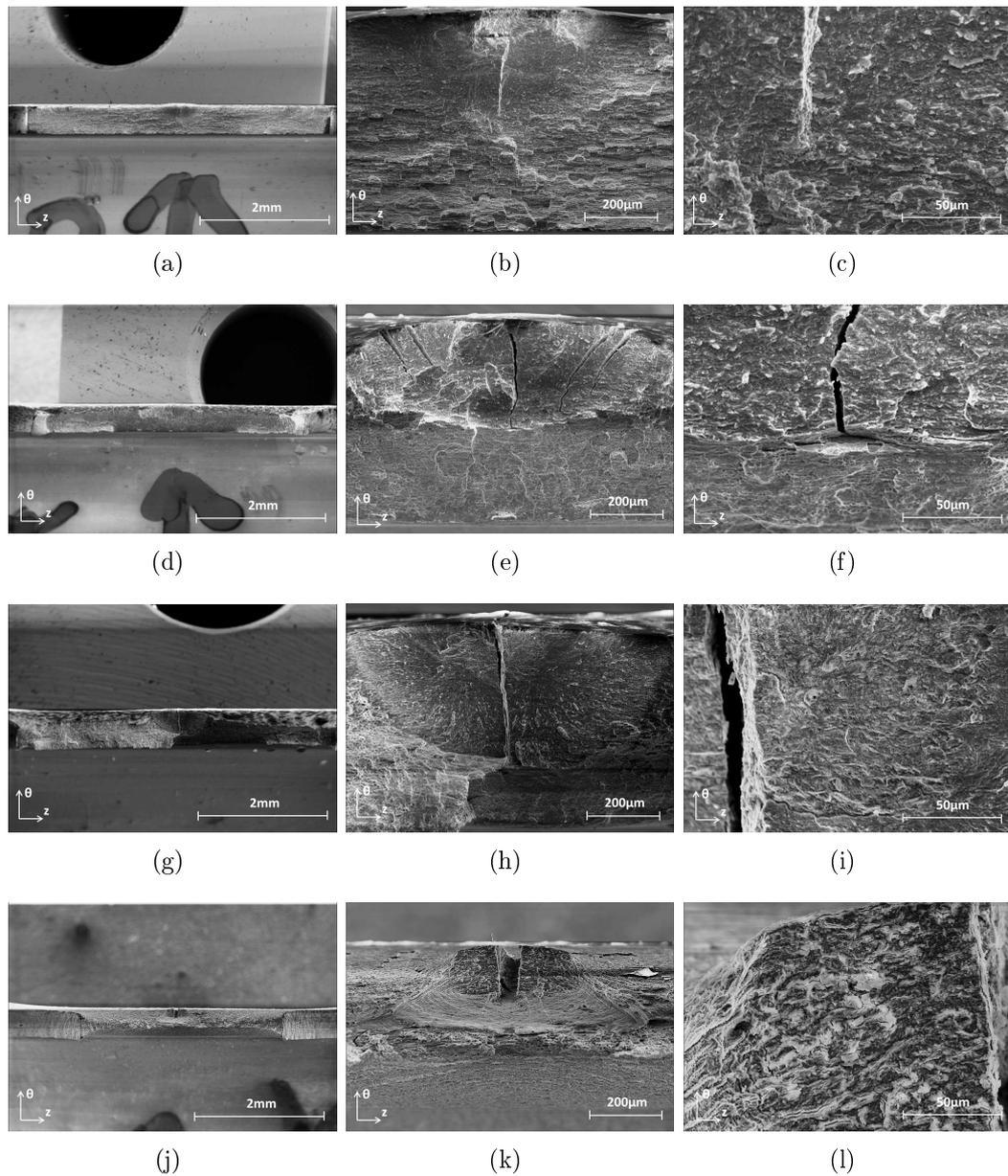


FIGURE 4.39 – Clichés MEB des éprouvettes PST avec blister testées à (a),(b),(c) 25 °C, (d),(e),(f) 350 °C, (g),(h),(i), 480 °C et (j),(k),(l) 600 °C.

en déformation plane, aux encoches, ce processus résultant de la compétition entre la déformation plastique cumulée maximale aux encoches et le niveau de triaxialité élevé au centre de la section utile.

Pour conclure, l'intérêt majeur de l'essai PST réside dans la possibilité de tester un matériau homogène ductile dans un état de déformation plane en déplacement imposé et sans consommer une quantité de matière importante. Cela permet de comparer des matériaux entre eux pour dégager des tendances, notamment concernant la rupture du matériau puisque le mode de rupture est représentatif de celui des gaines (ce qui n'est pas le cas de l'essai HT lorsque le matériau est homogène). L'utilisation de la corrélation d'images permet par exemple de valider le caractère prédictif d'une loi de comportement en comparant les champs calculés et mesurés en surface. La "déformation à rupture PST" ne peut pas être comparée facilement avec d'autres essais (comme l'avait montré Glendening et al. (2005)), pour par exemple évaluer un effet du niveau de biaxialité sur la rupture, ou avec des déformations moyennes mesurées sur gaine après un tir REA en réacteur de recherche. Il est par contre difficile de définir expérimentalement un critère de rupture avec cette éprouvette. Les essais réalisés sont néanmoins utiles dans une perspective de modélisation de la rupture du matériau, à l'instar des essais réalisés sur anneaux HT.

#### 4.5.4 Essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC

##### 4.5.4.1 Courbes charge - déplacement

Les courbes de traction des essais EDC (figure 4.40), HB-EDC (figure 4.41), VHB-EDC L=10 (figure 4.42) et VHB-EDC L=6 (figure 4.43) montrent toutes les mêmes tendances : à 25 °C, la présence d'un blister induit une rupture en phase élastique. En température, la rupture a lieu dans le domaine plastique pour un déplacement de piston d'autant plus faible que la profondeur du blister est importante. Les températures de 25 °C et 350 °C ont été favorisées dans la matrice d'essais, mais quelques essais à 480 °C ont également été réalisés. Les blisters dont la profondeur est notée " $x\mu m/x\mu m$ " correspondent à des blisters où deux bosses proches l'une de l'autre ont été mesurées par contrôle non destructif (leur profondeur a ensuite été validée par contrôle au MEB en post-mortem).

##### 4.5.4.2 Aspect des éprouvettes et fractographie

L'aspect post-mortem des éprouvettes EDC et HB-EDC avec ou sans blister est montré sur la figure 4.44, et pour les essais VHB-EDC L=10 et VHB-L=6 sur la figure 4.45. Cela illustre un certain nombre d'informations déjà fournies, par exemple que la ductilité est réduite par l'augmentation du niveau de biaxialité sur matériau homogène, ou que les essais EDC sans blister ne mènent pas à la rupture de l'échantillon. La marque des brides circumférentielles est visible sur les éprouvettes VHB-EDC. L'éprouvette VHB-EDC L=6 testée à 350 °C sans blister montre le cas d'une rupture au niveau des brides (celle du bas dans le cas présent).

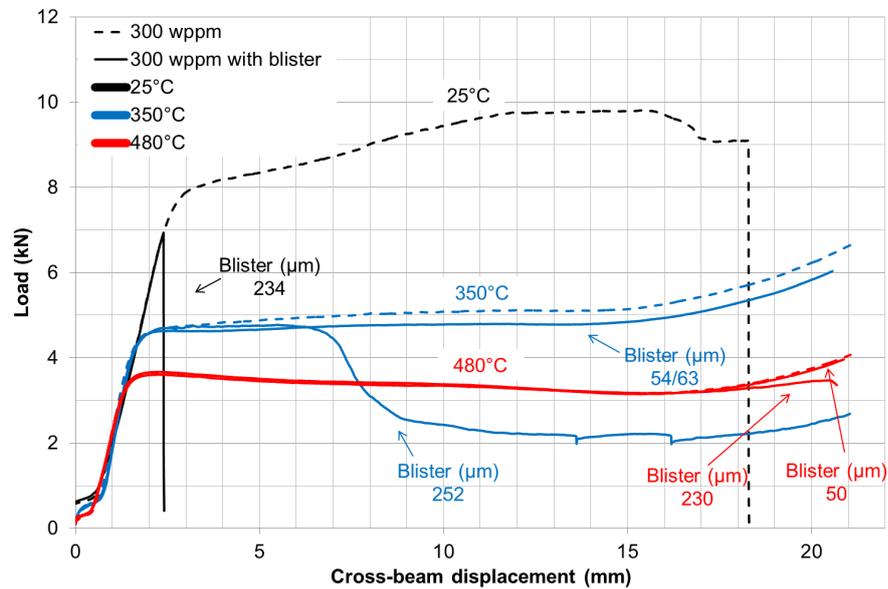


FIGURE 4.40 – Courbes charge - déplacement traverse des essais EDC sur matériau hydruré à 300wppm avec ou sans blister à 25 °C, 350 °C et 480 °C.

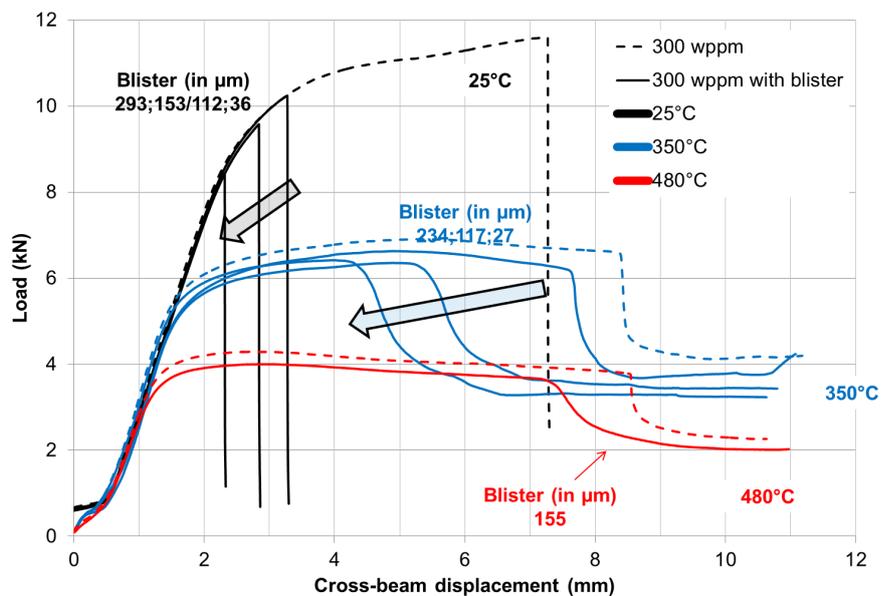


FIGURE 4.41 – Courbes charge - déplacement traverse des essais HB-EDC sur matériau hydruré à 300wppm avec ou sans blister à 25 °C, 350 °C et 480 °C.

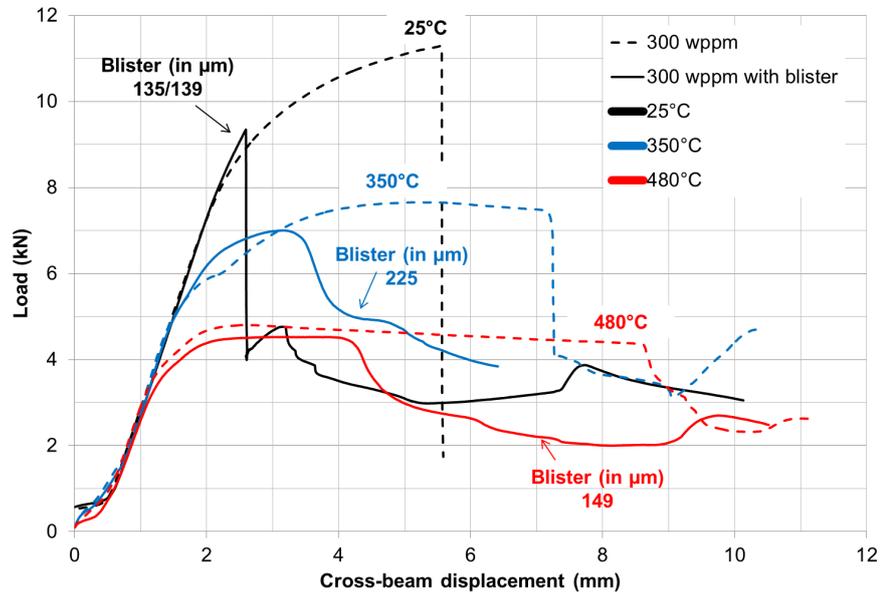


FIGURE 4.42 – Courbes charge - déplacement traverse des essais VHB-EDC L=10 sur matériau hydruré à 300wppm avec ou sans blister à 25 °C, 350 °C et 480 °C.

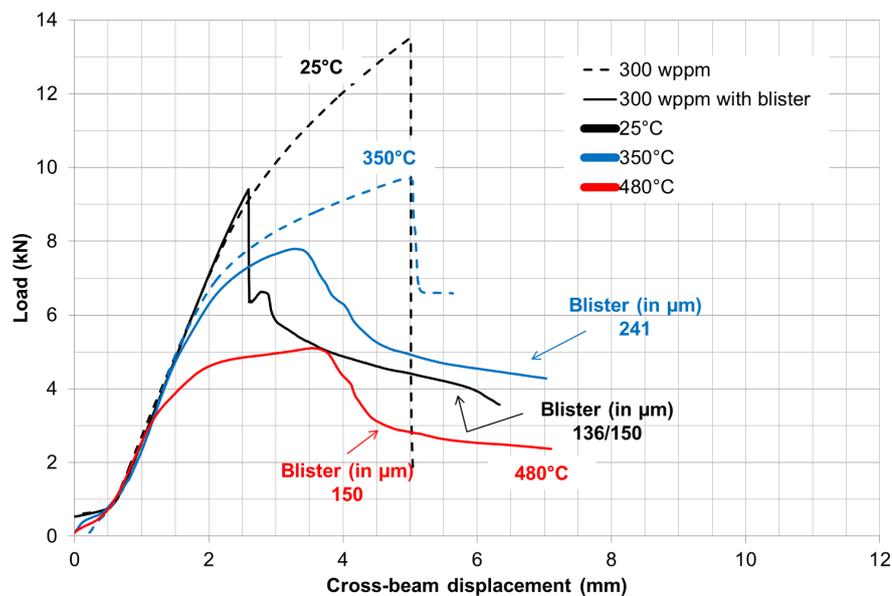


FIGURE 4.43 – Courbes charge - déplacement traverse des essais VHB-EDC L=6 sur matériau hydruré à 300wppm avec ou sans blister à 25 °C, 350 °C et 480 °C.

La surface de rupture d'une éprouvette VHB-EDC (le faciès est identique pour EDC, HB-EDC ou VHB-EDC) rompue à 25 °C (figure 4.46) montre que le blister est plat et que la matrice sous-jacente est constituée de marches liées aux hydrures. À 350 °C le processus de rupture est le suivant (figure 4.47) : le blister est rompu de manière fragile, puis une zone plastique se développe en pointe du blister où de nombreuses cupules de grande taille sont observées, et enfin la rupture a lieu par cisaillement dans une bande inclinée dans l'épaisseur (on peut voir que la mise au point est perdue sur la gauche de la fractographie), où les cupules sont petites et allongées. L'étendue de la fissure radiale est légèrement plus grande que la profondeur du blister puisque cela inclut également la zone avec de larges cupules. Ce mode de rupture est similaire à celui observé sur matériau irradié en présence d'un blister (Papin et al. (2003)). Cela montre la pertinence d'étudier la rupture du Zircaloy-4 non irradié pour définir un critère de rupture qui pourra ensuite être adapté au Zircaloy-4 irradié. Les faciès de rupture de plusieurs éprouvettes EDC et HB-EDC sont montrés sur la figure 4.48. Nous n'avons pas observé davantage de fissures dans les blisters orientés dans le plan radial-circumférentiel pour les essais HB-EDC que pour les essais EDC, tel qu'il avait été observé par Glendening (2004) en sollicitant les éprouvettes entre un état de déformation plane et equibiaxé (figure 4.49). Néanmoins, la contrainte axiale est toujours inférieure à la contrainte circumférentielle dans tous les essais que nous avons effectués. Par ailleurs, les blisters formés dans la présente étude sont pré-fissurés, ce qui pourrait justifier que le chargement mécanique ultérieur n'affecte pas (ou peu) la répartition des fissures observées en post-mortem.

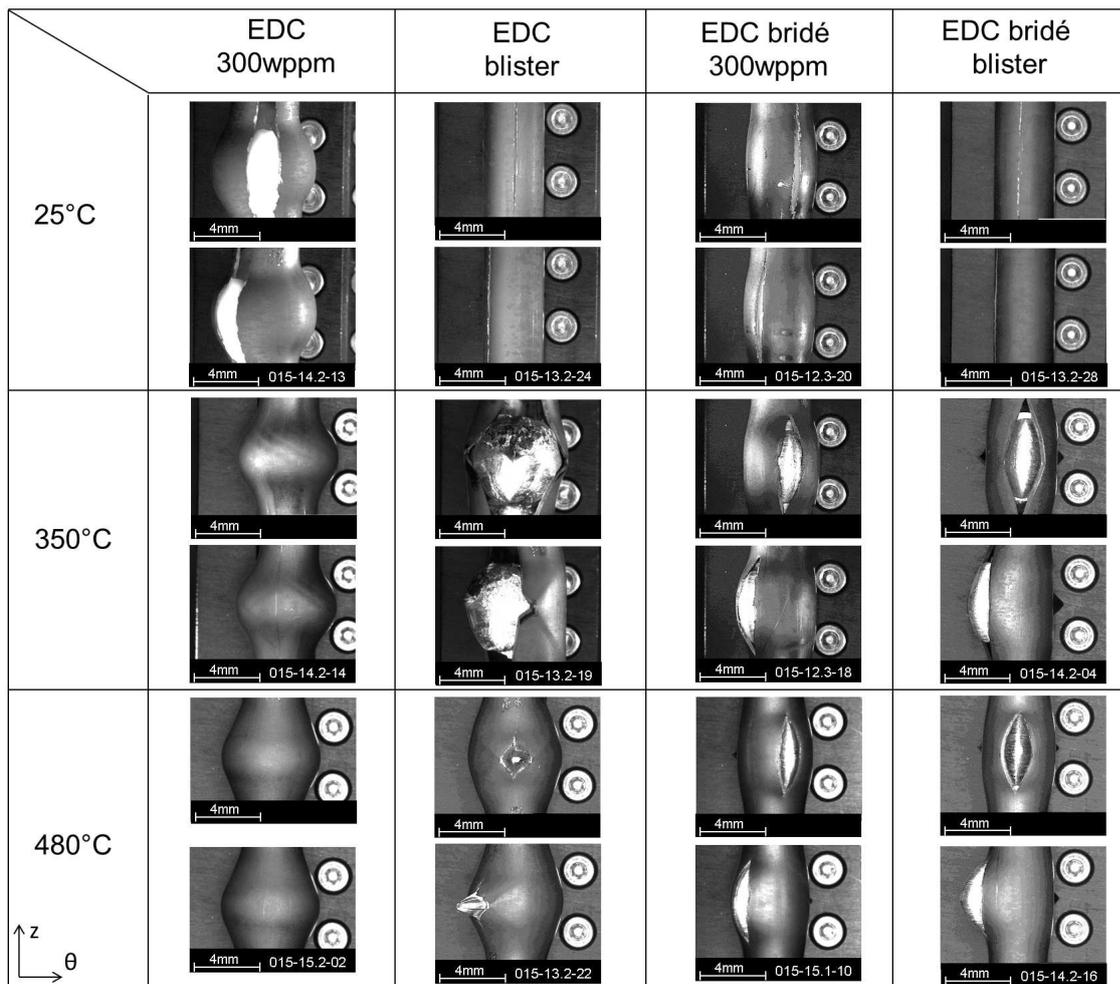


FIGURE 4.44 – Aspects post-mortem des éprouvettes EDC et HB-EDC, selon deux orientations différentes pour chaque éprouvette.

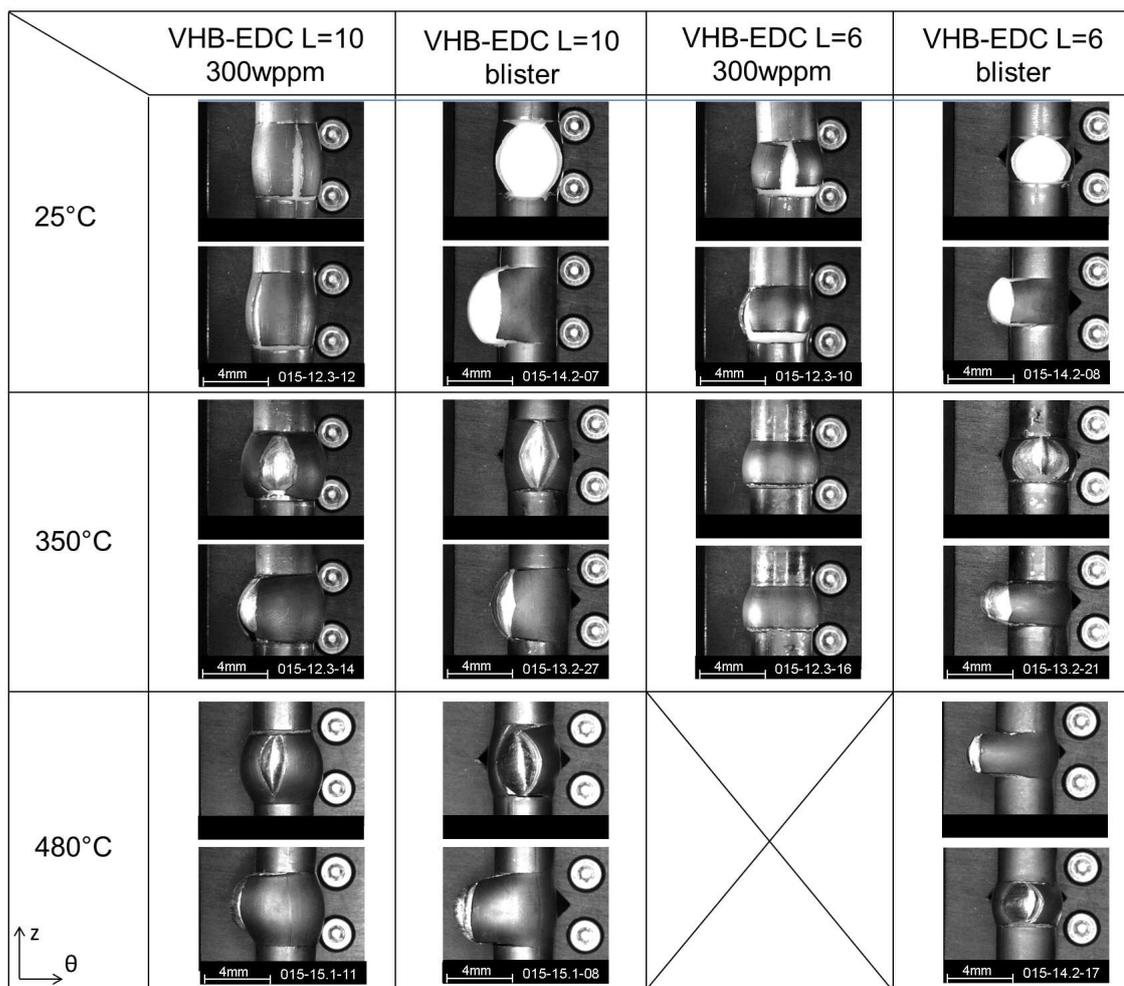


FIGURE 4.45 – Aspects post-mortem des éprouvettes VHB-EDC L=10 et VHB-EDC L=6, selon deux orientations différentes pour chaque éprouvette.

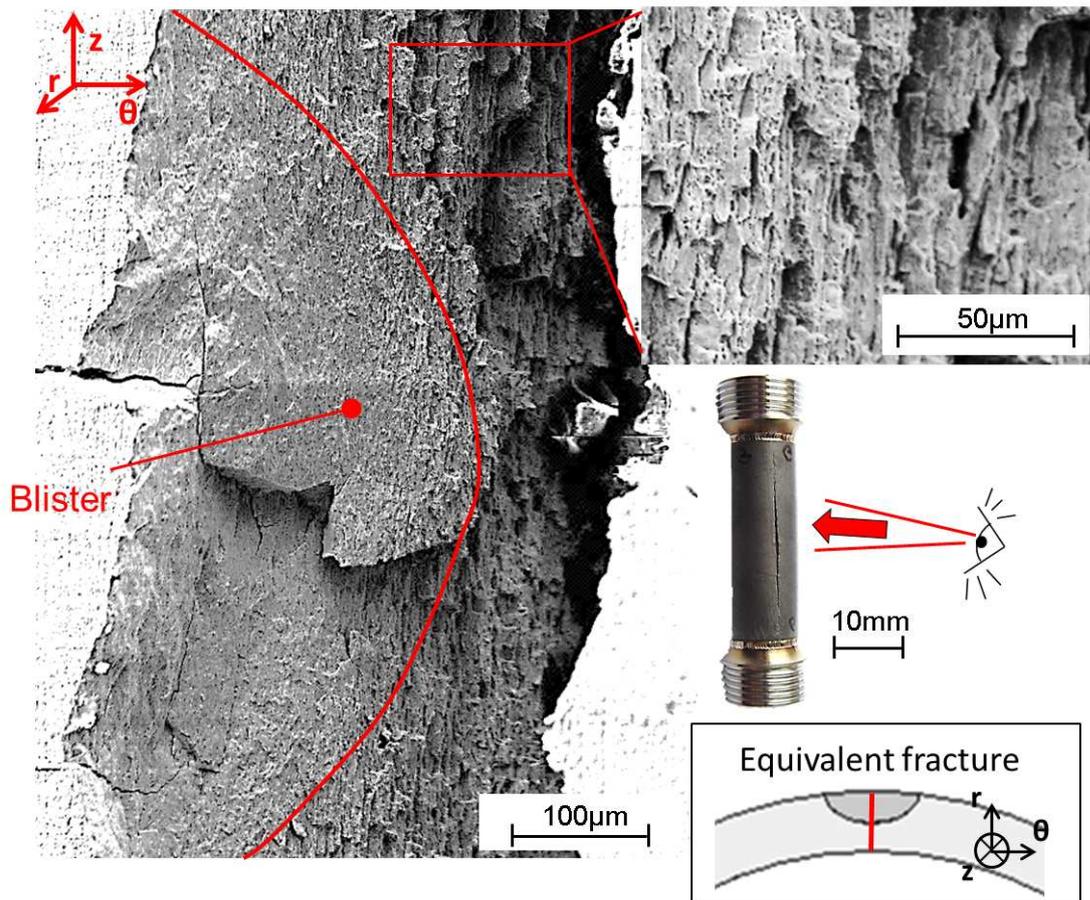


FIGURE 4.46 – Fractographies MEB d'une éprouvette EDC rompue à 25 °C avec un blister de l'ordre de 290  $\mu\text{m}$  de profondeur.

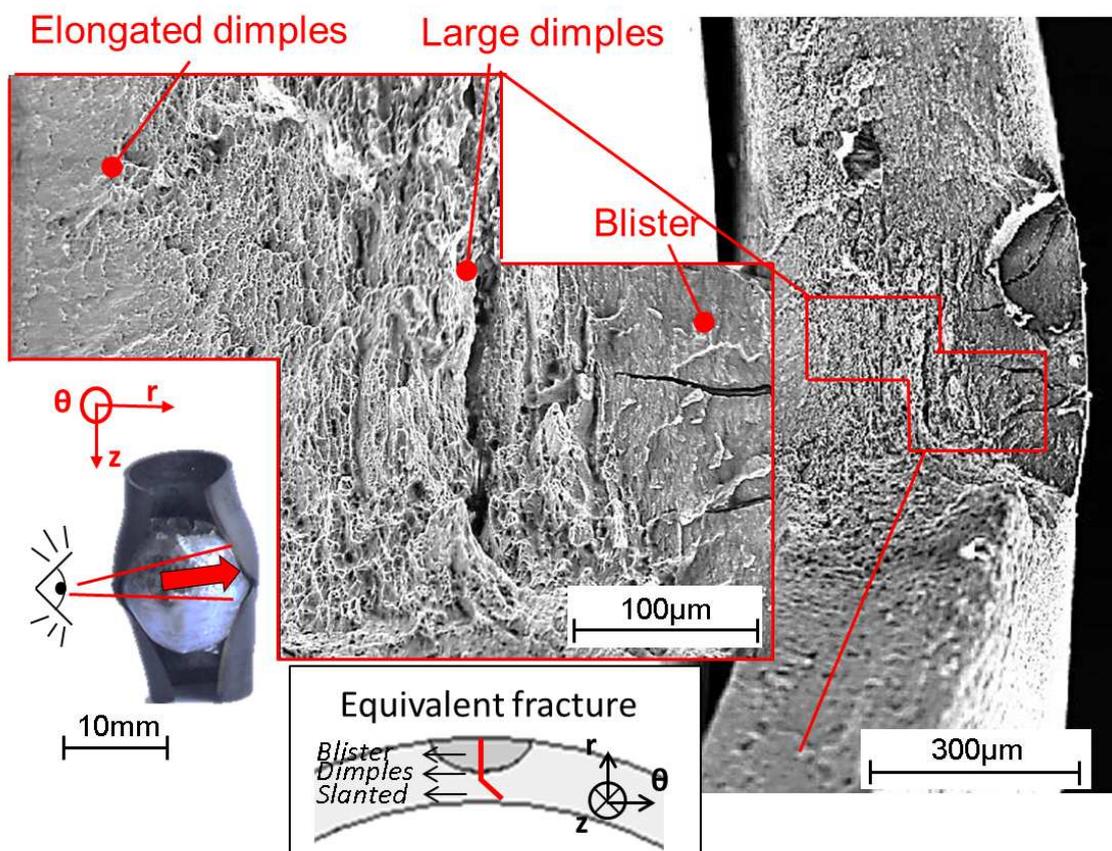


FIGURE 4.47 – Fractographies MEB d'une éprouvette EDC rompue à 350 °C avec un blister de l'ordre de 290  $\mu\text{m}$  de profondeur.

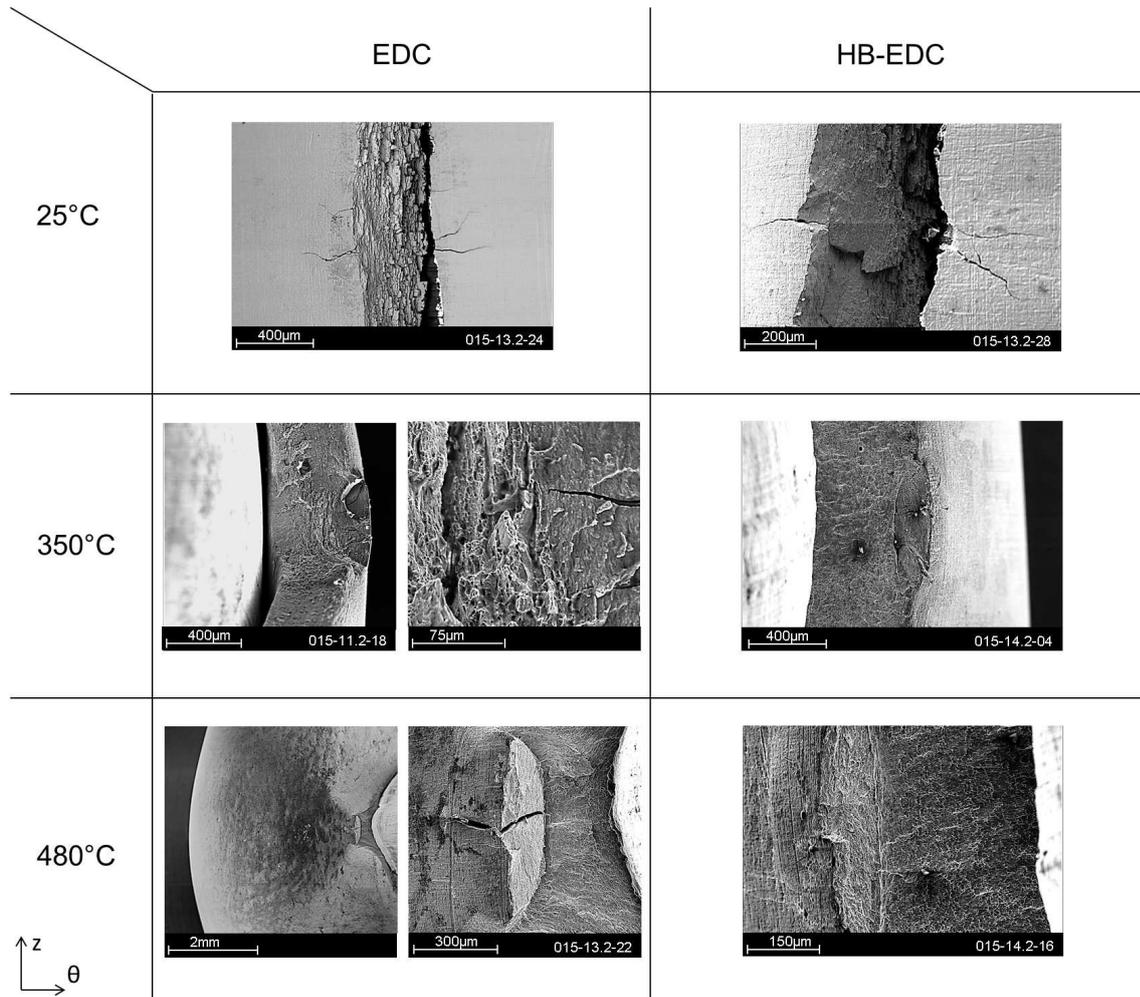


FIGURE 4.48 – Fractographie MEB d'éprouvettes avec blisters rompues lors d'essais EDC ou HB-EDC.

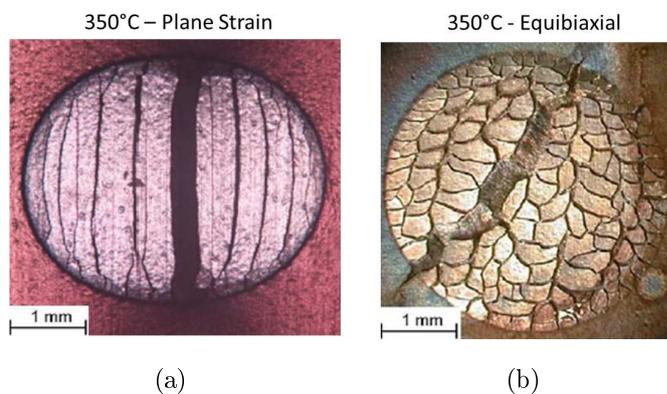


FIGURE 4.49 – Distribution des fissures sur des blisters d'hydrures après essais (a) en déformation plane et (b) équibiaxée sur plaques de Zircaloy-4 détendu testés à 300 °C d'après Glendening et al. (2005).

### 4.5.4.3 Déformation à rupture

En l'absence d'un blister, la déformation diamétrale juste avant la rupture est fortement affectée par le niveau de biaxialité (figure 4.50). Les essais VHB-EDC L=6 ne sont pas représentés lorsque les éprouvettes ne présentent pas de blister, puisque certaines ont rompu au niveau des brides circonférentielles. En présence d'un blister de profondeur variable, la réduction de ductilité est brutale à 25 °C, et plus progressive à 350 °C et 480 °C. Par contre, le niveau de biaxialité entre un état de contrainte uniaxial (EDC) et de déformation plane (HB-EDC et VHB-EDC L=10) n'affecte pas la déformation à rupture en présence d'un blister de profondeur comprise entre 200  $\mu m$  et 250  $\mu m$ , quelle que soit la température. Bien que l'essai HB-EDC n'atteigne pas des conditions de déformation plane sur l'ensemble de la section au plan médian avant 15% de déformation, l'essai HB-EDC résulte néanmoins en un niveau de biaxialité systématiquement supérieur à l'essai EDC. Glendening et al. (2005) ont observé que les déformations à rupture de plaques testées en chargement equibiaxé et en chargement en déformation plane ne varient pas significativement même pour des blisters de profondeur limitée à 25  $\mu m$  (figure 4.51 - que ce soit pour les déformations locales ou moyennes qui donnent des valeurs similaires). Nous avons néanmoins observé que deux éprouvettes EDC avec des blisters de l'ordre de 50  $\mu m$  de profondeur n'ont pas rompu. Cela suppose qu'il existerait un seuil de profondeur de blister au delà duquel le niveau de biaxialité macroscopique compris entre  $0 < \sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} < 0,5$  (présente étude) et  $0,5 < \sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} < 1$  (Glendening et al. (2005)) n'influence pas significativement la déformation à rupture en présence d'un blister d'hydrures. Ce point reste à confirmer car trop peu d'essais EDC ont été réalisés dans la présente étude pour caractériser précisément ce seuil.

En l'absence d'un blister, il est surprenant que Glendening et al. (2005) n'aient pas observé de réduction de déformation locale ou moyenne à rupture à 25 °C (figure 4.51(a) et (b)) lorsque le niveau de biaxialité en contrainte passe de 0,5 à 1. Yunchang et Koss (1985) avaient observé sur matériau non hydruré (ou faiblement <350 wppm) que la déformation à rupture est réduite lorsque le niveau de biaxialité en contrainte augmente de 0 à 0,5 (-66% environ) ainsi qu'entre 0,5 et 1 (de -25% à -40%). Glendening et al. (2005) ont néanmoins observé une réduction de la déformation à rupture à 300 °C (figure 4.51(c) et (d)).

## 4.5.5 Discussion

### 4.5.5.1 Déformation à rupture en présence d'un blister d'hydrures à 25 °C, 350 °C et 480 °C sur Zircaloy-4 non irradié

Les déformations à rupture issues de plusieurs études réalisées à Penn State University sous la direction d'Arthur Motta and Don Koss (Bates (1998), Pierron (2002), Glendening (2004), Daum et al. (2007)) ont été tracées sur la figure 4.52 conjointement aux données obtenues dans la présente étude. Les essais de Pierron (2002) et Glendening (2004) ont été obtenus sur plaques, les essais de Bates (1998)

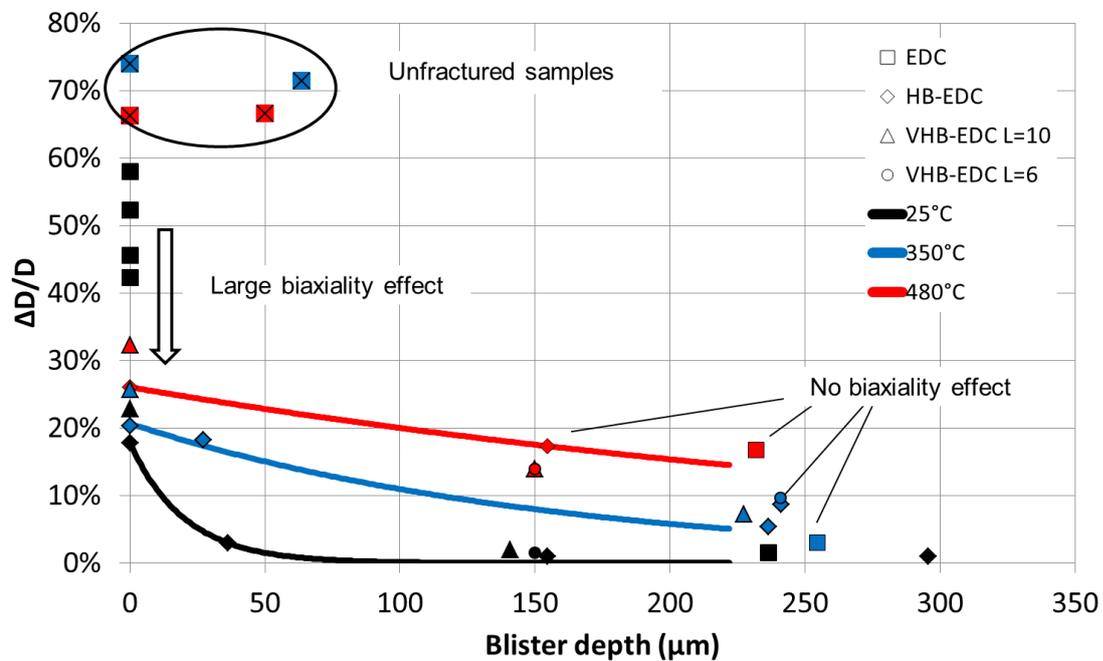


FIGURE 4.50 – Déformation à rupture mesurée sur l'image précédant la rupture pour des essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC L=10 à 25 °C, 350 °C et 480 °C. Certains essais EDC à 25 °C sans blister proviennent de Le Saux (2008).

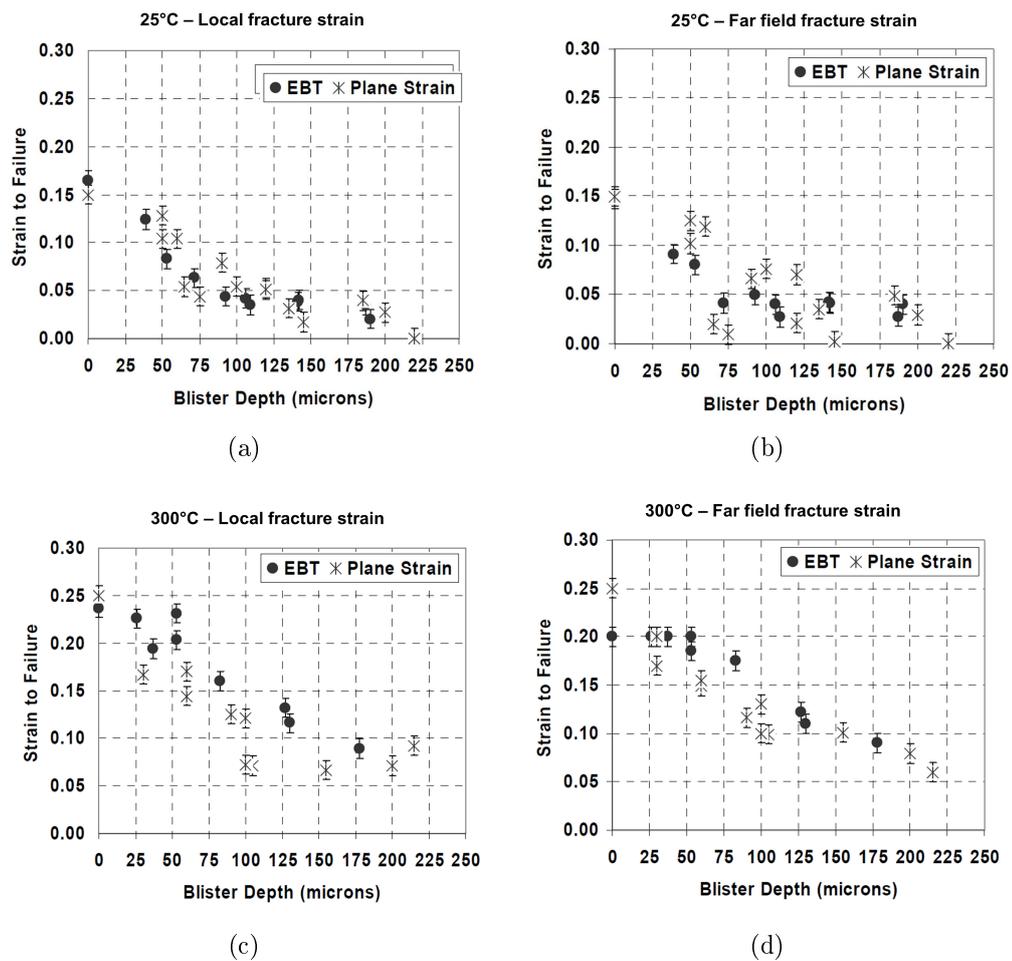


FIGURE 4.51 – Déformation locale à rupture en déformation plane et équibiaxée à (a) et (b) 25 °C ((a) déformation locale et (b) moyenne) puis (c) et (d) 300 °C ((c) déformation locale et (d) moyenne) sur des plaques de Zircaloy-4 détendu non irradiées (Glendening (2004)).

Daum et al. (2007) avec des essais PST. Ces essais PST ont été réalisés sur des éprouvettes contenant des **rims** et **non des blisters** d'hydrures, et il a été montré par Pierron et al. (2003) que les rims sont plus fragilisant qu'un blister pour une même profondeur (ce qui est normal sachant que le rim couvre une zone plus large sur la section utile). Néanmoins, on peut voir sur la figure 4.52 que le niveau de déformation à rupture obtenu avec les essais PST en absence de blister est bien différent de ceux obtenus avec des essais EDC et dérivés, ainsi qu'avec des essais de traction sur plaque. Glendening et al. (2005) avaient proposé de normer les essais PST afin que la déformation à rupture en l'absence d'un blister soit égale à celle obtenue sur plaque. Ils avaient ainsi montré que leurs tendances étaient similaires à 300 °C mais pas à 375 °C où les essais PST avec un blister étaient plus ductiles que les plaques (une fois la déformation à rupture normée). Néanmoins, la figure 4.52 montre que la variabilité des essais PST est forte, notamment pour des blisters de 50  $\mu m$  à 100  $\mu m$  de profondeur. Nous avons donc choisi de ne pas prendre en compte les essais PST dans les ajustements proposés. Les études de Penn State ont généralement rapporté deux déformations à rupture, une déformation locale et une déformation moyenne mesurée dans une zone plus ou moins éloignée de la surface rompue. Néanmoins, les données publiées ne montrent pas systématiquement de différences quantitatives claires entre la déformation locale et la déformation moyenne à rupture. Nous avons utilisé les déformations moyennes lorsqu'elles sont disponibles, les déformations locales à rupture sinon.

Les essais de traction uniaxiale de Puls (1988) sur éprouvette non irradiée avec un blister de laboratoire ne sont pas utilisés, car le matériau Zr-2,5%Nb est différent du Zircaloy-4 et la vitesse de déformation est de l'ordre de  $10^{-4}$ /s (les déformations ne sont de toutes façons pas rapportées). Les essais en flexion quatre points de Raynaud (2009) sur plaques de Zircaloy-4 en présence d'un blister sur matériau non hydruré ne sont pas utilisés car il semble difficile d'en extraire une déformation à rupture.

Ce graphique apporte les informations suivantes. Tout d'abord, les essais EDC et ses dérivés développés dans la présente étude donnent des niveaux de ductilité légèrement inférieurs à ceux des essais sur plaques pour un blister de profondeur donnée, mais ils sont relativement proches. En conséquence, l'ensemble de la base de données sur plaque et EDC et dérivés est utilisée pour proposer l'évolution de la déformation macroscopique moyenne à rupture en fonction de la température et de la profondeur du blister (équation indiquée sur la figure 4.52). En l'absence d'un blister, les essais en déformation plane et equibiaxé sont considérés puisque Glendening et al. (2005) n'avaient pas relevé de différence de déformation à rupture entre ces essais. Par contre, les essais EDC sans blister ne sont pas considérés. Un de nos essais HB-EDC à 25 °C indique que la chute de ductilité en fonction de la profondeur du blister est peut-être plus brutale que l'ajustement proposé. Néanmoins, cette analyse est basée sur un seul essai, et nous n'avons pas réussi à mesurer sa profondeur après essai (l'éprouvette devra être découpé à l'avenir pour contrôler la profondeur de ce blister). Par rapport à l'application industrielle, il serait pertinent de réaliser davantage d'essais pour des profondeurs de 200  $\mu m$  à 300  $\mu m$  puisque nous avons



en présence d'un blister 2) du gradient de teneur en hydrogène et 3) de la fraction d'hydrures réorientés. À 25 °C, Raynaud et al. (2012) ont montré que la ténacité du matériau dans l'épaisseur décroît de  $45MPa\sqrt{m}$  à  $10-15MPa\sqrt{m}$  lorsque la teneur en hydrogène augmente de 0wppm à 500wppm et la fraction d'hydrures radiaux de 0% à 100%. La quantification fine de la réduction de ductilité à 25 °C en fonction de la fraction d'hydrures réorientés et de la teneur en hydrogène sera probablement difficile à confirmer expérimentalement compte tenu des incertitudes expérimentales sur la quantification de la teneur en hydrogène. À 25 °C, les approximations de la mécanique linéaire de la rupture sont justifiées en présence d'un blister. Par contre, la teneur en hydrogène et la fraction d'hydrures radiaux n'affectent pas la ténacité du matériau au-delà de 300 °C d'après Raynaud et al. (2012) (et d'autres équipes - voir discussion de Raynaud et al. (2012)). Nous sommes moins catégoriques sur ce point car nos résultats montrent que la déformation à rupture des essais HB-EDC à 350 °C sans blister décroît de 25% à 20% lorsque la teneur en hydrogène augmente de 0wppm à 1200wppm (figure 4.29). En conséquence, la rupture intervient pour un niveau de déplacement de piston différent sur les courbes de traction (figure 4.28 et 4.27). Cette réduction de ductilité est probablement à attribuer au rôle des hydrures sur l'amorçage de la rupture dans la matrice de zirconium sous le blister, plutôt qu'à la propagation par instabilité plastique. La rupture est néanmoins beaucoup moins sensible à la microstructure d'hydruration à 350 °C (et plus) qu'à 25 °C, et on pourra la considérer identique pour tous les blisters formés dans une première approche. Il sera donc pertinent de restreindre le critère de rupture ductile (amorçage) en présence d'un blister aux températures 350 °C et 480 °C, d'autant plus que le mode de rupture à ces températures est représentatif de celui en RIA (différent de celui à 25 °C).

#### 4.5.5.2 Comparaison des déformations à rupture obtenues sur Zircaloy-4 vierge et irradié, en présence ou non d'un blister

Hermann et al. (2007) ont rapporté les déformations plastiques circonférentielles à rupture obtenues lors d'essais de pression interne effectués dans différentes études sur des gaines de Zircaloy-4 détendu (sauf celles d'Hermann et al. qui sont partiellement recristallisées) irradiées ne présentant pas de blisters. Malgré une dispersion élevée des résultats, ce qui est généralement observé lors d'essais sur matériaux irradiés, les résultats indiquent une diminution de la déformation à rupture avec la fluence que nous proposons d'ajuster par une interpolation linéaire (figure 4.53). Les déformations à rupture sont diminuées de plus de 5 fois, et jusqu'à 35 fois, vis-à-vis de nos essais sur Zircaloy-4 détendu homogène non hydruré non irradié.

Hermann et al. (2007) ont également rapporté que la déformation plastique circonférentielle à rupture en présence d'un blister couvrant de 40% à 50% est réduite de 1,8 à 4,5 fois par rapport à un échantillon de même fluence mais sans blister (Notons que le matériau utilisé par Hermann et al. (2007) est partiellement recristallisé et le diamètre est de 10,75 mm et l'épaisseur de 0,725mm, contre 9,75mm et 0,570mm dans notre cas). Un blister de la moitié de l'épaisseur sur une gaine

irradiée à  $10^{26}n/m^2$  aura donc une déformation plastique circonférentielle à rupture de l'ordre de 0,6%.

La déformation circonférentielle est généralement rapportée après les essais RIA en réacteur de recherche que lorsque le crayon instrumenté n'a pas rompu. Dans ce cas, elle est mesurée comme étant la variation de diamètre externe. Le niveau de déformation atteint dépend du pic appliqué. Concernant les gaines rompues, le travail de simulation de Suzuki et al. (2009) a montré que la déformation circonférentielle à rupture est inférieure à 1,5% en déformation totale, ou 0,5% en déformation plastique. Cela correspond à une gaine irradiée avec un blister puisque toutes les gaines ayant rompu dans CABRI ont été associées à la présence d'un blister d'hydrures. Cette valeur de l'ordre de 0,5% est en accord avec celle de 0,6% d'après obtenue avec l'analyse des données fournies par Hermann et al. (2007).

Du fait de la nécessité d'atteindre typiquement 2.5% de déformation diamétrale pour que le niveau de biaxialité se stabilise à 350 °C (si l'on considère le niveau de biaxialité aux plis), l'essai HB-EDC ne pourra pas être utilisé pour les gaines de Zircaloy-4 détendu très fortement irradiées ( $> 10^{26}n/m^2$ ). Même si la rupture des matériaux irradiés montre généralement un durcissement élevé et faible ductilité macroscopique, le mécanisme d'endommagement reste ductile. Si niveau de biaxialité à rupture est plus faible qu'attendu, alors la valeur de la déformation à rupture ne sera pas conservative. Le niveau de déformation atteint sur les gaines les plus irradiées contenant des blisters d'hydrures sera encore bien moindre, mais nous avons montré que le niveau de biaxialité macroscopique n'affecte pas la déformation à rupture dans ce cas. Autrement dit, ces gaines pourront être sollicitées avec des essais EDC ou HB-EDC pour définir un critère de rupture.

#### 4.5.5.3 Apport de l'essai HB-EDC pour définir des critères de rupture du gainage

L'essai HB-EDC possède de multiples avantages. Tout d'abord, du point de vue de ses caractéristiques techniques :

1. Il permet de solliciter des éprouvettes tubulaires, donc de caractériser la gaine en finition industrielle et de pouvoir être appliqué aux gaines irradiées en réacteur ;
2. C'est un essai en déplacement imposé, permettant de caractériser la rupture du matériau ;
3. Il peut être réalisé jusqu'à de fortes vitesses de déplacement, uniquement limitées par la machine de traction. Une machine de traction électromécanique atteint généralement une vitesse de déplacement de traverse de l'ordre de 1,5mm/s ce qui permet de tester le gainage jusqu'à une vitesse de déformation circonférentielle de 0,05/s. L'utilisation d'une machine servo-hydraulique permettant en général des vitesses de déplacement de traverse de 200 mm/s permet d'envisager des essais jusqu'à plus de 6/s. Cela inclut donc la gamme de vitesses représentative du REA ;

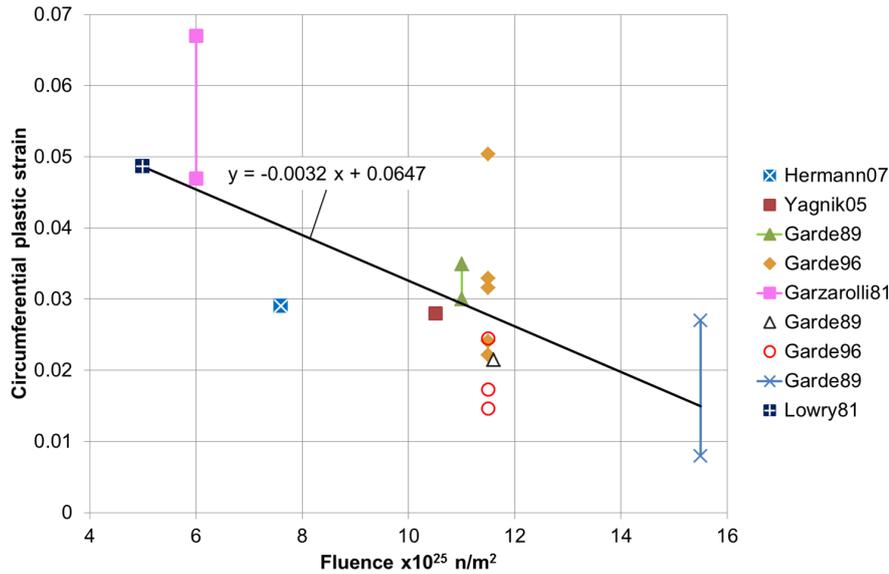


FIGURE 4.53 – Déformations plastiques macroscopiques circonférentielles à rupture en fonction de la fluence lors d’essais de pression interne réalisés entre 315 °C et 371 °C à des vitesses de déformation de l’ordre de  $10^{-5}$ /s. Les données sont rapportées par Hermann et al. (2007) et proviennent de Yagnik et al. (2005), Garde (1989), Garde et al. (1996), Lowry et al. (1981), Garzarolli et al. (1981).

4. Il permet de solliciter l’intégralité de la section utile du gainage et induit des champs mécaniques homogènes dans la circonférence.

D’un point de vue pratique, cet essai possède également plusieurs avantages :

1. Il ne requiert l’utilisation que d’une machine de traction conventionnelle et d’un montage inverseur ;
2. Le dispositif est réutilisable (40 essais réalisés avec le même dispositif lors de la présente étude) ;
3. Le dispositif a été conçu tel que le montage et démontage de l’éprouvette soit simple. L’utilisation de pastilles en acier inoxydable permet de récupérer les pistons qui ne sont pas bloqués dans le média. Les seules pièces non réutilisables sont les bouchons soudés sur les éprouvettes, le média et les pastilles en acier inoxydable ;
4. La consommation de matière est limitée à 30mm, contre typiquement 90mm ou plus pour un essai de pression interne.

Ces caractéristiques techniques et pratiques font de l’essai HB-EDC un bon candidat pour caractériser les matériaux irradiés en cellules blindées. Les défauts identifiés à ce jour de l’essai HB-EDC sont :

- La complexité de l’essai. Les champs mécaniques ne peuvent pas être estimés de manière analytique, ce qui requiert la réalisation de calculs numériques en support. Ces travaux de simulation doivent prendre en compte les interactions média - gainage et probablement piston - média (pour la localisation des plis

en début d'essai), qui sont difficiles à caractériser expérimentalement, tel que les coefficients de frottement. L'apport de mesures de champs de déformation surfaciques par stéréocorrélation permettrait de valider le calcul à une échelle locale. La réduction de ductilité entre EDC et HB-EDC sur matériau sans blister est similaire à celle observée par Yunchang et Koss (1985), ce qui est en accord avec le niveau de biaxialité estimé par les simulations numériques 2D axisymétriques relativement simples que nous avons effectués.

- La présence de plis. À 25 °C, les plis sont très peu marqués que ce soit pour les essais EDC ou HB-EDC. Par contre, ils plus marqués 350 °C et 480 °C. Lors d'essais EDC sur tronçons homogènes (sans blisters) à ces températures élevées, le matériau est suffisamment ductile pour ne pas rompre. Par contre, les tronçons homogènes sont rompus lors d'essais HB-EDC, alors que les plis ne se sont pas encore rejoints. La rupture est initiée au niveau des plis dans ce cas. Cela n'est pas gênant, et nous avons montré qu'un niveau de biaxialité  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0,5$  est atteint après 2% de déformation diamétrale.
- Le niveau de biaxialité **au plan médian** augmente rapidement de  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0$  à  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0,5$  entre 0 et 2.5% de déformation diamétrale à 350 °C. Si l'éprouvette est rompue pour un faible niveau de déformation (<2.5%), le niveau de biaxialité atteint dépend de la déformation à rupture. Cela est limitant dans le cadre d'une application aux matériaux irradiés dont la déformation diamétrale à rupture peut être faible, même à 350 °C. Il pourrait être envisagé d'appliquer une contrainte axiale initiale dans le montage pour atteindre plus rapidement l'état de déformation plane, voir un niveau plus élevé, mais cela requiert de pouvoir contrôler précisément la charge axiale appliquée et posera d'autres questions, comme par exemple l'évolution de cette précharge lors du chauffage pour un essai en température. Quant bien même la déformation diamétrale n'atteint pas 2.5%, le niveau de biaxialité en HB-EDC est toujours supérieur à celui en EDC. En conséquence, la présence de plis ne remet pas en cause la conclusion que le niveau de biaxialité macroscopique n'affecte pas la déformation à rupture en présence d'un blister.
- D'un point de vue pratique, un banc de soudage laser est requis pour fixer les bouchons filetés.

Enfin, l'intérêt majeur de l'essai HB-EDC est que les grandeurs mécaniques qui peuvent être extraites (déformation circonférentielle en fonction du déplacement axial du vérin, champs 2D de déformation en fonction du déplacement vérin si l'on dispose d'un dispositif de stéréocorrélation) sont identiques à celles qui peuvent être extraites avec l'essai EDC. L'essai HB-EDC est complexe, mais moins que d'autres essais mécaniques proposés comme l'essai de magnétoformage (Leclercq et al. (2008)) ou l'essai PST, qui induisent des champs mécaniques hétérogènes, ce qui se traduit par une faible reproductibilité des mesures de déformations à rupture. Le dispositif est fiable et reproductible. L'essai HB-EDC est à notre avis un bon compromis entre complexité et niveau de biaxialité atteint, compatible avec les contraintes d'essais mécaniques en cellules blindées. La complexité des essais VHB-EDC est supérieure, en l'état rédhibitoire pour des essais en cellules blindées.

L'essai HB-EDC ouvre donc des perspectives scientifiques intéressantes en termes d'étude du niveau de biaxialité entre un état  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0$  et  $\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} = 0,5$  pour différents matériaux et gamme de température, en géométrie tubulaire. Par ailleurs, il permet de caractériser la rupture des alliages de zirconium vierges et sans défauts en température, alors que ceux-ci sont suffisamment ductiles pour ne pas rompre lors d'essais EDC. C'est par ailleurs un essai qui est adapté au cadre industriel visant à définir des critères de rupture pour le gainage, puisque les déformations circonférentielles à rupture des crayons soumis à des tirs REA en réacteur de recherche sont également mesurées macroscopiquement via le diamètre externe. Cet essai HB-EDC, utilisé ici dans un contexte d'accident hypothétique REA, pourra être utilisé dans d'autres études visant à caractériser la rupture du gainage.

## 4.6 Synthèse et perspectives

Nous avons présenté plusieurs résultats dans ce chapitre concernant la rupture du gainage en conditions REA.

**Auto-échauffement aux vitesses représentatives du RIA** Des essais de traction suivis par caméra infrarouge ont montré que les vitesses représentatives du REA peuvent mener à des échauffements locaux à rupture importants ( $>100^\circ\text{C}$ ). La gamme de vitesses de déformation de 0,1/s à 10/s marque une transition entre un échauffement limité à 0,1/s et un échauffement de plus d'une centaine de degrés Celsius à 5/s et 10/s. Cet échauffement induit une réduction de l'élongation à rupture, mais l'effet est plus ou moins marqué selon l'essai effectué. Par exemple, la rupture lors d'essais PST est moins affectée par l'échauffement que l'essai HT, puisque l'échauffement est limité aux encoches dans l'essai PST, alors que la rupture est initiée au centre de l'éprouvette. Il convient donc d'être prudent dans l'analyse d'un éventuel "effet de la vitesse de déformation" dans l'analyse directe de base de données ne regroupant que les paramètres macroscopiques d'essais mécaniques. Enfin nous avons relevé des signes de saturation de la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation dans la gamme 0,1/s à 10/s pour des essais à  $25^\circ\text{C}$ . Cet effet est probablement repoussé vers des vitesses de déformation plus élevées en température.

**Développement des essais HB-EDC et VHB-EDC** Deux essais issus d'optimisations de l'essai EDC ont été développés. L'analyse par éléments finis montre que l'essai HB-EDC permet d'atteindre un niveau de déformation plane pour une déformation diamétrale de 2% en présence de plis à  $350^\circ\text{C}$ , et de l'ordre de 15% (en fonction du coefficient de frottement) sur le plan médian à 25 et  $350^\circ\text{C}$ . Cet essai possède de nombreux avantages. Il permet d'obtenir une déformation à rupture directement comparable avec l'essai EDC et avec les gaines rompues lors de tir REA en réacteur de recherche. Ses deux principaux inconvénients sont la complexité de son interprétation, et le fait que le niveau de biaxialité varie rapidement de 0% à 2%

de déformation diamétrale. En conséquence, le niveau de biaxialité atteint à la rupture d'éprouvettes fortement irradiées dépendra du niveau de déformation atteint. La présence de plis n'est pas limitante en l'absence d'un blister, ou en présence d'un blister pour l'essai HB-EDC. Par contre, elle réduit le niveau de biaxialité atteint lors d'un essai EDC. L'extension de l'essai HB-EDC, appelée VHB-EDC, permet d'empêcher la formation de ces plis. Nos tentatives de diminuer la zone permettant la déformation circonférentielle de la gaine ne nous ont pas permis d'atteindre des niveaux de biaxialité significativement plus élevés que l'essai HB-EDC. Certains essais VHB-EDC L=6 ont rompu au niveau des brides circonférentielles. L'essai VHB-EDC requiert plusieurs pièces supplémentaires par rapport à l'essai HB-EDC, qui le rendent moins attractif pour caractériser des matériaux irradiés en cellules blindées. L'essai HB-EDC est un bon compromis entre le niveau de biaxialité atteint (proche de déformations planes) et la faible complexité du dispositif, ce qui fait de lui un bon candidat pour caractériser les gaines irradiées en cellules blindées.

**Rupture du Zircaloy-4 avec ou sans blister** L'effet de blisters sur la rupture du gainage a été étudié avec des essais sur anneaux (HT et PST) puis des essais EDC (EDC, HB-EDC et VHB-EDC). Un effort particulier avait été placé sur la réalisation d'essais sur anneaux PST, qui permettent d'atteindre un état de déformation plane. Néanmoins, nous avons observé que cette géométrie ne permet pas de définir facilement de critère de rupture comparable avec d'autres essais. Cette analyse est confirmée par les essais mécaniques réalisés à Penn State sur des éprouvettes contenant des blisters ou rims d'hydrures. L'analyse des faciès de rupture a montré que le processus de rupture en température de la gaine avec un blister d'hydrures est identique à celui observé lors des essais intégraux en réacteurs de recherche. La déformation à rupture dépend du niveau de biaxialité en absence d'un blister (réduction de 67.7% entre uniaxial et déformation plane), mais elle est indépendante du niveau de biaxialité en présence d'un blister "profond". Cela confirme le résultat de Glendening (2004) qui a observé le même phénomène sur des plaques entre un état de déformation plane et equibiaxé, en cohérence avec le fait que c'est le niveau de biaxialité local en pointe d'un blister qui gouverne l'initiation de la rupture et non pas le niveau de biaxialité macroscopique. Néanmoins, nous avons néanmoins montré que l'indépendance de la déformation à rupture au niveau de biaxialité macroscopique pourrait n'être valable qu'au dessus d'un seuil de profondeur de blister. Celui-ci n'a pu être déterminé précisément mais semble être supérieur à 50  $\mu m$ . Ce point reste à confirmer. Enfin, les déformations à rupture obtenues avec les essais EDC et ses variantes sont comparables à celles obtenues à Penn State University sur plaques. En conséquence, la base actuelle de données d'essais mécaniques avec des blisters d'hydrures permet de proposer l'évolution de la déformation à rupture macroscopique exprimée en déformation diamétrale à rupture, et uniquement fonction de la température et de la profondeur du blister. L'expression identifiée est limitée aux gaines de Zircaloy-4 détendu non irradiées présentant un blister d'hydrures.

**Perspectives** Nous avons préparé une campagne d'essai de pression interne en contrôlant la biaxialité avec un vérin axial pour comparer les résultats obtenus avec ceux des essais HB-EDC. Ces essais devaient être pilotés en déformation imposée, via une mesure du diamètre externe avec un extensomètre. L'intérêt de ces essais est de disposer de formules analytiques pour les champs de contrainte appliqués. Par contre, les éprouvettes demandent une quantité importante de matière (130mm axialement) et sont coûteuses en termes d'usinage. La campagne de mise au point des essais s'est néanmoins révélée trop longue pour être menée à son terme dans le cadre de cette thèse. Ils pourront être réalisés en première perspective.

La deuxième perspective est de réaliser des essais HB-EDC avec suivi par stéréocorrélation pour valider les niveaux de biaxialité atteints.

De plus, des efforts sont requis pour modéliser l'endommagement et la rupture du matériau, notamment en présence d'un blister. Les blisters pourront être considérés comme une fissure. La difficulté résidera probablement dans la prise en compte des hétérogénéités de la matrice sous-jacente (gradient de teneur en hydrogène, hydrures radiaux). Les hydrures ont un effet très marqué à 25 °C, mais plus faible à 350 °C et plus. Cela laisse envisager que l'effet de cette microstructure pourra être supposé identique quelle que soit la taille du blister, si l'on se limite aux températures supérieures à 350 °C qui sont d'intérêt vis-à-vis du contexte industriel. Une première approche pourrait consister en un critère de rupture simple appliqué en post-traitement de type niveau de déformation plastique maximale ou critère de Rice et Tracey sur une matrice à gradient de teneur en hydrogène. Si cela n'est pas suffisant, des modèles plus complexes d'approche locale de la rupture sont possibles (de type Gurson Tveergaard Neddleman comme Grange (1998) et Le Saux (2008) par exemple). Ce travail pourra tout d'abord être effectué sur matériau non irradié, en ajustant le modèle sur les différents essais effectués dans cette thèse et le critère de rupture identifié.

La démarche pourra ensuite être étendue aux matériaux irradiés, en utilisant une loi de comportement adéquate. Cette approche pourra être validée par quelques essais EDC et HB-EDC réalisés sur matériaux irradiés. L'essai HB-EDC ne sera pas a priori utilisable pour définir un critère de rupture sur gaine de Zircaloy-4 détendu irradiées, puisque le niveau de déformation atteint est trop faible pour que le niveau de biaxialité ne se stabilise. Par contre, les essais EDC et HB-EDC pourront tout deux être utilisés en présence d'un blister. Pour mesurer correctement les déformations à rupture à ces faibles niveaux de déformation, le suivi par caméra optique rapide ne sera pas adéquate (2% de précision sur la déformation diamétrale dans la présente étude). Il serait pertinent d'envisager une mesure de diamètre d'une meilleure qualité métrologique, par exemple par ombroscopie avec une nappe laser, dont les systèmes récents permettraient d'atteindre une précision inférieure à 0,1% sur la déformation diamétrale.

# Conclusions

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une approche globale visant à étudier les différents paramètres influençant le comportement et la rupture du gainage en conditions représentatives d'un transitoire de puissance RIA. Trois axes ont été étudiés pour améliorer la représentativité des essais de laboratoire vis-à-vis des conditions RIA : la formation d'un blister d'hydrures et leur impact sur la rupture du gainage, l'auto-échauffement induit par des vitesses de déformation représentatives du RIA, et l'influence du niveau de biaxialité sur la rupture de la gaine. Les principaux résultats de ce travail sont :

## **Blister d'hydrures**

Nous avons développé un dispositif de thermodiffusion pour créer des blisters d'hydrures sur des tronçons de gaines de Zircaloy-4 pré-hydrurés. Les calculs de thermodiffusion réalisés en prenant en compte l'hystérésis de la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium montrent que la plage de température du point froid permettant une croissance rapide des blisters est relativement large (de 150 °C à 260 °C pour une température lointaine de 375 °C), en accord avec le fait que la cinétique de croissance du blister est similaire entre notre étude et des travaux précédents. Par ailleurs, ces résultats indiquent que la cinétique de croissance d'un blister est similaire en réacteur que dans la présente étude (blister de la moitié de l'épaisseur en 1 jour). La majorité des blisters rapportés dans la littérature ont une profondeur limitée à la moitié de l'épaisseur de gainage. Nous avons proposé une hypothèse basée sur l'hystérésis de la limite de solubilité pour expliquer ce phénomène. En pratique, il semble que la condition permettant de former un blister soit que l'écart de température soit supérieur à une vingtaine de degrés Celsius. Le blister pourra donc croître jusqu'à ce qu'il atteigne l'isotherme associée à cette différence de température. Ce raisonnement montre que la formation d'un rim d'hydrure ou d'un blister est pilotée par le gradient thermique appliqué, et par ailleurs qu'il semble nécessaire de considérer l'hystérésis de la limite de solubilité pour modéliser correctement la diffusion d'hydrogène dans les alliages de zirconium.

Les blisters d'hydrures obtenus par thermodiffusion ont été caractérisés en termes de morphologie, de teneur en hydrogène (dans et sous le blister) et de phases cristallographiques. Ce travail a été réalisé avec plusieurs techniques de caractérisation telles que des analyses métallographiques, nanodureté, ERDA, macro- et micro-diffraction aux rayons X en laboratoire et en synchrotron. Le blister est constitué

d'une bosse sur la surface externe et d'un sunburst d'hydrures radiaux dans la matrice sous-jacente, tous deux liés à la densité plus faible des hydrures par rapport au zirconium. Pour expliquer pourquoi le rapport hauteur de bosse sur profondeur de blister est égal à 22% pour le Zircaloy-4 détendu dans notre cas, contre de l'ordre de 10% dans des études précédentes sur Zr-2,5%Nb, nous avons proposé une hypothèse basée sur la différence de texture cristallographique entre ces deux matériaux. Elle est fondée sur une étude complémentaire de modélisation du comportement dilatométrique du Zircaloy-4 hydruré que nous avons réalisé, qui met en évidence le rôle important de la texture cristallographique sur la dilatation induite par l'hydrogène et les hydrures. Cette hypothèse est raisonnable puisque nos résultats montrent que le plan d'habitat des hydrures dans la matrice Zircaloy-4 est conservé dans le blister. Nous avons observé que tous les blisters formés étaient pré-fissurés, probablement lors de la phase de refroidissement puisque les hydrures  $\delta$  ont un coefficient de dilatation thermique plus élevé que celui de zirconium. Enfin, le blister présente un gradient de teneur en hydrogène, tel que la concentration peut être suffisamment élevée pour qu'une partie du blister soit intégralement sous forme d'hydrure  $\delta$ . Seule la phase d'hydrure- $\delta$  a été détectée dans la présente étude.

#### **Echauffement locaux induits par des vitesses de déformation représentatives du RIA et effet sur les résultats d'essais mécaniques**

Nous avons réalisé des essais de traction à 25 °C sur des éprouvettes annulaires de type HT et PST avec suivi par caméra infrarouge. Nous avons montré que la gamme de vitesses de déformation de 0,1/s à 10/s marque une transition entre un échauffement local limité et un échauffement local de plus d'une centaine de degrés. L'effet de cet échauffement sur la rupture peut varier d'un essai à l'autre et dépend du paramètre mesuré. Ainsi, l'élongation à rupture des essais HT est réduite en présence d'échauffement, alors que la réduction de section à rupture du matériau augmente. L'essai HT est plus affecté par cet échauffement que l'essai PST, car la rupture des éprouvettes PST n'est pas initiée dans la zone où la plasticité se localise mais dans la zone où le niveau de biaxialité est le plus élevé. Il convient donc d'être prudent dans l'analyse d'éventuels "effets de la vitesse de déformation" sur la rupture. Plus précisément, il ne faut pas considérer directement une éventuelle réduction de l'allongement à rupture observée lorsque la vitesse de déformation augmente à partir de 0,1/s sur une géométrie donnée comme étant une propriété intrinsèque au matériau, ou une sensibilité de l'endommagement à la vitesse de déformation.

#### **Développement de l'essai HB-EDC et VHB-EDC pour étudier l'effet du niveau de biaxialité sur la rupture des gaines**

Nous avons développé deux optimisations de l'essai EDC pour atteindre des niveaux de biaxialité de chargement mécanique plus élevés. Les calculs réalisés par éléments finis montrent que ces essais permettent d'atteindre un état de déformation plane pour des éprouvettes dont la ductilité mesurée comme étant la déformation diamétrale à rupture est supérieure à 15% à 25 °C et 2.5% à 350 °C. L'essai HB-EDC possède de multiples avantages et le dispositif conçu permet d'envisager son utilisation

tion en cellules blindées pour caractériser les matériaux irradiés. Cet essai permet de définir un critère de rupture avec le niveau de déformation diamétrale, ce qui est comparable aux mesures issues de crayons rompus lors de tirs RIA en réacteur de recherche, d'essais en pression interne pilotés en déformation diamétrale ou d'essais EDC. Cet avantage est important car les déformations à rupture issues d'essais PST ne sont pas facilement comparables à celles obtenues avec d'autres essais, quelle que soit la technique qui a pu être utilisée pour mesurer cette déformation (corrélation d'images, espacement entre micro-indentations).

### **Effet des blisters d'hydrures sur la rupture du matériau**

L'effet fragilisant des blisters d'hydrures sur la rupture du matériau a été étudié avec des essais sur anneaux (HT et PST) puis des essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC. Les essais HT et PST n'ont pas permis de mesurer des déformations à rupture pouvant être utilisées pour déterminer un critère de rupture, mais ils pourront être utiles dans la perspective de modéliser de la rupture du Zircaloy-4 hydruré en présence d'un blister. Par contre, les essais EDC (avec blister) et les essais HB-EDC et VHB-EDC nous ont permis de mesurer la réduction de la déformation à rupture en fonction de la profondeur des blisters d'hydrures. La déformation à rupture dépend du niveau de biaxialité en absence d'un blister (réduction de 67.7% entre uniaxial et déformation plane), mais elle est indépendante du niveau de biaxialité en présence d'un blister "profond". Cela confirme le résultat de Glendening (2004) qui a observé le même phénomène sur des plaques entre un état de déformation plane et equibiaxé, en cohérence avec le fait que c'est le niveau de biaxialité local en pointe d'un blister qui gouverne l'initiation de la rupture et non pas le niveau de biaxialité macroscopique. Néanmoins, nous avons néanmoins montré que l'indépendance de la déformation à rupture au niveau de biaxialité macroscopique pourrait n'être valable qu'au dessus d'un seuil de profondeur de blister. Celui-ci n'a pu être déterminé précisément mais semble être supérieur à 50  $\mu m$ . Ce point reste à confirmer. Enfin, les déformations à rupture obtenues avec les essais EDC et ses variantes sont comparables à celles obtenues à Penn State University sur plaques. En conséquence, la base actuelle de données d'essais mécaniques avec des blisters d'hydrures permet de proposer l'évolution de la déformation à rupture macroscopique exprimée en déformation diamétrale à rupture, et uniquement fonction de la température et de la profondeur du blister. L'expression identifiée est limitée aux gaines de Zircaloy-4 détendu non irradiées présentant un blister d'hydrures.



# Perspectives

## **Progresser dans la compréhension de l'interaction hydrogène - zirconium et la caractérisation des blisters d'hydrures**

Des efforts sont requis pour progresser dans la compréhension de l'interaction hydrogène - zirconium, qui dépasse le cadre de l'étude des blisters d'hydrures. Le développement d'un dispositif permettant d'effectuer des expériences de thermodiffusion me semble particulièrement intéressant pour confirmer l'importance de considérer deux limites de solubilité dans la modélisation de la diffusion d'hydrogène. Par ailleurs, il serait intéressant de poursuivre l'étude de la dilatation induite par l'hydrogène, en réalisant des mesures d'évolution de dimensions d'éprouvettes avant et après chargement gazeux dans des directions où les facteurs de Kearns du matériau sont très différents. En parallèle, ré-identifier le volume partiel de l'hydrogène dans le zirconium, et son caractère anisotrope, me semble pertinent car le poids de ce terme est important dans la simulation de la dilatation induite par l'hydrogène. Ces perspectives offrirait des éléments de compréhension importants pour analyser les différences observées entre des blisters formés sur différents alliages de zirconium, dont la texture cristallographique peut être différente.

Il serait également utile de progresser dans la caractérisation des blisters d'hydrures. Concernant la présence de fissures dans les blisters, nous avons essayé de les observer par tomographie-X, mais sans succès pour des raisons techniques (acquisition arrêtée en cours d'expérience). Cette expérience pourrait être tentée de nouveau. Elle permettrait par exemple d'observer si les pré-fissures se propagent jusque dans le sunburst (ce qui serait important à considérer dans des travaux de modélisation de la rupture en présence d'un blister). Par ailleurs, la teneur en hydrogène pourrait être mesurée rapidement avec la LIBS dans des blisters de différentes tailles, après l'avoir calibrée avec des mesures ERDA.

Une autre perspective est la mise au point d'un calcul 3D de mécanique-thermique-diffusion pour modéliser la croissance d'un blister. Notre travail a permis de définir les paramètres et le modèle de diffusion à utiliser, avec l'hystérésis de la limite de solubilité. La prise en compte d'une carte thermique 3D laisse envisager la possibilité d'un calcul plus prédictif de la cinétique de croissance d'un blister. Cela permettra par ailleurs d'évaluer les champs mécaniques qui se développent sous et dans le blister lors de sa formation, puis de confirmer que les fissures des blisters apparaissent lors de refroidissement.

En parallèle de ce calcul, des expériences de micro-DRX supplémentaires permet-

traient de mesurer les contraintes résiduelles sous et dans le blister, ce qui offrirait des éléments de comparaison intéressants simulation - expérience. Cela ouvrirait également des perspectives liées à la comparaison entre les blisters dans des gaines de Zircaloy-4 ou de Zr-2,5%Nb. Si notre hypothèse expliquant pourquoi le rapport hauteur de bosse sur profondeur de blister est plus petit pour les gaines Zr-2,5% est correcte, alors le champ de contrainte circonférentielle sous les blisters de Zr-2,5%Nb devraient être plus important. Par ailleurs, cela pourrait se traduire par des fissures majoritairement circonférentielles (avant essai mécanique) dans les blisters de Zr-2,5%Nb, mais cela n'a pas été rapporté à ce jour.

### **Modélisation des échauffements locaux induits par des vitesses de déformation représentatives du RIA**

Nous avons montré qu'il est important de prendre en compte la conversion du travail plastique en chaleur dans le modèle de comportement, pour les vitesses de déformation supérieures à 0,1/s. Cela requiert de prendre en compte le paramètre de Taylor-Quinney et la conduction de la chaleur. Nous avons essayé de mesurer le paramètre de Taylor-Quinney expérimentalement, en couplant une mesure infrarouge et optique et en effectuant un calcul de sources de chaleur locale, mais le traitement numérique développé ne nous a pas permis de l'identifier. Pour envisager d'identifier expérimentalement ce paramètre à l'échelle macroscopique (en lien avec la perspective d'une modélisation macroscopique du comportement), il sera nécessaire de considérer des géométries d'éprouvettes plus simples, par exemple sur des plaques, testées selon différentes directions de sollicitations. Malgré ces précautions, l'identification de ce coefficient demande un travail important (voir Pottier et al. (2012) par exemple). En première approche, nous avons envisagé de considérer un coefficient de Taylor-Quinney constant et d'effectuer un calcul thermo-mécanique faiblement couplé mais itératif. À chaque pas de temps, les grandeurs mécanique sont calculées, puis le champs thermique (avec la conduction de la chaleur), puis les grandeurs mécaniques sont calculées de nouveau etc jusqu'à convergence sur un critère donné. Les résultats obtenus pourront être comparés aux mesures expérimentales que nous avons effectué.

### **Études complémentaires concernant les essais HB-EDC et VHB-EDC**

L'essai HB-EDC ne permet pas d'explorer des niveaux de biaxialité élevés si le matériau possède une faible ductilité, et les essais VHB-EDC que nous avons développés ne permettent pas d'améliorer ce point. De plus, ces essais permettent d'atteindre un état de déformation plane, ce qui n'est que la borne inférieure de niveau de biaxialité du RIA. On pourrait augmenter le niveau de biaxialité atteint dans l'essai HB-EDC en appliquant une précharge axiale à l'éprouvette. Une autre perspective intéressante est de poursuivre l'effort de modélisation de cet essai par simulation numérique. Ce travail n'est pas trivial, puisque la réponse macroscopique mesurable (charge, déplacement piston, déformation diamétrale) est le résultat de la contribution de plusieurs paramètres mal connus et difficilement identifiables tels que les différents coefficients de frottement. Un modèle par éléments finis plus complexe serait souhaitable, no-

tamment pour reproduire le contact entre le piston et le media avec éventuellement une technique de remaillage pour remplacer les éléments du média dont le niveau de déformation est trop important. Néanmoins, les coefficients de frottement évoluent probablement au cours de l'essai, et il me semble particulièrement complexe d'identifier l'évolution de chacun d'eux de manière indépendante. L'approche suivie par Le Saux (2008) d'étudier numériquement l'effet de chaque coefficient de frottement (supposé constant), ainsi que l'observation de la formation des plis tel que réalisé lors de la présente étude me semblent être des voies intéressantes pour valider ces calculs.

Par ailleurs, il serait utile d'avoir une mesure locale de la biaxialité à rupture, via le dépôt d'une microgrille, ou mieux encore tout du long de l'essai par stéréocorrélation. Cette mesure de champ 2D surfacique sur des surfaces non planes, aujourd'hui accessible dans plusieurs laboratoires, apporterait une validation utile de la simulation numérique. Ces essais de compréhension seraient particulièrement intéressants pour mesurer l'évolution du niveau de biaxialité en début d'essai.

Enfin, le suivi par caméra optique rapide nous a été utile pour observer le processus de rupture et mesurer des déformations à rupture fiables. Cependant, le diamètre à rupture n'est mesuré qu'avec 2% de précision. Il serait pertinent d'envisager une mesure de diamètre d'une meilleure qualité métrologique dans le cadre d'une application industrielle. Une mesure par ombroscopie avec une nappe laser permettrait par exemple d'atteindre une précision de l'ordre de 0,1%, ou moins, sur la déformation diamétrale.

### **Modélisation de la rupture en présence de blister et extension aux matériaux irradiés**

Le processus de rupture des essais PST et EDC (et ses dérivés) à 350 °C et 480 °C sont similaires à ceux observés en réacteur de recherche. Les résultats expérimentaux acquis sur matériau non irradié peuvent donc être utilisés pour ajuster une modélisation de la rupture du matériau (et éventuellement de l'endommagement), puis de le transposer sur matériau irradié. La réalisation de quelques essais mécaniques sur matériaux irradiés, notamment EDC et HB-EDC, est essentielle à la validation de ce futur critère de rupture.



# Bibliographie

- Adamson, R. (2006). Recovery of irradiation damage by post-irradiation thermal annealing : Relevance to hydrogen solubility and dry storage issues. Rapport 1013446, EPRI.
- Afanasievaa, E., Evdokimova, I., Likhanskiia, V., Sorokina, A., Novikovb, V. (2002). Model development of fuel failure in water reactors due to cladding hydrogenization. Dans : *Proceedings of a Technical Meeting : Fuel failure in water reactors : Causes and mitigation*, pp. 203–216. IAEA-TECDOC-1345, Bratislava, Slovakia.
- AFNOR (2003). Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et des paramètres des matériaux.
- AFNOR (2010). Métaux-durs - Détermination métallographique de la microstructure - partie 2 : mesurage de la taille de grains de WC.
- Agrawal, A., Kashyap, Y., Sarkar, P., Behra, A., Shukla, M., Singh, R., Sinha, A., Chakravartty, J. (2012). Study of hydride blisters in Zr-alloy using neutron tomography. *Journal of Nuclear Materials* 421, 47–53.
- Alam, A., Hellwig., C. (2008). Cladding tube deformation test for stress reorientation of hybrides. *Journal of ASTM International* 5(2), 635–649.
- Allegre, S., Sachot, L., Rabouille, O. (2011). Patent us 2011/0116680 a1 : Method of analysing an image of hydrides in a metal alloy, notably in a nuclear fuel cladding alloy.
- Allen, B. (2010). Advanced techniques for the characterization of hydrided zirconium alloy. Ph.d. thesis, Queen's University.
- Andersson, T., Wilson, A. (1979). Ductility of Zircaloy canning tubes in relation to stress ratio in biaxial testing. Dans : J. Schemel, T. Papazoglou, editeurs, *4th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 60–71. ASTM STP681.
- Artola, P., Rousseau, B. (2007). Microscopic interpretation of a pure chemical contribution to the Soret effect. *Physical Review Letters* 98(12), 125901.
- Asher, R., Trowse, F. (1970). The distribution of hydrogen in zirconium alloy fuel cladding : The effects of heat flux. *Journal of Nuclear Materials* 35(1), 115–121.

- ASTM (2011). E230 : Standard specification and temperature electromotive force (emf) tables for standardized thermocouples.
- Aufore, L. (1997). Etude du transport de l'hydrogène produit lors de la corrosion des gaines d'éléments combustibles des réacteurs à eau sous pression dans la zirconie et le Zircaloy-4. Ph.d. thesis, Université de la méditerranée - Aix-Marseille II.
- Austin, J., Elleman, T., Verghese, K. (1974). Tritium diffusion in Zircaloy-2 in the temperature range -78 to 204°C. *Journal of Nuclear Materials* 51, 321–329.
- Auzoux, Q. (2012). Communication privée.
- Baglin, J., Kellock, A., Crockett, M., Shih, A. (1992). Absolute cross section for hydrogen forward scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 64(1-4), 469–474.
- Bai, J., Prioul, C., François, D. (1991a). Effect of hydrides on the mechanical properties of Zircaloy-4. Dans : M. Jono, N. Gakkai, K. Zaidan, editeurs, *ICM6*. Kyoto, Japan.
- Bai, J., Prioul, C., Pelchat, J., Barcelo, F. (1991b). Effect of hydrides on the ductile-brittle transition in stress-relieved, recrystallized and beta treated Zircaloy-4. Dans : *Fuel for the 90' - ANS-ENS*.
- Bailey, J. (1963). Electron microscope observations on the precipitation of zirconium hydride in zirconium. *Acta Metallurgica* 11, 267–280.
- Balogh, L., Brown, D.W., Mosbrucker, P., Long, F., Daymond, M.R. (2012). Dislocation structure evolution induced by irradiation and plastic deformation in the Zr-2.5Nb nuclear structural material determined by neutron diffraction line profile analysis. *Acta Materialia* 60(15), 5567–5577.
- Balourdet, M., Bernaudat, C., Basini, V., Hourdequin, N. (1999). The PROMETRA programme : Assessment of mechanical properties of Zircaloy-4 fuel cladding during an RIA. Dans : S. Pil Chang, editeur, *15th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*, pp. 485–492. Korean Nuclear Society, Seoul, Korea.
- Banerjee, S., Mukhopadhyay, P. (2007). *Phase transformations : Example from Titanium and Zirconium alloys*. Elsevier.
- Barberis, P., Rebeyrolle, V., Vermoyal, J., Chabretou, V., Vassault, J. (2007). CASTA DIVA : Experiments and modeling of oxide-induced deformation in nuclear components. Dans : M. Limback, B.F. Kammenzind, editeurs, *15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 612–630. ASTM STP 1505, Sunriver, Oregon.
- Barraclough, K., Beevers, C. (1969a). On the preparation of bulk homogeneous specimens of zirconium hydrides. *Journal of Nuclear Materials* 33(3), 296–301.

- Barraclough, K., Beevers, C. (1969b). Some observations on the deformation characteristics of bulk polycrystalline zirconium hydrides - part 1 : The deformation and fracture of hydrides based on the delta phase. *Journal of Materials Science* 4, 518–525.
- Barraclough, K., Beevers, C. (1970). Some observations on the phase transformations in zirconium hydrides. *Journal of Nuclear Materials* 34(2), 125–134.
- Bates, D. (1998). Influence of stress state and hydrogen on deformation and failure of Zircaloy-4. Master of science, Penn State University.
- Beck, R. (1962). Thermophysical properties of zirconium hydrides. *American Society of Metals Transactions Quarterly* 55, 556–567.
- Beevers, C., Barraclough, K. (1969). Some observations on the deformation characteristics of bulk polycrystalline zirconium hydrides - part 2 : Deformation of epsilon hydrides. *Journal of Materials Science* 4, 802–808.
- Berat-Robert, L., Limon, R., Cappelaere, C., Maury, R., Pele, J., Pelchat, J., Prioul, C., Bouffieux, P., Diz, J. (1999). Rapport SEMI/LEMO/PU/99-039, CEA Saclay.
- Besson, V. (2007). Modelling of Clad-to-Coolant Heat Transfer for RIA Applications. *Journal of Nuclear Science and Technology* 44(2), 211–221.
- Bisor-Melloul, C. (2010). Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP - Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4. Ph.d. thesis, Université d'Evry.
- Bisor-Melloul, C., Tupin, M., Bossis, P., Chêne, J., Jomard, F. (2009). Influence of zirconium hydrides on Zircaloy-4 corrosion in PWR conditions. Dans : *14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*. Virginia, USA.
- Blat, M. (1998). Préchargement en hydrogène de matériau de gainage en vue de la détermination de l'énergie d'activation du processus de corrosion. Rapport HT-45/98/005/A, EDF.
- Blat-Yrieix, M., Ambard, A., Watroba, C., Miquet, A., Legris, A. (2010). How to obtain in laboratory representative hydride blisters on zirconium alloys : A survey of surface effect. Dans : M. Limback, B. Barbéris, éditeurs, *16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*. ASTM STP 1529, Chengdu, China.
- Blat-Yrieix, M., Legris, A., Thuinet, L. (2008). La précipitation d'hydrures dans le zirconium : effets de la contrainte. Dans : *Journée thématique MECAMAT "Transformation de phases et réactivité"*.

- Blomqvist, J., Olofsson, J., Alvarez, A., Bjerken, C. (2011). Structure and thermodynamical properties of zirconium hydrides from first-principles. Dans : J. Busby, G. Llevbare, P. Andresen, editeurs, *15th International Conference Environmental Segregation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*. Colorado Springs, USA.
- Bossis, P. (1999). Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces. Ph.d. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- Bossis, P., Pecheur, D., Hanifi, K., Thomazet, J., Blat, M. (2005). Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4. Dans : B. Kammenzind, P. Rudling, editeurs, *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, volume 3, pp. 494–525. ASTM STP 1467, Stockholm, Sweden.
- Bouffieux, P., Legras, L. (2000). Effect of hydriding on the cold work recovery and creep of Zircaloy-4 cladding tubes. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*.
- Brachet, J. (2012). Communication privée.
- Brachet, J., Portier, L., Forgeron, T., Hivroz, J., Hamon, D., Guilbert, T., Bredel, T., Yvon, P., Mardon, J.P., Jacques, P. (2001). Influence of hydrogen content on the alpha/beta phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 and M5 alloys during the first phase of LOCA transient. Dans : G. Moan, P. Rudling, editeurs, *13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 673–701. ASTM STP 1423, West Conshohocken, PA, USA.
- Bradbrook, J., Lorimer, G., Ridley, N. (1972). The precipitation of zirconium hydride in zirconium and Zircaloy-2. *Journal of Nuclear Materials* 42, 142–160.
- Bruni, G., Lewis, B., Thompson, W. (2011). Framework model for hydrogen redistribution in Zircaloy sheathing. *Journal of Nuclear Materials* 409(1), 33–39.
- Buscaglia, G., Dari, E. (1992). Analisis en dos y tres dimensiones de la precipitacion de hidruros en centrales nucleares de tubos de presion. Dans : M. Venere, editeur, *8 Congreso sobre métodos numéricos y sus aplicaciones*. Bariloche, Argentina.
- Buscaglia, G., Saliba, R. (1992). Simulacion de la migracion de hidrogeno en aleaciones de zirconio. *Revista internacional de metodos numericos para calculo y disenio en ingenieria* 8(4), 395–406.
- Busser, V. (2009). Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelles de type RIA. Ph.d. thesis, INSA Lyon.
- Byrne, T. (1984). Hydride precipitation and blister growth modelling - progress report n° 1. Rapport 84-30-H, Ontario Hydro research division.

- Byrne, T. (1985). Hydride precipitation and blister growth modelling - progress report n° 2. Rapport 85-29-H, Ontario Hydro research division.
- Byrne, T., Gadala, M., Leger, M. (1985). Hydrogen redistribution due to temperature gradients in zirconium alloys - a finite element approach. Dans : *8th International Conference in Structural Mechanics in Reactor Technology*.
- Cameron, D., Duncan, R. (1977). On the existence of a memory effect in hydride precipitation in cold-worked Zr-2.5Nb. *Journal of Nuclear Materials* 68(3), 340–344.
- Campitelli, E. (2005). Assessment of mechanical properties in unirradiated and irradiated Zircalloys and steels with non-standard tests and finite element calculations. Ph. d thesis, École polytechnique fédérale de Lausanne.
- Cann, C., Atrens, A. (1980). A metallographic study of the terminal solubility of hydrogen in zirconium at low hydrogen concentrations. *Journal of Nuclear Materials* 88(42), 42–50.
- Canny, J. (1986). Pattern analysis and machine intelligence. *Artificial intelligence laboratory, MIT PAMI-8(6)*, 679–698.
- Carpenter, G. (1973). The dilatation misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium. *Journal of Nuclear Materials* 48, 264–266.
- Carpenter, G. (1978). The precipitation of gamma-zirconium hydride in zirconium. *Acta Metallurgica* 26, 1225–1235.
- Castelnaud, O., Drakopoulos, M., Schroer, C., Snigireva, I., Snigirev, A., Ungar, T. (2001). Dislocation density analysis in single grains of steel by X-ray scanning microdiffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 467-468, Part 2, 1245–1248.
- Cazalis, B., Desquines, J., Poussard, C., Petit, M., Monerie, Y., Bernaudat, C., Yvon, P., Averty, X. (2007). The PROMETRA program : Fuel cladding mechanical behavior under high strain rate. *Nuclear Technology* 157, 215–229.
- Cheng, Y., Cheng, C. (2004). Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. *Materials Science and Engineering* 44, 91–149.
- Cheong, Y., Gong, U., Choo, K., Kim, S., Kim, Y. (2001). Formation and Growth of hydride blisters in Zr-2.5Nb Pressure tubes. *Journal of the Korean Nuclear Society* 33(2), 192–200.
- Chu, H., Wu, S., Kuo, R. (2008). Hydride reorientation in Zircaloy-4 cladding. *Journal of Nuclear Materials* 373, 319–327.
- Chu, H., Wu, S., Chien, K., Kuo, R. (2007). Effect of radial hydrides on the axial and hoop mechanical properties of Zircaloy-4 cladding. *Journal of Nuclear Materials* 362, 93–103.

- Chu, H., Wu, S., Chien, K., Kuo, R., Chang, S. (2005). Effect of radial hydrides on mechanical properties of Zircaloy-4 cladding. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*, pp. 481–497. Kyoto, Japon.
- Chung, H., Daum, R., Hiller, J., Billone, M. (2002). Characteristics of hydride precipitation and reorientation in spent-fuel cladding. Dans : *13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 561–582. ASTM STP 1423, West Conshohocken, PA.
- Chung, H., Kassner, T. (1998). Cladding metallurgy and fracture behavior during reactivity-initiated accidents at high burnup. *Nuclear Engineering and Design* 186, 411–427.
- Colas, K. (2012). Fundamental experiments on hydride reorientation in Zircaloy. Ph.d. thesis, Penn State University.
- Coleman, C. (2011). Delayed hydride cracking considerations relevant to spent nuclear fuel storage. Rapport, EPRI, Palo Alto, CA 1022921.
- Coleman, C., Ambler, J. (1983). Solubility of hydrogen isotopes in stressed hydride-forming metals. *Scripta Metallurgica et Materialia* 17, 77–82.
- Couet, A., Motta, A., Comstock, R., Paul, R. (2012). Cold neutron prompt gamma activation analysis, a non-destructive technique for hydrogen level assessment in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 425, 211–217.
- Couterne, J., Cizeron, G. (1966). Determination des coefficients principaux d'expansion thermique du zirconium alpha. *Journal of Nuclear Materials* 20(1), 75–82.
- Couvreur, F., Gatty, R., Andre, G. (1998). Rapport SEMI/LECM/RT98-67, CEA Saclay.
- Cox, B., Ling, V. (1979). Effect of thermal cycling on the movement of the (alpha-Zr+Zr-1.6Nb) phase boundary in Zr-2.5Nb. Rapport 6538, AECl.
- Cranswick, L., Root, J. (2004). Neutrons for probing hydrogen in metals. Dans : *Neutrons and Energy for the Future*. Washington DC.
- Cupp, C., Flubacher, P. (1962). An auto-radiographic technique for the study of tritium in metals and its application to diffusion in zirconium at 149°C and 240°C. *Journal of Nuclear Materials* 6, 213–228.
- Dali, Y. (2007). Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes. Ph.d. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Darby, M.I., Read, M.N., Taylor, K.N.R. (1978). The energy of interstitial hydrogen in alpha zirconium. *Physica status solidi A* 50(1), 203–211.

- Darby, M., Evans, G.R., Read, M.N. (1981). Self-consistent screening of hydrogen in zirconium. *Journal of Physics F : Metal Physics* 11, 1023–1033.
- Daum, R., Majumdar, S., Billone, M. (2007). Mechanical behavior of high burnup Zircaloy-4 fuel cladding - experiments and analyses of ring compression loading. Dans : M. Limback, B.F. Kammenzind, editeurs, *15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 119–137. ASTM STP 1505, Sunriver, Oregon, Etats Unis.
- Daum, R., Chu, Y., Motta, A. (2009). Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-Ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials* 392(3), 453–463.
- Delafosse, D., Lapasset, G., Kubin, L. (1993). Dynamic strain ageing and crack propagation in the 2091 Al-Li alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia* 29(11), 1379–1384.
- Derep, J., Ibrahim, S., Rouby, R., Fantozzi, G. (1980). Deformation behavior of Zircaloy-4 between 77K and 900K. *Acta Metallurgica* 28, 607–619.
- Despang, F., Bernhardt, A., Lode, A., Hanke, T., Handtrack, D., Kieback, B., Gellinsky, M. (2010). Response of human bone marrow stromal cells to a novel ultra-fine-grained and dispersion-strengthened titanium-based material. *Acta Biomaterialia* 6(3), 1006–1013.
- Desquines, J., Cazalis, B., Bernaudat, C., Poussard, C., Averty, X., Yvon, P. (2005). Mechanical properties of Zircaloy-4 PWR fuel cladding with burnup 54-64MWd/kgU and implications for RIA behavior. Dans : B. Kammenzind, P. Rudling, editeurs, *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, volume 2, pp. 851–872. ASTM STP 1467, Stockholm, Sweden.
- Desquines, J., Koss, D., Motta, A., Cazalis, B., Petit, M. (2011). The issue of stress state during mechanical tests to assess cladding performance during a reactivity-initiated accident (RIA). *Journal of Nuclear Materials* 412(2), 250–267.
- Doan, D. (2009). Comportement et rupture d'alliages de zirconium des crayons de combustible dans les centrales Nucléaires en situation accidentelle de type RIA. Ph.d. thesis, Ecole des Mines de Paris, Centre des Matériaux d'Evry.
- Domain, C., Besson, R., Legris, A. (2002). Atomic-scale ab-initio study of the Zr-H system : I. bulk properties. *Acta Materialia* 50, 3513–3526.
- Domizzi, G., Enrique, R., Ovejero-Garcia, J., Buscaglia, G. (1996). Blister growth in zirconium alloys : experimentation and modeling. *Journal of Nuclear Materials* 229, 36–47.
- Domizzi, G., Vigna, G., Bermúdez, S., Ovejero-Garcia, J. (1999). Hydride distribution around a blister in Zr-2.5Nb pressure tubes. *Journal of Nuclear Materials* 275, 255–267.

- Dostal, M., Grigoriev, V., Hallstadius, L., Valach, M. (2012). Validation of the expansion due to compression test FEM model. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Manchester, United Kingdom.
- Dostal, M., Valach, M. (2010). First Attempt to Model the Expansion Due to Compression Test using Finite Element Code COSMOSM. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Orlando, Florida, USA.
- Dostal, M., Valach, M., Zymák, J. (2011). Extension of parametric calculations of the expansion due to compression test using FEM model. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Chengdu, China.
- Douglas, T. (1958). The zirconium-hydrogen system : some thermodynamic properties from a heat content study. *Journal of the American Chemical Society* 80, 5040–5046.
- Douglass, D. (1971). The metallurgy of zirconium. Rapport, IAEA - Atomic energy review.
- Ducastelle, F., Caudron, R., Costa, P. (1969). Electron properties of the hydrides of ti-h and zr-h systems. Rapport, Office National d'Etude et de Recherches Aérospatiales.
- Dufourneaud, O., Varias, A. (2001). Elastic-plastic deformation of a nuclear fuel cladding specimen under the internal pressure of a polymer pellet. Rapport Report PA-03-06-01,, Malmö University, Malmö, Sweden.
- Dufourneaud, O., Varias, A., Grigoriev, V., Jakobsson, R., Schrire, D. (2002). Numerical simulation of the expansion due to compression test. Dans : J. Eberhardsteiner, H. Mang, F. Rammerstorfer, éditeurs, *Fifth World Congress on Computational Mechanics*. Vienna, Austria.
- Dunlop, J., Bréchet, Y., Legras, L., Zurob, H. (2007). Modelling isothermal and non-isothermal recrystallisation kinetics : Application to Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 366(1-2), 178–186.
- Dupin, N., Ansara, I., Servant, C., Toffolon, C., Lemaignan, C., Brachet, J. (1999). A thermodynamic database for zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 275, 287–295.
- Education, U.C.f.M. (2012). <http://www.materials.ac.uk/elearning/matter/introductiontopointdefects/interstitials/>.
- El-Wakil, M. (1971). *Nuclear heat transport*. International Textbook Company, Limited.
- Elbachiri, K., Crepin, J., Bretheau, T., Rebeyrolle, V. (2003). Influence de la microstructure des alliages de zirconium sur leur sensibilité à la vitesse de déformation et à la température. Dans : *16ème Congrès Français de Mécanique*. Nice, France.

- Ells, C. (1968). Hydride precipitates in zirconium alloys (a review). *Journal of Nuclear Materials* 28, 129–151.
- Ells, C. (1970). Stress orientation of hydride in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 35, 306–315.
- Ells, C., McQuillan, A. (1956). A study of the hydrogen-pressure relationships in zirconium-hydrogen system. *Journal Institute of Metals* 85, 89–96.
- Erickson, W., Hardie, D. (1964). The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in alpha-zirconium. *Journal of Nuclear Materials* 13, 254–262.
- Eshelby, J. (1959). The elastic field outside an ellipsoidal inclusion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical* 252(1271), 561–569.
- Espagno, L., Azou, P., Bastien, P. (1959). Dilatometric study of the Zirconium/Hydrogen system between ambient temperature and 550°C. *Comptes rendus académie des sciences* 248, 2003–2005.
- Feugas, X., Conforto, E. (2009). Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium. Dans : *PlastOx - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement*, p. 161–178. Argelès-sur-Mer, France.
- Ferguson, I. (1976). Computed X-Ray powder diffraction patterns and densities for corundum, aluminium, zirconium, delta-UZr<sub>2</sub>, and the zirconium hydrides. Rapport 2438, United Kingdom Atomic Energy Authority.
- Fick, A. (1855). On liquid diffusion. *Philosophical Magazine* 4(10), 30–39.
- Field, G., Dunn, J., Cheadle, B. (1985). An Analysis of the Pressure Tube Rupture at Pickering NGS "A" Unit 2. *Canadian Metallurgical Quarterly* 24(3), 181–188.
- Forsberg, K., Massih, A. (1990). Redistribution of hydrogen in Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials* 172, 130–134.
- François, D. (2005). Essai mécanique des métaux : essais de dureté. Rapport M4160, Techniques de l'ingénieur.
- Fredette, J. (2007). Orientation of hydrides in Zr-2.5Nb tubes under biaxial stress. Dans : M. Limback, B.F. Kammenzind, éditeurs, *15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*. ASTM STP 1505, Sunriver, Oregon.
- Fuketa, T. (2012). *Comprehensive nuclear materials : 2.22 Transient response of LWR Fuels (RIA)*. Elsevier.

- Fuketa, T., Sasajima, H., Mori, Y., Homma, K., Tanzawa, S., Ishijima, K., Kobayashi, S., Kamata, H., Sakai, H. (1995). Behavior of pre-irradiated fuel under a simulated RIA condition (Results of NSRR test JM-5). Rapport JAERI research 95-078, JAERI.
- Fuketa, T., Sasajima, H., Mori, Y., Ishijima, K. (1997). Fuel failure and fission gas release in high burnup PWR fuels under RIA conditions. *Journal of Nuclear Materials* 248, 249–256.
- Fuketa, T., Sugiyama, T. (2009). Current RIA-related regulatory criteria in Japan and their technical basis. Dans : *Workshop RIA*. Paris, France.
- Gallou, C. (2006). La LIBS analyse les matériaux dans leur environnement. *Photoniques* 24, 36–39.
- Garde, A. (1989). Effects of Irradiation and Hydriding on the Mechanical Properties of Zircaloy-4 at High Fluence. Dans : L.F.P. Van Swam, C. Eucken, éditeurs, *8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 548–569. ASTM STP 1023, San Diego, USA.
- Garde, A., Smith, G., Pirek, R. (1996). Effects of hydride precipitate localization and neutron fluence on the ductility of irradiated Zircaloy-4. Dans : E. Bradley, G. Sabol, éditeurs, *11th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 407–430. ASTM STP 1295, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- Garlea, E., Garlea, V.O., Choo, H., Hubbard, C.R., Liaw, P.K. (2007). Neutron incoherent scattering measurements on hydrogen-charged Zircaloy-4. *Materials Science Forum* 539-543, 1443–1448.
- Garzarolli, F., Manzel, R., Schonfeld, H., Steinberg, E. (1981). Influence of final annealing on mechanical properties of zircaloy before and after irradiation. Dans : *6th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*, p. C2/1. Paris, France.
- Garzarolli, F., Manzel, R., Seibold, A. (2001). Corrosion phenomena at high burnup. Dans : *10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*. Lake Tahoe, Nevada.
- Gavoille, P. (2012). Communication privée.
- Geelhood, K., Beyer, C., W.G., L. (2008). PNNL Stress/Strain Correlation for Zircaloy. Rapport PNNL-17700, Pacific northwest national laboratory.
- Gerl, M. (1968). Contribution à l'étude théorique et expérimentale de la thermodiffusion de défauts ponctuels dans les métaux. Ph.d. thesis, Faculté des sciences d'Orsay - Université de Paris.
- Geyer, P. (1999). Comportement élasto-viscoplastique de tubes en Zircaloy-4 : approche expérimentale et modélisation micromécanique. Ph.d. thesis, Ecole des Mines de Paris.

- Giroldi, J., Vizcaino, P., Flores, A., Banchik, A. (2009). Hydrogen terminal solid solubility determinations in Zr-2.5Nb pressure tube microstructure in an extended concentration range. *Journal of Alloys and Compounds* 474(1-2), 140–146.
- Glendening, A., Koss, D., Motta, A., Pierron, O., Daum, R. (2005). Failure of hydrided Zircaloy-4 under equal biaxial and plane-strain tensile deformation. *Journal of ASTM international* 2(6), 833–850.
- Glendening, A. (2004). Influence of hydride blisters on the failure of Zircaloy-4 under equal biaxial tension. Ph.d. thesis, Penn State University.
- Goldak, J., Lloyd, L.T., Barrett, C.S. (1966). Lattice Parameters, Thermal Expansions, and Gruneisen Coefficients of Zirconium, 4.2 to 1130°K. *Physical Review* 144(2), 478–484.
- Gomez, M., Domizzi, G., Lopez Pumarega, M., Ruzzante, J. (2006). Characterization of hydrogen concentration in Zircaloy-4 using ultrasonic techniques. *Journal of Nuclear Materials* 353, 167–176.
- Goon, E., Malgiolo, J. (1958). X-Ray diffraction studies of the hydrides of zirconium, titanium and hafnium at elevated temperatures. Rapport NY0-6547, U.S. atomic Energy Commission.
- Gosmain, L. (2010). Laser induced breakdown spectroscopy characterization of hydrogen in zirconium alloys. Dans : *Hotlab - Hot LABORatory and remote handling*. Dimitrovgrad, Russie.
- Goudeau, P., Coupeau, C., Foucher, F., Colin, J., Geandier, G., Tamura, N. (2006). Etude des propriétés mécaniques locales de films minces et revêtements par diffraction X en micro faisceaux (micro DRX). Dans : *Matériaux 2006*. Dijon, France.
- Graff, S. (2006). Viscoplastic behavior of zirconium alloys in the temperatures range 20°C-400°C : characterization and modeling of strain ageing phenomena. Ph.d. thesis, Ecole des Mines de Paris.
- Grange, M. (1998). Fragilisation du Zircaloy-4 par l'hydrogène : comportement, mécanismes d'endommagement, interaction avec la couche d'oxyde, simulation numérique. Ph.d. thesis, Ecole des Mines de Paris.
- Grange, M., Besson, J., Andrieu, E. (2000). Anisotropic behavior and rupture of hydrided Zircaloy-4 sheets. *Metallurgical and Materials Transactions A* 31, 679–690.
- Gravereau, P. (2012). *Livre : Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. Université de Bordeaux - Institut de Chimie de Matière Condensée de Bordeaux.
- Greger, G., Munzel, H., Kunz, W., Schwierczinski, A. (1980). Diffusion of tritium in Zircaloy-2. *Journal of Nuclear Materials* 88, 15–22.

- Griffiths, M., Gilbert, R., Fidleris, V., Tucker, R., Adamson, R. (1987). Neutron damage in zirconium alloys irradiated at 644 to 710K. *Journal of Nuclear Materials* 150, 159–168.
- Grigoriev, V., Jakobsson, R., Schrire, D. (2001). Experimental evaluation of critical strain energy density for irradiated cladding under simulated RIA conditions. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Stockholm, Sweden.
- Grigoriev, V., Jakobsson, R., Schrire, D., Ledergerber, G., Sugiyama, T., Nagase, F., Fuketa, T., Hallstadius, L., S., V. (2010). RIA Failure of High Burn-up Fuel Rod Irradiated in KKL : Out-of-Pile Mechanical Simulation and Comparison with Pulse Reactor Tests. Dans : P. Barberis, editeur, *16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*. ASTM STP 1529, Chengdu, China.
- Guedeney, P., Trotabas, M. (1991). Caractérisation du comportement du combustible Fragéma à fort taux de combustion. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Avignon, France.
- Gulbransen, E., Andrew, K. (1954). Diffusion of hydrogen and deuterium in high purity zirconium. *Journal of Electrochemical Society* 101, 560–566.
- Guo, X., Shi, S., Zhang, Q., Ma, X. (2008). An elastoplastic phase-field model for the evolution of hydride precipitation in zirconium. part i : Smooth specimen. *Journal of Nuclear Materials* 378(1), 110–119.
- Hammersley, A. (1997). Fit2d : An introduction and overview. Rapport Internal Report ESRF97HA02T, European Synchrotron Radiation Facility.
- Hashizume, K., Hayakawa, M., Koganemaru, M., Sugisaki, M. (1993). Temperature dependence of heat of transport of hydrogen in zirconium. *Defect and Diffusion Forum* 95 - 98, 323–328.
- Hashizume, K., Sugisaki, M., Hatano, K., Ohmori, T., Ogi, K. (1994). Application of discharge implantation method to measurement of diffusion coefficient of hydrogen isotopes in zirconium. *Journal of Nuclear Science and Technology* 31, 1294–1300.
- Hellouin de Menibus, A., Auzoux, Q. (2009). Rapport SEMI/LCMI/NT/09-020/A, CEA Saclay.
- Hellouin de Menibus, A., Guilbert, T., Auzoux, Q., Toffolon, C., Béchade, J., Brachet, J. (2012). Hydrogen contribution to the thermal expansion of hydrided Zircaloy-4 cladding tubes. *Submitted in the Journal of Nuclear Materials* -.
- Hermann, A., Yagnik, S., Gavillet, D. (2007). Effect of local hydride accumulations on Zircaloy cladding mechanical properties. Dans : M. Limback, B.F. Kammenzind, éditeurs, *15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 141–162. ASTM STP 1505, Sunriver, Oregon.

- Herring, D.F. (1958). Energy levels of f18. *Physical Review* 112(4), 1217–1224.
- Holliger, L. (2010). Modélisation à l'échelle atomique des transformations de phase dans le système H-Zr. Ph.d. thesis, Université des sciences et technologies de Lille.
- Holliger, L., Legris, A., Besson, R. (2009). Hexagonal-based ordered phases in H-Zr. *Physical review B* 80(9).
- Hong, H., Kim, S., Lee, K. (1998). Thermotransport of hydrogen in Zircaloy-4 and modified Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 257(1), 15–20.
- Hong, S. (1984). Influence of dynamic strain aging on the apparent activation energy for creep. *Materials Science and Engineering* 64(2), L19–L21.
- Hong, S. (1987). Influence of dynamic strain aging on the creep ductility of solid solution alloys. *Materials Science and Engineering* 91, 137–142.
- Huang, J., Tsuchiya, B., Konashi, K., Yamawaki, M. (2000). Estimation of hydrogen redistribution in zirconium hydride under temperature gradient. *Journal of Nuclear Science and Technology* 37(10), 887–892.
- IAEA (1998a). Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety : Candu pressure tubes. Rapport IAEA-TECDOC-1037, IAEA.
- IAEA (1998b). Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. Rapport TECDOC-996, IAEA.
- IAEA (2006). Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors. Rapport TECDOC-1496, IAEA.
- IAEA (2008). *Thermophysical properties of materials for nuclear engineering : a tutorial and collection of data*. IAEA.
- Ito, M., Ko, K., Muta, H., Uno, M., Yamanaka, S. (2007). Effect of Nb addition on the terminal solid solubility of hydrogen for Zr and Zircaloy-4. *Journal of Alloys and Compounds* 446-447, 451–454.
- Iwasawa, M., Ohnuma, T., Soneda, N. (2008). Ab initio electronic structure study of alpha - zirconium and hydrogen. *Materials Transactions* 49(12), 2765 – 2769.
- Jernkvist, L.O., Massih, A.R., Betou, J.I.d. (2009). A review of experiments and computer analyses on RIAs. Dans : *Workshop RIA*. Paris, France.
- Jernkvist, L., Massih, A. (2007). An integrated numerical model for hydrogen transport, hydride formation and hydride-induced fracture of zirconium alloys. Rapport TR07-003V1, Quantum Technologies AB.
- Jernkvist, L., Massih, A., Rudling, P. (2003). A strain-based clad failure criterion for reactivity initiated accidents in light water reactors. Rapport TR 03-008, Quantum Technologies report, Sweden.

- Jernkvist, L., Massih, A., Rudling, P. (2004). A strain based clad failure criterion for reactivity initiated accidents in light water reactors. Rapport SKI report 2004 :32, Swedish Nuclear Power Inspectorate.
- Johnston, W., Jacoby, W., Wallam, J., A.H., A. (1959). Rapport KAPL-2000-5, Knoll Atomic Power Laboratory (USA).
- Jovanovic, M., Stern, A., Kneis, G., Weatherly, G., Leger, M. (1988). Thermal diffusion of hydrogen and hydride precipitation in Zr-Nb pressure tube alloys. *Canadian Metallurgical Quarterly* 27(4), 323–330.
- Kammenzind, B.F., Berquist, B.M., Bajaj, R., Kreyns, P.H., Franklin, D.G. (1998). The long range migration of hydrogen through Zircaloy in response to tensile and compressive stress gradients. Dans : G. Sabol, G. Moan, editeurs, *12th international Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 196–233. ASTM STP 1354, Toronto, Canada.
- Kammenzind, B., Franklin, D., Duffin, W., Peters, H. (1996). Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4. Dans : E. Bradley, G. Sabol, editeurs, *11th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 338–370. ASTM STP 1295, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- Kaplar, E., Yegorova, L., Lioutov, K., Konobeyev, A., Jouravkova, A., Smirnov, V., Goryachev, A., Prokhorov, V., Makarov, O., Yeremin, S., Svyatkin, A. (2001). Mechanical properties of unirradiated and irradiated Zr-1Nb cladding : Procedures and results of low temperature biaxial burst tests and axial tensile tests. Rapport NUREG/IA-0199, U.S. Nuclear regulatory Commission.
- Kearns, J. (1967). Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 22(3), 292–303.
- Kearns, J. (1968). Dissolution kinetics of hydride platelets in Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 27, 64–72.
- Kearns, J. (1972). Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 43(3), 330–338.
- Kearns, J., Woods, C. (1966). Effect of texture, grains size, and cold work on the precipitation of oriented hydrides in Zircaloy tubing and plate. *Journal of Nuclear Materials* 20, 241–261.
- Kempton, C., Elliott, R., Gschneidner, K. (1960). Thermal expansion of delta and epsilon zirconium hydrides. *Journal of Chemical Physics* 33(3), 837–840.
- Khatamian, D. (1999). Solubility and partitioning of hydrogen in metastable zirconium-based alloys used in the nuclear industry. *Journal of Alloys and Compounds* 293–295, 893–899.

- Khatamian, D. (2011). Diffusion of deuterium in Zr-2.5Nb alloy under neutron irradiation. *Journal of Alloys and Compounds* 509.
- Khatamian, D., Ling, V. (1997). Hydrogen solubility limits in alpha and beta zirconium. *Journal of Alloys and Compounds* 253–254, 162–166.
- Khatamian, D., Root, J. (2008). Comparison of TSSD results obtained by differential scanning calorimetry and neutron diffraction. *Journal of Nuclear Materials* 372, 106–113.
- Khatamian, D., Shaddick, A., Urbanic, V. (1999). Influence of neutron irradiation on hydrogen diffusion in Zr-2.5Nb Alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 324–328, 293–295.
- Kido, T., Sugano, M. (2002). (in japanese) Development of a method to charge hydrogen into zirconium alloys. *Transactions of the Atomic Energy Society of Japan* 1(4), 147–149.
- Kim, J., Lee, M., Jeong, Y., Lim, J. (2008). Behavior of zirconium fuel cladding under fast pressurization rates. *Nuclear Engineering and Design* 238(6), 1441–1447.
- Kim, Y., Park, S. (2008). Stage i and ii behaviors of delayed hydride cracking velocity in zirconium alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 453, 210–214.
- King, S., Kesterson, R., Yueh, K., Comstock, R., W.M., H., S.D., F. (2002). Impact of hydrogen on dimensional stability of Zirlo fuel assemblies. Dans : R. Herwig, W. Ferguson, editeurs, *13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 471–489. ASTM STP 1423, West Conshohocken, PA.
- Kiran Kumar, N., Szpunar, J. (2011). EBSD studies on microstructure and crystallographic orientation of delta hydrides in Zircaloy-4, Zr-1Nb and Zr-2.5Nb. *Materials Science and Engineering A*(528), 6366–6374.
- Kiran Kumar, N., Szpunar, J., He, Z. (2010). Preferential precipitation of hydrides in textured Zircaloy-4 sheets. *Journal of Nuclear Materials* 403, 107–107.
- Kitano, Y., Kurosaki, K., Ito, M., Muta, H., Uno, M., Konashi, K., Yamanaka, S. (2009). Fabrication and mechanical characterization of zirconium and gadolinium hydrides. *Journal of Nuclear Materials* 389(1), 170–172.
- Korn, C., Goren, S.D. (1986). NMR study of hydrogen diffusion in zirconium hydride. *Physical Review B* 33(1), 68–78.
- Krebs, B., Desquines, J., Drouan, D., Guilbert, S., Duriez, C., March, P. (2012). Characterization and modeling of the combined influence of hydrogen and oxydation on fuel cladding dimensional stability. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*, pp. 369–378 (Design and Materials session). European Nuclear Society, Manchester, United Kingdom.

- Kuroda, M., Setoyama, D., Uno, M., Yamanaka, S. (2004). Nanoindentation studies of zirconium hydride. *Journal of Alloys and Compounds* 368, 211–214.
- Lai, L., Xu, Z., Jiang, Q., Cheng, G., Xu, S. (2010). FEED 1.6 : Modelling of hydrogen diffusion and precipitation in fuel bundle Zircaloy components. Dans : *11th International Conference on CANDU Fuel*. Niagara Falls, Ontario, Canada.
- Lanzani, L., Ruch, M. (2004). Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials* 324, 165–176.
- Lasseigne, A., Jackson, J., Koenig, K., Olson, D. (2009). The use of non-destructive tools for characterization of hydrogen in advanced alloys. Dans : *Corrosion solutions*. Park City, Utah, USA.
- Laursen, T., Leger, M., Xin-Pei, M., Macarthur, J., Palmer, G., Whitton, J. (1989). The measurement of the deuterium concentration distributions in deuteride blisters on zirconium-alloy pressure tube material. *Journal of Nuclear Materials* 165(2), 156–163.
- Le Pallec, J. (2004). Rapport SERMA/LCA/RT/03 - 3349, CEA.
- Le Saux, M. (2008). Comportement et rupture de gaines en Zircaloy-4 détendu vierges, hydrurées ou irradiées en situation accidentelle de type RIA. Ph.d. thesis, Ecole supérieure des Mines de Paris.
- Le Saux, M., Besson, J., Carassou, S., Poussard, C., Averty, X. (2010). Behavior and failure of uniformly hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25 and 480°C under various stress states, including RIA loading conditions. *Engineering Failure Analysis* 17(3), 683–700.
- Le Saux, M., Poussard, C., Averty, X., Sainte Catherine, C., Besson, J. (2007). High temperature expansion due to compression test for the determination of a cladding material failure criterion under ria loading conditions. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*, pp. 526–535. San Francisco, Californie.
- Leavitt, J.A., e.a. (1989). Cross sections for 170.5 angstroms backscattering of 4he from carbon for 4he energies between 1.6 and 5.0 mev. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* pp. 776–779.
- Leavitt, J., McIntyre Jr., L., Ashbaugh, M., Oder, J., Lin, Z., Dezfouly-Arjomandy, B. (1990). Cross sections for 170.5 angstroms backscattering of 4he from oxygen for 4he energies between 1.8 and 5.0 mev. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 44(3), 260–265.
- Leclercq, S. (2005). Vers une modélisation du comportement mécanique du crayon de combustible des réacteurs à eau sous pression. Rapport de HDR, Université Paris 6.

- Leclercq, S., Parrot, A., Leroy, M. (2008). Failure characteristics of cladding tubes under RIA conditions. *Nuclear Engineering and Design* 238(9), 2206–2218.
- Lee, K., Kim, S., Kim, K., Hong, S. (2001). Ductility and strain rate sensitivity of Zircaloy-4 nuclear fuel claddings. *Journal of Nuclear Materials* 295, 21–26.
- Leger, M. (1980). Hydrogen diffusion in the Axial Direction of Zr-2.5Nb Pressure-Tubes. Rapport, Report 80-223-K, Ontario Hydro Research.
- Leger, M., Moan, G., Wallace, A., Watson, N. (1988). Growth, fracture and non destructive evaluation of hydride blisters in Zr-2.5Nb pressure tubes. Dans : P. Swam, C. Eucken, editeurs, *8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 50–65. ASTM STP 1023, San Diego, USA.
- Leger, M., Puls, M., Byrne, T., Moan, G., Causey, A., Klassen, R., Dolbey, M., Murphy, E., Urbanic, V., Wong, H., Price, E., Azer, N., Rodgers, D. (1994). The formation and characteristics of hydride blisters in cold worked Zircaloy-2 pressure tubes. Dans : E. Price, editeur, *IAEA Consultants' Meeting*. E.G. Price, Vienna, Austria.
- Legrand, A., Gélébart, L., Maury, R., Allais, L. (2003). Rapport NT SRMA 2002-2520, CEA.
- Lelièvre, G. (1998). Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium. Ph.d. thesis, Université Joseph Fourier.
- Lelièvre, G., Fruchart, D., Convert, P., Lefèvre-Joud, F. (2002). Characterisation by neutron diffraction in high temperature pressurised water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of Zircaloy-4. *Journal of Alloys and Compounds* 347, 288–294.
- Lichter, B. (1960). Precision lattice parameter determination of zirconium oxygen solid solution. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 218, 1015–1018.
- Limon, R. (1996). Rapport SEMI/LEMO 96/08, CEA, Saclay.
- Limon, R. (2012). Communication privée.
- Limon, R., Lehmann, S. (2004). A creep rupture criterion for Zircaloy-4 fuel cladding under internal pressure. *Journal of Nuclear Materials* 335, 322–334.
- Limon, R., Lehmann, S., Maury, R., Pelchat, J. (1995). Rapport NT SRMA 95-2135, CEA Saclay.
- Link, T., Koss, D., Motta, A. (1998). Failure of Zircaloy cladding under transverse plane-strain deformation. *Nuclear Engineering and Design* 186, 379–394.
- Liu, W. (2007). Assessment of high burnup LWR fuel response to reactivity-initiated accidents. Ph.d. thesis, Massachusetts institute of technology.

- Lowry, L., Markworth, A., Perrin, J., Landow, M. (1981). Evaluating strength and ductility of irradiated zircaloy - experimental data final report. Rapport BMI-2066, NUREG/CR-1729, Vol. 1, Nuclear Regulatory Commission,.
- MacEwen, S.R., Coleman, C.E., Ells, C.E., Faber Jr, J. (1985). Dilation of hcp zirconium by interstitial deuterium. *Acta Metallurgica* 33(5), 753–757.
- Machiels, A. (2007). Spent fuel transportation applications assessment of cladding performance. Rapport, Electric Power Research Institute.
- Maki, H., Ooyama, M. (1975). Plastic deformation and fracture behavior of Zircaloy-2 fuel cladding tubes under biaxial stress. *Journal of Nuclear Science and Technology* 12(7), 423–435.
- Mallet, M., Albrecht, W. (1957). Low pressure solubility and diffusion of hydrogen in zirconium. *Journal of Electrochemical Society* 104, 142–146.
- Mardon, J. (2008). Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée. *Techniques de l'ingénieur* .
- Marino, G. (1971). Hydrogen supercharging in Zircaloy. *Materials Science and Engineering* 7(6), 335–341.
- Marino, G. (1972). A numerical calculation of the redistribution of an interstitial solute in a thermal gradient. *Nuclear Science and Engineering* 49, 93–98.
- Markowitz, J. (1959). Rapport WAPD-TM-171, Westinghouse.
- Markowitz, J. (1961). The thermal diffusion of hydrogen in alpha-delta Zircaloy-2. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 221, 819–823.
- Mayer, M. (1998). SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. Dans : J. Duggan, I. Morgan, editeurs, *15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry*, p. 541. American Institute of Physics Conference Proceedings 475, Denton, Texas, USA.
- Mazzolai, F., Ryll-Nardzewski, J. (1976). An anelastic study of the diffusion coefficient of hydrogen in alpha-zirconium. *Journal of the Less Common Metals* 49, 323–327.
- McMinn, A., Darby, E., Schofield, J. (2000). The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys. Dans : G. Sabol, G. Moan, editeurs, *12th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 173–195. ASTM STP 1354, Toronto, Canada.
- Meng, X.Y., Northwood, D.O. (1985). Intermetallic precipitates in Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 132(1), 80–87.

- Meyer, R.O., McCardell, R.K., Chung, H.M., Diamond, D.J., Scott, H.H. (1996). A regulatory assessment of test data for reactivity initiated accidents. *Nuclear Safety* 37(4), 872–387.
- Miller, W. (1839). *A treatise on crystallography*. Cambridge.
- Mishina, Y., Ishino, S., Nakajima, S. (1968). A resistometry study of the solution and precipitation of hydrides in unalloyed zirconium. *Journal of Nuclear Materials* 27(3), 335–344.
- Mohanty, R.R., Guyer, J.E., Sohn, Y.H. (2009). Diffusion under temperature gradient : A phase-field model study. *Journal of Applied Physics* 106.
- Mohanty, R. (2009). Phase field simulation of microstructural development induced by interdiffusion fluxes under multiple gradients. Ph.d. thesis, University of Central Florida.
- Moore, K., Young, W. (1968). Phase studies of the Zr-H System at high hydrogen concentrations. *Journal of Nuclear Materials* 27, 316–324.
- Morozumi, S., Kitada, K., Abe, K., Koda, S. (1969). Effects of alloying elements and cold work on the redistribution of hydrogen in zirconium under a temperature gradient. *Journal of Nuclear Materials* 33, 261–270.
- Mueller, W., Blackledge, J., Libowitz, G. (1968). *Metal hydrides : Zirconium hydrides and hafnium hydrides - chapter 7*. Academic press.
- Muller, S., Lanzani, L. (2012). Corrosion of zirconium alloys in concentrated lithium hydroxide solutions. *Journal of Nuclear Materials* sous presse.
- Murgatroyd, R., Winton, J. (1967). Hydriding Zircaloy-2 in lithium hydroxide solutions. *Journal of Nuclear Materials* 23, 249–256.
- Murty, K., Charit, I. (2006). Texture development and anisotropic deformation of Zircaloys. *Progress in Nuclear Energy* 48, 325–359.
- Nagase, F., Fuketa, T. (2005). Investigation of hydride rim effect on failure of Zircaloy-4 cladding with tube burst test. *Journal of Nuclear Science and Technology* 42(1), 58–65.
- Naito, S. (1983). Kinetics of hydrogen absorption by alpha-zirconium. *Journal of Chemical Physics* 79(6), 3113–3120.
- Nakatsuka, M., Ishimoto, S., Ishii, Y., Miyazaki, A. (2006). A new non-destructive technique for hydrogen level assessment in zirconium alloys using emar method. *Journal of Nuclear Science and Technology* 43(9), 1142–1148.
- Nakatsuka, M., Nagai, M. (1987). Reduction of plastic anisotropy of Zircaloy cladding by neutron irradiation. I. Yield loci obtained from Knoop hardness. *Journal of Nuclear Science and Technology* 24(10), 832–838.

- Nakatsuka, M., Sakamoto, K., Higuchi, T. (2010). Critical failure strains for incipient crack formation in the oxide and hydride layers in the outer surface region of Zircaloy fuel cladding tubes. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Orlando, Florida, USA.
- Nakatsuka, M., Yagnik, S. (2010). Effect of hydrogen on mechanical Properties and failure morphology of LWR fuel cladding under rapid deformation. Dans : *16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*. ASTM STP 1529, Chengdu, China.
- Narang, P., Paul, G., Taylor, K. (1977). Location of hydrogen in alpha zirconium. *Journal of the Less Common Metals* 56(1), 125–128.
- Nath, B., Lorimer, G., Ridley, N. (1975). Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in alpha-zirconium. *Journal of Nuclear Materials* 58(2), 153–162.
- NEA (2010). *Nuclear fuel behaviour under reactivity-initiated accident (RIA) conditions*. OCDE.
- Noizet, E. (2012). Cours de cristallographie pc 2ème année - lycée alain fournier - bourges.
- Northwood, D., Kosasih, U. (1983). Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys. *International Metals Reviews* 28(2), 92–121.
- Northwood, D., London, I., Bahen, L. (1975). Elastic constants of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 55(3), 299–310.
- Ogata, K., Baba, T., Kamimura, K., Higuchi, T., Sakamoto, K., Etoh, Y., Ito, K. (2009). Effects of heat flux on hydrogen diffusion and hydride induced crack propagation in Zr-lined Zircaloy-2 cladding tube. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Paris, France.
- Onimus, F. (2003). Approche expérimentale et modélisation micromécanique du comportement des alliages de zirconium irradiés. Ph.d. thesis, Ecole Centrale Paris.
- Onimus, F., Béchade, J. (2012). Radiation effects in zirconium alloys (section 4.01). *Comprehensive Nuclear Materials* 4, 1–31.
- Onimus, F., Béchade, J., Duguay, C., Gilbon, D., Pilvin, P. (2006). Investigation of neutron radiation effects on the mechanical behavior of recrystallized zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 358, 176–189.
- Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Physical Review* 37(4), 405–426.

- Orcière, C., Le Saux, M., Carassou, S. (2007). Analyse éléments finis des essais en traction circonférentielle des tubes de gainage des crayons combustibles des réacteurs à eau pressurisée. Rapport de stage, CEA Saclay.
- Ostberg, G. (1962). Determination of hydride solubility in alpha phase zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 5(2), 208–215.
- Ovejero, J., Banchik, A., Vizcaino, P. (2008). Axial / Tangential expansion coefficients of Zircaloy-4 channels due to the hydrogen pick up. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal* 10, 1–8.
- Pan, Z., Puls, M. (2000). Precipitation and dissolution peaks of hydride in Zr-2.5Nb during quasistatic thermal cycles. *Journal of Alloys and Compounds* 310, 214–218.
- Pan, Z., Puls, M., Ritchie, I. (1994). Measurement of hydrogen solubility during isothermal charging in a zirconium alloy using an internal friction technique. *Journal of Alloys and Compounds* 211/212, 245–248.
- Pan, Z., Ritchie, I., Puls, M. (1996). The terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys. *Journal of Nuclear Materials* 228(2), 227–237.
- Pan, Z., Wang, N., He, Z. (2010). Measurements of elastic modulus in Zr alloys for Candu applications. Dans : *11th International Conference on CANDU Fuel*. Niagara Falls, Ontario, Canada.
- Papin, J., Balourdet, M., Lemoine, F., Lamare, F., Frizonnet, J., Schmitz, F. (1996). French studies on high-bumup fuel transient behavior under RIA conditions. *Nuclear Safety* 37(4), 289–327.
- Papin, J., Cazalis, B., Frizonnet, J., Fédérici, E., Lemoine, F. (2003). Synthesis of CABRI-RIA tests interpretation. Dans : *Eurosafe Meeting*. Paris, France.
- Parrot, A. (2012). Comportement de la gaine des crayons combustibles en situation de type ria (reactivity initiated accident). Dans : *Séminaire RIA*. Centre des Matériaux, Mines Paristech, Evry, France.
- Pawar, R., Deshpande, V. (1968). The anisotropy of the thermal expansion of alpha-titanium. *Acta Crystallographica* A24, 316–317.
- Perovic, V., Weatherly, G., Simpson, L. (1983). Hydride precipitation in alpha/beta zirconium alloys. *Acta Metallurgica* 31(9), 1381–1391.
- Philibert, J. (1985). *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Éditions de Physique.
- Philibert, J. (2006). One and a Half Century of Diffusion : Fick, Einstein, Before and Beyond. *Diffusion-fundamentals* 4.
- Pierron, O. (2002). Influence of hydride blisters on failure of Zircaloy-4 sheet. M.sc., Penn State University.

- Pierron, O., Koss, D., Motta, A., Chan, K. (2003). The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 322, 21–35.
- Platten, J.K., Costesèque, P. (2004). Charles soret. a short biography on the occasion of the hundredth anniversary of his death. *The European Physical Journal E : Soft Matter and Biological Physics* 15(3), 235–239.
- Plumereau, G., Ladiou, F., Berger, P. (1999). Noise-induced local heatings in microbeam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 158, 190–193.
- Pottier, T., Toussaint, F., Louche, H., Vacher, P. (2012). Inelastic heat fraction estimation from two successive mechanical and thermal analyses and full-field measurements. *European Journal of Mechanics - A/Solids* .
- Prioul, C. (1995). Le vieillissement dynamique dans les alliages de zirconium. conséquences sur les propriétés mécaniques. Dans : *Le zirconium - Journée d'étude propriétés-microstructures*, pp. 25–34. INSTN, Saclay.
- Proff, C. (2011). Aspects microstructuraux de l'oxydation d'alliages de zirconium. Ph.d. thesis, Université de Grenoble.
- Puls, M. (1978). Comments on the plastic interaction of hydrogen with precipitates. *Scripta Metallurgica* 12, 595–598.
- Puls, M. (1981). The effect of misfit stress and external stresses on terminal solubility in hydride forming metals. *Acta Metallurgica* 29, 1961–1968.
- Puls, M. (1984a). Elastic and plastic accomodation effects on metal-hydride solubility. *Acta Metallurgica* 32, 1259–1269.
- Puls, M. (1984b). Hydrogen-induced delayed cracking : 2. effect of stress on nucleation, growth, coarsening of zirconium hydride precipitates. Rapport AECL-8381, Atomic Energy of Canada Limited.
- Puls, M. (1986). Effect of stress on hydride reorientation in zirconium alloys. Dans : *Proceedings of the International Symposium on Solid-Defect Interaction*, pp. 426–433. Kingston, Ontario, Canada.
- Puls, M. (1988). Determination of fracture initiation in hydride blisters using acoustic emission. *Metallurgical Transactions A* 19A, 2247–2257.
- Puls, M. (1989). On the consequences of hydrogen supersaturation effects in Zr alloys to hydrogen ingress and delayed hydride cracking. *Journal of Nuclear Materials* 165, 128–141.
- Puls, M. (1990). Effects of crack tip stress states and hydride-matrix interaction stresses on delayed hydride cracking. *Metallurgical Transactions A* 21A, 2905–2917.

- Puls, M. (2009). Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 393(2), 350–367.
- Puls, M., Leitch, B., Shi, S. (2003). The effect of applied stress on the accommodation energy and the solvi for the formation and dissolution of zirconium hydride. *Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions, TMS (The Minerals, Metals and Materials Society)* p. 233–248.
- Puls, M., Shi, S.Q., Rabier, J. (2005). Experimental studies of mechanical properties of solid zirconium hydrides. *Journal of Nuclear Materials* 336, 73–80.
- Qin, W., Kiran Kumar, N., Szpunar, J., Kozinski, J. (2011). Intergranular delta hydride nucleation and orientation in zirconium alloys. *Acta Materialia* 59(18), 7010–7021.
- Racine, A. (2005). Influence de l'orientation des hydrures sur les modes de déformation, d'endommagement et de rupture du Zircaloy-4 hydruré. Ph.d. thesis, Ecole Polytechnique.
- Raepsaet, C., Bossis, P., Hamon, D., Béchade, J., Brachet, J. (2008). Quantification and local distribution of hydrogen within Zircaloy-4 PWR nuclear fuel cladding tubes at the nuclear microprobe of the Pierre Sue Laboratory from I-ERDA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*(266), 2424–2428.
- Ramirez, J., Stan, M., Cristea, P. (2006). Simulations of heat and oxygen diffusion in UO<sub>2</sub> nuclear fuel rods. *Journal of Nuclear Materials* 359(3), 174–184.
- Raynaud, P. (2009). Crack growth through the thickness of thin sheet hydrided Zircaloy-4. Ph.d. thesis, Penn State University.
- Raynaud, P., Koss, D., Motta, A. (2012). Crack growth in the through-thickness direction of hydrided thin-wall Zircaloy sheet. *Journal of Nuclear Materials* 420(1-3), 69–82.
- Raynaud, P., Koss, D., Motta, A., Chan, K. (2007). Fracture toughness of hydrided Zircaloy-4 sheet under through-thickness crack growth conditions. *Journal of ASTM international* 5(1), 1–15.
- Ribis, J., Onimus, F., Bechade, J., Doriot, S., Cappelaere, C., Lemaignan, C., Barbu, A., Rabouille, O. (2008). Experimental and modeling approach of irradiation defects recovery in zirconium alloys : impact of an applied stress. *Journal of ASTM International* 5(3), 1–21.
- Rice, J., Tracey, D. (1969). On the ductile enlargement of voids in triaxial stress fields. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 17, 201–217.
- Ritchie, I., Pan, Z. (1992). Internal friction and Young's modulus measurements in Zr-2.5Nb doped with hydrogen. Dans : V. Kinra, A. Wulfenden, editeurs, *M3D : Mechanics and Mechanisms of Material Damping*, volume 1169, pp. 385–395. ASTM STP1169, Baltimore.

- Robinet, P. (1995). Etude expérimentale et modélisation du comportement viscoplastique anisotrope du Zircaloy-4 dans deux états métallurgiques. Ph.d. thesis, U.F.R. des Sciences et technique de l'université de Franche-Comté.
- Root, J., Salinas-Rodriguez, A. (1991). Neutron diffraction measurement of texture variations near a weld in a Zr-2.5Nb plate. *Textures and Microstructures* 14-18, 989–994.
- Root, J., Fong, R. (1996). Neutron diffracton study of the precipitation and dissolution of hydrides in Zr-2.5Nb pressure tube material. *Journal of Nuclear Materials* 232, 75–85.
- Root, J., Small, W., Khatamian, D., Woo, O. (2003). Kinetics of the gamma to delta zirconium hydride transformation in Zr-2.5Nb. *Acta Materialia* 51(7), 2041–2053.
- Root, J., Wanjara, P., Yue, S., Drew, R., Oddy, A., McDill, M., Marsiglio, F., Fong, R. (1997). Neutron diffraction for industry : optimized processing, failure analysis and regulations. *Physica B : Condensed Matter* 241-243, 1181–1188.
- Rosinger, H., Northwood, D. (1979). The elastic properties of zirconium alloy fuel cladding and pressure tubing materials. *Journal of Nuclear Materials* 79(1), 170–179.
- Rousseau, B., Artola, P. (2012). Communication privée.
- Réthoré, J., Roux, S., Hild, F. (2009). An extended and integrated digital image correlation technique applied to the analysis fractured samples. *European Journal of Computational Mechanic* 18, 285–306.
- Russell, R. (1954). Coefficients of thermal expansion for zirconium. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 200, 1045–1052.
- Sakamoto, K., Nakatsuka, M. (2006). Stress reorientation of hydrides in recrystallized Zircaloy-2 sheet. *Journal of Nuclear Science and Technology* 43(9), 1136–1141.
- Sakamoto, K., Nakatsuka, M., Higuchi, T., Ito, K. (2009). Role of radial temperature gradient in outside-in type failure of high burn-up fuel cladding tubes during power ramp tests. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Paris, France.
- Santisteban, J.R. (2012). Communication privée.
- Santisteban, J., Steuwer, A., Domizzi, G., Peel, M. (2009). Determination of residuals stresses around blisters in Zr-2.5Nb pressure tubes. *Powder Diffraction* 24(2), 572–576.
- Sartoris, C., Taisne, A., Petit, M., Barré, F., Marchand, O. (2009). Example of application of the IRSN approach to assess safety criteria for reactivity initiated accidents. Dans : *Workshop RIA*. Paris, France.

- Sartoris, C., Taisne, A., Petit, M., Barré, F., Marchand, O. (2010). A consistent approach to assess safety criteria for reactivity initiated accidents. *Nuclear Engineering and Design* 240(1), 57–70.
- Sasahara, A., Matsumura, T. (2008). Post-irradiation examinations focused on fuel integrity of spent BWR-MOX and PWR-UO<sub>2</sub> fuels stored for 20 years. *Nuclear Engineering and Design* 238(5), 1250–1259.
- Sasahara, A., Matsumura, T., Tsuchiuchi, Y. (2005). Experiment of hydrogen migration under temperature gradient in irradiated cladding. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*, p. 532–539. Kyoto Japan.
- Sawatzky, A. (1960a). Hydrogen in Zircaloy-2 : Its distribution and heat of transport. *Journal of Nuclear Materials* 2(4), 321–328.
- Sawatzky, A. (1960b). The diffusion and solubility of hydrogen in the alpha phase of Zircaloy-2. *Journal of Nuclear Materials* 2, 62–68.
- Sawatzky, A. (1963). The heat of transport of hydrogen in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 9(3), 364.
- Sawatzky, A., Ells, C. (2000). Understanding hydrogen in zirconium. Dans : G. Sabol, G. Moan, editeurs, *12th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 32–48. ASTM STP 1354, Toronto, Canada.
- Sawatzky, A., Ledoux, G., Tough, R., Cann, C. (1981). Hydrogen diffusion in zirconium-niobium alloys. Dans : *Metal-Hydrogen Systems*, pp. 109–120. Pergamon, Oxford, Miami.
- Sawatzky, A., Vogt, E. (1963). Mathematics of the thermal diffusion of hydrogen in Zircaloy-2. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 227(917-928).
- Sawatzky, A., Wilkins, B. (1967). Hydrogen solubility in zirconium alloys determined by thermal diffusion. *Journal of Nuclear Materials* 22, 304–310.
- Schäffler, I., Geyer, P., Bouffieux, P., Delobelle, P. (2000). Thermomechanical behavior and modeling between 350°C and 400°C of Zircaloy-4 cladding tubes from an unirradiated state to high fluence (0 to 85.1024 n.m<sup>-2</sup>, E>1 MeV). *Journal of Engineering Materials and Technology* 122(2), 168–176.
- Schwartz, C., Mallett, M. (1954). Observation of the behavior of hydrogen in zirconium. *Transactions of the American Society Metals* 46, 641–654.
- Schwenk, E., Wheeler, K., Sheater, G., Webster, R. (1978). Poisson's Ratio in Zircaloy-4 between 24 and 316°C. *Journal of Nuclear Materials* 73, 129–131.
- Sercombe, J., Aubrun, I., Nonon, C. (2012). Power ramped cladding stresses and strains in 3D simulations with burnup-dependent pellet-clad friction. *Nuclear Engineering and Design* 242, 164–181.

- Serres, A. (2008). Corrosion sous contrainte par l'iode du Zircaloy-4 : cinétiques de fissuration et influence de l'irradiation sur l'amorçage. Ph.d. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- Setoyama, D., Matsunaga, J., Ito, M., Muta, H., Kurosaki, K., Uno, M., Yamanaka, S., Takeda, K., Ishii, Y. (2005). Influence of additive elements on the terminal solid solubility of hydrogen for zirconium alloy. *Journal of Nuclear Materials* 344(1-3), 291–294.
- Shewmon, P. (1989). *Diffusion in solids - 2nd edition*. Wiley.
- Shi, S. (2011). Elastoplastic phase field model for time-dependent hydrogen diffusion, hydride (and blister) formation and fracture initiation in zirconium. *ICCES* 20(2), 35–35.
- Shinohara, Y., Abe, H., Iwai, T., Sekimura, N., Kido, T., Yamamoto, H., Taguchi, T. (2009). In situ TEM observation of growth process of zirconium hydride in Zircaloy-4 during hydrogen ion implantation. *Journal of Nuclear Science and Technology* 46(6), 564–571.
- Sidhu, S., Satya Murk, N., Campos, E., D.D. Zauberis, D. (1963). Neutron and x-ray studies of non-stoichiometric metal hydrides. *Nonstoichio Compounds (Advances in Chemistry Series No. 39)* pp. 67–98.
- Simonot, C. (1995). Evolutions microstructurales des alliages de zirconium sous irradiation. liens avec le phénomène de croissance. Ph.d. thesis, Université Paris XI Orsay.
- Singh, R., Kishore, R., Singh, S., Sinha, T., Kashyap, B. (2004). Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5Nb pressure tube alloy. *Journal of Nuclear Materials* 325(1), 26–33.
- Singh, R., Kishore, R., Sinha, T., Banerjee, S., Kashyap, B. (2003). Stress field estimation around a semi-constrained inclusion and its validation by interpreting hydride platelet orientation around a blister in a Zr-2.5Nb alloy. *Materials Science and Engineering* A339, 17–28.
- Singh, R., Kishore, R., Sinha, T., Kashyap, B. (2002). Hydride blister formation in Zr-2.5Nb pressure tube alloy. *Journal of Nuclear Materials* 301, 153–164.
- Singh, R., Mukherjee, S., Gupta, A., Banerjee, S. (2005). Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials. *Journal of Alloys and Compounds* 389(1-2), 102–112.
- Singh, R., Stahle, P., Massih, A., Shmakov, A. (2007). Temperature dependence of misfit strains of delta-hydrides of zirconium. *Journal of Alloys and Compounds* 436, 150–154.

- Singh, R., Viswanathan, U., Kumar, S., Satheesh, P., Anantharaman, S., Chakravartty, J., Stahle, P. (2011). Influence of hydrogen content on impact toughness of Zr-2.5Nb pressure tube alloy. *Nuclear Engineering and Design* 241(7), 2425–2436.
- Sinha, V.K. (1976). Terminal solid solubility of hydrogen in the Zr-2.5Nb alloy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases* 72, 134–142.
- Sinha, V., Shetty, M., Singh, K. (1970). Strain energy model for solid solubility limits in Zr-H systems. *Transactions of the Faraday Society* 66, 1981–1986.
- Sitaud, B., Solari, P., Schlutig, S., Llorens, I., Hermange, H. (2012). Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL. *Journal of Nuclear Materials* 425, 238–243.
- Slattery, G. (1967). The terminal solubility of hydrogen in Zirconium alloys between 30 and 400°C. *Journal of the institute of metals* 95, 43–47.
- Slattery, G. (1969). The terminal solubility of hydrogen in the zirconium-2 at 2 at. percent chromium and 0.16 at. percent iron alloy. *Journal of Nuclear Materials* 32(1), 30–38.
- Small, W., Root, J., Khatamian, D. (1998). Observation of kinetics of beta zirconium hydride formation in Zr-2.5Nb by neutron diffraction. *Journal of Nuclear Materials* 256, 102–107.
- Someno, M. (1960). Determination of the solubility and diffusion coefficient of hydrogen in zirconium. *Nihon Kinzoku Gakkaishi* 24, 249–253.
- Sugisaki, M. (1988). Thermal diffusion of tritium and protium in alpha phase of zirconium,. *Fusion Technology* 14, 723–728.
- Sugisaki, M., Hashizume, K., Hatano, Y. (2002). Estimation of hydrogen redistribution in Zircaloy cladding of spent fuel under thermal conditions of dry storage and evaluation of its influence on mechanical properties of the cladding. Rapport 63 IAEA- TECDOC-1316, IAEA.
- Sugiyama, T., Udagawa, Y., Suzuki, M., Nagase, F. (2011). Influence of coolant temperature and power pulse width on fuel failure limit under reactivity-initiated accident conditions. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Chengdu, China.
- Suzuki, M., Sugiyama, T., Udagawa, Y., Nagase, F., Fuketa, T. (2009). Comparative analysis on behavior of high burnup pwr fuels pulse-irradiated in reactivity initiated accident conditions. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Paris, France.
- Syasin, V., Boyko, E., Markin, V. (1989). Investigations of hardness, internal friction and brittleness of zirconium hydride. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge* 164(2), 1567–1572.

- Szpunar, J., Qin, W., Li, H., Kiran Kumar, N. (2012). Roles of texture in controlling oxidation, hydrogen ingress and hydride formation in Zr Alloys. *Journal of Nuclear Materials* 427(1-3), 343–349.
- Takagi, I., Shimada, S., Kawasaki, D., Higashi, K. (2002). A simple model for hydrogen re-distribution in zirconium-lined fuel claddings. *Journal of Nuclear Science and Technology* 39(1), 71–75.
- Tang, R., Yang, X. (2009). Dissolution and precipitation behaviors of hydrides in N18, Zry-4 and M5 alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(17), 7269–7274.
- Tashiro, K. (1993). Hydrogen measurements by differential scanning calorimetry. Rapport no.8, Ontario Hydro Research Review.
- Tenckhoff, E. (2005). Review of deformation mechanisms, texture, and mechanical anisotropy in zirconium and zirconium base alloys. Dans : P. Rudling, B.F. Kammenzind, éditeurs, *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 25–50. ASTM STP 1467, Stockholm, Sweden.
- Thuinet, L., Besson, R. (2012). Ab initio, study of competitive hydride formation in zirconium alloys. *Intermetallics* 20(1), 24–32.
- Thuinet, L., De Backer, A., Legris, A. (2012). Phase-field modeling of precipitate evolution dynamics in elastically inhomogeneous low-symmetry systems : Application to hydride precipitation in zr. *Acta Materialia* 60, 5311–5321.
- Timoshenko, S., Goodier, J. (1951). *Theory of elasticity*. Mc Graw-Hill.
- Toffolon, C. (2012). Communication privée.
- Torimaru, T., Yasuda, T., Nakatsuka, M. (1996). Changes in mechanical properties of irradiated Zircaloy-2 fuel cladding due to short term annealing. *Journal of Nuclear Materials* 238(2-3), 169–174.
- Trocellier, P., Berger, P. (2009). *Nuclear Reaction Spectroscopy*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley and Sons Ltd.
- Tulk, E., Kerr, M., Daymond, M. (2012). Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in Zircaloy-2 and Zr 2.5Nb. *Journal of Nuclear Materials* 425, 93–104.
- Tupin, M. (2002). Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : Zircaloy-4 et ZrNb0, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitant. Ph.d. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
- Udagawa, Y., Suzuki, M., Sugiyama, T., Fuketa, T. (2009). Stress intensity factor at the tip of cladding incipient crack in RIA-simulating experiments for high-burnup PWR fuels. *Journal of Nuclear Science and Technology* 46(10), 1012–1021.

- Une, K., Ishimoto, S. (2003). Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials* 322(1), 66–72.
- Une, K., Ishimoto, S. (2004). Terminal solid solubility of hydrogen in unalloyed zirconium by differential scanning calorimetry. *Journal of Nuclear Science and Technology* 41(9), 949–952.
- Une, K., Ishimoto, S. (2006). EBSP measurements of hydrogenated Zircaloy-2 claddings with stress-relieved and recrystallized annealing conditions. *Journal of Nuclear Materials* 357(1-3), 147–155.
- Une, K., Ishimoto, S., Etoh, Y., Ito, K., Ogata, K., Baba, T., Kamimura, K., Kobayashi, Y. (2009). The terminal solid solubility of hydrogen in irradiated Zircaloy-2 and microscopic modeling of hydride behavior. *Journal of Nuclear Materials* 389(1), 127–136.
- Une, K., Nogita, K., Ishimoto, S., Ogata, K. (2004). Crystallography of zirconium hydrides in recrystallized Zircaloy-2 fuel cladding by electron backscattered diffraction. *Journal of Nuclear Science and Technology* 41(7), 731–740.
- Uno, M., Yamada, K., Maruyama, T., Muta, H., Yamanaka, S. (2004). Thermophysical properties of zirconium hydride and deuteride. *Journal of Alloys and Compounds* 366, 101–106.
- Vaille, C. (2008). Influence of hydrides on corrosion acceleration in Zircaloy-4. Rapport de stage, Penn State University.
- Vanderglas, M., Kim, Y. (1986). Stresses due to volumetric expansion of zirconium hydride inclusions. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 22(3), 177–196.
- Varias, A., Massih, A. (2000). Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients. *Journal of Nuclear Materials* 279, 273–285.
- Veleva, M., Arsène, S., Record, M., Béchade, J., Bai, J. (2003). Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of Pressurized Water Reactor and Boiling-Water Reactor Zircaloy cladding tubes : Part II. Morphology of hydrides investigated at different magnifications and their interaction with the processes of plastic deformation. *Metallurgical and Materials Transactions A* 34A, 567–578.
- Versaci, R., Ipohorski, M. (1991). Temperature dependance of lattice parameters of alpha-zirconium. Rapport 500, CNEA.
- Vicente-Alvarez, M., Santisteban, J., Domizzi, G., Almer, J. (2011). Phase and texture analysis of a hydride blister in a Zr–2.5Nb tube by synchrotron X-ray diffraction. *Acta Materialia* 59, 2210–2220.

- Vicente Alvarez, M., Santisteban, J., Vizcaino, P., Flores, A., Banchik, A., Almer, J. (2012). Hydride reorientation in zr2.5nb studied by synchrotron x-ray diffraction. *Acta Materialia* .
- Vincent, P., Bourgeois, S., Monerie, Y. (2010). Overall elastoplastic behavior of anisotropic metal-matrix composites reinforced by aligned inclusions. Application to hydrided and irradiated Zircaloy-4 cladding tubes. *Mechanics of Materials* 42(2), 175–188.
- Vitanza, C. (2006). RIA failure threshold and LOCA limit at high burn-up. *Journal of Nuclear Science and Technology* 43(9), 1074–1079.
- Vizcaino, P., Banchik, A., Abriata, J. (2002). Solubility of hydrogen in Zircaloy-4 : irradiation induced increase and thermal recovery. *Journal of Nuclear Materials* 304, 96–106.
- Vizcaino, P., Banchik, A., Abriata, J. (2005). Hydride phase dissolution enthalpy in neutron irradiated Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 336(1), 54–64.
- Vlasov, N., Fedik, I. (2012). Influence of thermal stresses on thermal diffusion of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(7), 6106–6108.
- Wallace, A. (1987). Numerical analysis of zirconium hydride blisters in CANDU reactor pressure tubes. Dans : A.B. Editors, editeur, *9th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*. Lausanne, Switzerland.
- Wang, F., Gong, H. (2012). First principles study of various zr-h phases with low h concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 12393–12401.
- Wei, J. (2012). Effect of Hydrogen on the Corrosion Performance of Zirconium Alloys. Ph.d. thesis, The University of Manchester.
- Westerman, R. (1966). Charging Zircaloy-2 with hydrogen beyond the solubility limit. *Journal of Nuclear Materials* 18(1), 31–38.
- White, A., Sawatzky, A., Woo, C. (1985). A computer model for hydride-blister growth in zirconium alloys. Rapport Report AECL-8386, Atomic Energy of Canada Limited.
- Wilkins, B., Wasylyshyn, A. (1969). Diffusion of hydrogen up a thermal gradient in Zircaloy-2. *Journal of Nuclear Materials* 29(2), 235–237.
- Wipf, H. (1997). *Diffusion of hydrogen in metals - Hydrogen in Metals III, Topics in Applied Physics*, volume 73. Springer Berlin / Heidelberg.
- Xu, J., Shi, S. (2004). Investigation of mechanical properties of epsilon-zirconium hydride using micro and nano-indentation techniques. *Journal of Nuclear Materials* 327, 165–170.

- Yagnik, S., Hermann, A., Kuo, R. (2005). Ductility of Zircaloy-4 cladding and guide tubes at high fluences. Dans : B. Kammenzind, P. Rudling, éditeurs, *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, volume 2, pp. 604–631. ASTM STP 1467, Stockholm, Sweden.
- Yakel, H. (1958). Thermocrystallography of higher hydrides of titanium and zirconium. *Acta Crystallographica* 11(46), 46–51.
- Yamanaka, S., Higuchi, K., Miyake, M. (1995). Hydrogen solubility in zirconium alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 231(1-2), 503–507.
- Yamanaka, S., Miyake, M., Katsura, M. (1997). Study on the hydrogen solubility in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 247, 315–321.
- Yamanaka, S., Yamada, K., Kurosaki, K., Uno, M., Takeda, K., Anada, H., Matsuda, T., Kobayashi, S. (2002). Characteristics of zirconium hydride and deuteride. *Journal of Alloys and Compounds* 330-332, 99–104.
- Yamanaka, S., Yoshioka, K., Uno, M., Katsura, M., Anada, H., Matsuda, T., Kobayashi, S. (1999). Thermal and mechanical properties of zirconium hydride. *Journal of Alloys and Compounds* 293-295, 23–29.
- Yamanaka, S., Yamada, K., Kurosaki, K., Uno, M., Takeda, K., Anada, H., Matsuda, T., Kobayashi, S. (2001). Thermal properties of zirconium hydride. *Journal of Nuclear Materials* 294(1-2), 94–98.
- Yueh, H., Karlsson, J., Lees, W., Mitchell, D., Quecedo, M. (2012). New techniques for the testing of cladding material under RIA conditions. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Manchester, United Kingdom.
- Yueh, K., Grigoriev, V., Lin, Y., Lutz, D., Schrire, D. (2011). Zircaloy-2 ductility recovery under RIA transient conditions. Dans : *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*. Chengdu, China.
- Yunchang, F., Koss, D. (1985). The influence of multiaxial states of stress on the hydrogen embrittlement of zirconium alloy sheet. *Metallurgical Transactions A* 16, 675–681.
- Zanellato, O., Preuss, M., Buffiere, J., Ribeiro, F., Steuwer, A., Desquines, J., Andrieux, J., Krebs, B. (2011). Synchrotron diffraction study of dissolution and precipitation kinetics of hydrides in Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials* 420, 537–547.
- Zhang, C., Li, B., Norton, P. (1995). 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* 23, 354–363.

- Zhang, J. (1993). Hydruration du Zircaloy-4 et étude de la distribution de l'hydrogène dans une gaine de combustible REP. Ph.d. thesis, Ecole Centrale Paris.
- Zhang, P., Li, S., Zhang, Z. (2011a). General relationship between strength and hardness. *Materials Science and Engineering A*(529), 62–73.
- Zhang, P., Wang, B., He, C., Zhang, P. (2011b). First-principles study of ground state properties of zirconium dihydride. *Computational materials science* 50(12), 3297–3302.
- Zhao, Z. (2008). Identification d'une nouvelle phase d'hydrure de zirconium et modélisation à l'échelle mésoscopique de sa précipitation. Ph.d. thesis, Université de sciences et technologie de Lille.
- Zhu, W., Wang, R., Shu, G., Wu, P., Xiao, H. (2010). First principles study of different polymorphs of crystalline zirconium hydride. *Journal of Physical Chemistry C* 114(50), 22361–22368.
- Zuzek, E., Abriata, J. (1990). The H-Zr system. *Bulletin of alloy-phase diagrams* 11(4), 385–395.

# Annexe A

## Certificat du matériau

\*\*\*\*\*  
\* CERTIFICAT D'ANALYSE ET DE CONTROLE \*  
\* ANALYSIS AND INSPECTION CERTIFICATE \*  
\*\*\*\*\*

**A**  
**AREVA**

LOT: 810609 FUSION/HEAT No:810609 ALLIAGE/ALLOY: ZY4  
COMPOSITION CHIMIQUE /CHEMICAL COMPOSITION OF HEAT:  
Specification t AQ/96-213 REV 07  
Norme ASTM B 350  
Grade ASTM R60804

ELEMENTS	* SPECIFICATION		*T.TOP	*ITM	*M.MIDDLE	*IMP	* P./BOTTOM
	MIN	MAX					
ELEMENTS D'ADDITION /ALLOYING ELEMENTS (Wt%)							
C	0.0100	0.0180	0.0123	0.0124	0.0131	0.0124	0.0132
Cr	0.07	0.13	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11
Fe	0.18	0.24	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
Fe+Cr	0.28	0.37	0.31	0.32	0.32	0.32	0.32
O	0.1000	0.1500	0.1290	0.1280	0.1280	0.1320	0.1220
Si	0.0070	0.0120	0.0092	0.0091	0.0091	0.0090	0.0095
S	0.0010	0.0035	0.0016	0.0018	0.0013	0.0016	0.0013
Sn	1.20	1.50	1.31	1.30	1.28	1.29	1.34
Zr complément à 100							
IMPURETES /IMPURITIES (ppm)							
Al	75	21	21	20	20	22	
B	0.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Ca	30	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cd	0.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Cl	20	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Co	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Cu	50	<10	<10	<10	<10	<10	<10
H	15	<3	<3	<3	3	4	
He	100	52	52	53	53	54	
Mg	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Mo	50	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Mn	50	<10	<10	<10	<10	<10	<10
N	50	24	29	22	27	20	
Na	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Nb	100	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Ni	70	37	37	32	35	38	
P	20	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Pb	130	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Ta	100	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Ti	50	<10	<10	<10	<10	<10	<10
U	3.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5
V	50	<10	<10	<10	<10	<10	<10
W	100	<10	<10	<10	<10	<10	<10

LES TENEURS EN Cl, Na, P SONT DONNEES POUR INFORMATION, ELLES SONT STATISTIQUEMENT GARANTIES MAIS NON SYSTEMATIQUEMENT MEASUREES SUR CHAQUE LINGOT, CF UAZ900  
REDUCTION EPONGE PAR MG / MAGNESIUM USED IN SPONGE REDUCTION

CONTROLE PAR ULTRASONS DU PRODUIT / PRODUCT ULTRASONIC INSPECTION  
Defaut etalon:TFP dia:1,5mm;p.:12,7mm/Std defect:FBH dia:1,5mm;d.:12,7mm  
RESULTAT CONFORME

CARACTERISTIQUES D'ELABORATION  
POURCENTAGE PRODUITS RECYCLES / RECYCLED METAL 42.06  
POURCENTAGE D EPONGE / SPONGE PERCENTAGE 57.94  
TRANSFORMATION DU LINGOT / INGOT TRANSFORMATION FORGEAGE  
NOMBRE DE FUSIONS A E.C / NUMBER OF VAR. MELTS 3  
ETAT METALLURGIQUE / METALLURGICAL STATUS TREMPÉ F1  
ABSENCE DE TOUS DECHETS IRRADIES DANS LES PRODUITS RECYCLES  
CERTIFIE PAR/CERTIFIED BY: L. THULLIER — 15-06-MAR-06  
SIGNATURE  **CEZUS - QSE**  
**MONTREUIL - JUIGNE**

FIGURE A.1 – Certificat du matériau fourni par CEZUS pour la thèse de Le Saux (2008) et la présente étude.



# Annexe B

## Liste des éprouvettes

### B.1 Formation de blisters

Référence	Durée de formation (jours)	Hauteur de bosse (mm)	Diamètre du blister (mm)	Profondeur du blister calculée (mm)
015-12,2-17	5	-	-	-
015-12,2-16	2	-	-	-
015-12,2-18	2	-	-	-
015-12,2-19	(raté)	-	-	-
015-13-2-02	3	-	-	-
015-13-2-03	3,5	-	-	-
015-13-2-04	1	-	-	-
015-13-2-06	5	-	-	-
015-13-2-07	1	-	-	-
015-13-2-08	4,75	-	-	-
015-13-2-10	1	-	-	-
015-13-2-11	1	0,064	0,795	290,5
015-13-2-12	1	-	-	-
015-13-2-14	1	0,059	0,744	268,0
015-13-2-15	2	0,081	0,943	367,7
015-13-2-16	1	0,063	0,776	287,0
015-13,3-02	1	0,066	0,802	301,1
015-13,3-03	1	0,099	0,827	451,8
015-13,3-04	1	0,066	0,781	300,7
015-13,3-05	0,5	0,047	0,591	213,6
015-13,3-06	0,5	0,050	0,605	228,6
015-13,3-08	1	0,066	0,753	298,0
015-13,3-09	0,5	0,050	0,606	228,0
015-13,3-10	0,5	0,051	0,658	233,9
015-13,3-11	1	0,052	0,663	234,3
015-13,3-12	0,5	0,047	0,636	212,5
015-13,3-14	1	0,052	0,650	235,7
015-13,3-15	1	0,057	0,675	257,0
015-13,3-16	1	0,059	0,736	269,1
015-13,3-17	1	0,064	0,787	290,7

Continue sur la page suivante

– suite depuis la page précédente

Référence	Durée de formation (jours)	Hauteur de bosse (mm)	Diamètre du blister (mm)	Profondeur du blister calculée (mm)
015-13,3-18	1	0,065	0,825	293,9
015-13,3-20	0,5	0,047	0,605	211,6
015-13,3-21	1	0,064	0,789	292,0
015-13,3-22	1	0,067	0,814	303,9
015-13,3-23	1	0,068	0,859	307,7
015-13,3-24	1	0,067	0,813	306,1
015-13,3-26	1	0,068	0,821	308,9
015-13,3-27	1	0,068	0,825	310,0
015-13,3-28	0,25	0,039	0,475	179,3
015-13,3-29	0,25	0,040	0,550	180,7
015-13,3-30	1	0,072	0,884	326,1
015-13,3-32	1	0,067	0,814	304,8
015-13,3-33	1	0,060	0,735	274,8
015-13,3-34	1	0,059	0,756	267,5
015-13,3-35	0,27	0,040	0,487	180,5
015-13,3-36	0,25	0,039	0,452	175,7
015-12,2-20	0,5	0,050	0,635	226,6
015-12,2-15	0,25	0,038	0,481	171,4
015-12,2-19	0,25	0,038	0,512	173,4
015-13,2-18	(raté)			
015-14,1-02	0,25	0,048	0,601	218,0
015-14,1-03	0,25	0,036	0,481	164,3
015-14,1-04	0,25	0,036	0,477	163,6
015-14,1-05	0,32	0,041	0,552	187,5
015-14,1-06	0,25	0,035	0,441	159,8
015-14,1-08	0,5	0,042	0,533	191,8
015-14,1-09	0,5	0,043	0,517	194,8
015-14,1-10	0,5	0,049	0,802	223,0
015-14,1-11	0,25	0,040	0,489	180,5
015-14,1-12	0,25	0,027	0,347	121,4
015-11,2-17	0,5	(test)	-	-
015-11,2-18	0,5	0,040	0,489	182,5
015-11,2-19	0,44	0,037	0,438	166,1
015-11,2-20	0,5	0,043	0,531	195,9
015-13,2-19	0,5	0,056	0,785	256,4
015-13,2-21	0,5	0,053	0,763	239,3
015-13,2-22	0,5	0,051	0,694	231,6
015-13,2-24	0,5	0,052	0,688	237,3
015-13,2-25	0,5	0,052	0,684	237,7
015-13,2-27	0,46	0,050	0,754	226,1
015-13,2-28	1	0,065	0,871	293,4
015-14,2-01	1	0,069	0,880	313,4
015-14,2-02	1	0,068	0,968	309,5
015-14,2-04	0,5	0,026	0,151	117,0
015-14,2-05	1	0,065	0,882	295,5
015-14,2-07	0,25	0,031 / 0,030 2 bosses	-	-
015-14,2-08	0,25	0,033 / 0,030 2 bosses	-	-

Continue sur la page suivante

– suite depuis la page précédente

Référence	Durée de formation (jours)	Hauteur de bosse (mm)	Diamètre du blister (mm)	Profondeur du blister calculée (mm)
015-14,2-10	0,25	0,035	0,668	158,4
015-14,2-11	0,25	0,037	0,505	169,8
015-14,2-16	0,25	0,034	0,607	156,1
015-14,2-17	0,25	0,033	0,643	151,6
015-14,2-19	0,25	0,034 / 0,025 2 bosses	-	-
015-14,2-20	0,25	0,032	0,611	144,1
015-15,1-02	0,25	0,035	0,443	160,2
015-15,1-03	0,25	0,013	0,093	61,4
015-15,1-04	0,25	0,011	-	47,7
015-15,1-05	0,25	0,006	-	25,9
015-15,1-06	0,25	0,008	-	36,1
015-15,1-07	0,167	0,012 / 0,014 2 bosses	-	-
015-15,1-08	0,5	0,033 / 0,033 2 bosses	-	-

Tableau B.1 – Liste des blisters formés.

## B.2 Campagne d'essais sur l'effet de la vitesse de déformation

Essai	Référence	Vitesse de déf. (/s)	Résultats mécaniques					Mesures infrarouges			
			$\sigma_{y0.2}$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_u^p$ (%)	$\varepsilon_f^p$ (%)	$\Delta e/e$ Fract. (%)	$\Delta T_{avg}$ (°C)		$\Delta T_{max}$ (°C)	
								Char Max	Fract.	Char Max	Fract.
HT	024-13-32	0,1	778	855	2,7	24,7	34,5	1,5	6,2	1,3	11,9
HT	024-13-33	0,1	757	846	3,1	25,2	33,3	1,7	6,3	1,8	12,8
HT	024-13-29	5	839	903	1,5	16,5	36,9	1,3	52,9	2,7	142,0
HT	024-13-30	5	842	911	1,6	18,2	35,4	0,1	48,1	0,7	130,8
HT	024-13-31	5	825	902	1,9	19,1	36,0	0,3	57,5	2	140,9
PST	024-13-03	0,1	808	981	4,2	15,2	13,4	1,5	3,8	1,5	5,9
PST	024-13-04	0,1	788	981	5,1	16,8	20,1	1,7	4,3	1,8	4,8
PST	014-4-19	1	829	993	4,4	14,0	13,8	4,7	22,5	12,0	30,3
PST	014-4-21	1	842	1009	4,6	15,3	14,8	4,9	23,4	10,4	29,1
PST	014-4-20	2,5	848	1006	4,5	11,3	15,5	5,4	29,4	21,0	46,1
PST	024-13-01	5	854	1030	4,3	12,5	17,7	1,9	29,6	17,2	59,8
PST	024-13-02	5	842	1031	3,9	14,1	17,2	1,9	46,3	15,6	74,2
PST	024-13-07	5	848	1024	4,5	12,5	13,3	1,6	25,2	19,3	62,0
PST	024-13-08	5	791	1025	3,9	14,0	20,6	1,9	39,5	14,4	67,1
PST	014-4-17	5	832	1014	4,2	13,1	15,2	1,3	41,0	15,5	67,9
PST	014-4-18	5	850	1018	4,2	10,9	17,1	1,3	22,7	13,4	48,6
PST	024-13-05	10	869	1036	3,5	10,9	15,0	2,4	28,2	25,7	73,6
PST	024-13-06	10	806	1032	3,5	12,5	20,4	0,9	37,5	21,8	84,7

Tableau B.2 – Liste des essais sur anneaux HT et PST réalisés, avec la contrainte à 0,2% de déformation macroscopique plastique ( $\sigma_{y0.2}$ ), la contrainte maximale ( $\sigma_u$ ), la déformation macroscopique plastique à charge maximale ( $\varepsilon_u^p$ ) et la déformation macroscopique plastique à rupture ( $\varepsilon_f^p$ ).

## B.3 Campagne d'essais sur l'effet de blister d'hydrures

### B.3.1 Essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC

Essai	Référence	Teneur en H. (wppm)	Blister (durée de formation en jours et hauteur de bosse en micromètres)	Temp. d'essai (°C)	Déf. totale à rupture (%)
EDC l20	015-11,2-19	300	blister 0,44j - 37 $\mu$ m	25	2%
EDC l20	015-11,2-21	300	sans blister	25	38%
EDC l20	015-11,2-18	300	blister 0,5j - 40 $\mu$ m	350	10%
EDC l20	015-11,2-22	300	sans blister	350	61%
EDC l30	015-13,2-24	300	blister 0,5j - 52 $\mu$ m	25	2%
EDC l30	015-14,2-13	300	sans blister	25	58%
EDC l30	015-13,2-19	300	blister 0,5j - 56 $\mu$ m	350	3%
EDC l30	015-15,1-07	300	blister 0,167j - 12/14 $\mu$ m	350	71%
EDC l30	015-14,2-14	300	sans blister	350	74%
EDC l30	016-2-08	700	sans blister	350	38%
EDC l30	015-15,1-04	300	blister 0,25j - 11 $\mu$ m	480	67%
EDC l30	015-13,2-22	300	blister 0,5j - 51 $\mu$ m	480	17%
EDC l30	015-15,2-02	300	sans blister	480	66%
HB-EDC	024-25-14	0	sans blister	25	19%
HB-EDC	015-14,2-19	300	blister 0,25j - 34/25 $\mu$ m	25	1%
HB-EDC	015-15,1-06	300	blister 0,25j - 8 $\mu$ m	25	3%
HB-EDC	015-13,2-28	300	blister 1j - 65 $\mu$ m	25	1%
HB-EDC	015-12,3-20	300	sans blister	25	18%
HB-EDC	016-2-18	700	sans blister	25	7%
HB-EDC	017-7-19	1000	sans blister	25	3%
HB-EDC	024-25-13	0	sans blister	350	25%
HB-EDC	015-15,1-05	300	blister 0,25j - 6 $\mu$ m	350	18%
HB-EDC	015-14,2-04	300	blister 0,5j - 26 $\mu$ m	350	9%
HB-EDC	015-13,2-25	300	blister 0,5j - 52 $\mu$ m	350	5%
HB-EDC	015-12,3-18	300	sans blister	350	20%
HB-EDC	016-2-20	700	sans blister	350	20%
HB-EDC	017-7-17	1000	sans blister	350	19%
HB-EDC	015-14,2-16	300	blister 0,25j - 34 $\mu$ m	480	17%
HB-EDC	015-15,1-10	300	sans blister	480	26%
VHB-EDC l10	024-25-12	0	sans blister	25	23%
VHB-EDC l10	015-14,2-07	300	blister 0,25j - 31/30 $\mu$ m	25	2%
VHB-EDC l10	015-12,3-12	300	sans blister	25	15%
VHB-EDC l10	016-02-10	700	sans blister	25	10%
VHB-EDC l10	017-7-09	1000	sans blister	25	7%
VHB-EDC l10	024-25-10	0	sans blister	350	28%
VHB-EDC l10	015-13,2-27	300	blister 0,46j - 50 $\mu$ m	350	7%
VHB-EDC l10	015-12,3-14	300	sans blister	350	26%
VHB-EDC l10	016-02-16	700	sans blister	350	23%
VHB-EDC l10	017-7-15	1000	sans blister	350	24%

Continue sur la page suivante

– suite depuis la page précédente

Essai	Référence	Teneur en H. (wppm)	Blister (durée de formation en jours et hauteur de bosse en micromètres)	Temp. d'essai (°C)	Déf. totale à rupture (%)
VHB-EDC 110	015-15,1-02	300	blister 0,25j - 35 $\mu$ m	480	22%
VHB-EDC 110	015-15,1-08	300	blister 0,5j - 33/33 $\mu$ m	480	14%
VHB-EDC 110	015-15,1-11	300	sans blister	480	32%
VHB-EDC 16	024-25-11 0	sans	blister	25	19%
VHB-EDC 16	015-14,2-08	300	blister 0,25j - 33/30 $\mu$ m	25	2%
VHB-EDC 16	015-12,3-10	300	sans blister	25	16%
VHB-EDC 16	016-02-12	700	sans blister	25	9%
VHB-EDC 16	017-7-07	1000	sans blister	25	6%
VHB-EDC 16	024-25-09	0	sans blister	350	21%
VHB-EDC 16	015-13,2-21	300	blister 0,5j - 53 $\mu$ m	350	10%
VHB-EDC 16	015-12,3-16	300	sans blister	350	22%
VHB-EDC 16	016-02-14	700	sans blister	350	20%
VHB-EDC 16	017-7-11	1000	sans blister	350	21%
VHB-EDC 16	015-14,2-17	300	blister 0,25j - 33 $\mu$ m	480	14%

Tableau B.3 – Liste des essais EDC, HB-EDC et VHB-EDC réalisés, la déformation à rupture a été mesurée sur la dernière image avant la rupture, elle inclue donc une contribution élastique.

### B.3.2 Essais sur anneaux HT et PST

Essai	Référence	Teneur en H. (wppm)	Blister (durée de formation en jours et hauteur de bosse en micromètres)	Temp. d'essai (°C)
HT	024-25-03-a	0	sans blister	25
HT	024-25-04-a	0	sans blister	25
HT	015-13,3-32	300	blister 1j - 67 $\mu$ m	25
HT	015-13,3-30	300	blister 1j - 72 $\mu$ m	25
HT	015-12,2-03	300	sans blister	25
HT	024-25-04-b	0	sans blister	350
HT	015-13,3-04	300	blister 1j - 66 $\mu$ m	350
HT	015-13,3-26	300	blister 1j - 68 $\mu$ m	350
HT	015-12,2-04	300	sans blister	350
HT	024-25-03-b	300	sans blister	350
HT	015-13,3-24	300	blister 1j - 67 $\mu$ m	480
HT	015-12,2-05	300	sans blister	480
PST	024-13-09	0	sans blister	25
PST	024-13-10	0	sans blister	25
PST	024-13-12	0	sans blister	25
PST	015-14,1-06	300	blister 0,25j - 35 $\mu$ m	25

Continue sur la page suivante

– suite depuis la page précédente

Essai	Référence	Teneur en H. (wppm)	Blister (durée de formation en jours et hauteur de bosse en micromètres)	Temp. d'essai (°C)
PST	015-12,2-15	300	blister 0,25j - 38 $\mu$ m	25
PST	015-13,3-05	300	blister 0,5j - 47 $\mu$ m	25
PST	015-13,3-09	300	blister 0,5j - 50 $\mu$ m	25
PST	015-13,3-11	300	blister 1j - 52 $\mu$ m	25
PST	015-13,2-16	300	blister 1j - 63 $\mu$ m	25
PST	015-11,2-08	300	sans blister	25
PST	015-11,2-10	300	sans blister	25
PST	024-13-11	0	sans blister	350
PST	024-13-13	0	sans blister	350
PST	024-13-14	0	sans blister	350
PST	015-13,3-36	300	blister 0,25j - 39 $\mu$ m	350
PST	015-13,3-35	300	blister 0,27j - 40 $\mu$ m	350
PST	015-13,3-06	300	blister 0,5j - 50 $\mu$ m	350
PST	015-13,3-10	300	blister 0,5j - 51 $\mu$ m	350
PST	015-13,2-11	300	blister 1j - 64 $\mu$ m	350
PST	015-13,3-08	300	blister 1j - 66 $\mu$ m	350
PST	015-11,2-7	300	sans blister	350
PST	015-11,2-09	300	sans blister	350
PST	024-13-15	0	sans blister	480
PST	015-13,3-29	300	blister 0,25j - 40 $\mu$ m	480
PST	015-12,2-20	300	blister 0,5j - 50 $\mu$ m	480
PST	015-13,3-21	300	blister 1j - 64 $\mu$ m	480
PST	015-13,2-15	300	blister 2j - 81 $\mu$ m	480
PST	015-11,2-11	300	sans blister	480
PST	015-14,1-08	300	blister 0,5j - 42 $\mu$ m	600
PST	015-13,3-22	300	blister 1j - 67 $\mu$ m	600
PST	015-11,2-12	300	sans blister	600

Tableau B.4 – Liste des essais HT et PST réalisés.



# Annexe C

## Données bibliographiques sur l'hydrogène dans le zirconium

### C.1 Coefficient de diffusion

Le tableau C.1 liste les coefficients de diffusion rapportés par plusieurs auteurs. La terme DI correspond à une technique de "Diffusion Isotherme" : l'échantillon est préalablement chargé en hydrogène d'un côté, puis porté à une température homogène et la valeur du coefficient de diffusion est obtenu en ajustant le profil d'hydrogène obtenu après une durée d'expérience donnée. Les termes "DIH", "DID" ou "DIT" correspondent à des expériences réalisées avec de l'hydrogène, du deutérium ou de tritium. Les valeurs de Sawatzky (1960b) et Greger et al. (1980) sont respectivement des surestimations et sous-estimations particulièrement marquées. D'autres valeurs ont été proposées dans la littérature (Gulbransen et Andrew (1954), Mazzolai et Ryll-Nardzewski (1976), Leger (1980), Sawatzky et al. (1981), Naito (1983), Khatamian (1999)).

Matériau	Temp. (°C)	Technique	$D_0$ ( $mm^2/s^2$ )	$E_a$ ( $J/mol/K$ )	Référence
Zr- $\alpha$	400 - 600	-	0,044	24202	Schwartz et Mallett (1954)
	300 - 600	DIH	0,07	29511	Mallet et Albrecht (1957)
	-	-	0,740	35720	Someno (1960)
	149 - 240	DIT	0,265	37913	Cupp et Flubacher (1962)
	300 - 650	DIH	0,691	44500	Hashizume et al. (1994)
	300 - 650	DIT	0,539	43900	Hashizume et al. (1994)
Zr < 0001 >	50 - 200	Suivi in situ par SIMS	0,034	39982	Zhang et al. (1995)
Zr < 10 $\bar{1}0$ >	0 - 150	Suivi in situ par SIMS	0,173	37148	Zhang et al. (1995)
Zy-2	200-750	DIT	0,104	42092	Greger et al. (1980)
	260-560	DIH	0,217	35028	Sawatzky (1960b)
	-78 - 204	DIT	0,036	35530	Austin et al. (1974)
Zy-4	260-482	DIH	0,08	33252	Kammenzind et al. (1996)
Zr- $\alpha$ Zy-2 Zy-4	275 - 450	DIH	L-0,773 T-0,584 N-0,790	45269 43012 44851	Kearns (1972)
Zr-2,5Nb CWSR	247-307	DID	0,014	22700	Khatamian (2011)

Tableau C.1 – Valeurs expérimentales du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium  $D_{\text{diffu}} = D_0 e^{(-E_a/(RT))}$  d'après plusieurs auteurs.

## C.2 Limite de solubilité

Matériau	Temp. °C	Technique	TSS	$C_0$ ( $wppm \times 10^{-6}$ )	$Q$ ( $J/mol/K$ )	Référence
Zr- $\alpha$	260-525	DI	TSSD	0,161	37411	Kearns (1967)
Zr- $\alpha$	280-550	DILA 8 °C/min	TSSD TSSP	0,44 0,0819	44559 31447	Erickson et Hardie (1964)
Zr- $\alpha$	200-400	DSC 10 °C/min $T_{max} = 500$ °C (5 min)	TSSD TSSP	0,141 0,0339	38104 27291	Une et Ishimoto (2004)
Zr- $\alpha$	30-260	RESIS	TSSD	0,891	45144	Mishina et al. (1968)
Zr- $\alpha$	245-393	DSC	TSSD	0,142	37100	Setoyama et al. (2005)
Zr- $\alpha$	207-427	DSC 30 °C/min	TSSD	0,146	37300	Khatamian et Ling (1997)
Zy-2	260-650	DI	TSSD	0,085	31768	Sawatzky (1960b)
Zy-2	-	DSC	-	0,05	31500	Slattery (1967)
Zy-2	300-515	DANI	TSSP	0,288	40630	Sawatzky et Wilkins (1967)
Zy-2	50-600 T < 260 T > 260	DSC 10 °C/min $T_{max} = 500$ °C (5 min)	TSSD TSSP TSSP	0,128 0,0107 0,0526	36540 21026 28068	Une et Ishimoto (2003)
Zy-2 (CWSR)	200-320	DILA 2 °C/min $T_{max} = 430$ °C (30min)	TSSD TSSP	0,038177 0,028536	30003 25930	Singh et al. (2005)
Zy-2 (irr. ou non)	310-540	DSC 10 °C/min	TSSD TSSP	0,143 0,0327	36686 25042	Une et al. (2009)
Zy-4	-	DSC	-	0,102	35600	Slattery (1967)
Zy-4	260-482	TSSD - DI TSSP - DANI	TSSD TSSP	0,066 0,031	32144 25239	Kammenzind et al. (1996)
Zy-4	300-530	DSC	TSSD	0,2966	37100	Brachet et al. (2001)
Zy-4	250-500	DSC	TSSD	0,2630	39309	Vizcaino et al. (2002)
Zy-4	177-377	DSC 10 °C/min $T_{max} = 500$ °C (5 min)	TSSD TSSP	0,0526 0,0401	32117 27336	Tang et Yang (2009)
Zy-4	470-600	DRX 5 °C/min $T_{max} = 570$ °C	TSSD TSSP	0,1081 0,0133	36360 21170	Zanellato et al. (2011)
Zy2, Zy-4 (CWSR or RX)	260-525	DI	TSSD	0,099	34485	Kearns (1967)

Continue sur la page suivante

– suite depuis la page précédente

Matériau	Temp. (°C)	Technique	TSS	$C_0$ ( $wppm \times 10^{-6}$ )	$Q$ ( $J/mol/K$ )	Référence
Zr- $\alpha$ , Zy-2 Zy-4	400-520	PCT	TSSD or TSSP (no $\neq$ )	0,1292	41716	Ostberg (1962)
Zr-2, Zr-4 no irr.	185-325 185-325	DSC	TSSD TSSP	0,106447 0,138746	35989 34468	McMinn et al. (2000)
Zr-2, Zr-4 irr.	185-325 T < 170 T > 170	DSC	TSSD TSSP TSSP	0,024236 0,000212 0,066350	28194 8343 29575	McMinn et al. (2000)
Zr-1Nb	127-527	DSC	TSSD	0,430	41500	Ito et al. (2007)
Zr-2,5Nb (CWSR)	200-320	DILA 2 °C/min $T_{max} = 430$ °C (30 min)	TSSD TSSP	0,063576 0,003235	35440 17210	Singh et al. (2005)
Zr-2,5Nb	127-527	DSC	TSSD	0,398	40600	Ito et al. (2007)
Zr-2,5Nb		DSC	-	0,07	33900	Slattery (1967)
Zr-2,5Nb	300-515	DANI	TSSP	0,155	37286	Sawatzky et Wilkins (1967)
Zr-2,5Nb	300-450	DEM	TSSD TSSP1 TSSP2	0,0808 0,02473 0,03150	34520 25840 27990	Pan et al. (1996)
M5	177-377	DSC 10 °C/min $T_{max} = 500$ °C (5 min)	TSSD TSSP	0,0850 0,0306	34187 26180	Tang et Yang (2009)
M5	300-530	DILA	TSSD	0,1669	33264	Brachet et al. (2001)

Tableau C.2 – Limites de solubilité en dissolution (TSSD) et en précipitation (TSSP1) de l'hydrogène dans le Zirconium et ses alliages, avec  $C = C_0 e^{-Q/(RT)}$ .

Techniques de mesure des limites de solubilité reportées dans le tableau C.2 :

1. Mesures dynamiques :
  - DILA : dilatométrie en mesurant la réduction de volume induite par la dissolution ou l'augmentation lors de la précipitation des hydrures ;
  - DSC : calorimétrie différentielle à balayage en détectant la transition endothermique au chauffage dont le pic marque la fin de dissolution, la transition exothermique au refroidissement dont le pic marque le début de la précipitation.
2. Mesures statiques :
  - DI : diffusion isotherme dans une éprouvette depuis une zone fortement hydrurée et mesure du profil d'hydrogène obtenu ;
  - DANI : diffusion anisotherme et mesure du profil d'hydrogène obtenu ;
  - RESIS : mesure de l'incrément de résistivité induit par la quantité d'hydrogène dissout ;
  - PCT : mesure de la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée d'un échantillon à une température donnée en fonction de la pression.
3. Mesures in situ :
  - DRX : suivi de l'évolution des pics de diffraction sous rayons X ;
  - DEM : dynamic elastic modulus - mesure de la variation du module de Young en fonction de la teneur en hydrogène dissoute (voir Pan et al. (1994)).

Compte tenu de la dispersion des résultats d'une étude à l'autre, l'effet des éléments d'alliages est analysé ci-dessous en utilisant des travaux ayant réalisé une même expérience sur différents alliages.

- Niobium : sans effet clair en dessous de 1% massique, et augmente la TSSD au-delà (Khatamian (1999), Brachet et al. (2001), Ito et al. (2007), Tang et Yang (2009)). Cela est dû au caractère stabilisateur du niobium sur la phase zirconium- $\beta$ , qui possède une limite de solubilité en hydrogène environ cent fois plus importante que la phase zirconium- $\alpha$  (Khatamian et Ling (1997), Khatamian (1999)) ;
- Fer : sans effet a priori (Setoyama, Matsunaga et al. 2005) ;
- Etain : modifie légèrement la TSSD, sans tendance claire (Setoyama, Matsunaga et al. 2005) ;
- Nickel : augmente la TSSD (Setoyama, Matsunaga et al. 2005) ;
- Chrome : augmente la TSSD (Setoyama, Matsunaga et al. 2005) ;
- Oxygène : augmente légèrement la TSSD lorsqu'en solution solide (Ells et McQuillan (1956), Erickson et Hardie (1964)).

D'autres études pourraient compléter cette base de données (Schwartz et Mallett (1954), Ells et McQuillan (1956), Douglas (1958), Espagno et al. (1959), Westerman (1966), Slattey (1969), Sinha (1976), Cann et Atrens (1980), Coleman et Ambler (1983), Tashiro (1993), Zhang (1993), Yamanaka et al. (1995, 1997), Giroldi et al. (2009)).



# Annexe D

## Calcul de thermodiffusion

### D.1 Schéma du calcul

Deux cas ont été considérés : "TSSD" avec une seule limite de solubilité, et "TSSD+TSSP" avec deux limites de solubilité. Le principe du calcul de thermodiffusion d'hydrogène est le suivant (schématisé sur la figure D.1) :

1. Un segment est divisé en  $n + 1$  nœuds et  $n$  éléments de taille identique (figure D.2) ;
2. La teneur en hydrogène initiale  $Ct_e^i$  et la température  $T_e^i$  sont fixées au centre des éléments. L'indice  $e$  signifie que la variable est calculée au centre des éléments, et l'indice  $n$  aux nœuds. Dans le calcul, les concentrations en hydrogène sont toujours calculées aux éléments et les flux aux nœuds ;
3. Calcul de la limite de solubilité aux nœuds. Seule la TSSD est calculée si le cas "TSSD" est considéré, ou la TSSP et TSSD sont calculées dans le cas "TSSD+TSSP". La chaleur de transport  $Q_n^*$  est fixée constante en fonction de la température ;
4. Répartition de la teneur totale  $Ct_e^i$  en solution solide  $C_e^i$  et hydrure  $Ch_e^i$  avec  $Ct_e^i = C_e^i + Ch_e^i$  :
  - "TSSD" : la concentration en solution solide est fixée par la limite de solubilité si  $Ct_e^i > TSSD$  et par  $Ct_e^i$  sinon ;
  - "TSSD+TSSP" : il faut indiquer si la situation initiale est atteinte en précipitation ou en dissolution. Si elle est atteinte en précipitation, alors la concentration en solution solide est initialement fixée par la TSSP aux éléments où  $Ct_e^i > TSSP$  et par  $Ct_e^i$  sinon. Si elle est atteinte en dissolution, la concentration en solution solide est fixée par la TSSD aux éléments où  $Ct_e^i > TSSD$  et par  $Ct_e^i$  sinon ;
5. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Zirconium non hydruré  $D0_n^i$  est calculé aux nœuds ;
6. Répéter les opérations suivantes tant que  $t \leq t_{max}$  ;

- (a) Calcul du coefficient de diffusion effectif aux nœuds. La fraction volumique d'hydrure est calculée au centre des éléments (équation (D.1)) en interpolant linéairement la teneur en hydrogène connue au centre des éléments :

$$\left\{ \begin{aligned} D_n &= D_{0n}(1 - f_n) = D_0 \left( 1 - \frac{V_{ZrH}}{V_{Zr} + V_{ZrH}} \right) \\ &= D_0 \left( 1 - \frac{\frac{m_{ZrH}}{\rho_{ZrH}}}{\frac{m_{Zr}}{\rho_{Zr}} + \frac{m_{ZrH}}{\rho_{ZrH}}} \right) \\ &= D_0 \left( 1 - \frac{1}{\frac{\rho_{ZrH}}{\rho_{Zr}} \frac{m_{Zr}}{m_{ZrH}} + 1} \right) \end{aligned} \right. \quad (D.1)$$

La teneur peut s'écrire :

$$C_{t_e} = \frac{m_H}{m_{Zr} + m_{ZrH}} \quad (D.2)$$

avec  $C_{t_e}$  la concentration d'hydrogène en wppm. Cela permet d'identifier l'expression analytique du terme  $\frac{m_{Zr}}{m_{ZrH}}$  de l'équation (D.1) :

$$\frac{m_{Zr}}{m_{ZrH}} = \frac{m_H}{m_{ZrH}} \frac{1}{C_{t_e}} - 1 = \left( \frac{M_H}{\frac{M_{Zr}}{x} + M_H} \right) \frac{1}{C_{t_e}} - 1 \quad (D.3)$$

L'équation (D.3) est normée pour s'assurer que  $(1 - f)$  soit nul pour une teneur de 17113 wppm (léger biais lié aux chiffres significatifs utilisés), ce qui donne :

$$\frac{m_{Zr}}{m_{ZrH}} = \left( \frac{M_H}{\frac{M_{Zr}}{x} + M_H} \right) \frac{1}{C_{t_e} \times 0,9832} - 1 \quad (D.4)$$

- (b) Calcul du flux  $J$  au centre des éléments par différences finies décentrées (figure D.2) :

$$J_n^i = D_n^i \left( \frac{C_e^i - C_e^{i+1}}{\Delta x} + \frac{Q^*}{RT_n^i} C_n^i \frac{T_e^i - T_e^{i+1}}{\Delta x} \right) \quad (D.5)$$

- (c) Calcul de l'incrément de concentration pour les nœuds 2 à  $n - 1$  :

$$\frac{dC_{t_e}^i}{dt} = \frac{J_n^{i+1} - J_n^i}{\Delta x} \quad (D.6)$$

Les conditions aux limites de flux d'hydrogène nul sont appliquées en considérant que  $\frac{dC_{t_e}^1}{dt} = \frac{J_n^1 - 0}{\Delta x}$  et  $\frac{dC_{t_e}^n}{dt} = \frac{0 - J_n^{n-1}}{\Delta x}$ . Pour effectuer un calcul 1D demi-sphérique, l'équation (D.6) est modifiée (voir annexe D.2 page 313) ;

- (d) Si la variation de concentration est supérieure à 0,1wppm (valeur déterminée avec une étude de convergence), le pas de temps est réduit et la boucle est recommencée. Il a été observé que ce critère donne un incrément  $\Delta t$  légèrement inférieur à celui fixé par le critère  $\Delta t = \frac{L^2}{2D} = \frac{\Delta x^2}{2\max(D_e^i)}$  ;
- (e) Calcul de la concentration totale  $Ct_e^i(t + dt) = Ct_e^i(t) + \frac{dC_e^i}{dt}$  ;
- (f) La partition de l'hydrogène entre hydrure et solution solide est effectuée ;
- Cas "TSSD" :  $C_e^i = \min(Ct_e, TSSD)$  et  $Ch_e^i = Ct_e^i - C_e^i$ . La seule connaissance de  $Ct$  permet de connaître la répartition hydrure/hydrogène en solution solide dans le modèle "TSSD" ;
  - Cas "TSSD+TSSP" :
    - Pour les éléments en précipitation, pour lesquels  $\frac{dc}{dt} > 0$ ,  $C_e^i(t + dt) = \min[C_e^i(t) + \frac{dc}{dt}, TSSP, Ct_e(t + dt)]$  ;
    - Pour les éléments en dissolution, pour lesquels  $\frac{dc}{dt} < 0$ ,  $C_e^i(t + dt) = \max[C_e^i(t) + \frac{dc}{dt}, \min(TSSD, Ct_e(t + dt))]$ . La différence importante en termes d'implantation entre le cas "TSSD" et "TSSD+TSSP" est que le cas "TSSD+TSSP" requiert de garder en mémoire non seulement l'historique de teneur totale en hydrogène  $Ct$  mais aussi celui de la concentration en solution solide  $C$  ;
- (g) Sauvegarde des concentrations totale  $Ct$  et en solution solide  $C$ , puis incrément du pas de temps ;
- (h) Ajustement automatique du pas de temps.

## D.2 Expression du flux de diffusion en coordonnées sphériques

La conservation de la masse peut d'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} \times Volume_{element(r)} = \int J(r + dr) \cdot \vec{n} dS - \int J(\vec{r}) \cdot \vec{n} dS \quad (D.7)$$

Le terme  $Volume_{element(r)}$  est calculé ainsi :

$$\begin{cases} Volume_{element(r)} = \frac{4}{3}\pi(r + dr)^3 - \frac{4}{3}\pi(r)^3 \\ = \frac{4}{3}\pi(3r^2 dr + 3r dr^2 + dr^3) \end{cases} \quad (D.8)$$

et le terme de variation de flux s'exprime comme :

$$\begin{cases} \int J(r + dr) \cdot \vec{n} dS - \int J(\vec{r}) \cdot \vec{n} dS = J(r + dr) \times 4\pi(r + dr)^2 - J(r)\pi 4r^2 \\ = 4\pi (J(r + dr)(r^2 + 2r dr + dr^2) - J(r)r^2) \end{cases} \quad (D.9)$$

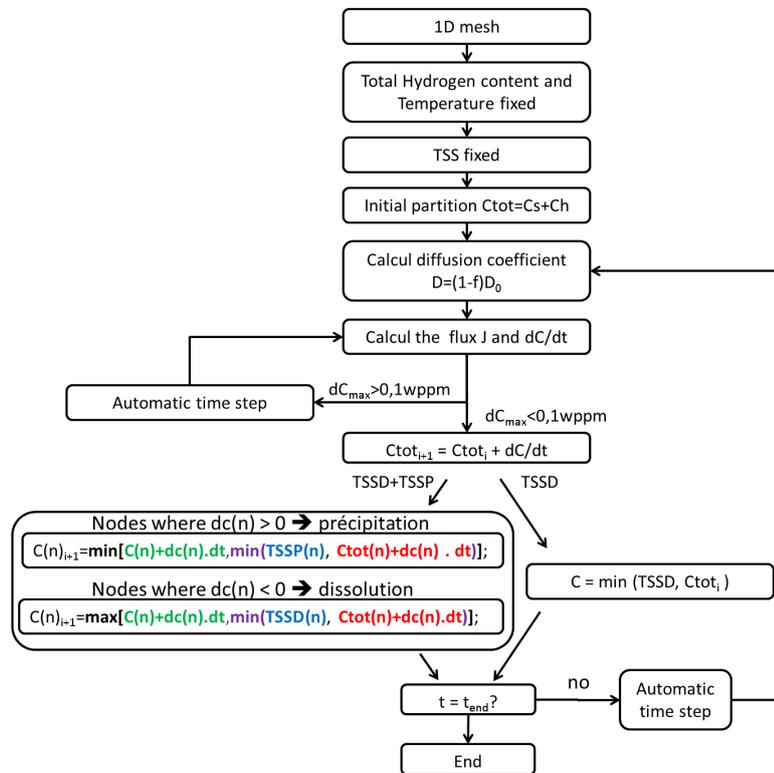


FIGURE D.1 – Schéma de la résolution du calcul de diffusion par différences finies.

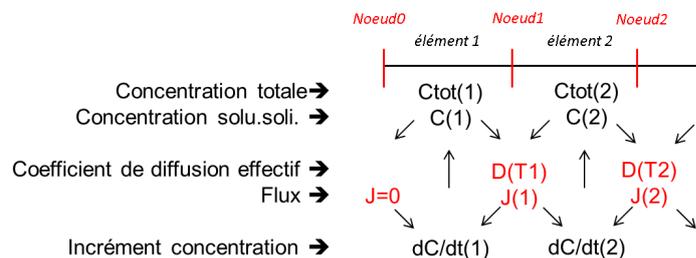


FIGURE D.2 – Lieux de calcul des grandeurs du calcul de thermodiffusion. 1) Les concentrations au centre des éléments permettent de 2) calculer les coefficients de diffusion aux nœuds puis les flux, qui permettent à leur tour de 3) calculer les incréments de concentration au centre des éléments, puis passage au pas de temps suivant.

ce qui permet d'écrire la loi de conservation de masse en coordonnées sphériques (équation (D.10)) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\left( \frac{J(r+dr)-J(r)}{dr} + \left( \frac{2}{r} + \frac{dr}{r^2} \right) J(r+dr) \right)}{1 + dr/r + dr^2/(3r^2)} \quad (\text{D.10})$$

La condition aux limites sur le premier élément (point froid) devient (équation (D.11)) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left( 3 \frac{J(r+dr)}{dr} \right) \quad (\text{D.11})$$

Au dernier élément elle devient (équation D.12) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = J(r) \left( \frac{r}{rdr + dr^2} \right) \quad (\text{D.12})$$

Il convient de ne pas négliger les termes en  $dr^2$  et  $dr^3$ , car l'erreur accumulée lors des itérations ne permet pas de vérifier strictement l'équation de conservation de la masse qui dérive progressivement.

## D.3 Simulation de profils de thermodiffusion

### D.3.1 Synthèse de plusieurs expériences de thermodiffusion d'après la littérature

Les profils de Sawatzky (1960b) - P1 et Kammenzind et al. (1996) - P1 ont été discutés dans le corps du manuscrit. Nous avons simulés d'autres profils rapportés ci-dessous pour ne pas alourdir davantage le corps de texte. Ils n'apportent pas d'éléments nouveaux permettant de statuer sur la nécessité ou non de considérer l'hystérésis de la limite de solubilité de l'hydrogène pour modéliser la diffusion d'hydrogène dans le zirconium. Cela permet uniquement d'évaluer la réponse des modèles de diffusion face à d'autres profils de teneur en hydrogène obtenus expérimentalement.

### D.3.2 Sawatzky - profil P2 après 41j

Les résultats de la simulation de cette expérience de thermodiffusion sont représentés sur la figure D.3. La courbe bleue, obtenue avec une seule limite de solubilité (Kearns (1967)) ainsi que le coefficient de diffusion et la chaleur de transport de Sawatzky (1960a), représente le mieux les résultats expérimentaux. Marino (1972) avait également obtenu un bon accord en utilisant ces paramètres.

Matériau	Temp. (°C)	[H] (wppm)	Géométrie	Résultats disponibles	Référence
Zr- $\alpha$	180-460 Linéaire	52	Cylindre Ø10cm L=16cm	Position interface $\alpha/\alpha + \delta$ entre 0 et 30j	Morozumi et al. (1969)
	300 - 500 Non linéaire	15 + apport externe	Cylindre Ø1,27cm L=15cm	Distr. d'H. après 209j	Wilkins et Wasylyshyn (1969)
Zy2	130-477 Linéaire	130	Cylindre Ø1,2cm L=2,5cm	Distr. d'H. après 34j	Sawatzky (1960b) - P1
	157-454 Linéaire	64	Cylindre Ø1,2cm L=2,5cm	Distr. d'H. après 44j	Sawatzky (1960b) - P2
	295-450 Log.	300	Cylindre Øint 0,4cm Øext 2,8cm (diffusion radiale)	Distr. d'H. après 30j	Markowitz (1961) - P1
	250-400 Log.	3360	Cylindre Øint 0,4cm Øext 2,8cm (diffusion radiale)	Distr. d'H. après 41,7j	Markowitz (1961) - P2
	300-500 Log.	3500	Cylindre Øint 0,4cm Øext 2,8cm (diffusion radiale)	Distr. d'H. après 125j	Markowitz (1961) - P3
	280 - 360 Linéaire	400	Plaque 50x10x5 (diffu. selon 10mm)	Distr. d'H. après 24j et 100j	Sugisaki et al. (2002) - P1
	280-320 Linéaire	400	Plaque 10x5x50 (diffu. selon 5mm)	Distr. d'H. après 9j	Sugisaki et al. (2002) - P2
Zy2 et Zr2,5Nb	458-508 Linéaire	-	Cylindre Ø1,2cm L=2cm	-	Sawatzky et Wilkins (1967)
Zy4DT	309-459 Linéaire	130	Plaque 1,27x25,4x12,7 (diffu. selon 25,4mm)	Distr. d'H. après 30j	Kammenzind et al. (1996) - P1
	315-171 Non linéaire	130	Plaque dimensions non indiquées (diffu. selon 35,6mm)	Distr. d'H. après 200j	Kammenzind et al. (1996) - P2

Tableau D.1 – Expériences de thermodiffusion où la distribution de concentration en hydrogène a été mesurée en conditions hors équilibre.

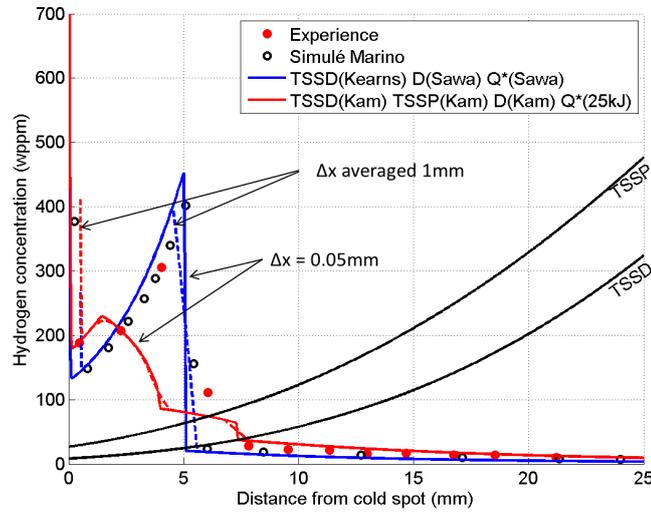


FIGURE D.3 – Comparaison entre la distribution d'hydrogène mesurée expérimentalement par Sawatzky (1960a) après 41j et celle calculée.

### D.3.3 Kammenzind - profil P2 après 200j

La distribution calculée est représentée sur la figure D.4. L'accord n'est pas bon avec la distribution expérimentale, que l'hystérésis soit prise en compte ou non. Kammenzind et al. (1996) avaient également fait cette observation, leur distribution calculée avec deux limites de solubilité est proche de celle obtenue ici (vert). Ils avaient invoqué la non-prise en compte du piégeage des atomes d'hydrogène sur des défauts du réseau ou des précipités, qui se traduirait par une baisse du coefficient de diffusion effectif. Pour essayer de prendre cet effet en compte, nous avons réalisé des calculs en supposant une dépendance du coefficient de diffusion effectif à la fraction volumique en  $e^{-\alpha x}$  avec  $\alpha$  un paramètre constant variant entre 0 et 60. Cela suppose que le piégeage effectué par les premiers hydrures qui précipitent est particulièrement efficace (premiers défauts dans une matrice "parfaite"). Cela n'a néanmoins pas permis d'améliorer le résultat vis-à-vis de la distribution expérimentale. Les calculs ont par ailleurs été effectués en utilisant la TSSP2 (croissance + germination) et non la TSSP1 (germination). L'approche la plus correcte aurait été de considérer la TSSP1 tant qu'aucun hydrure n'a précipité, puis de considérer la TSSP2 en présence d'hydrure précipité. La cinétique de transition de TSSP1 à TSSP2 devrait alors être prise en compte. Complexifier le modèle en prenant en compte ces paramètres n'améliorerait pas forcément le caractère prédictif du calcul macroscopique car leur valeur est mal connue. Dans le cas présent, la TSSP2 du Zircaloy-4 a été estimée en corrigeant la TSSP1 du Zircaloy-4 par la variation entre TSSP1 et TSSP2 mesurée par Pan et al. (1996) sur Zr-2,5%Nb. Cela n'a pas permis d'expliquer la distribution expérimentale. Par rapport au résultat de simulation de Kammenzind et al. (1996), la distribution calculée ici ne présente pas de pic de teneur en hydrogène au point froid, mais la teneur sur le premier millimètre est plus élevée.

La distribution précédente (figure 3.36(d)) était également légèrement différente de celle obtenue par Kammenzind et al. (1996), la nôtre semblant mieux représenter la distribution calculée et notamment le saut au croisement entre la distribution d'hydrogène et la TSSD. La raison de ces différences de résultats de simulation n'est pas identifiée. La seule différence notable est que le modèle de Kammenzind et al. (1996) prend en compte la cinétique de précipitation, mais nous avons montré que son impact est négligeable, d'autant plus pour un essai de thermodiffusion de 200 jours. Kammenzind et al. (1996) n'ont pas particulièrement détaillé la résolution de leur calcul.

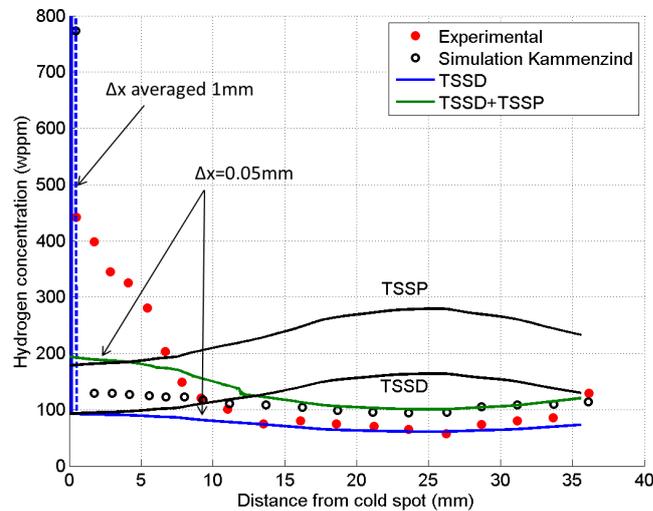


FIGURE D.4 – Comparaison entre la distribution d'hydrogène mesurée expérimentalement par Kammenzind et al. (1996) après 200j et celles calculées avec une ou deux limites de solubilité, en utilisant le coefficient de diffusion et les limites de solubilité de Kammenzind et al. (1996), avec une chaleur de transport de  $Q^* = 25kJ$ .

### D.3.4 Sugisaki - profil P1 après 24j

Le profil représenté sur la figure D.5 n'est pas correctement modélisé. Notons que la simulation de Sugisaki et al. (2002) semble légèrement meilleure, mais est peu détaillée. Il semble qu'elle ne prend pas en compte l'hystérésis.

### D.3.5 Sugisaki - profil P1 après 100j

Le profil représenté sur la figure D.6 est également incorrectement modélisé.

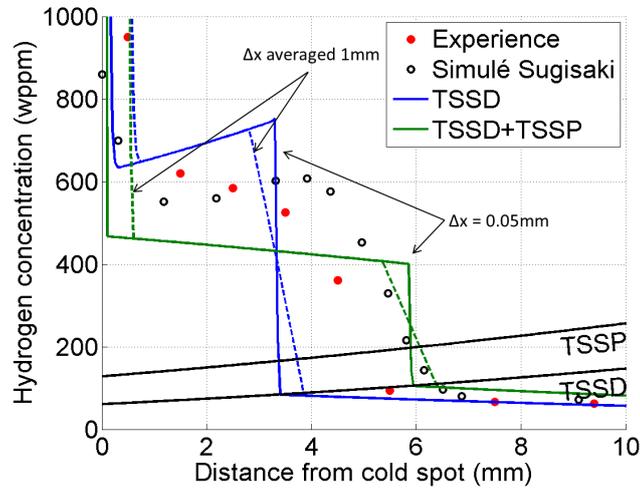


FIGURE D.5 – Comparaison du profil de concentration en hydrogène expérimental de Sugisaki et al. (2002) P1 après 24j et du profil calculé avec une ou deux limites de solubilité, en utilisant le coefficient de diffusion et les limites de solubilité de Kammenzind et al. (1996), avec une chaleur de transport de  $Q^* = 25kJ$ .

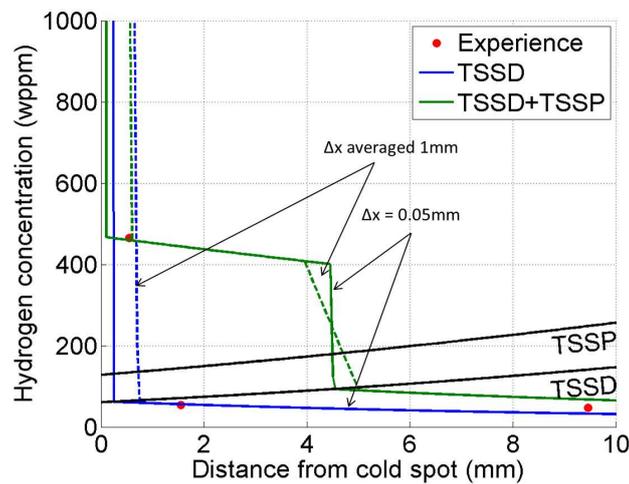


FIGURE D.6 – Comparaison du profil expérimental de concentration en hydrogène de Sugisaki et al. (2002) P1 après 100j et du profil calculé avec une ou deux limites de solubilité, en utilisant le coefficient de diffusion et les limites de solubilité de Kammenzind et al. (1996), avec une chaleur de transport de  $Q^* = 25kJ$ .

### D.3.6 Sugisaki - profil P2 après 9j

Le profil représenté sur la figure D.7 est également incorrectement modélisé.

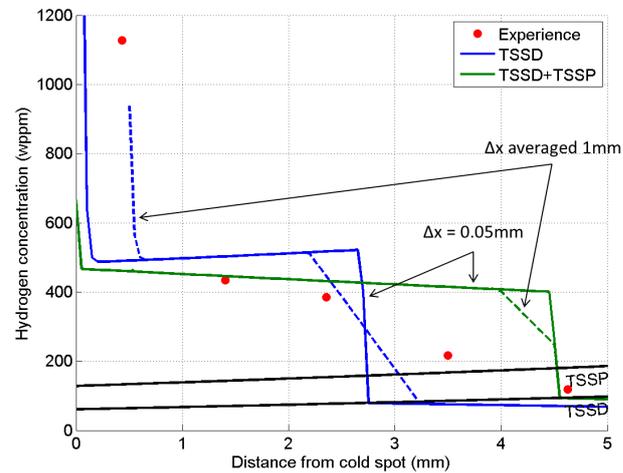


FIGURE D.7 – Comparaison du profil expérimental de concentration en hydrogène de Sugisaki et al. (2002) P2 après 9j et du profil calculé avec une ou deux limites de solubilité, en utilisant le coefficient de diffusion et les limites de solubilité de Kammenzind et al. (1996), avec une chaleur de transport de  $Q^* = 25\text{kJ}$ .

# Annexe E

## Techniques expérimentales

### E.1 Essais d'oxydation à l'air sur Zircaloy-4

Les essais d'oxydation ont été effectués avec des éprouvettes cylindriques de 30mm de long, 9,5mm de diamètre externe et 0,567mm d'épaisseur préalablement nettoyées 30 minutes à l'alcool dans un bac à ultrasons. Leurs dimensions ont été mesurées au pied à coulisse avec une précision de 0,01mm. La pesée avant et après chaque cycle thermique a été effectuée avec une balance Mettler Toledo AX205 dont la précision est de 0,01mg. L'incertitude totale sur l'épaisseur d'oxyde mesurée est de l'ordre de 2,7%. Le traitement thermique a été réalisé dans un four dédié de marque Nabertherm. Le contrôle de température est réalisé à  $\pm 3^\circ\text{C}$  par un thermocouple de type S<sup>1</sup> à l'air libre dans le four. Les durées de chauffage et de refroidissement four coupé, égales à 30min et 6h respectivement, ne sont pas comptabilisées dans la durée du traitement thermique.

L'épaisseur d'oxyde générée a été déterminée par mesure de la prise de masse :

$$e_{ZrO_2} = \frac{\Delta_{\text{masse}}}{S\rho_{ZrO_2}} \frac{M_{Zr} + M_{O_2}}{M_{O_2}} \quad (\text{E.1})$$

où  $\Delta_{\text{masse}}$  est la prise de masse en  $g$ ,  $S$  la section oxydée en  $m^2$ ,  $M$  est la masse molaire en  $g/mol$ . La section prise en compte dans les calculs réalisés correspond à la somme des surfaces interne et externe (surfaces aux extrémités négligeables). L'application numérique avec  $\rho_{ZrO_2} = 5,63.10^3 kg.m^{-3}$ ,  $M_{Zr} = 91g/mol$  et  $M_{O_2} = 32g/mol$  donne :

$$e_{ZrO_2}(\mu m) = \frac{\Delta_{\text{masse}}(mg)}{15S(dm^2)} \quad (\text{E.2})$$

Le calcul de l'épaisseur d'oxyde créée à partir de la prise de masse est basé sur plusieurs hypothèses, notamment celle que la prise d'hydrogène est négligeable, que tout l'oxygène absorbé participe à la formation de la zircone, qu'il n'y a pas d'écaillage

---

1. Thermocouple S : thermocouple composé de Platine-Rhodium (10 %) / Platine

et que la surface effective oxydée reste constante. Il peut être montré que la formation de  $1\mu m$  d'oxyde requière théoriquement la consommation de  $0,65\mu m$  de métal (Busser (2009)).

Références éprouvette	Épaisseur d'oxyde en $\mu m$ selon la durée d'oxydation			
	48h	96h	144h	168h
LCMI024-25-15	0,72	0,93	1,08	1,1
LCMI024-25-16	0,72	0,93	1,09	1,11
LCMI024-25-17	0,75	0,95	1,14	1,14
LCMI024-25-18	0,75	0,95	1,13	1,15
LCMI024-25-19	0,77	0,96	1,15	1,14
LCMI024-25-20	0,77	0,97	1,14	1,15
Moyenne	0,75	0,95	1,12	1,13
Ecart-type	0,02	0,02	0,02	0,03

Tableau E.1 – Résultats des essais d'oxydation - épaisseur d'oxyde en  $\mu m$  en fonction de la durée du traitement thermique à  $400^\circ C$  en atmosphère ambiante sur du Zircaloy-4 détendu non hydruré non irradié.

## E.2 Diffraction aux rayons X

### E.2.1 Principe générale

La diffraction aux rayons X est fondée sur l'interaction rayons X - matière. Les rayons X sont réfléchis par les plans atomiques composant un réseau cristallin. L'interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome suit la direction définie par la loi de Bragg :

$$n\lambda_{\text{onde}} = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{E.3})$$

avec :

- $n$  = ordre de réflexion (fondamental, harmonique 1, harmonique 2...);
- $\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement incident (dépendant de l'anode utilisée, dans notre cas en cuivre pour la DRX et molybdène pour la micro-DRX);
- $d_{hkl}$  = distance inter-réticulaire, la distance entre deux plans cristallographiques  $hkl$ ;
- $\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

L'anode est bombardée par un flux d'électrons primaires, qui permet d'éjecter un électron de la première couche électronique de plusieurs atomes de l'anode, qui se désexcitent en émettant un photon X. La longueur d'onde (équivalente à l'énergie Ener car  $\text{Ener} = h \times \text{cel}/\lambda$  avec  $h = 6,62606957 \times 10^{-34} \text{J.s}$  la constante de Planck et cel la célérité de la lumière dans le vide) des photons X est donc dépendante de la nature de l'anode. Un échantillon polycristallin et polyphasique soumis à un flux de rayons X fournit plusieurs raies de diffraction qui correspondent aux différentes phases en présence. Ainsi, à l'aide d'une base de données où la signature de chaque

phase est définie par la position angulaire des raies de diffraction pour une longueur d'onde donnée, il est possible de déterminer la structure cristalline et la composition chimique de l'échantillon.

### E.2.2 Dispositif de DRX

Le diffractomètre utilisé est un D8-Discover A25 fabriqué par Bruker<sup>2</sup>. Le goniomètre est en montage Bragg-Brentano en configuration  $\theta - 2\theta$ . Le tube à RX, équipé d'une anode de cuivre, est utilisé en foyer ponctuel. Le faisceau primaire traverse un Polycap, système optique qui condense le flux de photons, un filtre de Ni élimine le rayonnement K- $\beta$  du cuivre, et un collimateur limite la taille du faisceau à 1mm de diamètre. Cette optique primaire limite la divergence du faisceau à  $0,1^\circ$ . L'optique secondaire comprend un bloc de fentes de Sollers équatoriales ( $0,4^\circ$ ) (afin de conserver la faible divergence primaire), un détecteur à scintillation à l'entrée duquel est placée une fente de 2mm d'ouverture. La platine porte-objet est motorisée et mobile dans les 3 axes, ce qui permet d'ajuster la position de l'échantillon. Dans ces conditions, la surface analysée est un disque de 2mm de diamètre. Les échantillons ont été analysés avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de comptage de 5 secondes par point.

### E.2.3 Dispositif de micro-DRX

Le principe général d'une anode tournante est de produire des rayons X par l'interaction entre des électrons générés lors du chauffage d'un filament (cathode) et une cible (anode)<sup>3</sup>. Les conditions d'analyse sont indiquées sur le tableau E.2. L'anode tournante en molybdène permet d'augmenter le flux pour atteindre typiquement  $1 \times 10^6$  photons/s : des temps de comptage de 1h30 à 2h permettent d'avoir un spectre dont la définition est satisfaisante. Une différence de tension de  $U = 55kV$  et un courant  $I = 21mA$  assurent une puissance de  $1,155kW$  permettant de travailler en foyer fin ( $100\mu m$ ). La taille du faisceau de rayons X issu de l'anode est réduit par un diaphragme en platine de diamètre  $30\mu m$ . De plus, un miroir toroïdal dont la surface est recouverte d'une multicouche de tungstène/silicium permet de rendre le faisceau monochromatique par l'élimination de la raie  $K\alpha$ . Les rayons X diffractés sont collectés en réflexion sur un détecteur 2D "Image Plate" (Fuji).

L'image acquise est numérisée à l'aide d'un scanner "Molecular Dynamic" dont la résolution pixellaire est de  $50 \times 50\mu m^2$ . Les diagrammes exprimant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de Bragg sont ensuite obtenus par intégration des anneaux de diffraction à l'aide du logiciel FIT2D développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) (Hammersley (1997)) et la calibration est effectuée sur une poudre de silicium.

---

2. Cette description a été rédigée par S. Bosonnet, CEA/DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M

3. Cette description du dispositif micro-DRX a été adaptée d'un document rédigé par Eddy Foy (CEA/LAPA).

Paramètre	Valeur
Longueur d'onde	0,070932nm
Energie $K\alpha 1$	17,48keV
Flux	$1 \times 10^6 photons/s$
Contamination de la $K\alpha$	< 0,3%
Divergence	0,30°
Taille du faisceau incident ( $V \times H$ )	$30 \times 50 \mu m^2$

Tableau E.2 – Conditions d'analyse utilisées en micro-DRX.

## E.3 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

### E.3.1 Principe de la technique ERDA

Le principe de l'ERDA consiste à frapper une cible avec un faisceau de particules incidentes pour projeter vers l'avant des protons par diffusion élastique (transfert d'énergie cinétique par répulsion coulombienne). Les particules incidentes qui pénètrent dans le matériau cible sont progressivement ralenties par frottement avec le cortège électronique des atomes, et peuvent permettre la diffusion vers l'avant de protons dans un cône de 30° environ avec la direction de la particule incidente. Ils peuvent également être rétrodiffusés à 170° par interaction avec un atome plus lourd (le zirconium dans le cas présent). Cette interaction est appelée RBS pour Rutherford BackScattering. Enfin, les ions hélium peuvent être implantés sous la zone d'analyse (figure E.1). L'énergie des protons détectés indique la profondeur à laquelle une interaction a eu lieu puisque la perte d'énergie induite par le frottement électronique est d'autant plus élevée que la distance parcourue dans le matériau est grande. Cette résolution en profondeur permet notamment d'identifier d'éventuels effets de surface. Avec un faisceau incident en position rasante (angle de 15° avec la surface de la cible), il est possible de recueillir une partie des protons éjectés vers l'avant en plaçant un détecteur ERDA à 30° de la direction du faisceau. Les ions hélium rétrodiffusés sont récoltés avec un détecteur annulaire à 170° placé autour du faisceau (figure E.2).

L'utilisation de projectiles hélium (4He) conduit à un bon compromis entre une masse suffisamment supérieure à celle des protons pour les éjecter vers l'avant, et suffisamment faible pour que les ions hélium soient rétrodiffusés lorsqu'ils rencontrent un atome de zirconium. L'accélération d'ions hélium à 3MeV permet d'avoir une section efficace d'interaction élevée et une profondeur sondée acceptable, estimée à  $2 \mu m$  pour les hydrures de zirconium avec le logiciel PYROLE de calcul de parcours de particules (donc  $0,5 \mu m$  en position rasante). C'est donc une technique d'analyse surfacique. À la microsonde du CEA/LEEL, il est possible de focaliser le faisceau d'ions hélium provenant d'un accélérateur de Van de Graaf sur une zone de  $3 \times 3 \mu m^2$ , soit  $3 \times 12 \mu m^2$  en rasant, pour des intensités de l'ordre de 400pA. Un balayage permet d'obtenir des cartographies jusqu'à  $400 \times 400 \mu m$ , soit  $400 \times 1600 \mu m$  en rasant, avec une résolution spatiale de  $2 \times 2 \mu m^2$ , soit  $2 \times 8 \mu m^2$  en rasant. Le temps de comptage permettant d'avoir une statistique suffisante dépend de la concentration

présente dans le matériau et des sections efficaces d'interaction. Avec le faisceau décrit ci-dessus et pour quantifier d'hydrogène dans des alliages de zirconium, il peut être typiquement limité à 2-3h pour des hydrures massifs. Le détecteur ERDA est protégé par une feuille d'aluminium de  $14\mu m$  quasi-transparente aux protons mais permettant de bloquer d'éventuels ions hélium rétrodiffusés. Le porte échantillon est polarisé à 90V pour éviter l'émission d'électrons secondaires. Les mesures sont effectuées sous vide. Le détecteur annulaire (RBS) est volontairement partiellement masqué pour s'assurer que les particules rétrodiffusées soient toutes détectées avec des angles solides de valeur similaire.

L'analyse par micro-ERDA peut être considérée comme quasi-non destructive. Néanmoins, elle entraîne un endommagement à l'échelle atomique puisqu'elle provoque des déplacements d'atomes, un appauvrissement en protons, et une implantation d'ions hélium sous la zone analysée (sur environ  $7\mu m$  depuis la surface externe). L'échauffement induit par le passage du faisceau a été mesuré comme étant inférieur à quelques dizaines de degrés Celsius avec des micro-thermocouples soudés sur une cible en verre sous un faisceau à 2MeV (Plumereau et al. (1999)). Dans le cas présent, l'échauffement est encore plus limité du fait du balayage du faisceau et des valeurs de la conductivité thermique du zirconium et de l'enrobage métallique qui sont utilisés, supérieures à celle du verre utilisé par Plumereau et al. (1999).

Le résultat brut obtenu, pour chaque pixel, est un spectre ERDA nombre de protons détectés / énergie et un spectre RBS (Rutherford Backscattered Scattering) nombre de particules rétrodiffusées / énergie (figure E.3). Ces deux spectres sont de nature différente puisque l'axe des abscisses (énergie) du spectre ERDA indique seulement la profondeur de provenance des protons, alors que l'abscisse du spectre RBS donne deux informations : la nature de l'atome rencontré (un atome plus lourd captera moins d'énergie de la particule incidente pour la rétrodiffuser) et la profondeur à laquelle a eu lieu l'interaction. Le fait que le spectre ERDA soit décroissant avec la profondeur (ou vers les basses énergies) n'est pas une indication de la présence d'un gradient de concentration, mais le fait qu'un proton diffusé vers l'avant d'une couche profonde aura une probabilité plus faible de sortir du matériau. Le spectre RBS d'une cible composée de plusieurs éléments est formé de marches dont chaque saut est caractéristique d'un élément chimique particulier. Les éléments les plus lourds détectés correspondent aux marches aux plus hautes énergies. Les abscisses de ces spectres correspondent à des canaux (équivalents à des niveaux d'énergie) puisque c'est le courant électrique généré par les détecteurs qui est mesuré et classé par intervalle d'intensité (ou canaux). Pour chaque position balayée, le détecteur annulaire permet de comptabiliser le nombre de particules incidentes envoyées, alors que le détecteur ERDA permet de mesurer le nombre de protons éjectés. Pour convertir ces informations en concentrations en hydrogène, sans devoir faire intervenir des étalons, différentes méthodes de dépouillement peuvent être appliquées (détaillées en annexe E.3 page 324).

Une technique de nano-ERDA existe également permettant d'obtenir un faisceau de l'ordre de la dizaine de nanomètres, au Centre d'Étude Nucléaire de Bordeaux Gradignan par exemple. Néanmoins, l'utilisation d'un spot de petite taille requiert

des temps de comptage plus longs, et entraîne un endommagement et un échauffement plus important puisque le dépôt d'énergie est effectué sur un petit volume de matière.

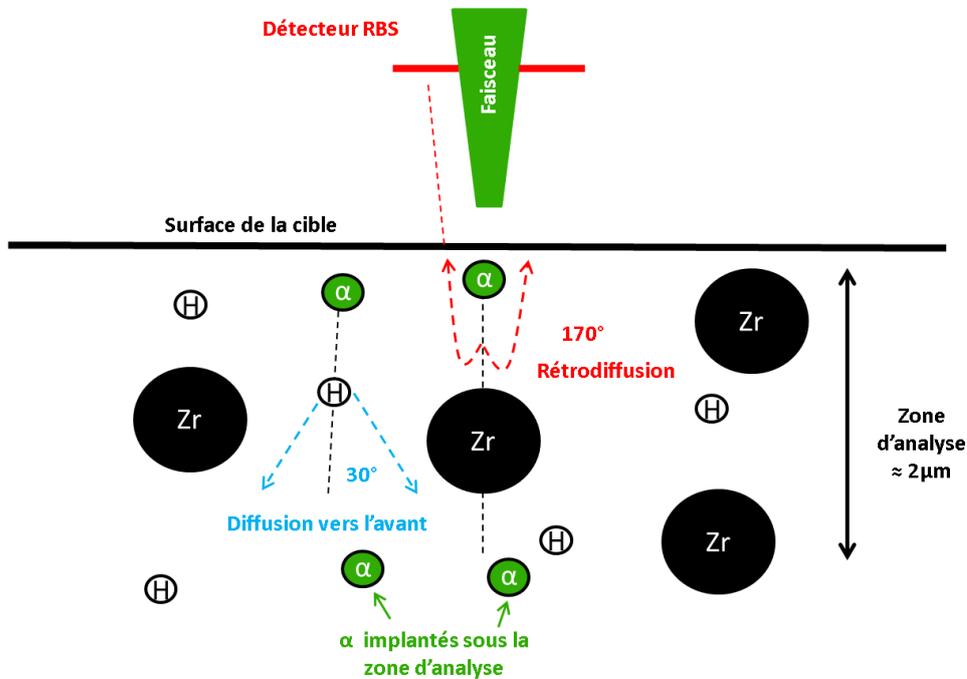


FIGURE E.1 – Dispositif de mesure ERDA en position 0°.

### E.3.2 Dispositif expérimental de micro-ERDA au CEA Saclay

La microsonde nucléaire du CEA/DSM/IRAMIS/SIS2M/LEEL dispose de 2 lignes : la ligne dite 90° dédiée aux matériaux non irradiés et la ligne dite 45° dédiée aux matériaux irradiés (figure E.4). Le porte-échantillon permet de placer 5 échantillons, mais une place est réservée pour un échantillon contenant différents minéraux permettant de régler le faisceau (en s'aidant de la fluorescence de certains minéraux), et de réaliser quelques acquisitions préliminaires sur des matériaux bien connus. Une autre place est réservée pour un échantillon de Kapton (dont la formule chimique est bien connue -  $C_{11}N_{02,5}H_5$  - composition massique des éléments H : 2.6362% C : 69.11% N : 7.3270% O : 20.9235% - densité de 1,42 à 25°C - et qui présente une bonne stabilité sous faisceau) permettant de déterminer les paramètres géométriques de la configuration. Il reste donc 3 places disponibles pour les échantillons à analyser.

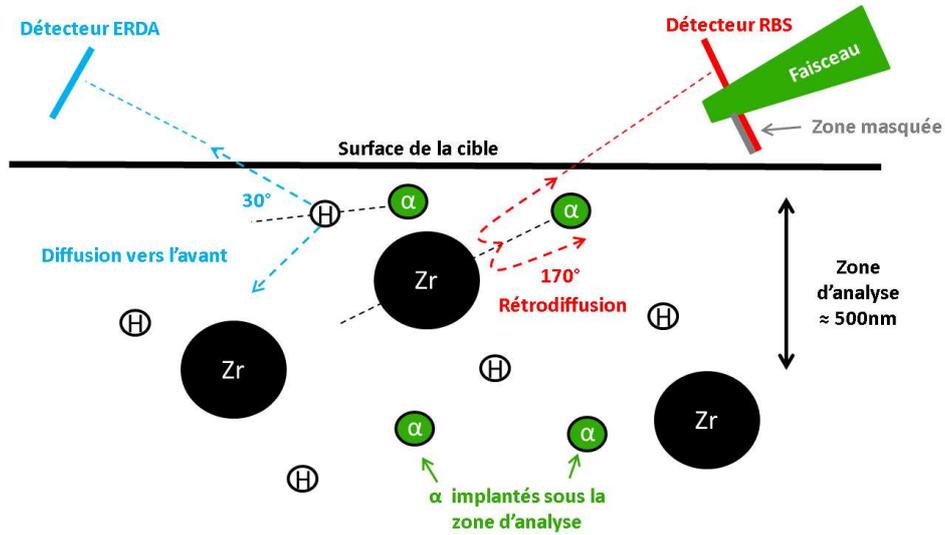


FIGURE E.2 – Dispositif de mesure ERDA en position rasante.

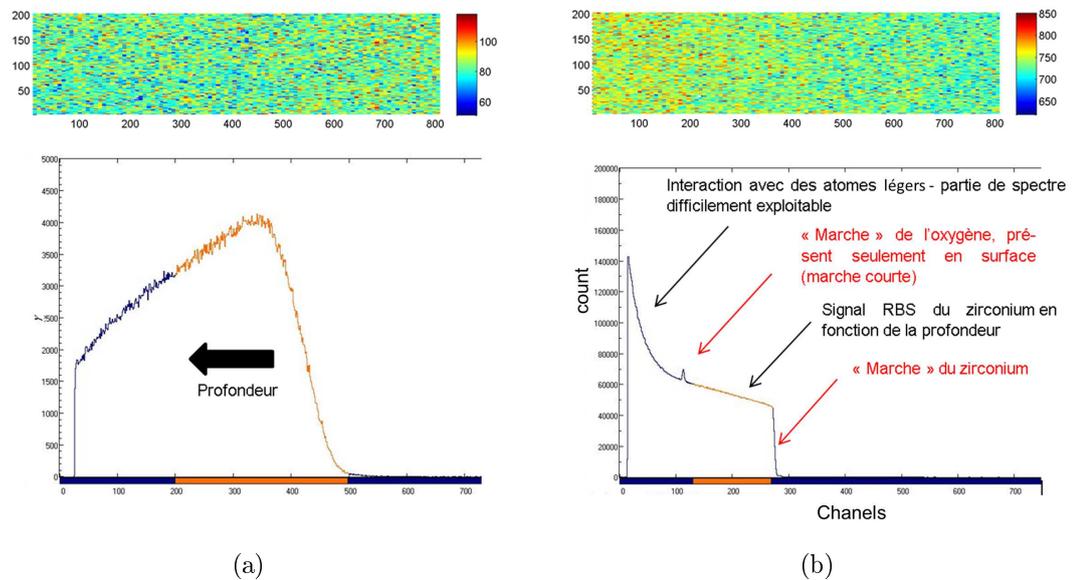


FIGURE E.3 – (a) Cartographie et spectre ERDA et (b) cartographie et spectre RBS associé en prenant en compte tous les pixels balayés obtenues dans la présente étude sur un hydruure de zirconium.

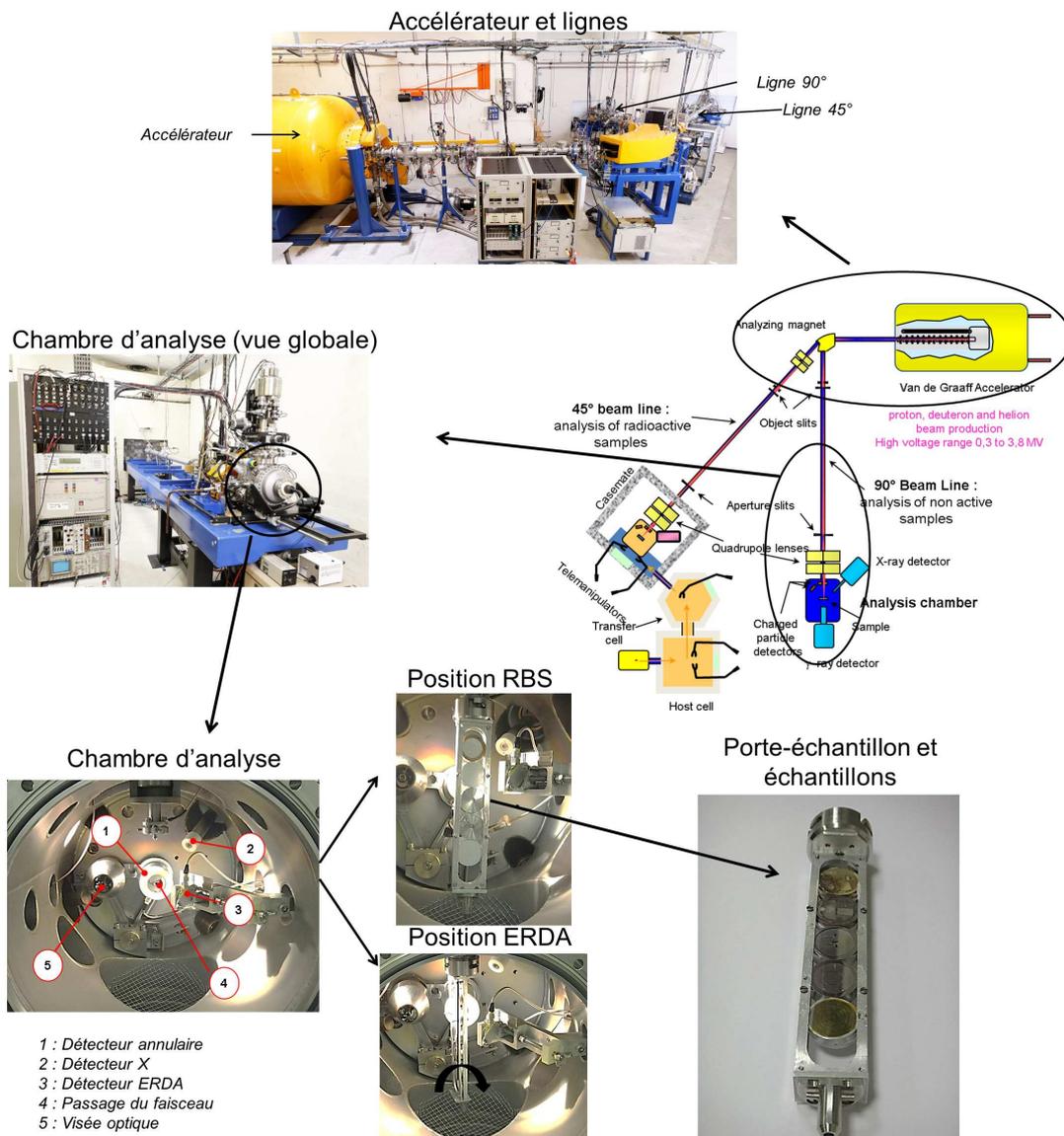


FIGURE E.4 – Schéma de l'installation de microfaisceau du CEA/DSM/SIS2M et illustrations pour la ligne à 90°.

### E.3.3 Préparation des échantillons

Les échantillons pour ERDA doivent être préparés dans un enrobage conducteur pour permettre la mesure de charge reçue<sup>4</sup>. Dans cette étude, chaque échantillon a été placé dans un moule en acier inoxydable. Le moule est rempli de billes étain-bismut, dont le point de fusion est bas ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ), et celles-ci sont fondues par un traitement thermique à  $200^\circ\text{C}$  durant 45 minutes. L'utilisation de cet enrobage métallique permet par ailleurs de dissiper efficacement un éventuel échauffement sous faisceau. L'échantillon est ensuite poli mécaniquement avec une gamme de polissage mécanique standard jusqu'à la pâte diamantée  $1\mu\text{m}$ .

### E.3.4 Quantification de la précision de la mesure ERDA

Des coupons de zirconium et Zircaloy-4 hydrurés massivement ont été dosés par fusion et par ERDA pour évaluer la précision des mesures ERDA. Les échantillons sont issus de matériaux obtenus dans les travaux de thèse de Bisor-Melloul (2010). Ils ont été chargés en hydrogène par voie gazeuse durant 5 jours par la faculté d'ingénierie de l'université d'Osaka (de façon similaire à Yamanaka et al. (1999)). Un refroidissement à vitesse lente de  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  a été appliqué pour éviter la formation de phases d'hydrure  $\gamma$ . Les caractérisations réalisées par Bisor-Melloul (2010) par mesure de prise de masse, DRX et MET ont confirmé que les coupons de zirconium hydruré sont formés uniquement d'hydrures  $\delta$ . Par contre, la teneur et la nature des phases d'hydrures des coupons de Zircaloy-4 est moins claire. Les mesures de prise de masse et l'analyse DRX indiquent que la transformation de zirconium vers l'hydrure  $\delta$  est incomplète, alors que ses clichés MET montrent que seule la phase  $\delta$  est présente.

De nouvelles mesures de teneur globale en hydrogène par fusion de coupons et dosage du dihydrogène extrait ont été réalisées avec un analyseur d'hydrogène<sup>5</sup>. Les résultats sont reportés dans le Tableau E.3. L'incertitude finale sur la mesure de la teneur est fixée au premier ordre par l'incertitude de  $0,01\text{mg}$  sur la mesure de masse des échantillons dans le cas présent, soit  $\pm 30\text{wppm}$  en moyenne. La stoechiométrie équivalente à ces mesures de teneurs est de  $ZrH_{1,689\pm 0,005}$  pour le zirconium hydruré et  $ZrH_{1,638\pm 0,011}$  pour le Zircaloy-4 hydruré. Cela indique que ces deux matériaux sont à 100% sous forme d'hydrures  $\delta$ .

Deux acquisitions ERDA ont été réalisées sur deux zones différentes d'un coupon de zirconium massivement hydruré, et la même procédure a été effectuée sur un coupon de Zircaloy-4 massivement hydruré. Une méthode de dépouillement "pixel par pixel" a été développée pour cette étude, elle est détaillée en annexe. **La comparaison entre les dosages par fusion et ERDA (tableau E.3) montre que la précision de l'ERDA est de l'ordre de 2,5% pour les fortes teneurs, ce qui**

---

4. Les échantillons ont été préparés avec l'aide de Luc Belin (CEA/DEN/DANS/DMN/SEMI/LPCMI).

5. Mesures réalisées au CEA Saclay DEN/DANS/DMN/SEMI/LM2E avec M. Tupin.

est très satisfaisant. Le bruit de mesure pixel à pixel est néanmoins important pour des acquisitions de  $2h$ , typiquement de  $ZrH_{1,6\pm 0,2}$  (soit 12,5%). Il est donc utile d'avoir des temps d'acquisition les plus longs possible, puis de filtrer le signal, dans le cas présent par un calcul de moyenne. L'ERDA sous-estime la teneur sur les quatre acquisitions, mais le faible nombre d'échantillons analysés ne permet pas de déterminer si cet écart est lié à l'ERDA (erreur systématique et/ou bruit de mesure) ou à l'hétérogénéité du matériau (lié à la comparaison d'une mesure surfacique avec une mesure volumique).

	Pesée (mg)	Teneur en hydrogène			
		Teneur (wppm)	Stœchio. $ZrH_x$	Incert. relative (%)	Incert. absolue (wppm)
<b>ZrH2</b>					
Fusion coupon 1	8,770	18568	1,688	0,11%	21
Fusion coupon 2	5,218	18470	1,679	0,19%	35
Fusion coupon 3	8,335	18563	1,688	0,12%	22
Fusion coupon 4	4,520	18619	1,693	0,22%	41
Fusion moyenne	-	18555	1,689	0,16%	30
Fusion écart type	-	62	-	-	-
ERDA Acquisition 1		18238	1,658	-	-
ERDA Acquisition 2		17941	1,631	-	-
ERDA moyenne		18090	1,645	-	-
<b>Écart fusion / ERDA</b>		<b>466</b> <b>(2,5%)</b>	<b>0,045</b>	-	-
<b>Zy4H2</b>					
Fusion coupon 1	5,880	17844	1,622	0,17%	30
Fusion coupon 2	5,530	18129	1,648	0,18%	33
Fusion coupon 3	8,888	17993	1,626	0,11%	20
Fusion coupon 4	6,995	18016	1,634	0,14%	26
Fusion moyenne	-	17995	1,636	0,15%	27
Fusion écart-type	-	117	-	-	-
ERDA Acquisition 1		17776	1,616	-	-
ERDA Acquisition 2		17413	1,583	-	-
Moyenne ERDA		17595	1,5995	-	-
<b>Écart fusion / ERDA</b>		<b>401</b> <b>(2,2%)</b>	<b>0,037</b>	-	-

Tableau E.3 – Résultats des dosages et mesures ERDA des coupons de zirconium et Zircaloy-4 massivement hydrurés.

### E.3.5 Dépouillement des cartographies ERDA

**Dépouillement sans simulation SIMNRA** C'est la méthode de dépouillement qui a été utilisée initialement dans cette thèse<sup>6</sup>. Cette méthode peut être qualifiée

6. Ce paragraphe est inspiré d'un document transmis par Pascal Berger (CEA/DSM/IRAMIS/SIS2M/LEEL), qui a été adapté aux mesures effectuées lors de la présente étude.

de semi-absolue car elle utilise un étalon en Kapton pour déterminer la géométrie du dispositif (angle solide) et les sections efficaces de diffusion élastique. L'étalon ne sert pas à déterminer la concentration en hydrogène.

Les mesures d'hydrogène sont d'abord effectuées sur un Kapton de référence pour déterminer une relation de proportionnalité entre le nombre d'évènements mesurés  $N_{kap}$  (mesuré en position ERDA) et le nombre d'ions envoyés  $n_{kap}$  (mesuré en position RBS avec la mesure de charge) en fonction de la masse d'hydrogène présente dans le volume analysé  $M_{kap}$  exprimée en  $g/cm^2$  (équation E.4) :

$$N_{kap} = K \times n_{kap} \times M_{H.kap} \quad (E.4)$$

La constante  $K$  intègre les contributions globales des sections efficaces d'interaction et l'angle solide de détection. La mesure de charge en position ERDA donne des résultats incorrects, c'est pourquoi des mesures préliminaires RBS sont requises pour déterminer le nombre de particules incidentes par temps de faisceau ( $\mu$ -coulombs par s). Pour quantifier l'hydrogène dans un échantillon, le nombre d'évènements détectés  $N_{echanti.}$  en position ERDA est comparé au nombre d'ions incidents  $n_{echanti.}$  (mesuré avec la charge reçue pour un temps de comptage donné en position RBS - mesuré sur le Kapton ou sur l'échantillon). La masse d'hydrogène présente dans le volume sondé est calculée en appliquant la relation E.5 :

$$M_{H.echanti.} = \frac{N_{echanti.}}{(K \times n_{echanti.})} \quad (E.5)$$

La conversion de la masse d'hydrogène  $M_{H.echanti.}$  présente dans la zone analysée, exprimée en  $g/cm^2$ , à une concentration [H] exprimée en  $g/cm^3$  est effectuée en calculant l'épaisseur analysée compte-tenu du ralentissement des ions dans les cibles concernées. Pour cela, l'outil PYROLE développé au CEA a été utilisé. Si la concentration en hydrogène est élevée, la distance parcourue par les ions incidents est augmentée par rapport au parcours dans une matrice Zirconium non hydrurée. Il faut alors calculer avec PYROLE la distance de parcours pour différentes stœchiométries, ce qui résulte en un certain nombre d'atomes d'hydrogène rencontrés par  $g/cm^2$  de matériau, avec les conditions du faisceau utilisé. Cela permet de tracer un graphique "Nombre de particules rencontrées ( $g/cm^2$ ) vs stœchiométrie  $ZrHx$ ", et donc de déterminer la stœchiométrie  $ZrHx$  à partir de la mesure du nombre d'évènements détectés.

Dans le cas présent, il a été mesuré que le courant moyen (charge/temps de mesure) dans le porte échantillon ne varie pas particulièrement sur 24 heures pour une même cible. Cela confirme la bonne stabilité du faisceau dans le temps. Par contre, il a été observé que sa valeur dépendait de la nature de la cible : elle est systématiquement plus faible dans le cas des blisters d'hydrures de zirconium que pour le Kapton (figure E.5). La raison de ce phénomène n'est pas claire, cela peut être dû à une tension de la pile qui permet de polariser le porte échantillon afin d'empêcher la fuite d'électrons secondaires plus basse que la valeur attendue. Puisque ce processus de dépouillement est fondé sur le fait que le nombre d'ions reçus est

proportionnel à la charge mesurée indépendamment de la nature de la cible, cette méthode n'est pas applicable dans le cas présent.

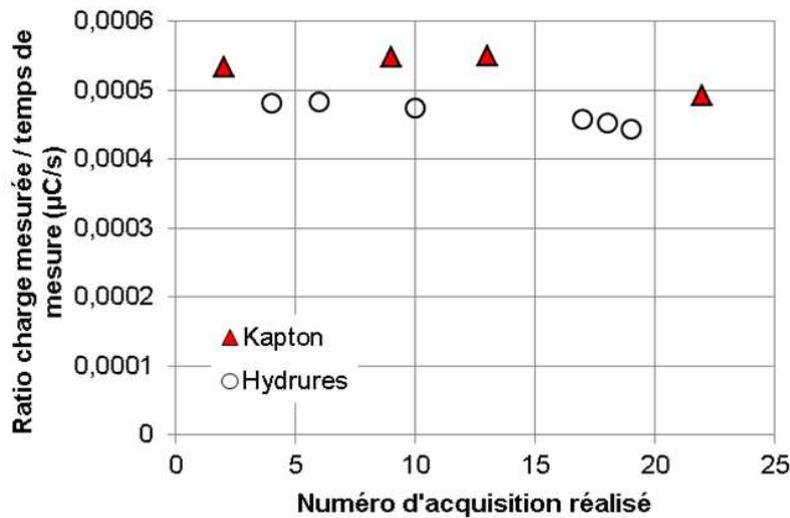


FIGURE E.5 – Rapport de la charge mesurée / temps de mesure pour des mesures RBS effectuées sur Kapton ou sur blisters d'hydrures (expériences du 07/12/2011).

**Dépouillement pixel par pixel** En conséquence, une méthode de dépouillement fondée sur l'ajustement de spectres RBS et ERDA calculés avec l'application SIMNRA (Mayer (1998)) sur les spectres expérimentaux a été utilisée. Cela consiste à ne plus utiliser le Kapton pour déterminer le nombre de particules incidentes par temps de faisceau, mais seulement pour valider la valeur de l'angle solide en stéradian du dispositif (c'est une validation car cet angle est théoriquement connu). Ce principe de dépouillement n'est pas nouveau (utilisé par Raepsaet et al. (2008) par exemple), il consiste à :

- mesurer les angles solides caractéristiques de la configuration ;
- choisir une zone géographique sur laquelle les signaux ERDA et RBS sont intégrés ;
- ajuster un spectre RBS calculé sur le spectre RBS expérimental pour déterminer le nombre de particules incidentes ;
- ajuster un spectre ERDA calculé sur le spectre expérimental pour déterminer la teneur en hydrogène de la cible.

Ce dépouillement est long à effectuer puisqu'il est réitéré pour chaque zone analysée. Par ailleurs, la résolution spatiale en concentration en hydrogène est réduite puisque des zones plus ou moins étendues sont choisies pour réduire le bruit de mesure. L'originalité de la méthode développée dans cette thèse<sup>7</sup> réside dans la détermination une fois pour toute d'une fonction de corrélation pour différentes stœchiométries (cf.

7. Avec Pascal Berger (CEA/DSM/IRAMIS/SIS2M/LEEL)

figure E.7, boucle "Répéter pour  $\neq$  stœchio"), qui permet de convertir pixel par pixel les cartes ERDA/RBS mesurées expérimentalement en concentration en hydrogène. La démarche, illustrée sur la figure E.6 et la figure E.7, est la suivante :

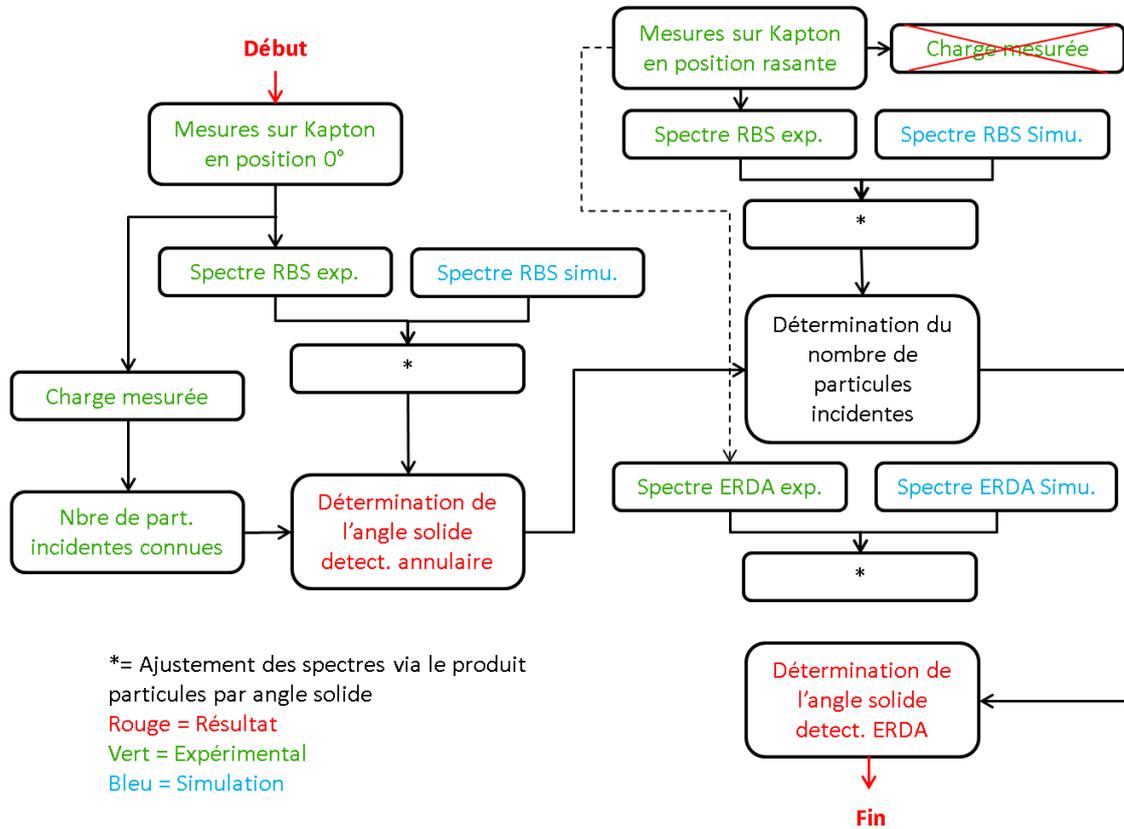


FIGURE E.6 – Dépouillement pour calculer les angles solides vus par les détecteurs.

1. Dépouillement préliminaire réalisé une fois pour toutes : Validation de l'angle en stéradian vu par le détecteur annulaire (RBS) et celui vu par le détecteur ERDA (figure E.6). Cet angle solide correspond à un cône dont le sommet est la tâche du faisceau sur la cible et dont la base est la surface du détecteur. Les faibles amplitudes de balayages utilisées permettent de faire l'hypothèse d'un angle solide constant pour toutes les positions d'une cartographie donnée.
  - (a) Détermination de l'angle du détecteur annulaire :
    - Mesure en position  $0^\circ$  du spectre RBS sur des éléments purs ou pour lesquels la stœchiométrie est connue ;
    - Détermination du paramètre "Particules  $\times$  stéradians" en ajustant le spectre RBS simulé sur le spectre expérimental. Cela permet d'identifier l'angle solide du détecteur annulaire puisque le nombre de particules incidentes est fixé par le rapport de la charge mesurée (colonne 3 du tableau E.4) par la charge élémentaire ( $1,609 \times 10^{-19}C$ ). Cet angle solide est identique que le montage soit en configuration  $0^\circ$  ou rasante.

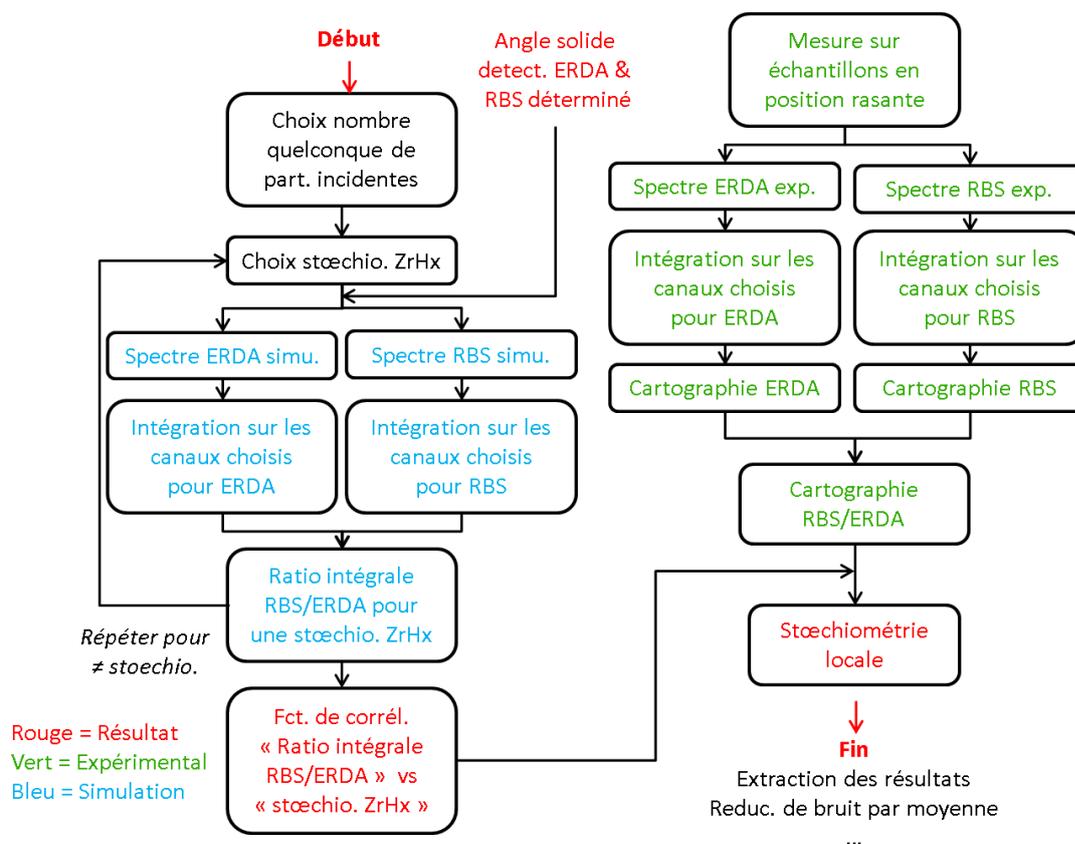


FIGURE E.7 – Dépouillement pour calculer la fonction de corrélation et identification de la stœchiométrie locale en hydrogène sur un échantillon de zirconium hydruré quelconque.

Référence	Cible	Charge ( $\mu C$ )	Particules $\times$ stéradians (spectre RBS simulé)	Angle solide ( $sr$ )
2011/12/07-R01	Alumine	1	1,70E+11	0,02725
2011/12/07-R02	Kapton	0,5	8,77E+10	0,02807
2011/12/07-R04	Zy4	0,5	1,02E+11	0,03277
2011/12/07-R06	Zr	0,5	1,05E+11	0,03354
2011/12/07-R09	Kapton	0,5	8,77E+10	0,02807
2011/12/07-R10	Zr	0,5	1,05E+11	0,03354
2011/12/07-R13	Kapton	0,6939	1,06E+11	0,02453
2011/12/07-R22	Kapton	0,1609	2,80E+10	0,02786
Moyenne	-	-	-	0,03056
Ecart-type	-	-	-	0,00268

Tableau E.4 – Résumé des mesures RBS effectuées pour déterminer l'angle solide du détecteur RBS.

- Validation de la mesure de l'angle du détecteur avec la valeur théorique. L'angle RBS déterminé est donc de  $31 \pm 3 \text{msr}$ . Le détecteur RBS était muni du diaphragme "e" (angle solide géométrique voisin de  $100 \text{msr}$ ) et d'un cache qui le réduit à une valeur un peu supérieure au quart de sa surface. Une valeur expérimentale proche de  $30 \text{msr}$  est donc cohérente.
- (b) Détermination de l'angle du détecteur ERDA :
- Mesure en position rasante du spectre ERDA et RBS en simultanément sur le Kapton. La mesure de charge donne des valeurs incohérentes en position rasante, pour des raisons qui ne sont pas encore clairement identifiées. Cela est peut être dû à une émission plus importante d'électrons secondaires par la cible en position rasante qu'en position  $0^\circ$  ;
  - Ajustement du spectre RBS simulé sur le spectre RBS expérimental (figure E.8) pour identifier le nombre de particules incidentes (tableau E.5) en utilisant l'angle solide du détecteur annulaire déterminé précédemment (tableau E.4) ;

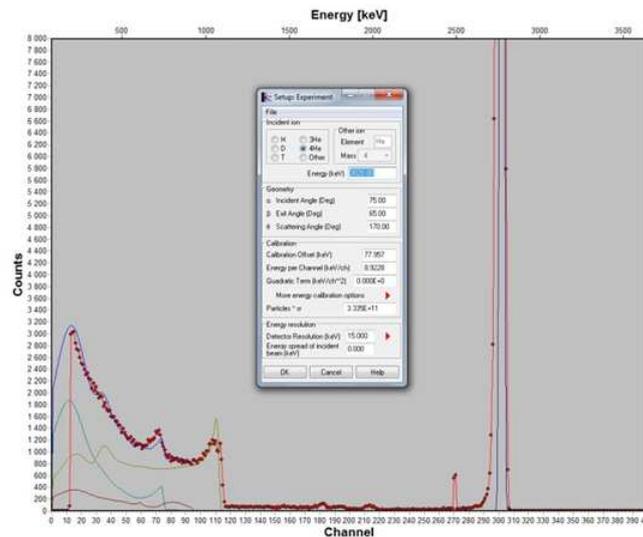


FIGURE E.8 – Spectre RBS simulé et ajusté sur le spectre expérimental (points rouge : spectre expérimental - lignes continues : spectres simulés correspondant aux contributions des différents éléments chimiques).

Référence	Cible	Angle solide (msr)	Particules $\times$ sr simulé RBS	Particules envoyés
2011/12/07 - R03	Kapton	30,5	$3,33 \times 10^{11}$	$1,09^{13}$

Tableau E.5 – Détermination de l'angle ERDA (1/2) : mesure expérimentale du nombre de particules envoyées par ajustement du spectre RBS simulé (puis division de la colonne "Particules  $\times$  sr simulé RBS" par la colonne "Angle solide (msr)").

- Ajustement du spectre ERDA simulé sur le spectre ERDA expérimental (figure E.9) pour identifier l'angle solide du détecteur ERDA (tableau E.6) en fixant le nombre de particules incidentes à la valeur obtenue via le spectre RBS rasant (étape précédente);

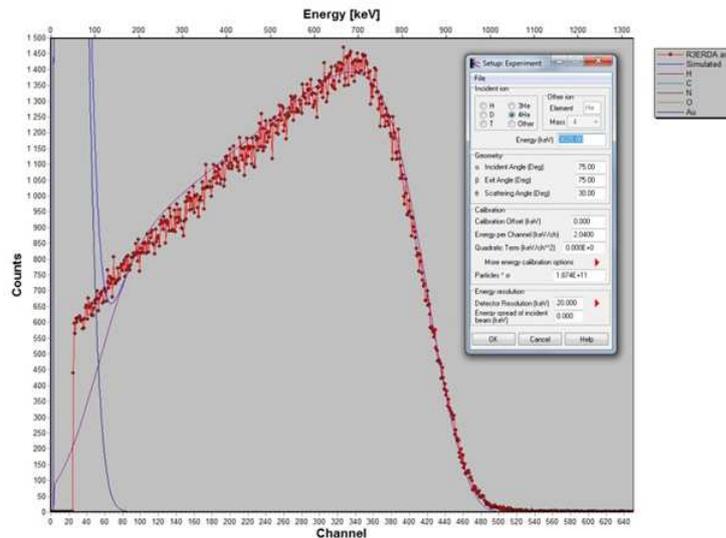


FIGURE E.9 – Spectre ERDA simulé et ajusté sur le spectre expérimental.

Référence	Cible	Particules × steradians simulé ERDA	Particules envoyées (info tableau E.5)	Angle solide ERDA (msr)
2011/12/07 - R03	Kapton	$1,87 \times 10^{11}$	$1,09 \times 10^{13}$	17,1

Tableau E.6 – Détermination de l'angle ERDA (2/2) : mesure expérimentale de l'angle solide via ajustement du spectre ERDA simulé sur le spectre ERDA expérimental.

Conclusion : Les angles solides sont déterminés à  $30,5 \pm 2,7 \text{msr}$  pour le détecteur RBS et  $17,1 \text{msr}$  pour le spectre ERDA.

- Dépouillement préliminaire réalisé une fois pour toutes : Détermination de la fonction de corrélation entre la valeur du rapport de l'intégrale RBS divisée par l'intégrale ERDA en fonction de la stoechiométrie en hydrogène  $\text{ZrH}_x$  (figure E.7). L'intérêt de déterminer cette fonction de corrélation apparaît clairement à la dernière étape du dépouillement, où la conversion de toutes les acquisitions réalisées en teneur en hydrogène est effectuée pixel par pixel. Cette fonction de corrélation est identifiée uniquement sur la base de simulations de spectres RBS et ERDA en position rasante. Cela consiste à :

- Réaliser plusieurs simulations du spectre RBS pour différentes stoechiométries  $\text{ZrH}_x$ , pour un nombre fixé mais quelconque de particules incidentes, de l'ordre de grandeur de ce qui est typiquement observé ( $10^{11}$  particules), et

- en prenant en compte l'angle solide déterminé précédemment. Ensuite, l'intégrale du spectre RBS est calculée pour chaque stœchiométrie sans prendre en compte les contributions aux faibles canaux car cette partie du spectre n'est pas reproduite correctement par les spectres simulés. La plage de canaux [130 – 270] a donc été choisie pour intégrer le spectre RBS ;
- Réaliser plusieurs simulations du spectre ERDA pour les mêmes stœchiométries  $ZrH_x$  et avec un nombre de particules incidentes identique à celui utilisé pour les simulations RBS de l'étape précédente. L'intégrale du spectre ERDA est calculée pour chaque stœchiométrie sans prendre en compte les contributions aux faibles canaux (protons provenant des zones les plus profondes du matériau) car cette partie du spectre n'est pas reproduite correctement par les spectres simulés. La plage de canaux choisie pour les intégrations du spectre ERDA est de [200 – 500] ;
  - Calcul du rapport de l'intégrale du spectre ERDA par l'intégrale du spectre RBS pour toutes les stœchiométries calculées (tableau E.7). Les points sont ajustés par un polynôme (figure E.10). Le résultat est bien indépendant du nombre de particules incidentes envoyées, car si leur nombre est multiplié par un facteur donné, alors le nombre d'évènements détectés par le détecteur ERDA et le détecteur RBS sera également multiplié par ce même facteur. Le choix des plages de canaux est arbitraire, mais il doit correspondre à des zones où le spectre simulé est convenablement ajusté sur le spectre expérimental, et être le plus large possible pour améliorer la statistique de mesure. Par contre ce choix des plages de canaux est ensuite maintenu pour l'ensemble des calculs de rapport d'intégrales effectués par la suite ;

Cette fonction de corrélation ne dépend pas de la cible, mais seulement du rapport entre l'angle solide du détecteur ERDA et celui du détecteur RBS. Cette fonction de corrélation pourra être utilisée dans d'autres expériences effectuées dans des conditions similaires (énergie, matériau), sous réserve de corriger le rapport des angles solides (qui théoriquement devrait être identique, mais cela n'est pas strictement le cas d'un porte échantillon à un autre). Pour cela, il n'est pas nécessaire de simuler de nouveau les spectres, il suffira de translater la fonction de corrélation. En effet, si l'angle solide augmente, le paramètre particules  $\times$  angle solide augmente dans les mêmes proportions et par conséquent le rapport ERDA/RBS également pour une composition donnée. Réciproquement, pour une valeur expérimentale du rapport ERDA/RBS donnée, l'augmentation de l'angle solide du détecteur ERDA induit une diminution des estimations de stœchiométries ;

3. Dépouillement pour chaque coupon hydruré ou contenant un blister (figure E.7). Cette corrélation permet de traduire les cartes ERDA et RBS en composition stœchiométrique directement. Pour ce faire, les cartographies expérimentales RBS et ERDA obtenues pour un essai donné sont obtenues en intégrant en énergie les spectres pour chaque position du faisceau sur les plages de canaux identiques à celles utilisées pour déterminer la fonction de corrélation. La division pixel par pixel de la cartographie ERDA par la cartographie RBS permet d'obtenir l'ordonnée de la figure E.10. Il ne reste plus qu'à convertir

Stœchio ZrHx	Fraction at. Zr	Fraction at. H	Intégrale RBS [130-270 ]	Intégrale ERDA [200-500]	Ratio ERDA/RBS
0,2	0,833	0,167	$3,46 \times 10^6$	$4,83 \times 10^4$	$1,40 \times 10^{-2}$
0,4	0,714	0,286	$3,42 \times 10^6$	$9,53 \times 10^4$	$2,79 \times 10^{-2}$
0,6	0,625	0,375	$3,37 \times 10^6$	$1,41 \times 10^5$	$4,19 \times 10^{-2}$
0,8	0,556	0,444	$3,33 \times 10^6$	$1,86 \times 10^5$	$5,58 \times 10^{-2}$
1,0	0,500	0,500	$3,29 \times 10^6$	$2,30 \times 10^5$	$6,97 \times 10^{-2}$
1,2	0,455	0,545	$3,26 \times 10^6$	$2,72 \times 10^5$	$8,37 \times 10^{-2}$
1,4	0,417	0,583	$3,22 \times 10^6$	$3,14 \times 10^5$	$9,76 \times 10^{-2}$
1,6	0,385	0,615	$3,18 \times 10^6$	$3,55 \times 10^5$	$1,11 \times 10^{-1}$
1,8	0,357	0,643	$3,14 \times 10^6$	$3,94 \times 10^5$	$1,25 \times 10^{-1}$
2,0	0,333	0,667	$3,11 \times 10^6$	$4,33 \times 10^5$	$1,39 \times 10^{-1}$

Tableau E.7 – Résultats des simulations des spectres ERDA et RBS et calcul du rapport entre les intégrales de spectre et les plages de canaux choisies.

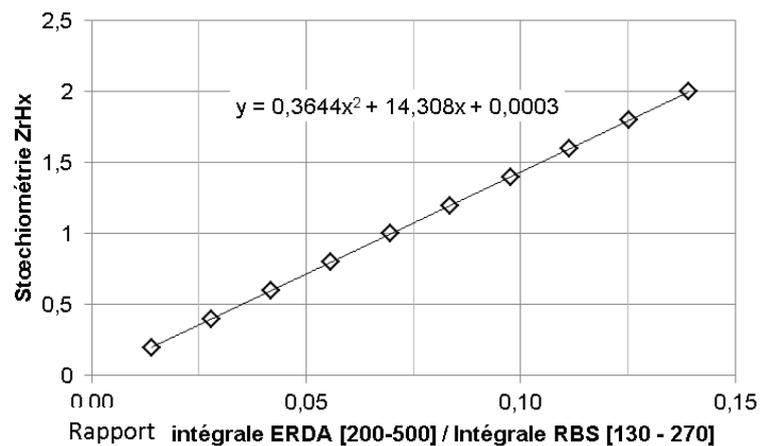


FIGURE E.10 – Fonction de corrélation entre la stœchiométrie ZrHX et le rapport des intégrales ERDA / RBS identifiée sur la base de simulations.

ces rapports d'intégrale en stœchiométrie  $ZrH_x$  (correspondant à l'abscisse de la figure E.10) avec la fonction de corrélation. La cartographie de stœchiométrie en hydrogène est obtenue avec la même résolution spatiale que la carte ERDA ou RBS. Néanmoins, si le temps de comptage est insuffisant vis-à-vis de l'échantillon et de la résolution spatiale, le niveau de bruit devra être réduit (calcul de moyenne, filtrage...). La figure E.11(a) et (b) montre les cartes typiques ERDA et RBS où le blister d'hydrure est visible. Sur la cartographie ERDA, le blister atteint des niveaux d'évènements détectés supérieurs à ceux de la matrice. Sur la cartographie RBS, il y a moins d'atomes rétrodiffusés dans le blister que dans la matrice. La probabilité de rétrodiffusion est en effet légèrement plus faible dans le blister car les atomes de zirconium sont plus espacés les uns des autres. Ces deux cartographies montrent que le nombre d'évènements détectés par ERDA est plus faible que celui détecté par RBS (résultat similaire obtenu si les spectres sont intégrés sur tous les canaux). C'est donc le niveau de bruit de la mesure ERDA qui fixe la qualité de la mesure et définit le temps de comptage nécessaire.

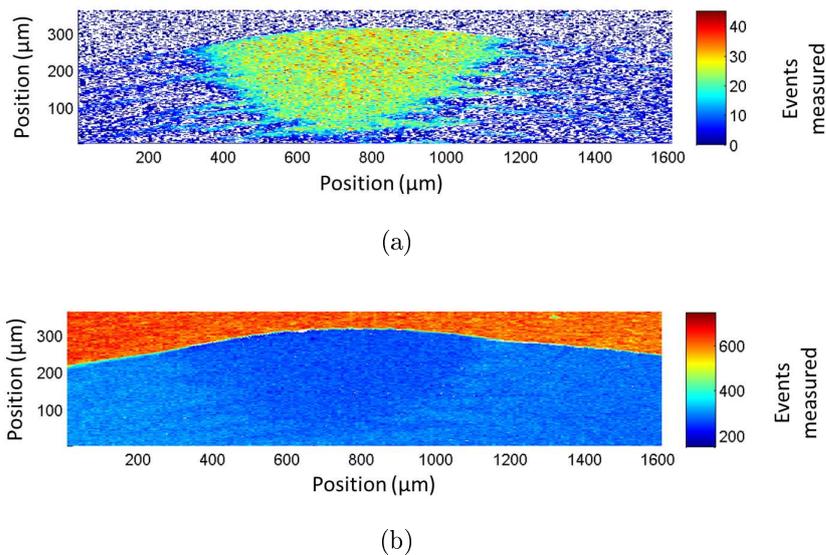


FIGURE E.11 – (a) Cartographie ERDA sur la plage de canaux [200-500] (ref : 20111207-R15) et (b) cartographie RBS sur la plage de canaux [130-270] (ref : 20111207-R15). Les échelles de couleurs correspondent au nombre d'évènements détectés.

Remarques :

- Le dépouillement a été effectué sans prendre en compte les éléments d'alliages en solution solide (étain, oxygène) pour simplifier les calculs de fractions volumique. Cela se justifie par le fait qu'ils n'ont a priori qu'un effet limité par leur faible teneur, et que leur concentration connue dans la matrice zirconium est probablement différente en phase massive d'hydrures. Ils pourront être pris en compte dans une analyse future si besoin ;

- Toutes les simulations ont été réalisées avec les sections efficaces d'interaction déterminées pour la rétrodiffusion par Leavitt et al. (1990) pour l'oxygène, Leavitt (1989) pour le carbone, Herring (1958) pour l'azote, et pour l'ERDA par Baglin et al. (1992) pour l'hydrogène.

## Annexe F

# Contribution de l'hydrogène à la dilatation du zirconium

### F.1 Article soumis au Journal of Nuclear Materials

# Hydrogen contribution to the thermal expansion of hydrided Zircaloy-4 cladding tubes

Arthur Hellouin de Menibus<sup>a,c,\*</sup>, Thomas Guilbert<sup>b</sup>, Quentin Auzoux<sup>a</sup>,  
Caroline Toffolon<sup>b</sup>, Jean-Christophe Brachet<sup>b</sup>, Jean-Luc Bechade<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*CEA Saclay/DEN/DANS/DMN/SEMI/LCMI, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>b</sup>*CEA Saclay/DEN/DANS/DMN/SRMA, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>c</sup>*Mines ParisTech/Centre des matériaux CNRS UMR 7633, 91003 Evry, France*

---

## Abstract

This study is focused on the hydrogen-induced dimensional change or "growth" of zirconium alloys. Dilatometric experiments were performed on samples taken from a unirradiated Zircaloy-4 (Zy-4) fuel cladding loaded up to 940 wppm hydrogen. Samples were taken in the axial direction of the tube or at 45° to the axial and transverse directions. The results indicate that hydrogen-induced expansion is anisotropic. Theoretical expansion calculations were carried out considering the partition of hydrogen in solid solution and hydrides together with the material crystallographic texture. Hydride-induced expansion was calculated using two different assumptions reported in the literature, namely "Pure Lattice Transformation Strains" (PLTS) and "Pure Shear Transformation Strains" (PSTS). Calculations based on the PSTS hypothesis satisfactorily predicted the anisotropy observed in the dilatometric curve. Under this assumption, the contribution of hydrides to the axial growth of high-burnup Zy-4 cladding is limited to 12%. This study

---

\*Tel.: +33 1 69 08 39 43; fax : +33 1 69 08 71 67; e-mail: arthur.hellouin-de-menibus@cea.fr

shows it is important to consider the respective contribution of hydrogen in both states, together with the material crystallographic texture, to understand the dilatometric behavior of hydrided zirconium alloys.

*Keywords:* zirconium, Cladding Tube, Hydrogen, Hydride, Dimensional stability.

---

## 1. Introduction

Nuclear fuel cladding fabricated from zirconium based alloys suffer dimensional changes during reactor exposure due to irradiation, diametral and axial creep, ratcheting due to pellet cladding interaction, and corrosion. These dimensional changes are a matter of concern and must be taken into account to avoid any complications during reactor operation or handling of the fuel rods. Quantitative identification of the respective contributions of the causes to the dimensional variations is important in order to understand the differences that may arise between different zirconium alloys used in fuel assemblies. Corrosion effects on cladding dimensional stability could be due to the development of stresses in the growing oxide layer [1] and to progressive hydrogen pick up. The present paper is focused on the hydrogen contribution. Hydrogen could be present in two states: in solid solution or in the form of hydrides that form when hydrogen atoms combine with zirconium atoms when the solubility limit is surpassed at a given temperature. Three different hydride crystallographic structures are generally reported. The precise conditions leading to the formation of the different phases are still not fully understood, but the  $\delta$  phase is the most commonly observed after reactor exposure or in the laboratory. The  $\epsilon$  phase generally appears at high

hydrogen content. The  $\gamma$  phase formation is not completely understood yet. It is often observed after fast cooling [2], while other studies showed it is stable at low temperature [3], and some authors indicate it may be a transition phase from zirconium toward  $\delta$ -hydrides [4]. One may refer to [5, 6, 7] for details on the conditions for which the hydride phases appear. The present study is focused on  $\delta$  hydrides. While the cladding expands by hydrogen pick up, the expansion magnitude could depend on whether the hydrogen is in solid solution or in the precipitated form. Dilatometric experiments on hydrided material with samples taken in two directions have been reported in [8]. It indicated that the hydrogen contribution to material expansion is anisotropic.

The purpose of this work is to investigate the role of hydrogen in Zy-4 dimensional changes by calculating separately the solid solution and the hydride contributions along with the material texture. These analyses are validated by dilatometric measurements carried out on specimens hydrided up to 940 wppm, with samples taken in two different directions. These experiments were performed at the CEA/SRMA between 1999 and 2001 and were only partially published in [8].

## **2. Procedures**

### *2.1. Experimental*

#### *2.1.1. Material*

The material consists in CWSR Zircaloy-4 tubes, which is commonly used for fuel claddings in PWRs. Its weight composition is 1.2 to 1.7% Sn, 0.18 to 0.24% Fe, 0.07 to 0.13% Cr, 0.1 to 0.14% O, Zr balance, according to

the ASTM B 350.90 specification. In order to test different textures, some samples named "0°" were cut in the axial direction, and others samples named "45°" were cut at 45° to the axial direction of flattened tubes (Figure 1). Therefore, 0° samples have a curvature similar to that of the initial tube, but 45° are planar. Samples measured 12 × 3.3 × 0.57mm.

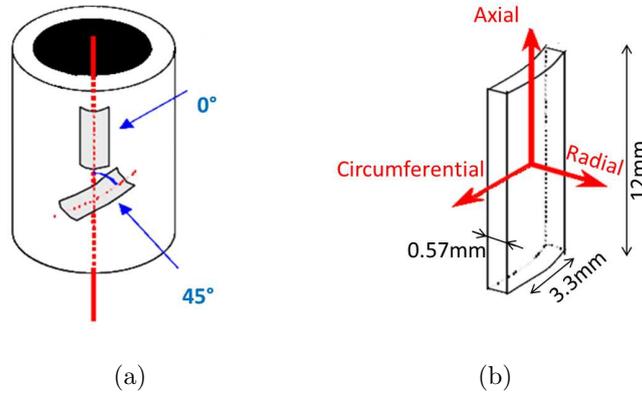


Figure 1: Schematic description of the (a) 0° and 45° samples used and (b) Sample geometry.

The texture of the material was measured by X-Ray diffraction. Kearns factors along the 12mm direction are 0.09 and 0.25 for the 0° and 45° samples respectively. These factors are representative of axial and circumferential directions for Zy-4 guide tubes or cladding, where the zirconium  $\langle c \rangle$  axes are included in the radial-circumferential plane at  $\pm 30^\circ$  of the radial direction (Murty et al. [9]). Considering typical recrystallized grain size of about  $5\mu\text{m}$ , the smallest sample dimension, which is the thickness, contains more than 100 grains. The measured texture can therefore be used as a meaningful statistical value for the different tested samples.

### *2.1.2. Hydriding*

The as received material hydrogen content is 10 wppm. Additional hydriding was performed by gaseous charging at 400 °C to reach hydrogen contents up to 940 wppm. The cooling rate was about 2 °C/min, which is slow enough to promote  $\delta$ -hydrides precipitation. Observations with an optical microscope showed the hydrogen was homogeneously distributed in the cladding, without any over-concentration close to specimen surface. Hydrogen concentration was measured by destructive fusion analysis at both extremities of each sample with 10% accuracy. The hydrogen variation between the two coupons of a sample was about 13% on average.

### *2.1.3. Dilatometric measurements*

Dilatometric measurements were performed on an ADAMEL LHOMARGY DT-1000 dilatometer monitoring the specimen length with a 0.2 $\mu$ m theoretical resolution in dimensional measurement. The 0° and 45° samples were heated from 20 °C to 650 °C at a rate of 10 °C/min and 45 °C/min respectively. These two heating rates for the 0° and 45° samples do not affect our conclusions as explained later on. Dilatometric tests were carried out on unhydrided and hydrided samples. The dilatometric experiments were performed three times per sample, which showed that the results are highly reproducible.

## *2.2. Calculation procedures*

### *2.2.1. Hydrogen solubility limit*

The solubility limit of hydrogen in zirconium determines the hydrogen fraction in solid solution and in the form of precipitates at a given temper-

ature. Only the solubility limit in dissolution, usually named "TSSD" for Terminal Solid Solubility in Dissolution, is used in this study, which is restricted to the heating phase. The solubility limit TSSD identified by various authors shows a large scatter (Figure 2). The TSSD identified in Kammenzind et al. [10] on unirradiated Zy-4 material was arbitrarily chosen for the present study calculations. However, calculations were also performed using the TSSD equation determined by Kearns et al. [11] and Tang et al. [12], and these other models led to the same conclusions.

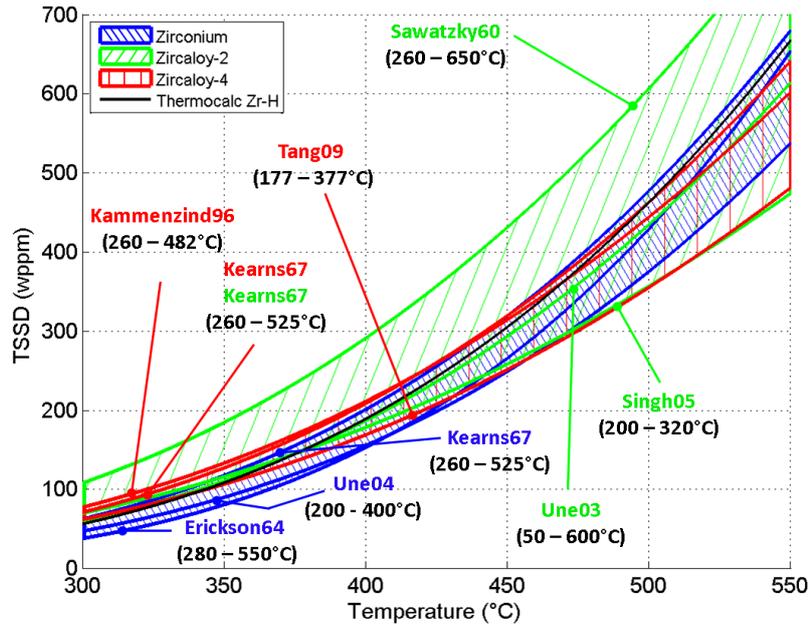


Figure 2: Solubility limit in dissolution TSSD from various studies ([10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17] and comparison with the solubility limit thermodynamically computed with Thermo-Calc software for the Zr-H system (calculation procedure described in Dupin et al. [18]).

### 2.2.2. Expansion due to hydrogen in solid solution

The molar partial volume of hydrogen corresponds to the expansion of the zirconium lattice induced by the insertion of 1 mol of hydrogen atoms. For pure zirconium, the partial volume of deuterium is  $1.67\text{cm}^3/\text{mol}$  in the range 450-500 °C (Mac Ewen et al. [19]), in close agreement with the  $1.7\text{cm}^3/\text{mol}$  reported in Eadie et al. [20] at 300 °C for hydrogen. The lack of additional experimental data leads us to assume that the contribution of hydrogen in solid solution to zirconium expansion is independent of temperature. The neutron diffraction experiment of Mac Ewen et al. [19] indicates that this expansion is anisotropic, it is about  $\varepsilon_{ss,a} = 3.29\%$  and  $\varepsilon_{ss,c} = 5.42\%$  for a hydrogen concentration equivalent to  $ZrH_{x=1}$  and with *ss* is the acronym for solid solution. The expansion is therefore 1.65 times higher in the  $\langle c \rangle$  direction than in the  $\langle a \rangle$  direction of the zirconium crystal. It is close to the 1.47 value reported in Zanellato et al. [21] obtained by in-situ X-Ray diffraction. The volumetric expansion can be calculated from these two directional expansion coefficients (Equation 1) :

$$\varepsilon_{ss,volume} = \varepsilon_{ss,c} + 2\varepsilon_{ss,a} + 2\varepsilon_{ss,a}\varepsilon_{ss,c} + \varepsilon_{ss,a}^2 + \varepsilon_{ss,c}\varepsilon_{ss,a}^2 = 12.46\% \quad (1)$$

This volume increase in % for a hydrogen concentration equivalent to  $ZrH_{x=1}$  is converted in wppm taking into account  $ZrH_{x=1}$  is approximately equal to 11000 wppm, so  $\varepsilon_{ss,volume} = 12.46\%/ZrH_{x=1}$  corresponds to  $\varepsilon_{ss,volume} = 0.00113\%/wppm$ . The molar partial volume of hydrogen can be obtained again by multiplying by the zirconium volume per atom, which is equal to  $2.325 \times 10^{-23}\text{cm}^3/\text{at}$  or  $14.001\text{cm}^3/\text{mol}$ . The calculations performed in the present study used the  $\varepsilon_{ss,a} = 3.29\%$  and  $\varepsilon_{ss,c} = 5.42\%$  for a  $ZrH_{x=1}$  hydro-

gen concentration for the hydrogen in solid solution contribution (from Mac Ewen et al. [19]).

### 2.2.3. Expansion due to hydrides

#### *Pure lattice transformation strains (PLTS).*

The free misfit stress "Pure lattice transformation strains" (PLTS) was first calculated for hydride in zirconium in Carpenter [22] who found that  $\delta$  hydrides occupy 17.2% more volume than pure zirconium. The calculation was detailed and extended to higher temperature by Singh et al. [23]. This approach is based on cell volume calculations taking into account the fact that the common relationship between the  $\delta$  hydrides microscopic platelets and the zirconium hexagonal structure is equal to  $(111)_\delta // (0002)_\alpha$ . It consists of evaluating the change in volume per zirconium atom when the zirconium hexagonal close-packed (HCP) lattice is transformed into a face-centered cubic (FCC) lattice  $\delta$  hydride by considering that the atoms are ellipsoids in contact (because these lattices are close-packed). The expansion is calculated by comparing the pure zirconium lattice parameter (without hydrogen in solid solution) and the zirconium  $\delta$  hydride lattice parameter. Therefore, this approach encompasses not only the volume change due to the crystallographic structure change from HCP to FCC, but also the insertion of hydrogen in the metal. The hydrogen-induced expansion considering a  $ZrH_{1.66}$  stoichiometry and assuming the hydrogen is only in solid solution is equal to  $\varepsilon_{ss,volume} = 12.46\% \times 1.66 = 20.7\%$ , while Carpenter [22] found  $\varepsilon_{hydride,volume} = 17.2\%$  for  $\delta$ -hydrides of similar stoichiometry. This theoretical calculation (the zirconium matrix can clearly not maintain this amount of hydrogen in solid solution) shows the hydrogen precipitation into hydrides

leads to an optimization of the hydrogen-occupied volume. Additionally, this indicates that the occupied volume for a given quantity of hydrogen is higher when inserted in solid solution than when incorporated in precipitated hydrides, as will be shown by the dilatometric experiments described later in this paper.

Nevertheless, Carpenter [22] and Singh et al. [23] and several papers in the last 40 years used a  $ZrH_{1.66}$  stoichiometry for the limit  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  in the phase diagram at 25 °C while it is estimated to be  $ZrH_{1.556}$  by Thermo-Calc software calculations performed for pure zirconium (the calculation procedure is detailed in Dupin et al. [18]). The results are reported in Annex A. The  $\alpha + \delta \rightarrow \delta$  stoichiometry boundary was fitted with a polynomial expression:

$$\begin{cases} TSS_{\alpha+\delta\rightarrow\delta}(wppm) = - 5.039 \times 10^{-6}T^3 + 3.690 \times 10^{-3}T^2 \\ - 3.135T + 1.785 \times 10^4 \end{cases} \quad (2)$$

where T is the absolute temperature in Kelvin. Modification of  $\delta$  hydride stoichiometry will affect the  $\delta$  lattice parameter. The calculation of volume expansion due to hydride precipitation was done with this  $\delta$  phase lower boundary. As recommended in Versaci et al. [24], the lattice parameters for the hexagonal close-packed zirconium provided in Goldak et al. [25] were used:

$$\left\{ \begin{array}{l} a(nm) = 0.322849 + 1.457 \times 10^{-6}T \\ \quad + 3.37 \times 10^{-10}T^2 - 1.64 \times 10^{-13}T^3 \\ c(nm) = 0.513956 + 2.562 \times 10^{-6}T \\ \quad + 1.936 \times 10^{-9}T^2 + 2.45 \times 10^{-13}T^3 \end{array} \right. \quad (3)$$

Information about the crystallographic texture is required to convert the monocrystalline volume variation to the polycrystalline one. The thermal expansion in the radial, circumferential and axial directions ( $\varepsilon_{\text{hydride},r}$ ,  $\varepsilon_{\text{hydride},\theta}$ ,  $\varepsilon_{\text{hydride},z}$ ) were expressed using the Kearns parameters ( $f_r$ ,  $f_\theta$ ,  $f_z$ ) and the expansion in the HCP lattice directions ( $\varepsilon_{\text{hydride},c}$ ,  $\varepsilon_{\text{hydride},a}$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{\text{hydride},r} = f_r \times \varepsilon_{\text{hydride},c} + (1 - f_r) \times \varepsilon_{\text{hydride},a} \\ \varepsilon_{\text{hydride},\theta} = f_\theta \times \varepsilon_{\text{hydride},c} + (1 - f_\theta) \times \varepsilon_{\text{hydride},a} \\ \varepsilon_{\text{hydride},z} = f_z \times \varepsilon_{\text{hydride},c} + (1 - f_z) \times \varepsilon_{\text{hydride},a} \end{array} \right. \quad (4)$$

Figure 3 shows that the lattice parameters defined in Equation 3 for zirconium give a consistent expansion coefficient value.

The lattice parameter provided in Yamanaka et al. [27] was used for the FCC lattice of  $\delta$  hydrides (Equation 5 where  $x$  is the atomic ratio in  $ZrHx$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{\delta-ZrHx} = 0.4706 + 4.382 \times 10^{-3}x + (T - 298) \times \\ \quad (2.475 \times 10^{-6} + 6.282 \times 10^{-6}x + 5.8281 \times 10^{-8}x^2) \end{array} \right. \quad (5)$$

*Pure shear transformation strains (PSTS).*

This approach is based on the assumption that hydride shape change is equivalent to a martensitic transformation. It has been first proposed in Weatherly [28] for  $\gamma$  hydrides and then applied to  $\delta$  hydrides in Perovic et al. [29]. In

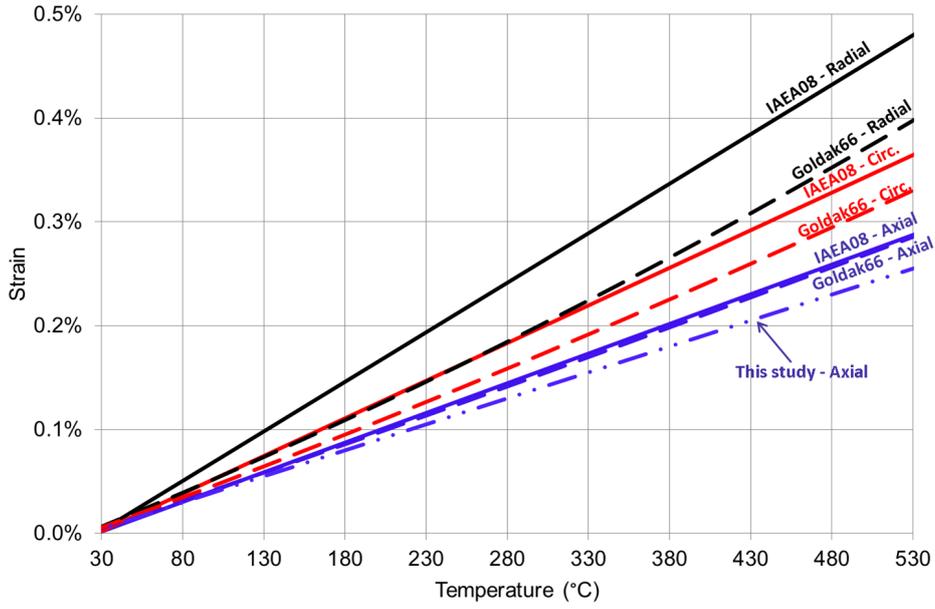


Figure 3: Zirconium thermal expansion computed with the lattice parameters reported in Goldak et al. [25] compared with lattice parameters reported in the IAEA database [26] in axial, circumferential and radial directions, considering a specific texture representative of cladding tubes defined by Kearns parameters  $f_r = 0.6$ ,  $f_\theta = 0.3$  and  $f_z = 0.1$ . The experimental dilatometric behavior in axial direction from the present study is also displayed.

this approach, the total expansion calculated by the PLTS method is assumed to occur exclusively in the direction normal to the habit plane, which is the zirconium  $\langle c \rangle$  direction for  $\delta$  hydrides. Therefore, following this assumption, hydride precipitation does not induce expansion in the zirconium  $\langle a \rangle$  direction.

### 3. Results

#### 3.1. Dilatometric experiment

Experimental dilatometric curves obtained in this study are shown in Figure 4. Comparing the results obtained for unhydrided to hydrided samples for  $0^\circ$  angle in Figure 4(a) indicates that greater hydrogen contributions lead to increased material dilatation during heating. This increase results from a balance between hydride dissolution, insertion of hydrogen in solid solution, and the presence of undissolved hydrides, which have a higher thermal expansion than the zirconium matrix. The temperature corresponding to the change in slope of the curve, for instance about  $430^\circ\text{C}$  for the 269 wppm sample, is in close agreement with the hydrogen solubility limit expression provided in Kammenzind et al. [10]. On the other hand, the  $45^\circ$  angle dilatometric curves displayed in Figure 4(b) show a very limited influence of hydrogen.

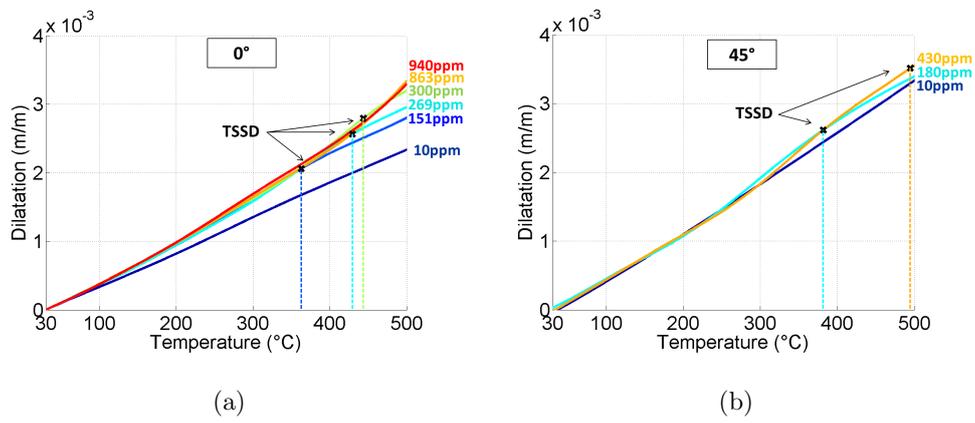


Figure 4: Results of dilatometric measurements from Zy-4 samples depending on hydrogen concentration in (a)  $0^\circ$  direction and (b)  $45^\circ$  direction.

### 3.2. Correction of the hydride precipitation induced expansion with PLTS assumption

The result of the correction of the  $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$  domain limit on the hydride expansion calculation is shown in terms of volumetric expansion in Figure 5(a) and directional expansion in Figure 5(b). The trend is no longer linear as the  $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$  domain limit does not vary linearly with temperature. The numerical value and intermediate calculation results are reported in table 1. The estimated hydride precipitation-induced expansion at different temperatures in the present study is slightly different from that calculated by Singh et al. [23] with a  $ZrH_{1.66}$  stoichiometry. It is nevertheless still valid to keep in mind an approximate 17% volume expansion at 25 °C. The ratio between expansion along the  $\langle c \rangle$  and  $\langle a \rangle$  directions ( $\varepsilon_{hydride,c}/\varepsilon_{hydride,a}$ ) decreases from 1.60 to 1.47 from 25 °C to 500 °C. These values are not much different from the 1.65 anisotropy ratio of the hydrogen in solid solution-induced expansion ( $\varepsilon_{ss,c}/\varepsilon_{ss,a}$ ).

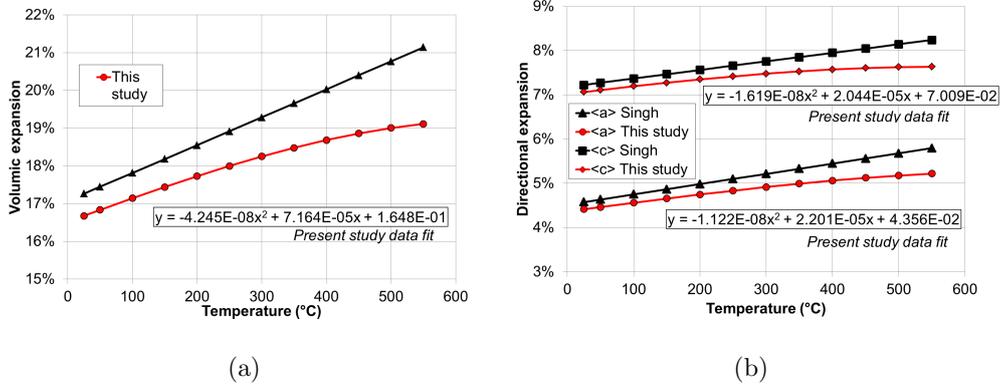


Figure 5: Calculated (a) volumetric expansion and (b) directional expansion induced by  $\delta$  hydrides precipitation following PLTS assumption and comparison with Singh et al. [23]. The indicated equations with  $y$  the directional expansion and  $x$  the temperature in Celsius degrees were obtained using a least-squares fitting method.

		Temperature ( °C)		
		25	300	500
Zirconium - $\alpha$	a (nm)	0.32331	0.32376	0.32410
	c (nm)	0.51490	0.51611	0.51721
	Volume lattice (nm <sup>3</sup> )	0.13990	0.14062	0.14121
	Volume / at. Zr (nm <sup>3</sup> /at)	0.02332	0.02344	0.02354
Hydride - $\delta$	Stoichiometry x	1.555	1.483	1.391
	a (nm)	0.47740	0.48038	0.48208
	Volume lattice (nm <sup>3</sup> )	0.10882	0.11085	0.11203
	Volume / at. Zr (nm <sup>3</sup> /at)	0.02720	0.02771	0.02801
Relative Expansion	Volumetric $\alpha \rightarrow \delta$ (%)	16.68%	18.25%	19.01%
	Direction < a > (%)	4.58%	4.92%	5.18%
	Direction < c > (%)	7.22%	7.48%	7.63%
	< c > / < a > (%/%)	1.60	1.52	1.47

Table 1: Hydride induced expansion function of temperature following PLTS assumption

### 3.3. Growth induced by hydrogen pick up at 25 °C

The expansion of a cladding due to hydrogen uptake is calculated at 25 °C based on the expansion induced by hydride precipitation and the crystallographic texture. Therefore, the contribution of the hydride's greater thermal expansion and of hydrogen in solid solution is not taken into account. Figures 6 (a) and (b) shows the expansion based on the PLTS (Carpenter [22]) or PSTS (Perovic et al. [29]) assumptions respectively. Interestingly, the PLTS assumption results in similar expansion in the circumferential and axial directions, while the PSTS results in a marked anisotropy.

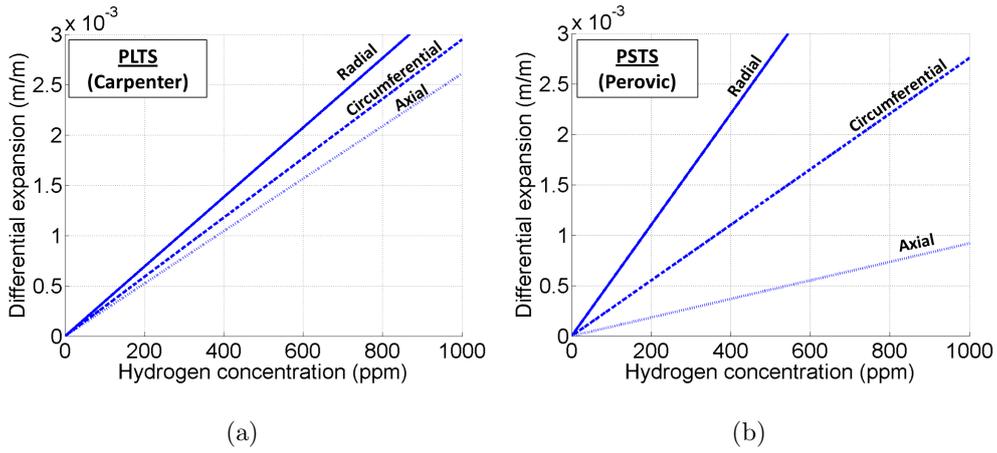


Figure 6: Expansion induced by hydrogen uptake estimated at 25 °C with Kearns factors  $f_r = 0.6, f_\theta = 0.3$  and  $f_z = 0.1$  in case of (a) PLTS and (b) PSTS assumptions.

### 3.4. Total hydrogen contribution to cladding expansion

The calculated hydrogen contribution to dilatometric behavior of a 500 wppm sample is plotted in Figures 7(a) for PLTS and (b) for PSTS assumptions. This figure represents the calculated difference in thermal expansion between a 500 wppm hydrided sample and an unhydrided sample, which we will refer to as the differential dilatometric curve. The differential dilatometric curve of an unhydrided cladding would be aligned with 0 at all temperatures on such a figure. The red lines correspond to the hydrides, and the green lines correspond to the solid solution contribution. They are added together to obtain the blue line, which represents the total hydrogen contribution. Figures 7(c) and (d) corresponds to a 2000 wppm sample. This high hydrogen content underscores the contribution of undissolved hydrides due to their greater thermal expansion. The total hydrogen contribution computed with the PLTS assumption is linear but results in fact from a combination of hydrides and hydrogen that are both nonlinear. The PSTS assumption leads consistently to a differential dilatometric curve where the radial expansion due to hydride thermal expansion is higher than the circumferential and axial expansions.

A simple calculation can be performed to verify that the contribution of hydrogen in solid solution is consistent. Approximately 400 wppm are in solid solution at 500 °C. The associated expansion is roughly equal to 0.2% in the radial and 0.15% in the circumferential and axial directions (green lines in Figure 7). The volumetric expansion is therefore approximately  $0.2 + 0.15 + 0.15 = 0.5\%/400\text{wppm} = 0.00125\%/\text{wppm}$ , which is close to the  $\varepsilon_{ss,volume} = 0.00113\%/\text{wppm}$  value determined in section 2.2.2.

The experimental and calculated differential dilatometric curves of the total hydrogen-induced expansion are compared in Figure 8. The PLTS assumption used to obtain Figure 8(a) does not reproduce the observed dilatometric results. Moreover, the PLTS predicts a significant effect of hydrogen content between 200 °C to 400 °C, which corresponds to thermal expansion of undissolved hydrides, in disagreement with experimental results. On the other hand, the PSTS assumption, used to obtain Figure 8(b), gives values that are in a better agreement with the observed ones. Thus, on estimating hydrogen-induced expansion of cladding, it is important to consider the hydride shape in addition to the atomic volume variation due to hydrogen content of cladding.

At low temperatures ( $<200$  °C), the experimental dilatometric curves rise in a linear fashion, while the model estimates a very limited expansion. It is probably not due to a potential underestimation of hydride thermal expansion, as similar behavior is experimentally observed regardless of the hydrogen content. On the other hand, it could be due to a change in the solubility limit behavior at low temperature. This phenomena has been observed in precipitation in Pan et al; [30], Mc Minn et al. [31], Une et al. [15] and Zanellato et al. [21]. Zanellato et al. [21] results show that this phenomenon also occurs to a lesser extent for dissolution at 5 °C/min: The change in the slope of the solubility curve takes place around 30 wppm, which correspond to 250 °C to 300 °C. The reason for this phenomenon is still unclear, but Zanellato et al. [21] claim that it could be due to a kinetic effect as they did not observe this effect for a heating rate of 2.5 °C/min.

The experience-calculation expansion discrepancy at low temperature

might also be due to a contribution of the  $\gamma$  hydride phase because  $\gamma$ -quenched hydrides dissolve into solution at significantly lower temperatures than the slower cooled equilibrium hydrides (Tulk et al. [32]). On the other hand,  $\gamma$  hydrides potential contribution is not due to a difference in the net volume expansion during hydrides dissolution. Indeed, Carpenter [22] showed the net volume expansion for  $ZrH_1$   $\gamma$  hydride precipitation is  $\varepsilon_{\gamma\text{hydride},\text{volume}} = 12.3\%$  while he finds  $\varepsilon_{\delta\text{hydride},\text{volume}} = 17.2\%$  for  $ZrH_{1.66}\delta$  hydrides (it corresponds to  $17.2\%/1.66 = 10.4$  for an equivalent  $ZrH_1$  composition). Thus, the net expansion induced by  $\gamma$  hydride dissolution would be slightly lower than the one for  $\delta$  hydrides.

At higher temperatures, the calculated curve in Figure 8(b) shows a discontinuity corresponding to the end of hydride dissolution. The observed scatter is likely due to a combination of the uncertainty in the hydrogen content in the samples and in the solubility limit. It is surprising that the experimental dilatometric curve slightly rises at high temperature after all of the hydrides have been dissolved. This could indicate that expansion induced by hydrogen in solid solution depends on temperature, in disagreement with the assumption made for the calculations. Nevertheless, this supports the results of Mac Ewen et al. [19] that directional expansion due to hydrogen in solid solution increases by 5 to 8% when the temperature is increased from 727 to 777 °K. Mac Ewen et al. [19] did not conclude on a potential temperature dependence as the increase that they observed is nearly equal to the experimental uncertainty, and their measurements were performed at only two temperatures.

As a first conclusion, the comparison of estimated and experimental di-

altometric curves for the  $0^\circ$  samples are sufficient evidence that the PSTS model is more accurate. Consequently, the fact that  $45^\circ$  samples were performed at different heating rates has no impact on our conclusions.

Figure 9 shows the differential expansion of hydrided samples compared to unhydrided samples at  $500^\circ\text{C}$  as a function of the hydrogen content, using both the PLTS and the PSTS assumptions. This corresponds to the difference between the thermal expansion at  $500^\circ\text{C}$  of an unhydrided and a hydrided sample. At this temperature, the solubility limit in dissolution is 442 wppm (Kammenzind et al. [10]). Below the solubility limit, the total hydrogen contribution (hydrides plus hydrogen) corresponds to the dissolution of hydrides and the increase of hydrogen in solid solution. Above the solubility limit, the total hydrogen contribution additionally includes the differential thermal-expansion of the remaining hydrides embedded in the zirconium matrix. Once again, the PLTS assumption does not predict any marked anisotropy in cladding expansion. On the other hand, the PSTS assumption accurately represents the  $0^\circ$  and  $45^\circ$  experimental results. The noise in the experimental results might come from the uncertainty in the hydrogen content. Interestingly, the diametral dimension does not present a sharp expansion discontinuity at temperature where the solubility limit is reached. The sharpest volume expansion discontinuity is in the material radial direction (cladding tube thickness), which is therefore the best direction to monitor to detect the solubility limit with dilatometric experiments. Nevertheless, the cladding tube thickness variation is generally difficult to measure accurately due to its small dimensions. Therefore, it appears that the best compromise to measure the solubility limit using dilatometric mea-

measurements is by examining the cladding dimensional evolution in the axial direction.

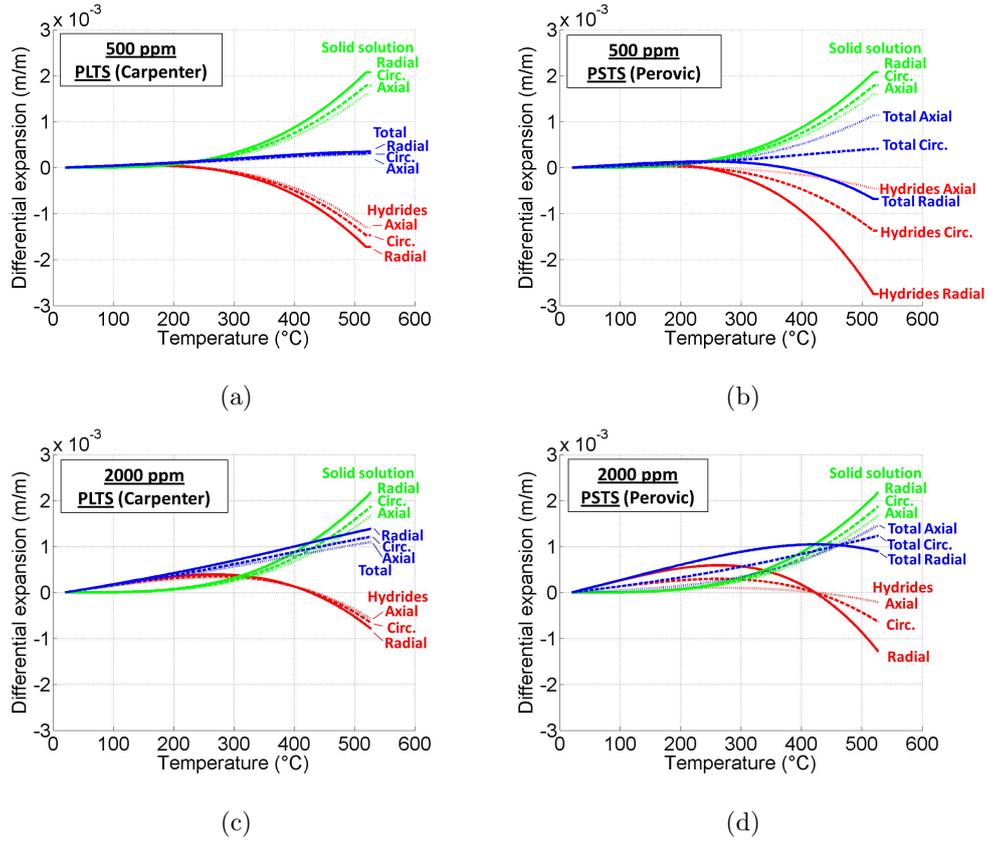


Figure 7: Differential dilatometric curves estimated for a (a,b) 500 wppm and a (c,d) 2000wpppm sample with (a,c) corresponding to PLTS and (b,d) to PSTS assumptions. The Kearns factors are  $f_r = 0.6, f_\theta = 0.3$  and  $f_z = 0.1$ .

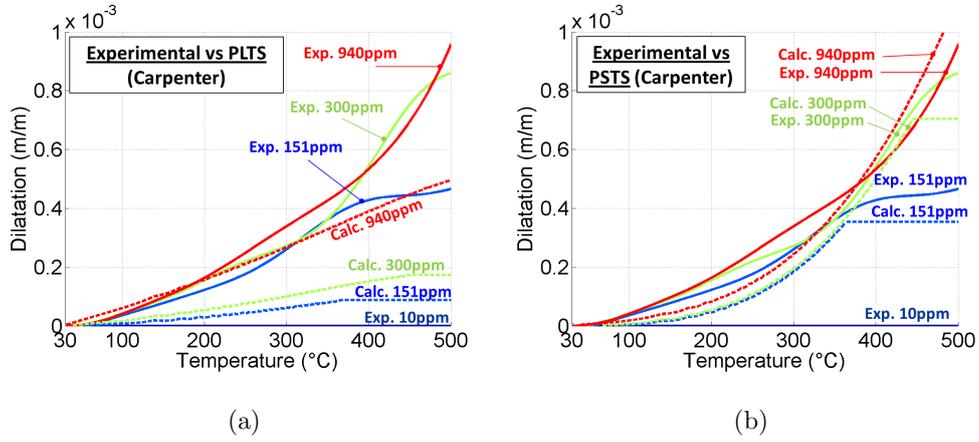
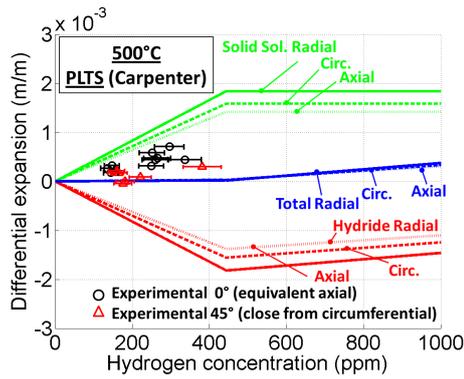


Figure 8: Experimental (plain lines) and calculated (dotted lines) differential dilatometric curves in  $0^\circ$  direction for various hydrogen concentration with (a) PLTS and (b) PSTS assumption.

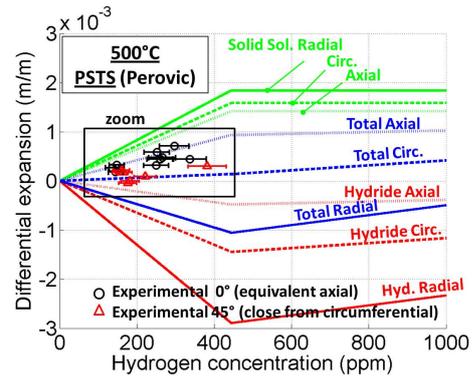
## 4. Discussion

### 4.1. Choice of the model of hydride induced expansion for application to claddings

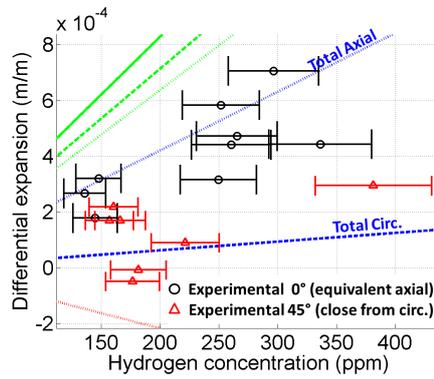
King et al. [33] performed an extensive study on Zirlo and Zy-4 growth using unirradiated samples, samples that were hydrided in lithine solution, and irradiated guide tubes and strips. The material was in the fully recrystallized state. The authors measured the dimensional changes in the axial and transverse (or circumferential) directions. Only the results for unirradiated cladding are considered here to avoid any possible effects that might arise from the coupling of irradiation and the presence of hydrogen. The measurement at  $25^\circ\text{C}$  for the unirradiated samples before and after hydriding (and after removing the oxide layer contribution) showed that the dimensional change is isotropic and equal to  $\alpha = 0.225\%/1000 \text{ wppm}$ . Similar obser-



(a)



(b)



(c)

Figure 9: Contribution of hydrogen in solid solution and hydrides to the expansion of samples heated at  $500^\circ\text{C}$  with (a) PLTS or (b) PSTS assumption. The Kearns factors are  $f_r = 0.6, f_\theta = 0.3$  and  $f_z = 0.1$ . Figure (c) is a close-up view of Figure (b).

vations of expansion in the axial and transverse directions after hydrogen charging were reported in Seibold et al. [34], Blat-Yrieix [35], Ovejero et al. [36], Krebs et al. [37]. The magnitude of the expansion is limited to 0.1% for 1000 wppm samples in Blat-Yrieix et al. [35], while it is about 0.2% in King et al. [33]. One of the likely reasons for this discrepancy between Blat et al. [35] and King et al. [33] is the sample used by Blat et al. have a higher hydrogen concentration beneath the surface than in the bulk of the samples. Therefore, the 0.1% effective net expansion of Blat et al. [35] may not corresponds to the 1000 wppm average hydrogen content, but likely to the lower hydrogen content in the bulk (without the rim). The isotropic expansion in the axial and circumferential directions observed in King et al. [33] support the PLTS assumption displayed in Figure 6 (a). The agreement is also good in terms of magnitude, which is in the range  $2 - 3 \times 10^{-4}\%/wppm$ . These results are in contradiction with the anisotropy observed experimentally in the present study, for which the material crystallographic textures were similar. Part of the explanation may be that the actual hydrides-induced expansion is not purely PSTS, but the present results suggest it is much closer to PSTS than to PLTS. As a consequence, additional experimental confirmation would be valuable to support the conclusions regarding the anisotropy of hydrogen-induced expansion and the validity of using the PSTS assumption. It could include dimensional measurements before and after hydrogen uptake and dilatometric experiments with more pronounced crystallographic texture (measuring  $\langle c \rangle$  axis directions would be highly interesting). When using tubes or cladding of standard crystallographic texture, measuring the thickness variation during hydride dissolution could be of interest because

the calculation reported in Figure 7 using the PLTS assumption indicated small variations, whereas the PSTS assumption predicted large variations.

In addition, it was shown in Blat-Yrieix et al. [35] that there is less hydride-induced expansion in cold worked stress relieved Zy-4 than in the recrystallized state. A similar result was recently reported by Krebs et al. [37]. Blat-Yrieix et al. [35] suggests it could arise from the higher elasticity limit of the stress relieved material than the recrystallized material. On the other hand, it is known that stress relieved Zy-4 has smaller elongated grains and a high dislocations density compared to recrystallized Zy-4. This could promote strain incompatibilities and reduce the magnitude of the transfer of local hydrogen induced-expansion to a macroscopic scale. The present study is limited to the case where hydrides can be treated as infinitely strong particles in a soft matrix, which is more representative of the recrystallized material than the stress relieved material. More elaborate modeling is required to take into account different material behaviors

#### *4.2. Numerical application for guide tubes at 350°C*

Hydrogen-induced expansion can be splitted in two contributions : the hydrogen ingress into the cladding tube and the partition of hydrogen into solid solution and hydrides (plus the differential thermal expansion of hydrides). Axial growth due to hydrogen ingress at 25 °C is  $9.182 \times 10^{-7} wppm$  based on the PSTS assumption and  $2.609 \times 10^{-6} / wppm$  based on the PLTS one (Figure 6). A 52MWd/tU Zy-4 guide tube reaches 450 wppm on average over the entire tube length (King et al. [33]). The associated expansion due to hydrogen ingress at 25 °C is  $2.609 \times 10^{-6} / wppm \times 450ppm = 0.117\%$  for PLTS and  $9.182 \times 10^{-7} / wppm \times 450ppm = 0.041\%$  for PSTS.

On the other hand, the contribution of the partition of hydrogen into hydrides or solid solution at 500 °C showed in figure 10 was computed again for a 350 °C temperature (Figure 10). At 450ppm, the total axial expansion (blue dotted line) is equal to 0.013% for PLTS and 0.032% for PSTS. Thus, the axial extension of a 3600 mm tube at 350 °C and 450 wppm hydrogen would be  $0.117\% + 0.013\% = 0.130\% \times 3600 = 4.68mm$  for PLTS, and  $0.041\% + 0.032\% = 0.073\% \times 3600 = 2.63mm$  for PSTS.

One could now compare the hydride contribution to the rod free axial growth during exposure in PWR. It is about 0.6% at  $10^{25}n/m^2$  fluence on recrystallised Zy-4 cladding tube (Gilbon et al. [38], Doriot et al. [39], Onimus et al. [40]). Thus hydrogen contribution to axial growth is  $0.130\%/0.6\% = 22\%$  for PLTS and  $0.073\%/0.6\% = 12\%$  for PSTS. Considering the PSTS assumption, the hydrogen-induced expansion is a second order factor in the total cladding free growth.

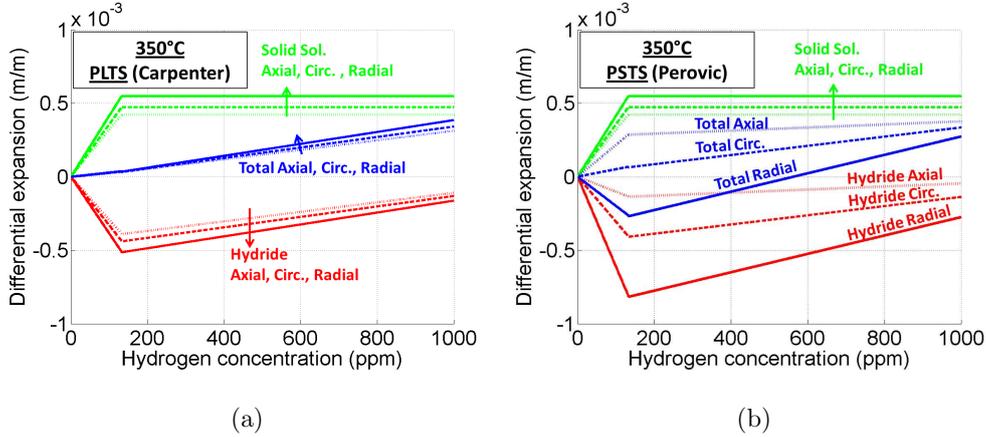


Figure 10: Contribution of hydrogen in solid solution and hydrides to the expansion of samples heated at 350 °C with (a) PLTS or (b) PSTS assumption. The Kearns factors are  $f_r = 0.6, f_\theta = 0.3$  and  $f_z = 0.1$ .

#### *4.3. Radial hydrides impact on dimensional stability*

The present study was focused on hydrides that precipitate on the basal plane or on grain boundaries taking into account the fact that hydrides preferentially precipitate where one of the adjacent grains is favorably oriented (as shown in Qin et al. [41]). The percentage of circumferential and radial hydrides is therefore fixed by the material crystallographic texture. When hydrides precipitate under stress, a given fraction could precipitate radially. This would likely have a very limited effect on the axial growth, but would affect the circumferential and thickness dimensions. This point has been studied by Goldthorpe [42], who showed that hydride reorientation induces an increase in diameter. Based on the fraction of reoriented hydrides, the magnitude of the increase was reported to be due to an accommodation of about  $11\% \pm 5\%$  in the direction normal to the hydride thickness, and  $3\% \pm 2\%$  in the other two directions. Despite the large uncertainties, these results indicate that hydride accommodation seems closer to the PSTS assumption than the PLTS one.

### **5. Conclusion**

The dilatometric experiments on hydrided Zy-4 were satisfactorily simulated taking into account the expansion induced by hydrogen in solid solution and using the "Pure Shear Transformation Strain (PSTS)" assumption proposed by Perovic et al. [29] for precipitated hydrides. This assumption implies that the expansion due to hydride precipitation is completely accommodated in the hydride thickness direction. On the other hand, the dilatometric experiments were not satisfactorily simulated with the "Pure

Lattice Transformation Strain (PLTS)” assumption proposed by Carpenter [22], which implies that the expansion due to hydride precipitation is not only accommodated in the hydride thickness direction. The present study results thus indicate that hydride accommodation seems closer to the PSTS assumption than the PLTS one. In addition, it shows it is important to consider the material texture to quantitatively reproduce the material expansion. Under the PSTS assumption, the contribution of hydrides to the axial growth of high-burnup Zy-4 cladding is limited to 12%. However, the PSTS assumption is not supported by the previous experimental results of King et al. [33] and others, who showed that the hydride induced growth at 25 °C after hydrogen charging is similar in the transverse and longitudinal directions. Additional measurements before and after hydrogen uptake and dilatometric experiments with more pronounced crystallographic textures would be valuable to clarify this point. Eventually, measurements of the zirconium lattice evolution due to the insertion of hydrogen in solid solution would also be valuable because the dilatometric curves obtained suggest that this parameter may increase with temperature.

## **6. Acknowledgements**

The authors wish to thank Sylvain Le Guyot and Laurence Landon for their contribution in performing the dilatometric experiments, Didier Gilbon for useful advices, Thomas Le Jolu and Matthew Bono for careful reviewing. The authors gratefully acknowledge the anonymous reviewer for useful suggestions.

Appendix A. Data set for Zr-H diagram from Thermo-Calc

Temperature (°C)	Hydrogen concentration (wppm)			
	$\alpha \rightarrow \alpha + \delta$	$\alpha + \delta \rightarrow \delta$	$\delta \rightarrow \delta + \varepsilon$	$\delta + \varepsilon \rightarrow \varepsilon$
521.85	543.92	15148.84	17721.29	20583.81
501.85	469.63	15285.65	17730.90	20649.08
481.85	401.83	15414.49	17742.95	20715.01
461.85	340.48	15536.00	17753.49	20764.65
441.85	285.48	15650.77	17769.42	20830.73
421.85	236.65	15759.32	17787.40	20896.32
401.85	193.76	15862.11	17807.31	20960.99
381.85	156.53	15959.55	17829.11	21024.34
361.85	124.61	16052.04	17852.75	21085.95
341.85	97.62	16139.89	17878.20	21145.44
321.85	75.14	16223.44	17905.46	21202.42
301.85	56.73	16302.95	17934.57	21256.53
281.85	41.91	16378.69	17965.58	21307.43
261.85	30.23	16450.89	17998.55	21354.83
241.85	21.24	16519.79	18033.58	21398.45
221.85	14.48	16585.58	18070.81	21438.07
201.85	9.54	16648.45	18110.37	21473.52
181.85	6.06	16708.58	18152.44	21504.70
161.85	3.68	16766.14	18197.25	21531.57
141.85	2.13	16821.29	18245.02	21554.19
121.85	1.16	16874.17	18296.03	21572.72
101.85	0.59	16924.91	18350.60	21587.39
81.85	0.28	16973.65	18409.07	21598.55
61.85	0.12	17020.50	18471.86	21606.64
41.85	0.05	17065.57	18539.40	21612.17
21.85	0.02	17108.98	18612.20	21615.69

Table A.2: Thermo-Calc output results for the Zr-H phase diagram

## References

- [1] P. Barberis, V. Rebeyrolle, J. Vermoyal, V. Chabretou, J. Vassault, CASTA DIVA : Experiments and modeling of oxide-induced deformation in nuclear components, Limback, M. and Kammenzind, B. F. (Eds), ASTM STP 1505, Sunriver, Oregon, 2007, pp. 612–630.
- [2] J. Bradbrook, G. Lorimer, N. Ridley, The precipitation of zirconium hydride in zirconium and Zircaloy-2, *Journal of Nuclear Materials* 42 (1972) pp. 142–160.
- [3] J. Root, W. Small, D. Khatamian, O. Woo, Kinetics of the gamma to delta zirconium hydride transformation in Zr-2.5Nb, *Acta Materialia* 51 (7) (2003) pp. 2041–2053.
- [4] A. Barrow, A. Korinek, M. Daymond, Evaluating zirconium-zirconium hydride interfacial strains by nano-beam electron diffraction, *Journal of Nuclear Materials* 432 (2013) pp. 366–370.
- [5] C. Ells, Hydride precipitates in zirconium alloys (a review), *Journal of Nuclear Materials* 28 (1968) pp. 129–151.
- [6] E. Zuzek, J. Abriata, The H-Zr system, *Bulletin of alloy-phase diagrams* 11 (4) (1990) pp. 385–395.
- [7] L. Thuinet, R. Besson, Ab initio, study of competitive hydride formation in zirconium alloys, *Intermetallics* 20 (1) (2012) pp. 24–32.
- [8] J. Brachet, L. Portier, T. Forgeron, J. Hivroz, D. Hamon, T. Guilbert, T. Bredel, P. Yvon, J.-P. Mardon, P. Jacques, Influence of hydrogen con-

- tent on the alpha/beta phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 and M5 alloys during the first phase of LOCA transient, Moan, G.D. and Rudling, P. (Eds), ASTM STP 1423, West Conshohocken, PA, 2001, pp. 673–701.
- [9] K. Murty, I. Charit, Texture development and anisotropic deformation of Zircalloys, *Progress in Nuclear Energy* 48 (2006) pp. 325–359.
- [10] B. Kammenzind, D. Franklin, W. Duffin, H. Peters, Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4, Bradley, E.R. and Sabol, G.P. (Eds), ASTM STP 1295, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1996, pp. 338–370.
- [11] J. Kearns, Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4, *Journal of Nuclear Materials* 22 (3) (1967) pp. 292–303.
- [12] R. Tang, X. Yang, Dissolution and precipitation behaviors of hydrides in N18, Zry-4 and M5 alloys, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (17) (2009) pp. 7269–7274.
- [13] A. Sawatzky, The diffusion and solubility of hydrogen in the alpha phase of Zircaloy-2, *Journal of Nuclear Materials* 2 (1960) pp. 62–68.
- [14] W. Erickson, D. Hardie, The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in alpha-zirconium, *Journal of Nuclear Materials* 13 (1964) pp. 254–262.
- [15] K. Une, S. Ishimoto, Dissolution and precipitation behavior of hydrides

- in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy, *Journal of Nuclear Materials* 322 (1) (2003) pp. 66–72.
- [16] K. Une, S. Ishimoto, Terminal solid solubility of hydrogen in unalloyed zirconium by differential scanning calorimetry, *Journal of Nuclear Science and Technology* 41 (9) (2004) pp. 949–952.
- [17] R. Singh, S. Mukherjee, A. Gupta, S. Banerjee, Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials, *Journal of Alloys and Compounds* 389 (1-2) (2005) pp. 102–112.
- [18] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J. Brachet, A thermodynamic database for zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials* 275 (1999) pp. 287–295.
- [19] S. R. Mac Ewen, C. E. Coleman, C. E. Ells, J. Faber Jr, Dilatation of hcp zirconium by interstitial deuterium, *Acta Metallurgica* 33 (5) (1985) pp. 753–757.
- [20] R. Eadie, K. Tashiro, D. Harrington, M. Leger, The determination of the partial molar volume of hydrogen in zirconium in a simple stress gradient using comparative microcalorimetry, *Scripta Metallurgica et Materialia* 26 (2) (1992) pp. 231–236.
- [21] O. Zanellato, M. Preuss, J. Buffiere, F. Ribeiro, A. Steuwer, J. Desquines, J. Andrieux, B. Krebs, Synchrotron diffraction study of dissolution and precipitation kinetics of hydrides in Zircaloy-4, *Journal of Nuclear Materials* 420 (2011) pp. 537–547.

- [22] G. Carpenter, The dilatation misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium, *Journal of Nuclear Materials* 48 (1973) pp. 264–266.
- [23] R. Singh, P. Stahle, A. Massih, A. Shmakov, Temperature dependence of misfit strains of delta-hydrides of zirconium, *Journal of Alloys and Compounds* 436 (2007) pp. 150–154.
- [24] R. Versaci, M. Ipohorski, Temperature dependence of lattice parameters of alpha-zirconium, Tech. rep., CNEA-500 (1991).
- [25] J. Goldak, L. T. Lloyd, C. S. Barrett, Lattice Parameters, Thermal Expansions, and Gruneisen Coefficients of Zirconium, 4.2 to 1130K, *Physical Review* 144 (2) (1966) pp. 478–484.
- [26] IAEA, Thermophysical properties of materials for nuclear engineering: a tutorial and collection of data, IAEA, 2008.
- [27] S. Yamanaka, K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, K. Takeda, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi, Thermal properties of zirconium hydride, *Journal of Nuclear Materials* 294 (1-2) (2001) pp. 94–98.
- [28] G. Weatherly, The precipitation of gamma-hydride plates in zirconium, *Acta Metallurgica* 29 (3) (1981) pp. 501–512.
- [29] V. Perovic, G. Weatherly, L. Simpson, Hydride precipitation in alpha/beta zirconium alloys, *Acta Metallurgica* 31 (9) (1983) pp. 1381–1391.
- [30] Z. Pan, I. Ritchie, M. Puls, The terminal solid solubility of hydrogen

- and deuterium in Zr-2.5Nb alloys, *Journal of Nuclear Materials* 228 (2) (1996) pp. 227–237.
- [31] A. McMinn, E. Darby, J. Schofield, The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys, Sabol, G.S. and Moan, G.D. (Eds), ASTM STP 1354, Toronto, Canada, 2000, pp. 173–195.
- [32] E. Tulk, M. Kerr, M. Daymond, Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in Zircaloy-2 and Zr 2.5Nb, *Journal of Nuclear Materials* 425 (2012) pp. 93–104.
- [33] S. King, R. Kesterson, K. Yueh, R. Comstock, H. W.M., F. S.D., Impact of hydrogen on dimensional stability of Zirlo fuel assemblies, Herwig, R.J. and Ferguson, W.M. (Eds), ASTM STP 1423, West Conshohocken, PA, 2002, pp. 471–489.
- [34] A. Seibold, F. Garzarolli, R. Manzel, Material development for siemens fuel elements, International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, American Nuclear Society, Park City, Utah, 2000.
- [35] M. Blat-Yrieix, A. Amnard, F. Foct, A. Miquet, S. Beguin, N. Cayet, Toward a better understanding of dimensional changes in Zircaloy-4 : What is the impact induced by hydrides and oxide layer?, Limback, M. and Kammenzind, B. F. (Eds), ASTM STP 1505, Sunriver, Oregon, 2007.
- [36] J. Ovejero, A. Banchik, P. Vizcaino, Axial / Tangential expansion coefficients of Zircaloy-4 channels due to the hydrogen pick up, *Advances*

- in *Technology of Materials and Materials Processing Journal* 10 (2008) pp. 1–8.
- [37] B. Krebs, J. Desquines, D. Drouan, S. Guilbert, C. Duriez, P. March, Characterization and modeling of the combined influence of hydrogen and oxydation on fuel cladding dimensional stability, *International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance / Design and Materials*, European Nuclear Society, Manchester, United Kingdom, 2012, pp. 369–378.
- [38] D. Gilbon, A. Soniak, S. Doriot, J. Mardon, Irradiation creep and growth behavior, and microstructural evolution of advanced zr-base alloys, Sabol, G.P. and Moan, G.D. (Eds), *ASTM STP 1354*, Toronto, Canada, 2000, pp. 51–73.
- [39] S. Doriot, D. Gilbon, J. Bchade, M. Mathon, L. Legras, J. Mardon, Microstructural stability of M5 alloy irradiated up to high neutron fluences, Kammenzind, B. and Rudling, P. (Eds), *ASTM STP 1467*, Stockholm, Sweden, 2005, pp. 175–201.
- [40] F. Onimus, J. Bchade, Radiation effects in zirconium alloys (section 4.01), *Comprehensive Nuclear Materials* 4 (2012) pp. 1–31.
- [41] W. Qin, N. Kiran Kumar, J. Szpunar, J. Kozinski, Intergranular delta hydride nucleation and orientation in zirconium alloys, *Acta Materialia* 59 (18) (2011) pp. 7010–7021.
- [42] S. Goldthorpe, Analysis of hydride effects in Zr-2.5Nb micro-pressure

tube, Master of science, Queens University, Kingston, Ontario, Canada  
(2010).

## F.2 Précisions sur le calcul de la dilatation induite par la précipitation des hydrures d'après Carpenter

Les considérations géométriques permettant d'obtenir les valeurs numériques du tableau "Table 1 - Hydride induced expansion function of temperature following PLTS assumption" ne sont pas détaillées dans l'article ci-dessus, car elles ont été abordées dans l'article de Singh et al. (2007). Le raisonnement est rappelé ici.

Le volume par atome de zirconium est obtenu en divisant le volume de la maille par 6 pour le Zr- $\alpha$  et 4 pour le  $\delta$ -ZrHx. Le caractère anisotrope de cette dilatation est estimé géométriquement. Les atomes de zirconium sont en contact sur les plans basaux (figure F.1 à gauche). La taille de maille dans la direction  $\langle a \rangle$  par atome de zirconium est donc égale à  $a_{Zr}$ . Dans la direction  $\langle c \rangle$ , les atomes du plan basal supérieur et inférieur sont en contact avec les atomes du plan médian. La distance entre le centre de l'atome central d'un des plans de base et le centre d'un des atomes du plan médian est égale à  $x = \sqrt{c_{Zr}^2/4 + a_{Zr}^2/3}$  (figure F.1). Puisqu'il y a deux atomes de zirconium sur une distance  $2x$ , la taille de maille dans la direction  $\langle c \rangle$  par atome de zirconium est estimée à  $c_{Zr}\sqrt{3/8}$ . Pour l'hydrure  $\delta$ , les atomes sont en contact sur les diagonales des faces de la structure FCC. Cela impose une taille de maille par atome de  $a_{ZrH}\sqrt{2}/2$  dans la direction diagonale  $\langle 111 \rangle$ . Les dilatations différentielles sont calculées en prenant en compte la relation d'habitat des hydrures  $\delta$  dans le zirconium  $(0001)_{Zr}/(111)_{ZrH-\delta}$  et  $[11\bar{2}0]_{Zr}/[110]_{ZrH-\delta}$ . La déformation dans la direction  $\langle a \rangle$  est donnée par :

$$\varepsilon_{a(\delta)} = (a_{ZrH}\sqrt{2}/2 - a_{Zr})/a_{Zr} \quad (F.1)$$

et dans la direction  $\langle c \rangle$  par :

$$\varepsilon_{c(\delta)} = (a_{ZrH}\sqrt{2}/2 - c_{Zr}\sqrt{3/16})/(c_{Zr}\sqrt{3/16}) \quad (F.2)$$

La cohérence entre les dilatations directionnelles et les dilatations volumiques peut être vérifiée en considérant l'augmentation de volume de la maille hexagonale compacte (équation F.3) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial V/V = (3\frac{\sqrt{3}}{2}(a_{Zr+ZrH}^2 c_{Zr+ZrH} - a_{Zr}^2 c_{Zr}))/ (3\frac{\sqrt{3}}{2} a_{Zr}^2 c_{Zr}) \\ = ((1 + \varepsilon_a)^2 (1 + \varepsilon_c) - 1) \\ = (2\varepsilon_a + \varepsilon_c + 2\varepsilon_a \varepsilon_c + \varepsilon_a^2 \varepsilon_c + \varepsilon_a^2) \\ \approx (2\varepsilon_a + \varepsilon_c) \end{array} \right. \quad (F.3)$$

Les termes  $a_{Zr+ZrH}$  et  $c_{Zr+ZrH}$  correspondent au volume d'une maille de zirconium plus une maille d'hydrures. Il est supposé que la présence d'hydrures précipités ne modifie pas la taille de maille, mais modifie le volume total occupé. À l'inverse, l'hydrogène en solution solide modifie la taille de maille de zirconium.

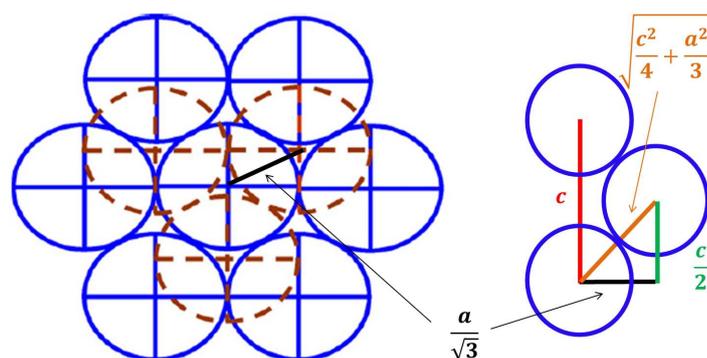


FIGURE F.1 – Position des atomes pour estimer l'anisotropie de dilatation lors de la transformation  $Zr - \alpha \rightarrow ZrH - \delta$ .

## Annexe G

Auto-échauffement du Zircaloy-4 en conditions RIA (projet d'article)

# Local Temperature Increase due to Plastic Heat Dissipation in Tensile Tests on CWSR Zircaloy-4 Cladding Tubes at RIA Strain Rates

Arthur Hellouin de Menibus<sup>a,c,\*</sup>, Quentin Auzoux<sup>a</sup>, Sebastien Carassou<sup>b</sup>,  
Jacques Besson<sup>c</sup>, Jerome Crepin<sup>c</sup>

<sup>a</sup>CEA Saclay/DEN/DANS/DMN/SEMI/LCMI, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup>CEA Saclay/DEN/DANS/DMN/SRMA, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup>Mines ParisTech/Centre des materiaux CNRS UMR 7633, 91003 Evry, France

---

## Abstract

Uniaxial ring and plane strain ring tensile tests were performed on unirradiated non hydrided Cold Work Stress Relieved (CWSR) Zircaloy-4 samples in the 0.1/s to 10/s strain rate range representative of Reactivity Initiated Accident (RIA) conditions, at 25 °C. The tests were monitored with a high-speed infrared camera to measure the possible local material heating due to plastic heat dissipation. It was found the 0.1/s to 10/s strain rate range is intermediate from negligible to significant material auto-heating (up to 142 °C). The magnitude of the local temperature increase depends on the tensile sample geometry, and affects the elongation at fracture and the local fracture strain in different fashions. The temperature increase at 350 °C and 480 °C was then theoretically estimated with the energy balance.

*Keywords:* Zircaloy-4, zirconium, cladding tube, tensile test, high strain rates, infrared measurements, plastic dissipation, Reactivity Initiated

---

\*Tel.: +33 1 69 08 39 43; fax : +33 1 69 08 71 67; e-mail: arthur.hellouin-de-menibus@cea.fr

## 1. Introduction

The hypothetical scenario of a control rod ejection in a Pressurized Water Reactor leads to a Reactivity Initiated Accident - RIA (NEA [1]) triggering rapid thermal expansion of the pellet. These conditions result in a strain-controlled loading on the cladding at an approximately 1/s strain rate (NEA [1]).

A rough estimate of the temperature increase ( $\dot{T}$ ) due to plastic heat dissipation was done by Le Saux [2] for uniaxial ring tensile tests performed on unirradiated Zircaloy-4 assuming adiabatic conditions:

$$\dot{T} = \beta \frac{\sigma \dot{\varepsilon}_p}{\rho C_p} \quad (1)$$

where  $\sigma$  is the uniaxial stress ( $MPa$ ),  $\dot{\varepsilon}_p$  is the plastic strain rate ( $/s$ ),  $\rho$  is the material density ( $kg/m^3$ ),  $C_p$  is the specific heat ( $J/kg/K$ ) and  $\beta$  is the Taylor-Quinney coefficient (Taylor et al. [3], Quinney et al. [4]). This coefficient varies with plastic strain (Macdougall et al. [5]) and can be higher than one. Indeed, the heat released during a given time period is the plastic energy dissipated into heat plus a possible release of energy previously stored in the material (Vivier et al. [6]). Regarding unalloyed zirconium, Padilla et al. [7] showed the  $\beta$  coefficient is material crystallographic texture dependent: it is higher in non-basal than in basal directions. Their results suggest setting a constant  $\beta = 90\%$  is an acceptable assumption when stretching the samples in directions parallels to zirconium  $\langle a \rangle$  axis. In directions parallels to  $\langle c \rangle$  axis,  $\beta$  increases from 50% to 75% from 0% to 10% plastic strain, and

then remains almost steady. The crystallographic texture of CWSR Zircaloy-4 claddings is zirconium  $\langle c \rangle$  axis are mostly in the radial-circumferential plane at  $30^\circ$  to the radial direction (Murty et al. [8]). Therefore, the axial direction corresponds to a non basal direction, where  $\beta = 90\%$ . The circumferential direction is not purely non basal, one may assume it results in  $\beta = 50\% - 90\%$ . A  $\beta = 90\%$  would be used to estimate a upper bound for the temperature increase. Therefore, the equation 2 can be integrated from zero to a given plastic strain level considering  $\beta$  is independent of plastic strain:

$$\Delta T = \beta \frac{\sigma_u \Delta \varepsilon_f^p}{\rho C_p} \quad (2)$$

The temperature increase is equal to  $276^\circ\text{C}$  at ring fracture using the equation 2 with the maximum stress ( $\sigma_u$ ) and the macroscopic plastic strain at fracture ( $\varepsilon_f^p$ ).

On the other hand, the thermal diffusion distance  $L = \sqrt{Dt} = 0.7\text{mm}$  for an uniaxial ring tensile test performed on unirradiated Zircaloy-4 at  $5/\text{s}$  strain rate and  $25^\circ\text{C}$  that typically lasts  $70\text{ms}$  ( $D$  is the thermal diffusivity equal to  $7.2\text{mm}^2/\text{s}$  - IAEA [9, 10]). Thus, the diffusion distance is in the same order of magnitude than the sample dimension ( $0.57\text{mm}$  thickness for instance). As a consequence, adiabatic conditions would not be fulfilled in RIA conditions, but significant material auto-heating could arise due to the dissipated plastic strain. This auto-heating effect could reduce the viscous material hardening when strain rate is increased, and the induced heterogeneous thermal fields could promote an easier strain localization.

To measure the possible local heating at RIA strain rates, tensile tests were performed at strain rates ranging from  $0.1/\text{s}$  to  $10/\text{s}$  at  $25^\circ\text{C}$  on unirradiated non hydrided CWSR Zircaloy-4 samples, and were monitored with a

high-speed infrared camera. The temperature increase at higher temperature was then theoretically estimated with the energy balance.

## 2. Material

The samples consist in 9.5mm external diameter and 0.57mm thickness tubes of CWSR unirradiated and non hydrided Zircaloy-4 provided by CEZUS<sup>®</sup>. The zirconium grains size measured by statistical analysis of polarized pictures is  $2.5\pm 0.7\mu m$  in radial,  $3.7\pm 0.7\mu m$  in circumferential and of about  $10\mu m$  in the tube axial direction. This material crystallographic texture was described in the previous introduction section.

## 3. Procedures

### 3.1. Mechanical tests and analyses

#### 3.1.1. Hoop Tensile tests (HT)

Several HT test configurations were developed in different laboratories as recently summarized in Desquines et al. [11]. In the present study, the sample geometry consists in stretching two 2mm wide and  $L_0 = 3mm$  long gauge sections by means of two 8.30mm diameter D-shape mandrels (figure 1(a)). No "dog bone" part was used to prevent gauge section bending and no lubricant was used between mandrel and ring. Le Saux et al. [12] showed that the effective gauge length in these conditions depends on the test parameters, but is about 3mm and remains rather constant after  $\varepsilon^p = 0.5\%$  macroscopic plastic strain.

### 3.1.2. Plane Strain Tensile tests (PST)

The PST test was developed by Link et al. [13] to reach plane strain conditions in the middle of the gauge section. The geometry used consists in a 12mm long axial ring with two 2mm diameter notches that are 6.34mm separated (figure 1(b) and 1(c)). The extension of the plane strain zone at 25 °C is 3mm in axial and 1mm in circumferential directions (figure 1(d)).

### 3.1.3. Tensile machine

The MTS servohydraulic tensile machine used was equipped with a 50kN load cell with an uncertainty lower than 0.1% in load measurement above 1kN. The cross-beam maximum displacement rate is 200mm/s. A 0.3mm/s and a 15mm/s displacement rate for HT test was achieved with a 0.3% uncertainty. The load and displacement evolution were recorded at 1024Hz.

### 3.1.4. Fracture strain and elongation at fracture measurements

The thickness reduction at fracture  $\Delta e/e$  was measured with an optical microscope on the radial axial plane, with 20 measurements on both side of the fracture surface. The uncertainty on the average plastic strain in the thickness direction is estimated equal to 1.5% for PST samples and 0.6% for HT samples. The HT thickness reduction was only measured in the center of the 2mm gauge section, in a 0.3mm axially extended area. Two quantities would be considered in this article to characterize the sample fracture: the thickness reduction that will be referred to **fracture strain**, and the **elongation at fracture** converted into plastic strain  $\varepsilon^p$  with  $\varepsilon_f^p = \varepsilon_f - \varepsilon_f^e = \Delta L/L_0 - \sigma_f/E$  with  $\varepsilon_f$  the total strain,  $\varepsilon_f^e$  the elastic strain,  $\Delta L = L_f - L_0$  the final minus the initial gauge length,  $\sigma_f$  the macroscopic stress calculated

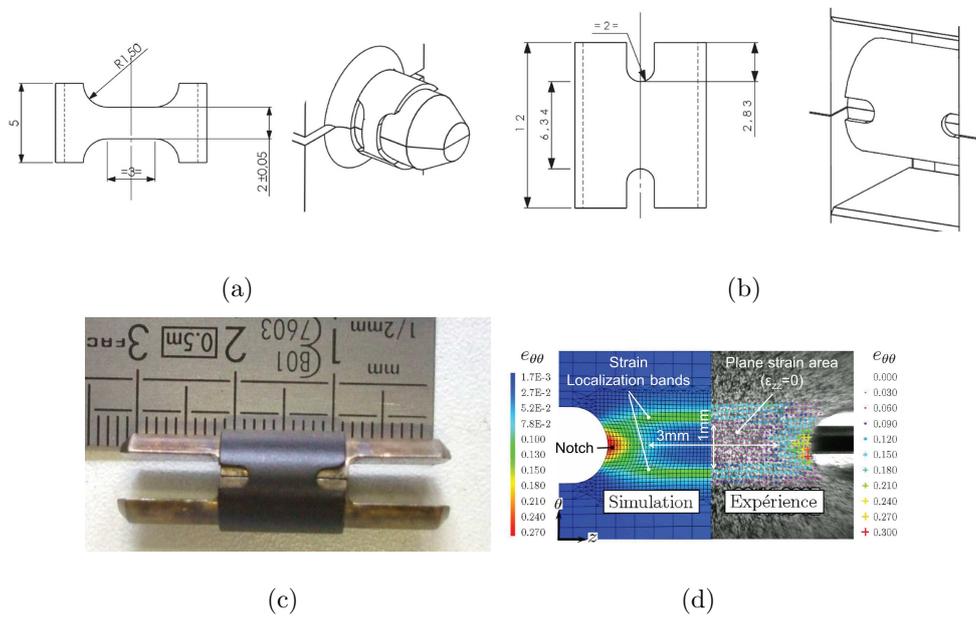


Figure 1: Tensile test samples geometry for (a) HT tests, (b) PST tests, (c) PST sample mounted on the two D-shape mandrels and (d) simulated and experimental circumferential strain field on the external surface of a PST CWSR Zircaloy-4 sample tested at 25 °C (Le Saux et al. [2]).

with the applied load and the gauge section dimensions, and  $E$  the elasticity modulus. The  $f$  subscript means quantities are measured at fracture.

### *3.2. Temperature measurements*

A FLIR<sup>®</sup> SC700 infrared camera was used to measure the thermal field on the samples surface. The infrared acquisition matrix was reduced to  $80 \times 64 \text{px}^2$  to obtain a high acquisition frequency from 3145Hz to 3598Hz. The infrared camera was synchronized with the load-displacement curve based on the fracture, which can be unequivocally determined on both the tensile curve and the infrared pictures at 25 °C. The uncertainty on the synchronization time is about 1ms, due to the 1024Hz maximum frequency of the tensile machine acquisition card to record the load-displacement curve. The spatial resolution of the infrared measurement is  $70 \mu\text{m}$  in HT tests and  $110 \mu\text{m}$  in PST tests. The infrared detector noise in temperature pixel by pixel measured on 20 pictures is 55mK. This is about twice the announced 25mK noise of the detector, likely because no specific operation such as Non Uniformity Correction (NUC) or Bad Pixel Replacement (BPR) were applied (see Bodelot et al. [14] for details on these procedures). Nevertheless, this remains compatible with the present study purpose to measure temperature increases from few to tens degrees. Prior to tensile tests, a 7778 BBQ black RUSTOLEUM<sup>®</sup> black paint coating was hand sprayed in a reproductive fashion. The coating thickness measured by SEM cross sections observations was ranging from  $10 \mu\text{m}$  to  $15 \mu\text{m}$ . Comparison of infrared camera and thermocouple measurements showed that the coating emissivity is  $\varepsilon = 0.92$  at 25 °C and was constant up to 200 °C. It was checked a 5% uncertainty on emissivity results in a  $\pm 0.4$  °C uncertainty on the absolute temperature at

25 °C, and a  $\pm 1.9^\circ\text{C}$  uncertainty at 90 °C. All the thermal measurements that are reported are expressed in relative temperature ( $\Delta T$ ) to get rid of any parasite reflexions that are supposed to remain constant during the tests short durations (5.5s at the maximum - for a PST test at 0.1/s).

## 4. Results

The tensile tests performed are summarized in table 1. The mechanical properties are averaged per strain rate in table 2, likewise temperature increases in table 3. The strain rates are average macroscopic quantities, computed with a  $L_0 = 3\text{mm}$  gauge length for HT specimens and  $L_0 = 2\text{mm}$  for PST ones, which corresponds to the notches diameter. The mechanical fields in PST tests are heterogeneous, so the macroscopic mechanical quantities should only be considered as global indicators of samples behavior.

An average  $\Delta T_{avg}$  and a maximum temperature  $\Delta T_{max}$  are reported for the HT and PST tests performed. In HT tests, the average temperature  $\Delta T_{avg}$  is measured on a  $1.4 \times 3.2\text{mm}^2$  large in axial and circumferential direction area centered on the sample gauge section. Similar procedure is followed in PST test, with a  $2.0 \times 0.9\text{mm}^2$  in axial and circumferential direction area. The maximum temperature  $\Delta T_{max}$  corresponds to the pixel where the temperature is the highest over the whole gauge section.

### 4.1. HT Tests

#### 4.1.1. Temperature increase due to plastic dissipation

*Low strain rates.*

Reference	Test	Strain rate (/s)	Mechanical results					Infrared camera measur.			
			$\sigma_{y0.2}$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_u^p$ (%)	$\varepsilon_f^p$ (%)	$\Delta e/e$ Fract. (%)	$\Delta T_{avg}$ (°C)		$\Delta T_{max}$ (°C)	
								Max load	Fract.	Max load	Fract.
024-13-32	HT	0.1	778	855	2.7	24.7	34.5	1.5	6.2	1.3	11.9
024-13-33	HT	0.1	757	846	3.1	25.2	33.3	1.7	6.3	1.8	12.8
024-13-29	HT	5	839	903	1.5	16.5	36.9	1.3	52.9	2.7	142.0
024-13-30	HT	5	842	911	1.6	18.2	35.4	0.1	48.1	0.7	130.8
024-13-31	HT	5	825	902	1.9	19.1	36.0	0.3	57.5	2	140.9
024-13-03	PST	0.1	808	981	4.2	15.2	13.4	1.5	3.8	1.5	5.9
024-13-04	PST	0.1	788	981	5.1	16.8	20.1	1.7	4.3	1.8	4.8
014-4-19	PST	1	829	993	4.4	14.0	13.8	4.7	22.5	12.0	30.3
014-4-21	PST	1	842	1009	4.6	15.3	14.8	4.9	23.4	10.4	29.1
014-4-20	PST	2.5	848	1006	4.5	11.3	15.5	5.4	29.4	21.0	46.1
024-13-01	PST	5	854	1030	4.3	12.5	17.7	1.9	29.6	17.2	59.8
024-13-02	PST	5	842	1031	3.9	14.1	17.2	1.9	46.3	15.6	74.2
024-13-07	PST	5	848	1024	4.5	12.5	13.3	1.6	25.2	19.3	62.0
024-13-08	PST	5	791	1025	3.9	14.0	20.6	1.9	39.5	14.4	67.1
014-4-17	PST	5	832	1014	4.2	13.1	15.2	1.3	41.0	15.5	67.9
014-4-18	PST	5	850	1018	4.2	10.9	17.1	1.3	22.7	13.4	48.6
024-13-05	PST	10	869	1036	3.5	10.9	15.0	2.4	28.2	25.7	73.6
024-13-06	PST	10	806	1032	3.5	12.5	20.4	0.9	37.5	21.8	84.7

Table 1: Characteristics and results of the tensile tests performed. The yield stress ( $\sigma_{y0.2}$ ), the maximum stress ( $\sigma_u$ ), the plastic strain at max load ( $\varepsilon_u^p$ ) and the plastic strain at fracture ( $\varepsilon_f^p$ ) are engineering values.

At 0.1/s, the temperature increase is limited to  $\Delta T_{max} \approx \Delta T_{avg} \approx 1^\circ\text{C}$  to  $2^\circ\text{C}$  at maximum load (figure 2(a)). It increases with plastic strain up to  $\Delta T_{avg} = 6^\circ\text{C}$  and  $\Delta T_{max} = 12^\circ\text{C}$  before fracture. A sharp rise in tempera-

Test	Strain rate (/s)	Number of samples	$\sigma_{y0.2}$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_u^p$ (%)	$\varepsilon_f^p$ (%)	$\Delta e/e$ frac.(%)
HT	0.1	2	768 ± 15	851 ± 6	2.9 ± 0.3	25.0 ± 0.4	33.9 ± 0.8
HT	5	3	835 ± 9	905 ± 5	1.7 ± 0.2	17.9 ± 1.3	36.1 ± 0.8
PST	0.1	2	798 ± 14	981 ± 0	4.7 ± 0.6	16.0 ± 1.1	16.8 ± 4.7
PST	1	2	836 ± 9	1001 ± 11	4.5 ± 0.1	14.7 ± 0.9	14.3 ± 0.7
PST	2.5	1	848	1006	4.5	11.3	15.5
PST	5	6	836 ± 23	1024 ± 7	4.2 ± 0.2	12.9 ± 1.2	16.9 ± 2.5
PST	10	2	838 ± 45	1034 ± 3	3.5 ± 0.0	11.7 ± 1.1	17.7 ± 3.8

Table 2: Average mechanical results of the tensile tests performed.

Test	Strain rate (/s)	Number of samples	$\Delta T_{avg}$ (°C)		$\Delta T_{max}$ (°C)	
			Max load	fract.	Max load	fract.
HT	0.1	2	1.6 ± 0.1	6.3 ± 0.1	1.6 ± 0.4	12.4 ± 0.6
HT	5	3	0.6 ± 0.6	52.8 ± 4.7	1.8 ± 1.0	137.9 ± 6.2
PST	0.1	2	1.6 ± 0.1	4.1 ± 0.4	1.7 ± 0.2	5.4 ± 0.8
PST	1	2	4.8 ± 0.1	23.0 ± 0.6	11.2 ± 1.1	29.7 ± 0.8
PST	2.5	1	5.4	29.4	21.0	46.1
PST	5	6	1.7 ± 0.3	34.1 ± 9.5	15.9 ± 2.1	63.3 ± 8.8
PST	10	2	1.7 ± 1.1	32.9 ± 6.6	23.8 ± 2.8	79.2 ± 7.8

Table 3: Average temperature increases measured in the tensile tests performed.

ture is measured right before fracture. The temperature increases at fracture reported were systematically measured on the last infrared frame before this sudden rise.

#### *High strain rates.*

The temperature increase at 5/s is limited to  $\Delta T_{max} \approx \Delta T_{avg} \approx 1^\circ\text{C}$  to

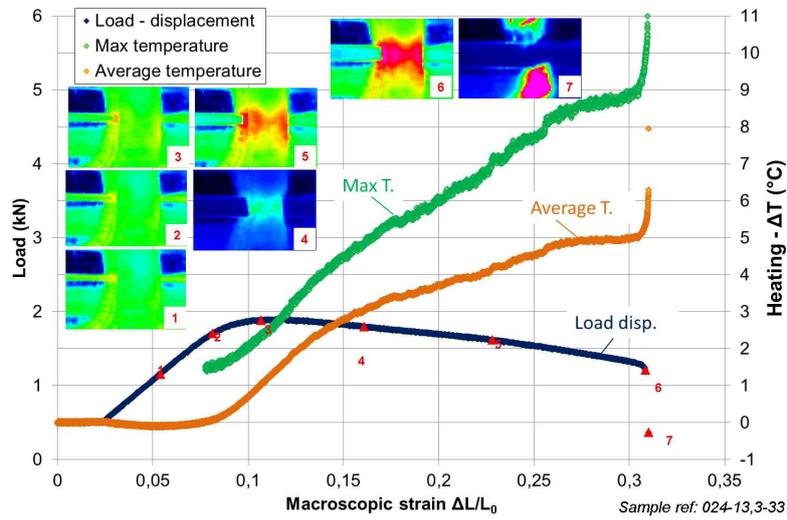
3 °C at maximum load. Afterwards, the temperature rises with a constant heating rate equal to  $\frac{\Delta T_{avg}}{\Delta \epsilon^p} \approx 3.9 \text{ °C/\%}$  for the average temperature increase and  $\frac{\Delta T_{max}}{\Delta \epsilon^p} \approx 9.51 \text{ °C/\%}$  for the maximum one. The infrared detector temperature range chosen to cover the initial room temperature saturated at  $\Delta T = 95 \text{ °C}$ . Based on the linear heating rate, the maximum temperature reached is estimated equal to 141 °C (figure 2(b)). All the 0.1/s and 5/s tests are plotted together in figure 3(a) and (b).

*Plasticity process.*

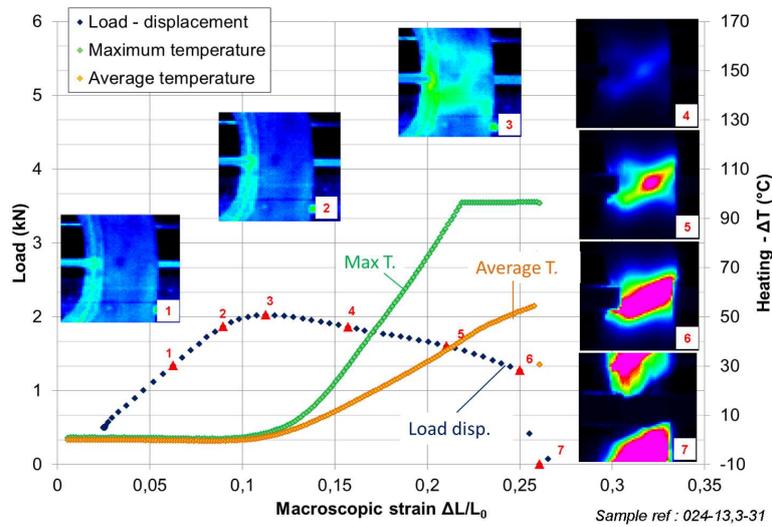
The plasticity process is not clearly visible on the infrared frames at low strain rates due to heat conduction (figure 2(a)). On the other hand, infrared frames at high strain rate tests (figure 2(b)) shows that the plastic deformation localizes in a cross shear bands from the maximum load, then one of the band is promoted leading to a slanted final fracture.

*4.2. Mechanical results*

High strain rates leads to a steeper load decrease per plastic strain (figure 3). The macroscopic elongation at fracture directly extracted from the load curve is 25.0% at 0.1/s, and is reduced to 17.9% at 5/s (-28.4%) (table 2). Eventually, the uniform strain decreases from 2.9% to 1.7% (-43%) when the strain rate increases from 0.1/s to 5/s (table 2).

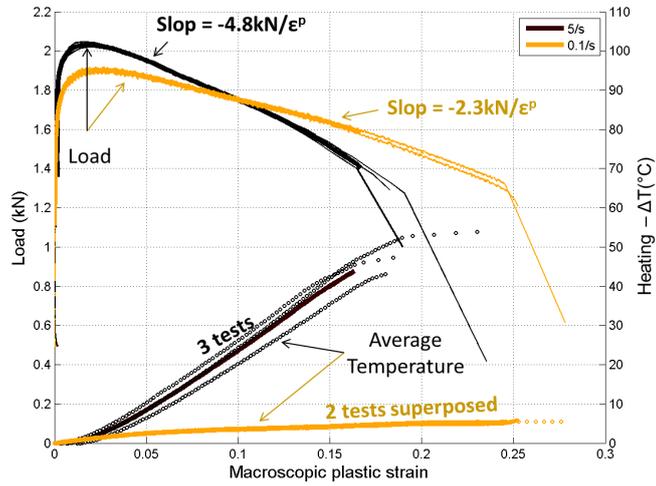


(a)

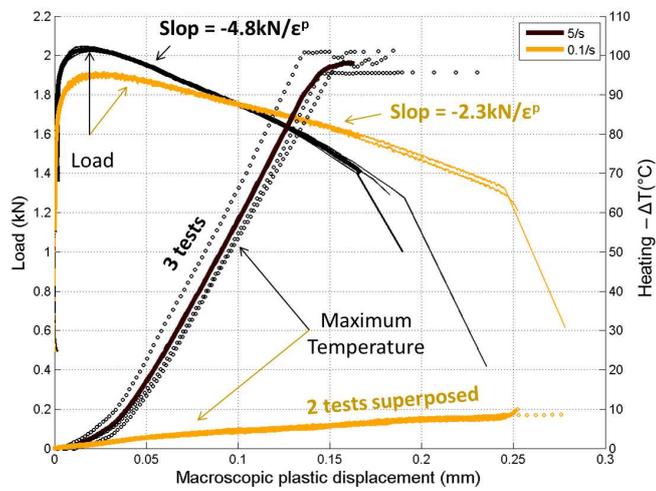


(b)

Figure 2: Load-displacement curves, maximum and average temperature evolution and selected infrared frames of HT tests at 25 °C and at (a) 0.1/s and (b) 5/s strain rates.



(a)



(b)

Figure 3: Load displacement curves of HT tests at 25 °C and at 0.1/s and 5/s strain rates with (a) the average temperature increase and (b) the maximum temperature increase. Thick continuous lines are averaged quantities while single tests are in dotted lines.

### 4.3. PST Tests

#### 4.3.1. Temperature increase due to plastic dissipation

##### *Low strain rates.*

At 0.1/s, the maximum and average temperature increases are similar and limited,  $\Delta T_{max} \approx \Delta T_{avg} \approx 2^\circ\text{C}$  at maximum load and  $\Delta T_{max} \approx \Delta T_{avg} \approx 4^\circ\text{C}$  to  $5.5^\circ\text{C}$  before fracture (figure 4(a)).

##### *High strain rates.*

At 5/s strain rate, and at maximum load, the average temperature between the notches is still limited ( $\Delta T_{avg} = 1.7^\circ\text{C}$ ). On the other hand, the maximum temperature is not negligible ( $\Delta T_{max} = 15.9^\circ\text{C}$ ) due to the plastic strain localization at the notches (figure 4(b)). Right before fracture, heating equal to  $\Delta T_{avg} = 34.1^\circ\text{C}$  and  $\Delta T_{max} = 63.3^\circ\text{C}$  were measured (table 3).

##### *Intermediate strain rates.*

The average temperature increase at 1/s is surprisingly higher than that at 5/s, which is itself higher than the one at 10/s (figure 5(a)). On the other hand, the maximum temperature evolutions have the expected trend, which is the temperature increase is promoted by higher strain rates (except for the 2.5/s strain rate, but only one test was performed - figure 5(b)). The explanation for the average temperature measurements trend is illustrated in figure 6. The heat losses limit the temperature increase at low strain rates (black line). When the strain rate is increased from 0.1/s to 1/s and then to 2.5/s (blue and green lines), the heat generation at the notches induce a local temperature increase, but the heat can still significantly diffuse toward the center of the gauge section. If the strain rate is further increased to 5/s

and then 10/s (yellow and red line), then the temperature is not significantly homogenized on the section, which promotes the temperature increase to be almost completely localized at the notches.

*Plasticity process.*

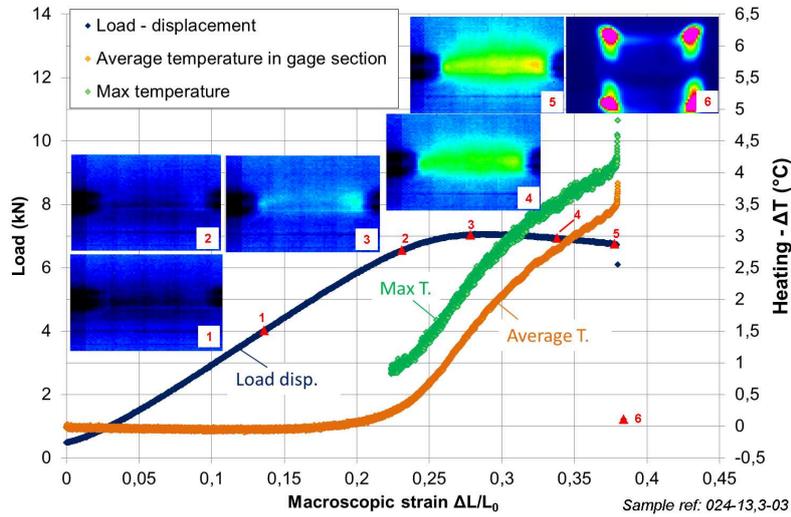
Similarly to HT tests, the plasticity process can be observed with high strain rate tests (figure 4(b)). The plasticity is localized at the notches, followed by the formation of two shear bands (finite element calculations showed the bands are  $45^\circ$  inclined in the thickness of the sample - Le Saux [2]). Afterwards, the temperature increases in the whole gauge section and the fracture is initiated in the plane strain zone, following one of the shear band leading to a fracture surface  $45^\circ$  inclined in the thickness of the sample. The heating of the middle of the gauge section (infrared frame 5 in figure 4(b)) is not due to the two shear bands merging but to heat conduction. Indeed, the band merging was not observed on the strain fields measured by digital image correlation (Le Saux [2]).

One of the drawback of using ring tensile test is that the sample can fail on the opposite section to the one observed by the camera. For instance, three of the six PST samples tested at 5/s failed on the opposite section (marked "BACK" or "FRONT" on figure 4). Nonetheless, no significant differences in temperature increase were noticed. Thus, the mechanical load applied is well shared out on two gauge sections.

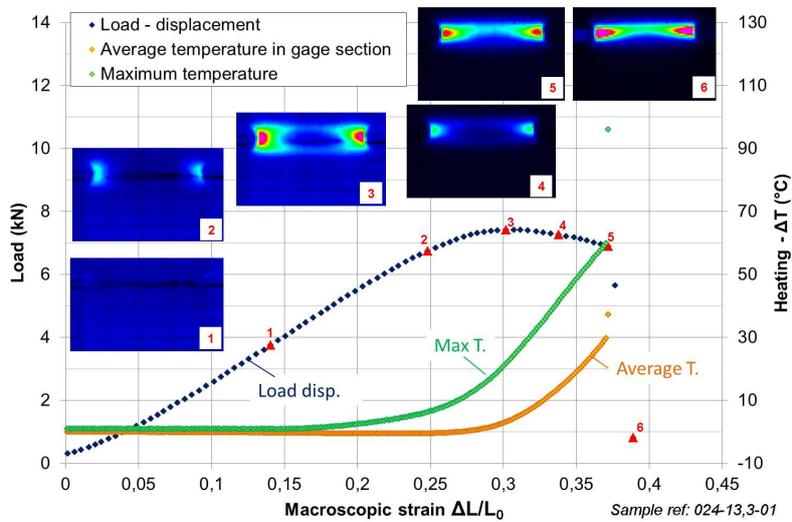
*4.4. Mechanical results*

As observed in HT tests, a higher strain rate tests leads to a steeper load

decrease per plastic strain after maximum load (figure 7). Nevertheless, the magnitude of the slope is only 1.5 times steeper when the strain rate is increased from 0.1/s to 5/s while it was 2.1 times steeper in HT tests. The elongation at fracture is reduced from 16.0% at 0.1/s to 12.9% at 5/s (-20%). Additionally, figure 7 shows that the maximum load is 7.04kN at 0.1/s and increases to 7.37kN at 1/s (+4.7%), while it only increase to 7.44kN at 10/s (+0.9%).

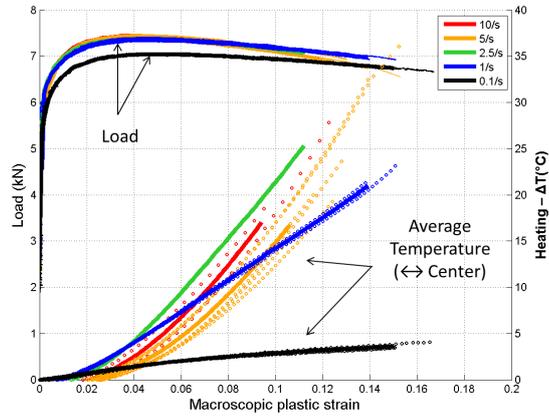


(a)

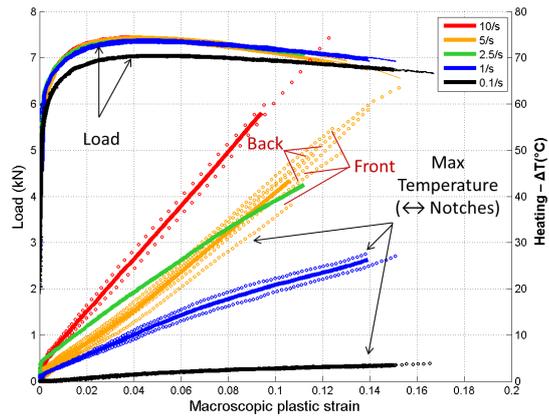


(b)

Figure 4: Load-displacement curves, maximum and average heating and selected thermograms of PST tests at 25 °C and at 25 °C and at (a) 0.1/s and (b) 5/s strain rates.



(a)



(b)

Figure 5: Load displacement curves of PST tests at 25 °C and at 0.1/s, 1/s, 2.5/s, 5/s and 10/s strain rates with (a) the average temperature increase and (b) the maximum temperature increase. Thick continuous lines are averaged quantities and single tests are in dotted lines. "FRONT" and "BACK" distinguish the 5/s samples that failed on the side monitored with the infrared camera (front) from the ones that failed on the opposite one (back).

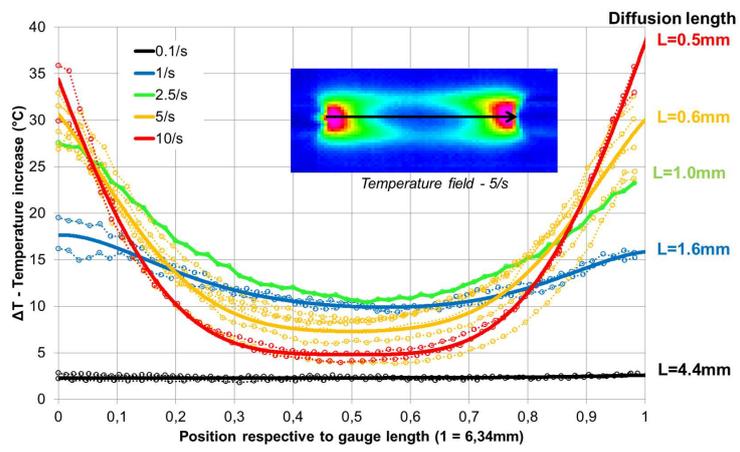


Figure 6: Temperature distributions along a line joining the notches at 7.5% macroscopic plastic strain, measured in PST tests at 25 °C and at 0.1/s, 1/s, 2.5/s, 5/s and 10/s strain rates. Thick continuous lines are averaged quantities and single tests are in dotted lines.

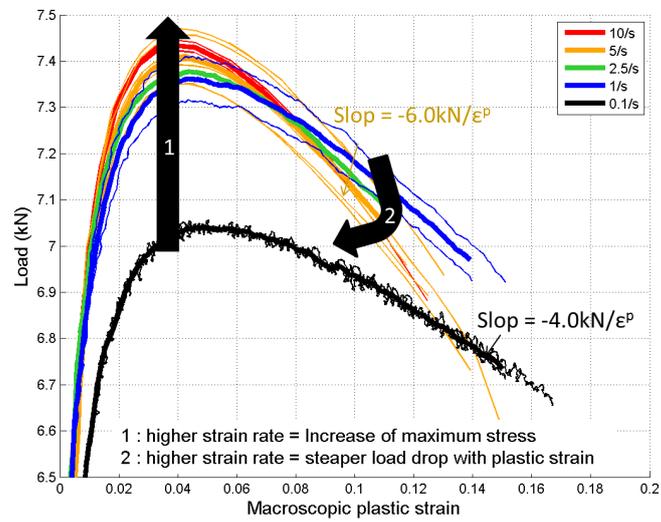


Figure 7: Zoom on the load displacement curves of PST tests at 0.1/s, 1/s, 2.5/s, 5/s and 10/s strain rates performed at 25 °C. Thick continuous lines are averaged quantities and single tests are in thin lines.

#### 4.5. Temperature decrease due to thermoelasticity - case of HT tests

A zoom on the elastic phase of the HT tests shows a thermoelastic effect (figure 8): the specimen temperature decreases during a tensile loading in the elastic regime. Under adiabatic conditions, the temperature decrease can be calculated with the following equation:

$$\Delta T = -\frac{\alpha T E}{\rho C} \Delta \varepsilon \quad (3)$$

with  $\alpha$  the expansion coefficient ( $K^{-1}$ ), calculated as a weighting of the expansion in zirconium  $\langle a \rangle$  direction  $\varepsilon_a = 4.95 \times 10^{-6} K^{-1}$  and in the  $\langle c \rangle$  direction  $\varepsilon_c = 1.25 \times 10^{-5} K^{-1}$  (IAEA [9]), with the typical Kearns factors for CWSR claddings equal to  $f_r = 0.6$  for the radial direction and  $f_\theta = 0.3$  for the circumferential one. The term  $T$  is the average temperature (room temperature in the present case - in  $K$ ),  $E$  is the elasticity modulus ( $GPa$ ),  $\rho$  is the material density ( $kg/m^3$ ),  $C$  is the specific heat ( $J/kg/K$ ),  $\Delta \varepsilon$  is the elastic strain variation. The measured thermoelastic effect is lower at 0.1/s than at 5/s, which is itself lower than the adiabatic estimate (figure 8) due to heat losses by conduction. The difference with the theoretical estimation is also likely due to the non-uniform stress distribution in the cross section due to it bending up to 0.5% plastic strain. The decrease in temperature at 5/s is limited to  $-0.4^\circ C$ , which is negligible for the purpose of this study, but demonstrates the setup, procedures and temporal synchronization are sufficiently accurate to capture such a limited effect in a reproducible fashion. At 5/s, the temperature starts to increase at 0.4% in strain before the  $Rp_{02}$ . Therefore, macroscopic stress - strain quantities should be close to the effectives ones of the gauge section at the  $Rp_{02}$ . This is in agreement

with Le Saux [2] that showed that the effective gauge length remain nearly constant after 0.5% plastic strain as discussed above. On the contrary, at 0.1/s, the temperature starts to increase from 2% to 3% in strain before the  $Rp_{02}$ , in a reproducible fashion. The precise reason for this early heating is not cleared up yet, it might be due to a temperature increase due to friction between mandrel and cladding that has enough time to diffuse toward the gauge section. Almost no thermoelastic effect is measured at small strains (figure 8), maybe due to the gauge section bending evocated above.

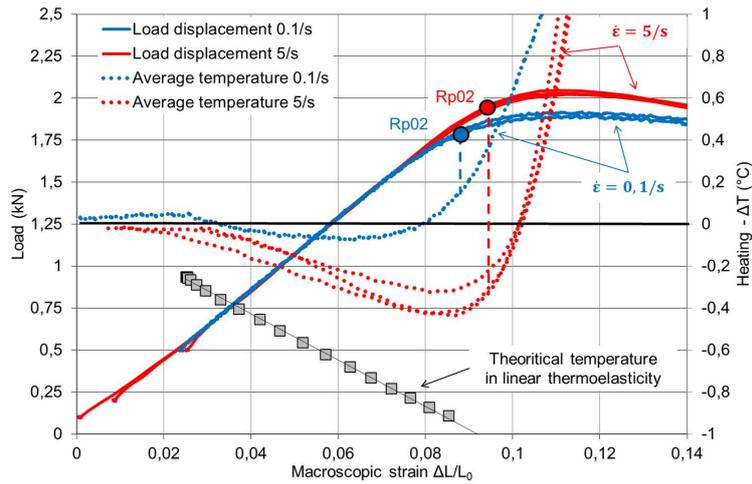


Figure 8: Zoom on the elastic phase showing a thermoelastic phenomenon - Load-displacement curves, maximum and average temperature increases measured during HT tests at 25 °C and 0.1/s (blue) and 5/s (red) strain rates.

## 5. Discussion

### 5.1. Impact of the heating induced by plastic dissipation on the mechanical test response at 25 °C

#### 5.1.1. Uniform strain and maximum load

In HT tests, the -43% decrease of the uniform strain when the strain rate increases from 0.1/s to 5/s could not be due to the temperature increase as its magnitude at maximum load is similar at these two strain rates. Therefore, this may indicate a saturation of the strain rate sensitivity with the strain rate, that promotes earlier strain localization according to the Hart strain localization criterion for elastoviscoplastic materials [15].

Supporting this strain rate saturation at 25 °C, the temperature increase (table 3) is not sufficient to explain the limited maximum load increase between 1/s and 10/s in PST tests compared to the increase from 0.1/s to 1/s. Indeed, the average temperature ( $\Delta T_{avg}$ ) increase at maximum load is similar at all these strain rates, and the maximum load reduction in the range 0-100 °C is -1.545MPa/°C on recrystallized Zircaloy-4 (Derep et al. [16]), which is equivalent to 11N/°C for PST samples, has a negligible contribution in the present case. Therefore, the limited material strengthening between 1/s and 10/s could be due to the saturation of the material viscosity with strain rate. In addition, this assumption is also supported by the reduction of the local strain at maximum load, measured with a row of hardness indentations by Link et al. [13] on PST samples when the strain rate increases from  $10^{-3}$ /s to  $10^2$ /s at 25 °C. On the other hand, Link et al. [13] did not observe this reduction at 300 °C, thus suggesting that the strain rate at which the viscosity saturates increases with temperature, which is consistent with the

standards viscous effects. Thus, both the reduction of the uniform strain in HT tests and the saturation of the maximum load in PST tests suggests a progressive saturation of the material strain rate sensitivity for strain rates in the range 0.1/s to 10/s at 25 °C.

### *5.1.2. Fracture strain and elongation strain*

The fracture strains in HT tests (table 2) is +6.4% increased when the strain rate is increased from 0.1/s to 5/s, while the elongation at fracture decreases from 25% to 18% (-29%). In PST tests, no specific trend is observed concerning the fracture strain. Similar observation was reported by Link et al. [13] on PST samples when the strain rate increases from  $10^{-2}$ /s to  $10^3$ /s. On the other hand, the PST elongation strain is -20% decreased from 0.1/s to 5/s, which is a more limited decrease than the HT one, for two likely reasons. The first one is the temperature increase at fracture at 5/s is more limited in PST tests ( $\Delta T=63.3$  °C) than in HT tests ( $\Delta T=137.9$  °C) tests. The second one is the PST samples are less affected by the temperature increase than the HT ones because the PST specimens ductile fracture is initiated in the plane strain area (Le Saux [2]), where the heating is limited, while the fracture of HT sample is initiated at the location where the plastic strain is the highest. Strain rate effects on fracture should therefore be analyzed carefully for strain rate is higher than 0.1/s. In particular, the methodology to correct the ductility at fracture (often considered as being the macroscopic elongation at fracture since local fracture strain measurement are very seldom available in mechanical tests databases) in uniaxial condition to higher biaxiality may not be directly usable at strain rate higher than 0.1/s (Jernkvist et al. [17], Leclercq et al. [18]).

## 5.2. Extension to higher temperatures, application to HT tests

Infrared measurements were also performed at higher temperatures, but the coating emissivity was found to decrease with the couple duration-temperature when exposed to temperature higher than 200 °C. This is a typical drawback of polymeric coatings, a carbon coating would be more adequate for futur high temperature measurements (Poncelet [19]). Secondly, the coating was cracked at small strains level in temperature, of about 5% in elongation strains at 480 °C. As a consequence, the heating due to plasticity dissipation was theoretically estimated at 350 °C and 480 °C at 5/s in HT tests where significant heating takes place. The procedure consists in computing the ratio of the density ( $\rho = 6550 - 0.1685T(K)$  in kg/m<sup>3</sup> [10]) times the specific heat ( $C_p = 255.66 + 0.1024T(K)$  in J/kg/K [9]) and times the temperature increase ( $\Delta T$ ) to the integral of the macroscopic stress and strain ( $\int \sigma \varepsilon$ ), as shown in the following equation:

$$\frac{\rho_{25} C_{25} \Delta T_{25}}{\int \sigma \varepsilon_{25}} = \frac{\rho_{350} C_{350} \Delta T_{350}}{\int \sigma \varepsilon_{350}} \quad (4)$$

The subscript 25 corresponds to 25 °C and 350 to 350 °C. Additional tensile tests were performed at 350 °C and 480 °C to determine the value of  $\int \sigma \varepsilon_{350}$  and  $\int \sigma \varepsilon_{480}$  terms. The only unknown parameter is the temperature increase at high temperature ( $\Delta T_{350}$  in equation 4). Several hypothesis are considered for this formulation: the temperature is homogenous in material thickness, heat losses by convection or radiation are negligible, no additional couplings or phases changes are taking place, thermoelasticity is negligible (0.4 °C /50 °C <1% from the present study), the  $\beta$  Taylor-Quinney coefficient does not depend on the temperature level and the heat losses vary linearly

with the temperature increase.

The estimation with equation 4 leads to an average temperature increase equal to  $\Delta T_{350-avg} = 25^\circ\text{C}$  at  $350^\circ\text{C}$  and  $\Delta T_{480-avg} = 20^\circ\text{C}$  at  $480^\circ\text{C}$  before fracture, which is lower than  $\Delta T_{25-avg} = 50^\circ\text{C}$  at  $25^\circ\text{C}$  (figure 9). The assumption that  $\beta$  is independent on the temperature level is questionable. Indeed, the  $\beta$  coefficient itself depends on the plasticity mechanisms (as showed for zirconium by Padilla et al. [7]), and it is known that the zirconium anisotropy is temperature dependent (Le Saux et al. [12]). Nevertheless the  $\beta$  temperature dependence in zirconium alloys is unknown. About considering heat losses are linearly dependent on temperature, it is a conservative approach for the temperature increase estimate at high temperature (the heating is overestimated) since the material thermal conductivity increases in 30% from  $25^\circ\text{C}$  to  $480^\circ\text{C}$ . The magnitude of the temperature increase due to plastic dissipation at high temperatures should therefore be considered as a rough estimate: it is limited few degrees at maximum load and is about  $15^\circ\text{C}$  to  $30^\circ\text{C}$  at fracture of HT samples at 5/s strain rate. The high temperature tests performed with a non constant emissivity value seems to support this temperature increase estimate. Le Saux [2] analysis of the PROMETRA database [20] showed that the strain rate sensitivity  $m = \frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\epsilon}}$ , which represents the material capability to resist to strain localization, increases from 0.013 at  $25^\circ\text{C}$  to 0.022 at  $400^\circ\text{C}$  and then rises steadily to about 0.24 at  $800^\circ\text{C}$ . This last statement together with the lower temperature increase at high temperature indicate the magnitude of the elongation at fracture reduction due to material auto-heating would be lower at  $350^\circ\text{C}$  than at  $25^\circ\text{C}$ , and even lower at  $480^\circ\text{C}$ .

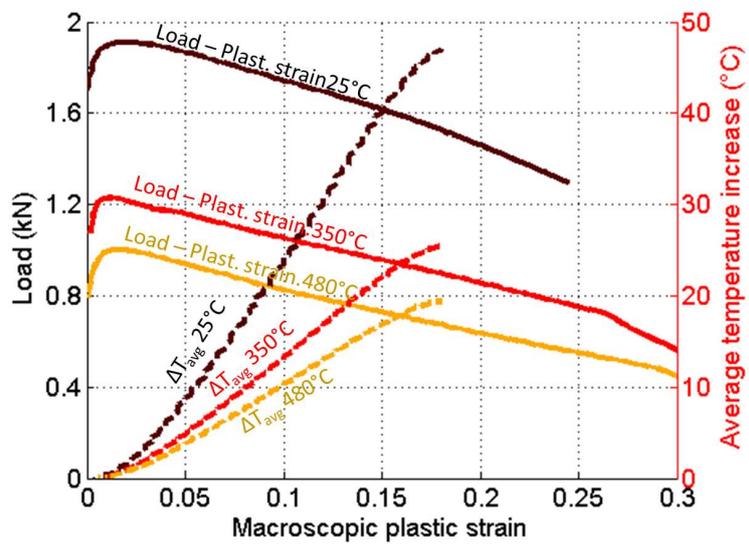


Figure 9: HT load displacement curves at 25 °C, 350 °C and 480 °C, and average temperature increases measured at 25 °C and estimated at 350 °C and 480 °C.

## 6. Conclusion and perspectives

The 0.1/s to 10/s strain rate range is intermediate between negligible to significant material auto-heating induced by plastic heat dissipation. It can be considered 0.1/s is the strain rate threshold above which material auto-heating becomes significant, regardless of the test initial temperature. The magnitude of the temperature increase is not expected to induce nor large changes in material intrinsic properties, neither to affect the cladding tube behavior in RIA integral tests in research reactors. However, it could affect some macroscopic quantities at fracture derived from in laboratory mechanical tests depending of the sample geometry and the fracture process. As a consequence, any apparent strain rate dependance of the material ductility at strain rate higher than 0.1/s derived from a material database that do not provide local fracture strain is may not be an intrinsic material property.

## 7. Acknowledgements

The authors wish to thanks Abdennour Meddour and Jean-Christophe Teissedre for technical assistance, Matthew Bono and Thomas le Jolu for reviewing. The authors are grateful to the CNRS research group "Calorimetrie Quantitative en Mecanique des Materiaux" community for fruitful discussions. Eventually, Herve Louche is especially acknowledged for enlightened advices.

## References

- [1] NEA. *Nuclear fuel behaviour under reactivity-initiated accident (RIA) conditions*. OCDE, 2010.

- [2] M. Le Saux. *Comportement et rupture de gaines en zircaloy-4 detendu vierges, hydrurees ou irradiees en situation accidentelle de type RIA*. Ph.d. thesis, Ecole superieure des Mines de Paris, 2008.
- [3] G. I. Taylor and H. Quinney. The latent energy remaining in a metal after cold working. *Proceedings of the Royal Society of London, Serie A*:307 – 326, 1934.
- [4] H. Quinney and G. I. Taylor. The emission of the latent energy due to previous cold working when a metal is heated. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 163:157 – 181, 1937.
- [5] D. Macdougall. Determination of the plastic work converted to heat using radiometry. *Experimental mechanics*, 40(3):298–306, 2000.
- [6] G. Vivier, H. Trumel, and F. Hild. On the stored and dissipated energies in heterogeneous rate-independent systems. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 20(7):411–427, 2009.
- [7] H. Padilla, J. Lambros, A. Beaudoin, and I. Robertson. Spatiotemporal thermal inhomogeneities during compression of highly textured zirconium. *Experimental Mechanics*, 51:10611073, 2011.
- [8] K.L. Murty and I. Charit. Texture development and anisotropic deformation of Zircaloys. *Progress in Nuclear Energy*, 48:325–359, 2006.
- [9] IAEA. Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors. Technical Report TECDOC-1496, IAEA, 2006.

- [10] IAEA. *Thermophysical properties of materials for nuclear engineering: a tutorial and collection of data*. IAEA, 2008.
- [11] J. Desquines, D.A. Koss, A.T. Motta, B. Cazalis, and M. Petit. The issue of stress state during mechanical tests to assess cladding performance during a reactivity-initiated accident (RIA). *Journal of Nuclear Materials*, 412(2):250–267, 2011.
- [12] M. Le Saux, J. Besson, S. Carassou, C. Poussard, and X. Averty. A model to describe the anisotropic viscoplastic mechanical behavior of fresh and irradiated Zircaloy-4 fuel claddings under RIA loading conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 378:60–69, 2008.
- [13] T.M. Link, D.A. Koss, and A.T. Motta. Failure of Zircaloy cladding under transverse plane-strain deformation. *Nuclear Engineering and Design*, 186:379394, 1998.
- [14] L. Bodelot. Experimental setup for fully coupled kinematic and thermal measurements at the microstructure scale of an AISI 316L steel. *Materials Science and Engineering*, A(501):52–60, 2009.
- [15] E.W. Hart. Theory of the tensile test. *Acta Metallurgica*, 15:351–355, 1967.
- [16] J. Derep, S. Ibrahim, R. Rouby, and G. Fantozzi. Deformation behavior of Zircaloy-4 between 77K and 900K. *Acta Metallurgica*, 28:607–619, 1980.
- [17] L.O. Jernkvist, A.R. Massih, and P. Rudling. A strain based clad failure

- criterion for reactivity initiated accidents in light water reactors. Technical Report SKI report 2004:32, Swedish Nuclear Power Inspectorate, 2004.
- [18] S. Leclercq, A. Parrot, and M. Leroy. Failure characteristics of cladding tubes under RIA conditions. *Nuclear Engineering and Design*, 238(9):2206–2218, 2008.
- [19] M. Poncelet. *Multiaxialite, heterogeneites intrinsques et structurales des essais d'auto-echauffement et de fatigue grand nombre de cycles*. Ph.d. thesis, Ecole Normale Superieure de Cachan, 2007.
- [20] B. Cazalis, J. Desquines, C. Poussard, M. Petit, Y. Monerie, C. Bernaudat, P. Yvon, and X. Averty. The PROMETRA program: Fuel cladding mechanical behavior under high strain rate. *Nuclear Technology*, 157:215–229, 2007.



## Formation de blisters d'hydrures et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 en conditions d'accident d'injection de réactivité

**Résumé :** Ce travail vise à étudier la rupture du gainage avec des essais mécaniques plus représentatifs des conditions RIA, en prenant en compte les blisters d'hydrures ainsi que le niveau élevé de biaxialité du chargement mécanique et des vitesses de déformation. Nous avons formé par thermodiffusion en laboratoire des blisters similaires à ceux observés sur des gaines de Zircaloy-4 irradiées en réacteur. Les caractérisations par métallographie, nanodureté, DRX et ERDA ont montré qu'un blister est constitué d'hydrures  $\delta$  dont la concentration dans la matrice varie entre 80% et 100%, et que la matrice sous-jacente contient des hydrures radiaux. Nous avons modélisé la cinétique de croissance des blisters en tenant compte de l'hystérésis de la limite de solubilité de l'hydrogène, puis défini le gradient thermique seuil permettant leur formation. Notre étude sur le comportement dilatométrique du zirconium hydruré montre le rôle important de la texture cristallographique du matériau, ce qui peut expliquer des différences de morphologie entre blisters formés sur des matériaux différents. En parallèle, des essais suivis par caméra infrarouge ont montré que des vitesses de déformation supérieures à 0,1/s induisent des échauffements locaux importants qui favorisent la localisation précoce de la déformation. Enfin, nous avons optimisé l'essai d'Expansion Due to Compression pour atteindre un niveau de biaxialité de déformation plane (essais HB-EDC et VHB-EDC), ce qui réduit fortement la déformation à rupture à 25°C et 350°C, mais seulement en l'absence de blisters. Un critère de rupture est proposé pour rendre compte de la baisse de ductilité des gaines en Zircaloy-4 non irradiées en présence de blisters.

**Mots clés :** Zircaloy-4, RIA, hydrogène, thermodiffusion, blister d'hydrures, échauffement, taux de biaxialité, rupture, essai EDC

---

### Hydride Blister Formation and Induced Embrittlement Zircaloy-4 Cladding Tubes in Reactivity Initiated Conditions

#### Abstract :

Our aim is to study the cladding fracture with mechanical tests more representative of RIA conditions, taking into account the hydrides blisters, representative strain rates and stress states. To obtain hydride blisters, we developed a thermodiffusion setup that reproduces blister growth in reactor conditions. By metallography, nanohardness, XRD and ERDA, we showed that they are constituted by 80% to 100% of  $\delta$  hydrides in a Zircaloy-4 matrix, and that the zirconium beneath has some radially oriented hydrides. We modeled the blister growth kinetics taking into account the hysteresis of the hydrogen solubility limit and defined the thermal gradient threshold for blister growth. The modeling of the dilatometric behavior of hydrided zirconium indicates the important role of the material crystallographic texture, which could explain differences in the blister shape.

Mechanical tests monitored with an infrared camera showed that significant local heating occurred at strain rates higher than 0.1/s. In parallel, the Expansion Due to Compression test was optimized to increase the biaxiality level from uniaxial stress to plane strain (HB-EDC and VHB-EDC tests). This increase in loading biaxiality lowers greatly the fracture strain at 25°C and 350°C only in homogeneous material without blister. Eventually, a fracture criterion of unirradiated Zircaloy-4 cladding tube taking into account the blister depth is proposed.

**Keywords :** Zircaloy-4, RIA, hydrogen, thermodiffusion, hydrides blister, plastic work dissipation, stress state, fracture, EDC test

