HAL
open science

Transformations de phases et comportement mécanique à haute température d'un alliage de zirconium (M5Framatome) : effets de l'historique de température

Romain Borrossi

▶ **To cite this version:**

Romain Borrossi. Transformations de phases et comportement mécanique à haute température d'un alliage de zirconium (M5Framatome) : effets de l'historique de température. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLM051 . tel-03648609

HAL Id: tel-03648609

https://pastel.hal.science/tel-03648609v1

Submitted on 21 Apr 2022

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

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

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

Transformations de phases et comportement mécanique à haute température d'un alliage de zirconium ($M5_{Framatome}$) : effets de l'historique de température

Soutenue par

Romain BORROSSI

Le 29 novembre 2021

Ecole doctorale n° 621

Ingénierie des Systèmes, Matériaux, Mécanique, Énergétique (ISMME)

Spécialité

Sciences et génie des matériaux

Composition du jury :

Alain HAZOTTE
Professeur des universités, Université de Lorraine
Président du jury

Thomas CORNELIUS
Chargé de recherches, IMN2P, Université Aix-Marseille
Rapporteur

Moukrane DEHMAS
Professeur des universités, CIRIMAT/INP Toulouse
Rapporteur

Eric ANDRIEU
Professeur des universités, CIRIMAT/INP Toulouse
Examinateur

Marie DUMERVAL
Ingénieur, docteur, CEA Saclay *Examinateur*

Raphaëlle GUILLOU
Ingénieur, docteur, CEA Saclay *Examinateur*

Anne-Françoise GOURGUES-LORENZON
Professeur, Mines ParisTech *Directrice de thèse*

MINES ParisTech | PSL

A Françoise et Corinne,
Mes deux modèles de générosité, de force et de courage.

Remerciements

Une thèse n'est pas un projet que l'on peut espérer mener à bien seul. En tout cas, je n'y serais certainement pas arrivé sans le soutien moral, scientifique et technique d'un bon nombre de personnes.

En premier lieux je voudrais remercier ceux qui ont vu l'achèvement de ce travail, les membres du jury, Alain, Thomas, Moukrane, Eric, Antoine et Raphaël. Vos retours sur le manuscrit et notre discussion lors de la dernière étape de cette aventure ont été très riches et intéressants. Je remercie particulièrement Antoine et Raphaël pour leur accompagnement au cours de ces trois années parce qu'avant d'être des membres du jury vous êtes des partenaires industriels. Sans votre soutien, cette thèse se serait déroulée bien différemment. J'ai apprécié vos remarques et questions lors des réunions d'avancement qui, toujours très précises et pertinentes, m'encourageaient à bien structurer mes études.

Ensuite, je souhaite remercier chaleureusement mon encadrement. Anne-Françoise, ma directrice de thèse, pour l'aide qu'elle m'a apporté dans tous les pans de la thèse. Ton énergie inépuisable m'a gardé motivé durant ces trois années et ton suivi intéressé et dénué de pression m'a permis de cadencer les différentes étapes de la thèse pour finalement arriver à bon port. Je te remercie aussi pour toutes nos discussions et tes relectures qui m'ont beaucoup appris, scientifiquement et méthodologiquement.

Marie, mon encadrante CEA, qui m'a elle aussi toujours soutenu et qui, grâce à son esprit plus pragmatique, m'a souvent sauvé en canalisant les échanges lors des réunions de suivi où les idées fusaient dans toutes les directions. Ton esprit de cadrage et ton sens du graphisme m'ont aussi beaucoup aidé lors des périodes de rédaction !

Jean-Christophe, co-encadrant CEA et véritable historien de la métallurgie des alliages de zirconium, auprès duquel j'ai apprécié les discussions scientifiques qui m'ont fait apprendre tant de choses. Je suis admiratif de tes talents de conteur et de l'émerveillement que tu continues de montrer à chaque nouveau résultat.

Raphaëlle, co-encadrante CEA de dernière minute, qui a été présente à chaque étape du stage et de la thèse que j'ai menés au CEA. C'est d'ailleurs en grande partie grâce à elle que j'ai pu faire cette thèse puisque si elle n'était pas venue me chercher en plein polissage pour me demander de postuler directement, l'opportunité serait passée. Merci d'avoir passé toutes ces nuits au synchrotron avec moi, on aura bien rigolé en vrai.

Au CEA, je souhaite aussi remercier Thomas pour m'avoir appris la dilatométrie et la calorimétrie et pour m'avoir fait bénéficier de son expérience en ce qui concerne les transformations de phases des alliages de zirconium. Je remercie Elodie pour les nombreuses heures qu'elle a passé à attaquer des échantillons polis de manière approximative par ma main. Je remercie Caroline pour son aide précieuse pour l'utilisation de Thermo-Calc. Je remercie Philippe pour ses précieux commentaires en réunion ou pour les relectures. Je remercie aussi Sandra et Romain, « mes » deux stagiaires qui m'ont bien aidé dans le dépouillement des résultats de DRX synchrotron. Enfin, je remercie le reste des permanents et l'armée de doctorants que j'ai côtoyé au CEA pour leur bonne énergie et les discussions plutôt pas en lien avec le boulot. Tous les membres assidus de la salle VIP du LC2M, dont la bonne humeur et l'humour particulier vont me manquer. Une pensée particulière pour Guillaume, le meilleur co-bureau que j'ai eu, et pour Florent, Quentin et Ali pour nos sessions natation endiablées.

Au Centre des Matériaux (CDM pour les intimes), je remercie Vladimir pour son aide et nos discussions quant à l'utilisation de FullProf. Je remercie Alain et Matthieu sans qui les essais de fluage n'auraient jamais vu le jour. Je remercie aussi chaleureusement les gars de l'atelier, René, Fred et Vasco pour leur aide précieuse et les nombreuses pièces sur lesquelles ils ont fait fonctionner leur magie. Je remercie Régis pour m'avoir tenu compagnie et donné un coup de main dans le dépoussiérage de la machine du bocal. Je remercie aussi Stéphanie pour le prêt et le support à l'utilisation de la caméra. Pour en finir avec le thème des essais de fluage, je voudrais aussi remercier Nathan, Robin, Nicolas et Abderrahman, les galériens de l'aile B qui ont écouté mes déboires et raconté les leurs. Enfin je remercie Catherine, Claudine, Véronique, Charlotte, Cédric, François et toutes les autres personnes du CDM que j'ai pu côtoyer pour leur bonne humeur et leur aide pendant ces trois années.

A SOLEIL, sur la ligne DiffAbs, je remercie Dominique, Cristian et Philippe pour leur aide (et leur patience) dans la réalisation de la première campagne synchrotron et de celles qui ont suivies. Pour la même raison, je remercie aussi Andrea et Ehmad, de la ligne P07 de DESY, qui ont su faire preuve de flexibilité pour l'organisation des essais malgré la pandémie.

Parmi les doctorants du CDM je souhaiterais adresser un merci tout particulier à Benjamin, Glwadys et Federica pour leur amitié au cours de ces trois années, pour m'avoir accueilli pendant le confinement et supporté pendant de nombreux dimanches (matin et après-midi). Je remercie aussi la dream team, Adrien, Amar et Hugo pour les petites promenades et bains réalisées ensemble et les rires qui y ont été associés. Je remercie tous les membres, passés et actuels, de la team AFG (le thésarium pour les intimes) pour avoir été tout simplement géniaux pendant ces trois ans. Merci à Luc, Hugo, Chiraz, Mélanie, Théophile et tous ceux que j'oublie pour les super moments passés ensemble et les souvenirs que j'en garde.

En passant, je souhaite remercier le $M5_{Framatome}$ qui, par sa non-coopération lors de la plupart des essais, m'a poussé à progresser techniquement et scientifiquement pour parvenir à mieux le comprendre.

Enfin, les meilleurs pour la fin, je remercie de tout cœur ma famille et mes amis proches pour le soutien constant et l'intérêt porté à « c'est quoi ton sujet déjà ? ». On ne peut rien construire de bien sans une base solide et vous êtes une base exceptionnellement solide. A moi d'être à la hauteur maintenant ! Un merci tout particulier à ma mère, Corinne, qui m'a tout donné et m'a toujours encouragé et poussé à atteindre mes objectifs. Je ne pourrais pas être aussi serein et optimiste tous les jours si je ne te savais pas derrière à veiller au grain.

Table des matières

Glossaire 10
Introduction 12
Chapitre I : Etat de l'art 18
I.1. Généralités sur les alliages base zirconium 18
I.1.1. Utilisation dans les centrales + alliages les plus connus 18
I.1.2. Zirconium pur 19
I.1.3. Effets des éléments d'addition 21
I.2. Etude microstructurale et métallurgique 27
I.2.1. Formation des phases, évolutions et morphologies 27
I.2.2. Historique des techniques de suivi de transformation de phases pour les alliages de Zr 30
I.2.3. Cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ et du Zy-4 34
I.2.4. Effets d'historique de température 43
I.3. Propriétés mécaniques en fluage 50
I.3.1. Essais de cyclage thermique rapide sous pression interne 50
I.3.2. Comportement viscoplastique du $M5_{Framatome}$ 51
I.3.3. Effet d'historique de température en fluage isotherme 59
I.3.4. Etude du comportement en fluage anisotherme 61
I.4. Conclusions de l'état de l'art 62
Chapitre II : Matériau et méthodes 63
II.1. Matériau de l'étude : l'alliage $M5_{Framatome}$ 63
II.1.1. Description de l'état de réception (ER) 63
II.1.2. Géométrie des éprouvettes 65
II.2. Méthodes d'observations microstructurales 67
II.2.1. Préparation des échantillons 67
II.2.2. Préparation métallographique 68
II.2.3. Conditions d'observation en microscopie optique 69
II.3. Techniques de suivi indirect des transformations de phases 69
II.3.1. Calorimétrie 69
II.3.2. Dilatométrie 72
II.4. Technique de suivi direct des transformations de phases : la Diffraction des Rayons X Synchrotron (DRXS) 77
II.4.1. Généralités sur la DRX et avantages du rayonnement synchrotron 77
II.4.2. Caractéristiques des installations et obtentions des diffractogrammes 79
II.4.3. Dépouillement des diffractogrammes 89
II.5. Essais de fluage 92
II.5.1. Machine de traction sous vide secondaire 92

II.5.2. Montage des éprouvettes 94
II.5.3. Instrumentation de l'essai 94
II.5.4. Réalisation des essais 99
II.1. Conclusions sur le matériau de l'étude et les techniques expérimentales 102
Chapitre III : Caractérisation des cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ lors de cycles thermiques complexes par DRXS in-situ.....103
III.1. Effet de la température Tpic sur les cinétiques de transformation de phases 104
III.1.1. Etude des transformations de phases au premier chauffage 105
III.1.2. Effet de la température Tpic sur la transformation de phases au premier refroidissement.....110
III.1.3. Effet de la température Tpic sur la transformation de phases au second chauffage 123
III.2. Effet de la vitesse sur les cinétiques de transformation de phases.....125
III.2.1. Effet de la vitesse de chauffage sur les cinétiques de transformation au premier chauffage 125
III.2.2. Effet de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de transformation au premier refroidissement.....127
III.3. Conclusions sur les effets d'historique de température sur les cinétiques de transformation de phases 129
Chapitre IV : Confrontation entre méthodes indirectes et DRXS : vers une détermination complète et fiable des cinétiques de transformation de phases 131
IV.1. Caractérisation des écarts entre DRXS et dilatométrie 132
IV.2. Analyse de l'écart entre DRXS et dilatométrie pour les cinétiques au chauffage, tant que le seuil 100% β_{Zr} n'a pas été dépassé.....134
IV.2.1. Comparaison des données expérimentales.....134
IV.2.2. Analyse de l'écart en début de transformation.....136
IV.2.3. Analyse de l'écart en fin de transformation.....138
IV.2.4. Cas de la vitesse 1°C.s^{-1} 138
IV.3. Analyse de l'écart entre DRXS et dilatométrie pour les cinétiques au refroidissement et au second chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr}.....142
IV.4. Développement d'une nouvelle méthode de dépouillement : 145
IV.4.1. Prise en compte de la TIM pour l'estimation de la valeur de Ts au premier chauffage 146
IV.4.2. Gestion de la contribution du fluage à la mesure de dilatométrie pour les chauffages avant un passage dans le domaine 100% β_{Zr}.....151
IV.4.3. Prise en compte de la fraction résiduelle de β_{Zr}^{*}(Nb) 156
IV.4.4. Bilan de la nouvelle méthode de dépouillement des essais de calorimétrie et de dilatométrie.....159
IV.5. Conclusions sur la détermination des cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ à l'aide de la calorimétrie et de la dilatométrie 161

Chapitre V : Identification d'un modèle de cinétique de transformation de phases prenant en compte les effets d'historique de température 163
V.1. Cadre du modèle 164
V.1.1. Base de données expérimentales utilisée pour l'identification 164
V.1.2. Effets d'historique de température et phases pris en compte dans le modèle 167
V.2. Sélection du formalisme du modèle 167
V.3. Identification du modèle de quasi-équilibre 170
V.3.1. Choix des données de référence pour la courbe de quasi-équilibre 170
V.3.2. Identification du modèle d'équilibre 173
V.4. Identification des paramètres du modèle cinétique 174
V.4.1. Identification du modèle au chauffage avant un passage dans le domaine β_{Zr} 174
V.4.2. Identification du modèle au chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr} 175
V.4.3. Identification du modèle au refroidissement avant un passage dans le domaine β_{Zr} 176
V.4.4. Identification du modèle au refroidissement après un passage dans le domaine β_{Zr} 178
V.4.5. Bilan sur l'identification du modèle de transformation de phases 179
V.5. Modélisation d'un cycle thermique complexe 180
V.5.1. Critère de passage des conditions avant à après un passage dans le domaine β_{Zr} 180
V.5.2. Test du modèle complet pour un cycle thermique complexe 181
V.6. Conclusions sur le modèle de transformation de phases 183
Chapitre VI : Détermination des effets d'historique de température sur le comportement viscoplastique du $M5_{Framatome}$ 184
VI.1. Comportement mécanique lors d'un essai de fluage isotherme 184
VI.1.1. Conduite des essais et validation du protocole expérimental 184
VI.1.2. Validation de l'existence de l'effet de seuil et identification des typologies de comportement mécanique 186
VI.1.3. Caractérisation de l'effet de renfort après un passage dans le domaine β_{Zr} 188
VI.1.4. Conclusions sur le comportement mécanique en fluage isotherme 197
VI.2. Comportement mécanique lors d'un essai de fluage anisotherme 198
VI.2.1. Description et réalisation des essais de fluage anisothermes 198
VI.2.2. Comportement mécanique en fluage anisotherme sans passage par le domaine 100% β_{Zr} 206
VI.2.3. Comportement mécanique en fluage anisotherme après un passage dans le domaine 100% β_{Zr} 212
VI.2.4. Conclusions sur le comportement mécanique en fluage anisotherme 221
VI.3. Conclusions sur les propriétés viscoplastiques du $M5_{Framatome}$ 222
Conclusions générales et perspectives 223
Références bibliographiques 227

Annexe I : Sélection des échantillons pour les essais avec chauffage à 100°C.s^{-1} 235

Annexe II : Détermination de la contribution du fluage de l'éprouvette sur la mesure de dilatométrie.....238

AII.1 Impact d'une déformation par fluage sur la mesure dilatométrique lors d'essais à 10°C.s^{-1}.....238

AII.1.1 Estimation de l'évolution de la taille de grain β_{Zr}.....238

AII.1.2 Vérification de l'hypothèse de déformation parasite par fluage.....239

AII.1.3 Estimation de la contrainte de compression subie par les éprouvettes de dilatométrie.....241

AII.2 Impact d'une déformation par fluage sur la mesure dilatométrique lors d'essais à 1°C.s^{-1} 243

AII.3 Bilan sur la contribution du fluage de l'éprouvette sur la mesure de dilatométrie 246

Glossaire

Le nom des différentes phases rencontrées et les abréviations et les termes spécifiques utilisés dans ce mémoire sont listés dans le glossaire ci-dessous.

Phases :

- **α_{Zr}** : phase stable du zirconium à basse température
- **β_{Zr}** : phase stable du zirconium à haute température
- **β_{Nb}** : phase minoritaire (≈ 0,5%$_{volume}$) présente à basse température
- **β_{Zr}^{*}(Nb)** : phase minoritaire, métastable et enrichie en niobium, présente à basse température
- **α_{Zr}(O)** : phase α_{Zr} stabilisée par un apport d'oxygène via la surface de l'échantillon. Se forme dès 600°C sous atmosphère oxydante et reste stable sur toute la gamme de température étudiée après sa formation.

Abréviations :

- **Ts** = Température de début de transformation
- **Tf** = Température de fin de transformation
    - Ces températures sont tributaires de la technique utilisée pour suivre la transformation de phase
    - Au chauffage Ts < Tf alors qu'au refroidissement Ts > Tf
- **DRXS** = Diffraction des Rayons X Synchrotron
- **TIM** = Transformation Inverse Monotectoïde $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$
- **TA** = Transformation Allotropique $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$
- **TC** = Thermocouples

Termes spécifiques :

- **Segment** = Rampe de température constitutive d'un cycle thermique. Dans le cadre de ce manuscrit les cycles thermiques sont souvent constitués de trois segments : le premier chauffage, le refroidissement et le second chauffage.
- **Premier pic (de température)** = Ensemble du premier chauffage et du refroidissement
- **Tpic** = Température maximale atteinte lors du premier pic
- **Te** = Température du palier pendant lequel la charge est appliquée au cours des essais de fluage isotherme.

Introduction

Le gainage du combustible nucléaire des réacteurs à eau légère est constitué de faisceaux de crayons en alliage de zirconium, au sein desquels les pastilles de combustible d'oxyde d'uranium ou de mélange d'oxydes (MOX) sont empilées. La gaine du crayon est un composant essentiel pour assurer le transfert de chaleur entre la matière fissile et le caloporteur (eau pressurisée…), tout en garantissant le confinement de la matière radioactive. Il est donc nécessaire de garantir son bon comportement (stabilité dimensionnelle, résistance mécanique, intégrité…) en fonctionnement normal, mais aussi lors de scenarios hypothétiques d'accidents. En particulier, dans l'hypothèse d'un Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), l'un des principaux objectifs de sûreté est de maintenir une géométrie des assemblages combustibles « refroidissable », à court, moyen et long terme, pour permettre aux systèmes de refroidissement d'urgence d'agir efficacement et pouvoir gérer la situation post-accidentelle. Il s'agit alors notamment de pouvoir prédire le comportement des gaines de combustible lors de transitoires thermomécaniques complexes, représentatifs de ce scénario.

En conditions nominales dans les Réacteurs à Eau sous Pression (REP), la gaine est immergée dans de l'eau à 280-320°C, pressurisée à 155 bars, à l'intérieur de la cuve du réacteur (cf. Figure 0.1). La gaine est alors soumise aux effets de l'irradiation, à une corrosion externe et à des contraintes mécaniques.

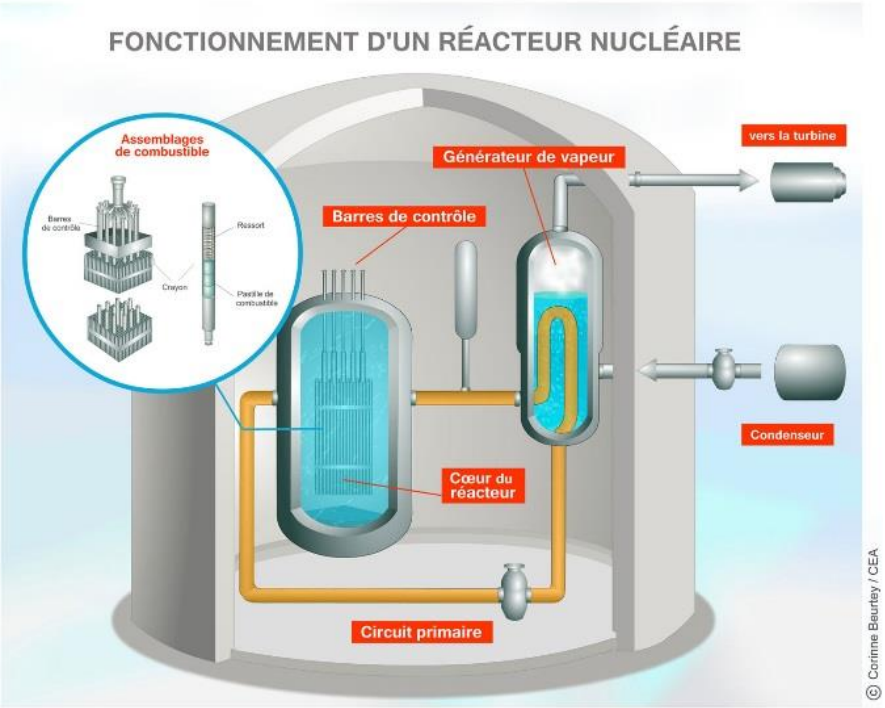

Figure 0.1. Schéma de fonctionnement d'un réacteur nucléaire [15BEU].

En cas d'APRP, une brèche se produit dans le circuit primaire entrainant une chute de la pression de l'eau et la vidange du cœur. Les systèmes de sécurité s'enclenchent et stoppent la réaction nucléaire. Cependant, la perte d'efficacité du refroidissement (l'eau se transformant en vapeur est un moins bon caloporteur que l'eau pressurisée circulant en régime nominal) et la redistribution de la chaleur stockée dans le combustible causent un échauffement rapide des gaines dans les premières secondes après l'accident (cf. Figure 0.2). Dans ces conditions, la vitesse de la première montée en température peut atteindre jusqu'à environ 100°C.s^{-1} et la

température maximale peut devenir supérieure à 800°C. Les interactions entre la brèche et le système de pompage peuvent entraîner des inversions intermittentes du flux et donc des variations non-monotones de la température de la gaine. Ce transitoire thermique complexe s'accompagne d'un chargement mécanique circonférentiel dû à la pression interne exercée par le gaz de pressurisation introduit initialement dans les crayons pour compenser la pression externe due au réfrigérant, auquel s'ajoutent les gaz de fission produits au sein des pastilles de combustible.

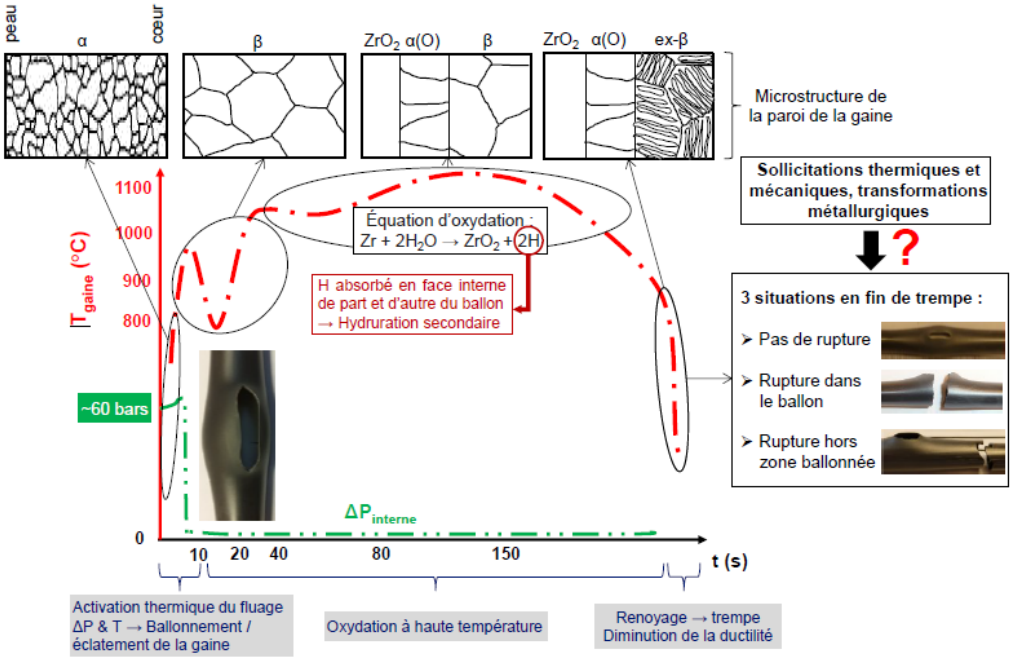

Figure 0.2. Schéma du transitoire subi par un gainage combustible lors d'un scénario d'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire de type « grosse brèche » ainsi que des transformations métallurgiques et sollicitations mécaniques associées [18THI].

Cette sollicitation circonférentielle entraine une déformation viscoplastique de la gaine causant son gonflement, et pouvant même mener à la rupture (éclatement) dans les cas les plus pénalisants. Le gonflement des gaines doit être maitrisé afin d'éviter d'atteindre un « taux de bouchage » trop important des canaux inter-crayons de l'assemblage, qui induirait des points chauds et limiterait l'efficacité de son refroidissement lors du « renoyage » du cœur par les systèmes de sûreté d'urgence.

Sous l'effet de l'environnement chimique du fluide primaire dans le cœur du réacteur, la gaine est aussi soumise à des phénomènes d'oxydation et d'hydruration qui ont un impact significatif sur son comportement. Dans le cadre de ce travail, il a été décidé de s'affranchir de ces effets d'environnement pour se concentrer sur l'effet du transitoire thermique sur le comportement thermomécanique des gaines de combustible lors de transitoires thermiques complexes, simulant des conditions hypothétiques APRP.

Un certain nombre d'études ont déjà été menées, notamment sous environnement inerte, afin de caractériser les transformations de phases et les propriétés mécaniques de gaines en alliage de zirconium, en particulier de l'alliage $M5_{Framatome}$[1] (Zr-1%Nb-O). C'est ce dernier qui a été considéré dans ce travail de thèse, car il constitue dorénavant la majeure partie des assemblages combustibles de fabrication FRAMATOME mis en œuvre dans le parc des REP d'EDF.

[1] M5 et $M5_{Framatome}$ sont des marques ou des marques enregistrées de Framatome ou de ses filiales, aux USA ou dans d'autres pays.

En effet, lors d'une incursion à Haute Température (HT), les alliages de Zr subissent une transformation de phases allotropique α_{Zr} (HCP) ↔ β_{Zr} (CC) qui impacte directement la résistance mécanique instantanée du matériau, la phase de HT β_{Zr} étant notablement moins résistante que la phase α_{Zr} initialement présente. Ainsi, pour pouvoir prédire à tout instant du transitoire APRP le comportement thermomécanique de la gaine à HT, il est nécessaire de quantifier et, si possible, modéliser les cinétiques anisothermes de transformation $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$. Celles-ci ont donc été déterminées dans les travaux précédents lors d'une première incursion dans le domaine β_{Zr} avec des vitesses allant de 0,1 à 100°C.s^{-1} [97JOU, 00FOR, 01GUI]. Pour cela, des techniques conventionnelles de suivi de transformation de phases telles que la calorimétrie et la dilatométrie ont été utilisées afin de pouvoir couvrir un important domaine de vitesses. Ces techniques sont toutefois des méthodes « indirectes » et les auteurs ont identifié plusieurs facteurs qui peuvent affecter la quantification du taux d'avancement des transformations étudiées tels que : les phénomènes de précipitation/dissolution de phases secondaires, l'évolution de la texture cristalline des échantillons polycristallins, la vitesse de chauffage appliquée lors des différents essais, etc.

La Diffraction des Rayons X in-situ au Synchrotron (DRXS) dont l'utilisation s'est considérablement développée cette dernière décennie, peut alors apparaitre comme une technique de suivi intrinsèquement plus directe et fournit des informations supplémentaires sur l'évolution des phases en présence (évolution des paramètres de maille et des textures cristallines, suivi plus précis des phases minoritaires précipitées…). Récemment, elle a ainsi été comparée aux méthodes indirectes précitées par [17NGU] sur d'autres alliages de Zr. Selon ces travaux, les cinétiques obtenues par les différentes techniques montrent un relativement bon accord, mais quelques différences et/ou biais ont pu être constatés, dont l'origine mérite d'être mieux explicitée.

En se basant sur les données expérimentales obtenues principalement en calorimétrie et en dilatométrie sur le $M5_{Framatome}$, un modèle métallurgique a été proposé [03POR]. Il est basé sur différentes équations semi-empiriques pour représenter, respectivement, l'évolution en température des fractions de phases α_{Zr} / β_{Zr} en conditions de « quasi-équilibre », ainsi qu'en conditions dynamiques plus représentatives des conditions APRP, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Ce modèle permet une première prédiction de l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} (et réciproquement α_{Zr}) pour des vitesses comprises dans l'intervalle [0,1 ; 100]°C.s^{-1}. Une autre formulation pour le « quasi-équilibre » et le chauffage a été proposée par [21MAS] et conduit à des résultats similaires.

L'étude de l'impact d'un transitoire thermique plus complexe (visant à se rapprocher d'un transitoire APRP tel qu'illustré schématiquement sur la Figure 0.2) sur les cinétiques de transformation du $M5_{Framatome}$ a été initiée par [14HEL]. Pour cela, des essais de dilatométrie ont été réalisés avec des cycles thermiques permettant un passage partiel ou complet par la phase β_{Zr} lors d'une première incursion à HT (i.e., simulant un « premier pic » de température, début de l'étape 1 de la Figure 3), puis en s'intéressant à la cinétique de transformation au second chauffage. Les cinétiques obtenues à 10°C.s^{-1} ont montré qu'il existait un effet d'historique de température sur la cinétique de transformation de phases au second chauffage. Pour une fraction de phase β_{Zr} formée lors du premier pic supérieure à ≈ 80%, la température à laquelle une fraction de beta donnée est mesurée est décalée de 50°C vers les basses températures pour le $M5_{Framatome}$. Dans le cas où 100% de phase β_{Zr} ont été formés lors du passage du 1er pic, la cinétique au deuxième chauffage reste décalée d'environ -40°C. L'auteur a indiqué que la position de ce « seuil » en température lors du 1er chauffage est susceptible de dépendre de la durée de l'excursion à HT et de la vitesse de refroidissement.

Le comportement en fluage à HT du $M5_{Framatome}$ a par ailleurs été étudié par [04KAD, 11TRE]. Le comportement dans les domaines monophasés α_{Zr} et β_{Zr} et dans le domaine biphasé (α_{Zr} + β_{Zr}) au chauffage a été caractérisé principalement à l'aide d'essais isothermes. Les coefficients des lois puissance ont été identifiés dans les deux domaines monophasés. Le comportement aux bornes et dans le domaine biphasé ne pouvant se déduire facilement de celui des deux phases dans leur domaine monophasé, des études ont été réalisées dans le but d'identifier les effets de la microstructure sur le comportement en fluage dans ce domaine. Des effets de la percolation de la phase β_{Zr} [04KAD] et de la taille de grains [11TRE] sur la vitesse de déformation instantanée ont ainsi été mis en évidence. En particulier, un domaine de déformation rapide, à faible contrainte, a été identifié pour une structure β_{Zr} avec des grains de taille réduite. Ainsi, le comportement en fluage au premier chauffage a pu être correctement modélisé à l'aide d'approches par éléments finis.

Les effets d'historique de température sur le comportement en fluage ont aussi été étudiés de manière préliminaire. Des essais de fluage isotherme au second chauffage dans le domaine α_{Zr} en faisant varier la température atteinte lors de la première incursion à HT ont été réalisés par [11KAD]. Ce travail a mis en évidence un effet de renfort de la gaine (diminution de la vitesse de déformation de 2 à 3 ordres de grandeur) après un passage dans le domaine β_{Zr}. Cet effet est plus marqué pour les faibles contraintes. En revanche si seulement 50% de la transformation ont été atteints lors de la première incursion à HT, la vitesse de déformation augmenterait légèrement. Quelques essais ont enfin été réalisés afin de comparer la vitesse de déformation au premier chauffage et au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}, pour plusieurs températures dans le domaine biphasé (α_{Zr} + β_{Zr}). A toutes les températures d'essai, un effet de renfort est de nouveau observé après un passage dans le domaine β_{Zr}.

De l'ensemble de ces études découle l'existence de modèles cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$, basés sur des données expérimentales obtenues essentiellement avec des approches indirectes. Ils permettent toutefois de décrire de manière raisonnable l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} du $M5_{Framatome}$ au chauffage à partir de l'état de réception et au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. Ces modèles sont applicables avec des vitesses de chauffage/refroidissement allant de 0,1 à 100°C.s^{-1}. Il existe aussi des modèles mécaniques qui permettent de décrire le comportement en fluage du $M5_{Framatome}$ dans les domaines α, β et (α+β) lors d'un premier chauffage. Enfin, l'existence d'un effet de l'historique de température modifiant la cinétique de transformation de phases et la vitesse de déformation en fluage lors d'un second chauffage a été observée de manière préliminaire. Toutefois, les modèles cinétiques et mécaniques existants ont été identifiés sur des cycles thermiques relativement simples qui n'intègrent pas des effets d'historique plus ou moins complexes de température. De plus, peu de conditions d'essai ont été testées concernant ces effets « d'histoire », l'ajout de nouvelles conditions permettrait de les préciser.

C'est ce qui justifie cette étude. Elle consiste à caractériser les évolutions microstructurales de l'alliage $M5_{Framatome}$ et leur influence sur ses propriétés de fluage lors de cycles thermiques complexes, en prenant en particulier en compte les effets d'historique de température. Pour cela l'objectif est d'améliorer les données expérimentales et les modèles associés existants, en les enrichissant d'une étude plus poussée de ces effets « d'histoire thermique ». Comme ce sera démontré par la suite lors de l'exposé des travaux de thèse, la détermination expérimentale des fractions de phases au moyen des techniques indirectes précitées peut dans certains cas souffrir de quelques biais expérimentaux. Un objectif secondaire consiste donc à revisiter les méthodes de dépouillement de ces techniques, à l'origine de la base de

données actuelle, entre autres grâce à la comparaison avec des mesures in-situ en DRXS. Cela a notamment conduit à coupler ces derniers essais avec une mesure dilatométrique simultanée, pour parfaire la comparaison avec les données existantes basées sur cette dernière technique.

Après deux chapitres présentant de manière détaillée l'état de l'art, le matériau de l'étude et les méthodes utilisées, le chapitre III présente donc la caractérisation des cinétiques de transformation de phases lors de cycles thermiques complexes à l'aide de la DRXS in-situ. L'intérêt principal de la DRXS pour cette étude réside dans le suivi des fractions de phases lors de transformations incomplètes ce qui est plus difficile et nettement moins précis avec les techniques de suivi plus conventionnelles telles que la dilatométrie et la calorimétrie. Dans un premier temps, l'effet de la température maximale atteinte au premier chauffage sur les cinétiques de transformations au refroidissement et au second chauffage a été étudié. Pour cela, des cycles thermiques constitués d'un premier chauffage, jusqu'à une température maximale appelée « Tpic » variant de 870 à 1050°C, suivi d'un refroidissement jusqu'à 500°C et d'un second chauffage jusqu'à 1050°C ont été réalisés en privilégiant la vitesse de $10°C.s^{-1}$. Cette vitesse constitue donc la valeur de référence de toute cette étude, tout en se situant dans l'intervalle des vitesses d'intérêt en APRP. Dans un second temps, l'effet de la vitesse de chauffage/refroidissement sur les cinétiques de transformation a été analysé. Pour cela, des cycles thermiques similaires à ceux utilisés précédemment ont été réalisés en faisant varier cette fois la vitesse entre 1 et $100°C.s^{-1}$.

Le chapitre IV est consacré à la confrontation des données de DRXS in-situ avec des données obtenues avec les techniques de suivi indirectes. L'un des objectifs est de développer une méthode de dépouillement de ces dernières techniques, permettant d'obtenir des cinétiques de transformation plus proches de celles issues de la DRXS. Les cinétiques obtenues avec la DRXS ont donc été comparées aux résultats de calorimétrie et dilatométrie afin de mettre en évidence les biais existants de ces deux dernières techniques. Chaque biais a été étudié individuellement de manière à identifier son origine et proposer une méthode de dépouillement plus précise. Au final, toutes les données expérimentales issues des études antérieures, enrichies des résultats des essais conduits au cours de cette thèse, ont été retraitées et harmonisées avec cette nouvelle méthode de dépouillement.

Le chapitre V porte sur l'utilisation de l'ensemble des cinétiques déterminées par DRXS, dilatométrie et calorimétrie afin d'identifier un modèle de cinétique de transformation de phases prenant en compte les effets d'historique de température. Les données de calorimétrie ont été utilisées comme base d'identification d'un modèle dit de « quasi-équilibre ». Ce modèle permet de définir à tout instant du transitoire (complexe) le « sens » de la transformation α<->β. Ensuite, un modèle permettant de reproduire les cinétiques « simples », c'est-à-dire les transformations complètes au premier chauffage, premier refroidissement et second chauffage a été identifié. Ces cinétiques présentent toutes la même forme et ne dépendent pas de la température de Tpic. Puis, le cas des cinétiques « plus complexes », c'est-à-dire du refroidissement depuis le domaine biphasé, a été traité. Enfin, les différents modèles cinétiques ont été assemblés sous la forme d'un modèle global permettant de décrire l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} lors d'un cycle thermique complexe représentatif d'un scénario APRP.

Enfin, le chapitre VI aborde la caractérisation des effets d'historique de température sur le comportement en fluage. Pour cela un plan d'expérience large a été préparé afin de pouvoir étudier les propriétés mécaniques du $M5_{Framatome}$ sur l'ensemble d'un cycle thermique complexe. Dans un premier temps, certains essais de ce plan d'expérience ont été réalisés afin de valider le nouveau protocole de fluage développé et de mettre en évidence les conditions d'essai a priori les plus instructives. Des essais isothermes bien choisis ont ensuite

pu être réalisés pour compléter cette base de données et rendre compte des effets d'historique de température. Les microstructures générées lors de ces essais ont été caractérisées afin de pouvoir les relier aux propriétés mécaniques. Des essais de fluage anisotherme ont par ailleurs été réalisés afin de se rapprocher des conditions d'un scénario de type APRP. Ainsi, les modèles mécaniques décrivant le comportement en fluage à HT du $M5_{Framatome}$ ont été revisités afin de prendre en compte les effets d'historique de température.

Chapitre I : Etat de l'art

L'objectif de ce chapitre est de rendre compte des connaissances actuelles sur les transformations de phases et le comportement en fluage du $M5_{Framatome}$ et d'alliages proches.

Pour cela, quelques généralités sur les alliages base zirconium et leur usage dans les centrales nucléaires seront d'abord présentées. Les mécanismes de germination/croissance des phases β_{Zr} (au chauffage) et α_{Zr} (au refroidissement) seront discutés. Un court historique des hypothèses et conditions expérimentales à prendre en compte pour l'utilisation des techniques indirectes de suivi des transformations de phases sera proposé. Les cinétiques de transformations de phases obtenues pour le $M5_{Framatome}$ et deux modèles différents proposés par la littérature pour décrire ces cinétiques seront ensuite exposés. Le comportement en fluage au premier chauffage et après une première excursion en température sera enfin abordé.

I.1. Généralités sur les alliages base zirconium

I.1.1. Utilisation dans les centrales + alliages les plus connus

Les alliages de zirconium sont principalement utilisés pour le gainage de combustible dans les réacteurs à eau tels que les Réacteurs à Eau sous Pression (REP) ou les Réacteurs à eau bouillante. Cette application se justifie par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur résistance à la corrosion en milieu aqueux mais surtout par leur faible section efficace d'absorption des neutrons thermiques (0,18 barn), beaucoup plus faible que celle d'autres métaux communs. Cette dernière propriété est de première importance pour le gainage du combustible puisqu'une faible valeur signifie que la plupart des neutrons produits seront utilisés pour entretenir la réaction nucléaire. C'est cette propriété qui rend les alliages de zirconium plus attractifs que les aciers puisque le fer possède une section efficace d'absorption des neutrons thermiques de 2,4 barn soit plus de 10 fois supérieure.

Les alliages de zirconium pour l'application nucléaire sont généralement produits à partir de zirconium de grande pureté et sont faiblement alliés (>95% Zr).

Le Zirconium pur est principalement obtenu à partir de zircon, un minéral composé à 67 % de ZrO_2, 32 % de SiO_2 et 1 % de Hf_2O. Une étape importante de l'extraction du Zr dans ce minerai est la séparation de l'Hafnium (Hf) qui est un matériau à haute section efficace d'absorption des neutrons thermiques (155 barn). Il n'est donc pas compatible avec l'application nucléaire et sa teneur dans les alliages de gainage doit être inférieure à 200 ppm. A l'issue de cette séparation, du $ZrCl_4$ est obtenu. Le chlore est éliminé à l'aide d'un de ces deux procédés industriels : le procédé Kroll [55KRO] qui est basé sur une réduction par du magnésium liquide et le procédé Van Arkel [25VAN]. Le Zr purifié est obtenu sous forme d'éponge à structure très poreuse.

L'éponge est ensuite fondue dans un four à arc à électrode consommable (VAR pour Vacuum Arc Remelting). Lors de cette étape, les éléments d'alliages sont ajoutés dans le liquide. Plusieurs cycles de solidification/refonte sont généralement réalisés pour assurer l'homogénéité du mélange. Ce type de four est généralement utilisé parce qu'il fonctionne sous vide ou sous une atmosphère protectrice ce qui évite une pollution du mélange par de l'oxygène ou de l'azote.

L'alliage ainsi créé est ensuite mis en forme à l'aide de divers procédés pour se présenter finalement sous la forme de gaines d'environ 4,5 m de long dans le cas des gaines pour REP.

Les deux éléments d'alliage les plus remarquables pour la réalisation d'alliages commerciaux base Zr sont (Les teneurs sont données en $\%_{massique}$) :

- L'étain, comme dans le Zircaloy 2 (Zy-2, 1,2-1,7 %Sn) et le Zircaloy 4 (Zy-4, 1,2-1,7 %Sn)
- Le niobium, comme dans les alliages E125 (2,5%Nb), et le $M5_{Framatome}$ (1%Nb)
- Les deux, comme dans le Zirlo (0,7-1 %Sn, 1%Nb)

D'autres éléments d'addition sont généralement ajoutés en proportion moindre pour renforcer certaines propriétés des alliages : il peut s'agir du fer (Fe), de l'oxygène (O) ou encore du soufre (S). Après avoir introduit la métallurgie du zirconium pur, l'effet de chacun des éléments d'addition présents dans le $M5_{Framatome}$ sera discuté.

I.1.2. Zirconium pur

Le zirconium (Zr) a un numéro atomique de 40 ce qui le classe au-dessous du titane sur la quatrième colonne du tableau périodique des éléments. Il existe à l'état solide sous deux formes allotropiques, dont la stabilité est fonction de la température.

La phase basse température (stable à l'ambiante) est la phase α qui est hexagonale. Selon [55LUS], [69COU], [97TER], [99PAR], [00_1BEN], [00_2BEN], [05GUI] et [06MIL] les propriétés physiques de cette phase à 20°C sont :

- Paramètres de maille : a = 0.323 nm et c/a= 1.593 (proche de la compacité idéale)
- Masse volumique : 6,5 $g.cm^{-3}$
- Chaleur massique : 276 $J.kg^{-1}.K^{-1}$
- Conductivité thermique : 16-19 $W.m^{-1}.K^{-1}$
- Résistivité électrique : 0,44 μΩ.m
- Coefficient de dilatation thermique (entre 100 et 600°C) :
  - selon l'axe $a \approx 5.10^{-6}\ K^{-1}$
  - selon l'axe $c \approx 9,5.10^{-6}\ K^{-1}$

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température est représentée sur la Figure I.1. Le paramètre a évolue linéairement avec la température tandis que le paramètre c suit une évolution non-linéaire avec un coefficient de dilatation thermique qui augmente avec la température. De plus, l'écart entre les coefficients de dilatation est bien visible sur les deux échelles.

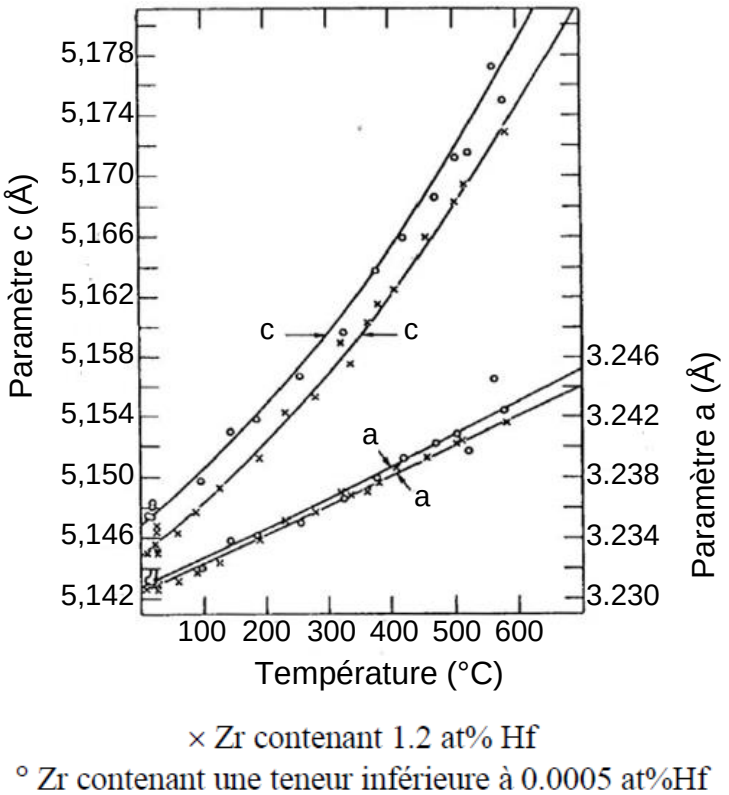

Figure I.1. Evolution des paramètres de maille de la phase α_{Zr} en fonction de la température [55LUS].

La transition vers la phase haute température se fait vers 863°C. Cette phase est la phase β_{Zr} de structure cubique centrée. Ses propriétés physiques à 900°C sont (d'après [97TER], [99PAR], [00BEN_1], [00BEN_2], [05GUI] et [06MIL]) :

- Paramètre de maille : *a* = 0,362 nm
- Masse volumique : 6,48 g.cm^{-3}
- Chaleur massique : 325 J.kg^{-1}.K^{-1}
- Conductivité thermique : 26-29 W.m^{-1}.K^{-1}
- Résistivité électrique : 1,11 µΩ.m
- Coefficient de dilatation thermique : ≈ 10.10^{-6} K^{-1}

La phase β_{Zr} ayant une densité supérieure à la phase α_{Zr} à la température de changement de phase, celui-ci s'accompagne d'une contraction volumique dans le sens $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ (qui ne correspond pas nécessairement à une contraction linéique dans toutes les directions de l'ex-phase α_{Zr}) ([82MIQ] et [98BRA]).

La température de fusion du zirconium est de 1855°C.

La transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ se produit, dans le zirconium pur, selon un processus de type martensitique d'après Burgers [34BUR] qui propose les relations d'orientation suivantes pour les phases mère (β) et fille (α) (illustrées sur la Figure I.2) :

$$\{0001\}_\alpha \,//\, \{110\}_\beta$$

$$\langle 11\bar{2}0\rangle_\alpha \,//\, \langle 1\bar{1}1\rangle_\beta$$

Ces relations d'orientation sont également valables pour des conditions de chauffage ou de refroidissement ne menant pas à une transformation martensitique.

Du fait de ces relations d'orientations entres phases, lors de la transformation α → β, un grain α peut générer 6 orientations différentes de grains β. Lors de la transformation inverse, un grain β peut engendrer 12 orientations différentes de grains α. [52VAN], [59GAU], [59LAN], [76AKH], [89PER], [04WEN], [07STE], [17NGU] et [21WAN] ont observé que les relations d'orientation de Burgers sont généralement vérifiées au refroidissement pour un grand nombre de compositions chimiques d'alliages base zirconium et différentes vitesses de refroidissement (inférieure au degré par seconde et jusqu'à plusieurs dizaines de degrés par seconde).

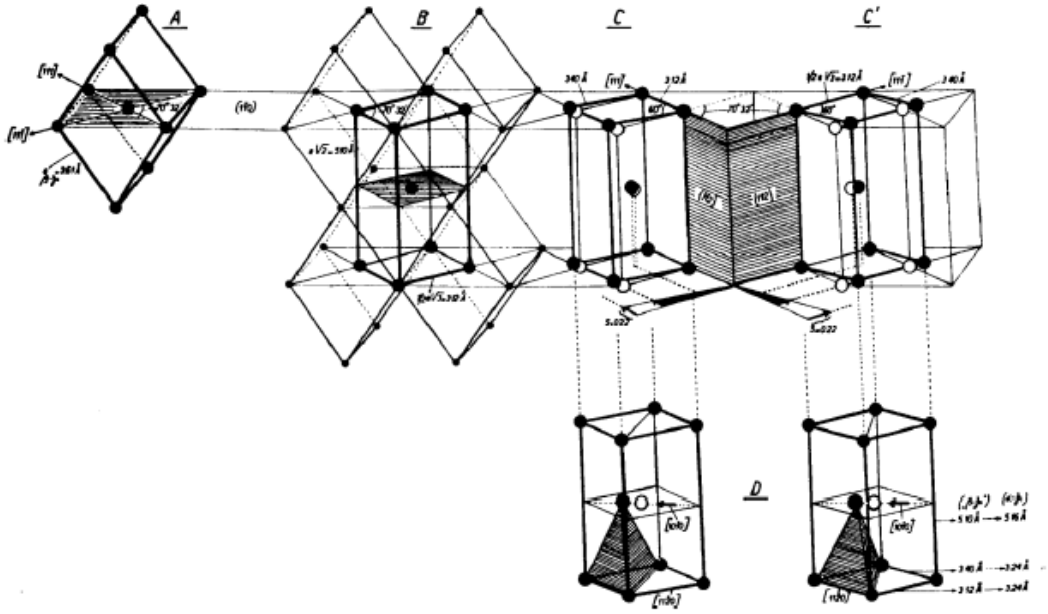

Figure I.2. Représentation schématique de la transition $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ de la maille du zirconium [34BUR].

Dans le cas d'un matériau initialement texturé, certains auteurs montrent qu'une transformation complète aura pour effet de rendre le matériau plus isotrope [09ROM, 19NGU].

I.1.3. Effets des éléments d'addition

Les alliages de zirconium utilisés pour le gainage de combustible sont peu alliés, moins de 2-3% en masse. Cependant chaque élément d'addition a un effet non-négligeable sur les propriétés du matériau. Dans cette partie, leurs impacts sur les températures de transformation de phases et sur les phases pouvant se former seront présentés.

I.1.3.1. Niobium :

Le niobium est ajouté, dans des proportions de l'ordre de quelques pourcents massiques, pour son effet durcissant et pour améliorer le comportement en corrosion. En solution solide, c'est un élément β-gène, c'est-à-dire que sa présence stabilise la phase β donc abaisse la température du transus α ↔ α + β. La Figure I.3 présente l'évolution des fractions de phase β_{Zr} en conditions de « quasi-équilibre » en fonction de la température pour des alliages avec des teneurs en niobium allant de 0,55 à 2,5 % et témoigne de cet effet. La température de début de transformation de phases passe d'environ 800 °C pour un alliage à 0,55% de Nb à 720°C pour un alliage à 2,5% de Nb. A une température donnée, par exemple 850°C, la fraction de phase β_{Zr} peut passer d'environ 10% à plus de 80% pour ces mêmes teneurs en Nb.

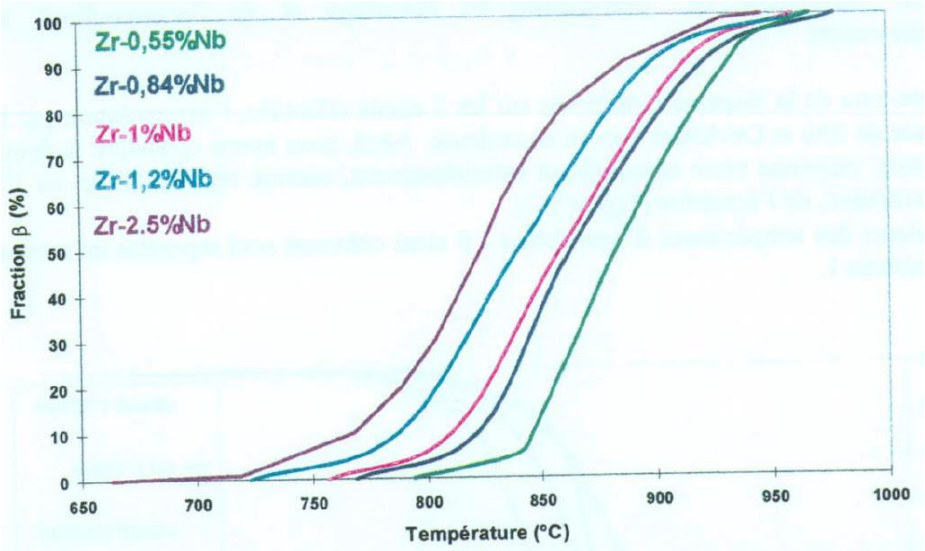

Figure I.3. Comparaison des fractions de phases α_{Zr} / β_{Zr} extrapolées à l'équilibre à partir de données calorimétriques, selon la méthode de Zhu et Devletian [91ZHU], pour des alliages Zr-Nb avec différentes teneurs en niobium [00TOF].

Le système binaire Zr-Nb présente une transformation monotectoïde $\beta_{Zr} \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$. Des études placent la température de ce palier entre 600 et 620°C ([55ROG], [60KNA], [72EFF], [72FLE], [76KUB]) mais d'autres résultats, dont certains plus récents, utilisant des mesures expérimentales et des calculs DFT la situent plus proche de 585-590°C ([61DWI], [62RIC], [05KIM], [19LAF]). La différence de température entre ces études peut sans doute s'expliquer par une contamination moins importante par l'oxygène dans le cas des températures plus faibles.

En dessous de ce palier, il existe donc un domaine biphasé $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$.

La phase α_{Zr} est une solution solide riche en Zr, de structure hexagonale et dans laquelle la solubilité du Nb est relativement faible. L'évolution de cette solubilité a été étudiée par [72EFF] (cf. Figure I.4). Elle serait maximale au niveau du palier monotectoïde, à une valeur d'environ 0,6%. Lorsque la température diminue, la solubilité diminue aussi. Elle ne serait plus que de 0,2-0,3% à 400°C d'après [69BET], [69HUN], [72EFF], [78VIT], [81NAK], [89MEN], [91NOR], [98LEL], [00TOF], [02KIM] et [09WOO].

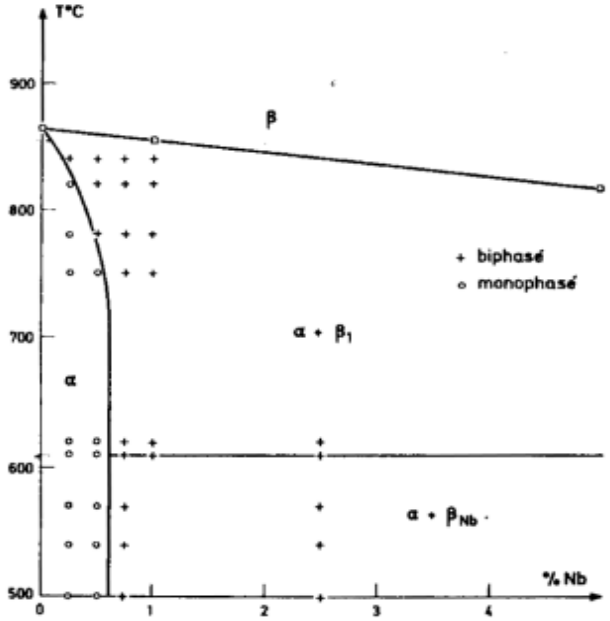

Figure I.4. Diagramme binaire Zr-Nb côté riche en Zr [72EFF].

La phase β_{Nb} est une solution solide cubique centrée riche en Nb (>85%). Au-dessus du palier monotectoïde, cette phase présente avec la phase β_{Zr} (riche en Zr) un large domaine de démixtion dont la limite présente un maximum à 988°C, pour une teneur en Nb voisine de 60% (cf. Figure I.5).

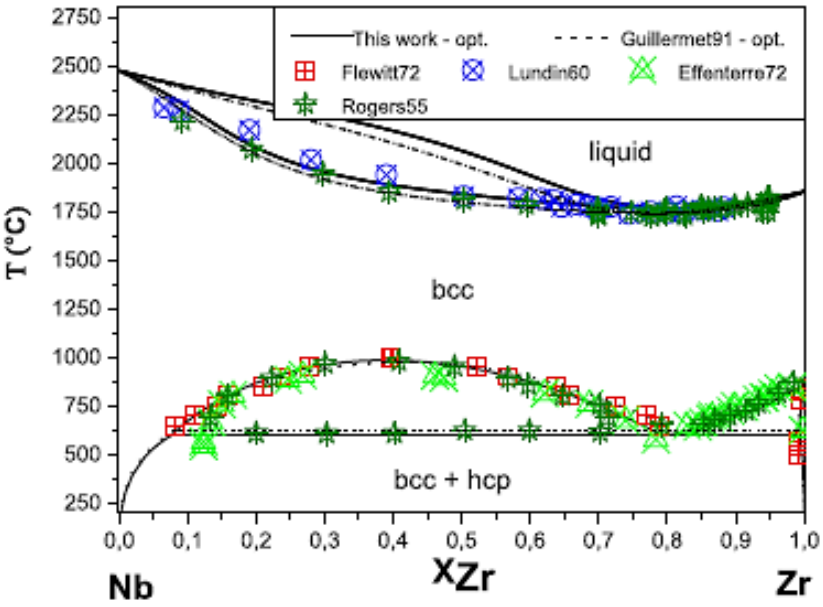

Figure I.5. Diagramme d'équilibre du système Zr-Nb calculé et comparé à des données expérimentales (la teneur est ici données en $\%_{at}$) [19LAF].

L'existence d'une solubilité mutuelle complète à haute température a été démontrée par [55ROG].

La Figure I.6 présente les résultats expérimentaux rassemblés par [95CUE] sur l'évolution du paramètre de maille de la phase β en fonction de la fraction massique de niobium. Les valeurs de paramètre de maille de la phase β_{Zr} ainsi que sa teneur en niobium ont été mesurées à température ambiante, par diffraction des neutrons et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie respectivement dans le cas de l'étude de [95CUE].

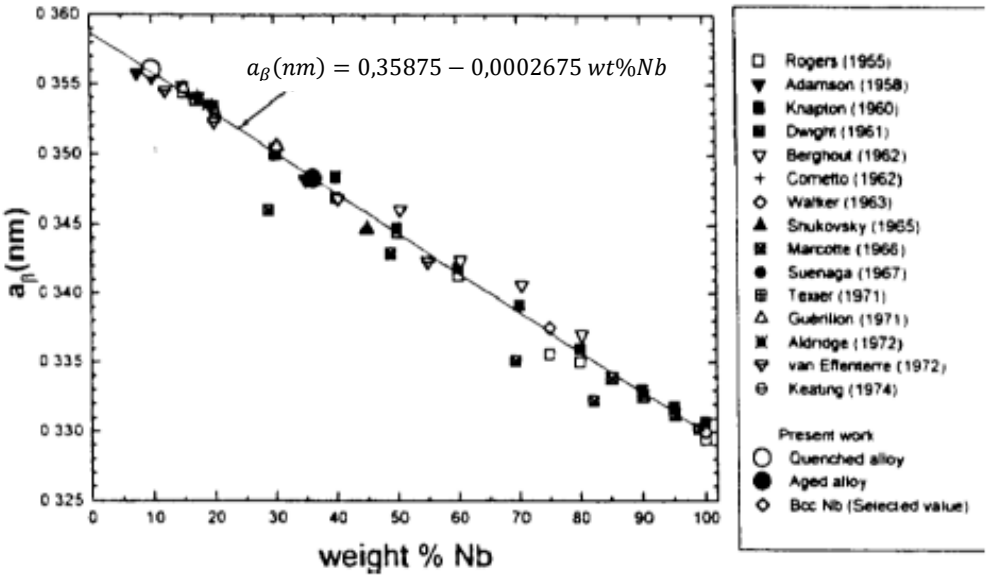

Figure I.6. Variation du paramètre de la phase β à température ambiante en fonction de la teneur de la phase en Nb [95CUE].

Une première série de matériaux a été obtenue par trempe depuis le domaine β_{Zr}. Après mesures, ces échantillons ont été vieillis dans le domaine majoritairement α_{Zr} pendant un certain temps (400°C pendant 39h dans le cas de l'étude de [95CUE]) avant d'être trempés à nouveau. De nouvelles mesures ont ensuite été réalisées. Les auteurs ne mentionnent pas d'éventuel effet de confinement par la phase α_{Zr} qui aurait pu apparaître lors de la transformation pendant la trempe et pourrait affecter le paramètre de maille (déformation élastique).

A partir de ces données expérimentales les auteurs ont établi une relation entre le paramètre de maille de la phase β et la teneur en Nb :

$$a_\beta(nm) = 0{,}35875 - 0{,}0002675\ \%_{massique}Nb \qquad \textbf{Eq. I.1}$$

I.1.3.2. Oxygène

L'oxygène est utilisé en faible quantité (de l'ordre de 1000 ppm) pour son effet durcissant. Dans le $M5_{Framatome}$, la fraction d'oxygène à l'issue de la fabrication est relativement faible (1400 ppm). A l'inverse du Nb, c'est un élément α-gène, c'est-à-dire que sa présence a pour effet de stabiliser la phase α_{Zr}, ce qui se traduit par un augmentation de la température du transus $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ comme illustré sur la Figure I.7 avec des alliages Zr-1Nb contenant 800, 1250 et 2500 ppm d'oxygène ([00TOF]). Dans les trois cas, la température de début de transformation est similaire, autour de 760-770°C. En revanche, la température de fin de transformation est beaucoup plus élevée (d'environ 120°C) dans le cas d'une teneur en oxygène de 2500 ppm par rapport à un échantillon en contenant 800 ppm. Ainsi, pour une même température, par exemple 925°C, ce dernier échantillon est complètement transformé tandis que l'échantillon contenant 2500 ppm présentera environ 40% de phase β_{Zr} dans des conditions proches de l'équilibre.

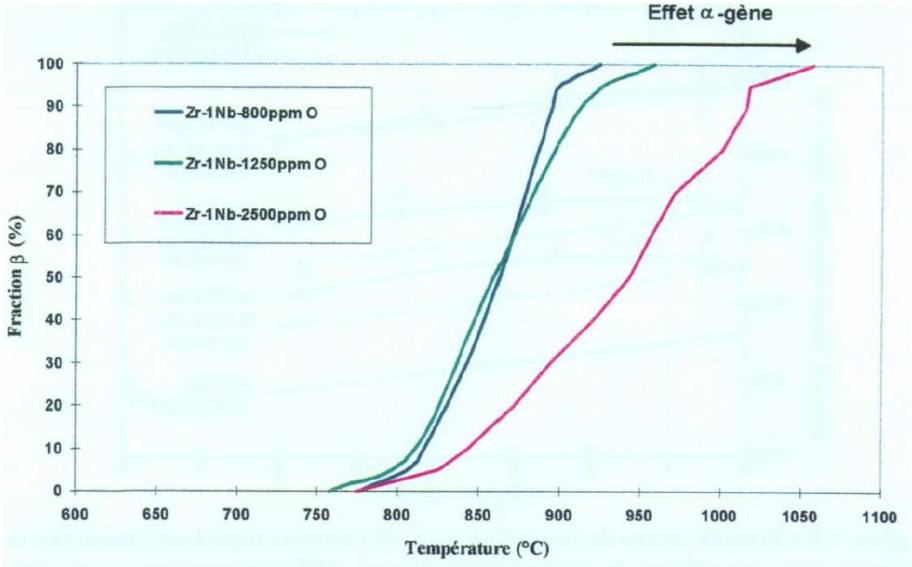

Figure I.7. Comparaison des fractions de phases α_{Zr} / β_{Zr} extrapolées à l'équilibre à partir de données calorimétriques, selon la méthode de Zhu et Devlétian, pour des alliages Zr-1Nb avec différentes teneurs en oxygène [00TOF].

La limite de solubilité de l'oxygène dans la phase α_{Zr} est d'environ 6-7% (28-30%$_{at}$) pour toutes les températures entre l'ambiante et la température de fusion (≈1900°C) (cf. Figure I.8). En revanche, l'oxygène est peu soluble dans la phase β_{Zr} pour des températures inférieures à 1200°C. Cette propriété est importante car la **réactivité de l'oxygène avec le zirconium est élevée**, ce qui signifie que la prise d'oxygène dans des échantillons testés à haute température est souvent difficile à éviter. **Une phase α_{Zr} contenant une fraction d'oxygène en solution solide supérieure à 2% ne se transformera pas en β_{Zr} à haute température. Cette phase sera alors nommée α_{Zr}(O)** dans la suite de ce document.

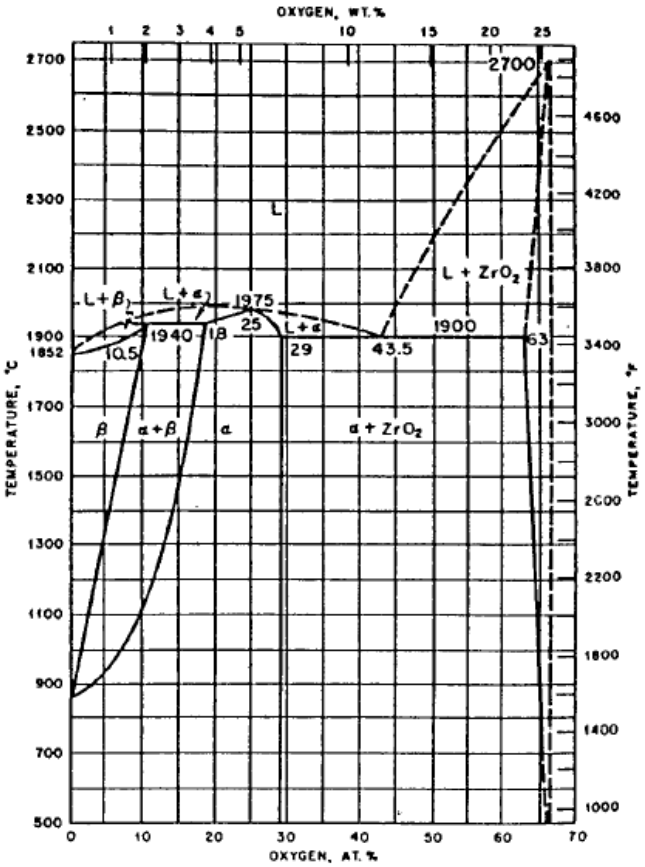

Figure I.8. Diagramme d'équilibre du système Zr-O [00TOF].

Cette phase α_{Zr}(O), formée en surface, fragilise grandement le matériau comme montré dans la Figure I.9 ([08STE], 12CAB]).

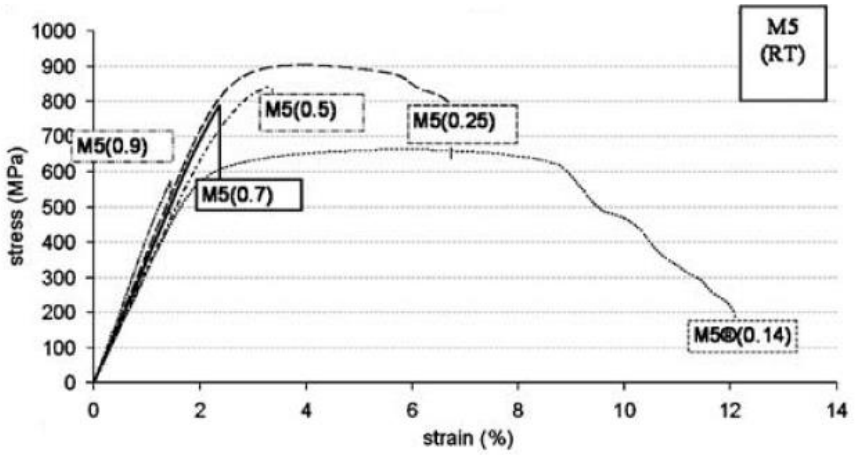

Figure I.9. Courbes de traction du M5$_{Framatome}$ à la température ambiante, pour différentes teneurs en oxygène (pourcentages massiques indiqués entre parenthèses) [08STE].

Pour cette raison, du fait de l'impact de l'oxygène sur les températures de transformation de phases et le comportement mécanique, les essais menés dans cette étude seront réalisés sous atmosphère protectrice (vide ou gaz neutre) pour limiter au maximum l'oxydation (et la nitruration éventuelle) des échantillons.

I.1.3.3. Fer :

Le fer est ajouté, dans des proportions de quelques centaines de ppm, pour permettre la formation de précipités intermétalliques qui améliorent la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques. Il est lui-aussi un élément β-gène mais la comparaison entre les cinétiques de transformations de phases pour deux teneurs représentatives en fer présentée sur la Figure I.10 montre que cet effet n'est pas très marqué pour des teneurs aussi faibles. En effet l'écart entre les deux courbes au chauffage et au refroidissement est de l'ordre de la dispersion expérimentale pour ce type de mesure (±15°C/±15% β_{Zr}).

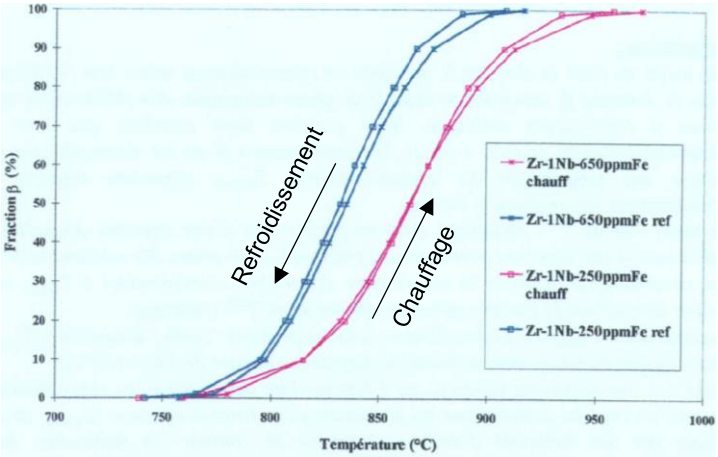

Figure I.10. Comparaison des fractions de phase β_{Zr} apparue au chauffage et transformée au refroidissement, mesurées par calorimétrie à 10°C/min, de deux alliages Zr-1Nb contenant respectivement 250 et 650 ppm de fer [00TOF].

I.1.3.4. Soufre :

Le soufre est ajouté en très faible quantité (quelques dizaines de ppm) pour son effet bénéfique sur les propriétés en fluage. C'est un élément α-gène mais sa teneur est trop faible pour avoir un effet notable sur les températures de transformations de phases.

I.2. Etude microstructurale et métallurgique

Dans cette partie, la germination/croissance des phases α_{Zr} et β_{Zr} sera présentée puis l'effet de la vitesse sur la cinétique de transformation de phases sera abordé. Enfin, l'effet de l'historique de température sur la microstructure, la texture et la cinétique de transformation sera discuté.

I.2.1. Formation des phases, évolutions et morphologies

La phase β_{Zr} germe sous forme de fins précipités intra-granulaires mais surtout, préférentiellement aux joints de grains α_{Zr} et forme un film intergranulaire qui croît ensuite dans les grains. Kaddour et al. ont observé une percolation complète à partir de 30% de phase β_{Zr} formée environ [04KAD]. La Figure I.11 montre l'arrangement 2D (a) et 3D (b) de la phase β_{Zr} formée dans la matrice α_{Zr} après un traitement thermique à 860°C, ce qui correspond à environ 60% de phase β_{Zr} formée. La percolation, dans ce cas, est bien visible.

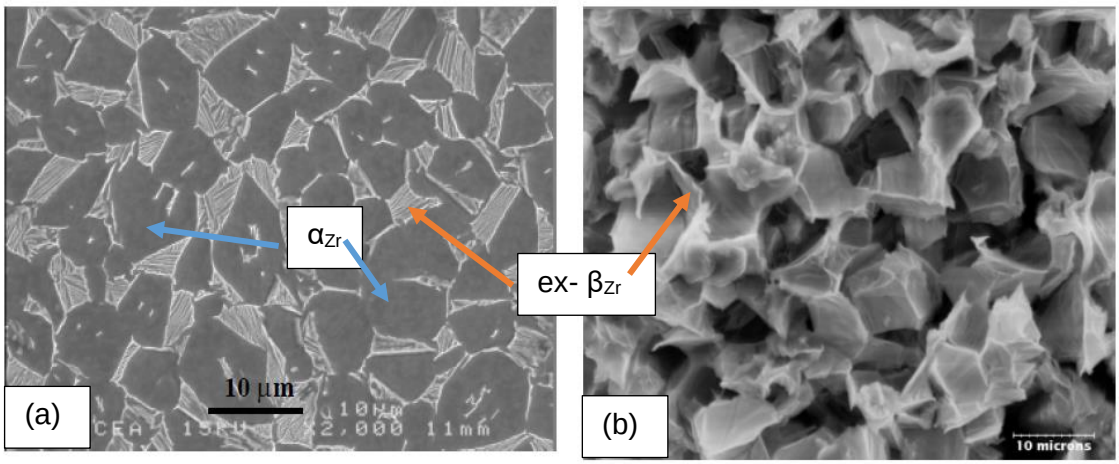

Figure I.11. Observations au MEB (a) d'un échantillon massif et (b) du résidu de dissolution sélective (extraction de la phase ex- β_{Zr} suite à la dissolution de la matrice α_{Zr}) provenant de la même section de gaine de $M5_{Framatome}$ après un maintien isotherme à 860°C [04KAD].

G. Trego a étudié l'évolution des tailles de grains en fonction de la température au chauffage, dans des conditions proches de l'équilibre (cf. Figure I.12) [11TRE]. La taille de grains α_{Zr} reste relativement constante jusqu'à la fin de la transformation (<10µm). La phase β_{Zr} voit sa taille de grains augmenter modérément avec sa fraction de phase lors de la transformation, atteignant environ 50 µm à 925°C. En revanche dès que la transformation est achevée et que les derniers grains de phase α_{Zr} disparaissent, la taille de grains β_{Zr} augmente très fortement pour atteindre quelques centaines de µm en quelques secondes à quelques dizaines de secondes.

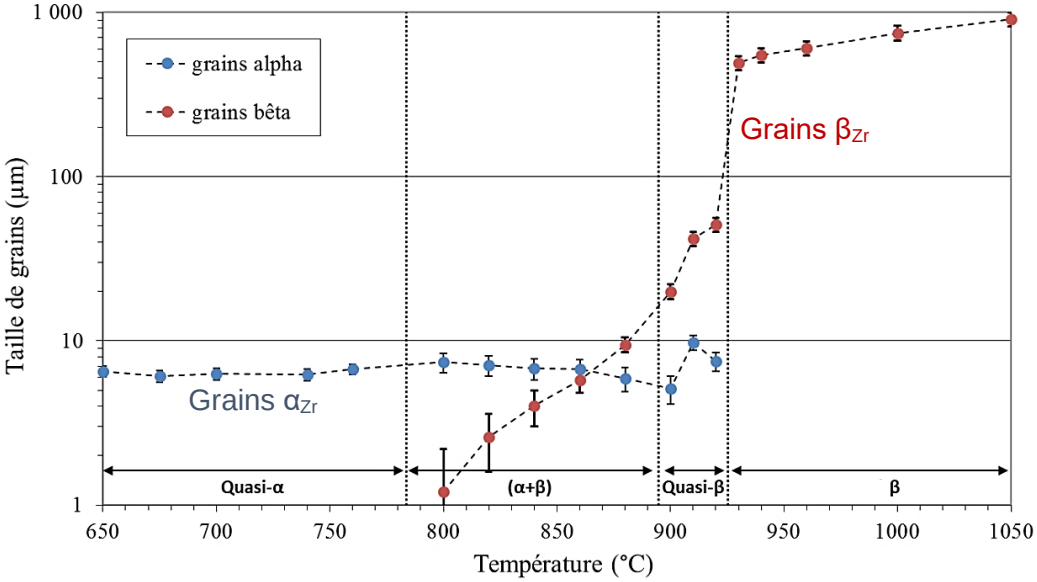

Figure I.12. Evolution des tailles des grains α_{Zr} / β_{Zr} d'un alliage $M5_{Framatome}$ (tôle) après des essais de fluage isotherme pendant au moins 40 minutes [11TRE].

Au refroidissement, la phase α_{Zr} germe de manière préférentielle aux joints de grains β_{Zr} mais une part se forme à l'intérieur de ceux-ci, ce qui pourrait s'expliquer par la faible densité des joints de grains pour des tailles de grains de plusieurs centaines de micromètres [11TRE]. Ces germes croissent sous forme de lattes dans le grain β_{Zr} [04KAD, 12CHAI, 15TRA, 21WAN]. L'épaisseur et la largeur de ces lattes varient en fonction de la vitesse de refroidissement, comme montré sur la Figure I.13 sur un autre alliage de zirconium. Après un refroidissement

lent, les lattes sont très grossières, parallèles entres elles à partir du joint de grains où elles se sont formées (cf. Figure I.13 (c) et (d)). Pour des vitesses de trempe plus rapides (cf. Figure I.13 (a) et (b)), on obtient des lattes beaucoup plus fines et entremêlées entre elles, en une structure dite « de panier tressé », appelée microstructure de Widmanstätten [1808THO]. Si la vitesse de trempe est au-dessus d'une valeur critique, la transformation devient martensitique. Cette vitesse critique serait d'environ 100°C.s^{-1} pour le Zr-2.5%Nb [91PER].

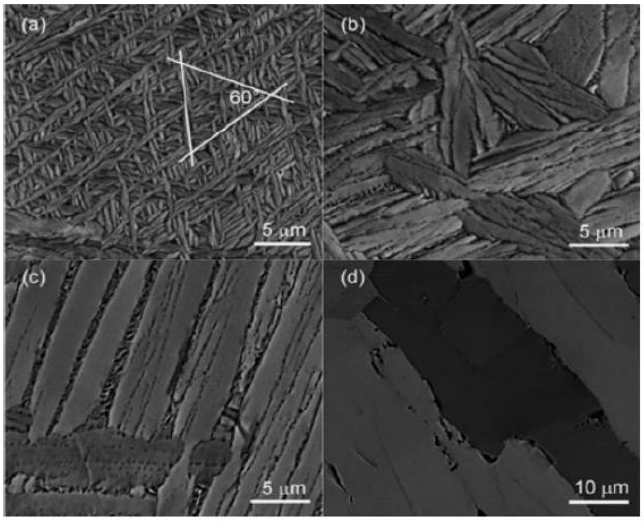

Figure I.13. Micrographies MEB réalisées sur un alliage de Zr0.85Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.1Cr-0.05Cu refroidi de différentes manières : (a) eau ; (b) azote liquide ; (c) air ; (d) four coupé [12CHA].

Le paramètre influant sur cette modification du mécanisme de transformation au refroidissement pourrait être la diffusion lente du niobium. En effet, le niobium a un coefficient de diffusion d'environ deux ordres de grandeur plus faible que l'oxygène (cf. Tableau I.1) tandis que le fer diffuse encore plus rapidement (≈ 10^{-12} à 10^{-10} m^2.s^{-1}). Le M5$_{Framatome}$ ayant une teneur en Nb plus faible que l'alliage Zr-2.5%Nb, la vitesse critique de trempe martensitique devrait être plus élevée. Elle n'a cependant pas été mesurée précisément ([91PER] l'estime à plus de 500°C.s^{-1}).

Températures	Coefficients de diffusion dans α_{Zr} (m^2.s^{-1})			Coefficients de diffusion dans β_{Zr} (m^2.s^{-1})		
	Zr (*)	Nb	O	Zr (*)	Nb	O
600°C	6,3 x 10^{-23}	7,3 x 10^{-20}	4,4 x 10^{-17}	-	-	-
700°C	3,4 x 10^{-21}	2,2 x 10^{-18}	5,8 x 10^{-16}	9,7 x 10^{-16}	3,0 x 10^{-16}	3,5 x 10^{-14}
800°C	1,4 x 10^{-19}	5,2 x 10^{-17}	6,8 x 10^{-15}	1,1 x 10^{-14}	3,9x 10^{-15}	1,7 x 10^{-13}
900°C	2,6 x 10^{-18}	6,1 x 10^{-16}	1,2 x 10^{-13}	5,0 x 10^{-14}	1,7 x 10^{-14}	1,7 x 10^{-12}
1000°C	2,5 x 10^{-17}	4,2 x 10^{-15}	6,7 x 10^{-13}	1,3 x 10^{-13}	4,6 x 10^{-14}	6,4 x 10^{-12}

Tableau I.1. Coefficients de diffusion du Zr, Nb et O dans les phases α_{Zr} et β_{Zr} en fonction de la température, calculés à l'aide de Thermo-Calc/DICTRA/ZircoMob [04TOF]. (* : auto-diffusion)

La phase α_{Zr} se formant durant le refroidissement a donc une morphologie très différente de celle présente à l'état de réception. Elle est appelée ex-β_{Zr} afin de pouvoir distinguer les deux morphologies dans le cas d'un traitement thermique dans le domaine biphasé qui conduit à garder une certaine proportion de phase α_{Zr} « primaire », de morphologie équiaxe.

Il est maintenant établi ([60LUN, 00TOF, 08GRI, 11KAD, 12CHA, 21WAN]) que la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement n'est pas complète. En effet, une certaine proportion de phase β_{Zr} résiduelle métastable enrichie en niobium, appelée β_{Zr}*(Nb), est retenue à 20°C, localisée préférentiellement aux inter-lattes de la phase ex- β_{Zr}. Cette phase représente typiquement moins de 10% en fraction volumique ; elle serait stabilisée en raison de son enrichissement en niobium qui, au passage du palier monotectoïde (aux alentours de 600°C) n'a pas le temps de diffuser significativement et donc de former la proportion de la phase β_{Nb} d'équilibre (encore plus enrichie en niobium), attendue à basse température. D'après [00TOF], [11KAD] et [21WAN], la teneur en niobium de cette phase β_{Zr}*(Nb), métastable se formant à la place du β_{Nb}, peut varier de 10 à 20% massique.

I.2.2. Historique des techniques de suivi de transformation de phases pour les alliages de Zr

Afin d'étudier les cinétiques de transformations de phases dans les alliages de zirconium, plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées. Elles sont classées en deux catégories selon qu'elles permettent de mesurer un signal directement proportionnel aux fractions de phases (technique directe) ou un signal indirectement lié aux fractions de phases (techniques indirectes).

Des exemples de techniques directes sont l'analyse d'images sur micrographie, après un traitement thermique interrompu par une trempe, et la diffraction des rayons X.

L'analyse d'images, est réalisée post-mortem et la fraction de phase mesurée correspond à une seule température par échantillon. Différents échantillons doivent être utilisés pour obtenir une cinétique complète. Dans le cas de la DRX de laboratoire, la cinétique de transformation complète peut potentiellement être acquise sur un même échantillon en réalisant des paliers de température successifs. Une telle expérience est chronophage et ne peut pas être réalisée pour des vitesses de chauffage/refroidissement rapides. La solution de la DRXS supprime cette difficulté mais l'accès à ces installations est relativement restreint.

Les techniques indirectes sont généralement plus utilisées car plus faciles à mettre en place. Les plus populaires sont la calorimétrie, la dilatométrie et la résistimétrie. Elles permettent toutes d'obtenir une cinétique complète à l'aide d'un unique échantillon et sont complémentaires dans leurs vitesses de chauffage/refroidissement accessibles.

Les techniques indirectes de suivi des transformations de phases reposant sur la mesure d'un signal indirectement lié aux fractions de phase, des hypothèses et choix de dépouillement sont nécessaires pour estimer ces fractions de phases à partir des mesures.

Certaines hypothèses ont été posées à l'issue d'études sur le $M5_{Framatome}$ et ne sont valables que pour ce matériau. Dans la suite, les études les plus pertinentes par rapport à ce travail de thèse seront présentées. Les méthodes de dépouillement utilisées dans ce travail seront présentées en détail dans le chapitre II (section II.3).

I.2.2.1. Influence de la texture sur les mesures par dilatométrie

Brachet et al. [98BRA] ont montré que, dans le cas des gaines en alliage base zirconium, la texture cristallographique initiale induit une variation de volume anisotrope, notamment lors de la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ au premier chauffage. Pour cela, ils ont réalisé des essais de dilatométrie sur des éprouvettes prélevées à 0, 15, 30 et 45° par rapport à la direction axiale de la gaine. Les courbes de dilatométrie obtenues sont tracées sur la Figure I.14.

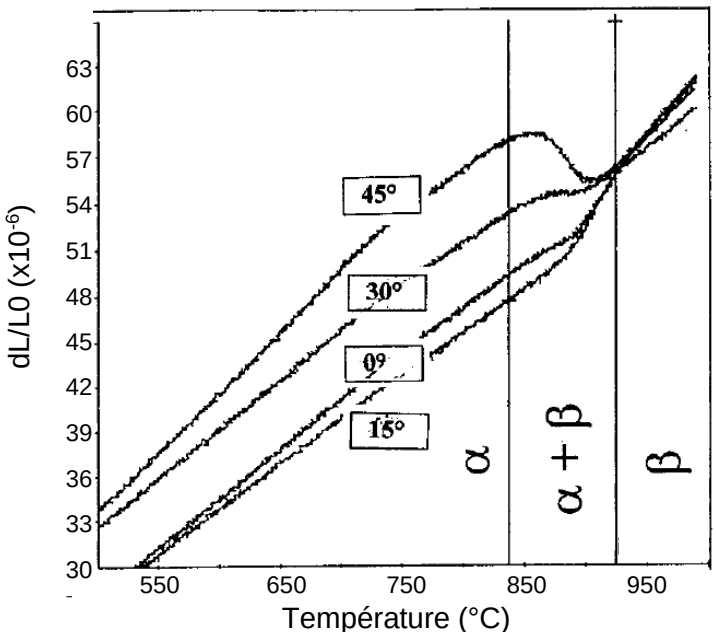

Figure I.14. Influence de la direction de prélèvement sur l'allure de la courbe dilatométrique pour un alliage $M5_{Framatome}$ chauffé à 10°C.s^{-1}.

Malgré le fait qu'au chauffage la transformation de phase induise une réduction globale du volume de l'échantillon, une légère dilatation peut être obtenue par dilatométrie en fonction de la direction de prélèvement de l'échantillon. De manière générale, l'amplitude de la contraction est affectée par cette direction de prélèvement et cela influence la cinétique de transformation déduite des courbes expérimentales. Portier et al. [03POR] concluent qu'un prélèvement à 45° permet d'obtenir une cinétique moyenne par rapport à toutes les directions de prélèvement testées. De plus, ce cas est celui qui se rapproche le plus du cas « isotrope » car dans la direction de mesure sont retrouvés environ 1/3 d'axes <a> et 2/3 d'axes <c> (<a> et <c> étant les directions cristallines de base de la structure hexagonale compacte α_{Zr}).

Il faut toutefois observer que, en toute rigueur, cette variation dimensionnelle anisotrope associée au changement de phases $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ qui se produit sur des échantillons initialement texturés, met en défaut l'hypothèse classique de proportionnalité entre fraction transformée et variation relative de longueur des échantillons ; d'où l'intérêt de pouvoir compléter ces approches dilatométriques par des mesures in-situ de diffraction des rayons X (DRX), telles qu'elles seront engagées dans le cadre de cette thèse.

I.2.2.2. Hypothèse pour le début de transformation

Dans le cas du $M5_{Framatome}$ deux transformations se produisent de manière quasi-successive lors d'un premier chauffage : la transformation inverse monotectoïde (TIM) $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ et la transformation allotropique (TA) $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$. Ces deux transformations impactent les courbes expérimentales obtenues par dilatométrie et calorimétrie.

La TIM se produisant à plus faible température que la TA et impliquant une faible fraction de phase β_{Zr} (< 5%), la question s'est posée de simplifier le dépouillement de ces techniques indirectes en négligeant ou non cette faible fraction transformée. Le fait de négliger cette transformation a été appelé « hypothèse haute » tandis que la prendre en compte dans le dépouillement a été appelé « hypothèse basse ». L'illustration de ces deux hypothèses pour la calorimétrie est présentée sur la Figure I.15.

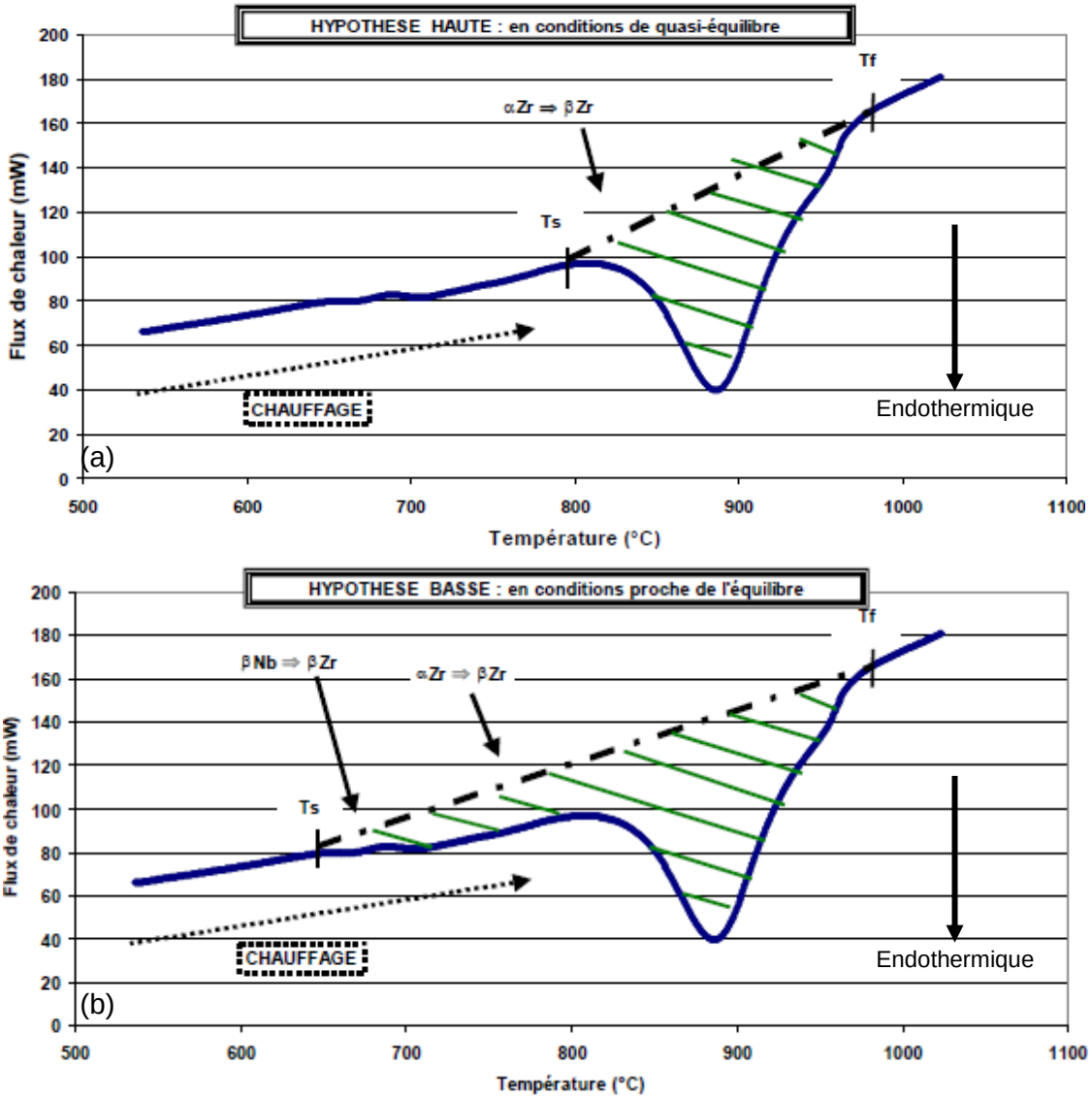

Figure I.15. Illustration des pics endothermiques considérés pour la détermination de la cinétique de transformation de phase au chauffage dans le cas de (a) l'hypothèse haute et de (b) l'hypothèse basse [04KAD].

En dilatométrie, la succession de ces deux transformations de phases se traduit par la présence de deux changements de pentes. Le choix entre les hypothèses basse et haute consiste donc à considérer le début de la transformation à partir de la première ou de la seconde inflexion, comme illustré sur la Figure I.16.

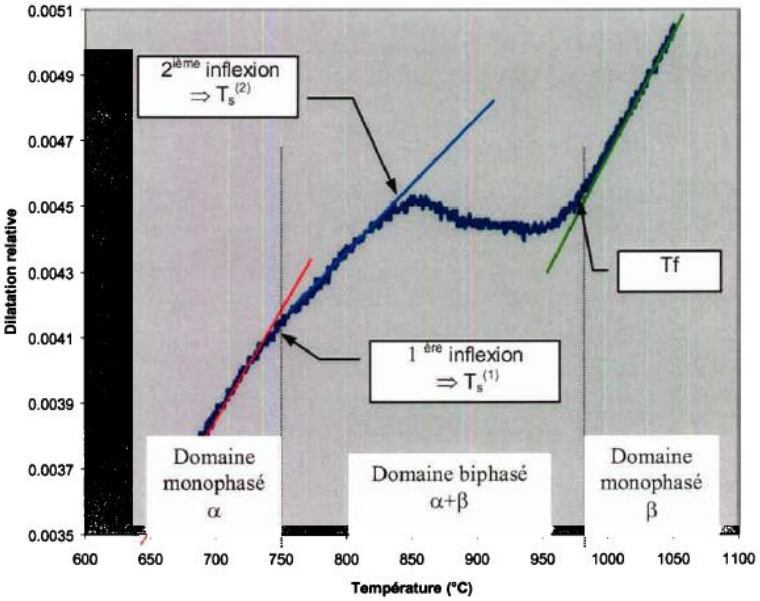

Figure I.16. Exemple de courbe dilatométrique obtenue sur $M5_{Framatome}$ lors d'un premier chauffage à $10°C.s^{-1}$ avec un prélèvement à 45°/DA illustrant les deux hypothèses de dépouillement basse ($T_s^{(1)}$) et haute ($T_s^{(2)}$) [03POR].

Afin de choisir l'une des deux hypothèses, des essais de chauffage interrompus ont été réalisés. La dilatation obtenue au refroidissement étant relativement reproductible, la fraction de phase β_{Zr} transformée au premier chauffage a été obtenue en calculant le rapport entre la dilatation obtenue au refroidissement depuis le domaine biphasé et celle obtenue au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. La conclusion de cette étude a été que l'hypothèse haute était plus reproductible et présentait un meilleur accord avec les fractions de phases mesurées avec la méthode des chauffages interrompus. Cette hypothèse a donc été retenue et utilisée notamment par D. Kaddour [04KAD] et G. Trego [11TRE] qui se sont aussi intéressés au comportement en fluage du $M5_{Framatome}$. Elle implique de considérer une fraction nulle de phase β_{Zr} jusqu'au-delà de 800°C. Il a été jugé que cette abstraction aurait un effet négligeable puisque la faible fraction de phase β_{Zr} formée sur cette gamme de température n'affecte pas le comportement mécanique du matériau.

I.2.3. Cinétiques de transformation de phases du M5$_{Framatome}$ et du Zy-4

I.2.3.1. Données expérimentales existantes

Les cinétiques de transformation de phases du M5$_{Framatome}$ ont été obtenues par calorimétrie et dilatométrie pour des vitesses de chauffage comprises entre 0,1 et 100°C.s^{-1} par Forgeron et al. [00FOR]. Les courbes expérimentales sont tracées sur la Figure I.17 (points) avec les courbes calculées aux vitesses correspondantes par le modèle dit « CEA », qui sera présenté dans la section suivante. La courbe « d'équilibre » a été obtenue en appliquant la méthode de Zhu & Devlétian [91ZHU] afin d'extrapoler la cinétique à vitesse nulle à partir d'essais à vitesses lentes (ici obtenues par calorimétrie).

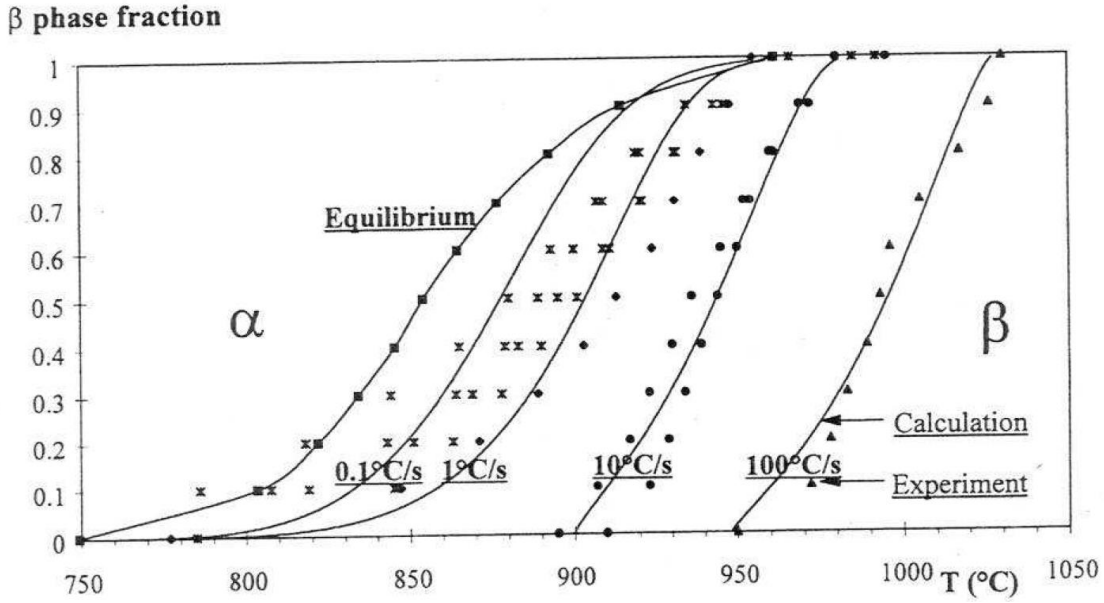

Figure I.17. Cinétiques de transformation de phases du M5$_{Framatome}$ obtenues par calorimétrie et dilatométrie pour des rampes de chauffage entre 0,1 et 100°C.s^{-1}.

L'augmentation de la vitesse de chauffage entraine un décalage important de la cinétique de transformation de phase vers les hautes températures. L'écart en température à 50% de transformation vaut environ 55°C entre l'équilibre et 1°C.s^{-1}, 30°C entre 1 et 10°C.s^{-1} et 50°C entre 10 et 100°C.s^{-1}.

Le suivi de transformation de phase par DRXS n'a jamais été utilisé sur du M5$_{Framatome}$ mais il l'a été par C.T. Nguyen [17NGU] sur du Zy-4. La Figure I.18 compare les cinétiques obtenues par résistivité [17NGU], DRXS [02SEL,17NGU] et dilatométrie [00FOR, 02BRA] , pour des rampes de chauffage à 10, 50 et 100°C.s^{-1}.

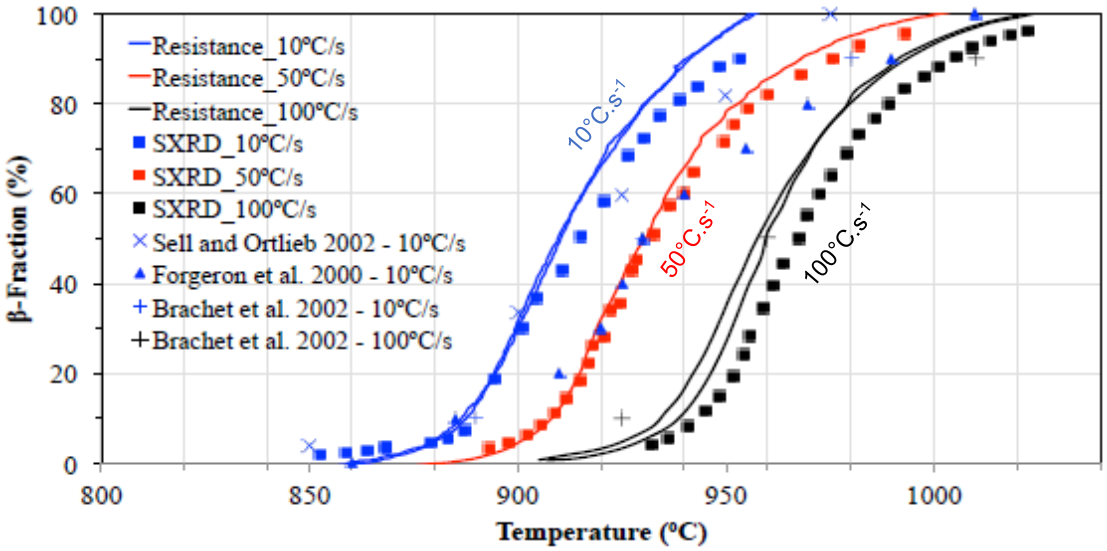

Figure I.18. Comparaison des cinétiques obtenues par résistivité [17NGU], DRXS [02SEL,17NGU] et dilatométrie [00FOR, 02BRA], pour des rampes de chauffage à 10, 50 et 100°C.s^{-1} sur du Zy-4 [17NGU].

A 10°C.s^{-1}, un accord relativement bon est obtenu entre les cinétiques déterminées par DRXS de [17NGU] et [02SEL] tout au long de la transformation. En revanche un décalage important est obtenu entre ces cinétiques et celles déterminées par dilatométrie par [00FOR] et [02BRA]. L'auteur explique que ce décalage pourrait être causé par une différence des états métallurgiques de départ (écroui pour [17NGU] contre recristallisé pour [00FOR et 02BRA], texture) qui pourrait affecter la mesure de dilatométrie.

Pour l'ensemble des vitesses étudiées, les températures de transformation déterminées par résistimétrie sont plus basses que celles déterminées par DRXS, même si l'écart entre les deux n'est significatif que pour la vitesse de 100°C.s^{-1}. [17NGU] explique que la fraction de phase β_{Zr} maximale n'est pas 100% à cause de la formation d'une couche de phase α stabilisée par l'oxygène. La prise en compte de cette fraction qui peut être non-négligeable (≈ 10% à 10°C.s^{-1}) dans le dépouillement de la résistimétrie réduirait l'écart, déjà faible, entre les deux cinétiques.

Récemment, Jailin et al. [20JAI] ont étudié, par dilatométrie, la cinétique de transformation de phases du Zy-4 pour des vitesses de chauffage comprises entre 50 et 2000°C.s^{-1}. Ces résultats montrent que la cinétique de transformation est décalée vers les hautes températures, sous l'effet de l'augmentation de la vitesse de chauffage, jusqu'à une vitesse de 500°C.s^{-1}. Au-delà de cette vitesse, l'augmentation de la vitesse ne semble plus affecter les températures de transformation. De plus, sur l'ensemble des vitesses testées, la température de fin de transformation est restée constante à environ 960°C. Il n'y aurait donc pas d'effet de la vitesse de chauffage sur cette température. La Figure I.19 présente les cinétiques calculées par le modèle des auteurs, ajusté mathématiquement sur les courbes de dilatométrie, pour des vitesses comprises entre 50 et 500°C.s^{-1}.

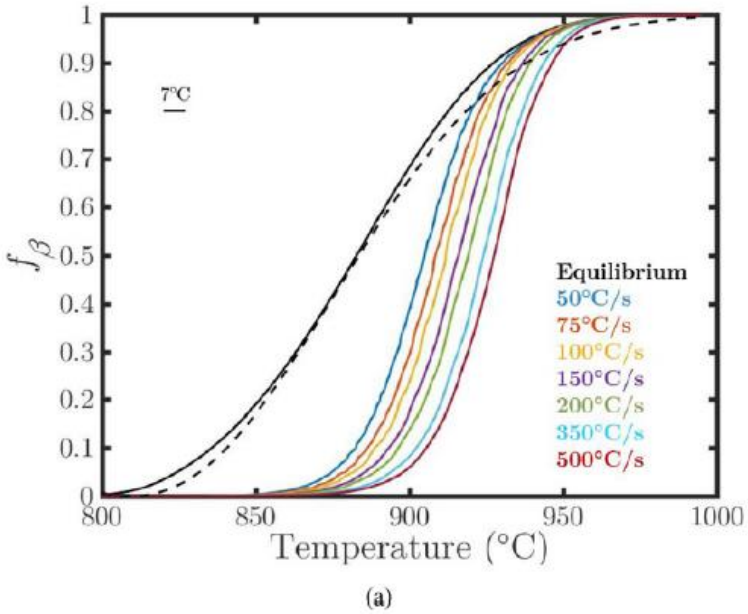

Figure I.19. Effet de la vitesse de chauffage sur les cinétiques de transformation de phases entre 50 et 500°C.s^{-1} sur du Zy-4 [20JAI].

Ce type d'étude à vitesse rapide, permettant de mettre en évidence une vitesse de chauffage critique, à partir de laquelle la cinétique de transformation de phase n'est plus affectée, n'a, à notre connaissance, pas été menée sur du $M5_{Framatome}$.

I.2.3.2. Modèles de transformations de phases

Différents modèles cinétiques de transformation de phases existent pour les alliages de Zr. Parmi ceux-ci, deux en particulier sont utilisés pour l'alliage $M5_{Framatome}$. Le premier a été développé au CEA par L. Portier en 2003 [03POR] et le second en 2009 par A.R. Massih [09MAS] qui l'a ensuite complété [21MAS].

Ces deux modèles reposent sur une première équation pour l'estimation de la fraction de phase β_{Zr} à l'équilibre (y_{eq}) pour une température donnée T. En plus de servir pour les termes d'écart à l'équilibre dans les équations différentielles dans le comportement anisotherme, cette équation permet de définir à tout instant du transitoire (complexe) le « sens » de la transformation $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$. En toute rigueur, ces équations, ayant été identifiées à partir d'une courbe « à vitesse nulle » extrapolée à partir de données expérimentales à vitesses lentes avec la méthode de Zhu & Devlétian [91ZHU], décrivent de fait un état de « quasi-équilibre ».

A cette équation de quasi-équilibre s'ajoutent une ou deux équations utilisées pour traduire l'effet de la vitesse sur les cinétiques de transformation de phases au chauffage et au refroidissement. Ces modèles phénoménologiques reposent sur le produit d'un terme thermiquement activé et d'un terme d'écart à l'équilibre (mettant en jeu le modèle de quasi-équilibre).

Le terme thermiquement activé comprend dans les deux cas un terme traduisant, d'après les auteurs, une énergie d'activation regroupant les phénomènes de germination et de croissance de la nouvelle phase. Cette énergie sera appelée « énergie d'activation apparente » dans la suite de ce manuscrit.

Une étude de la littérature a permis de définir un intervalle de valeurs « physiques » pour cette énergie d'activation apparente entre 110 et 400 kJ.mol^{-1} sur la base des énergies d'activation

de la diffusion dans les alliages Zr-Nb. En effet, l'énergie d'activation de l'auto-diffusion du Zr (α et β) est comprise entre 110 et 150 kJ.mol^{-1} d'après [90LAN] et [11NEU]. L'énergie d'activation de la diffusion du Nb dans les phases α et β du zirconium a été mesurée et est comprise entre 130 et 250 kJ.mol^{-1} et entre 110 et 240 kJ.mol^{-1} d'après les handbooks [90LAN] et [11NEU]. De plus, les auteurs [86PIO] et [89IRI] ont déterminé que l'énergie d'activation de la diffusion interphase α/β est comprise entre 100 et 310 kJ.mol^{-1}. Dans le cas de la diffusion de l'oxygène dans le zirconium l'énergie est comprise entre 170 et 220 kJ.mol^{-1} dans la phase α et vaut environ 120 kJ.mol^{-1} dans la phase β ([58PEM] et [59MAL]). Ces énergies ont, principalement, été mesurées dans le cas d'alliages binaires. Il n'est pas exclu que ces énergies soient affectées par l'ajout d'autres éléments.

Pour l'identification des équations de quasi-équilibre, le modèle CEA a été basé sur les données d'« équilibre » fournies par [02BRA] tandis que pour le modèle de Massih, ce sont les données de [00FOR] qui ont été utilisées.

Pour la partie cinétique du modèle, Portier [03POR] s'est appuyée sur des données au chauffage et au refroidissement issues d'essais de dilatométrie sur des éprouvettes prélevées à 45°/DA. Massih [21MAS] s'est appuyé sur les cinétiques de transformation de phases obtenues par dilatométrie sur des éprouvettes prélevées dans la direction axiale de la gaine et publiée par [00FOR]. Cet article ne contenant pas de cinétiques de transformation au refroidissement, Massih n'a pas pu tester son modèle pour ce segment.

Les formalismes utilisés pour les deux modèles sont présentés ci-dessous. Les notations utilisées dans les modèles ont été adaptées pour faciliter la comparaison.

Modèle CEA [03POR]

L'équation choisie pour représenter le quasi-équilibre est adaptée d'une fonction Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK, [37KOL, 39JOH, 39AVR, 40AVR]) :

$$y_{eq} = 1 - \exp\left[\left(-K_0\left(T_{eq} - T_0\right)\right)^n\right] \qquad \textbf{Eq. I.2}$$

$$T_0 = 700°C \quad K_0 = 6{,}25 \times 10^{-3}\ K^{-1} \quad et\ n = 4{,}284$$

Ici, y_{eq} représente la fraction de phase β_{Zr} à l'équilibre à la température T_{eq}. T_0 est la température de début de transformation. K_0 et n sont des coefficients ajustables.

Au chauffage, le modèle CEA utilise le modèle de Holt [80HOL] qui repose sur l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dy_\beta}{dt} = K(T) \times \left|T - T_{eq}\left(y_\beta\right)\right|^m \qquad \textbf{Eq. I.3}$$

Avec

$$K(T) = K_0 exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad \textbf{Eq. I.3b}$$

$K_0 = 1.495 \times 10^{11}\ s^{-1}$, E/R = 44056 K (E ≈ 366 kJ.mol^{-1}) et m = 2.2

Ici, y_β représente la fraction de phase β à la température *T*, *E* est l'énergie d'activation apparente, *R* est la constante des gaz parfaits et *m* et *K* sont des coefficients ajustables. T_{eq} est la température à l'équilibre pour la fraction y_β considérée. Elle est obtenue à l'aide de l'Eq. I.2.

Ce modèle est utilisé dès que la température dépasse la température de début de transformation Ts, dont l'évolution en fonction de la vitesse de chauffage (en °C.s^{-1}) est donnée par la relation empirique suivante :

$$Ts = A \times {V_{Ch}}^{B} \qquad \textbf{Eq. I.4}$$

A = 749,16 °C et B =0,029

La Figure I.20 présente les courbes calculées avec les modèles de quasi-équilibre et de chauffage à 0,17, 10 et 100°C.s^{-1}. Pour comparaison, la courbe de quasi-équilibre extrapolée avec la méthode Zhu & Devlétian, la courbe moyenne de calorimétrie obtenue pour des essais au chauffage à 0,17°C.s^{-1} et les fractions de phase β_{Zr} déterminées lors des essais de chauffages interrompus à 10°C.s^{-1} (cf. I.2.2.2.) sont aussi tracés. Un excellent accord est obtenu au quasi-équilibre et à 0,17°C.s^{-1}.

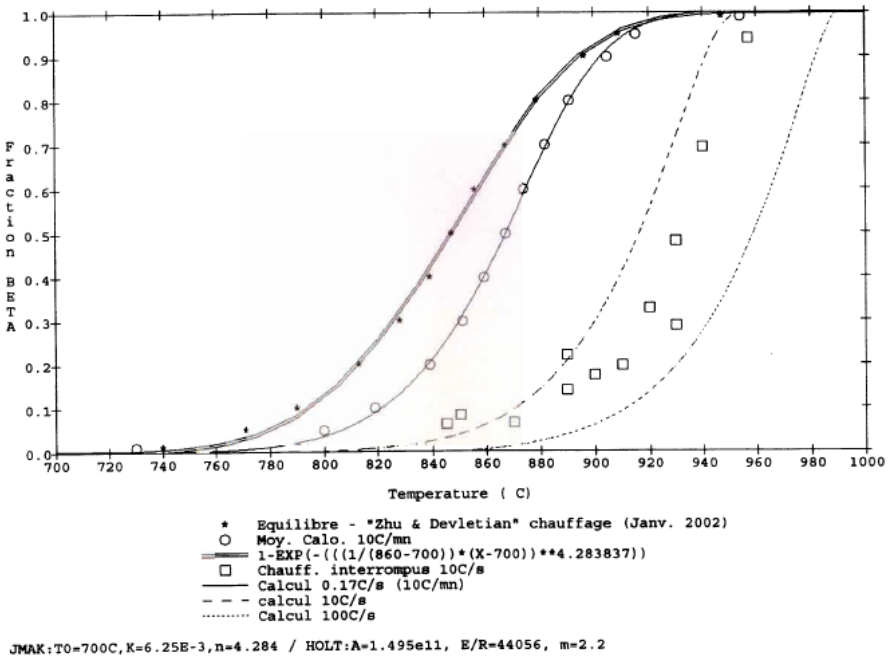

Figure I.20. Validation des modèles de quasi-équilibre et de chauffage du modèle CEA [03POR].

Pour le refroidissement, le modèle CEA n'utilise pas le modèle de Holt car lorsque la vitesse augmente, les modèles purement basés sur la diffusion ne convergent pas vers une fraction de phase β_{Zr} nulle à basse température. Dans l'expression de ces modèles, la contribution de la décroissance drastique du terme thermiquement activé l'emporte sur l'augmentation du terme d'écart à l'équilibre sur la vitesse instantanée de transformation de phase. La Figure I.21 illustre ce fait en comparant les courbes calculées avec ce modèle pour des refroidissements à 10 et 100°C.s^{-1} à des cinétiques expérimentales déterminées sur Zy-4 (pour lequel la transformation est complète et n'est, de plus, pas ralentie par la diffusion du Nb). L'accord entre le modèle de Holt et les données expérimentales à 10°C.s^{-1} est satisfaisant mais, pour la vitesse de 100°C.s^{-1}, le modèle sous-estime fortement la cinétique de transformation. Par exemple, il estime une fraction de phase β_{Zr} d'environ 40% à 700°C alors que l'expérience montre que la transformation est terminée à cette température.

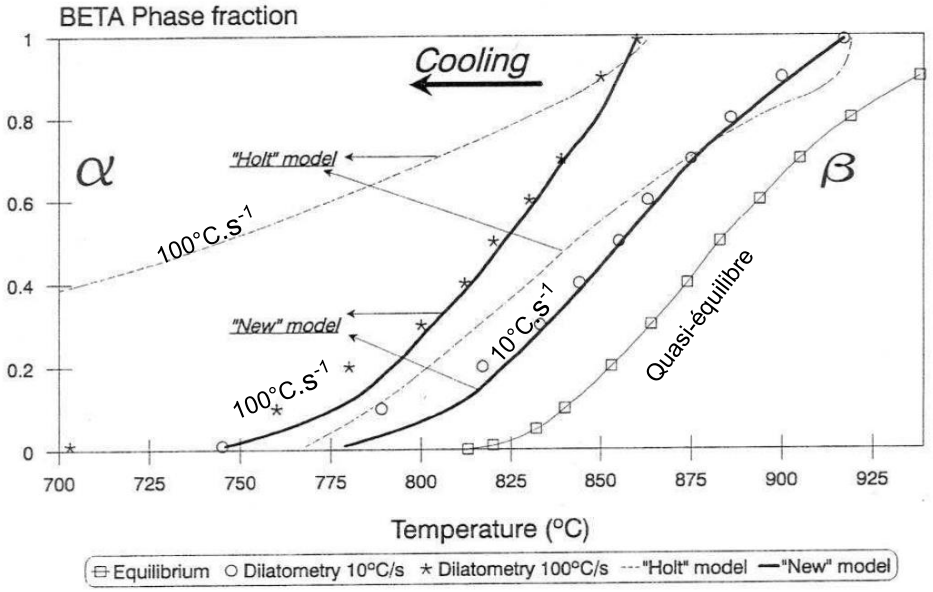

Figure I.21. Comparaison des courbes expérimentales au refroidissement sur du Zy-4 avec les cinétiques calculées à l'aide du modèle de Holt et du « nouveau » modèle basé sur l'Eq. I.5 [00FOR].

Le modèle CEA utilise alors une autre relation empirique dite « New » model sur la Figure I.21 :

$$\frac{dy_\beta}{dt} = -K(T) \times y_\beta(1 - y_\beta) \qquad \textbf{Eq. I.5}$$

Avec

$$K(T) = \left|T - T_{eq}(y_\beta)\right|.\exp\left(A + B\left|T - T_{eq}(y_\beta)\right|\right) \qquad \textbf{Eq. I.5.b}$$

A = - 8,0 et B = 0,054 K^{-1}

L'intérêt de cette relation est de forcer la convergence vers une fraction nulle de phase β_{Zr} à basse température. De plus ce modèle reste relativement simple avec seulement deux paramètres à ajuster (*A* et *B*).

De la même manière qu'au chauffage, l'Eq. I.5 n'est utilisée que pour des températures inférieures à la température Ts au refroidissement, qui est déterminée à l'aide de la relation suivante (avec V_{ref} en °C.s^{-1}) :

$$Ts = A + B \times \ln\left(V_{ref}\right) \qquad \textbf{Eq. I.6}$$

A = 891,5 °C et B = -15,6°C

Lors de l'application de ce modèle à des cycles thermiques non-monotones, le terme $T-T_{eq}$ est calculé à chaque pas de temps. Si ce terme est positif, le modèle de chauffage est utilisé et s'il est négatif c'est le modèle de refroidissement qui est utilisé.

Modèle de Massih [21MAS]

L'équation choisie pour représenter la fraction de phase β_{Zr} en fonction de la température en conditions de quasi-équilibre est la suivante :

$$y_{eq} = \frac{1}{2}\left[1 + tanh\left(\frac{T_{eq} - T_{cent}}{T_{span}}\right)\right] \; et \begin{cases} T_{cent} = \dfrac{T_\alpha + T_\beta}{2} \\ T_{span} = \dfrac{T_\beta - T_{cent}}{2{,}3} \end{cases} \qquad \textbf{Eq. I.7}$$

T_α = 743°C et T_β = 969°C

Où y_{eq} représente la fraction de phase β_{Zr} à la température de quasi-équilibre T_{eq} (K) et les températures T_α (K) et T_β (K) représentent les températures telles que la fraction de la phase correspondante est de 99%.

Pour les équations d'évolution des fractions de phases au chauffage et au refroidissement, Massih [21MAS] propose deux formalismes différents.

Le premier, appelé modèle A, est préconisé pour la simulation de chauffages/refroidissements à vitesse q ($K.s^{-1}$) constante. Il est basé sur l'équation suivante :

$$\frac{dy_\beta}{dt} = k(T) \times \left(y_{eq}(T) - y_\beta\right) \qquad \textbf{Eq. I.8}$$

Avec

$$k(T) = (A + B|q|)\; exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ au chauffage}$$
$$k(T) = (A + B|q|) \times \; exp\left(-\frac{E}{R(T+T_b)}\right) \text{ au refroidissement} \qquad \textbf{Eq. I.8.b}$$

A = 60457 s^{-1}, B = 18129 K^{-1} et E/R = 16650 K (E ≈ 138 $kJ.mol^{-1}$)

Ici y_β représente la fraction de phase β_{Zr} à la température T. D'après l'auteur, $k(T)$ représente un taux d'accroissement qui dépend des vitesses de germination et croissance de la phase β_{Zr} donc de la température. Cette dépendance est donnée par une loi d'Arrhenius avec l'énergie d'activation apparente E ($J.mol^{-1}$) qui combine les énergies d'activation pour la germination/croissance. A et B sont des paramètres à ajuster sur les données expérimentales.

L'énergie d'activation apparente E utilisée dans ce modèle est plus faible que celle du modèle CEA mais reste dans la gamme des énergies d'activation de la diffusion dans les alliages Zr reportées dans la littérature.

Le modèle représente bien les données expérimentales à 10 et 100°$C.s^{-1}$, comme le montre la Figure I.22.

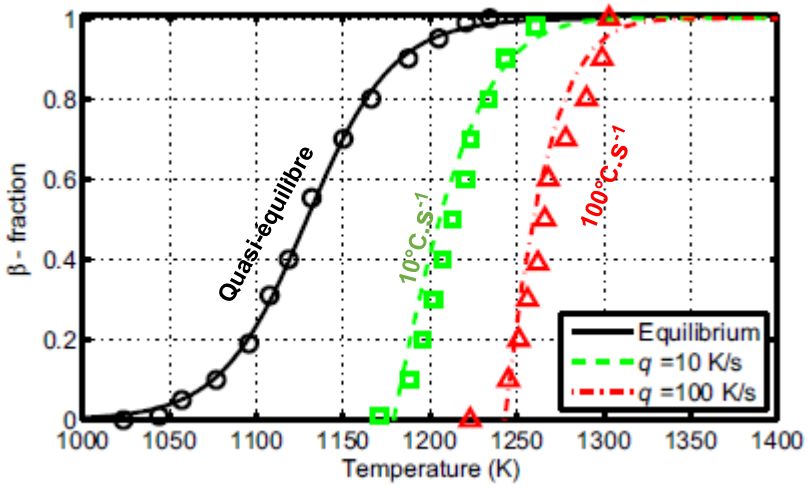

Figure I.22. Comparaison des prédictions du modèle de quasi-équilibre (noir) et du modèle A au chauffage à 10 (vert) et 100 °C.s^{-1} (rouge) avec les données expérimentales [21MAS]. Les courbes calculées sont représentées par des lignes et les cinétiques expérimentales sont représentées par des symboles non-reliés.

Les auteurs n'ont pas pu valider le modèle au refroidissement par manque de données expérimentales publiées.

Le modèle B se dispense d'un terme traduisant la vitesse de rampe et est donc plus adapté pour des cycles thermiques à vitesse variable, comme ceux étudiés pour le scénario APRP. Il est basé sur l'équation suivante :

(Chauffage, $y_\beta < y_{eq}$)

$$\frac{dy_\beta}{dt} = k(T) \times \left(\left(y_{eq}(T) - y_\beta\right) \pm \frac{b}{y_{eq}(T)} \left(y_{eq}(T) - y_\beta\right)^2 \right) \qquad \textbf{Eq. I.9}$$

(Refroidissement, $y_\beta > y_{eq}$)

Avec

$$k(T) = B\, exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ au chauffage}$$
$$k(T) = \min\left(k^*, B\, exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right) \qquad \textbf{Eq. I.9.b}$$

b = 0,3 ; B = 6,45 x 10^{18} s^{-1} ; E/R = 54000 K (E ≈ 449 kJ.mol^{-1}) ; k^* = 1/6 s^{-1}

B (s^{-1}) et *b* et k^* étant des paramètres à ajuster sur les cinétiques expérimentales.

L'énergie d'activation apparente identifiée ici est un peu supérieure à la gamme des énergies d'activation de la diffusion dans les alliages Zr reportées dans la littérature.

La Figure I.23 valide le modèle de quasi-équilibre et le modèle B au chauffage à 10 et 100 °C.s^{-1} en regard de données expérimentales. Un excellent accord est obtenu globalement, même si la transformation calculée démarre à plus basse température que les données expérimentales.

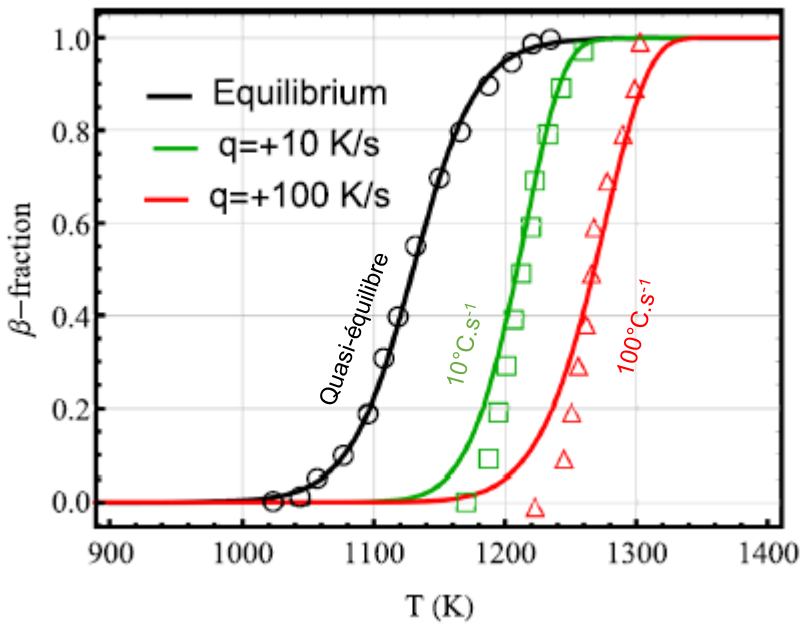

Figure I.23. Comparaison des prédictions du modèle de quasi-équilibre (noir) et du modèle B au chauffage à 10 (vert) et 100 °C.s^{-1} (rouge) avec les données expérimentales [21MAS]. Les courbes calculées sont représentées par des lignes et les cinétiques expérimentales sont représentées par des symboles non-reliés.

Encore une fois, le modèle au refroidissement n'a pas pu être validé pour le $M5_{Framatome}$ par manque de données expérimentales publiées. Néanmoins, la Figure I.24 illustre les capacités du modèle B à prédire l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} (Figure I.24.b) au cours d'un cycle thermique irrégulier (Figure I.24.a), plus représentatif des conditions hypothétiques d'un scénario APRP.

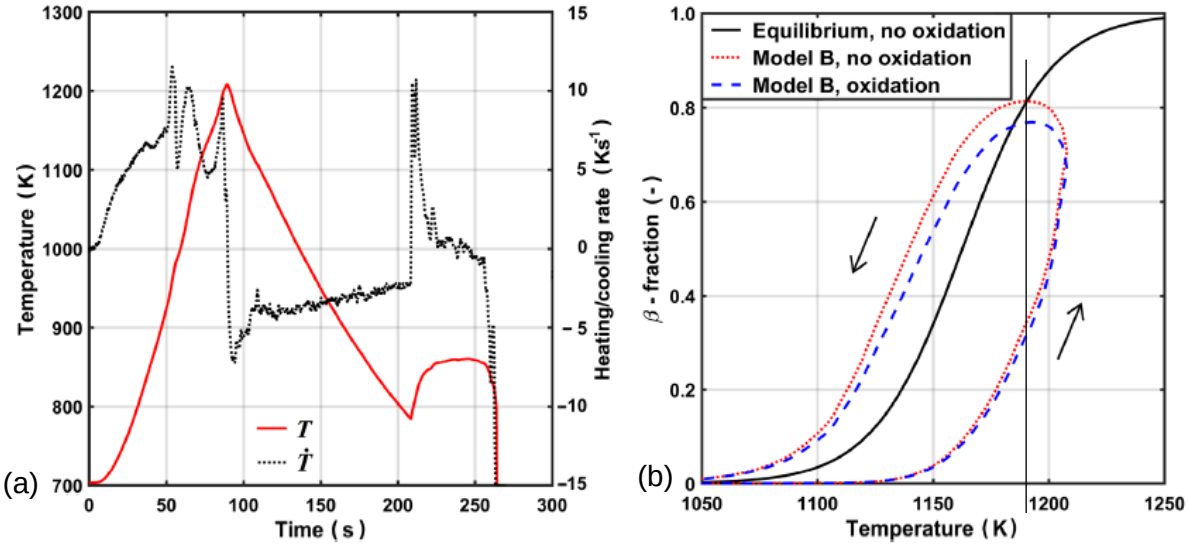

Figure I.24. Illustration des possibilités du modèle B pour la prédiction de l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} (b) au cours d'un cycle thermique représentatif des conditions hypothétiques d'un scénario APRP (a) [21MAS]. Le calcul a été réalisé dans le cas d'un alliage Zy-4 avec ou sans prise en compte de l'oxydation pouvant survenir à haute température. Le modèle avec oxydation n'est pas présenté dans ce mémoire.

Ce cycle thermique est principalement composé d'un premier chauffage jusqu'à environ 937°C (domaine biphasé) avec une vitesse moyenne d'environ 6-7°C.s^{-1} et d'un refroidissement jusqu'à environ 520°C à 3-4°C.s^{-1}. Un deuxième pic de température est ensuite effectué mais dans un domaine de température trop bas pour affecter les fractions de phases.

Au cours de ce cycle thermique le modèle prédit environ 70% de phase β_{Zr} formée à 937°C, la température maximale atteinte au premier chauffage. Au début de refroidissement, la fraction continue d'augmenter jusqu'à atteindre 80% au croisement avec la courbe d'équilibre, vers 917°C. A partir de ce point, la fraction de phase β_{Zr} commence à décroitre immédiatement et devient nulle aux alentours de 780°C.

L'auteur n'a donc pas pu comparer les prédictions de son modèle avec des données expérimentales car il n'existe pas, à notre connaissance, de données publiées concernant l'évolution des fractions de phases pour un cycle chauffage/refroidissement dans le domaine biphasé. C'est justement l'un des objectifs de notre étude.

I.2.4. Effets d'historique de température

A. Hellouin de Ménibus a mené une étude préliminaire sur l'effet d'une première excursion à haute température, puis d'un retour dans le domaine majoritairement α_{Zr}, sur la cinétique de transformation de phases $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ lors d'un second chauffage [14HEL]. Différents cycles thermiques, sur la même base que celui présenté sur la Figure I.25, ont été réalisés en dilatométrie sur des éprouvettes prélevées à 45°/DA (cf. section I.2.2.1.). Ces cycles présentent deux excursions successives à haute température (domaine biphasé ou 100% β_{Zr}) séparées par un palier de 5 secondes à 580°C (domaine majoritairement α_{Zr}). La première excursion est référencée comme « premier pic » dans la suite de ce document. Ce premier pic est composé d'un chauffage à 50°C.s^{-1}, d'un palier de 5 secondes à la température maximale, appelée T_{pic}, et d'un refroidissement à 10°C.s^{-1}. La seconde excursion, appelée « second pic » se compose d'un chauffage à 10°C.s^{-1} jusqu'à 1050°C suivi d'un palier de 5 secondes avant de refroidir jusqu'à température ambiante à 10°C.s^{-1}. Le changement de Tpic a permis de former différentes fractions de phase β_{Zr}. Cette phase est alors majoritairement retransformée (> 90% α_{Zr}) à la fin du palier intermédiaire à 580°C. L'objectif de cette étude était de déterminer l'influence de cette fraction de phase β_{Zr} formée lors du premier pic, sur la cinétique ultérieure de transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ lors du second chauffage (second pic). Dans la suite, les échantillons seront identifiés selon la fraction de phase β_{Zr} formée lors du premier pic. Cette fraction a été estimée à l'aide du modèle CEA (cf. section I.2.3.2.) et sera notée β_{pic} dans la suite.

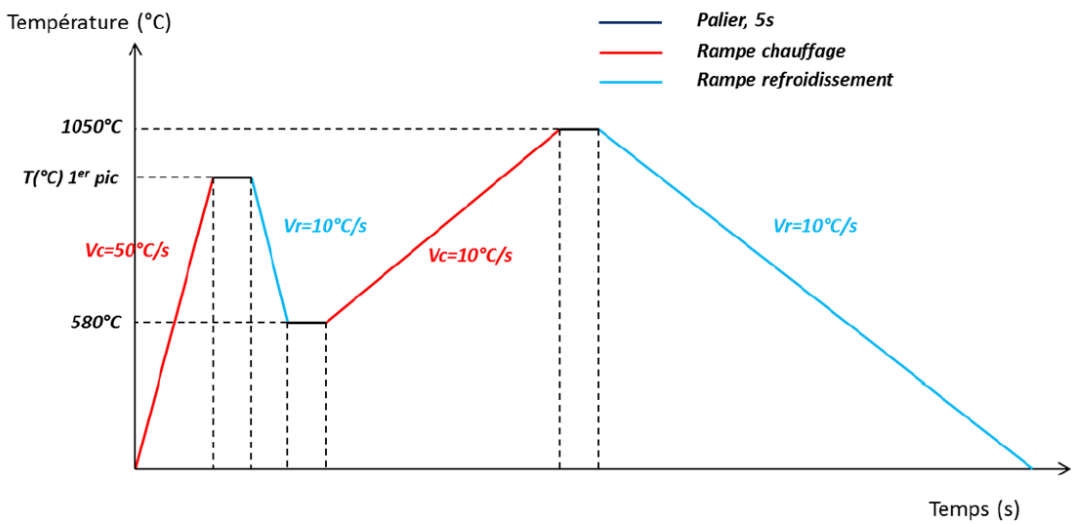

Figure I.25. Transitoire de température type d'un essai « premier pic » [14HEL].

Les effets du premier pic, observés par les auteurs, sont doubles et présentés dans les deux sous-paragraphes suivants.

<u>Evolution de la texture cristallographique :</u>

Le premier effet observé concerne la texture de l'échantillon. Il se manifeste par une évolution du coefficient de dilatation thermique linéique, mesuré à 45°/DA entre 650 et 750°C au second chauffage, en fonction de la fraction de β_{Zr} transformée lors du premier pic (cf. Figure I.26). Ce coefficient varie peu pour des valeurs de β_{pic} inférieures à 80%. Il correspond dans ce cas au coefficient typique de la réponse dilatométrique des échantillons à l'état de réception (du fait de l'effet de la texture cristallographique initiale). Par contre, le coefficient mesuré augmente de manière non négligeable au-delà de ce seuil d'environ 80% et tendrait vers le coefficient caractéristique d'une texture globalement isotrope. Un léger phénomène de retour est observé pour une transformation totale lors du premier pic.

L'auteur en conclut qu'une valeur de β_{pic} supérieure à 80% permet de rendre plus isotrope la texture de la gaine, une fois celle-ci revenue dans le domaine α_{Zr}. Cet effet avait déjà été identifié pour un passage dans le domaine 100% β_{Zr} [93BEC, 09ROM]. Ce phénomène est à relier aux différents « variants » cristallographiques produits lors des deux transformations de phases successives, au chauffage, puis au refroidissement (cf. section I.1.2.). En effet, selon les relations d'orientation de Burgers [34BUR] et en l'absence de « sélection de variants », la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ au chauffage génère 6 variants, qui eux-mêmes peuvent générer chacun 12 variants lors de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement. Même si les structures/phases « filles » gardent une certaine mémoire de la texture cristallographique initiale, cette production de nouvelles orientations cristallines au cours des deux transformations de phases successives, est donc susceptible de réduire la texture cristallographique globale et de la rendre plus isotrope, avant le deuxième chauffage imposé, d'où l'effet observé sur le coefficient de dilatation. Toutefois, il a été ponctuellement observé qu'une « sélection de variants » pouvait se produire lors des deux transformations de phases $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ et $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ successives au sein d'un alliage de Zircaloy-4 (texturé au départ) ayant été cyclé jusque dans le domaine β_{Zr} [04GEY], ceci conduisant à garder un indice de texture élevé après le cycle thermique imposé.

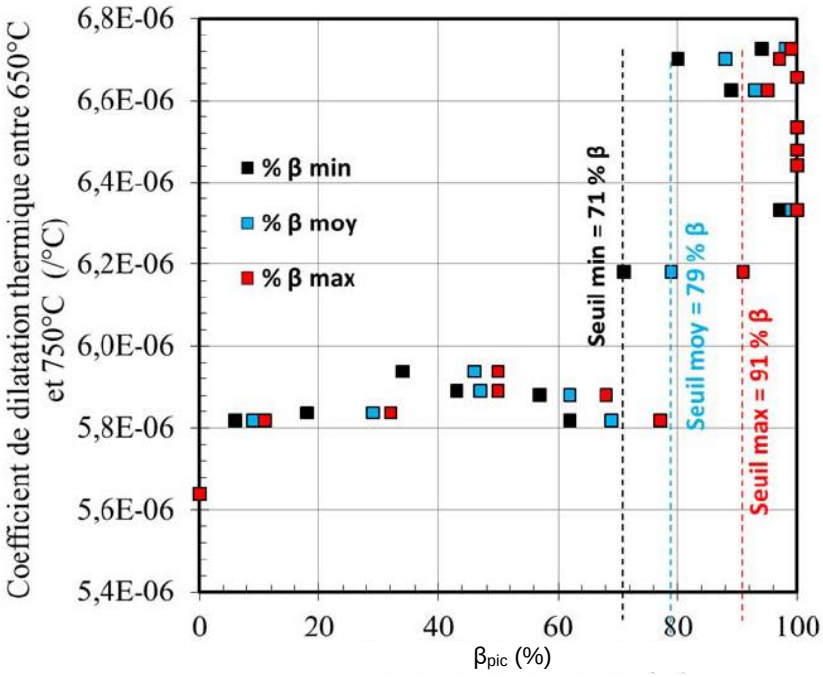

Figure I.26. Evolution du coefficient de dilatation thermique entre 650°C et 750°C au second chauffage en fonction de β_{pic} [14HEL].

<u>Effet sur la cinétique $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ lors du deuxième chauffage :</u>

Le deuxième effet mis en évidence concerne la cinétique de transformation de phases $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$. En traçant son évolution au second chauffage, en fonction de la température de premier pic, un effet de seuil est une nouvelle fois observé autour de β_{pic} = 80%, correspondant à une valeur de Tpic de 920-940°C. Pour une valeur de β_{pic} > 80%, les températures de transformation, à fraction de phase transformée donnée, seraient abaissées de 56°C en moyenne. Une nouvelle fois un effet de « retour » est observé si la transformation au 1er pic est complète, ce qui n'induit plus alors qu'un abaissement des températures de l'ordre de 37°C par rapport à la transformation au premier chauffage. (cf. Figure I.27)

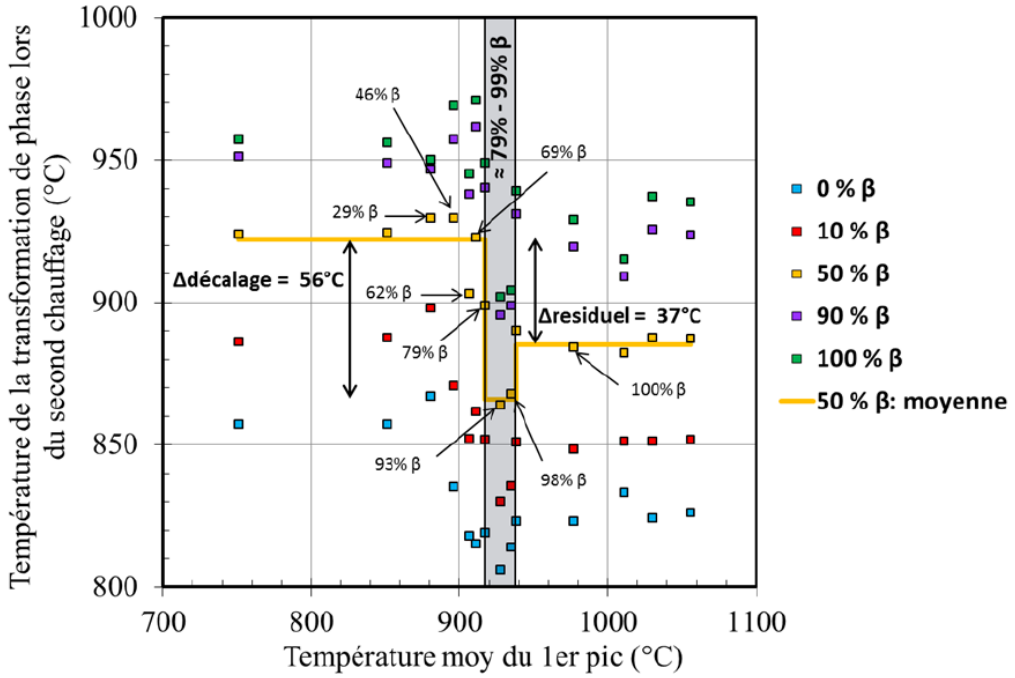

Figure I.27. Effet de la température Tpic sur la cinétique de transformation de phases [14HEL].

La Figure I.28 présente des microstructures caractéristiques des différents domaines identifiés. Dans le cas d'un premier pic sous le seuil, la microstructure obtenue (Figure I.28.b) est similaire à l'état de réception, en morphologie et en taille de grains (Figure I.28.a). En revanche les microstructures après le seuil sont très différentes puisqu'elles sont de type Widmanstätten (Figure I.28.c et d). Les colonies de lattes sont sensiblement plus grossières dans le cas d'une transformation complète (Figure I.28.d).

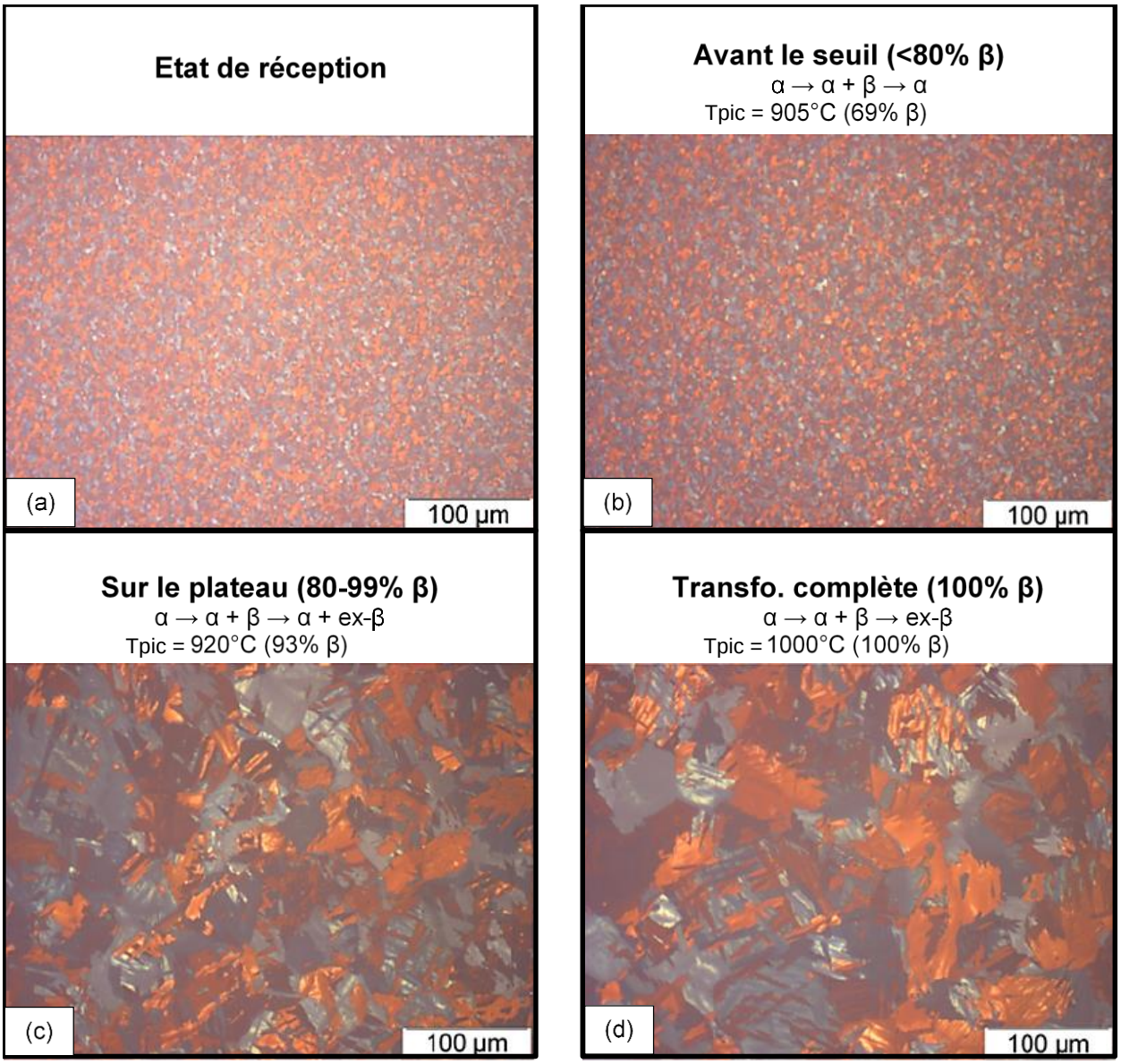

Figure I.28. Clichés pris au microscope optique en lumière polarisée de coupes dans le plan défini par les directions radiale et circonférentielle de la gaine de $M5_{Framatome}$ pour différentes fractions de β_{Zr} formées au premier pic [14HEL].

Le mécanisme schématique proposé par l'auteur pour expliquer l'effet de seuil sur la texture après un retour à 580°C est présenté sur la Figure I.29.

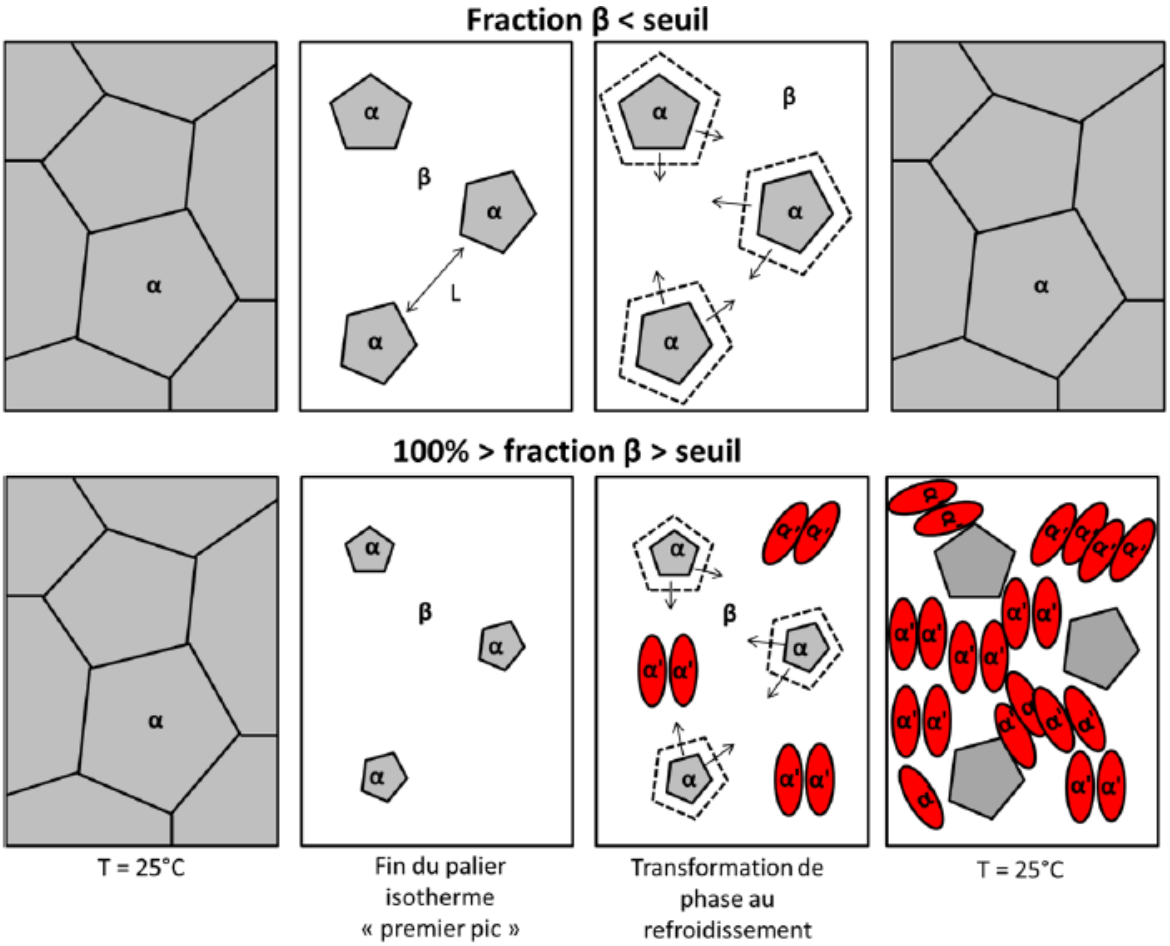

Figure I.29. Mécanisme de transformation de phases proposé par [14HEL] pour une excursion 1er pic dans le domaine biphasé.

Pour une fraction transformée inférieure à la fraction de seuil, la distance inter-îlots de phase α_{Zr} non-transformée est suffisamment faible pour que la phase ex-β_{Zr} croisse (sans nécessité de germination) à partir des grains α_{Zr} restants et conserve donc la même orientation cristalline que les grains α_{Zr} d'origine. Il y aurait donc un effet de mémoire de texture prononcé. Il est aussi possible de parler d'effet de mémoire pour la morphologie (taille) des grains. En effet, les microstructures (a) et (b) sont similaires sur la Figure I.28.

Si la distance inter-îlots de la phase α_{Zr} non-transformée est suffisamment élevée, la nouvelle phase α_{Zr} (ex- β_{Zr}, appelée α_{Zr}' sur la Figure I.28) se forme par germination/croissance en suivant les relations d'orientation de Burgers par rapport à la phase β_{Zr} mère. On obtient une microstructure de type Widmanstätten comme visible sur la Figure I.28 et potentiellement un « affaiblissement » de la texture.

Bilan sur les transformations de phases :

Dans cette section, il a été observé que les modifications de la microstructure entrainées par un passage dans le domaine β_{Zr} sont bien connues. La phase β_{Nb}, riche en Nb, est transformée au cours de la TIM au chauffage et ne se reforme pas au refroidissement. C'est une phase β_{Zr} résiduelle, métastable et enrichie au Niobium, appelée β_{Zr}^{*}(Nb), qui est conservée. Si la taille de grains de la phase α_{Zr} n'évolue pas jusqu'à la fin du domaine biphasé, la taille de grains β_{Zr} évolue drastiquement dès que la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ est complétée. Au refroidissement, une microstructure de type Widmanstätten est formée pour remplacer la microstructure équiaxe présente à l'état initial. La texture est aussi impactée par un passage dans le domaine β_{Zr}, celle-ci est moins marquée qu'à l'état initial.

Les cinétiques de transformation du $M5_{Framatome}$ au chauffage, du domaine α_{Zr} au domaine β_{Zr}, et au refroidissement, du domaine β_{Zr} au domaine α_{Zr}, ont été obtenues à l'aide de mesures de calorimétrie et de dilatométrie. Pour cela, plusieurs hypothèses de dépouillement de ces techniques de suivi indirectes ont dû être faites. Les modèles cinétiques de transformation de phases du CEA [03PO] et de Massih [21MAS] ont été identifiés à partir de ces données et les décrivent de manière satisfaisante.

Une unique étude montre que les modifications de taille de grains, de la texture, de morphologie au refroidissement et de la cinétique au second chauffage sont liées à la fraction de phase β_{Zr} formée lors d'une excursion à haute température. Si cette fraction est supérieure à 80%, alors tous ces facteurs sont modifiés, sinon ils restent équivalents à ce qu'ils étaient à l'état initial.

I.3. Propriétés mécaniques en fluage

I.3.1. Essais de cyclage thermique rapide sous pression interne

Afin d'étudier le comportement mécanique des gaines de combustible dans des conditions relativement proches du scénario APRP, un dispositif expérimental spécifique appelé EDGAR a été développé au CEA dans les années 1970. Ce dispositif, dont le schéma de principe est présenté sur la Figure I.30, permet de reproduire des cycles thermiques complexes sur des sections de gaines sollicitées en pression interne.

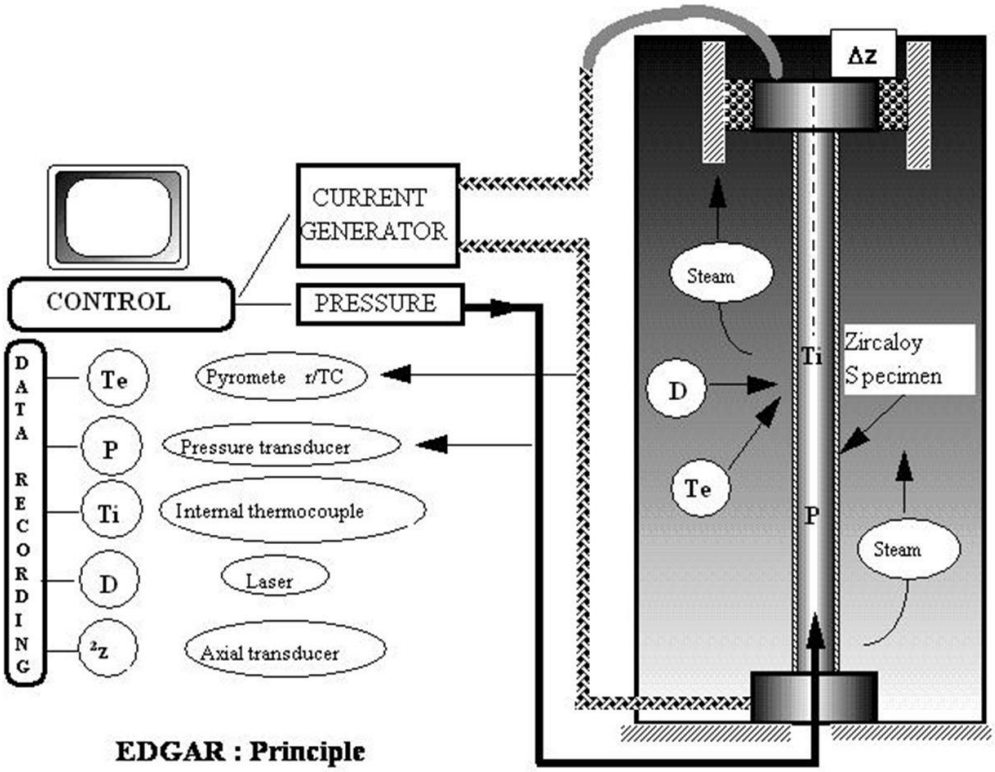

Figure I.30. Schéma de principe du dispositif EDGAR [00FOR].

Des modèles de comportement mécanique sont déduits des résultats obtenus et ont notamment pour objectif de prédire la déformation de la gaine et d'identifier des critères de rupture.

Le calcul de la contrainte circonférentielle initiale subie par la gaine sous l'action de la pression interne P_i lors d'un essai EDGAR est réalisé à l'aide de la formule suivante (hypothèse de tube mince) [15DUM] :

$$\sigma_\theta = (P_i - P_e)\frac{D_m}{2e} \qquad \textbf{Eq. I.10}$$

Avec P_e la pression externe égale à 1 bar, D_m le diamètre moyen de la gaine égal à 8,93 mm (moyenne entre le diamètre externe = 9,5 mm et le diamètre interne = 8,36 mm) et e l'épaisseur de la gaine qui est égale à 0,57 mm.

Les essais EDGAR sont réalisés avec des pressions internes allant de 5 à 150 bars ce qui correspond à une gamme de contrainte allant de 3 à 120 MPa.

Certains auteurs, comme nous, se sont intéressés au comportement en fluage sous traction uniaxial du $M5_{Framatome}$ sur cette même gamme de contrainte. C'est le cas de D. Kaddour [04KAD] et G. Trego [11TRE] dont les principaux résultats sont présentés dans la suite.

I.3.2. Comportement viscoplastique du $M5_{Framatome}$

Le comportement en fluage sous traction uniaxial des alliages de zirconium, et en particulier du $M5_{framatome}$, a été beaucoup étudié. G. Trego présente un état de l'art très complet et toujours d'actualité à ce sujet dans son manuscrit [11TRE].

De sa revue bibliographique, il ressort que le comportement en fluage des phases α et β est généralement bien décrit par la loi de Norton :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{A}{T} \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^n \qquad \textbf{Eq. I.11}$$

- $\dot{\varepsilon}$, la vitesse de déformation en s^{-1}
- A, une constante en $K.s^{-1}$
- T, la température en K
- E, l'énergie d'activation de la déformation viscoplastique en $J.mol^{-1}$
- R ≈ 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, la constante universelle des gaz parfaits
- σ, la contrainte appliquée en MPa
- σ_0 = 1 MPa, la contrainte de référence
- n, l'exposant de Norton

Le coefficient de Norton n varie en fonction du mécanisme prépondérant influant sur la déformation du matériau. Dans le cas des alliages Zr, il est généralement reconnu qu'une valeur proche de 1 équivaut à un régime de fluage basé sur la diffusion en volume ou le long des joints de grains. Cela a été prouvé par la dépendance de la vitesse de fluage à la taille de grains qui correspond au modèle de Coble (cf. section I.3.2.4.). Pour des valeurs supérieures, le mécanisme prépondérant serait le mouvement des dislocations (montée et/ou glissement). Dans la suite, ces deux régimes seront respectivement appelés régime de fluage diffusionnel et régime de fluage dislocation.

Dans cette section, seuls les résultats obtenus sur le $M5_{Framatome}$ seront présentés afin de décrire, de la manière la plus claire et précise possible, les connaissances actuelles sur le comportement en fluage de cet alliage.

Cette section est structurée en deux parties. La première comporte une description du comportement du $M5_{Framatome}$ dans chacun des domaines métallurgiques traversés lors d'un chauffage depuis l'état de réception. La seconde traitera de l'évolution de ce comportement en fonction de l'historique de température.

La première partie est découpée en cinq sous-parties. Les trois premières traitent respectivement du comportement dans le domaine monophasé α_{Zr}, le domaine monophasé β_{Zr} et le domaine biphasé $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$. Les travaux de G. Trego mettant en évidence un effet important de la taille de grains sur le comportement des deux phases, cet effet sera détaillé dans la quatrième sous-partie. D'autres effets de microstructure tels que la texture [78EVA, 79ROS] ou la composition chimique [78EVA, 11TRE] ont été mis en évidence mais leur impact est de second ordre et ne présentent pas un lien direct avec les résultats présentés dans ce document. Ils ne seront donc pas présentés. La cinquième sous-partie présentera le modèle de fluage utilisé pour capitaliser et représenter les données actuellement disponibles sur le comportement entre 650 et 1050°C au premier chauffage du $M5_{Framatome}$.

I.3.2.1. Domaine quasi-α_{Zr}

Le domaine α_{Zr} est souvent prolongé sous le nom de domaine quasi-α_{Zr} jusqu'à la température de 760°C. Il est associé au domaine de température où la fraction de phase β_{Zr} est faible (quelques pourcents).

La Figure I.31 présente la variation de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte axiale pour différentes températures d'essais de fluage isothermes réalisés par D. Kaddour sur des gaines [11KAD] et par G. Trego sur des tôles [21TRE]. Un bon accord est obtenu entre les deux géométries.

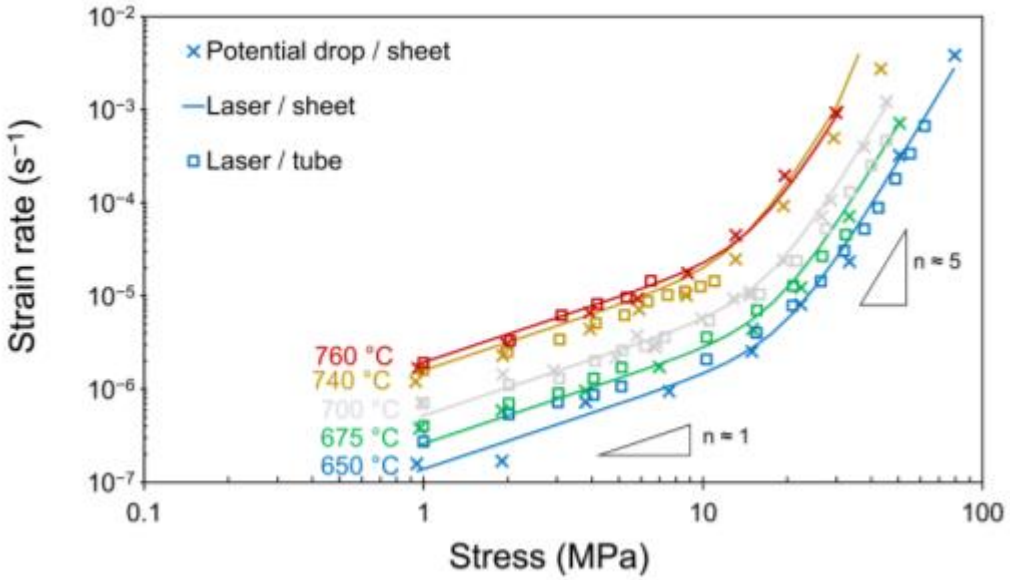

Figure I.31. Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte et de la température dans le domaine quasi-α_{Zr}. Les essais de fluage isotherme ont été réalisés sur gaines [11KAD] et sur tôles [21TRE].

Deux régimes de fluages sont identifiés avec une contrainte de délimitation qui diminue avec la température d'essai. Dans le cas des faibles contraintes (< 10-20 MPa), un coefficient de Norton égal à 1, correspondant au régime de fluage diffusionnel, est obtenu. Pour les contraintes plus élevées, un régime de fluage dislocation est obtenu avec un coefficient de Norton égal à 5.

I.3.2.2. Domaine β_{Zr}

Le domaine β_{Zr} commence à partir de 930°C, température à partir de laquelle un maintien en température amène à une taille de grains β_{Zr} très élevée (> 100 µm, cf. Figure I.12). L'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte et de la température est tracée sur la Figure I.32 pour les données de [11KAD] et [21TRE]. Dans ce domaine, seul le régime de fluage dislocation avec un coefficient de Norton égal à 4 est observé.

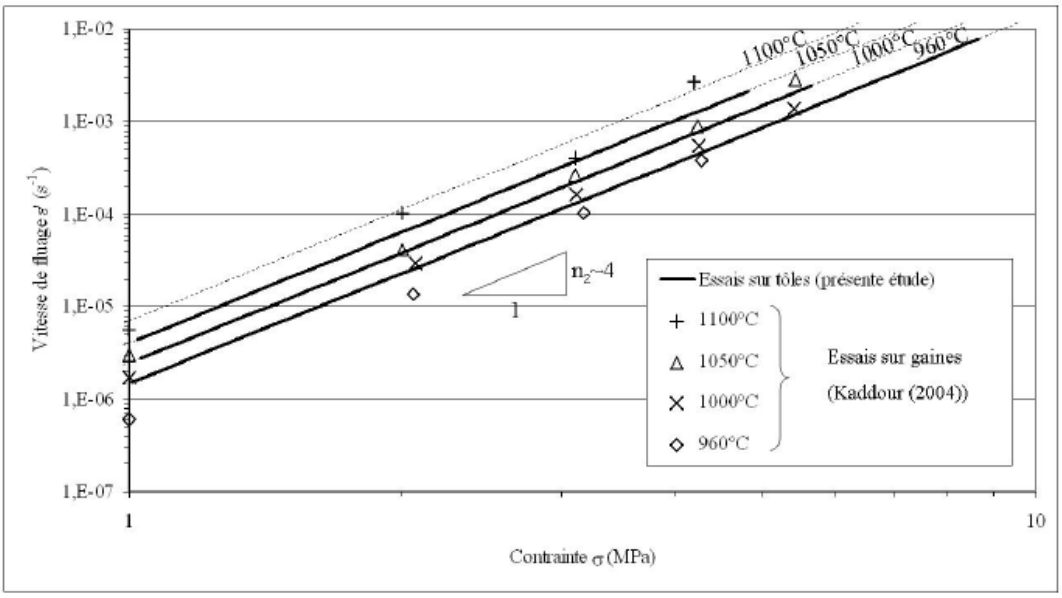

Figure I.32. Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte et de la température dans le domaine β_{Zr} [11TRE]. Les essais de fluage isotherme ont été réalisés sur gaines [04KAD] et sur tôles [11TRE].

I.3.2.3. Comportement dans le domaine biphasé

Le comportement en fluage axial du $M5_{Framatome}$ dans le domaine biphasé a principalement été étudié par D. Kaddour et G.Trego [04KAD, 11TRE]. La Figure I.33 présente l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte et de la température entre 800 et 900°C.

Comparativement aux domaines monophasés, l'effet de la température est moins notable. A part une augmentation d'un facteur 3 de la vitesse de déformation sous faible contrainte entre 820 et 840°C, les courbes sont très proches les unes des autres. Cette augmentation a été expliquée par le phénomène de percolation de la phase β_{Zr} qui survient entre ces deux températures [04KAD].

Il est à noter que pour les gammes de températures et de contraintes testées, seul un régime de fluage linéaire avec un coefficient de Norton variant entre 1,3 et 1,5 a été observé.

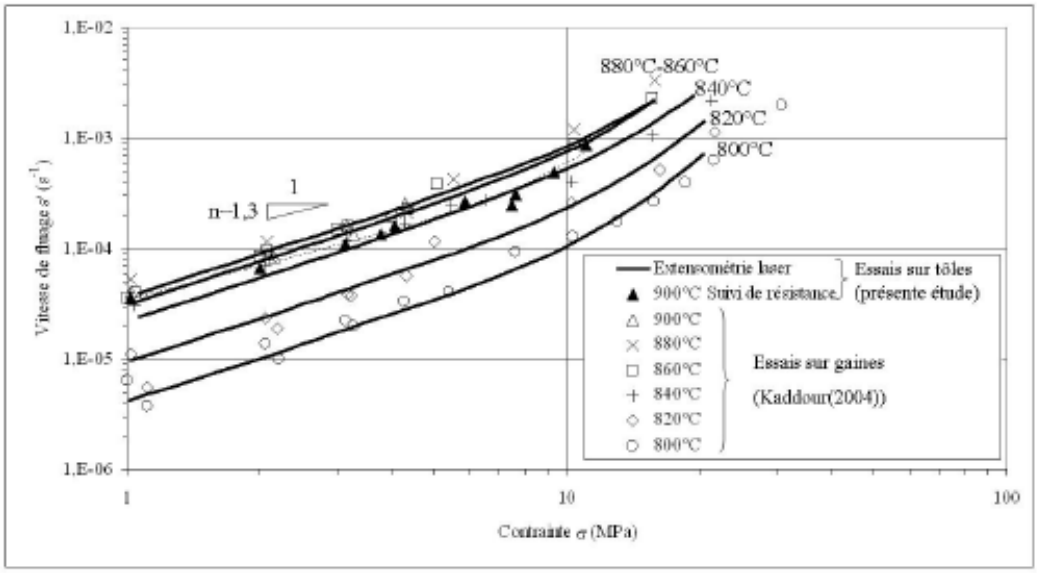

Figure I.33. Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte et de la température dans le domaine biphasé α_{Zr} + β_{Zr} [11TRE]. Les essais de fluage isotherme ont été réalisés sur gaine [04KAD] et sur tôle [11TRE].

Sur la Figure I.34, la courbe de vitesse de fluage à 860°C est tracée avec les extrapolations du comportement des phases α_{Zr} et β_{Zr} à cette température. Si, pour les contraintes supérieures à 5 MPa, la vitesse de déformation dans le domaine biphasé à basse contrainte est encadrée par celles des deux phases évaluées dans leurs domaines monophasés respectifs, ce n'est pas le cas pour les contraintes inférieures à 5 MPa. L'extrapolation du comportement des deux phases dans le domaine biphasé, à partir de leur comportement déterminé dans les domaines monophasés, n'est donc pas possible.

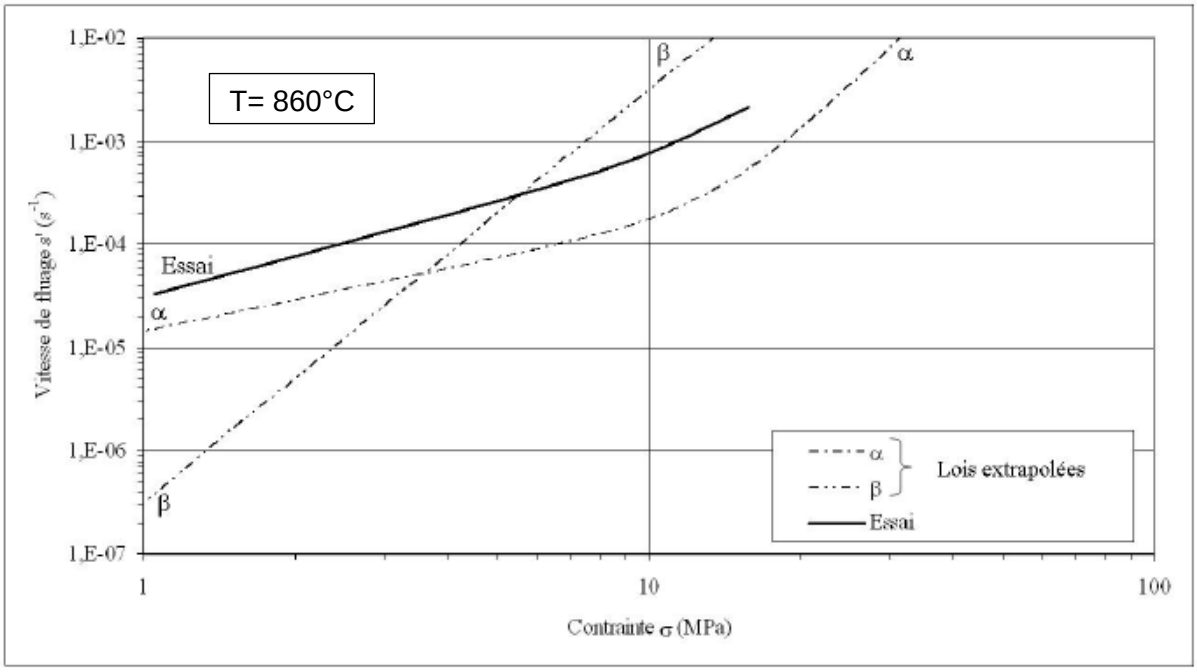

Figure I.34. Comparaison de la courbe expérimentale de fluage à 860°C (environ 50% β_{Zr}) avec le comportement extrapolé des deux domaines monophasés α_{Zr} et β_{Zr} [11TRE].

La Figure I.35 rassemble les courbes expérimentales iso-contraintes obtenues sur la gamme complète de températures testée. L'évolution de la fraction de phase α_{Zr} et de la taille de grains β_{Zr} sont aussi tracées.

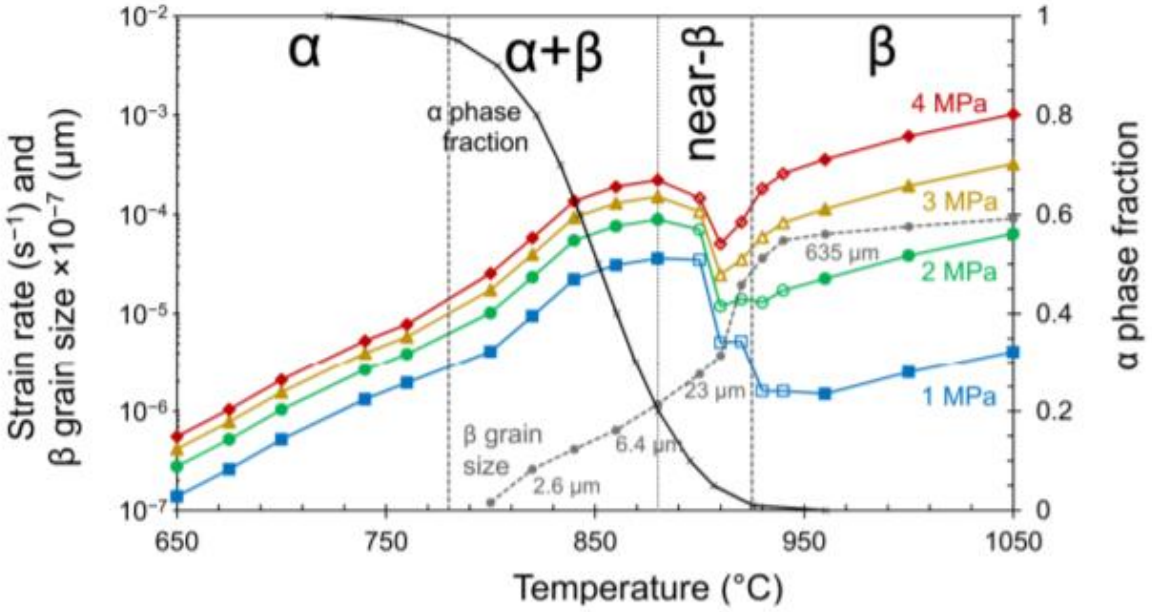

Figure I.35. Evolution de la vitesse de fluage iso-contrainte entre 650 et 1050°C [21TRE]. Les évolutions de la fraction de phase α_{Zr} et de la taille de grain β_{Zr} sont aussi tracées.

Dans les domaines monophasés, le fluage est thermiquement activé et la vitesse de déformation augmente avec la température. Une évolution similaire est observée dans le domaine biphasé entre 800 et 860°C puis la vitesse de déformation atteint un plateau jusqu'à 900°C. Entre 900 et 940°C un minimum de vitesse de déformation est observé. Ce comportement irrégulier s'accompagne de la fin de la transformation allotropique et d'un grossissement important de la taille de grains β_{Zr} qui pourraient être des éléments d'interprétation. En effet, Coble [63COB] et Nabarro et Herring [48NAB, 50HER] ont montré que dans le cas d'alliages de zirconium, la vitesse de fluage pouvait varier avec le cube ou le carré de la taille de grains respectivement.

Le domaine de température entre 860 et 920°C correspondant au haut du domaine biphasé avec une fraction de phase α_{Zr} inférieure à 20% ; il est appelé le domaine quasi-β_{Zr} dans la suite de ce mémoire.

I.3.2.4. Apport de la prise en compte de la taille de grains sur le comportement viscoplastique lors d'un premier chauffage

A l'aide de matériaux modèles présentant des tailles de grains bien définies, G. Trego a étudié l'influence de la taille de grains sur le comportement mécanique des phases α_{Zr} et β_{Zr}.

La Figure I.36 montre l'évolution de la vitesse de fluage à 700°C (domaine quasi-α_{Zr}) en fonction de la contrainte axiale (a) et de la taille de grains (b). Quelle que soit la taille de grains considérée dans cette étude, les deux régimes de fluage diffusionnel et dislocation sont observés.

Le régime de fluage diffusionnel présente une dépendance avec le cube de la taille de grains, en accord avec le modèle de Coble, tandis que le régime de fluage dislocation ne semble pas affecté par la taille de grain.

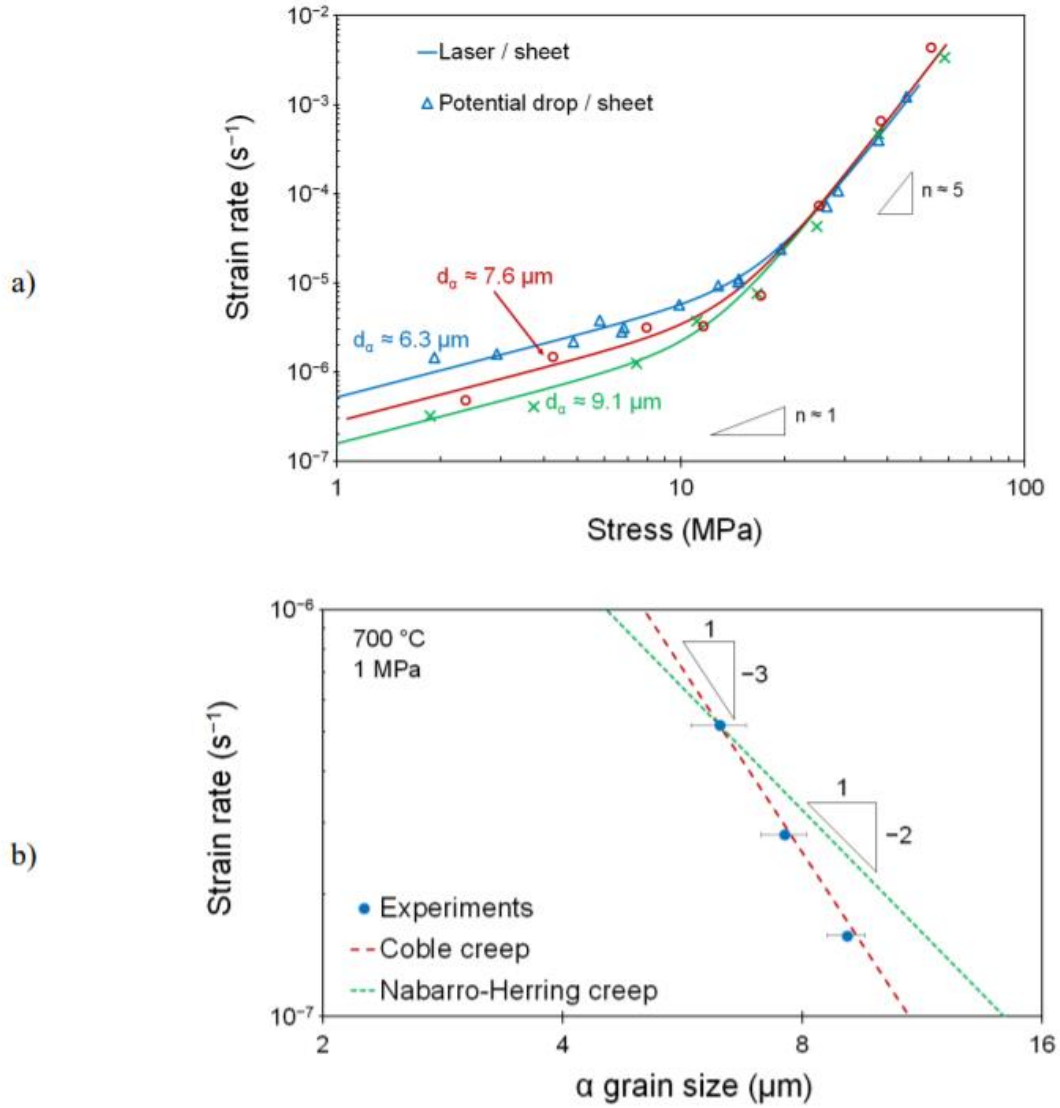

Figure I.36. Evolution de la vitesse de fluage à 700°C (domaine quasi-α) en fonction de la contrainte axiale (a) et de la taille de grains (b) [21TRE].

La Figure I.37 montre l'évolution de la vitesse de fluage à 700°C (domaine quasi-α_{Zr}) en fonction de la contrainte axiale (a) et de la taille de grains (b). La Figure I.37.a montre que pour les faibles tailles de grains, les deux régimes de fluage sont présents mais que la contrainte de transition d'un régime de fluage à l'autre diminue lorsque la taille de grains augmente. Cette figure indique également que pour des grains de 595 µm seul le régime de fluage dislocation a été observé. Cela signifie que le grossissement des grains inhibe le régime de fluage diffusionnel au profit du fluage dislocation.

Cette dépendance est tracée, pour les deux régimes, sur la Figure I.37.b. Dans le cas du régime diffusionnel la décroissance de la vitesse de déformation suit le modèle de Coble comme pour la phase α_{Zr}. La vitesse de déformation dans le régime dislocation augmente linéairement avec le carré de la taille de grains jusqu'à une valeur limite à partir de laquelle la taille de grains n'a plus d'influence sur la vitesse de déformation.

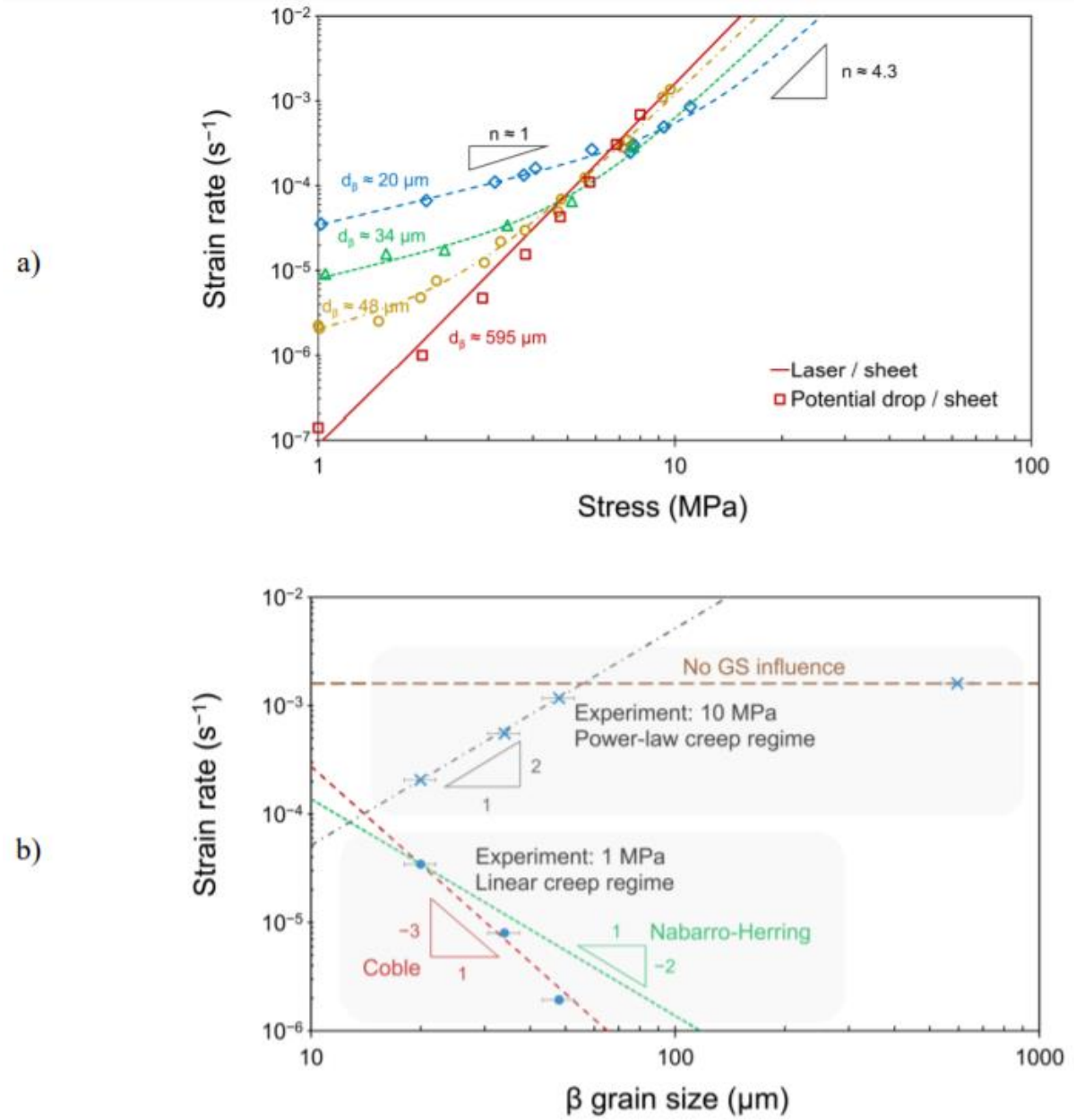

Figure I.37. Evolution de la vitesse de fluage à 900°C (domaine quasi-β) en fonction de la contrainte axiale (a) et de la taille de grains (b) [21TRE].

I.3.2.5. Modèle de comportement

Le modèle présenté ci-dessous a été validé expérimentalement pour représenter le comportement en fluage du $M5_{Framatome}$ entre 650 et 1050°C pour des contraintes allant de 1 à 100 MPa, en partant de l'état de réception.

Domaines monophasés α_{Zr} et β_{Zr}

Les équations utilisées pour représenter le comportement mécanique des phases α_{Zr} et β_{Zr} dans les deux régimes sont présentées dans le Tableau I.2 avec les valeurs correspondantes des paramètres. Ces équations sont basées sur l'équation de Norton à laquelle est ajouté un terme donnant la dépendance de la vitesse de fluage envers la taille de grains.

Phase	Régime	$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})	A ($K.s^{-1}$)	E ($kJ.mol^{-1}$)	n	d_0 (µm)	Eq
α_{Zr}	Diffusionnel	$\frac{A_1}{T}\left(\frac{d_0}{d_\alpha}\right)^3 exp\left(\frac{E_1}{RT}\right)\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{n_1}$	2,7 x10^7	200	1	6,3	**Eq. I.12**
	Dislocation	$\frac{A_2}{T} exp\left(\frac{E_2}{RT}\right)\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{n_2}$	1,2 x10^5	250	5	-	**Eq. I.13**
β_{Zr}	Diffusionnel	$\frac{A_1}{T}\left(\frac{d_0}{d_\beta}\right)^3 exp\left(\frac{E_1}{RT}\right)\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{n_1}$	4,5 x10^{18}	450	1	20	**Eq. I.14**
	Dislocation	$\frac{A_2}{T}\min\left(1,\left(\frac{d_\beta}{d_0}\right)^2\right) exp\left(\frac{E_2}{RT}\right)\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{n_2}$	7,0 x10^4	180	4	90	**Eq. I.15**

Tableau I.2. Tableau récapitulatif des équations constitutives du modèle de fluage $M5_{Framatome}$ par G. Trego [11TRE] et des variables associées.

Avec

- $\dot{\varepsilon}$, la vitesse de déformation en s^{-1}
- A, une constante en $K.s^{-1}$
- E, l'énergie d'activation de la déformation viscoplastique en $J.mol^{-1}$
- n, l'exposant de Norton
- d_0, la taille de référence des grains de la phase associée en µm
- T, la température en K
- σ, la contrainte appliquée en MPa
- σ_0 = 1 MPa, la contrainte de référence en MPa
- d_α ou d_β, la taille des grains de la phase associée en µm
- R ≈ 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, la constante universelle des gaz parfaits

La vitesse de déformation totale d'une phase est obtenue en additionnant les contributions des deux régimes :

$$\dot{\varepsilon}_i = \dot{\varepsilon}_{i,\ diffusionnel} + \dot{\varepsilon}_{i,\ dislocation} \qquad \textbf{Eq. I.16}$$

Domaine biphasé

Les données expérimentales dans le domaine biphasé n'ont pas permis d'identifier une unique valeur de l'énergie d'activation. Le comportement dans ce domaine est modélisé par homogénéisation à partir des comportements extrapolés des deux phases. Plusieurs méthodes d'homogénéisation ont été testées par G. Trego (iso-contrainte, iso-déformation, etc). La méthode la plus simple à mettre en œuvre est celle du modèle de Sachs [68SAC] qui suppose une contrainte homogène dans les deux phases. La vitesse de déformation dans le domaine biphasé est alors obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{\alpha+\beta} = \left(1 - f_\beta\right) \times \dot{\varepsilon}_\alpha + f_\beta \times \dot{\varepsilon}_\beta \qquad \textbf{Eq. I.17}$$

I.3.3. Effet d'historique de température en fluage isotherme

D. Kaddour et al. [11KAD] ont étudié l'effet de l'historique de température sur le comportement en fluage dans le domaine quasi-alpha. Pour cela, ils ont réalisé des essais de fluage isothermes à des températures (T_{test}) comprises entre 650 et 760°C. La charge a été appliquée soit après un chauffage direct à la température T_{test} soit après un chauffage jusqu'à une température T_{max}, un refroidissement jusqu'à 575°C (domaine quasi-α) et un second chauffage jusqu'à la température T_{test}. Les Figure I.38.a et b comparent les vitesses de déformation obtenues au premier chauffage (symboles) et au second chauffage (symboles reliés par des pointillés) pour des valeurs de T_{max} respectives de 865 (≈ 50 %β_{Zr}) et 1050°C (100% β_{Zr}).

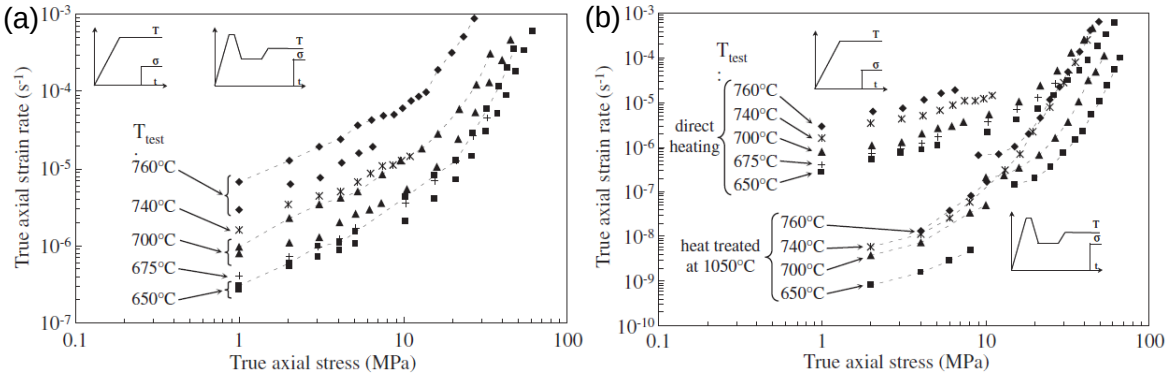

Figure I.38. Comparaison des vitesses de déformation obtenues dans le domaine quasi-α au premier chauffage avec celle obtenues après un premier cycle jusqu'à la température Tmax de 865°C (a) et 1050°C (b) [11KAD].

Les vitesses obtenues au premier chauffage et après un premier cycle à 865°C (Figure I.38.a) sont similaires sur toute la gamme de températures d'essais balayée. Ce n'est pas le cas des essais réalisés après un premier cycle à 1050°C (Figure I.38.b) où les vitesses de déformation sont diminuées d'un facteur 10 à 100 pour les faibles contraintes (< 10 MPa). Pour les contraintes plus élevées, l'écart se réduit mais reste significatif (facteur 10) aux plus hautes contraintes testées.

Les auteurs expliquent ce résultat par le fait que la microstructure quasi-équiaxe, des échantillons testés après un chauffage direct ou après un premier cycle jusqu'à 865°C (cf. Figure I.39.a, b et c), favorise le fluage diffusionnel tandis que la microstructure de type Widmanstätten, des échantillons testés après un premier cycle jusqu'à 1050°C (cf. Figure I.39.d), inhibe ce phénomène.

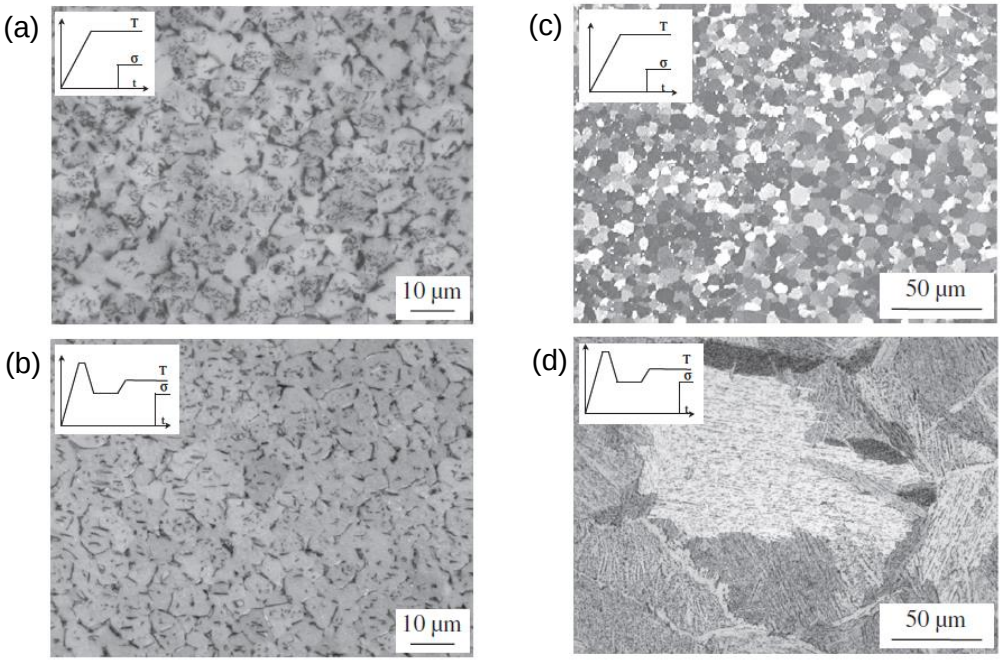

Figure I.39. Micrographies optiques en lumière blanche d'échantillons post-fluage [11KAD]. Les échantillons (a) et (b) ont été testés à 760°C après un chauffage direct et un premier cycle à 865°C respectivement. Les échantillons (c) et (d) ont été testés à 650°C après un chauffage direct et un premier cycle à 1050°C respectivement.

Afin d'identifier un potentiel effet de seuil sur le comportement viscoplastique, une démarche analogue à celle utilisée pour les transformations de phases [14HEL] a été appliquée (cf. section I.2.4.). Des essais de fluage isotherme à 700°C ont été réalisés après des premiers cycles à des températures T_{max} intermédiaires entre 865 et 1050°C. La Figure I.40 présente les variations de la vitesse de déformation avec la contrainte et la température T_{max}.

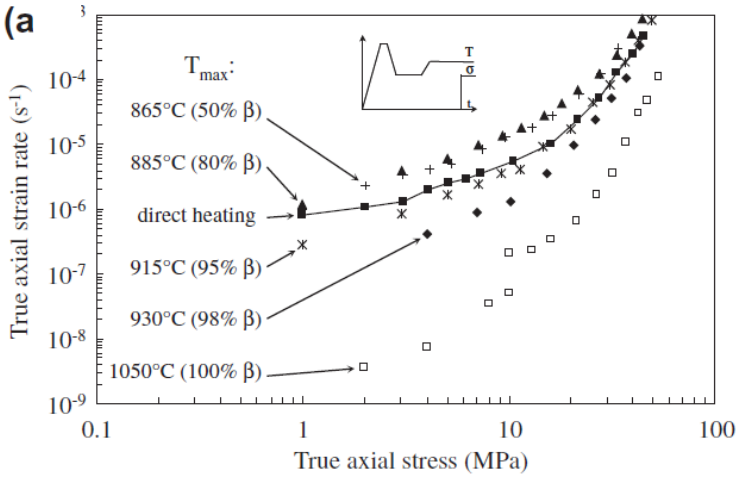

Figure I.40. Evolution du comportement en fluage à 700°C (domaine quasi-α_{Zr}) en fonction de la température maximale (T_{max}) atteinte lors d'un premier cycle à haute température [11KAD].

Pour les valeurs de Tmax de 865 et 885°C, le matériau a flué environ deux fois plus vite que lorsqu'il est testé après un chauffage direct. L'auteur justifie ce résultat par le fait que, lors du premier cycle, la phase β_{Zr} percolerait ce qui affaiblirait la structure mixte α_{Zr} équiaxe et ex-β_{Zr}. Dans le cas des valeurs de Tmax de 915 et 930°C (95 et 98% β_{Zr}), l'augmentation de la taille des ex-grains β_{Zr} à 15 et 20 µm respectivement pourrait expliquer le léger renfort observé.

Le plus grand effet sur la vitesse de fluage est obtenu pour la valeur de Tmax = 1050°C où la morphologie de la microstructure a été complètement modifiée.

I.3.4. Etude du comportement en fluage anisotherme

Kaddour et al. [11KAD] ont étudié à l'aide d'essais de fluage anisothermes, dont les courbes sont présentées sur la Figure I.41, l'effet de l'historique de transformation sur la vitesse de déformation. Comme dans le cas des essais isothermes, la vitesse de déformation est plus rapide au premier chauffage qu'au refroidissement, après un passage dans le domaine β_{Zr}. Sur la base de ces essais, l'auteur indique qu'aucun effet de plasticité de transformation n'a pu être mis en évidence au premier chauffage. Les auteurs n'ont pas commenté la déformation plus faible obtenue au refroidissement par rapport au chauffage.

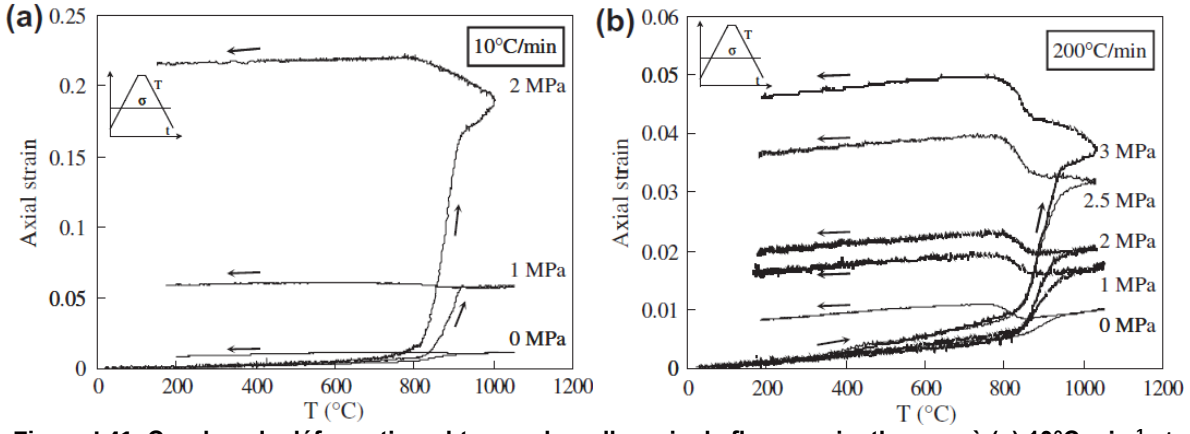

Figure I.41. Courbes de déformation obtenues lors d'essais de fluage anisothermes à (a) 10°C.min^{-1} et (b) 200°C.min^{-1}, pour différentes valeurs de contraintes. Les flèches pointant vers la gauche et la droite indiquent, respectivement, les parties de refroidissement et de chauffage [11KAD].

I.4. Conclusions de l'état de l'art

La cinétique de transformation au premier chauffage et au refroidissement, depuis le domaine 100% β_{Zr}, sur la gamme de vitesses [0,17 ; 100]°C.s^{-1} a été déterminée pour le $M5_{Framatome}$ à l'aide de techniques indirectes de suivi des transformations de phases. Des modèles cinétiques phénoménologiques existent pour représenter ces données. La comparaison entre ces techniques et la technique de suivi direct qu'est la DRXS a été effectuée par [17NGU] pour le Zy-4 mais pas pour le $M5_{Framatome}$. Cette comparaison montre un écart important entre DRXS et dilatométrie pour la vitesse 10°C.s^{-1}. Il serait donc intéressant de voir ce qu'il en est pour le $M5_{framatome}$. C'est l'objectif de chapitre IV de ce manuscrit.

Concernant l'effet de l'historique de température, les travaux de [14HEL] sur la modification de la cinétique de transformation de phase au second chauffage montrent l'existence d'un effet de seuil. Les modèles actuels ne permettent pas de décrire cette modification de comportement. De plus, ces travaux ne traitent pas le cas de la cinétique au refroidissement car elle est plus difficilement étudiable en dilatométrie lorsque la transformation n'est pas complète. Cette cinétique peut être déterminée par DRXS, comme elle l'a été dans le chapitre III de ce manuscrit. Dans le chapitre V, Un nouveau modèle de cinétique de transformation de phases sera proposé sur la base de ces nouvelles données expérimentales.

Le comportement en fluage du $M5_{Framatome}$ a été très bien caractérisé sur la gamme de température allant de 650 à 1050°C au premier chauffage. Quelques essais ont été réalisés au refroidissement et au second chauffage et semblent montrer que le passage d'une microstructure équiaxe à une microstructure de type Widmanstätten renforce considérablement (1 à 2 ordres de grandeurs) le matériau dans le domaine quasi-α_{Zr} vis-à-vis de la déformation par fluage. Une étude plus poussée permettrait de caractériser cet effet de renfort dans le domaine biphasé et le domaine 100%β_{Zr}. C'est l'objet du chapitre VI de ce manuscrit.

Chapitre II : Matériau et méthodes

Ce chapitre est dédié à la présentation du matériau de l'étude et à la description des différentes techniques utilisées. Pour chaque technique, les moyens expérimentaux sont décrits et la méthode de dépouillement est explicitée. Les conditions individuelles d'essai (cycle thermique et gamme de contrainte en fluage) seront données dans les chapitres suivants.

II.1. Matériau de l'étude : l'alliage $M5_{Framatome}$

II.1.1. Description de l'état de réception (ER)

Pour cette étude, l'intérêt est porté sur l'alliage $M5_{Framatome}$. Les teneurs en éléments d'addition de cet alliage sont données dans le Tableau II.1. L'alliage contient une teneur contrôlée de fer qui est une impureté.

Elément d'addition	Nb	O	S		Fe
Fraction massique (%)	1	0,14	0,0021		0,035

Tableau II.1. Teneurs en éléments d'addition du $M5_{Framatome}$.

Il se présente sous la forme de gaines telles qu'elles sont utilisées dans le cœur des réacteurs nucléaires EDF, c'est-à-dire avec un diamètre extérieur de 9,5 mm et une épaisseur de 0,57 mm. Les axes principaux attachés à cette géométrie sont la direction axiale (DA), la direction transverse (DT) et la direction radiale (DR) de la gaine (cf. Figure II.1).

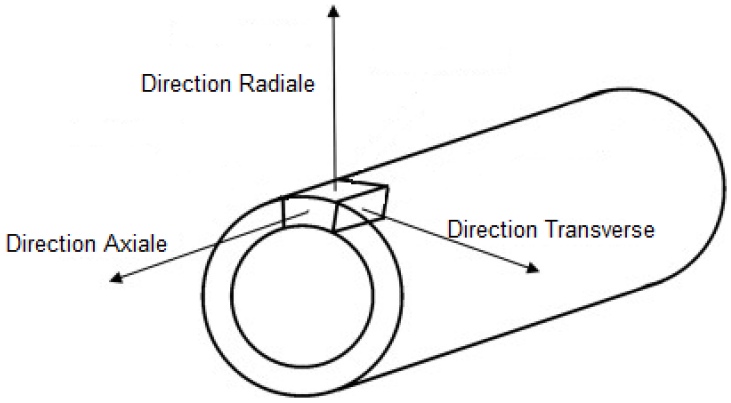

Figure II.1. Schéma représentant les directions principales de la gaine.

Les différentes étapes de mise en forme de la gaine (laminage à pas de pèlerin) et le dernier traitement thermique lui confèrent une microstructure recristallisée et une texture cristallographique particulière qui caractérisent cet « état de réception », c'est l'état métallurgique de départ des échantillons avant chaque essai.

Ainsi, l'ER se caractérise par une microstructure uniforme avec des grains α_{Zr} équiaxes de taille 4-6 µm comme illustrée en Figure II.2. De fins précipités de β_{Nb} ($\approx 0.5\%_{volumique}$) et quelques intermétalliques du type $Zr(Nb,Fe)_2$ sont observés à fort grandissement par Trego [11TRE] sur une tôle de $M5_{Framatome}$ présentant le même état métallurgique.

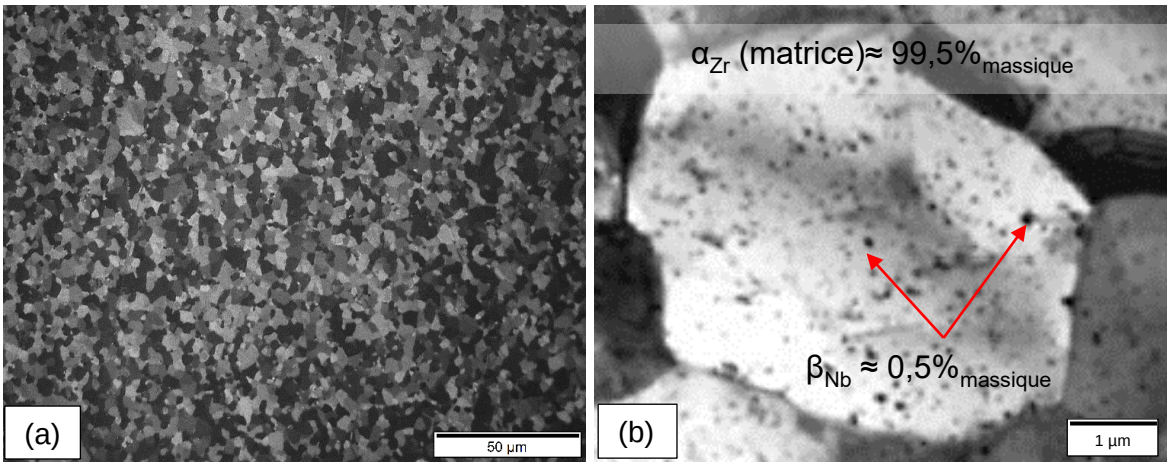

Figure II.2. Micrographies du M5$_{Framatome}$ à l'état de réception : (a) micrographie optique sous lumière polarisée et (b) [11TRE] au MET.

[98BEC] a étudié la texture initiale de la gaine par DRX (cf. Figure II.3). Il a déterminé qu'elle est celle d'un tube laminé et recristallisé, avec majoritairement les axes <c> entre 32 et 34° de part et d'autre de la direction radiale DR dans le plan (DR-DT) et les directions [11.0] entre 5 et 10° de la direction axiale DA.

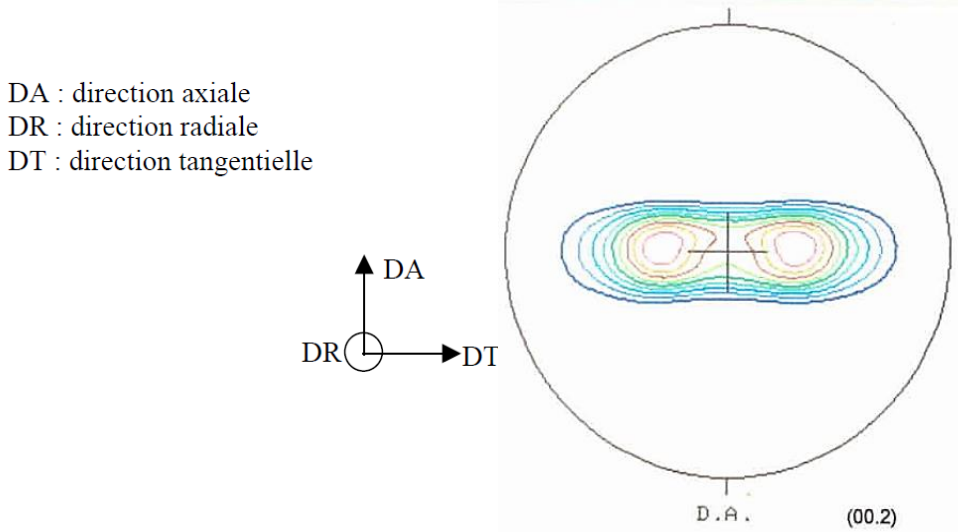

Figure II.3. Texture à l'ER de la gaine en M5$_{Framatome}$: figure de pôles {0002} recalculée d'après les mesures par diffraction des rayons X [98BEC].

II.1.2. Géométrie des éprouvettes

Dans cette partie, la géométrie d'éprouvette sélectionnée pour chaque technique expérimentale sera présentée et justifiée. Les techniques de suivi de transformation de phases tels que la dilatométrie, la calorimétrie et la DRXS seront abordées avant les essais de fluage.

II.1.2.1. Géométrie des éprouvettes pour les techniques de suivi de transformation de phases

Pour la détermination des cinétiques de transformation de phases, deux types d'échantillons ont été testés.

Géométrie type tuile

La géométrie d'éprouvettes utilisée pour les essais de dilatométrie (CEA et DESY) et de DRXS (DESY) est la même. Il s'agit de tuiles de dimensions 12x3x0,57 mm^3 prélevées directement dans la gaine. Comme expliqué dans la section I.2.2.1. , ce prélèvement est réalisé à 45°/DA (cf. Figure II.4) afin de limiter l'impact de la texture de l'échantillon et son aspect anisotrope sur les mesures de dilatométrie. Pour obtenir ces éprouvettes, le tube est ouvert puis aplati avant de prélever les éprouvettes.

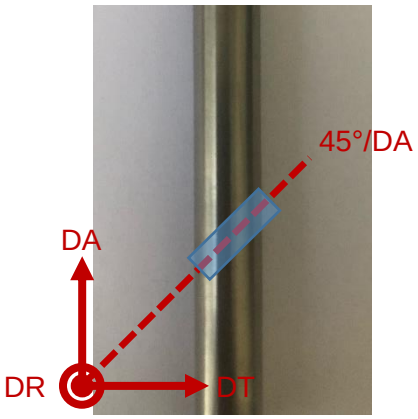

Figure II.4. Schéma de prélèvement des éprouvettes de dilatométrie.

La calorimétrie n'étant pas affectée par la texture de l'échantillon, des éprouvettes de même géométrie ont été prélevées à 0°/DA dans la gaine afin de faciliter l'usinage.

Pour la réalisation des essais de dilatométrie et de DRXS couplés avec une vitesse de chauffage de 100°C.s^{-1}, des éprouvettes de type tuile mais d'épaisseur 1,2 mm (au lieu de 0,57 mm) prélevées à 70°/DA dans de la barre à bouchons en $M5_{Framatome}$ ont été utilisées. Cette augmentation d'épaisseur a été nécessaire pour atteindre la vitesse de chauffage de 100°C.s^{-1} sur l'installation de DESY. L'Annexe I montre que cette substitution du matériau de départ n'impacte pas l'étude des cinétiques de transformation de phase puisque les deux états métallurgiques initiaux sont proches (outre texture) et les courbes dilatométriques obtenues à 10°C.s^{-1} à partir des deux types d'éprouvettes sont semblables.

Géométrie type feuillet
Pour les essais de DRXS réalisés à SOLEIL, un bon contact est nécessaire entre l'échantillon et le porte-échantillon chauffant afin de permettre un chauffage efficace. L'échantillon doit donc pouvoir être plaqué. De plus, la mesure de DRXS se faisant en réflexion, il est préférable que la surface étudiée soit plane pour éviter des biais géométriques. Il a donc été décidé de réaliser les essais sur des tronçons de gaine amincis et dépliés.

Pour minimiser la déformation plastique de la zone éclairée par le faisceau de RX, les tronçons de gaine ont été amincis jusqu'à une épaisseur d'environ 50 µm. Cet amincissement a été réalisé en deux étapes qui se veulent symétriques (en épaisseur) par rapport à la fibre neutre de la gaine pour conserver la texture de l'ER. La première étape consiste en un amincissement mécanique au tour jusqu'à atteindre une épaisseur de 200 µm. Ensuite l'échantillon est plongé dans une solution contenant 45% de glycérol, 45% d'acide nitrique et 10% d'acide fluorhydrique pendant 5 à 20 minutes sous agitation constante. La gaine amincie, d'épaisseur environ 50 µm, est élastique au touché et peut être découpée au ciseau pour obtenir un feuillard de dimension 15x8x0,05 mm^3. La Figure II.5 présente l'apparence finale du feuillard.

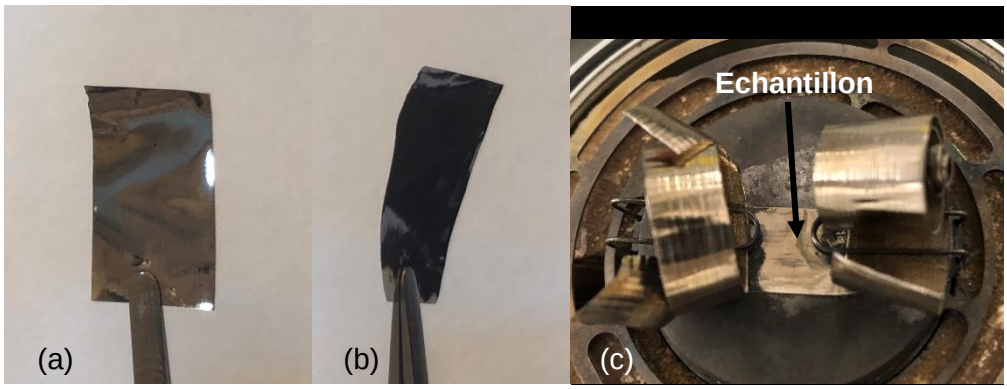

Figure II.5. Photos du feuillard de $M5_{Framatome}$ issu de la préparation d'échantillon dans le sens (a) plat et (b) tourné à 45° par rapport à la pince, et (c) installé sur le porte-échantillon.

Il est à noter que, l'installation de SOLEIL ne permettant pas des vitesses de chauffage supérieures à 1°C.s^{-1}, certains échantillons ont été prétraités dans le dilatomètre DT1000 (cf. section II.3.2.2) avant l'amincissement mécanique. Dans la suite, ces échantillons seront nommés « Prétraités ».

II.1.2.2. Géométrie des éprouvettes de fluage
Les essais de fluage ont été réalisés sur des sections de gaines de 236 mm de long. Le choix d'éprouvettes longues a été motivé par la volonté d'éloigner le plus possible les pièces d'amarrage qui sont des points froids (proches des boites à eau) pour agrandir la zone thermiquement homogène de l'éprouvette.

Afin de concentrer la déformation de l'éprouvette dans la zone visible à travers la fenêtre du four, une zone utile de longueur initiale 28 mm a été usinée dans ces sections de gaine. Pour cette zone utile (ZU), la géométrie choisie a été la géométrie dite « tri-jambes ». Elle consiste à réaliser trois oblongs afin de conserver trois « jambes » de 4 mm de largeur réparties à 120° l'une de l'autre sur le pourtour de la gaine. La Figure II.6 illustre le rendu final de la zone utile. Cette géométrie « tri-jambes » a été choisie parce qu'elle reproduit la symétrie du four à lampe (cf. section II.3.2.2) ce qui permet de réduire le gradient thermique azimutal dans la ZU.

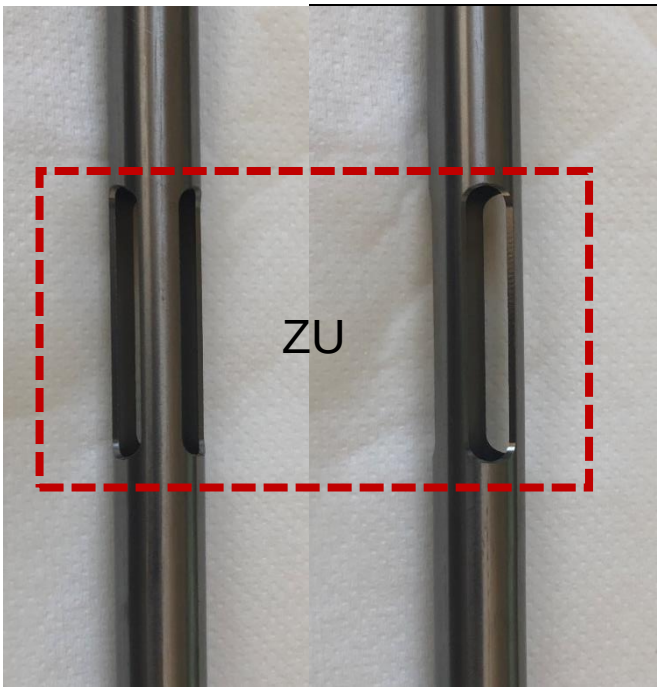

Figure II.6. Photographie de la zone utile (ZU) de géométrie tri-jambes d'une éprouvette de fluage pour deux orientations différentes.

II.2. Méthodes d'observations microstructurales

II.2.1. Préparation des échantillons

Pour réaliser les observations microstructurales, une partie de l'éprouvette est prélevée et enrobée dans une résine polymère.

Pour les essais de dilatométrie, l'éprouvette est découpée dans le sens travers au niveau des points de soudage des brins du TC. Cela permet d'observer la variation de la microstructure dans l'épaisseur de la tuile dans une zone où la température est connue parfaitement.

Pour les essais de fluage, le prélèvement est effectué en réalisant deux découpes, une première au centre de la jambe et une seconde sous la gravure laser en partie basse de l'éprouvette (cf. Figure II.7). La partie prélevée est ensuite enrobée dans de la résine conductrice en positionnant l'échantillon sur le champ droit. Afin de pénétrer dans l'épaisseur de la jambe, 1 mm de matière est retiré par polissage manuel avec du papier SiC de grain 220.

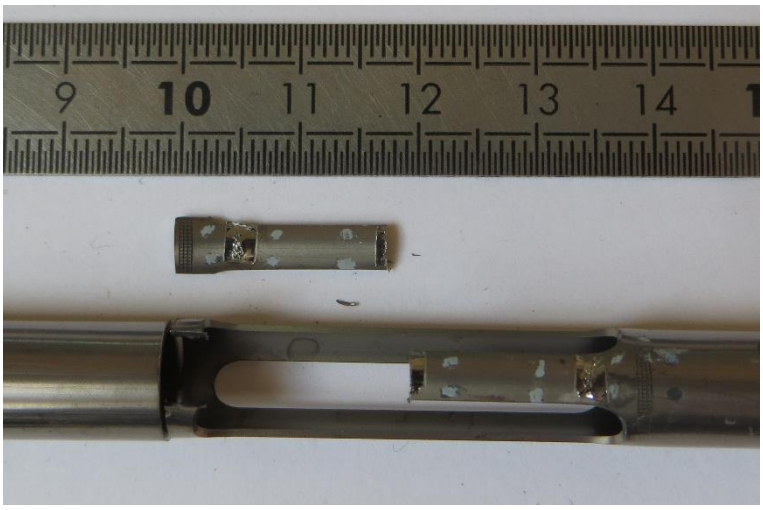

Figure II.7. Illustration du prélèvement d'une partie de l'éprouvette de fluage pour les observations microstructurales.

II.2.2. Préparation métallographique

Une fois l'échantillon enrobé, il est poli avec des papiers SiC aux grains de plus en plus fins en partant du grain 220 jusqu'au 2000. Si l'état de surface après ce dernier papier n'est pas suffisant, le polissage est complété en utilisant de la pâte diamantée de granulométrie 3 µm sur feutre.

Afin de révéler la microstructure des échantillons, différentes étapes de préparation sont utilisées en fonction du traitement thermique subi par celui-ci. Le Tableau II.2 présente les différents cas de figure et les attaques associées.

Attaque	Microstructure à révéler	Type de finition	Solution utilisée	Temps
1	Quasi-équiaxe ou ex-β_{Zr}	Polissage mécano-chimique	OPS + acide fluorhydrique (*)	30 à 120 secondes
2	Principalement ex-β_{Zr}	Attaque chimique	45% glycérol 50% acide nitrique 5 % acide fluorhydrique (*)	5 à 120 secondes

Tableau II.2. Dernière étape de préparation en fonction de la microstructure

(*) pour des raisons de sécurité, la manipulation des préparations chimiques à base de HF est assurée par un collaborateur (agent CEA) habilité.

II.2.3. Conditions d'observation en microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée afin de caractériser les microstructures à l'état de réception et après différents cycles thermiques. La méthode d'observation dépend de la microstructure :

- **Microstructure quasi-α_{Zr}** : L'observation est faite en lumière polarisée, après l'attaque 1, afin de mettre en évidence les différentes orientations des grains. Le contraste en lumière blanche ne permet pas de distinguer correctement tous les grains.
- **Microstructure principalement ex-β** : Après l'attaque 2, les observations sont faites en lumière blanche car cette attaque permet un contraste topographique suffisant et fait bien ressortir les colonies de lattes. Il est aussi possible d'utiliser la lumière polarisée, après l'attaque 1, pour pouvoir comparer plus facilement cette microstructure à la microstructure quasi-α_{Zr}.
- **Microstructure présentant de l'α_{Zr}(O)** : La phase α_{Zr}(O) présente la même morphologie que la phase α_{Zr} d'origine. Ainsi, si le cycle thermique n'a pas modifié sensiblement la morphologie de la phase non-enrichie en oxygène, alors les phases α_{Zr}(O) et α_{Zr} sont toutes les deux équiaxes. Dans ce cas, la lumière polarisée ne permet pas de bien différencier ces deux phases. En revanche, en lumière blanche, les grains d'α_{Zr}(O), tout comme pour la phase α, n'ont pas un bon contraste entre eux mais apparaissent avec un bon contraste par rapport à la phase α_{Zr} équiaxe et à la structure de type Widmanstätten issue de la retransformation de la phase β_{Zr}.

Les objectifs principaux de ces observations après un cycle thermique ont été la catégorisation de la morphologie (type équiaxe ou type Widmanstätten) et la mesure de la taille des ex-grains β_{Zr}. Elles ont aussi permis de mesurer l'épaisseur de la couche α_{Zr}(O) en surface, le cas échéant, afin de quantifier la pollution par l'oxygène lors de l'essai.

II.3. Techniques de suivi indirect des transformations de phases

II.3.1. Calorimétrie

La calorimétrie est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer le flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Dans le cas des alliages de Zr, une absorption ou un dégagement de chaleur est détecté par l'appareil lors des transformations de phases $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ et $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$.

Cette méthode de suivi indirect des transformations de phases est particulièrement utilisée pour la détermination des transformations de phases lors de rampes de températures à vitesses lentes, proches de l'équilibre (i.e. < 50°C/min).

II.3.1.1. Mesure

Deux types de fonctionnement sont possibles : Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry). Dans le premier cas, l'échantillon et la référence sont chauffés par la même source de chaleur et le système mesure la différence de température entre les deux. Dans le second cas, l'échantillon et la référence sont chauffés par des éléments différents et le système mesure la différence de puissance nécessaire pour maintenir les deux à la même température. L'avantage de la DSC est qu'elle permet une analyse plus quantitative des fractions transformées à travers une mesure précise de l'enthalpie de transformation.

L'appareil utilisé pour cette étude est un Multi-Detector High-Temperature Calorimeter (Multi-HTC, fab. SETARAM). Il fonctionne comme un ATD mais est doté d'un capteur DSC fluxmétrique qui permet de mesurer le flux de température entre l'échantillon et la référence. Ce capteur est composé d'une vingtaine de thermocouples placés sur toute la longueur des creusets contenant les échantillons. Les thermocouples sont reliés entre eux pour mesurer la variation de chaleur entre les deux creusets. La mesure a été calibrée et étalonnée en se recalant sur des températures et enthalpies de fusion de métaux purs. Les creusets contenant l'échantillon et la référence (creuset vide) sont en alumine et sont chauffés à l'aide d'un résistor en graphite. La mesure de température est réalisée à l'aide d'un thermocouple de type S placé sur la tête du creuset échantillon. L'appareil est optimisé pour fonctionner à des vitesses comprises entre 1 et 10°C/min et entre 300 et 1200°C.

Au cours des essais, le système est placé sous vide primaire afin de limiter l'oxydation de l'échantillon. Cependant, dans le cas d'échantillons base zirconium qui présentent une très grande réactivité vis-à-vis des éléments résiduels (oxygène…) présents dans le four, un contrôle post-essai de leur contamination est souvent nécessaire. Ce dernier peut se faire, en première approximation, par pesée avant et après le cycle thermique. Dans le cas de cette étude, ce contrôle a révélé que la prise d'oxygène lors des essais était négligeable (prise de masse relative inférieure à 0,5%, dans l'incertitude expérimentale). Elle ne sera donc pas prise en compte dans la suite.

II.3.1.2. Dépouillement des essais de calorimétrie

Afin de déterminer la fraction de phase β_{Zr} formée en fonction de la température, il est nécessaire de calculer l'aire sous le pic enthalpique correspondant à la transformation de phases.

Pour ce faire, la ligne de base (schématisée en rouge sur la Figure II**.8**) doit d'abord être déterminée. Sur la partie au chauffage de la courbe présentée sur la Figure II**.8** se trouvent des petits pics aux alentours de 600°C. Ils correspondent à la re-transformation, au-dessus du palier monotectoïde, des précipités de β_{Nb} (*la dissolution des phases intermétalliques secondaires ayant a priori une contribution négligeable en raison de leur faible fraction*). Dans des études précédentes ([01aGUI] et [04KAD]), il a été choisi de négliger la fraction de β_{Zr} formée lors de la dissolution de β_{Nb}. Ce choix correspond à l'hypothèse de dépouillement dite « haute ». Dans le cas de l'hypothèse de dépouillement dite « basse », la fraction de phase formée lors de la dissolution de β_{Nb} est prise en compte et la température de début de transformation est mesurée au pied du premier pic.

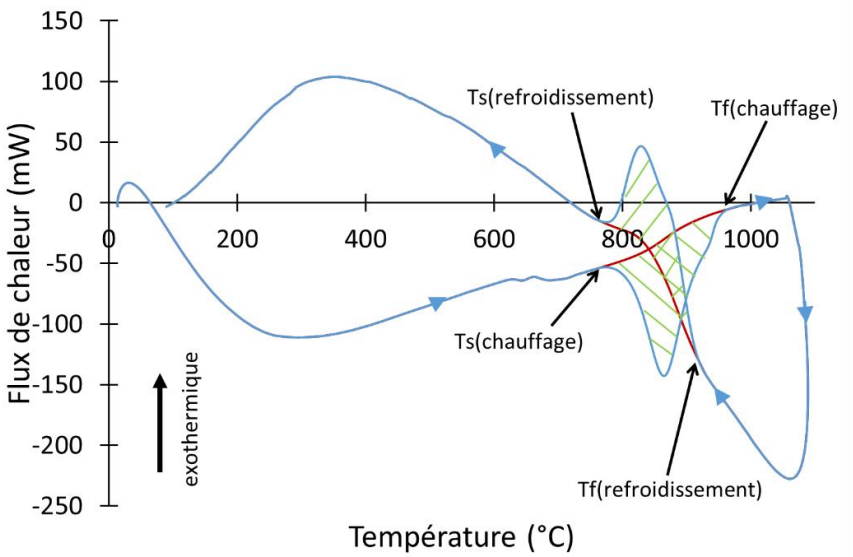

Figure II.8. Illustration de la méthode de dépouillement des essais de calorimétrie.

Sous l'hypothèse de dépouillement dite « haute », les températures de début (Ts) et de fin (Tf) de transformation sont déterminées graphiquement comme étant les points de changement de pente par rapport aux domaines linéaires de part et d'autre du pic. Le logiciel de traitement (CALISTO de SETARAM) calcule ensuite la ligne de base entre ces deux points avant de pouvoir calculer l'aire entre la courbe et cette ligne de base. Dans le cas du $M5_{Framatome}$, les pics ne sont pas parfaitement gaussiens et les chaleurs spécifiques (Cp) des phases α_{Zr} et β_{Zr} sont un peu différentes. Une ligne de base sigmoïdale est donc généralement préférée à une droite car cette dernière donne une moins bonne approximation du début et de la fin de la transformation.

Enfin la fraction de β_{Zr} présente à la température T est estimée de la manière suivante :

$$\%\beta = \frac{aire\ sous\ la\ courbe\ entre\ Ts\ et\ T}{aire\ sous\ la\ courbe\ entre\ Ts\ et\ Tf}$$

Remarque : Au refroidissement, un seul pic est observé, celui-ci est attribué à la transformation (incomplète) $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$. Ce résultat est attendu puisque, en raison de la diffusion lente du niobium en dessous de 600°C, la phase β_{Nb} ne re-précipite pas au refroidissement et une fraction de phase β_{Zr} métastable enrichie en niobium est conservée, y compris pour des refroidissements lents (cf. I.2.1.)

II.3.2. Dilatométrie

La technique de dilatométrie consiste à mesurer la variation de longueur d'un échantillon au cours d'un cycle thermique. Elle permet notamment de déterminer les coefficients de dilatation et de suivre les transformations de phases lorsqu'elles s'accompagnent d'un changement de longueur mesurable. Dans le cas de la transformation $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$, la phase β_{Zr} ayant un volume plus faible que la phase α_{Zr} à la température de changement de phase (cf. I.1.2.), une contraction est attendue au chauffage et une dilatation au refroidissement.

Cette technique de suivi indirect des transformations de phases est particulièrement utilisée pour la détermination des cinétiques de transformation lors de rampes de températures à vitesses intermédiaires et rapides (entre 1 et 100°C.s^{-1} au chauffage).

Au cours de cette étude, deux installations différentes ont été utilisées pour réaliser des mesures de dilatométrie. Dans les deux cas, le même type d'échantillon a été testé (cf. II.1.2.1). Après avoir présenté le principe de la mesure, qui est commun aux deux installations, leurs caractéristiques particulières seront présentées.

II.3.2.1. Mesure

Les essais de dilatométries ont été réalisés dans sur deux installations différentes, dont les spécificités seront détaillées dans la partie suivante, mais le principe de fonctionnement reste le même. La mesure de variation de longueur est obtenue à l'aide du couplage d'un capteur de déplacement et d'un poussoir permettant de maintenir en place l'échantillon. La force exercée par le poussoir est relativement faible et permet juste le maintien en place de l'échantillon.

La mesure du capteur englobe les variations de longueur de l'échantillon mais aussi du poussoir et du berceau recevant l'échantillon. La courbe de dilatométrie obtenue au cours de l'essai ne représente donc pas uniquement le comportement de l'échantillon. La contribution du poussoir doit être retirée pour obtenir la dilatation vraie. Cette correction est nécessaire pour mesurer les coefficients de dilatation thermique des phases α_{Zr} et β_{Zr}. Elle n'est pas nécessaire pour le calcul des fractions de phases puisque leur détermination découle d'une mesure relative, comme ce sera présenté dans la suite.

II.3.2.2. Présentation des installations

Les essais de dilatométrie ont été réalisés sur le dilatomètre « DT1000 modifié AET » (DT100) du CEA et le dilatomètre « Bähr SIL 805 A/D modifié » (Bähr) de la ligne de lumière P07 du centre de recherche allemand Deutsches Elektronen SYnchrotron (DESY). Les essais réalisés sur ces deux installations seront appelés respectivement essais CEA et essais DESY.

<u>CEA</u>

Le dilatomètre DT1000 utilisé au CEA présente les caractéristiques principales suivantes :

<u>Mise en place de l'échantillon (cf. Figure II.9) :</u>

- Installation verticale.
- L'échantillon est maintenu en position à l'aide d'un poussoir en silice. Deux pièces d'adaptation, sous la forme de coupelles plates, sont utilisées pour assurer un contact le plus plan possible avec les surfaces supérieure et inférieure de l'échantillon.
- L'effort appliqué par les poussoirs est d'environ 1 N ce qui correspond à une contrainte de 0,06 MPa s'il est rapporté à la section totale portante de l'échantillon. Ce n'est pas forcément le cas s'il y a présence de rugosité ou des points saillants d'appui comme il

a pu être observé lors des essais de cette étude. Cette contrainte correspondrait donc à une valeur minimale.

Mode de chauffage et mesure de température :

- Chauffage par rayonnement via un four à lampes (cf. Figure II.9).
- La mesure de température est réalisée à l'aide d'un thermocouple (TC) de type K avec les deux brins soudés de part et d'autre de l'échantillon à mi-longueur. Afin d'éviter la réaction eutectique Ni-Zr à 963°C, un feuillard de tantale d'épaisseur 10 µm est intercalé entre les brins du TC et l'échantillon. De nouveaux feuillard et thermocouples sont utilisés pour chaque échantillon.
- Le gradient thermique sur la longueur de l'éprouvette (et radialement) est inférieur à 10°C au cours des cycles thermiques, du moins pour des vitesses inférieures à 100°C.s^{-1}.

Atmosphère :

- Pour des essais avec une vitesse de chauffage/refroidissement de 10°C.s^{-1}, le chauffage est réalisé sous hélium statique et le refroidissement avec un balayage d'hélium.
- Pour des essais avec une vitesse de chauffage/refroidissement de 1°C.s^{-1}, le chauffage et le refroidissement sont réalisés sous hélium statique.

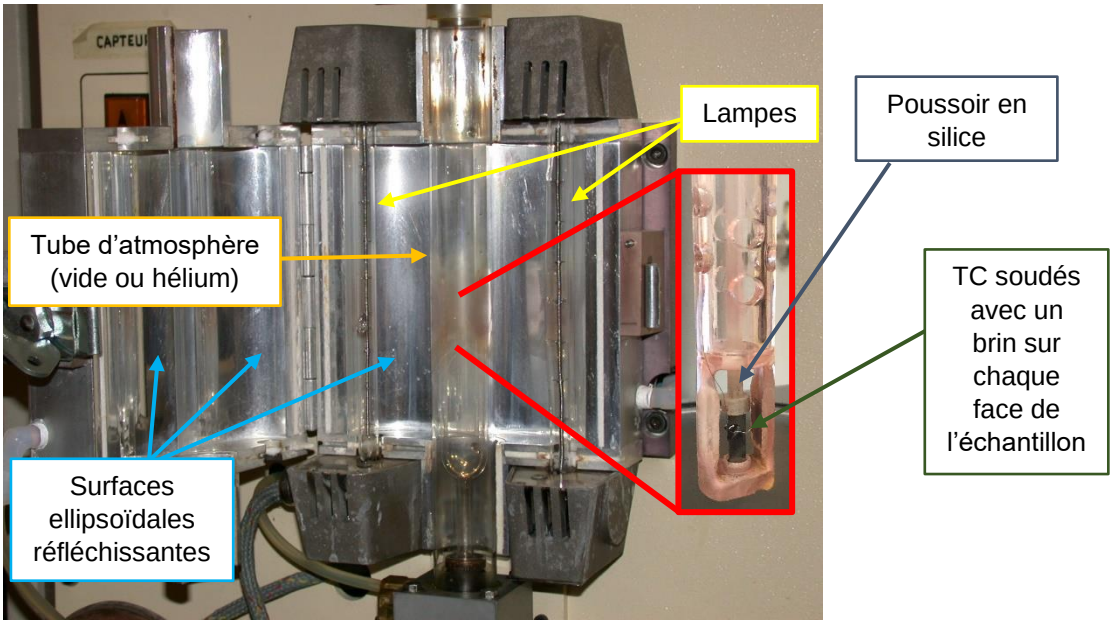

Figure II.9. Photographie du montage dilatomètre DT1000 modifié AET.

DESY

Le dilatomètre Bähr utilisé à DESY présente les caractéristiques principales suivantes :

Mise en place de l'échantillon (cf. Figure II.10):

- Installation horizontale.
- L'échantillon est maintenu en position par deux poussoirs en alumine. Aucune pièce d'adaptation n'est utilisée. Dans ce cas, les poussoirs étant des cylindres creux, le contact entre ceux-ci et les surfaces supérieure et inférieure des échantillons est plutôt de type contact sur anneau.
- La force appliquée par les poussoirs n'est pas connue mais elle est considérée faible car réglée au niveau minimum permettant le maintien en position des échantillons.

Mode de chauffage et mesure de température :

- Le chauffage est réalisé par induction à l'aide d'une bobine placée autour de l'échantillon (cf. Figure II.10). La forme de la bobine est adaptée au passage des RX.
- La mesure de température est réalisée à l'aide d'un TC de type S dont les deux brins sont soudés l'un sur l'autre à mi-longueur de l'échantillon et à environ 1 mm du bord.

Atmosphère :

- Le dilatomètre est placé dans une enceinte sous vide (< 5 x10^{-4} mbar) dotée de deux fenêtres en kapton situées de part et d'autre de l'échantillon pour le passage des RX.
- Pour les essais avec une vitesse de chauffage/refroidissement de 1 ou 10°C.s^{-1}, le chauffage et le refroidissement sont réalisés sous vide secondaire.
- Pour la vitesse de 100°C.s^{-1}, le chauffage est aussi réalisé sous vide secondaire. Au refroidissement, un flux d'hélium est utilisé pour pouvoir atteindre cette vitesse.

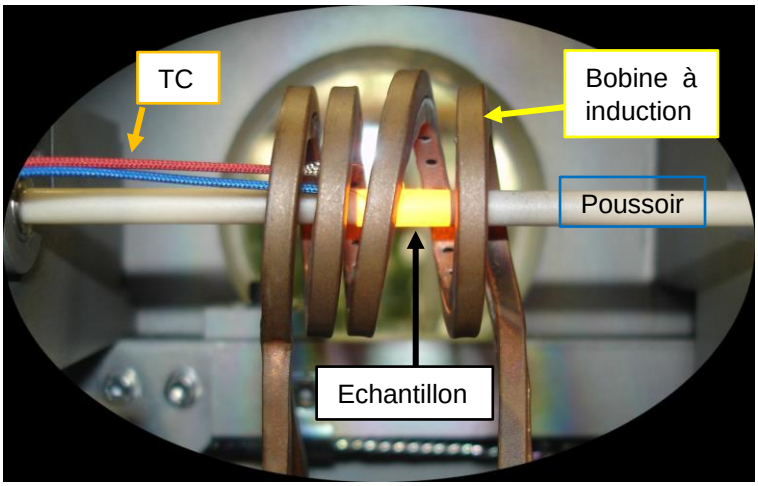

Figure II.10. Photographie du dilatomètre de la ligne P07 d'après A. Stark.

II.3.2.3. Méthode de dépouillement des courbes dilatométriques

Pour la dilatométrie, la méthode de dépouillement varie légèrement entre le premier chauffage et les segments suivants. Le cas du premier chauffage est donc présenté en détail puis les modifications à apporter pour les autres segments seront abordés.

Premier chauffage :

A partir de la courbe de dilatométrie, telle que présentée sur la Figure II.11, la détermination de la fraction de phase β_{Zr} pour toute température se fait en deux étapes. La première est l'identification des températures de début (Ts) et de fin (Tf) de transformation tandis que la seconde est le calcul de la fraction de phase.

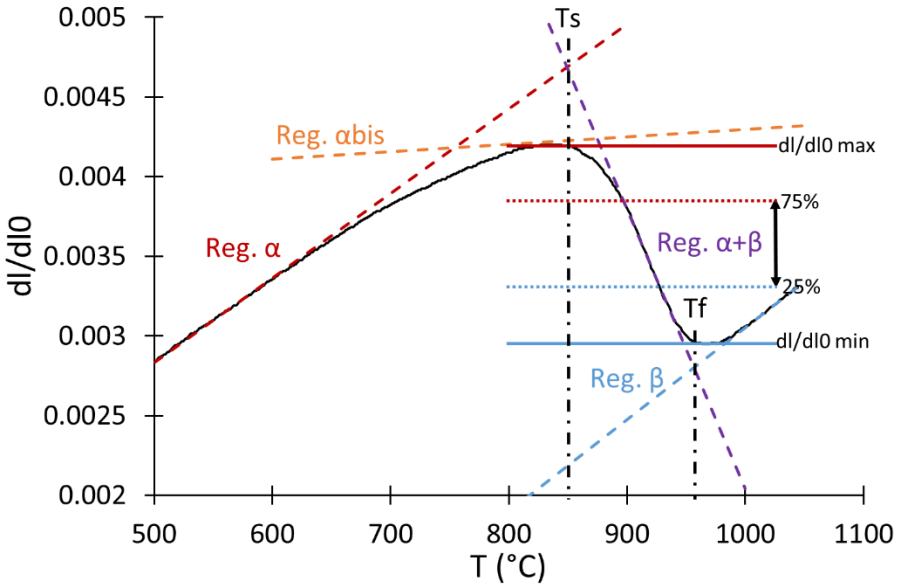

Figure II.11. Illustration des différentes régressions linéaires utilisées pour déterminer Ts, Tf et la fraction de β_{Zr} pour un chauffage à 10°C.s^{-1} réalisé sur le DT1000 (CEA).

<u>Détermination de Ts et Tf :</u>

Pour déterminer les températures Ts et Tf, trois régressions linéaires sont utilisées en accord avec l'hypothèse dite « haute » utilisée antérieurement au CEA pour dépouiller les résultats de dilatométrie [01GUI, 03POR] (cf. Figure II.11) :

- Une dans le domaine α entre 400 et 600°C (notée Reg. α)
- Une dans le domaine β entre 1050 et 1100°C (notée Reg. β)
- Une dans le domaine biphasé en prenant les points tels qu'ils satisfont le critère suivant : dl/l0 dans l'intervalle $[(dl/l_0)_{min} + 0.25\ ((dl/l_0)_{max} - (dl/l_0)_{min})\ ;\ (dl/l_0)_{min} + 0.75\ ((dl/l_0)_{max} - (dl/l_0)_{min})]$ (notée Reg. α+β)

Ts correspond au point d'intersection entre Reg. α et Reg. α+β tandis que Tf correspond au point d'intersection entre Reg. β et Reg. α+β. $(dl/l_0)_{min}$ et $(dl/l_0)_{max}$ sont les valeurs minimale et maximale au voisinage du domaine biphasé, elles sont indépendantes de Ts et Tf.

La détermination de Ts et Tf est assez imprécise (± 20°C). En outre, il faut noter que, compte tenu de la résolution du capteur de déplacement, d'éventuelles dilatations parasites, d'un possible léger repositionnement/flambage de l'échantillon, etc…, la précision/sensibilité de la mesure est au mieux de quelques pourcents de phase α_{Zr}/β_{Zr} transformée.

Calcul de la fraction de phase β_{Zr} :

Pour calculer la fraction de β_{Zr} en fonction de la température, deux régressions linéaires sont utilisées afin d'extrapoler le comportement des phases α et β dans le domaine biphasé :

- Une dans le domaine α entre Ts et Ts – 40°C (notée Reg. αbis)
- La régression linéaire utilisée précédemment dans le domaine β (Reg. β)

Cette nouvelle régression linéaire utilisée pour le domaine α correspond à l'application de l'hypothèse « haute » [01GUI, 03POR]. Les courbes de dilatométrie pouvant avoir des allures assez différentes aux abords de la contraction et lors de celle-ci, la pente de cette nouvelle régression linéaire n'est pas vraiment reproductible pour deux essais consécutifs.

Enfin la fraction de phase est calculée en utilisant la loi des leviers :

$$\%\beta(T) = \frac{y_{\alpha bis}(T) - dl/l_0(T)}{y_{\alpha bis}(T) - y_{\beta}(T)}$$

Où y_i (T) correspond à la régression linéaire « Reg. i » et $dl/l_0(T)$ correspond à la courbe expérimentale.

Cette loi repose sur les trois hypothèses suivantes :

- La variation de longueur mesurée par dilatométrie est uniquement liée à la dilatation/contraction des phases en présence. L'échantillon ne subit pas de déformation viscoplastique (fluage) sous l'effet de la contrainte mécanique exercée par les poussoirs.
- La loi des mélanges est parfaite entre les dilatations des deux phases dans le domaine biphasé. Il n'y a pas d'accommodation ou de contrainte résiduelle importante de la phase minoritaire par rapport à la matrice.
- Il n'y a pas d'effet de texture et /ou d'anisotropie sur la dilatation des deux phases. Cette hypothèse a peu de chances d'être respectée sachant que la phase basse température α_{Zr} a un coefficient de dilatation anisotrope (structure hexagonale) contrairement à la phase haute température β_{Zr} (structure cubique). De plus, la phase α_{Zr} initiale est très texturée.
    - Des études ont été réalisés au CEA afin de limiter l'impact de cette texture sur la mesure en prélevant des éprouvettes à différents angles par rapport à l'axe de la gaine (DA). La direction de prélèvement 45°/DA conduit au comportement jugé le plus proche du cas « isotrope » parmi les orientations testées (cf. I.2.2.1.). Elle est donc utilisée pour les essais de cette étude.
    - Après passage dans le domaine β_{Zr}, la structure est notablement plus isotrope en termes de texture globale (cf. I.2.4.) donc cette hypothèse sera mieux respectée au refroidissement et lors d'un chauffage ultérieur.

Refroidissement et second chauffage :

Dans le cas du refroidissement et du second chauffage, Ts et Tf sont déterminées de la même manière qu'au premier chauffage.

Pour ces segments, il n'y a pas d'interférence liée à la précipitation puis à l'évolution d'une phase β_{Nb} (qui ne se reforme pas au refroidissement, cf. chapitre III). La variation de longueur dans les domaines monophasés est donc bien linéaire contrairement au premier chauffage. Ainsi, pour le calcul de la fraction β_{Zr}, Reg. α est utilisée plutôt que Reg. αbis car l'application de l'hypothèse « haute » n'a plus de sens.

Il a été observé que, après un passage dans le domaine 100% β_{Zr}, la dilatation associée à la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement est plus marquée et plus reproductible, ce qui se retrouve ensuite au niveau du second cycle de chauffage-refroidissement. Ce phénomène s'explique par une structure globalement plus isotrope et moins texturée après un passage dans le domaine 100% $\beta_{Zr.}$

Les biais connus de cette méthode sont les suivants :

- L'utilisation de l'hypothèse « haute » implique d'ignorer la fraction de β_{Zr} formée à partir de la transformation $\beta_{Nb} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr.}$ Ceci a pour conséquence une surestimation de la température de début de transformation ainsi qu'une sous-estimation de la fraction de phase β_{Zr} en particulier dans le bas du domaine $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$.
- Cette méthode part de l'hypothèse que la transformation est complète donc que la fraction de phase β_{Zr} varie de 0 à 100% au chauffage puis de 100 à 0% au refroidissement. Or, il est connu que la transformation au refroidissement n'est pas complète et qu'il existe une fraction résiduelle de phase métastable β_{Zr}^{*}(Nb) (cf. I.2.1.). L'amplitude de transformation n'est donc pas [0 ; 100]%β_{Zr} mais plutôt [fraction résiduelle ; 100]%β_{Zr}, ce qui n'est pas pris en compte dans le dépouillement pour le refroidissement et le second chauffage.

Il sera montré dans la suite que l'hypothèse d'absence de déformation viscoplastique peut être mise en défaut en fin de transformation lors du premier chauffage.

II.4. Technique de suivi direct des transformations de phases : la Diffraction des Rayons X Synchrotron (DRXS)

II.4.1. Généralités sur la DRX et avantages du rayonnement synchrotron

La diffraction des rayons X est utilisée pour analyser de manière directe les phases présentes dans un matériau. Cette analyse permet d'obtenir la fraction massique, les paramètres de maille et une indication de la texture de chaque phase en présence.

Dans un solide cristallin, les atomes sont arrangés selon un motif tri-périodique dans l'espace. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires {h,k,l}. Lorsqu'un faisceau de photons X est envoyé sur l'échantillon, ceux-ci interagissent avec les atomes de la matière. Ils sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à condition que la loi de Bragg (cf. Eq. II.1) soit vérifiée (cf. Figure II.12) :

$$2d.sin\theta = n.\lambda \qquad \textbf{Eq. II.1}$$

Avec

- d : la distance entre deux plans réticulaires
- θ : l'angle d'incidence et de diffraction des rayons X par rapport au plan réticulaire
- n : l'ordre de la diffraction (communément pris égal à 1)
- λ : la longueur d'onde des rayons X

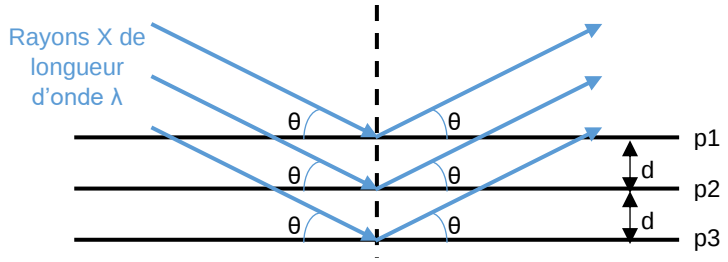

Figure II.12. Schéma de diffraction de rayons X selon la loi de Bragg sur trois plans p1, p2 et p3 appartenant à la même famille de plans réticulaires.

La distance d est liée au réseau cristallin, aux paramètres de maille (a, b et c) et aux indices du plan réticulaire (h, k et l) par les relations suivantes :

- Phases β_{Zr} et β_{Nb} : Structure cubique (a=b=c) : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}}$
- Phase α_{Zr} : Structure hexagonale (a=b, c) : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+hk)\frac{4}{3}+l^2\frac{a^2}{c^2}}}$

Afin de pouvoir suivre l'évolution des fractions de phases au cours de cycles thermiques dynamiques, le rayonnement synchrotron a été préféré aux rayons X de laboratoire. En effet le rayonnement synchrotron présente les avantages suivants :

- <u>Une gamme d'énergie variable qui permet d'avoir</u> :
  - <u>Un pouvoir séparateur important</u> : Avoir accès à une gamme d'énergie importante permet de séparer les pics correspondant aux différentes phases présentes dans l'échantillon. En effet, l'énergie *E* est liée à la longueur d'onde *λ* de la loi de Bragg par la relation *E = h.c/λ*, avec *h* la constante de Planck et *c* la vitesse de la lumière. Ainsi la possibilité de choisir *E* dans un domaine plus vaste qu'en laboratoire permet d'ajuster la position des pics de diffraction d'intérêt. Par exemple, les familles de plans {00.2} et {10.1} de la phase α_{Zr} et la famille {110} de la phase β_{Zr} ont des distances interatomiques proches. Si l'énergie est mal choisie, ces pics peuvent se convoluer les uns aux autres et la déconvolution est difficile.
  - <u>Une forte pénétration des RX aux fortes énergies</u> : Sonder un volume de matière plus important qu'en DRX de laboratoire est intéressant pour obtenir des résultats plus représentatifs de l'échantillon, par exemple en cas de gros grains, d'oxydation/contamination superficielle, de mesure de contraintes résiduelles dans le volume… Le cas idéal est de pouvoir réaliser des études en transmission et non en réflexion puisque toute l'épaisseur de l'échantillon est analysée.

- <u>Une forte brillance qui permet de</u> :
  - <u>Réduire le temps de comptage :</u> Le flux de photons X est beaucoup plus important ce qui permet d'avoir des temps de comptage plus faibles en synchrotron tout en obtenant des diffractogrammes de grande qualité. Cette propriété est primordiale pour réaliser des mesures in-situ lors de cycles thermiques rapides.
  - <u>D'avoir une meilleure sensibilité</u> : Une phase peut être détectée pour une fraction massique inférieure au pourcent malgré des temps de comptage très courts.

- Des détecteurs performants : les lignes de lumière des synchrotrons sont généralement équipées de détecteurs 2D de grande surface possédant une dynamique de comptage très importante et une réduction du bruit de fond importante. Plusieurs pics peuvent donc être acquis simultanément et rapidement.

Les mesures de DRXS ont été réalisées sur deux installations :

- La ligne de lumière DiffAbs du synchrotron Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE (SOLEIL) situé à Saint-Aubin en France ;
- La ligne de lumière P07 du synchrotron PETRAIII faisant partie de DESY situé à Hambourg en Allemagne.

Ces deux installations présentent des caractéristiques et des géométries d'échantillons différentes qui seront détaillées dans la partie suivante.

II.4.2. Caractéristiques des installations et obtentions des diffractogrammes

II.4.2.1. SOLEIL

II.4.2.1.1. Caractéristiques techniques

A SOLEIL, les essais ont été réalisés sur la ligne de lumière DiffAbs qui est spécialisée dans les mesures de diffraction et d'absorption des rayons X sur tous types de matériaux (métalliques, céramiques, peintures …). Cette ligne de lumière est installée sur un aimant de courbure, localisé dans l'anneau de stockage, ce qui lui permet de disposer d'un faisceau monochromatique dont l'énergie est ajustable entre 3 et 23 keV.

Sur cette ligne de lumière les mesures de DRXS sont réalisés en réflexion. Dans le cadre de cette étude, la taille du faisceau exploité et de 1010 x 253 µm² et son énergie est de 12 keV. Il arrive avec un angle d'incidence ω fixe de 10° ce qui permet d'avoir une profondeur de pénétration des RX fixe, d'environ 20 µm, lors des essais.

La photo dans la Figure II.13 montre les équipements de la ligne de lumière.

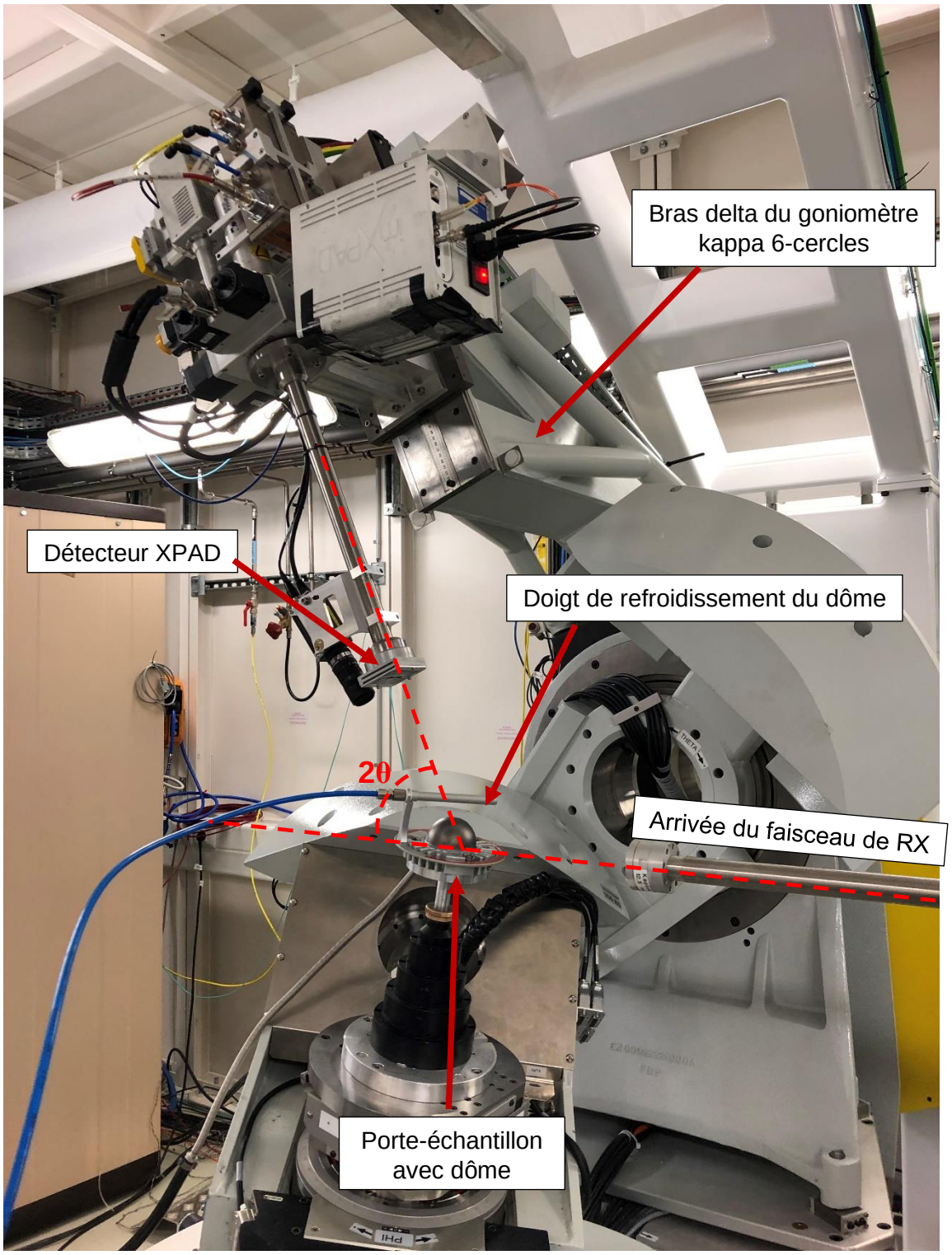

Figure II.13. Installation de la ligne de lumière DiffAbs de SOLEIL.

Un porte-échantillon chauffant est installé sur le goniomètre kappa 6-cercles de la ligne. Il permet d'atteindre une température maximale de 900°C.

Les vitesses de chauffage et refroidissement choisies sont 10°C.min^{-1} et 1°C.s^{-1}. La régulation de température est réalisée en mesurant la température du porte-échantillon à l'aide d'un TC type K. Il n'y a pas de mesure directe de la température de l'échantillon. L'échantillon étant

très fin (≈ 50 µm, cf. section II.1.2.1) et plaqué sur le porte-échantillon, il est supposé qu'il n'y a pas de gradient thermique significatif entre les deux.

Un dôme en graphite est utilisé pour couvrir le porte-échantillon et contenir une atmosphère protectrice (balayage d'argon) visant à limiter la pollution de l'échantillon par l'oxygène au cours des essais. Ce dôme est constamment refroidi par un flux d'air comprimé afin d'éviter qu'il se détériore.

La mesure de DRXS est réalisée à l'aide d'un détecteur XPAD S140 installé sur le bras delta du goniomètre et placé à une distance d'environ 592 mm de l'échantillon. Ce détecteur est doté d'une technologie à pixels hybrides qui permet de compter chaque photon et non une accumulation de photons comme dans les caméras CCD couramment utilisées. Il présente de nombreux avantages comparativement à ces caméras : temps de lecture très bref, bonne dynamique de comptage et grand rapport signal sur bruit [1-2]. L'XPAD S140 comporte deux barrettes composées de 14 circuits intégrés appelés « chips ». Chaque chip est composé de 120 x 80 pixels de taille 130 x 130 mm². La taille en pixels d'un cliché 2D est de 560 x 240 et permet l'acquisition d'une partie des anneaux de diffraction (environ 4°) sur un domaine angulaire de 7° en une acquisition (une position du détecteur). Pour ces essais, le temps d'acquisition par diffractogramme est de 1s.

II.4.2.1.2. Acquisition des données de DRXS et extraction des diagrammes de diffraction

- L'échantillon est placé sur le porte-échantillon chauffant avec DA parallèle au plan de propagation du faisceau.
- L'échantillon est plaqué sur le porte-échantillon chauffant à l'aide de griffes métalliques et de guetteurs (copeaux de Ti-Zr dont le rôle est d'absorber l'oxygène résiduel présent dans l'atmosphère) comme montré sur la Figure II.14. Le chauffage se faisant par contact, l'échantillon doit être plaqué correctement.
- Les réglages initiaux d'alignement du faisceau avec l'échantillon (hauteur et planéité de l'échantillon) sont effectués avant d'acquérir un premier diagramme de diffraction.
- Le dôme est installé sur le porte-échantillon et des périodes de pompage et de balayage à l'argon sont alternées afin de purifier l'enceinte. Un balayage d'argon est mis en place sous le dôme afin de protéger l'échantillon lors de la montée en température.

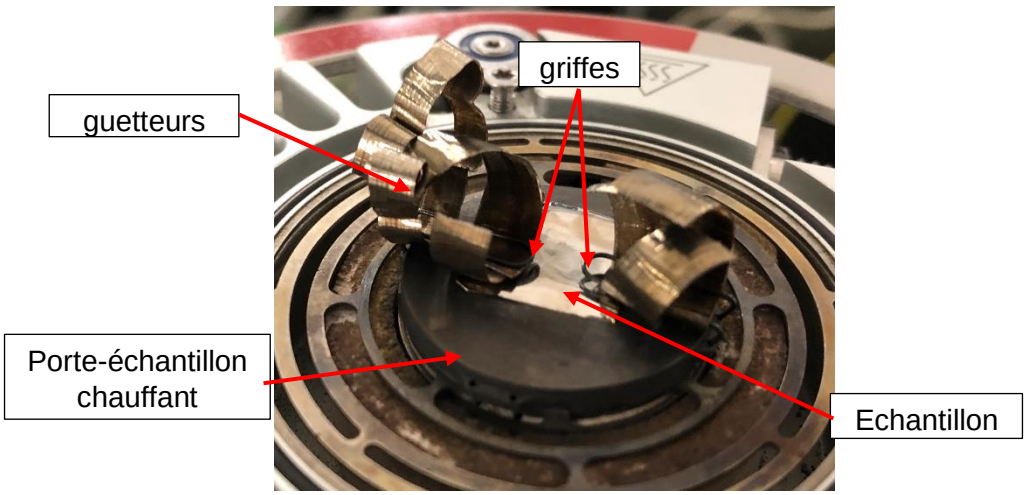

Figure II.14. Photo de l'échantillon plaqué sur le porte-échantillon chauffant à l'aide de guetteurs et de griffes métalliques.

Dans le cas des rampes à 10°C/min, il a été choisi d'acquérir le diagramme de diffraction sur le domaine angulaire 2θ de 0 à 60° en déplaçant le détecteur afin de recueillir le maximum de pics de diffraction. Pour les rampes à 1°C.s^{-1}, afin d'augmenter la vitesse d'acquisition, le détecteur est resté fixe sur la plage angulaire allant de 19,5 à 26,5° car elle contient des pics de diffraction de chacune des phases d'intérêt (α_{Zr}, β_{Nb}, β_{Zr}). La Figure II.15 présente une image acquise par le détecteur XPAD pour cette plage angulaire. Les différents pics sont bien séparés ce qui atteste de la bonne résolution spectrale à cette température.

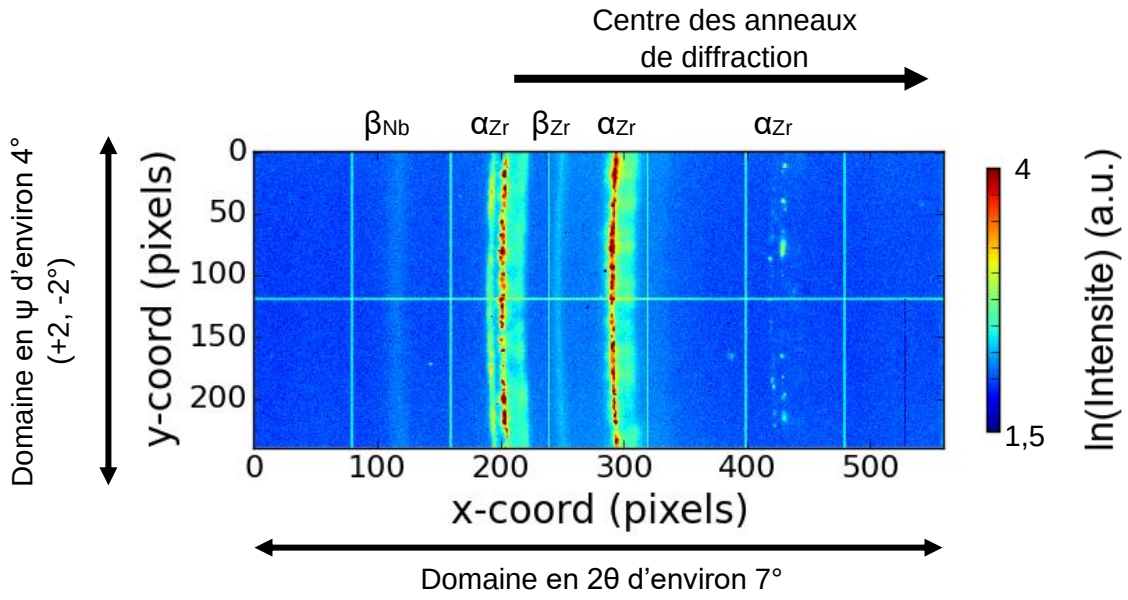

Figure II.15. Image brute acquise par le détecteur XPAD à 700°C lors d'un chauffage à 1°C.s^{-1}.

Les portions d'anneaux de diffraction récupérées par le détecteur sont ensuite traitées à l'aide de scripts python afin d'extraire les diffractogrammes. Ce traitement a pour objectif de corriger les biais liés au détecteur (corrections géométriques, pixels doubles et pixels mort) et de déterminer les conditions expérimentales de l'essai que sont la position du faisceau direct et la distance échantillon-détecteur. La position du faisceau direct a été acquise préalablement sur le détecteur. La distance échantillon-détecteur a dû être affinée jusqu'à une précision de 10^{-2} mm afin de permettre un dépouillement dans de bonnes conditions. Pour cela, un échantillon de référence en CeO_2 a été utilisé.

Le diffractogramme extrait à partir de l'image de la Figure II.15 est présenté sur la Figure II.16. Sur ce diffractogramme les différents pics ont été indexés. A la proximité des trois pics de la phase α_{Zr} des pics d'intensités plus faible sont retrouvés. Ces pics correspondent à la phase enrichie en oxygène (α_{Zr}(O)) qui s'est formée en surface lors de la montée en température. L'insertion des atomes d'oxygène dans les sites interstitiels de la maille hexagonale la distord légèrement ce qui explique la proximité de ces pics avec ceux de la phase α_{Zr}. La présence de ces pics, pouvant se convoluer avec ceux de la phase α_{Zr}, augmente considérablement la difficulté de dépouillement des diffractogrammes en plus de l'effet de l'oxygène qui modifie la cinétique de transformation de phases $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$. C'est pourquoi dans la section suivante le cas des diffractogrammes invalides est traité.

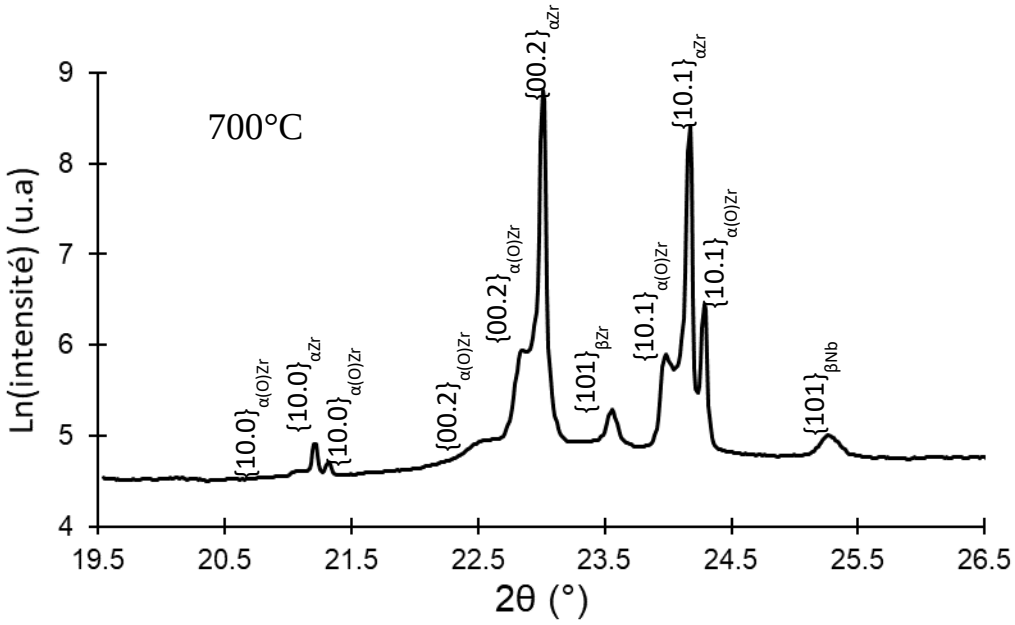

Figure II.16. Diffractogramme obtenu à 700°C lors d'un chauffage à 1°C.s^{-1} à SOLEIL.

II.4.2.1.3. Elimination des données invalides

Lors des essais, une oxydation importante des échantillons a été observée à haute température. Cette oxydation s'est manifestée par la formation en surface d'une couche de phase α_{Zr}(O). Les pics de cette phase apparaissent dès 600°C et gagnent progressivement en intensité. A partir de 750-800°C, la quantification des fractions de phases devient impossible.

La Figure II.17 montre la pénétration, dans l'épaisseur de l'échantillon, de la couche affectée par l'oxygène avant une transformation en phase β_{Zr}. Cette couche, d'épaisseur proche de 10 µm, représente environ 50% de la zone sondée si la pénétration des RX est d'environ 20 µm dans ces conditions expérimentales.

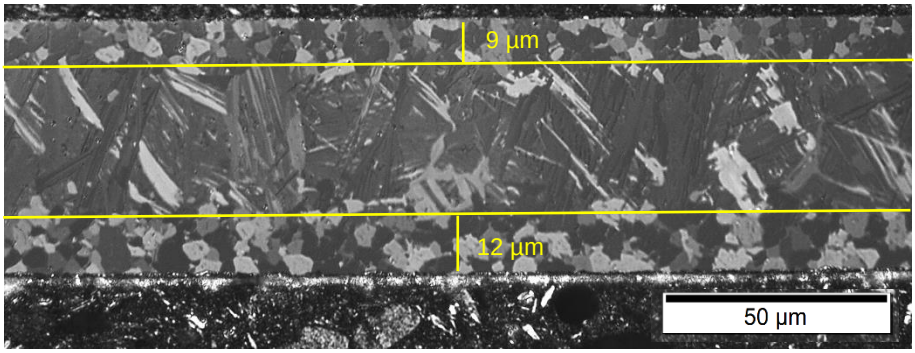

Figure II.17. Micrographie en lumière polarisée illustrant la couche de phase α_{Zr} stabilisée par une pollution à l'oxygène (α_{Zr}(O)), possédant des grains équiaxes, lors d'un cycle thermique à 1°C.s^{-1} réalisé à SOLEIL. Le reste de l'échantillon montre une microstructure issue de la transformation de la phase β_{Zr} au refroidissement.

En conclusion, les diffractogrammes obtenus pour des températures supérieures à 600°C lors de ces essais n'ont donc pas été dépouillés pour la mesure des fractions de phases en présence.

II.4.2.2. DESY

II.4.2.2.1. Caractéristiques techniques

A DESY, les essais ont été réalisés sur la ligne de lumière P07 qui est abondamment utilisée pour le suivi in-situ de transformations de phases [14ESI, 21BAR]. Cette ligne de lumière est installée sur un aimant de courbure du synchrotron PETRA III (Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage). Ce synchrotron étant un des cinq plus puissants au monde, avec un faisceau d'électron supérieur à 6 GeV (contre 2,75 GeV pour SOLEIL), la gamme d'énergie disponible sur P07 est de 30 à 200 keV.

De ce fait, sur cette ligne de lumière, les **mesures de DRXS sont réalisées en transmission**. Dans le cadre de cette étude, la taille du faisceau exploité et de 1 x 1 µm² et son énergie est de **100 keV**.

Cette mesure étant couplée à la mesure de dilatométrie, la méthode de chauffage est celle décrite dans la section II.3.2.2La température maximale et la vitesse de chauffage/refroidissement maximale sont donc supérieures à celles de SOLEIL avec 1200°C et 100°C.s^{-1} contre 900°C et 1°C.s^{-1}.

Le faisceau traverse l'échantillon en son centre et passe entre deux spires de la bobine, spécialement écartées, avant d'atteindre le détecteur. (cf. Figure II.10 et Figure II.18).Le détecteur utilisé est un Perkin Elmer XRD1621 de position fixe placé à environ 1830 mm de distance par rapport à l'échantillon. Ce détecteur, fonctionnant avec le même principe qu'une caméra CCD, est composé de 2048x2048 pixels avec une taille de pixel de 200 µm pour une surface totale de 250x250 mm² qui lui permet d'acquérir des anneaux de diffraction complet jusqu'à un angle de diffraction 2θ de 6,3°. La fréquence d'acquisition maximale du détecteur est de 10 Hz, elle a été choisie pour la réalisation des essais.

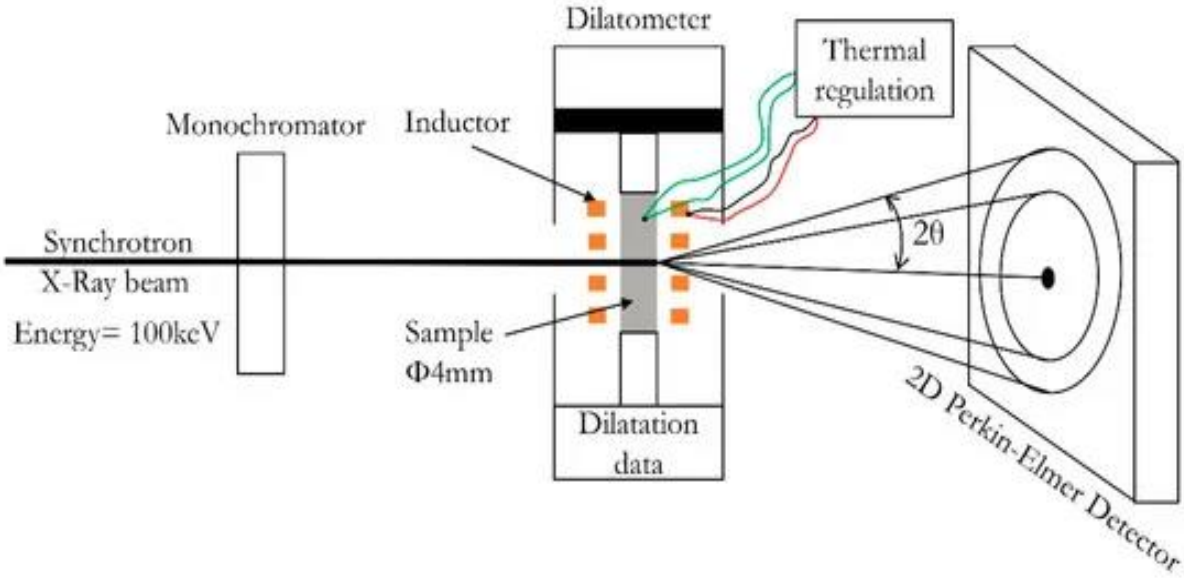

Figure II.18. Schéma des essais de DRXS sur la ligne P07 de DESY [20AOU].

II.4.2.2.2. Acquisition des données de DRXS et extraction des diagrammes de diffraction

L'acquisition des clichés de diffraction par le détecteur Perkin Elmer permet d'obtenir des images 2D présentant des anneaux entiers plutôt que des portions d'anneaux comme cela avait été le cas lors des essais réalisés à SOLEIL. Un exemple de cliché est présenté sur la Figure II.19. Sur cette figure, certains anneaux sont discontinus tandis que d'autres sont continus. Cela est dû à la présence d'orientations cristallographiques préférentielles dans les échantillons à l'état de réception, qui ne diffractent que dans certaines directions de l'espace.

Ces clichés sont ensuite intégrés circulairement à l'aide du logiciel Fit2D [96HAM, 16HAM]. Au préalable, une calibration est réalisée sur un échantillon NIST de LaB_6. Elle permet de positionner le point d'impact du faisceau non-diffracté sur le détecteur, d'affiner la distance échantillon-détecteur et de lier les différents pixels de celui-ci à un angle 2θ pour le diffractogramme.

L'intégration de ces images 2D permet d'obtenir des diffractogrammes donnant l'intensité en fonction de l'angle 2θ. Du fait de la forme carrée du détecteur, la partie aux plus grands angles 2θ correspond à une zone où l'intégration circulaire est incomplète. Les intensités mesurées ne sont donc pas représentatives de la réalité puisqu'une partie de l'information, non connue (l'intensité n'est pas uniforme azimutalement) est perdue. Cette zone n'est pas utilisée pour l'obtention des fractions de phases mais elle peut l'être pour la position des pics de diffraction (affinement des paramètres de maille). La Figure II.19 illustre cette séparation entre intégration circulaire complète et incomplète ainsi que le passage du cliché de diffraction au diffractogramme.

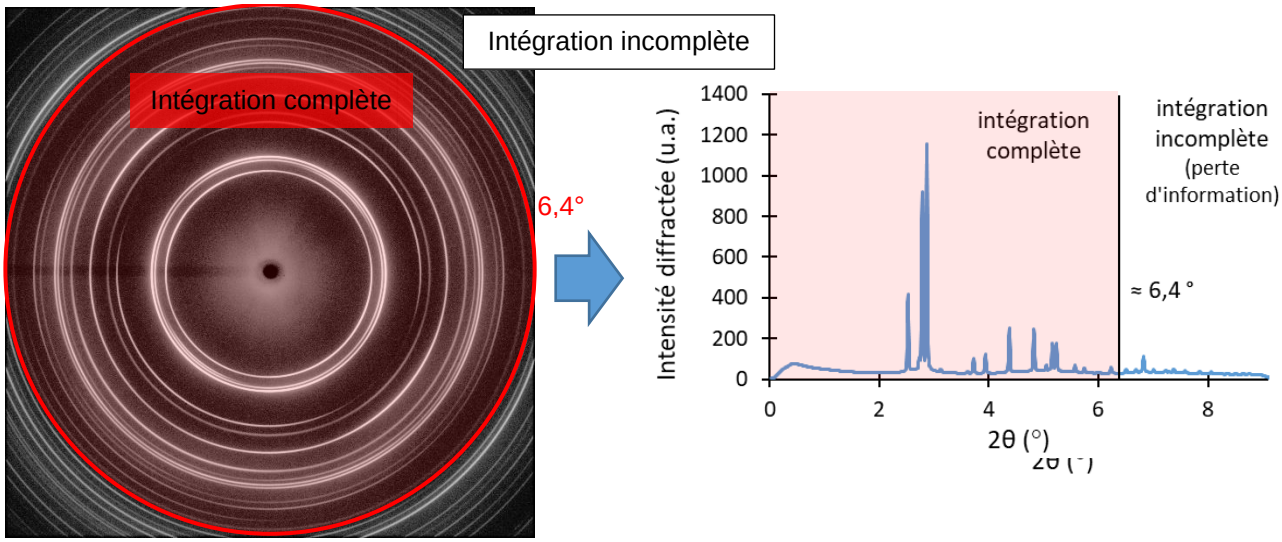

Figure II.19. Illustration du passage du cliché de diffraction au diffractogramme. L'intégration est complète pour la zone surlignée en rouge et incomplète à l'extérieur de cette zone.

II.4.2.2.3. Elimination des données invalides

Un point problématique pour le traitement des diffractogrammes est le grossissement des grains β_{Zr} qui survient à la fin de la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ lorsqu'il ne reste plus assez de phase α_{Zr} pour épingler les joints de grains β_{Zr}. Ce grossissement, caractérisé par [11TRE], est rapide et très important. La taille de grains β_{Zr} passe de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres après un palier de 30 minutes aux températures respectives de 920 et 930°C. En considérant ces domaines de tailles, le nombre de grains β_{Zr} susceptibles de diffracter dans le volume sondé passe de plusieurs milliers jusqu'à moins d'une dizaine de grains. Dans ce dernier cas, il n'est donc plus possible d'obtenir une statistique suffisante pour pouvoir intégrer quantitativement les intensités diffractées (*des quelques grains qui diffractent*).

Dans le cadre de l'étude actuelle, les cycles dynamiques réalisés laissent moins de temps pour la croissance du grain β_{Zr} donc de telles tailles de grains extrêmes ne sont que rarement atteintes. Ici, l'évolution de la taille des grains β_{Zr} est plutôt de l'ordre d'un passage d'une dizaine de µm à une centaine de µm (cf. chapitre III section III.1.2.2.) ce qui est cependant suffisant pour diminuer drastiquement le nombre de grains susceptibles de diffracter.

Cette diminution du nombre de grains donc d'orientations différentes dans l'échantillon a pour effet de transformer les anneaux de diffraction, en quelques taches très intenses. Cette modification est illustrée sur la Figure II.20.

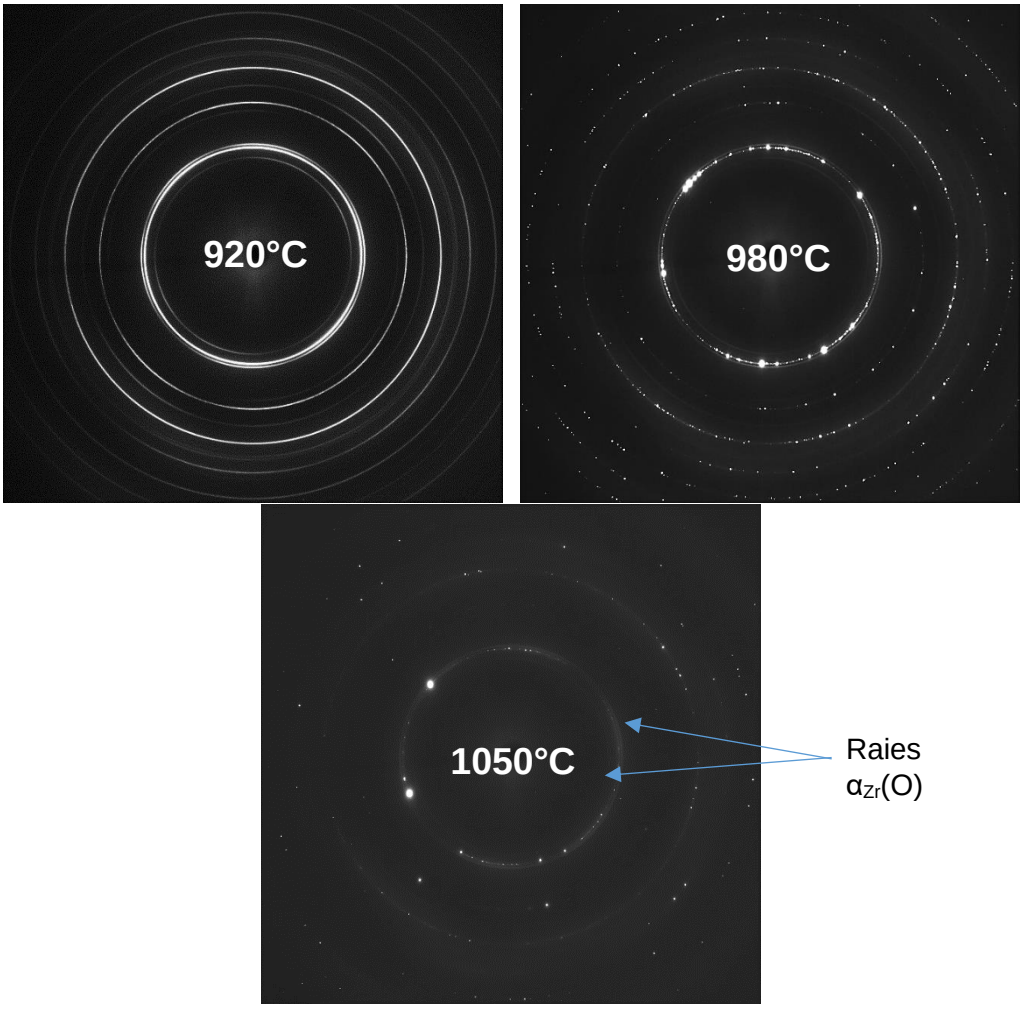

Figure II.20. Images 2D de diffraction obtenus sur $M5_{Framatome}$ à 920, 980°C et 1050°C lors d'un chauffage à 10°C.s^{-1}.

Cette fragmentation extrême des anneaux de diffraction s'accompagne d'une diminution de l'intensité totale intégrée pour les pics de la phase β_{Zr}. La Figure II.21 illustre ce point en traçant l'évolution de l'intensité intégrée de la raie {200} de la phase β_{Zr} en fonction de la température. A partir de 960°C, l'intensité totale mesurée diminue, bien que la fraction de phase β_{Zr} soit constante. Cette perte d'intensité est due à un mode de fonctionnement du détecteur qui, pour le gain choisi, force l'intensité mesurée par chaque pixel à rester autour de 30000 u.a. lorsque celle-ci devient trop importante. La Figure II.22 montre ce palier du maximum d'intensité mesuré par un pixel au cours d'un cycle thermique. Il s'étend de 960°C au chauffage jusqu'à 810°C au refroidissement. Les diffractogrammes ayant été acquis dans cet intervalle ne sont pas exploitables pour l'analyse quantitative des fractions de phases puisque la mesure d'intensité est faussée.

Il faut donc retenir que la diminution d'intensité des pics de la phase β_{Zr} est directement liée au grossissement des grains de la phase β_{Zr} donc à la fin de la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ au chauffage.

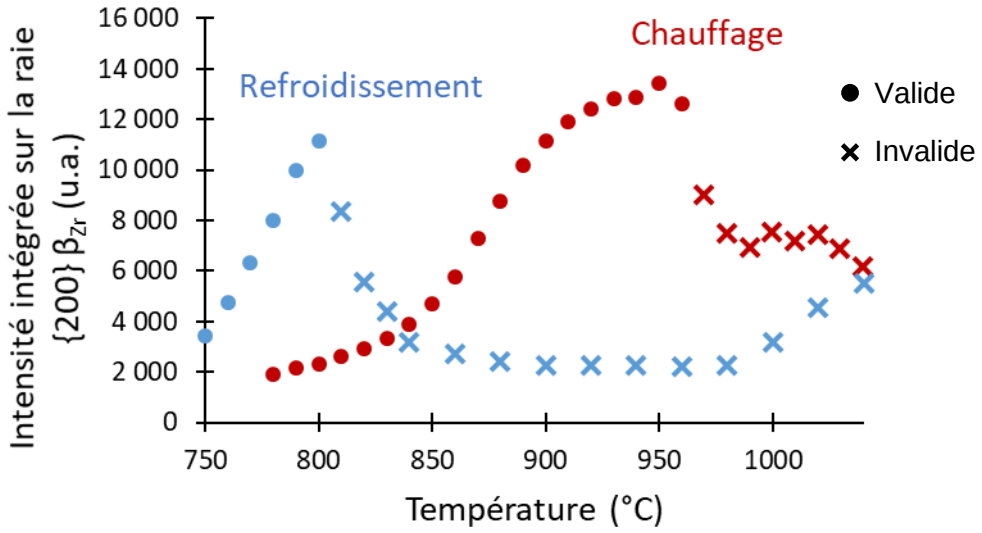

Figure II.21. Evolution de l'intensité diffractée pour la raie {200} β_{Zr} en fonction de la température. Les croix indiquent les diffractogrammes non-valides pour le dépouillement des fractions de phase via FullProf (du fait de la saturation du détecteur).

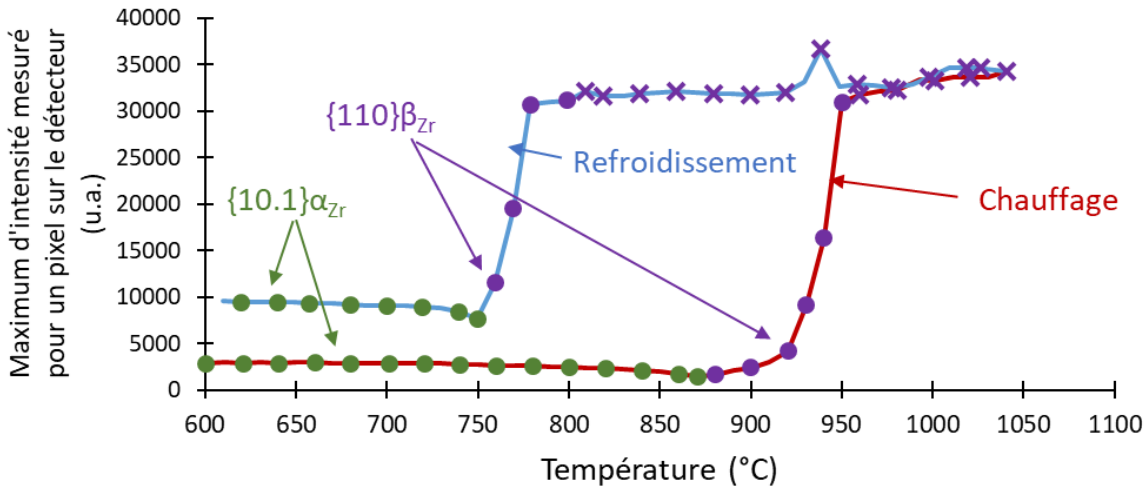

Figure II.22. Evolution du maximum d'intensité mesuré sur un pixel sur le détecteur en fonction de la température. Les points de couleurs indiquent à quelle raie le pixel appartient. Les croix représentent les diffractogrammes non-valides pour le dépouillement des fractions de phase via FullProf (du fait de la perte de statistique en termes de nombre de grains β_{Zr} diffractant dans le volume analysé).

Enfin, même à haute température, (1050°C) où la phase α_{Zr} ne devrait plus être présente, des raies d'intensité très faibles relatives à cette phase sont observées (cf. Figure II.20). La Figure II.23 présente deux diffractogrammes acquis dans le domaine 100% β_{Zr}, le premier à 960°C soit au début du grossissement des grains et le second à 1050°C, une fois que les grains ont grossi. La diminution de l'intensité du pic associé à la phase β_{Zr} est dû à la saturation du détecteur. En revanche les pics associés à la phase α_{Zr} sont stables dû à une absorption d'oxygène en surface de l'échantillon. Il s'agit donc de la phase α_{Zr}(O).

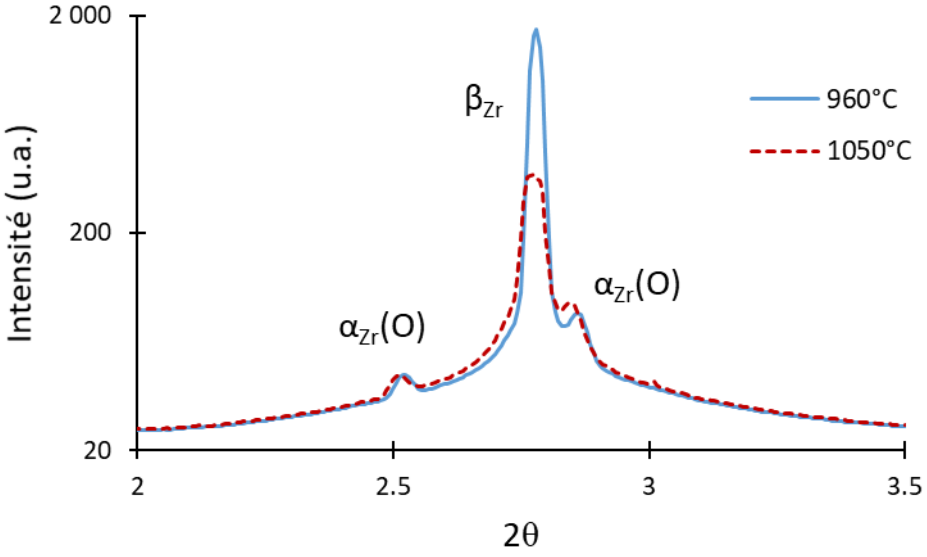

Figure II.23. Mise en évidence de la présence de la phase α_{Zr}(O), de fraction stable, sur les diffractogrammes acquis dans le domaine 100% β_{Zr} à DESY.

Les observations micrographiques après les cycles thermiques ont permis de mesurer l'épaisseur de cette couche d'α_{Zr}(O) qui se présente sous la forme de petits grains équiaxes, comme sur la Figure II.24. Ces observations ont été effectuées après découpe de l'échantillon au niveau de la zone analysée en DRXS. La prise en oxygène est globalement plus importante au niveau des bords les plus courts qu'au niveau des bords les plus longs, qui sont ceux

traversés par les rayons X. L'épaisseur de la couche d'$\alpha_{Zr}(O)$ mesurée sur ce bord long est en général bien inférieure à 10 µm, de l'ordre de la taille d'un grain α de l'état de réception (5-6 µm). Cela correspond à une fraction volumique d'environ 1,5% avec une limite supérieure de 3%. De plus, ces mesures ont été réalisées sur des échantillons ayant subi deux passages à haute température. La pénétration en oxygène et donc la proportion de phase $\alpha_{Zr}(O)$ était donc certainement plus faible lors du premier chauffage/refroidissement. Le biais causé par cette pollution surfacique étant faible, il a été négligé dans la suite, sauf mention du contraire.

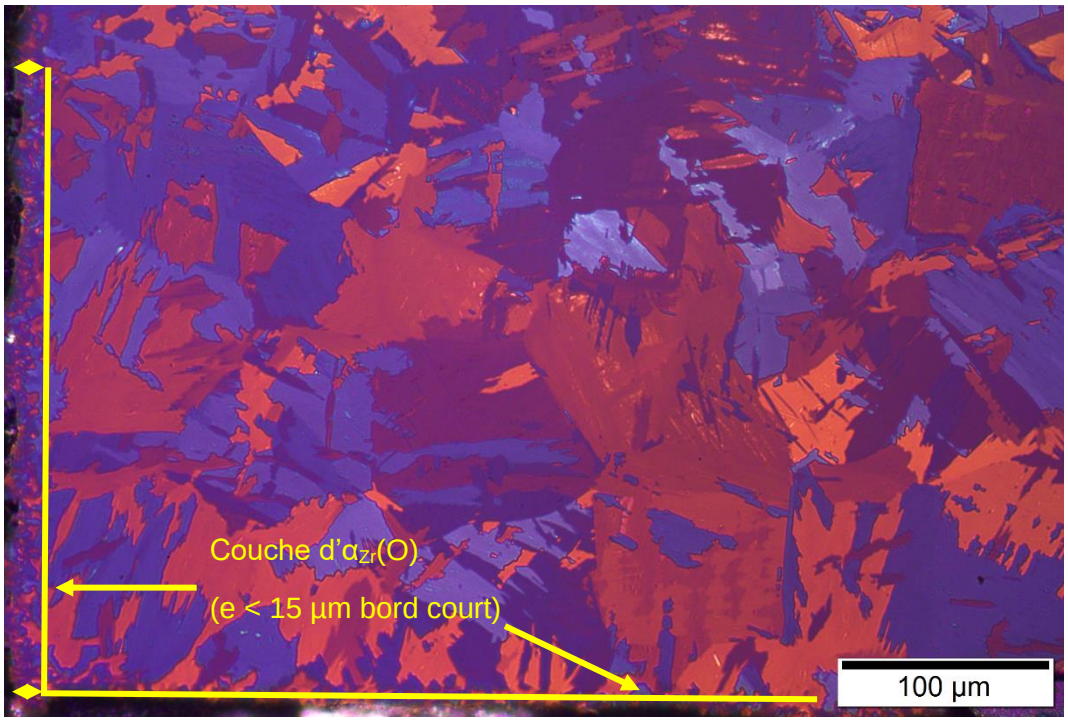

Figure II.24. Observation de la couche d'α(O) formée lors d'un cycle thermique à deux pics sur l'installation DESY.

II.4.3. Dépouillement des diffractogrammes

Les images acquises sur les détecteurs à SOLEIL et DESY ont donc des formats différents (portions d'anneaux contre anneaux complets) et des méthodes d'extractions différentes (scripts python contre logiciel Fit2D) mais les diffractogrammes extraits sont traités de la même manière. Pour leur exploitation, la méthode de Rietveld est appliquée à l'aide du logiciel FullProf [90ROD].

Le mode séquentiel de FullProf a été utilisé afin de pouvoir traiter le nombre important de diffractogrammes acquis et de bénéficier pleinement de la discrétisation que les mesures de DRXS permettent (1 diffractogramme/°C pour des cycles jusqu'à $10°C.s^{-1}$). Les affinements en série étant relativement difficiles à réaliser, un certain nombre de choix de paramètres à fixer d'emblée a été nécessaire afin de permettre une bonne reproductibilité du dépouillement et d'éviter les divergences non-physiques. Une étude de la sensibilité à ces paramètres a été réalisée afin de valider les choix présentés ci-dessous :

- **Le bruit de fond est déterminé par approximations linéaires** entre un ensemble de points d'abscisses fixes choisis manuellement et dont l'ordonnée est ajustable. Ces points, choisis dans les zones sans pic de diffraction sur toute la gamme de température, sont les mêmes pour chaque diffractogramme.

- **Les pics sont décrits à l'aide d'une fonction Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modifiée** (TCH-Z, fonction 7 de FullProf). Elle permet de décrire des pics asymétriques ce qui est plus adapté aux données acquises lors de ces travaux. Cette fonction a ainsi été préférée à la fonction Pseudo-Voigt élémentaire (PV, fonction 5 de FullProf) qui est plus classiquement utilisée pour rendre compte de la forme des pics de DRX [12GRA] et dont l'équation est la suivante :

$$PV\ (x) = \ \eta L(x) + (1-\eta)G(x)$$

  Avec L(x) et G(x), une fonction Lorentzienne et une fonction Gaussienne respectivement, de même largeur à mi-hauteur et η le facteur de mélange entre ces deux fonctions. Lors des affinements avec le mode séquentiel, le paramètre η de la fonction PV à tendance à diverger ou à converger vers des valeurs aberrantes. La fonction TCH-Z, modélisée de manière différente [01ROD], permet un meilleur contrôle des variables à affiner tout au long du cycle thermique.

- Les paramètres de Caglioti (u, v, w) [58CAG] pour la description de la forme/largeur de pic sont d'abord affinés sur le LaB_6 pour obtenir la fonction de résolution instrumentale (élargissement des pics dus à la mesure).
- Ensuite, pour chaque phase, la valeur de w est ajustée sur un diffractogramme où celle-ci est majoritaire. Cette valeur de w est enfin fixée afin de l'empêcher de diverger lorsque la fraction de phase devient faible. Les valeurs de u et v sont ajustées sur chaque diffractogramme.
- La prise en compte d'une orientation cristallographique préférentielle <11.0> pour la phase α_{Zr} à partir de l'état de réception et jusqu'à transformation complète $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$. Cette orientation préférentielle est attendue car d'après [04KAD], qui a étudié la texture de la gaine en $M5_{Framatome}$, les directions [11.0] sont positionnées à environ 10° de DA et les axes <c> sont à 35° de DR dans le plan (DR-DT). Le faisceau de RX traverse l'échantillon parallèlement à DR. Les directions [11.0] sont donc pratiquement parallèles à la surface et normales à la direction de propagation des RX, ce qui correspond à de bonnes conditions de diffraction.
- Aucune orientation cristallographique préférentielle n'a été prise en compte pour la phase $\beta_{Zr.}$
- L'affinement du paramètre Bov est lié pour les deux phases. Ce paramètre rend compte de l'agitation thermique des atomes constituant la phase et entre en compte dans le calcul du facteur de forme. [14ESI] indique que le facteur de proportionnalité entre les paramètres Bov de deux phases est le même que celui entre leurs coefficients de dilatation thermique. Dans le cas des phases α_{Zr} et β_{Zr}, Bov(β_{Zr}) ≈ 1,7 Bov(α_{Zr}) si on prend comme coefficients de dilatation les valeurs moyennes obtenues par [05GUI] sur le même type d'échantillon : 6.10^{-6} °C^{-1} pour α_{Zr} et 10.10^{-6} °C^{-1} pour β_{Zr}. La représentativité de ce coefficient a été vérifiée en libérant la contrainte de proportionnalité et en ajustant le paramètre Bov sur des diffractogrammes entre [35 et 75]% β_{Zr}. Les valeurs de Bov obtenues sont toutes proches de 1,7 ± 0,1. De plus il n'y a pas de différence notable sur les fractions de phases calculées, à partir d'un même diffractogramme, pour des variations de ce coefficient de proportionnalité entre 1,5 et 1,9.

La Figure II.25 présente l'évolution des diffractogrammes (courbes continues bleues) et de leurs ajustements respectifs (courbes en pointillés rouges) pour plusieurs températures au cours d'un cycle thermique réalisé à DESY. Elle montre que le choix de ces paramètres permet d'ajuster correctement les diffractogrammes expérimentaux tout au long des cycles thermiques considérés.

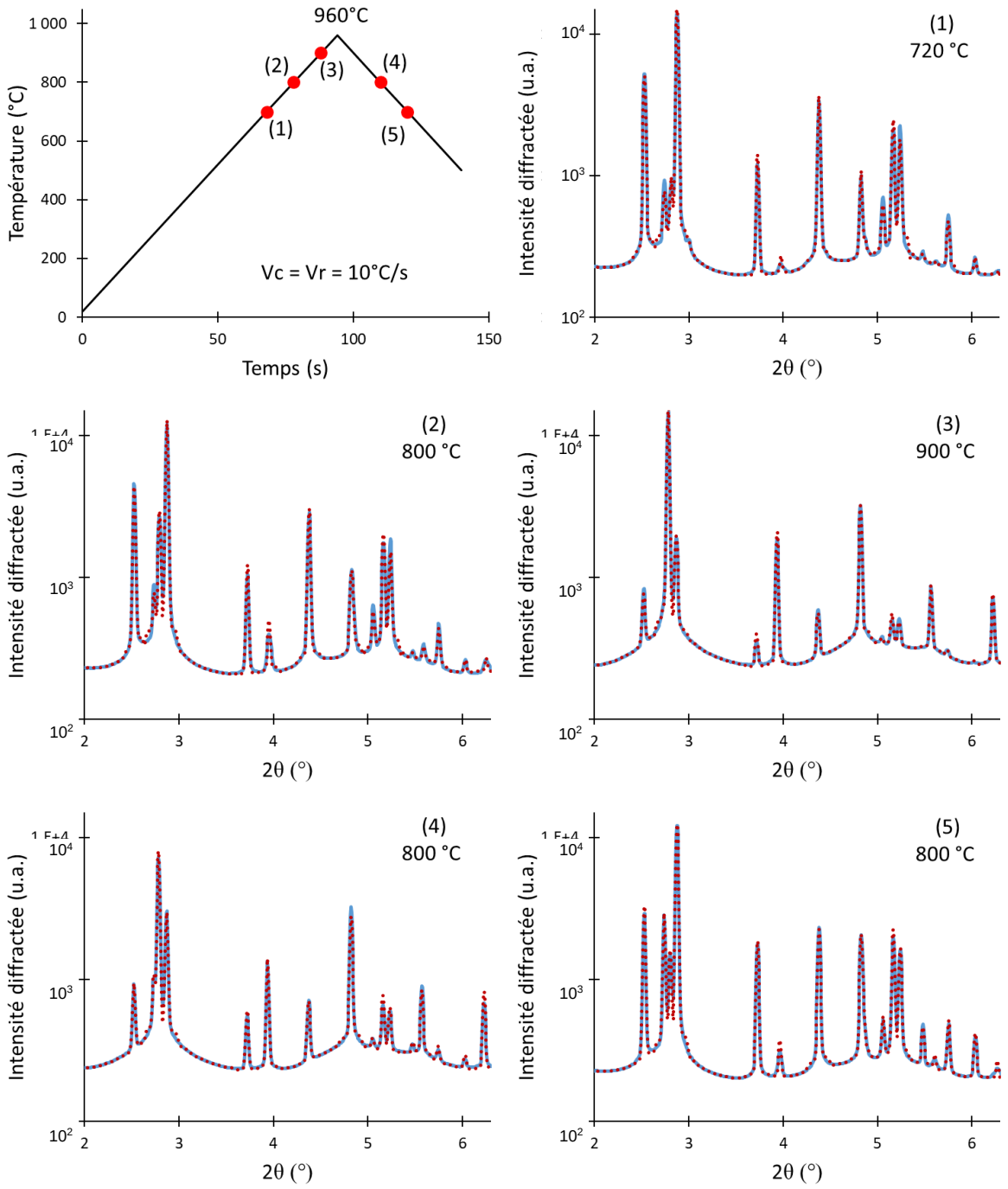

Figure II.25. Evolution des diffractogrammes (courbes bleues) et de leur ajustement (courbes pointillés rouges) pour plusieurs températures au cours d'un cycle thermique réalisé à DESY.

Après affinement, les fractions massiques et les paramètres de maille de chacune des phases sont obtenus.

II.5. Essais de fluage

II.5.1. Machine de traction sous vide secondaire

Les essais de fluage ont été réalisés sur une machine INSTRON 8562 au centre des matériaux de MINES Paristech (CDM). Elle est équipée d'un vérin électromécanique capable de développer une force de 100 kN et à la résolution de déplacement de 0,01 mm.

La Figure II.26 présente la machine de traction avec l'enceinte à vide de forme cylindrique installée dessus.

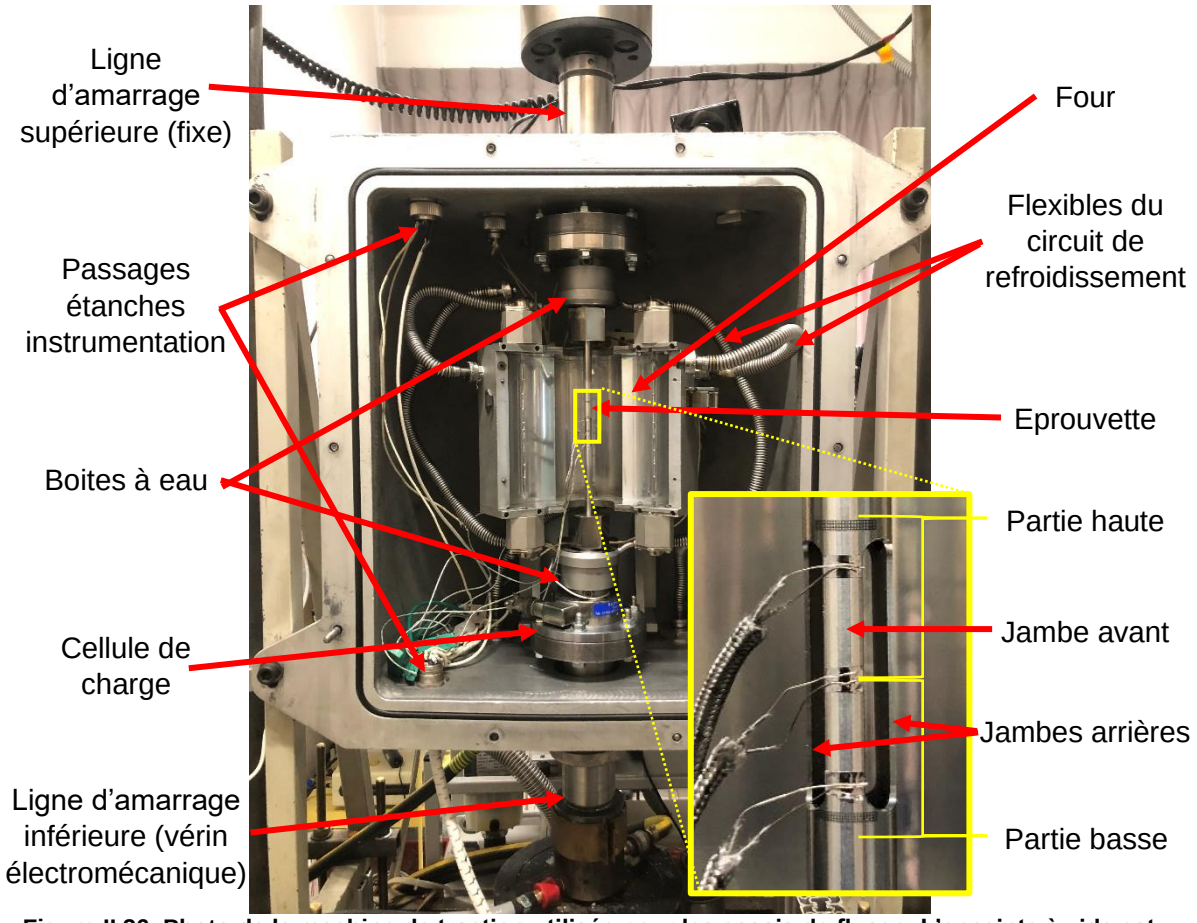

Figure II.26. Photo de la machine de traction utilisée pour les essais de fluage. L'enceinte à vide est ouverte et une éprouvette est montée.

L'enceinte est constituée de deux parties :

- La première, amovible, possède un hublot circulaire en verre borosilicaté permettant d'observer l'éprouvette lors des essais.
- La seconde, fixe, est équipée de passages étanches pour les lignes de la machine de traction mais aussi pour l'instrumentation des essais. Un sas avec une vanne manuelle est installé afin de faire l'interface avec le système de pompage. Ce système de pompage est composé d'une pompe à palettes pour le vide primaire et d'une pompe turbomoléculaire pour le vide secondaire. Un tube soudé sur l'enceinte permet le raccordement étanche de deux jauges à vide. Une jauge de type Pirani est utilisée pour des mesures dans la gamme du vide primaire (10^3 mbar jusqu'à 10^{-3} mbar) et une jauge de type Penning est utilisée pour les mesures dans la gamme du vide secondaire (10^{-4} mbar jusqu'à 10^{-7} mbar).

Pour la mesure de la charge, une cellule de 2 kN est placée à l'intérieur de l'enceinte. Cette disposition permet d'éliminer les artéfacts de mesure créés par la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'enceinte.

A l'intérieur de l'enceinte, un four à lampe équipé de trois lampes de 1500 W chacune est installé. Le principe de fonctionnement de ce type de four est de concentrer le rayonnement produit par les lampes le long de l'axe vertical au centre du four. Ceci est réalisé par des surfaces miroirs ellipsoïdales décrivant trois prismes elliptiques ayant un foyer commun (l'axe en question), appelé « foyer image ». La puissance maximale de chauffage est délivrée au foyer image. Une vue schématique de ce type de four est présentée sur la Figure II.27.

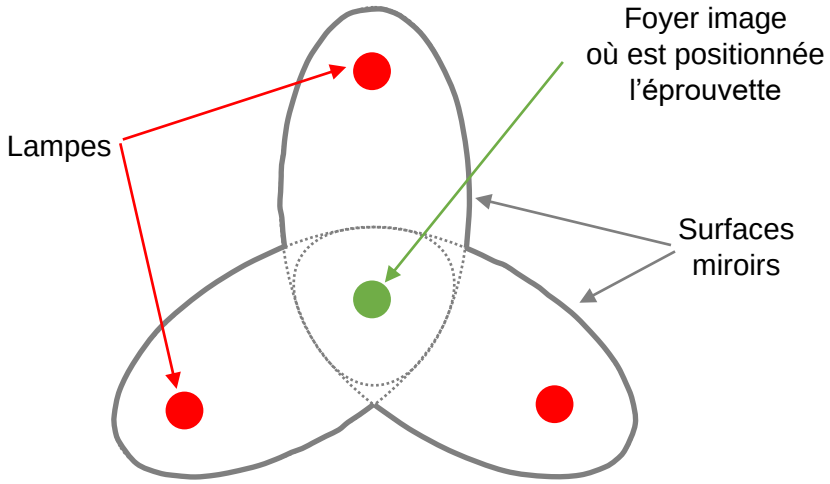

Figure II.27. Vue schématique, en coupe et du dessus, du four à lampe utilisé pour les essais de fluage. L'axe de traction est perpendiculaire au plan du schéma.

Ce mode de chauffage implique un gradient thermique radial important dans le four. Il est donc nécessaire de centrer l'éprouvette par rapport au foyer image afin de garantir un chauffage homogène (au moins azimutalement) de celle-ci. L'éprouvette est suffisamment fine pour qu'il n'y ait pas de gradient thermique radial. Le four est maintenu en position sur la partie fixe de la machine, par une potence permettant son positionnement dans les trois directions de l'espace. Dans la face avant du four, une fenêtre de 36 mm de longueur est découpée, ce qui permet de voir une partie de l'éprouvette lors de l'essai.

La puissance délivrée par le four est régulée à l'aide d'un régulateur programmable permettant de préprogrammer des cycles thermiques complexes.

Afin de garantir l'intégrité du four et la stabilité de la mesure de charge par la cellule, un circuit de refroidissement a été prévu dans l'enceinte. Pour le refroidissement des lignes et de la cellule, des boites à eau sont utilisées. Pour le refroidissement du four, des canaux ont été usinés dans le corps du four afin d'optimiser le transfert de chaleur. Au niveau de chacun des raccords de ce circuit de refroidissement, des joints toriques sont utilisés pour garantir l'étanchéité.

II.5.2. Montage des éprouvettes

L'éprouvette est fixée aux lignes d'amarrage de la machine grâce à un montage à olives qui permet d'éviter le glissement de l'éprouvette lors de la mise en tension. Une fois l'éprouvette positionnée verticalement, une jambe est placée à l'avant du four (elle est appelée « jambe avant ») tandis que les deux autres se retrouvent à l'arrière du four (elles seront appelées « jambes arrières »), de part et d'autre de la jambe avant. Sur une jambe donnée, la partie entre le centre de la zone utile et le congé supérieur est appelée « partie haute ». La « partie basse » est repérée similairement.

II.5.3. Instrumentation de l'essai

II.5.3.1. Mesure de température

La mesure de température est réalisée à l'aide de trois TC de type K soudés sur l'éprouvette. Un feuillard de tantale d'épaisseur 10 µm est intercalé entre les brins de chaque TC et la surface de l'éprouvette, afin d'éviter la réaction eutectique entre Zr et Ni à 963°C. Le TC de régulation est toujours soudé au milieu de la jambe avant tandis qu'il existe deux configurations pour les autres TC en fonction du gradient thermique à mesurer :

- Configuration gradient axial : Les deux autres TC sont soudés à la fin des congés (du côté de la ZU) dans les parties haute et basse sur la jambe avant. Cette configuration est utilisée pour la majorité des essais. Elle est visible sur la Figure II.29.
- Configuration gradient azimutal : Les deux autres TC sont soudés aux centres respectifs des ZU des jambes arrières.

Les mesures de gradient thermique dans les deux configurations ont été effectuées en dynamique (lors d'un cycle thermique) et en statique (température constante) avec des cycles thermiques dédiés. En situation dynamique le gradient thermique augmente avec la vitesse de chauffage et la température maximale atteinte. En conditions statiques (i.e. palier de température), le gradient est similaire pour toutes les températures d'essais choisies. La Figure II.28 présente l'évolution du gradient thermique axial lors d'un essai de fluage. L'exemple choisi est représentatif de l'ensemble des essais réalisés lors de la campagne expérimentale. Le gradient thermique en partie basse est toujours supérieur à celui obtenu en partie haute. L'écart maximum est atteint au niveau du pic de température en condition dynamique ($1°C.s^{-1}$), il vaut 15°C. En condition statique, le gradient thermique est inférieur à 10°C sur la partie basse et à 5°C pour la partie haute.

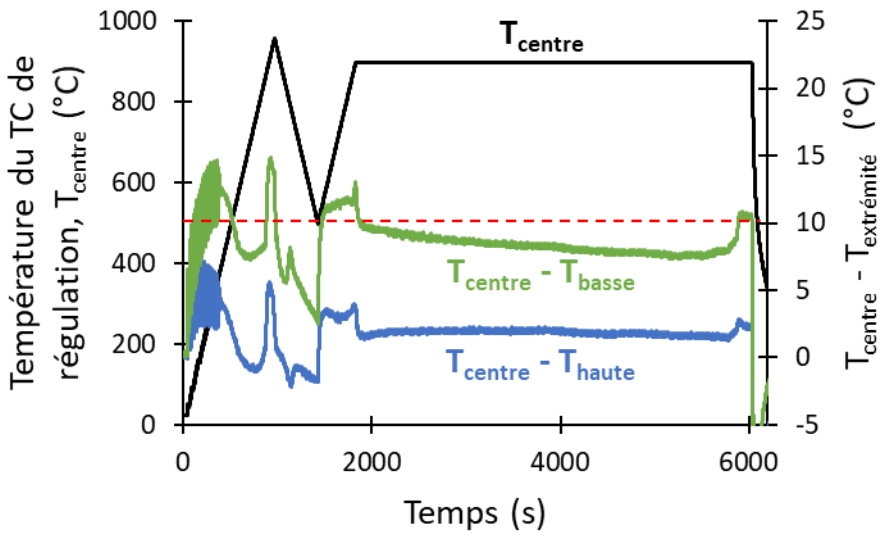

Figure II.28. Représentation du gradient thermique axial lors d'un essai de fluage comprenant une partie dynamique (1°C.s^{-1}) et un palier de température à 900°C. Le cycle thermique relevé sur le thermocouple de régulation est également représenté (T_{centre}).

En ce qui concerne le gradient azimutal, l'écart de température est inférieur à 15°C entre les différentes jambes. Ce gradient est dû à la difficulté de centrer de manière très précise l'éprouvette sur le foyer image du four. Ce gradient a été jugé acceptable puisqu'il permet que toutes les jambes soient dans le même état métallurgique, en termes de phases en présences, et présentent des propriétés mécaniques suffisamment proches pour que la charge se répartisse de manière homogène sur les trois jambes. L'absence de flexion des éprouvettes à l'issue des essais de fluage confirme ce fait.

Les valeurs de températures mesurées à l'aide de ces trois TC sont enregistrées par un enregistreur de données, doté de dix canaux, avec une fréquence d'acquisition de 2 Hz, ce qui correspond à 2 points/°C lors d'une rampe à 1°C.s^{-1}.

II.5.3.2. Mesure de la charge

La charge axiale est mesurée à l'aide d'une cellule de 2 kN. Elle a été étalonnée à l'aide d'une cellule de référence sur le domaine [0 ; 500] N, qui correspond à l'étendue des charges appliquées pendant la campagne expérimentale.

La section de la zone utile étant faible, l'éprouvette est susceptible de se déformer, en particulier lors du premier chauffage, pour une charge appliquée très faible, de l'ordre du newton. Une précharge d'environ 7 N, soit environ 1 MPa, est appliquée afin d'éviter la mise en compression de l'éprouvette au début de l'essai. La valeur exacte de la précharge appliquée est ensuite déterminée sur un palier de température, à la température d'essai pour les essais isothermes et à 900°C pour les essais anisothermes. Cette détermination est effectuée en diminuant progressivement la charge appliquée. Un temps d'attente est observé après chaque nouvelle charge afin d'observer le sens de variation de la longueur de la zone utile (à savoir, allongement ou raccourcissement). Dès que le sens de variation devient (très faiblement) négatif, cela signifie que l'éprouvette est passée en compression ce qui permet de mesurer la valeur fournie par la cellule de charge, pour une charge effectivement nulle

appliquée à l'éprouvette. Cette méthode, dépendante de la vitesse de déformation du matériau, est d'autant plus efficace que la température est élevée.

La précision finale sur la valeur absolue de la charge est de ± 1 N (correspondant à environ ± 0,14 MPa sur la partie utile de l'éprouvette).

II.5.3.3. Mesure de la déformation

Le matériau à haute température étant susceptible de se déformer significativement même sous faible contrainte, une extensométrie avec contact n'est pas envisageable. La position du vérin est récupérée au cours de l'essai par l'enregistreur mais son déplacement n'est pas représentatif de la déformation de la ZU, du fait de la déformation non négligeable de l'éprouvette en dehors de la zone utile. Une alternative plus précise a donc été choisie.

Grâce à la fenêtre de l'enceinte et dans le four, la zone utile de l'éprouvette est visible depuis l'extérieur de l'enceinte. Il est donc possible de mettre en place un système de corrélation d'images numériques (CIN), à l'aide d'une caméra BAUMER VCXU-51C dotée d'un objectif RT-M5028-MPW2, pour suivre la déformation à distance au cours de l'essai. Le principe de la CIN pour le calcul de la déformation repose sur le suivi du déplacement relatif de deux marqueurs numériques, placés sur des points remarquables de l'éprouvette, dont les positions sont corrélées sur chaque image acquise au cours de l'essai.

Pendant l'essai, l'échantillon est éclairé par les lampes du four. Le contraste sur l'éprouvette étant suffisant pour garantir une bonne corrélation, une source lumineuse externe additionnelle n'est pas nécessaire. L'intensité lumineuse fournie étant liée à la puissance du four et au rayonnement de l'éprouvette, elle varie au cours de l'essai. La caméra ajuste de manière automatique son temps d'exposition afin de garantir un niveau de contraste stable au cours de l'essai. Ce niveau de contraste est donné par un paramètre modifiable manuellement si le besoin s'en fait sentir (risque de perdre la corrélation). Ce mode de fonctionnement a permis d'obtenir un suivi continu des marqueurs pour des cycles thermiques complexes (plusieurs inversions chauffage/refroidissement lors du cycle).

Pour faciliter le suivi des marqueurs dans les différentes conditions d'éclairage rencontrées, ceux-ci doivent être bien choisis. Afin d'obtenir des marqueurs reproductibles et présentant un bon contraste entre les zones claires et sombres, le procédé de gravure laser a été sélectionné. Ce procédé impliquant une diminution locale de la section portante de l'éprouvette, il est préférable de ne pas réaliser la gravure directement dans la zone utile de l'éprouvette. Les marqueurs ont donc été placés dans la zone « tube plein » juste au-delà des congés supérieur et inférieur de la jambe avant. Le motif sélectionné pour les marqueurs est visible après gravure sur une éprouvette sur la Figure II.29. Ce motif de grille carrée, relativement étendu dans la DT, permet de s'assurer d'avoir des zones analysables (donc une mesure du déplacement relatif entre les marqueurs) même s'il y des anomalies lors des essais.

Afin de compléter la gravure laser, des taches de Tipp-Ex® ont été ajoutées sur la jambe avant de l'éprouvette (cf. Figure II.29). Comme elles peuvent être appliquées dans la ZU sans risque d'influencer le comportement mécanique de celle-ci, elles peuvent permettre de réaliser la CIN sur une zone plus restreinte que celle délimitée par les deux gravures.

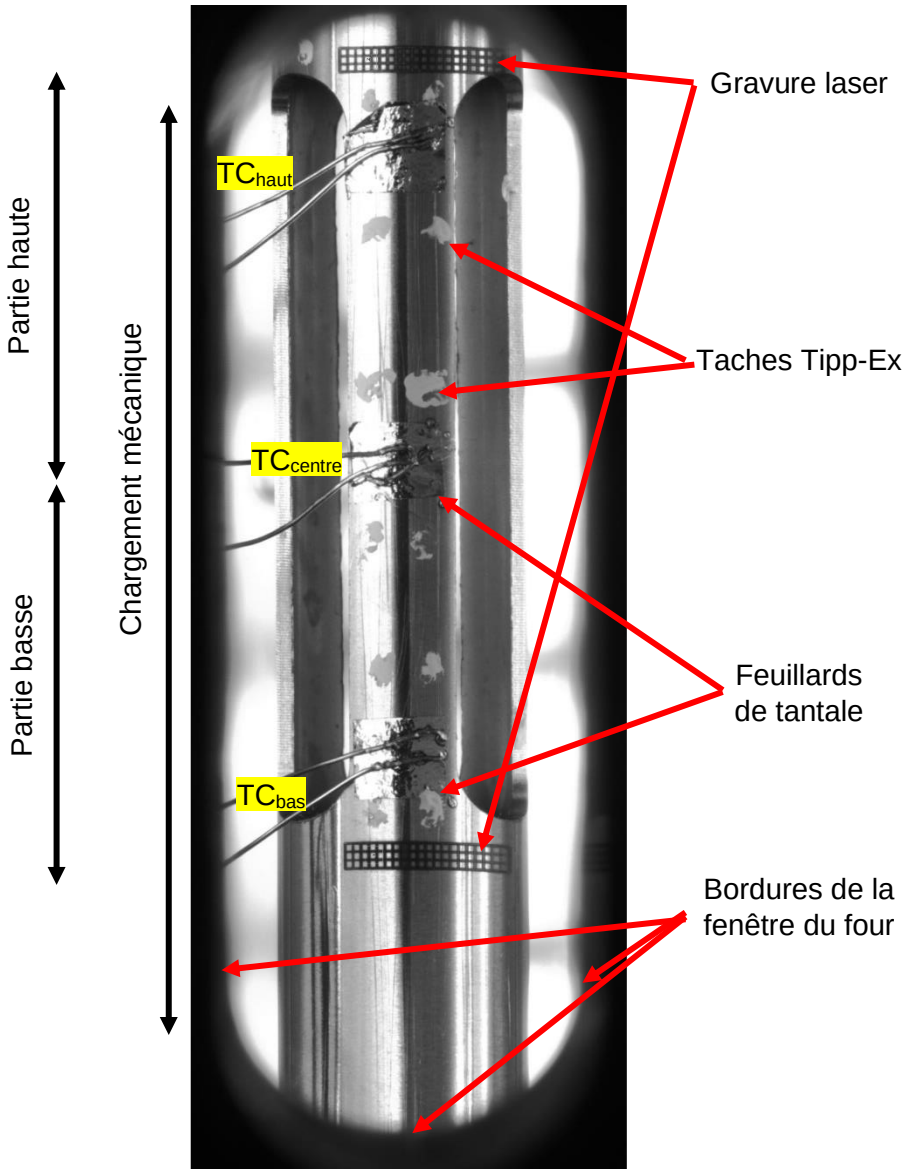

Figure II.29. Image prise par la caméra au lancement d'un essai. L'éprouvette est visible à travers le hublot et la fenêtre du four. Au début de l'essai le marqueur de la partie haute est en limite de visibilité tandis que le marqueur de la partie basse dispose de 5 à 6 mm avant de sortir de vue.

Des observations métallographiques ont été réalisées sur un échantillon gravé à cet effet, afin d'estimer la profondeur de gravure et si le passage du laser avait affecté la microstructure autour de la gravure (cf. Figure II.30). La profondeur de pénétration est inférieure à 80 µm et la microstructure en bordure de gravure n'est pas affectée de manière significative. Aucune localisation de la déformation n'a pu être constatée au niveau des marqueurs sur l'ensemble des éprouvettes testées. On considère donc que la gravure n'a pas d'effet notable sur le comportement de l'éprouvette.

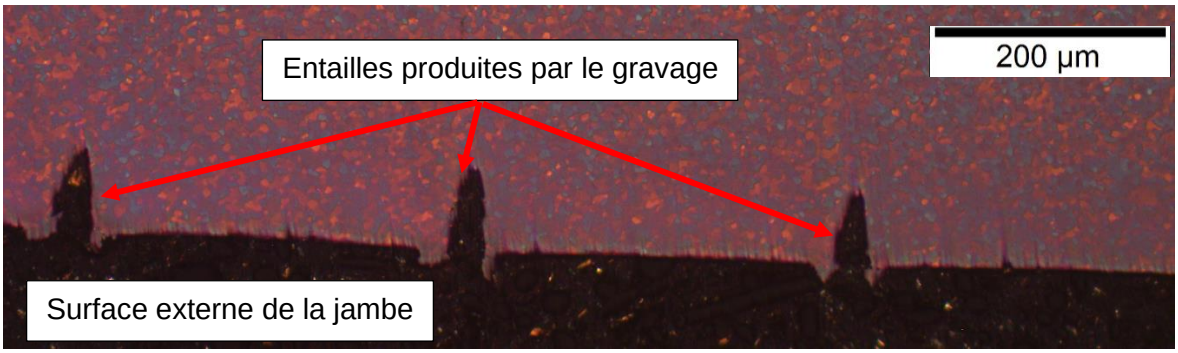

Figure II.30. Micrographie en lumière polarisée réalisée sur une coupe de la partie gravée d'une éprouvette de fluage.

Pour réaliser le suivi de marqueur, le logiciel Arianne, développé au Centre des Matériaux, a été utilisé. Ce logiciel permet de traiter les images acquises par la caméra au cours de l'essai. Deux marqueurs numériques (en bleu sur la Figure II.31) sont positionnés sur des « Region Of Interest (ROI) » de l'éprouvette sur la première image (ici la gravure laser). Au fur et à mesure de l'acquisition, le logiciel suit la position de ces ROI afin de pouvoir traduire la distance entre les deux marqueurs en pixels. La Figure II.31 illustre la progression des marqueurs au cours de l'essai à l'aide de trois images prises à des instants différents. Les deux traits bleus représentent le centre des positions initiales des marqueurs et permettent de mettre en évidence le déplacement des deux gravures laser par rapport au début de l'essai. On remarque ainsi, sur l'image correspondant à 11,9% de déformation de la ZU, que la déformation de l'éprouvette au-dessus de la ZU n'est pas négligeable.

La résolution des images acquises par la caméra est de 5 MPx. La distance entre la caméra et l'éprouvette étant constante, la conversion pixel/mm est elle aussi constante. Un déplacement d'un pixel sur l'image équivaut à un déplacement d'environ 0,02 mm, ce qui est du même ordre de grandeur que la résolution de déplacement du vérin.

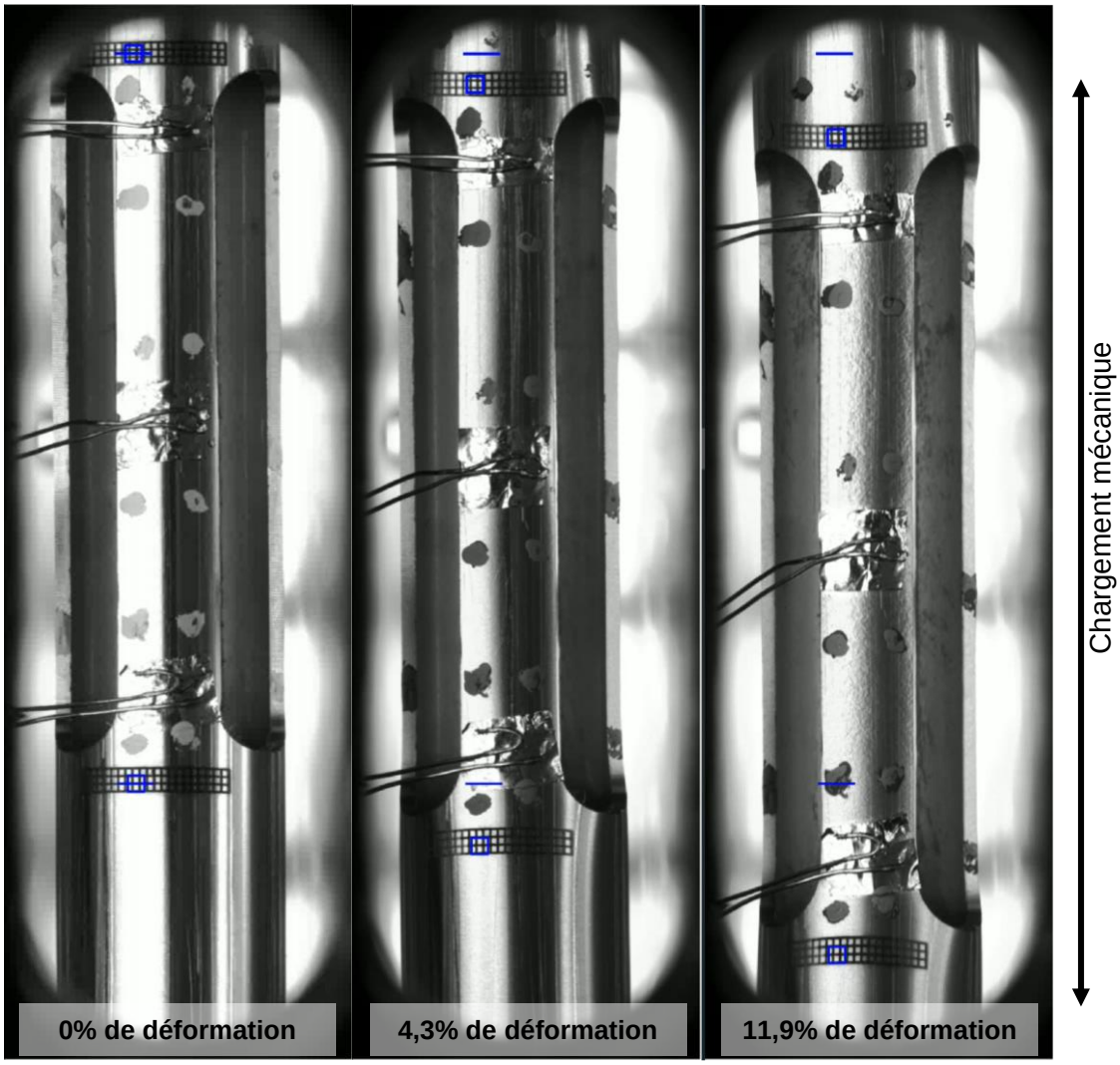

Figure II.31. Illustration du suivi de marqueurs virtuels (carrés bleus) au cours d'un essai de fluage. Les trais bleus repèrent les positions initiales des marqueurs.

Le logiciel permet de traiter les images au fur et à mesure qu'elles sont acquises par la caméra tout en s'affranchissant de la déformation en dehors de la zone utile. Il est donc possible de tracer l'allongement relatif entre les deux marqueurs au cours de l'essai et de connaitre la déformation en direct, en divisant par la distance initiale les séparant. Cela permet le pilotage de l'essai comme décrit dans la section suivante.

II.5.4. Réalisation des essais

II.5.4.1. Conditions initiales

Les conditions initiales pour les essais de fluage ont été une pression dans l'enceinte inférieure à 5 x 10^{-6} mbar et l'éprouvette positionnée de manière à ce que la gravure laser en partie haute soit à la limite supérieure de la fenêtre (cf. Figure II.31). De plus, pour les essais isothermes, une précharge a été appliquée (cf. section II.5.3.1). Pour les essais anisothermes sous charge, la charge de l'essai a été utilisée comme consigne.

II.5.4.2. Choix des niveaux de chargement appliqués lors des essais de fluage

Lors des essais de fluage, l'asservissement du vérin a été fait sur la charge mesurée par la cellule.

Afin de réduire le nombre d'essais de fluage à effectuer, donc le nombre de montages/démontages d'éprouvettes et de pompages (longs), les essais de fluage isotherme ont été réalisés avec des paliers à charge constante, équivalents à des contraintes allant de 1 à 60 MPa. Chaque valeur de charge a donc été appliquée pendant un certain temps.

La charge appliquée a été modifiée quand au moins un des deux critères suivant était atteint :

1. Temps de palier supérieur à 20 minutes (1200 images acquises, représenté par le 1 sur la Figure II.32)
2. Taux de déformation supérieur à 2% sur ce palier (représenté par le 2 sur la Figure II.32)

L'objectif sous-jacent a été d'obtenir suffisamment de points expérimentaux pour chaque charge afin de pouvoir mesurer le plus précisément possible la vitesse de déformation associée à ce palier de charge. La Figure II.32 illustre l'application de ces deux critères pour un essai de fluage en présentant l'évolution de la déformation et de la contrainte en fonction du temps.

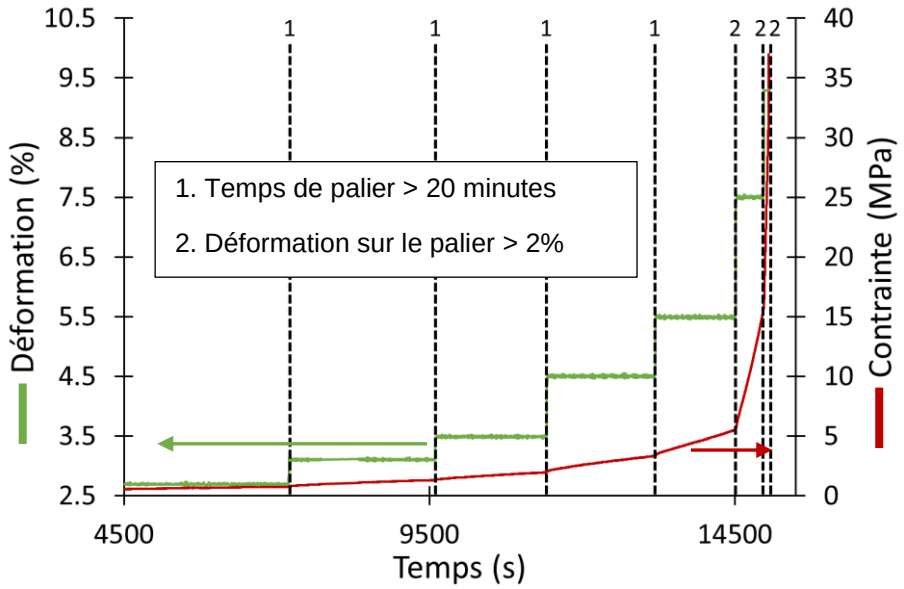

Figure II.32. Courbes expérimentales d'évolution de la déformation et de la contrainte en fonction du temps lors d'un essai de fluage isotherme. Le critère appliqué pour le changement de charge y est représenté.

[04KAD] a montré, à l'aide de cycles de chargements/déchargements isothermes pour des températures et des contraintes similaires à cette étude, qu'il n'y a pas d'effet d'histoire significatif de la charge sur le comportement de la gaine. Ici, les charges appliquées ont été croissantes et se sont succédées jusqu'à ce qu'une des conditions d'arrêt de l'essai (présentées dans le paragraphe suivant) soit atteinte. La transition d'une consigne à l'autre a été faite en 10 s afin d'éviter des mouvements trop brusques du vérin qui est capable de déployer une force bien supérieure à celle demandée pour ces essais.

II.5.4.3. Conditions d'arrêt des essais

Les essais ont été arrêtés dès que l'une des deux conditions suivantes a été rencontrée :

1. Le marqueur situé en partie basse été en passe de sortir de la zone visible. Cela correspond à une déformation de la ZU de 18 à 20%. Au-delà, le suivi d'allongement n'est plus possible.
2. Le vérin arrivait à une position d'arrêt prédéterminée, qui garantit de pouvoir démonter l'éprouvette.

La première condition était la condition principale et est celle qui a permis de réaliser des mesures sur un grand intervalle de valeurs de déformation. La deuxième condition a été nécessaire lorsque la gaine se déformait de manière significative en dehors de la ZU.

Dès que l'une des deux conditions était remplie, le déplacement du vérin a alors été stoppé pendant une minute pour arrêter un éventuel emballement dû à la forte vitesse de déplacement, généralement obtenue en fin d'essai. Le vérin a ensuite été libéré et le pilotage a été enclenché avec une consigne de charge nulle. Enfin le four a été coupé pour maximiser la vitesse de refroidissement et ainsi minimiser les modifications de la morphologie de la microstructure durant celui-ci. Le vide a été rompu une fois le retour à température ambiante effectué.

II.1. Conclusions sur le matériau de l'étude et les techniques expérimentales

Dans ce chapitre, l'état initial du $M5_{Framatome}$ a été présenté. Pour chaque technique, les caractéristiques des équipements, le protocole expérimental et les méthodes de dépouillement ont été détaillés. Les conditions expérimentales telles que le cycle thermique ou la gamme de charge appliquée n'ont pas été énoncées dans ce chapitre mais le seront dans les chapitres suivants.

Le Tableau 3 rappelle les lieux de réalisation des essais et les géométries d'éprouvettes utilisées pour chaque technique.

Techniques expérimentales	Lieux de réalisation des essais	Géométries d'éprouvettes
MO	CEA	Toutes
Calorimétrie	CEA	Tuiles 0°/DA
Dilatométrie	CEA	Tuilles 45°/DA
	DESY	
DRXS	DESY	Tuiles 45°/DA
	SOLEIL	Feuillet
Fluage	CdM	Tri-jambes

Tableau 3. Tableau récapitulatif des lieux de réalisation et des géométries d'éprouvettes utilisées pour chaque technique expérimentale.

Un point remarquable de cette étude est l'utilisation, pour la première fois, de la DRXS pour le suivi des transformations de phases du $M5_{Framatome}$. Les cinétiques de transformation de phases ainsi obtenues pour des cycles thermiques complexes seront présentées dans le chapitre III. La DRXS sera ensuite comparée directement, notamment grâce à des mesures couplées, aux techniques conventionnelles que sont la dilatométrie et la calorimétrie dans le chapitre IV.

Comparée aux études de D. Kaddour [04KAD] et G. Trego [11TRE] une installation différente a été utilisée pour les essais de fluage avec l'ajout de la CIN qui permet de visualiser la ZU tout au long de l'essai. Les résultats obtenus avec cette nouvelle installation seront présentés dans le chapitre VI.

Chapitre III : Caractérisation des cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ lors de cycles thermiques complexes par DRXS in-situ

Ce chapitre a pour objet la caractérisation des cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ lors de cycles thermiques complexes représentatifs de transitoires APRP incluant un « premier pic de température ». Ici l'intérêt a été porté sur le suivi des évolutions structurales par DRXS en température. Cette technique de suivi direct a été sélectionnée parce qu'elle permet en principe d'obtenir les fractions « instantanées » de toutes les phases en présence, indépendamment de la complexité du cycle thermique réalisé. Ce n'est pas le cas des techniques « indirectes » utilisées conventionnellement, qui ont une sensibilité aux faibles fractions de phases intrinsèquement plus limitée et peuvent induire certains biais, comme il sera démontré dans le Chapitre IV. La comparaison entre les cinétiques obtenues avec les deux types de techniques sera réalisée dans le prochain chapitre.

Afin d'étudier les cinétiques de transformation de phases, un cycle thermique de type APRP simplifié, dont le schéma est présenté sur la Figure III.1, a été utilisé. Ce cycle est composé de trois segments, correspondant chacun à une rampe de température : le premier chauffage, le refroidissement et le second chauffage. L'ensemble du premier chauffage et du refroidissement est appelé « premier pic » dans la suite du manuscrit. La température maximale de ce premier pic est appelée « Tpic ». Pour faciliter la lecture des figures, des flèches de couleur (rouge pour le chauffage et bleu pour le refroidissement) ont été ajoutées pour donner le sens d'évolution de la température correspondant. Si la vitesse est unique, sa valeur est précisée dans la flèche.

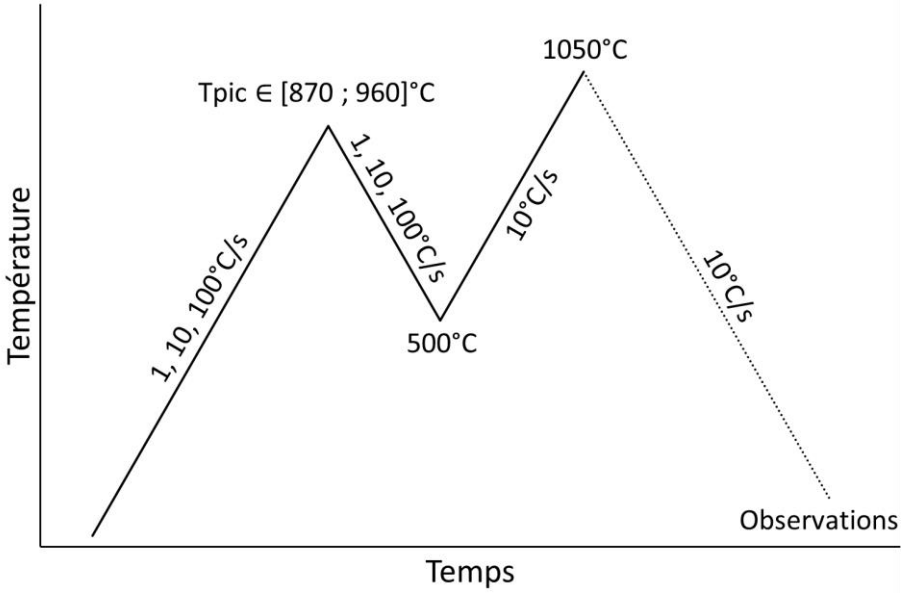

Figure III.1. Schéma de principe des cycles thermiques réalisés afin d'étudier les effets d'historique de température

Ce chapitre se découpe en deux études basées sur ce cycle thermique schématique :

- Étude de l'effet de la température Tpic : pour cela, la vitesse constante de 10°C.s^{-1} a été employée. Cette vitesse a été choisie car elle a déjà été utilisée comme vitesse de référence lors d'études précédentes d'essais dits « dynamiques » au CEA (cf. I.2.4.). Elle est suffisamment rapide pour limiter l'oxydation pour des environnements avec de l'oxygène résiduel et suffisamment lente pour que la thermique soit bien maitrisée. Elle se situe dans l'intervalle des vitesses d'intérêt en APRP (*environ 1 à 100°C*.s^{-1}). La température Tpic a varié entre 870 et 1050°C. Le choix de cette gamme de température Tpic permet de mettre en évidence l'effet d'un passage plus ou moins avancé dans le domaine biphasé (α_{Zr} + β_{Zr}) ou dans le domaine monophasé β_{Zr} sur les cinétiques de transformation de phases ultérieures.

- Ensuite, l'effet de la vitesse de rampe de température a été étudié sur les cinétiques au premier chauffage et au refroidissement depuis le domaine monophasé β_{Zr} et depuis le domaine (α_{Zr} + β_{Zr}). Les vitesses utilisées sont 1, 10, et 100°C.s^{-1} car, comme rappelé précédemment, elles permettent de balayer la majeure partie de la gamme des vitesses envisagées pour le scénario APRP. Une vitesse de 10°C.min^{-1}, telle qu'appliquée en calorimétrie (cf. IV.2.2.1.), aurait aussi pu être étudiée mais un tel cycle aurait été chronophage en plus de présenter un risque accru de pollution par l'oxygène. Il a donc été choisi de réaliser le plus grand nombre d'essais possible dans le temps imparti au synchrotron plutôt que d'inclure cette vitesse durant la campagne de DRXS.

III.1. Effet de la température Tpic sur les cinétiques de transformation de phases

L'étude de l'effet de la température de premier pic sur les cinétiques de transformation de phases comprend trois parties, chacune correspondant à un segment du cycle thermique réalisé. Le cas du premier chauffage sera donc abordé en premier puis ce sera le refroidissement et enfin le second chauffage. Contrairement aux études réalisées dans le passé [01GUI, 14HEL], il a été choisi de ne pas appliquer de palier de température entre la fin du chauffage et le refroidissement (cf. Figure III.1). Cela permet d'avoir un cycle thermique très dynamique et d'exploiter au maximum les possibilités du suivi des transformations de phases par DRXS. Ce choix est rendu possible par le très bon contrôle de la thermique (pas de dépassement de Tpic ni de gradients thermiques significatifs à cette vitesse) sur l'installation de DESY.

Pour rappel, la vitesse de 10°C.s^{-1} a été utilisée pour la réalisation des cycles thermiques étudiés dans cette partie. Afin d'obtenir une bonne résolution temporelle (et donc en température) sur l'évolution des fractions de phases au cours du cycle thermique, la fréquence d'acquisition des diffractogrammes choisie a été 0,1 Hz. Cela correspond donc à 1 diffractogramme/°C.

III.1.1. Etude des transformations de phases au premier chauffage

III.1.1.1. Détermination de la cinétique de transformation au premier chauffage

La cinétique de transformation au premier chauffage n'est pas soumise aux effets d'historique de température puisque les premiers chauffages sont réalisés depuis l'état de réception *(structure α_{Zr} recristallisée à grains équiaxes d'environ 5µm de diamètre, et présentant une fine dispersion de phases secondaires β_{Nb} de quasi-équilibre telle qu'attendue à 580°C, cf. II.1.1*). Le plus grand nombre d'essais a été réalisé pour cette première étape de chauffage. Cela a permis d'obtenir une bonne statistique, d'accéder à la dispersion expérimentale intrinsèque et de comparer les données obtenues avec les techniques de suivi indirect, plus conventionnelles (cf. Chapitre IV). La Figure III.2 présente l'ensemble des cinétiques obtenues par DRXS pour un premier chauffage à 10°C.s^{-1}, quelle que soit Tpic.

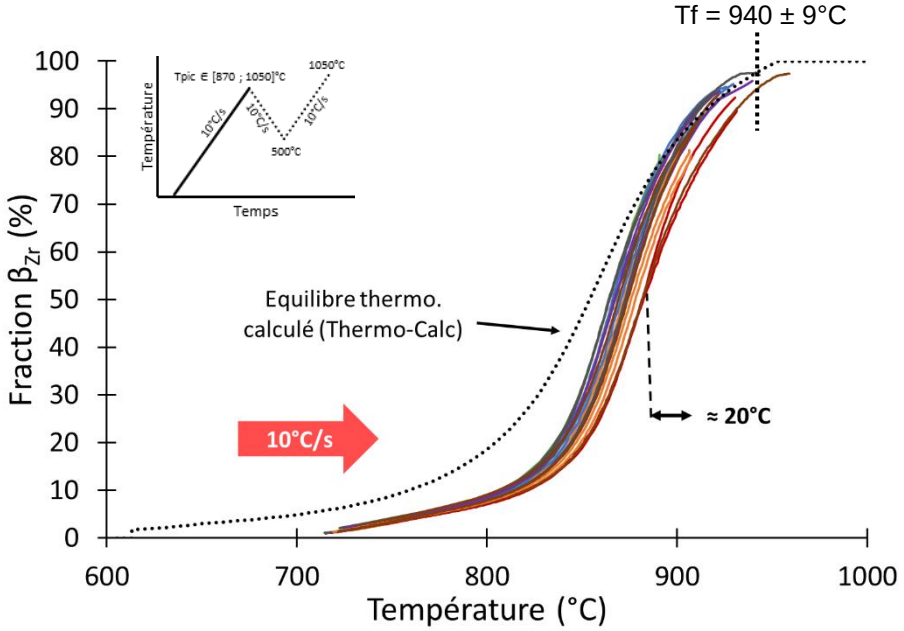

Figure III.2. Ensemble des cinétiques obtenus par DRXS à DESY pour un premier chauffage à 10°C.s^{-1}.

Le faisceau de courbes obtenu est très resserré en début de transformation puis s'élargit progressivement avec l'avancement de la transformation. A 50% de transformation, il y a 20°C d'écart entre les deux courbes extrêmes ce qui représente un écart-type acceptable au vu des incertitudes expérimentales (± 10°C).

Comme indiqué dans le chapitre II (0), la fin de transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ s'accompagne d'un grossissement très rapide des grains β_{Zr} qui rend impossible le traitement des diffractogrammes une fois atteint le domaine 100% β_{Zr}. Les courbes ont donc été tronquées dès qu'elles ont atteint leur valeur maximale. Cette valeur est comprise entre 98 et 100% puisqu'une faible fraction de phase α_{Zr} en surface a été stabilisée par un apport en oxygène (1,5 à 3%$_{volumique}$, cf. 0). L'observation directe des diffractogrammes permet de repérer la température à laquelle les pics de la phase β_{Zr} commencent à perdre en intensité, ce qui correspond à la température de fin de transformation de phases (Tf) et au début du grossissement des grains β_{Zr} (cf. Figure II.21 pour exemple). Pour un chauffage à 10°C.s^{-1}, Tf vaut 940 ± 9 °C.

Le faisceau de courbes correspondant à la cinétique de transformation de phases à 10°C.s^{-1} présente un décalage d'environ 40°C à 20% de phase β_{Zr} avec l'équilibre thermodynamique calculé par Thermo-Calc. En revanche, cet écart disparaît en fin de transformation. Cela

pourrait s'expliquer par une vitesse de diffusion plus lente à basse température retardant la germination/croissance des grains β_{Zr}. Aux températures correspondant à la fin de transformation, la diffusion (phénomène thermiquement activé) n'est plus limitante et donc la fraction de phase β_{Zr} formée est plus proche de sa valeur d'équilibre.

Sur la Figure III.2, les cinétiques de transformation ne débutent pas à 0% de phase β_{Zr}. Cela est dû à l'influence de la transformation de la phase minoritaire β_{Nb} déjà présente au début de ce premier chauffage sur les diffractogrammes issus des essais au synchrotron DESY. Des essais réalisés au synchrotron SOLEIL ont permis d'étudier cette transformation de phases de manière plus précise et seront décrits dans la partie suivante.

III.1.1.2. Etude de la transformation inverse monotectoïde (TIM)

Pour le suivi de la transformation $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$, la différence principale entre les essais réalisés à DESY et à SOLEIL réside dans l'énergie du faisceau de RX. En effet, avec une énergie de 12 keV à SOLEIL, les pics de diffraction pour les phases α_{Zr}, β_{Nb} et β_{Zr} sont nettement plus espacés en 2θ (donc mieux résolus spectralement) que pour une énergie de 100 keV à DESY. Ce fait est illustré sur la Figure III.3 avec deux diffractogrammes obtenus à la même température (730°C) sur les deux installations.

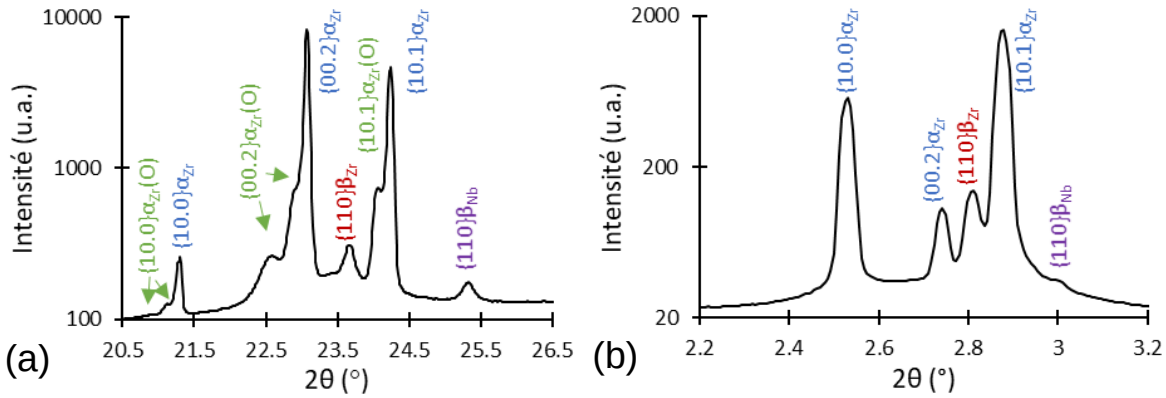

Figure III.3. Diffractogrammes obtenus à 730°C pour un chauffage à 1°C.s^{-1} à SOLEIL (a) et DESY (b). Les différents pics détectés ont été indexés.

Sur le diffractogramme de la Figure III.3b, obtenu à DESY, le pic le plus intense associé à la famille de plans {110} de la phase β_{Nb} se trouve dans le pied du pic associé à la famille de plans {10.1}α_{Zr} qui est beaucoup plus intense. Une mesure précise de la fraction de phase est donc difficile. Les diffractogrammes obtenus à SOLEIL ont donc été privilégiés pour suivre le début de la TIM. Malheureusement, lors des essais à SOLEIL, des problèmes liés à la pollution des échantillons par l'oxygène lors des essais empêchent une mesure représentative des fractions de phases au-dessus de 700°C. Une méthode de suivi qualitative a donc été développée. Elle se base sur l'évolution de la surface des pics β_{Nb} et β_{Zr} au cours de la transformation, sachant que cette surface de pic est liée à la fraction de la phase en question. La Figure III.4 présente cette évolution pour trois échantillons chauffés à 1°C/s. Les surfaces de pic ont été normalisées par la surface maximale mesurée afin de faciliter la lisibilité du graphe quant aux changements de régimes. Il faut préciser que le diagramme de phases d'équilibre Zr-Nb prédit une quantité de phase β_{Zr} issue de la TIM environ quatre fois supérieure à celle de la phase β_{Nb}, la phase fille contenant environ quatre fois moins de niobium que la phase mère [00TOF] qui lui a donné naissance au-dessus du palier monotectoïde.

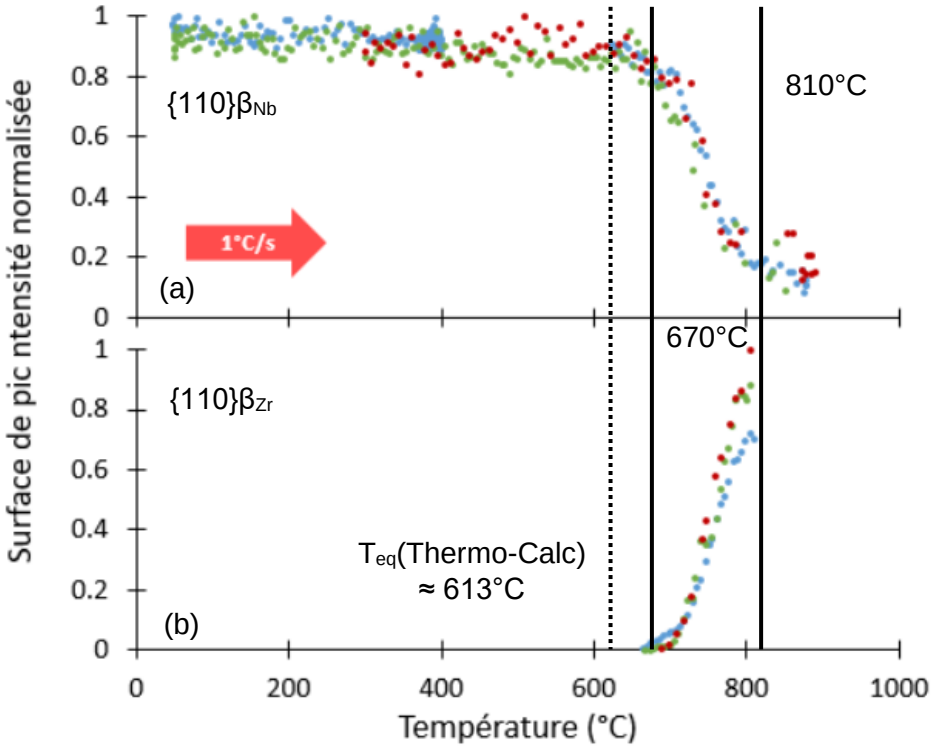

Figure III.4. Suivi qualitatif de la transformation de phases α_{Zr} + β_{Nb} -> α_{Zr} + β_{Zr} à travers l'évolution de la surface de pic normalisée par la valeur maximale pour la famille de plans {110} des phases (a) β_{Nb} et (b) β_{Zr}. Les trois couleurs correspondent à trois échantillons différents ayant été testés à SOLEIL.

Pour les trois échantillons testés, l'évolution des surfaces de pic est très similaire. La surface du pic {110}β_{Nb} est relativement constante entre 500 et 670 ± 7°C puis diminue rapidement jusqu'à 810°C avant de stagner à nouveau. La phase β_{Nb} n'étant pas stable, dans le $M5_{Framatome}$, à haute température, il n'était pas attendu qu'un pic résiduel soit conservé à haute température. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'oxydation importante de l'échantillon à haute température qui, en induisant une diffusion significative d'oxygène au sein du substrat, modifierait l'équilibre et les domaines d'existence en température des différentes phases. Un calcul de l'équilibre thermodynamique pour des teneurs massiques en oxygène de 2,33 et 3% a permis de montrer que le domaine d'existence de la phase β_{Nb} pouvait être étendu jusqu'à des températures supérieures à 900°C (cf. Figure III.5). Même si la quantité d'oxygène absorbée par la couche en surface des échantillons testés à SOLEIL n'a pas été mesurée, il est tout à fait possible qu'elle atteigne cet ordre de grandeur, ce qui justifierait la conservation d'une fraction de phase β_{Nb} dans la couche la plus affectée.

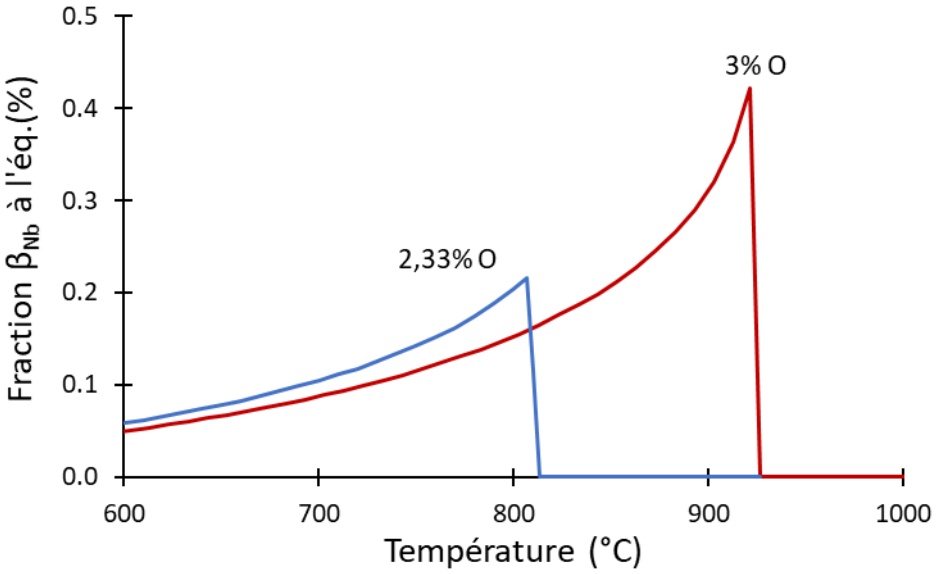

Figure III.5. Evolution de la fraction de β_{Nb} à l'équilibre pour des teneurs en O de 2,33% et 3%.

Simultanément à la diminution du pic de β_{Nb} (sur la Figure III.4), le pic {110}β_{Zr} apparait à Ts = 670 ± 7°C (Ts étant la température de formation de la phase β_{Zr}). Le début de la transformation a donc pu être correctement observé. Les courbes correspondant à la phase β_{Zr} ont été arrêtées à 810°C parce qu'à partir de cette température le pic {110}β_{Zr} devient convolué avec un pic {10.1}$\alpha_{Zr(O)}$. L'information (de surface) n'est donc plus représentative de la fraction de phase β_{Zr}. En revanche, à cette température, la transformation allotropique $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ a déjà bien commencé, l'intensification du pic {110}β_{Zr} reste donc visible malgré la convolution avec le pic (10.1)$\alpha_{Zr(O)}$.

En conclusion, ces essais montrent qu'à 1°C.s^{-1} la TIM débute autour de 670 ± 7°C et s'achève autour de 810°C. En condition d'équilibre, cette transformation se produit au palier monotectoïde se situant à environ 613°C d'après Thermo-Calc/Zircobase (version 2010) [99DUP]. Il y a donc un décalage d'environ 60°C avec l'équilibre à cette vitesse de 1°C.s^{-1}.

Un essai similaire a été réalisé pour une vitesse de chauffage de 10°C.min^{-1} (soit ≈ 0,17°C.s^{-1}). Pour cet essai, un domaine angulaire plus important a été balayé ce qui entraine une fréquence d'acquisition nettement inférieure avec un point tous les 30°C environ. Pour cette raison, peu de points expérimentaux sont à disposition pour détecter le début de la transformation. Ts se situerait entre 645 et 675°C (cf. Figure III.6), ce qui, logiquement, est inférieur ou égal à la Ts obtenue à la vitesse plus rapide de 1°C.s^{-1}, ce qui est attendu puisque la transformation de phases présente une hystérésis (cf. I.2.3.).

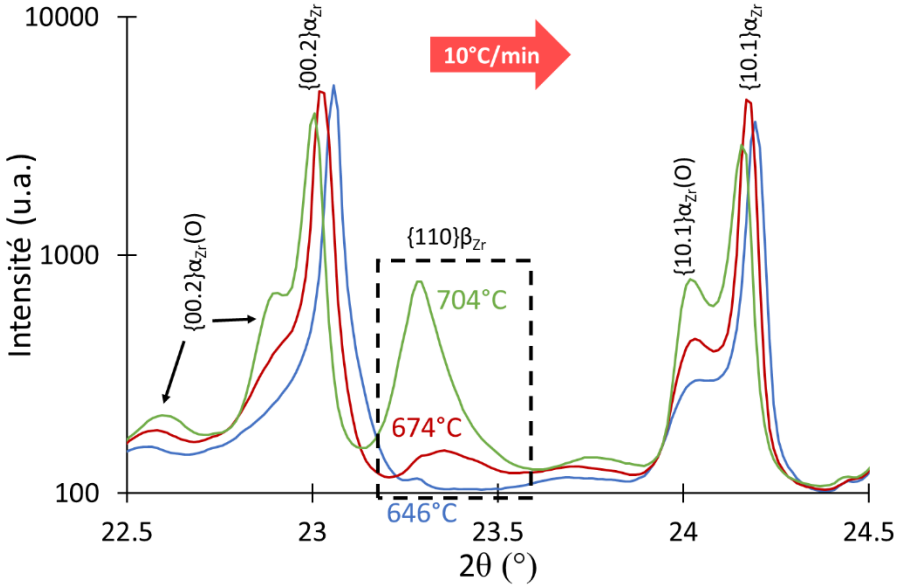

Figure III.6. Diffractogrammes obtenus à différentes températures illustrant l'apparition du pic {110}β_{Zr} lors d'un chauffage à 10°C/min réalisé à SOLEIL.

Pour les essais réalisés à DESY, même si la cinétique de transformation n'a pas pu être suivie précisément, les températures d'apparition de la phase β_{Zr} et de disparition de la phase β_{Nb} ont pu être déterminées visuellement sur les diffractogrammes. Pour ces essais, l'échantillonnage est de 1 diffractogramme/°C ce qui permet d'avoir une incertitude relativement faible, d'environ 5°C sur les températures d'intérêt. Les valeurs moyennes obtenues sont respectivement 645 ± 5°C et 756 ± 6°C dans le cas d'un chauffage à 1°C.s^{-1}. Ces valeurs sont respectivement inférieures de 25 et 54°C à celles obtenues à SOLEIL. Il faut nuancer cet écart en rappelant que l'influence de la pollution par l'oxygène pourrait retarder les températures de transformation de phases obtenues à SOLEIL de par son effet α-gène. Pour un chauffage à 10°C.s^{-1} à DESY, la phase β_{Zr} apparaît à 680 ± 9 °C et la phase β_{Nb} disparaît à 775 ± 7°C. Ces valeurs sont proches de celles déterminées à SOLEIL pour un chauffage à 1°C.s^{-1}.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, l'accord entre les températures de transformation obtenues sur les deux installations, reprises dans le Tableau III.1, est assez bon.

Installation	Eq. thermo. (Thermo-Calc)	SOLEIL		DESY	
Vitesse		10°C/min	1°C.s^{-1}	1°C.s^{-1}	10°C.s^{-1}
Tapparition phase β_{Zr}	613°C	660 ± 15°C	670 ± 7°C	645 ± 5 °C	680 ± 9°C
Tdisparition phase β_{Nb}	613°C	720 ± 16°C	810°C	756 ± 6°C	775 ± 7°C

Tableau III.1. Tableau récapitulatif des températures d'apparition de la phase β_{Zr} et de disparition de la phase β_{Nb}.

La Figure III.7 présente la cinétique de transformation de phases moyenne à 10°C.s^{-1} déterminée à partir des données de DRXS obtenues à DESY après affinement de Rietveld et de la valeur de Ts (température d'apparition de la phase β_{Zr} (680°C), point à 0% β_{Zr}) obtenue « visuellement » sur les diffractogrammes.

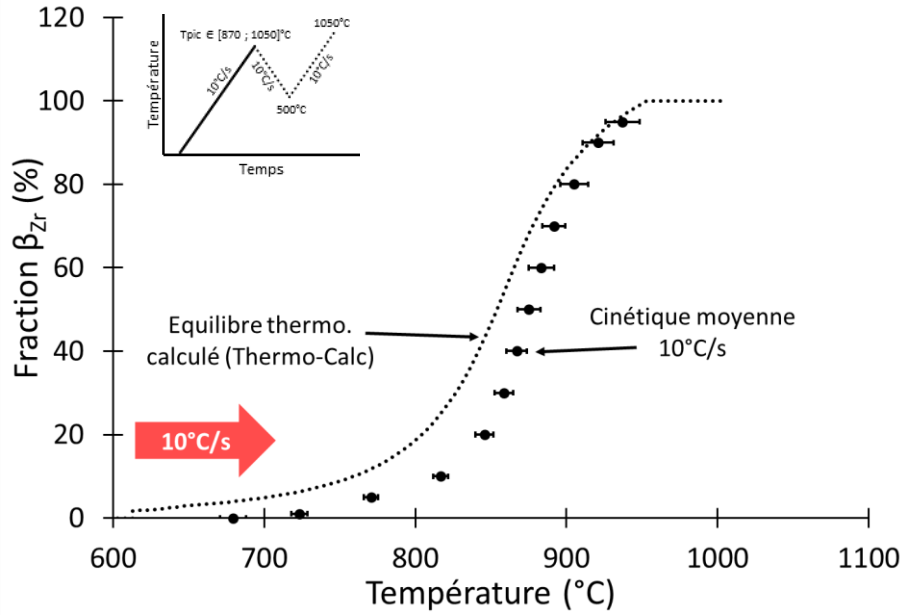

Figure III.7. Représentation de la cinétique moyenne de transformation de phases au premier chauffage à 10°C.s^{-1}, déduite des essais de DRXS à DESY dont les courbes sont présentées dans la Figure III.2.

La cinétique de transformation au premier chauffage a été caractérisée pour un premier chauffage à 10°C.s^{-1}. La cinétique au refroidissement depuis différentes températures dans le domaine biphasé (α_{Zr} + β_{Zr}) et depuis le domaine 100% β_{Zr} va être étudiée dans le prochain paragraphe.

III.1.2. Effet de la température Tpic sur la transformation de phases au premier refroidissement

III.1.2.1. Détermination de la cinétique de transformation en fonction de Tpic

Pour étudier **l'impact de la température Tpic sur la cinétique au refroidissement**, les valeurs de Tpic ont été choisies entre 870 et 1050°C ce qui correspond à environ 45 et 100% de phase β_{Zr} transformée à l'instant de la transition chauffage/refroidissement. Il est important de noter que le refroidissement est réalisé directement à la suite du chauffage et qu'il n'y a pas eu de palier de transition entre les deux segments. Chaque essai réalisé a été doublé.

La Figure III.8 présente les cinétiques obtenues. On notera tout d'abord la bonne reproductibilité des résultats obtenus pour chaque essai doublé, au point de départ près (fraction de phase β_{Zr} présente au début du refroidissement).

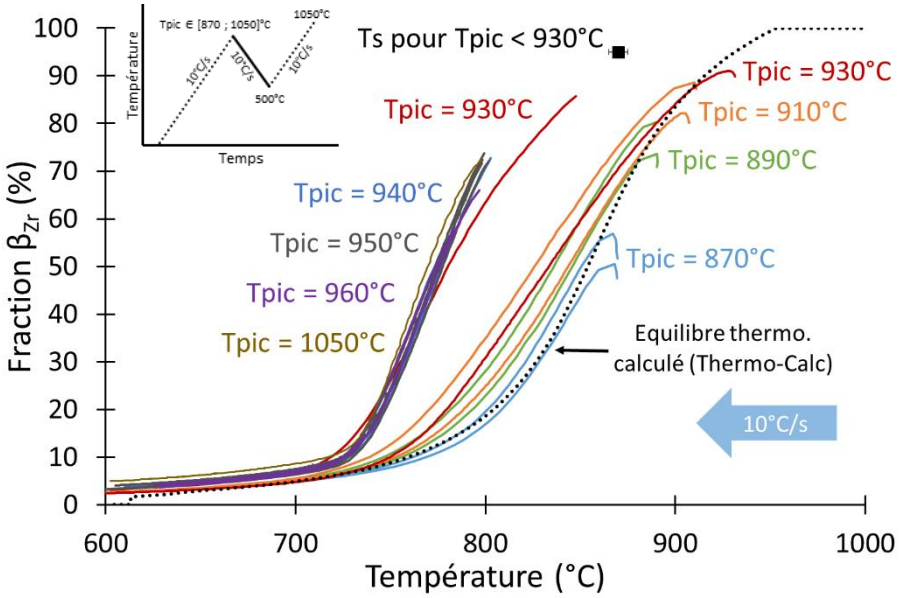

Figure III.8. Influence de Tpic sur la cinétique de transformation de phases au refroidissement.

Deux comportements sont clairement identifiés en fonction de Tpic, à l'exception de Tpic = 930°C :

- **<u>Pour Tpic < 930°C</u>**, la transformation continue à progresser dans le sens $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ sur quelques degrés Celsius lors du tout début du refroidissement. La fraction de phase β_{Zr} formée dans ce régime transitoire est inférieure à 5% et est d'autant plus faible que la température de Tpic est élevée. Une fois la fraction maximale de β_{Zr} atteinte, le sens de la transformation s'inverse et cette fraction de phase commence à décroitre. La cinétique obtenue alors est d'autant plus proche de la courbe d'équilibre thermodynamique que la température Tpic est faible.

- **<u>Pour Tpic > 930°C</u>**, les courbes sont incomplètes car au début du refroidissement la taille de grains est trop importante et les diffractogrammes sont inexploitables (saturation du détecteur, cf. 0). Cela signifie que pour toutes ces conditions le domaine 100% β_{Zr} a été atteint même si la cinétique à 10°C.s^{-1} pour un chauffage continu ne prédit une fin de transformation qu'aux alentours de 940 ± 9°C (cf. Figure III.7). Les diffractogrammes ne redeviennent exploitables qu'aux alentours de 80% de phase β_{Zr} restante. A partir de ce point et quelle que soit Tpic > 930°C, les cinétiques obtenues sont identiques. Ces essais montrent une très faible dispersion expérimentale. En comparaison avec les cinétiques obtenues avec Tpic < 930°C, la transformation se produit à plus basse température (entre 50 et 75°C d'écart à 50% β_{Zr} en fonction de Tpic) et se déroule sur un domaine de température plus réduit.

- **<u>Pour le cas particulier de Tpic = 930°C</u>**, les deux essais réalisés se répartissent dans les deux groupes. Cela montre que cette température Tpic est très proche de la valeur « exacte » du seuil et la dispersion expérimentale suffit à obtenir des comportements différents pour deux essais consécutifs à cette température.

Même si une étude quantitative des fractions de phases est impossible au début du refroidissement pour le cas des valeurs de Tpic > 930°C, il est possible d'obtenir une approximation de la valeur de Ts en repérant la température de réaugmentation de l'intensité des pics de la phase α_{Zr} comme sur la Figure III.9. Cette température est proche pour tous ces essais et vaut 870 ± 5°C. Avant cette valeur, l'intensité des pics reste constante (phase α_{Zr}(O) stabilisée en surface) donc il est supposé que la fraction de phase β_{Zr} reste constante à environ 100%.

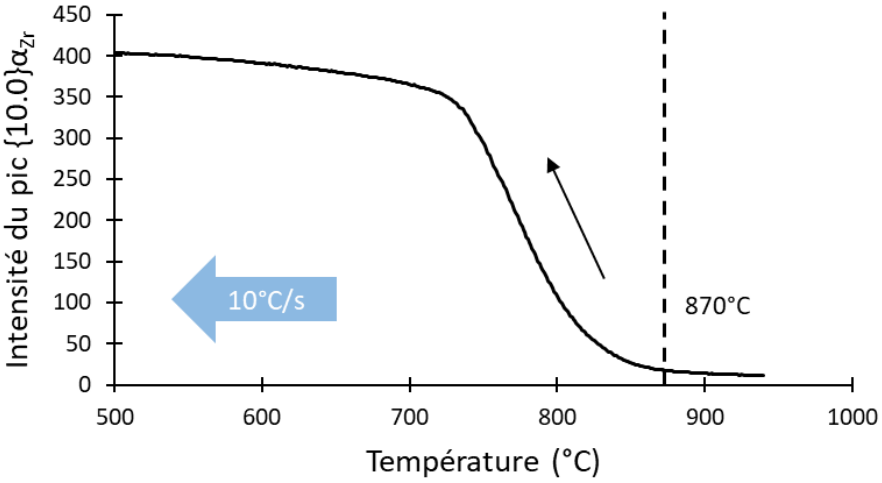

Figure III.9. Réaugmentation de l'intensité du pic {10.0}α_{Zr} au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}.

Un autre résultat intermédiaire intéressant est le fait, qu'après un passage dans le domaine β_{Zr} et comme cela avait déjà été observé par [93BEC, 09ROM, 15HEL], la texture est « isotropisée » au refroidissement. Cette isotropisation a été mise en évidence en DRXS par des anneaux de diffraction plus homogènes pour la phase α_{Zr} à 500°C (cf. Figure III.10). De plus, les intensités intégrées relatives des différents pics retrouvent un ordonnancement proche de celui d'une poudre. Il faut néanmoins noter que les anneaux obtenus au refroidissement sont un peu fragmentés car la taille de colonies α_{Zr}(ex-β) est assez importante.

La prise en compte d'une texture n'est donc plus nécessaire dans le logiciel FullProf pour l'analyse du refroidissement pour Tpic > 930°C et le chauffage subséquent. Cette modification de la texture pourrait également être à l'origine de la diminution de la dispersion expérimentale observée pour les cinétiques obtenues après Tpic > 930°C, qui passe de ± 15°C à ± 5°C.

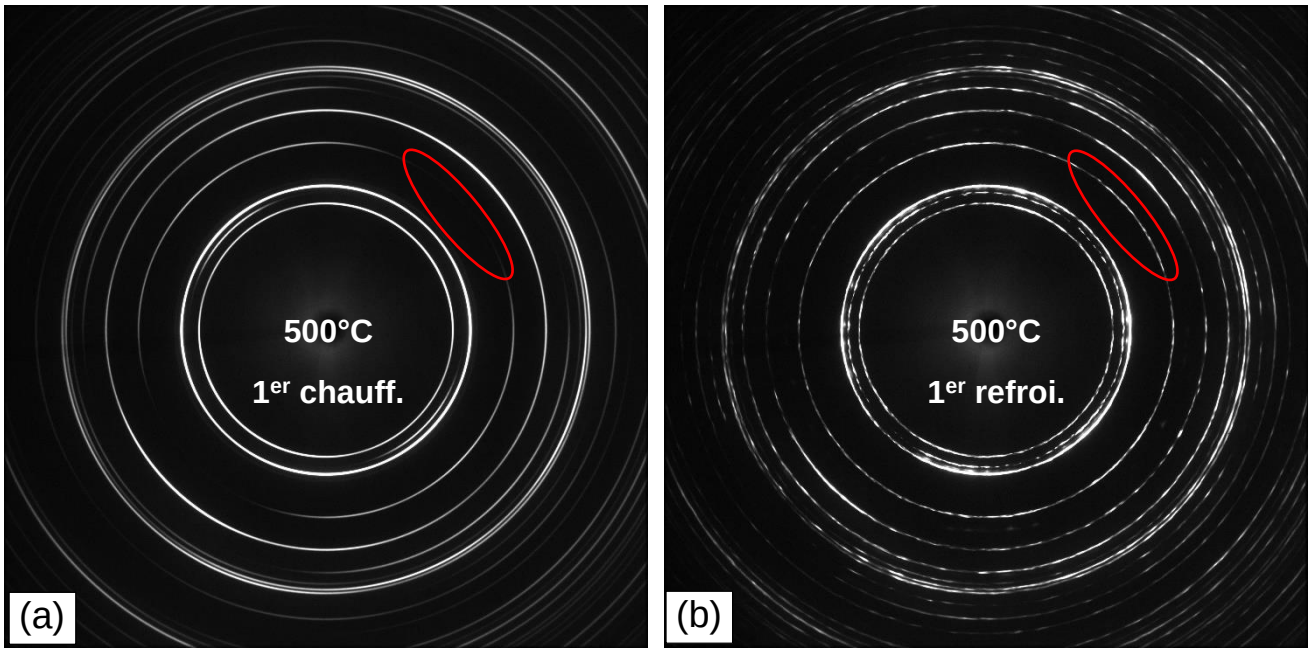

Figure III.10. Clichés de Debye-Scherrer obtenus à 500°C, respectivement (a) au premier chauffage et (b) au premier refroidissement. La zone entourée d'une ellipse rouge montre l'isotropisation de la texture qui se traduit par des anneaux globalement plus homogènes.

Ainsi l'effet d'historique de température sur la cinétique de transformation de phases semble présenter un seuil à 930°C dans le cas des cycles thermiques appliqués lors de cette étude.

III.1.2.2. Caractérisation des microstructures de refroidissement en fonction de Tpic

Les cycles thermiques réalisés à DESY ont tous présentés un second passage à haute température (cf. Figure III.1), il n'a donc pas été possible d'utiliser ces échantillons pour caractériser la microstructure issue du premier pic. Des cycles thermiques similaires ont donc été réalisés sur le dilatomètre DT1000 du CEA afin de pouvoir observer les microstructures issues du refroidissement pour des Tpic autour du seuil de comportement observé. La Figure III.11 présente les micrographies obtenues.

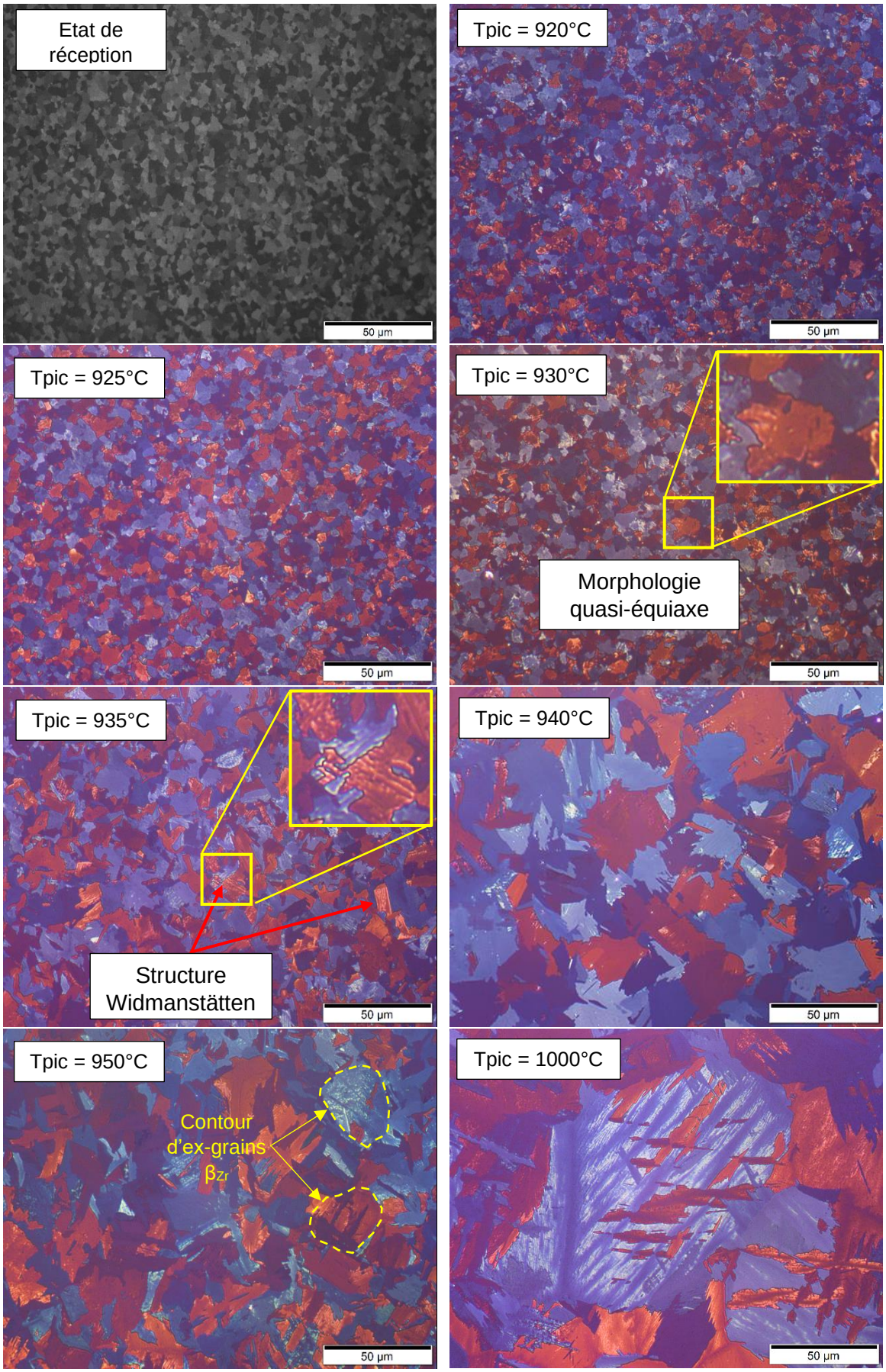

Figure III.11. Micrographies optiques en lumière polarisée réalisées sur $M5_{Framatome}$ après un chauffage à 10°C.s^{-1} jusqu'à Tpic puis un refroidissement à 10°C.s^{-1} jusqu'à la température ambiante.

Ces micrographies montrent, pour les échantillons traités à 920, 925 et 930°C, une microstructure semblable avec des grains relativement équiaxes et des joints de grains non-rectilignes (cf. insert sur la micrographie de la Figure III.11 obtenue pour Tpic = 930°C), typiques d'un passage dans le domaine biphasé. La taille de grains est similaire dans les trois cas et relativement petite, avec des grains de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Pour le traitement à 935°C, la microstructure obtenue est sensiblement différente avec une taille de grains qui a augmenté environ d'un facteur 2 (approximation visuelle) et une morphologie plus clairement lamellaire de type Widmanstätten, par endroits. A partir de 940°C, la morphologie est de type ex-β_{Zr} lamellaire, avec une taille des anciens grains β qui augmente avec la température de traitement. A 950°C, la taille des grains β est d'environ 40 µm. Cette dernière est comprise entre 100 et 150 µm à 1000°C.

La température de seuil en terme de morphologies des grains est donc de 935°C, pour un chauffage et un refroidissement à 10°C.s^{-1}, ce qui est en excellent accord avec les résultats de DRXS concernant le seuil de modification de la cinétique de changement de phases au refroidissement.

<u>Remarque :</u> Ces tailles de grains sont estimées après le chauffage ET le refroidissement des échantillons. Comme expliqué précédemment, pour les cycles thermiques étudiés, au début du refroidissement la transformation continue à progresser dans le sens $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ sur quelques degrés. La taille de grain β_{Zr} est donc susceptible de continuer à augmenter au début du refroidissement. Ainsi les tailles présentées ci-dessus forment une enveloppe haute de la taille de grains réellement atteinte dans le matériau à la température Tpic en conditions dynamiques.

Une étude comparable a été réalisée en 2014 au CEA [14HEL] mais uniquement via un suivi dilatométrique. Les cycles thermiques étaient composés d'un chauffage à 50°C.s^{-1} jusqu'à Tpic, un palier de 5 secondes puis un refroidissement à 10°C.s^{-1}. La vitesse plus élevée lors du chauffage devrait augmenter la température de fin de transformation (au chauffage) du fait de l'hystérésis sur la cinétique de transformation (cf.I.2.3.). Pour Tpic = 905 et 920°C, la transformation n'est pas complète à la fin de la rampe de chauffage mais, à la fin du palier de 5 secondes, le domaine 100% β_{Zr} est atteint pour la condition Tpic = 920°C. La Figure III.12 montre bien le contraste entre les microstructures avant (905°C) et après le seuil (920°C). Les microstructures présentées sont très similaires à celles de la Figure III.11.

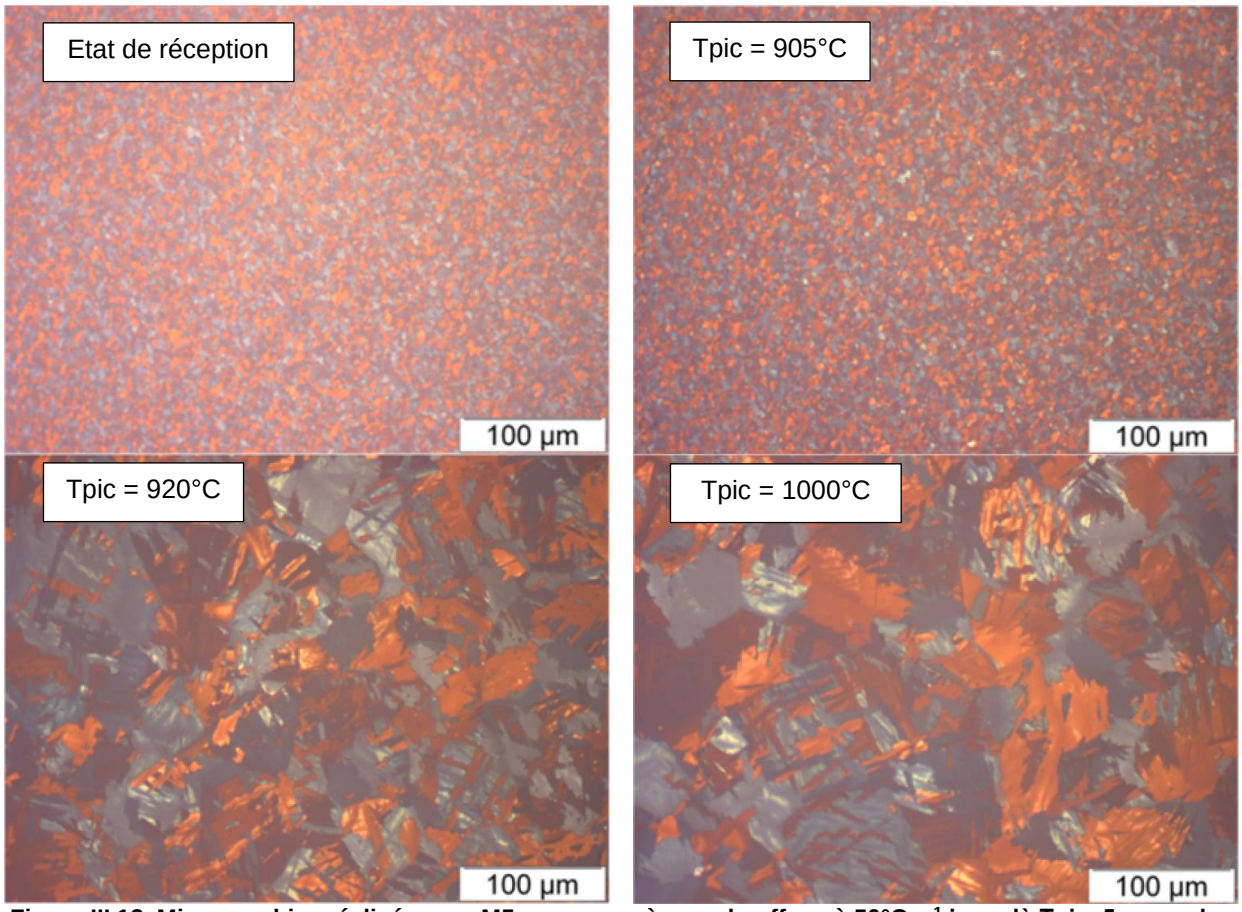

Figure III.12. Micrographies réalisées sur $M5_{Framatome}$ après un chauffage à 50°C.s^{-1} jusqu'à Tpic, 5 secondes de palier puis un refroidissement à 10°C.s^{-1} [14HEL].

Dans le cadre de l'étude de G. TREGO [11TRE], le cycle thermique était plus lent et visait à atteindre un état de quasi-équilibre à Tpic. Pour cela, la montée en température a été réalisée à 50°C/min avant un palier d'au moins 30 minutes à la température Tpic et enfin un refroidissement « four coupé » c'est-à-dire en vitesse variable mais supérieure à 5°C.s^{-1} jusqu'à 650°C. Dans ces conditions, la fin de transformation est atteinte entre 920 et 930°C comme en atteste l'augmentation brutale de la taille de grains β_{Zr} visible sur le Tableau III.2.

Il est étrange que pour l'étude [14HEL], avec un cycle thermique plus rapide, la fin de transformation soit atteinte à 920°C tandis qu'elle ne l'est pas pour l'étude de G. TREGO [11TRE]. Il faut noter que les deux études utilisent des états métallurgiques de départ différents, avec des tuiles prélevées respectivement dans de la gaine et de la tôle de $M5_{Framatome}$. La composition chimique entre les deux types d'échantillons est très proche, seule la teneur en fer change mais probablement pas assez pour induire un effet marqué sur les températures de transus. A noter que pour le cycle à Tpic = 920°C de [14HEL], il est mentionné un petit « overshoot » jusqu'à 930°C, ce qui aurait conduit à tangenter la fin de transformation, et pourrait donc expliquer ce petit biais apparent vis-à-vis des résultats présentés ici et ceux de G. TREGO.

Le Tableau III.2 montre l'évolution de la taille moyenne des grains β_{Zr} en fonction de Tpic, estimée après refroidissement à température ambiante par analyse métallographique pour trois types de cycles thermiques. La désignation de vitesse attribuée à chaque cycle dépend du temps passé à haute température. Pour le cycle le plus lent, l'augmentation de la taille de grains β_{Zr} lorsque le domaine 100% β_{Zr} est atteint (pour Tpic = 930°C) est très marquée avec

une augmentation d'environ un facteur 10. Pour les autres vitesses, le facteur multiplicateur de la taille de grains est le même mais les tailles sont plus petites. L'augmentation de taille est tout aussi soudaine pour les trois vitesses ce qui revient à dire que la cinétique de croissance est très rapide dès lors que la fraction de phase α_{Zr} n'épingle plus les joints de grains β_{Zr}.

Température	Cycle lent [11TRE]	Cycle intermédiaire [14HEL]	Cycle rapide
850°C	5,6 µm (860°C)	-	4 µm
900°C	20 µm	6 µm	6 µm
910°C	42 µm	-	6 µm
920°C	51 µm	60 µm	6 µm
930°C	493 µm	-	7 µm
940°C	548 µm	-	60 µm
950°C	-	-	40 µm
960°C	607 µm	-	50-60 µm
1000°C	751 µm	100 µm	90-120 µm

Tableau III.2. Tailles moyennes des grains β_{Zr} du $M5_{Framatome}$ estimée par analyse métallographique après trois cycles thermiques différents. La vitesse annoncée du cycle est dépendante du temps passé à haute température.

Le calcul d'équilibre par Thermo-Calc (cf. Figure III.7) prévoit environ 92% β_{Zr} à 920°C, 95% β_{Zr} à 930°C et 100% β_{Zr} à 952°C. Soit le grossissement commence lorsque la fraction de phase α_{Zr} descend en dessous d'un certain seuil, soit les résultats sont en léger désaccord avec la modélisation. Il sera difficile de valider expérimentalement l'une ou l'autre de ces hypothèses mais un écart de 10 à 20°C par rapport aux prédictions thermodynamiques parait raisonnable.

En conclusion, **la température de transition à atteindre pour obtenir une structure de type Widmanstätten basée sur de gros ex-grains β_{Zr} au refroidissement et non plus une structure « quasi-équiaxe » à grains fins est comprise entre 920 et 930°C** pour des transitoires lents (palier de plus de 30 minutes à Tpic), intermédiaires (chauffage à 50°C.s^{-1} puis refroidissement à 10°C.s^{-1} après un palier de 5 secondes) et rapides (chauffage puis refroidissement à 10°C.s^{-1} sans palier). Le temps passé à haute température est ici le critère déterminant, plutôt que la vitesse de chauffage instantanée.

Ce seuil correspond à la transformation complète $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ et à la modification de la cinétique de re-transformation au refroidissement. Le schéma de la Figure III.13 représente l'effet de Tpic sur la cinétique de transformation au refroidissement et sur la structure de refroidissement.

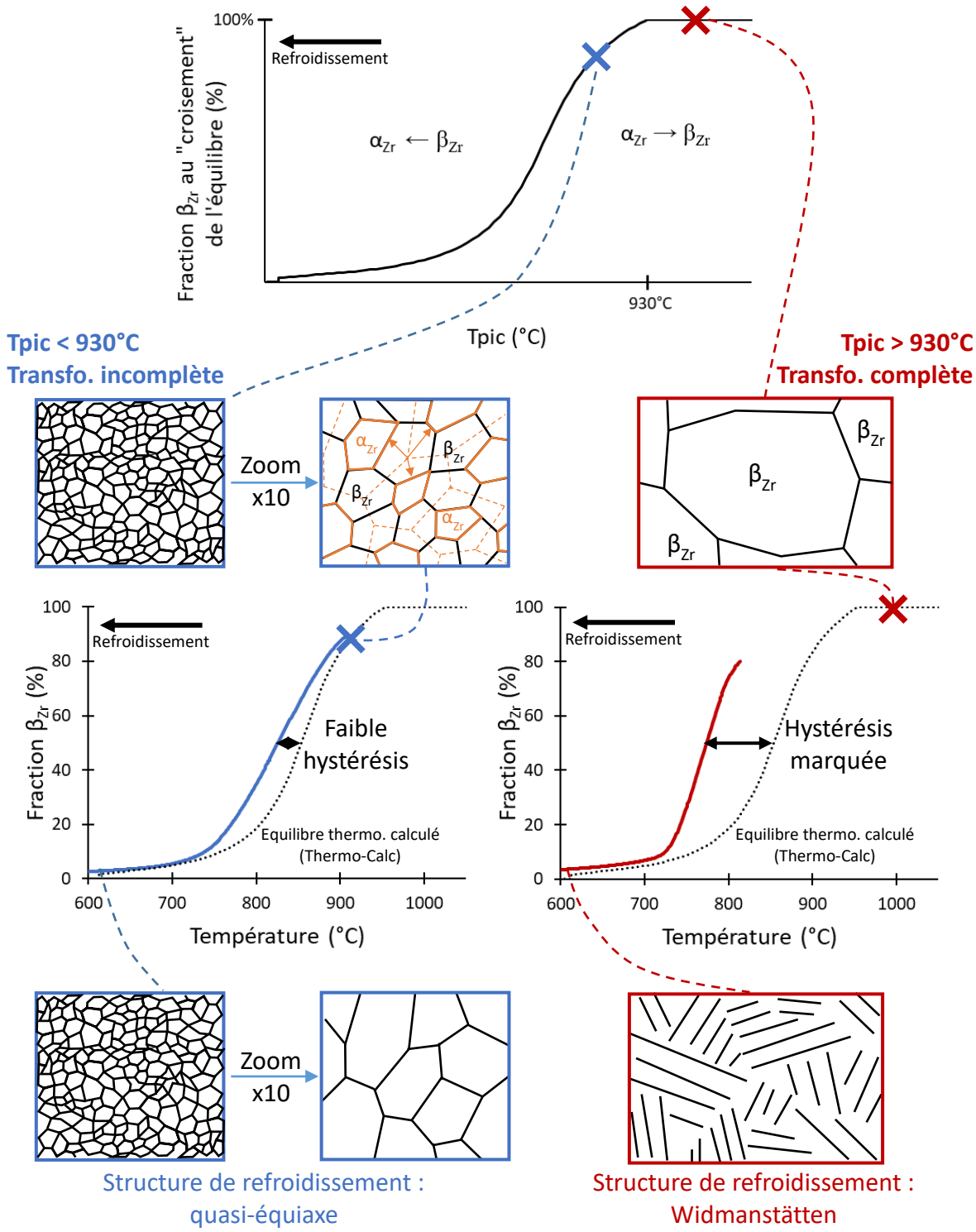

Figure III.13. Représentation schématique de l'effet de Tpic sur la cinétique de transformation au refroidissement et sur la structure de refroidissement.

Si la phase α_{Zr} est toujours présente quand la force motrice va dans le sens de la décomposition de β_{Zr}, la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ a lieu sans hystérésis et une morphologie quasi-équiaxe est obtenue. Sinon, cette transformation présente une hystérésis de l'ordre de 90°C et une structure lamellaire nettement plus grossière, de type Widmanstätten, est obtenue après refroidissement jusqu'à basse température.

III.1.2.3. Etude de la phase β_{Zr} métastable résiduelle

La Figure III.8 montre que les deux types de cinétiques (Tpic au-dessus ou en dessous du seuil) se rapprochent en fin de transformation au refroidissement. Dans les deux cas, la fraction de β_{Zr} à basse température est différente de 0%. En effet, et comme cela avait déjà été observé par le passé sur les alliages de zirconium contenant du niobium (cf. I.2.1.), une faible fraction de phase β_{Zr} résiduelle métastable (β_{Zr}^{*}(Nb)) est conservée.

La Figure III.14 présente l'évolution de la fraction de phase β_{Zr}^{*}(Nb) au refroidissement entre 700 et 500°C pour deux cas représentatifs des comportements observés dans la partie précédente et entre 700 et 300°C pour le cas d'un second refroidissement depuis 1050°C. Le cas du second refroidissement a été ajouté pour rendre compte de l'évolution en dessous de 500°C qui est la température de transition entre le premier refroidissement et le second chauffage.

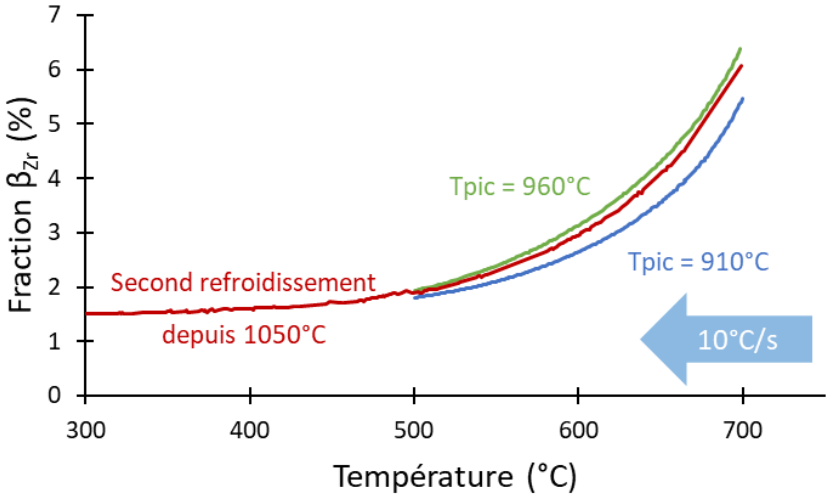

Figure III.14. Evolution de la fraction de phase β_{Zr} résiduelle entre 700 et 300°C au refroidissement.

Les fractions de phases obtenues à partir de 700°C sont relativement proches les unes des autres (écart inférieur à 1% β_{Zr}), comme observé précédemment. La fraction de phase continue de diminuer même en dessous de la température de palier monotectoïde (≈ 600-613°C), ce qui n'était pas attendu. Cette diminution est peu marquée à partir de 500°C, à tel point que des variations de cet ordre de grandeur sont proches de l'incertitude de la mesure. Il est donc difficile de conclure sur l'évolution de la fraction de phase résiduelle en dessous de cette température.

Une hypothèse pour expliquer cette diminution très lente de la fraction de phase β_{Zr} à des températures où les atomes de niobium ne diffusent quasiment plus serait une transformation de la phase β_{Zr}^{*}(Nb) en phase ω. Cette dernière est généralement observée dans des alliages Zr-Nb contenant entre 8 et 20% de Nb trempés depuis le domaine β_{Zr} [70DAW, 72HEH, 00BEN]. Cependant, G. Dey *et al*. [95DEY] ont montré, pour un alliage Zr-2.5%Nb, que la phase ω pouvait se former lors d'une trempe depuis le domaine biphasé α_{Zr} + β_{Zr} à partir de la phase β_{Zr}^{*}(Nb).

Dans le cas présent, les analyses en DRXS n'ont cependant pas permis d'identifier avec certitude des pics associés à cette phase. En effet, deux des trois pics principaux de cette phase (dont les angles 2θ ont été calculés à partir des paramètres de mailles théoriques) se retrouvent très proches des pics des phases α_{Zr} ou β_{Zr}^{*}(Nb). Il est donc difficile de trancher sur la présence de cette phase à l'aide de ces données. Des analyses au microscope électronique

en transmission (MET) pourraient être envisagées pour confirmer ou infirmer la présence de cette phase au sein de la phase β_{Zr} résiduelle, qui représenterait de toute manière une fraction très faible (< 0,3%).

La diminution de la fraction de phase β_{Zr}^{*}(Nb) en-dessous de 500°C a donc été négligée dans la suite.

La fraction de phase β_{Zr}^{*}(Nb) à la fin du refroidissement (500°C) a été mesurée pour chaque valeur de Tpic pour les essais de DESY (cf. Figure III.15). Une légère augmentation de cette fraction résiduelle semble être obtenue pour les valeurs de Tpic > 930°C mais, l'écart maximal étant de 0,6%, elle n'est pas significative. **La fraction de β_{Zr}^{*}(Nb) à 500°C est donc constante quelle que soit la valeur de Tpic et vaut 1,9 ± 0,2%.**

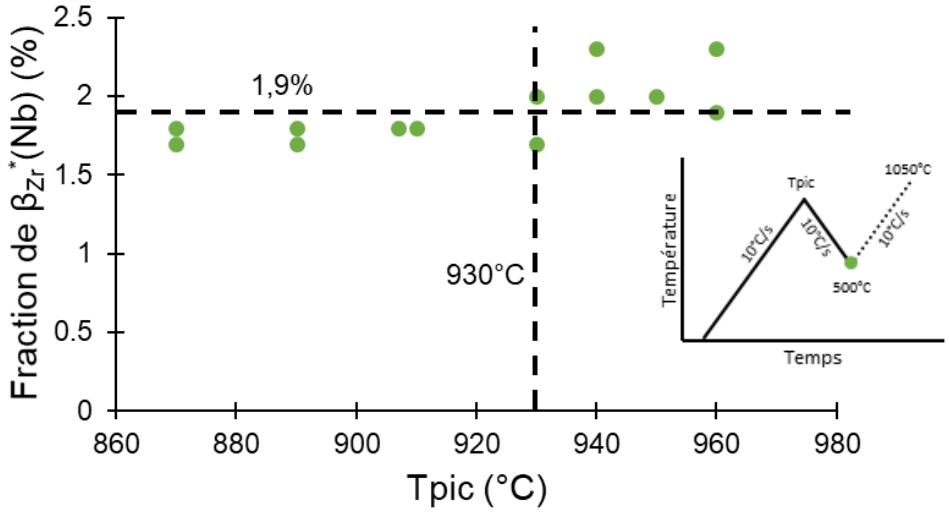

Figure III.15. Evolution de la fraction de β_{Zr}^{*}(Nb) à 500°C au refroidissement à DESY en fonction de la valeur de Tpic.

L'analyse de l'évolution du paramètre de maille de la phase β_{Zr} tout au long du refroidissement donne des éléments de compréhension supplémentaires sur cette fin de transformation. La Figure III.16 présente l'évolution de ce paramètre pour plusieurs essais au second refroidissement depuis 1050°C. Les droites noires en pointillés représente l'évolution théorique du paramètre de maille due à la contraction thermique avec un Coefficient de Dilatation Thermique (CDT) de 10 x10^{-6} °C^{-1}.

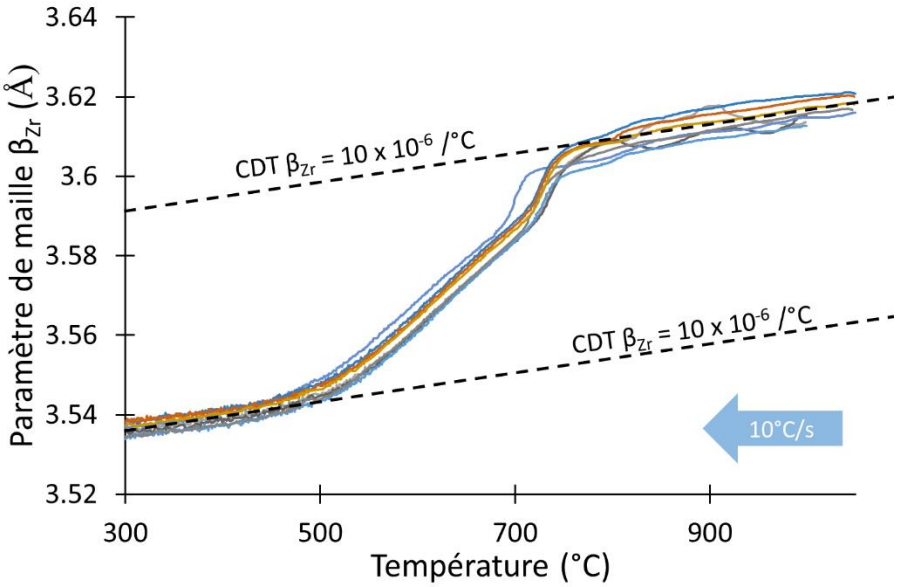

Figure III.16. Evolution du paramètre de maille de la phase β_{Zr} au second refroidissement.

Entre 1050 et 810°C, l'évolution du paramètre de maille présente une pente similaire au CDT de la phase β_{Zr}. Le même phénomène est observé en dessous de 500°C environ. Sachant que le paramètre de maille de la phase β_{Zr} est lié à la teneur en Nb de celle-ci [95CUE], cela signifie que dans ces deux domaines de température la variation du paramètre de maille est uniquement due à la contraction thermique. Dans le domaine intermédiaire de température, compris entre 810 et 500°C, l'effet de la variation de la composition chimique s'ajoute à celui de la contraction thermique. Le sens de cette variation allant vers une diminution du paramètre de maille, elle est synonyme d'un enrichissement en niobium de la phase β_{Zr}.

La relation liant le paramètre de maille *a* de la phase β à 20°C à la teneur en Nb de cette phase a été déterminée par G. Cuello et al. [95CUE] (cf. I.1.3.1. Eq. I.1). Afin de pouvoir utiliser cette relation pour calculer la teneur en Nb de la phase β_{Zr}^{*}(Nb) à chaque température à partir de son paramètre de maille, il a été nécessaire de déterminer le paramètre de maille correspondant à 20°C. Ceci a été réalisé en supposant que le CDT de la phase β_{Zr} est constant jusqu'à température ambiante. La teneur en Nb de la phase β_{Zr}^{*}(Nb) à la température T peut ainsi être estimée par la relation :

$$\%Nb = \frac{3{,}5875 - a(T) \times (1 - (T - 20) \times 10 \times 10^{-6})}{0{,}002875} \qquad \textbf{Eq. III.1}$$

La Figure III.17 présente l'évolution moyenne de la teneur en Nb de la phase β_{Zr} lors d'un refroidissement à 10°C.s^{-1} à partir de 1050°C mesurée lors des essais à DESY. La courbe des teneurs en Nb de la phase β_{Zr} en condition d'équilibre thermodynamique a été ajoutée en pointillés noirs.

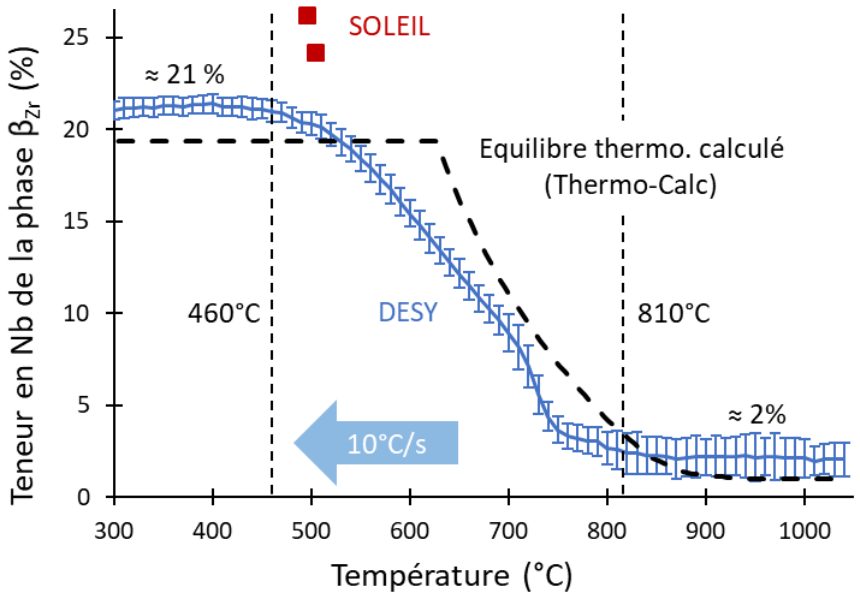

Figure III.17. Evolution moyenne de la teneur en Nb de la phase β_{Zr} estimée à partir de l'Eq. III.1.

Au-delà de 810°C, la teneur en Nb de la phase β_{Zr} est stable à environ 2% ce qui est proche des 1% attendus dans le domaine β_{Zr} au vu de la composition chimique de l'alliage. Au cours de la transformation de phases, entre 810°C et 460°C, la phase β_{Zr} s'enrichie en niobium jusqu'à atteindre une teneur d'environ 21%. Cette teneur n'évolue plus lorsque la température continue de diminuer. Cette valeur est proche de la teneur de la phase β_{Zr} à l'équilibre juste au-dessus du palier monotectoïde qui est d'environ 19% d'après le calcul thermodynamique. Cela signifie que malgré une vitesse de diffusion relativement faible, par rapport aux autres éléments d'addition, et une vitesse de refroidissement assez élevée (10°C.s^{-1}), la teneur en Nb de la phase β_{Zr} atteint la teneur d'équilibre à la fin du refroidissement avec un retard d'environ 150°C. La teneur reste ensuite égale à la teneur maximale de la phase β_{Zr} au palier avant la boucle de démixtion et est conservée jusqu'à la température ambiante sous cette forme sans précipitation de la phase d'équilibre qui serait la phase β_{Nb}.

Les mesures réalisées à SOLEIL sur les deux échantillons prétraités mentionnés précédemment donnent des teneurs en Nb à 500°C de 24 et 26%. Encore une fois, la convolution avec le pic {10.1}α_{Zr} réduit la précision de la mesure ce qui peut expliquer ces valeurs un peu trop importantes par rapport à la valeur d'équilibre.

La même démarche a été appliquée pour déterminer les teneurs en Nb des phases β_{Nb} et β_{Zr} au début de la TIM pour les essais réalisés à SOLEIL et DESY et présentés dans la section III.1.1.2. Le Tableau III.3 liste les valeurs mesurées et les compare à celles calculées pour l'équilibre thermodynamique et à celles mesurées à 500°C au refroidissement.

	Equilibre thermo.	TIM		Refroidissement	
		SOLEIL	DESY	SOLEIL	DESY
β_{Nb}	>80%	≈ 94 ± 1%	≈ 91 ± 1%	-	-
β_{Zr} ou β_{Zr}^{*}(Nb)	19%	≈ 18 ± 2%	≈ 17 ± 1%	≈ 25 ±1 %	21 ± 1 %

Tableau III.3. Teneurs en Nb des phases β_{Nb}, β_{Zr} et β_{Zr}^{*}(Zr) au plus proche du début de la TIM.

La teneur en Nb de la phase β_{Zr}, mesurée dès l'apparition de la phase, est proche de celle prédite par le calcul d'équilibre et donc aussi de la teneur de la phase β_{Zr}^{*}(Nb). La teneur en Nb de la phase β_{Nb} à l'état de réception est comprise entre 90 et 95% et cette phase représente environ 0,5% de la masse de l'échantillon. Au vu de la teneur de 20% de la phase β_{Zr} à sa formation et en faisant l'hypothèse que le Nb présent dans la phase β_{Nb} est uniquement consommé pour former la phase β_{Zr} alors la fraction de phase β_{Zr} formée par la TIM devrait valoir environ 2,3%. La fraction de phase β_{Zr} formée au premier chauffage à 775°C (température de disparition de la phase β_{Nb}) vaut environ 5,5 ± 0,2 % ce qui signifie que la transformation allotropique α_{Zr} -> β_{Zr} a déjà commencé à cette température. La valeur de 2,3% est en revanche proche de la fraction résiduelle conservée en fin de refroidissement. Cela pourrait signifier que la phase β_{Zr}^{*}(Nb) représente en fait la phase β_{Zr} telle qu'elle devrait être à l'équilibre juste au-dessus du palier monotectoïde mais figée à une température plus faible que ce palier par un manque de force motrice ou de diffusion qui aurait permis de former la phase d'équilibre qu'est la phase β_{Nb}.

En conclusion, la cinétique au refroidissement a donc été entièrement caractérisée (excepté pour le début de la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ depuis le domaine 100% β_{Zr}) en prenant en compte les effets d'historique de température. Le seuil de modification de la cinétique observé pour Tpic = 930°C correspond à la fin de la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ et à la modification de la morphologie de la microstructure. Quelle que soit la température de début de refroidissement, une fraction de la phase β_{Zr} est retenue sous forme métastable enrichie en Nb à hauteur d'environ 20%. Cette fraction résiduelle ne semble pas dépendre de la température Tpic et vaut environ 2%. Il reste donc à déterminer la cinétique obtenue au second chauffage à partir des différentes microstructures générées.

III.1.3. Effet de la température Tpic sur la transformation de phases au second chauffage

La Figure III.18 présente les cinétiques obtenues au second chauffage pour Tpic entre 870°C et 1000°C. Deux groupes sont identifiables même si l'écart entre ceux-ci est moins marqué qu'au refroidissement. La température Tpic = 930°C marque encore une fois la démarcation.

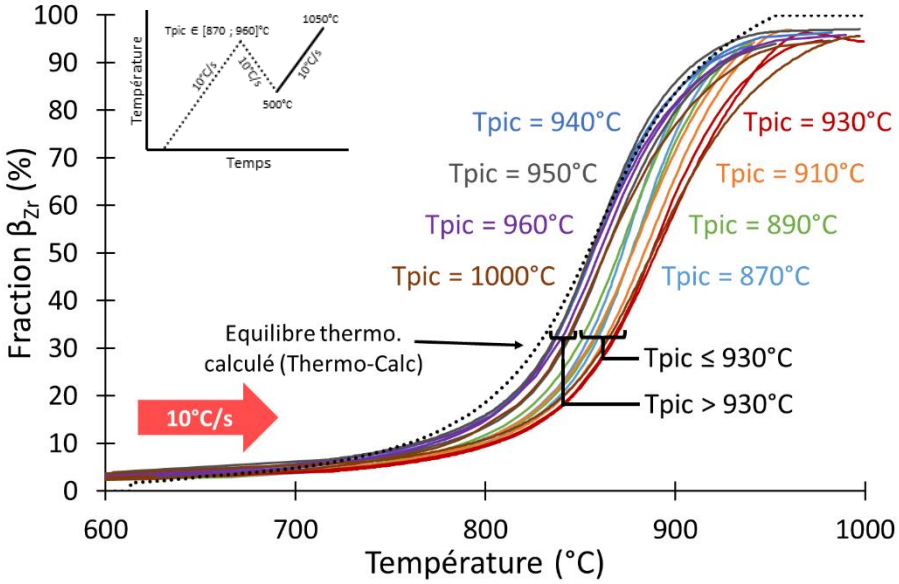

Figure III.18. Influence de Tpic sur la cinétique de transformation de phases au second chauffage.

Les courbes moyennes pour ces deux groupes sont comparées à la courbe moyenne pour la cinétique au premier chauffage sur la Figure III.19 :

- **Pour Tpic ≤ 930°C**, la transformation démarre à plus basse température qu'au premier chauffage (≈30°C) mais dès 30% de phase β_{Zr} formée, l'écart entre les deux cinétiques devient négligeable. Ce démarrage précoce est certainement causé par la transformation de la phase β_{Zr}^{*}(Nb). Il faut aussi remarquer que la dispersion expérimentale des cinétiques au second chauffage pour cette condition est équivalente à celle obtenue au premier chauffage.

- **Pour Tpic > 930°C**, la transformation débute environ 60°C plus bas qu'au premier chauffage. Cet écart ne vaut plus que 27°C à 20% de phase β_{Zr} formée et se réduit progressivement jusqu'à un rattrapage en fin de transformation. Dans ce cas, la dispersion expérimentale est bien plus faible avec environ ± 4°C à 50% de phase β_{Zr} formée (ce qui est inférieur à l'incertitude de mesure des températures). On remarque aussi que cette courbe est très proche de celle estimée par Thermo-Calc pour l'équilibre thermodynamique.

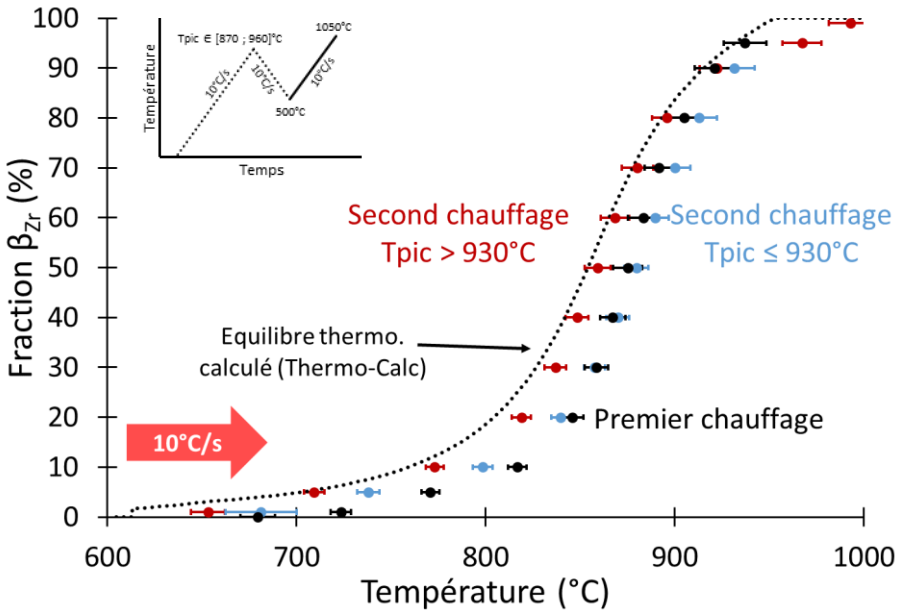

Figure III.19. Comparaison des cinétiques moyennes obtenues au second chauffage pour Tpic > 930°C et Tpic ≤ 930°C avec celle obtenue au premier chauffage.

Ainsi, une première incursion en température dans le domaine biphasé (Tpic<930°C) n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de transformation au second chauffage. Par contre, une première incursion dans le domaine 100% β_{Zr} entraine un début de transformation plus précoce (plus de 20°C plus bas) lors du deuxième chauffage.

L'effet d'un premier passage dans le domaine biphasé ou dans le domaine β_{Zr} sur la cinétique de transformation de phases au refroidissement et au second chauffage à 10°C.s^{-1} a donc été déterminé. Pour les deux segments, Tpic = 930°C constitue un seuil de modification de la cinétique et correspond à la température minimale pour atteindre le domaine 100% β_{Zr}.

III.2. Effet de la vitesse sur les cinétiques de transformation de phases

Dans cette partie, l'effet de la vitesse sur les cinétiques de transformations "classiques" (i.e. transformations totales) est étudié. Le cas du premier chauffage sera d'abord abordé puis ce sera le cas du refroidissement. Les vitesses utilisées sont 1, 10, et 100°C.s^{-1}.

Comme expliqué précédemment, la vitesse de 10°C.s^{-1} est la valeur de référence pour cette étude. Les cinétiques obtenues aux autres vitesses ont donc été comparées à celle-ci.

III.2.1. Effet de la vitesse de chauffage sur les cinétiques de transformation au premier chauffage

La Figure III.20 présente les cinétiques obtenues au premier chauffage pour les trois vitesses étudiées. Les points de début de transformation (apparition de la phase β_{Zr}), déterminés « visuellement » à partir des diffractogrammes (cf. III.1.1.2.), ont été ajoutés.

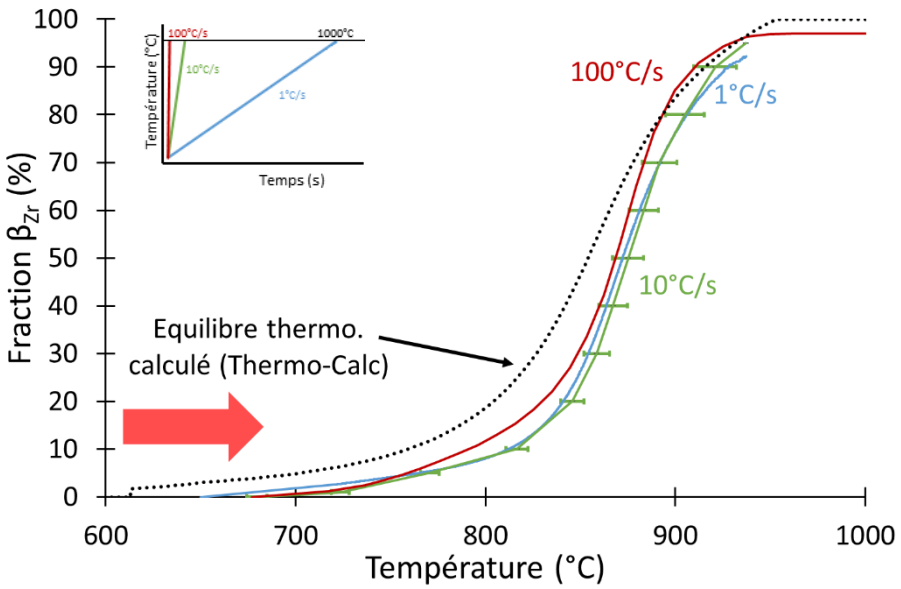

Figure III.20. Effet de la vitesse sur la cinétique de transformation au premier chauffage.

La cinétique de transformation de phases à 1°C.s^{-1} se confond avec celle obtenue pour 10°C.s^{-1} tandis que celle déterminée à 100°C.s^{-1} est observée à plus basse température, ce qui ne semble « pas physique » dans ce dernier cas. Ce résultat parait donc « anormal », les données précédentes [00FOR, 01GUI] ayant reporté un effet d'hystérésis marqué au chauffage, avec un décalage des courbes de transformation vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. Le modèle présenté par [03POR] prévoit quant à lui un écart entre ces trois cinétiques, à 50% de transformation, de respectivement, ~35°C entre 1 et 10 °C.s^{-1} et de ~40°C entre 10 et 100°C.s^{-1}. Ici, le décalage observé n'est que de quelques degrés Celsius au maximum.

L'analyse métallographique de l'échantillon chauffé à 1°C.s^{-1}, après que ce dernier ait subi la totalité du cycle thermique, montre une couche de phase α_{Zr}(O) de 20 micromètres d'épaisseur sur les deux faces de l'échantillon (cf. Figure III.21). Ces deux couches représentent environ 7% volumique de phase α_{Zr}(O) stabilisée et n'est donc plus disponible pour la transformation de phase alpha → bêta. En plus de la stabilisation de la phase α_{Zr}(O), la diffusion sous-jacente d'oxygène dans le substrat, affectant une profondeur potentiellement importante, pourrait augmenter les températures de transformation de phases dans la zone concernée (effet α-

gène). La cinétique obtenue pour 1°C.s^{-1} pourrait donc être décalée vers les hautes températures à cause de cette pollution par l'oxygène. Néanmoins, elle reste encadrée par l'équilibre thermodynamique et la cinétique à 10°C.s^{-1} qui sont espacés de seulement 25°C à 50% de transformation. L'écart entre les cinétiques à 1 et 10°C.s^{-1} sera donc nécessairement plus faible que celui observé dans la littérature.

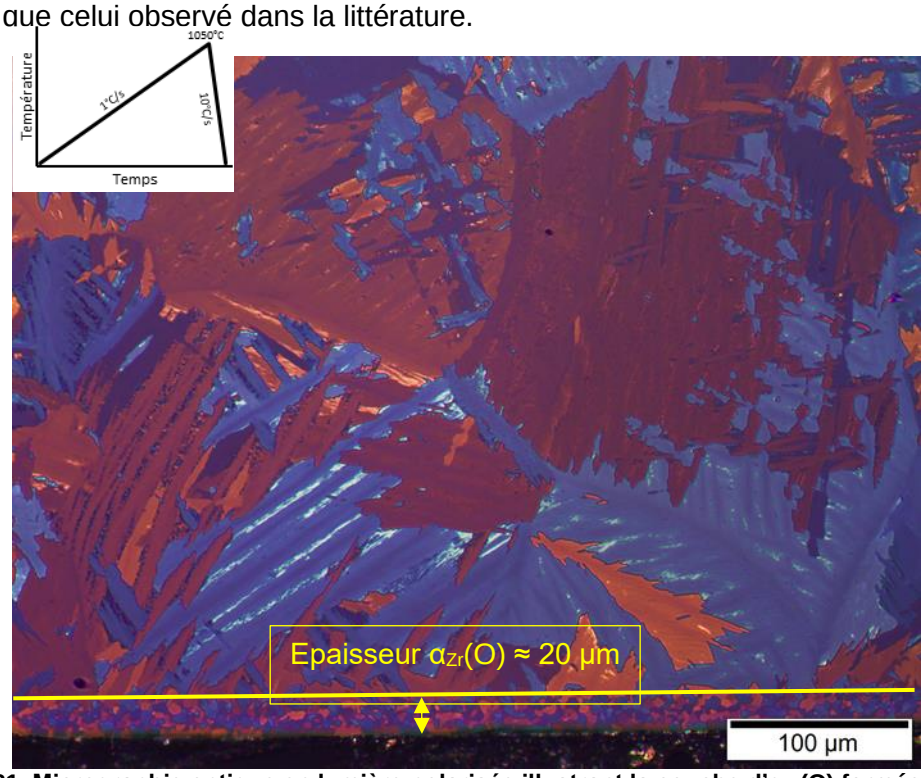

Figure III.21. Micrographie optique en lumière polarisée illustrant la couche d'α_{Zr}(O) formée pendant le cycle thermique composé d'un chauffage à 1°C.s^{-1} jusqu'à 1050°C suivi d'un refroidissement à 10°C.s^{-1}.

Dans le cas du chauffage à 100°C.s^{-1}, le décalage « négatif » des températures de transformation lorsque la vitesse de chauffage augmente ne parait pas réaliste. L'hypothèse avancée pour expliquer ce décalage est celle de la présence d'un gradient thermique important dans l'échantillon pour cette vitesse élevée. Le TC étant soudé à proximité mais à l'extérieur de la zone sondée, il est possible que la température mesurée soit plus faible que celle de la zone sondée en DRX. En plus de l'éventualité de ce gradient thermique, la fréquence d'acquisition des diffractogrammes est telle qu'un diffractogramme correspond à un intervalle de 10°C ce qui renforce l'incertitude en température des fractions de phases déterminées. Enfin, à cette vitesse de 100°C.s^{-1}, le temps de réponse du TC peut être insuffisant et engendrer un retard dans la mesure. Bien que ces trois sources d'erreurs n'ont pas pu être vérifiées, l'essai à la vitesse de chauffage 100°C.s^{-1} a été invalidé.

Il faut noter que l'échantillon utilisé pour le chauffage à 100°C.s^{-1} présente une géométrie différente, plus épaisse, que celle utilisée pour le reste des essais. En effet, le mode de chauffage par induction est limité par l'épaisseur de l'échantillon. Avec une épaisseur de 0,57 mm pour les échantillons standards, la vitesse de 100°C.s^{-1} n'est pas atteignable. Un échantillon avec une épaisseur de 1,2 mm d'épaisseur a donc été utilisé pour cette vitesse (cf. II.1.2.1). Cette épaisseur plus importante pourrait aussi avoir contribué à amplifier le gradient thermique dans cet échantillon particulier. Quoi qu'il en soit, nous ne retiendrons pas les résultats de l'essai de DRXS effectué à 100°C.s^{-1} par la suite.

III.2.2. Effet de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de transformation au premier refroidissement

La section III.1.2. a montré que la cinétique de transformation au refroidissement est affectée par la température Tpic, avec un effet de seuil correspondant au passage entre le domaine biphasé (α_{Zr} + β_{Zr}) et monophasé β_{Zr}. Afin d'étudier l'effet de la vitesse sur la cinétique au refroidissement, deux températures Tpic ont été choisies de part et d'autre du seuil : 907 et 1000°C. Les cycles réalisés sont donc composés d'un chauffage à 10°C.s^{-1} jusqu'à une de ces deux Tpic suivi d'un refroidissement à 1, 10 ou 100°C.s^{-1}. La Figure III.22 montre les cinétiques de transformation de phases obtenues. La courbe pour le refroidissement à 10°C.s^{-1} et Tpic = 1000°C présentant un écart avec la cinétique moyenne obtenue à cette vitesse pour tous les essais avec Tpic > 930°C, cette dernière courbe a été ajoutée (tirés rouges) pour comparaison.

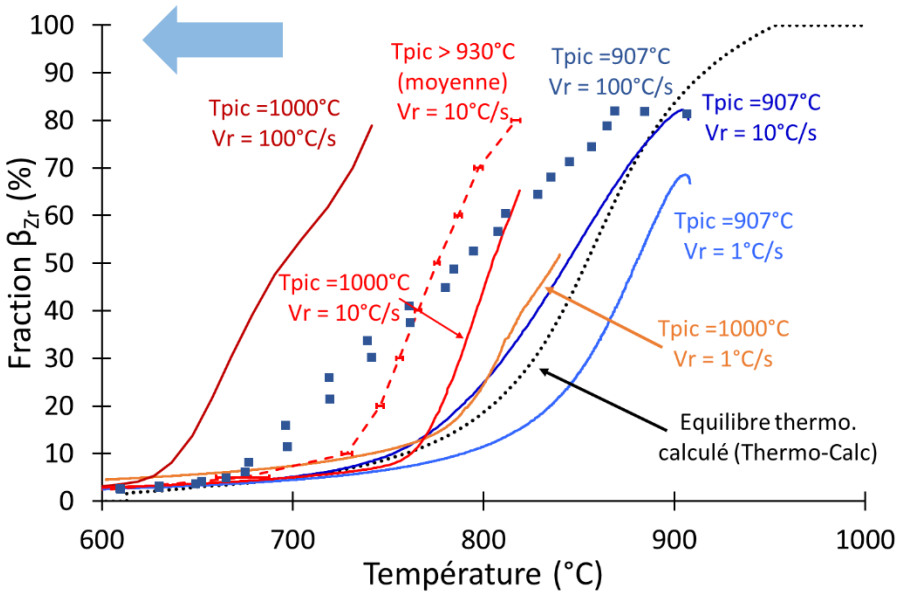

Figure III.22. Effet de la vitesse sur la cinétique de transformation au premier refroidissement pour Tpic = 907°C (en-dessous du seuil) et 1000°C (au-dessus du seuil).

Cette fois-ci, et pour les deux valeurs Tpic, les cinétiques obtenues aux différentes vitesses présentent un décalage plus important que pour le chauffage et sont ordonnées dans le sens attendu (à savoir un abaissement des températures de transformation quand la vitesse de refroidissement augmente).

<u>Cas de la valeur de Tpic = 1000°C</u>

Cette valeur de Tpic assure un passage dans le domaine 100% β_{Zr} lors de la première incursion à haute température. Le début de la transformation au refroidissement n'est donc pas accessible à cause de la présence des gros grains β_{Zr} qui rendent l'exploitation des diffractogrammes impossible. Pour la vitesse 1°C.s^{-1}, les diffractogrammes n'ont pu être exploités que pour une fraction de phase restante inférieure à 50%, bien plus faible que pour les refroidissements à 10°C.s^{-1} et 100°C.s^{-1} qui sont exploitables dès 80% de phase β_{Zr} restante. Le temps passé dans le domaine 100% β_{Zr} est plus important lors de l'essai à 1°C.s^{-1}, ce qui se caractérise par une taille de grains plus importante et une désaturation du détecteur à partir d'environ 50% β_{Zr} restante contre 80% pour les vitesses plus élevées. La métallographie réalisée sur l'échantillon ayant été refroidi à 1°C.s^{-1}, après le cycle thermique complet, ne met pas en évidence d'oxydation marquée de l'échantillon. La cinétique obtenue ne semble donc pas être affectée significativement par la pollution par l'oxygène.

Dans le cas du refroidissement à 100°C.s^{-1}, la position relative de la courbe est relativement en accord avec la littérature ; la transformation a lieu à plus basse température que dans le cas d'un refroidissement à 10°C.s^{-1} avec un écart similaire à celui entre 10 et 1°C.s^{-1} (85°C contre 64°C, en considérant pour 10°C la courbe moyenne pour une valeur de Tpic > 930°C). Contrairement au chauffage, la vitesse de 100°C.s^{-1} a pu être maitrisée sur un échantillon d'épaisseur standard (0,57 mm) car le refroidissement est d'autant plus facile que l'épaisseur d'échantillon est faible. La même géométrie d'échantillon a donc été testée pour les trois vitesses. Le risque de gradient thermique dans l'épaisseur de l'échantillon est donc moins important qu'au premier chauffage.

Cas de la valeur de Tpic = 907°C

L'asservissement du refroidissement n'ayant pas été parfait pour la vitesse de 100°C.s^{-1} (oscillations autour de la température consigne lors de la rampe de température) et l'échantillonnage permettant une moins bonne résolution (1 diffractogramme pour 10°C), la courbe à 100°C.s^{-1} est légèrement bruitée. Elle peut néanmoins être exploitée et est tout de même représentée sous la forme de points non reliés dans la Figure III.22.

Pour les trois vitesses, l'augmentation de la fraction de phase β_{Zr}, caractéristique d'un refroidissement depuis le domaine biphasé (cf. figure 6), est visible pour les premiers points du refroidissement. La vitesse 1°C.s^{-1} est la plus intéressante puisqu'elle permet d'observer une croissance de 3% de la fraction de phase β_{Zr} pour une diminution de 2,5°C en 2,9 s, enregistrée sur 29 diffractogrammes.

Malheureusement, la dispersion expérimentale au premier chauffage a fait que la fraction de phase β_{Zr} atteinte à Tpic est différente entre l'échantillon ayant été refroidi à 1°C.s^{-1} et les deux autres. Cela rend plus difficile l'interprétation de l'effet de la vitesse sur l'écart entre les cinétiques obtenues puisqu'elles n'ont pas exactement la même fraction de phase β_{Zr} initiale. Comme pour la valeur Tpic = 1000°C, le décalage entre les différentes cinétiques est bien marqué avec 58°C entre 10 et 100°C.s^{-1} et 36°C entre 10 et 1°C.s^{-1}. Ce décalage est cependant moins important que pour la valeur Tpic = 1000°C qui présente des décalages respectifs de 85 et 64°C.

En conclusion, le phénomène d'hystérésis sur les températures de transformation semble beaucoup plus marqué au refroidissement qu'au premier chauffage pour l'alliage $M5_{Framatome}$. Ce résultat n'est pas en parfait accord avec la littérature qui reporte plutôt une amplitude d'hystérésis relativement similaire au chauffage et au refroidissement, d'après des résultats obtenus avec des techniques de suivi indirect. Les cinétiques déterminées par DRXS seront confrontées à ces données expérimentales dans le prochain chapitre.

L'effet de la vitesse au refroidissement semble indépendant de l'effet de Tpic et donc de la fraction de phase β_{Zr} atteinte en fin de premier chauffage. La vitesse de refroidissement ne modifie pas l'allure de la cinétique mais dicte sa position vis-à-vis de la courbe d'équilibre tandis que Tpic peut influencer l'allure ainsi que la position de cette cinétique.

III.3. Conclusions sur les effets d'historique de température sur les cinétiques de transformation de phases

L'objectif de ce chapitre était d'étudier, via des mesures de DRXS in-situ, les effets d'historique de température sur les cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ à l'aide de cycles thermiques inspirés du scénario APRP. Deux paramètres que sont la température Tpic et la vitesse de chauffage/refroidissement ont été considérés :

<u>Effet de la température Tpic</u> :

- Un effet de seuil a été observé sur les cinétiques de transformation de phases au refroidissement et au second chauffage.
- Ce seuil de température est compris entre 920 et 930°C pour des cinétiques lentes et rapides et correspond au passage dans le domaine 100% β_{Zr} et au début du grossissement des grains β_{Zr}.
- Le Tableau III.4 récapitule le type de résultat obtenu sur les transformations de phases en fonction du dépassement ou non de ce seuil au premier chauffage.

Effet d'histoire sur :	Tpic < 930°C	Tpic > 930°C
Cinétique de transfo. au premier refroidissement	▪ Poursuite de la transformation dans le sens $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ pour moins de 5% sur quelques °C ▪ Transition rapide dans le sens $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ ▪ L'étalement dépend de la valeur de Tpic ▪ Une partie de la phase β_{Zr} subsiste dans un état métastable, enrichie en Nb avec une fraction de phase d'environ 1,9%	▪ Palier à la fraction de phase β_{Zr} = 100% jusqu'à environ 870°C ▪ Cinétique de transformation similaire quelle que soit la valeur de Tpic ▪ Une partie de la phase β_{Zr} subsiste dans un état métastable, enrichie en Nb avec une fraction de phase d'environ 1,9%
Cinétique de transfo. au second chauffage	▪ Démarrage de la transformation 30°C plus bas qu'au premier chauffage à cause de la présence de β_{Zr}^{*}(Nb) résiduelle. ▪ L'écart se réduit progressivement sur les 30 premiers pourcents de transformation avant que les deux cinétiques se superposent	▪ Démarrage de la transformation 80°C plus bas qu'au premier chauffage ▪ L'écart se réduit progressivement jusqu'à ce que la cinétique rattrape celle du premier chauffage autour de 80% de β_{Zr} formé. A 30% de transformation, l'écart vaut environ 20°C
Morphologie de la microstructure à l'issue du premier refroidissement	▪ Structure « équiaxe » similaire à l'état de réception ▪ La taille des grains évolue légèrement avec la valeur de Tpic mais reste inférieure à 10µm.	▪ Structure lamellaire grossière de type Widmanstätten ▪ La taille des ex-grains β_{Zr} varie rapidement avec l'augmentation de Tpic (minimum 40 µm pour Tpic = 940°C)

Tableau III.4. Tableau récapitulatif des effets d'histoire de température à la vitesse de 10°C.s^{-1} sur les transformations de phases pour le $M5_{Framatome}$.

- La présence de la phase β_{Zr}^{*}(Nb) à l'issue du premier refroidissement est également un effet d'histoire de température. En revanche, la fraction résiduelle à 500°C de cette phase ne semble pas dépendre de la température atteinte lors du premier pic. Pour Tpic compris entre 870 et 960°C, cette fraction a été mesurée à environ 1,9 ± 0.2 % à 500°C et sa teneur en Nb vaut environ 21%.

<u>Effet de la vitesse de chauffage/refroidissement :</u>

- Malgré des biais expérimentaux identifiés, les cinétiques obtenues semblent montrer un effet de la vitesse très peu marqué au premier chauffage par comparaison avec les résultats mentionnés dans la littérature. Ces derniers ont été obtenus à l'aide de techniques de suivi de transformation de phases indirectes et seront confrontés plus en détail avec les données de DRXS dans le prochain chapitre.
- L'effet de la vitesse sur la transformation de phases au refroidissement apparaît beaucoup plus marqué. La vitesse ne modifie pas l'allure de la cinétique qui garde les caractéristiques influencées par la Tpic atteinte au premier chauffage mais engendre un décalage des courbes vis-à-vis de la courbe d'équilibre.

Chapitre IV : Confrontation entre méthodes indirectes et DRXS : vers une détermination complète et fiable des cinétiques de transformation de phases

Les cinétiques de transformation de phases des alliages base Zr sont généralement étudiées à l'aide de suivis indirects tels que la dilatométrie et la calorimétrie (cf. I.2.2.). La majorité des données disponibles dans la littérature sont donc issues de ces techniques. Cependant nous avons pu constater des différences notables entre ces données et les cinétiques déterminées par la DRXS, qui est une technique de suivi direct des transformations de phases. L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence et d'interpréter les différences observées entre ces deux types de techniques afin de corriger les éventuels artefacts affectant le dépouillement.

Pour ce faire, des essais de dilatométrie et de calorimétrie ont été réalisés sur le même type de cycle thermique que dans le chapitre III, consacré aux essais de DRXS. Il est rappelé dans la Figure IV.1. La différence majeure est que la dilatométrie et la calorimétrie ne permettent pas de caractériser une transformation « incomplète » (à moins de connaitre précisément et *a priori* les fractions de phases résiduelles non transformées) et nécessitent une certaine étendue dans les domaines monophasés pour pouvoir extrapoler le comportement des deux phases dans le domaine biphasé (cf. II.3.2.3). De ce fait, pour le premier chauffage suivi du refroidissement, la température maximale est supérieure à 1000°C, température à laquelle l'échantillon a suffisamment pénétré dans le domaine 100% β_{Zr}.

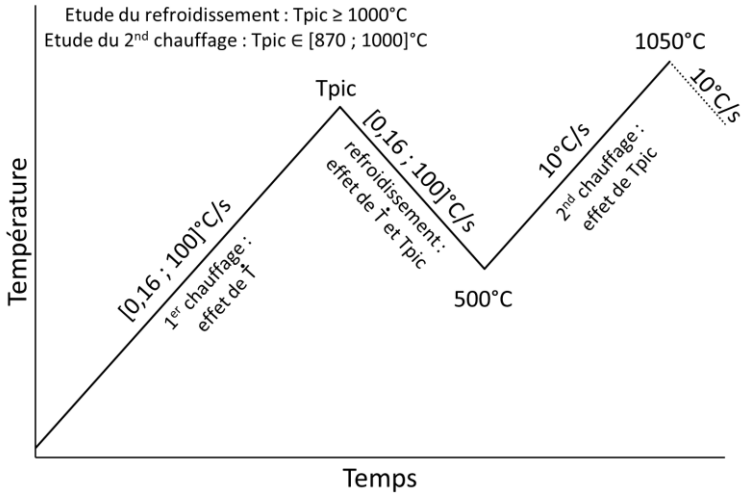

Figure IV.1. Cycle thermique schématique représentatif d'un scénario APRP simplifié.

Pour les vitesses supérieures ou égales à 1°C.s^{-1} la dilatométrie a été utilisée tandis que pour les vitesses inférieures c'est la calorimétrie qui a été choisie. Les essais de dilatométrie ont été réalisés à DESY et au CEA tandis que ceux de calorimétrie ont été réalisés uniquement au CEA. Il faut noter que les moyens de chauffage entre les essais menés au CEA et à DESY sont différents (cf. Tableau IV.1). Dans tous les cas, les essais ont été conduits sur la même géométrie d'éprouvette, c'est-à-dire des tuiles de dimensions 12 x 3 x 0,57 mm^3 prélevées à 45°/DA.

Laboratoire	Type de mesure	Gamme de vitesse	Méthode de chauffage	Atmosphère
CEA – SRMA (France)	Calorimétrie	[5 ; 10]°C.min^{-1} (≈[0,08 ; 0,17]°C.s^{-1})	Conduction	Balayage Ar
CEA – SRMA (France)	Dilatométrie	[1 ; 10]°C.s^{-1}	Rayonnement	He statique
DESY – P07 (Allemagne)	Dilatométrie + DRXS	[1 ; 100]°C.s^{-1}	Induction	Vide < 5 x 10^{-4} mbar
SOLEIL – DiffAbs (France)	DRXS	[0,17 ; 1]°C.s^{-1}	Conduction	Balayage Ar

Tableau IV.1. Récapitulatif des installations utilisées pour l'étude des transformations de phases.

Les données expérimentales issues de ces essais, mais aussi d'essais d'études antérieures réalisées au CEA, ont été dépouillées avec les méthodes présentées dans la section II.3 du chapitre II pour obtenir les cinétiques de transformation de phases à comparer avec celles de DRXS. La comparaison entre la DRXS et la dilatométrie est particulièrement pertinente puisque les deux techniques ont été couplées lors des essais réalisés à DESY. Ces essais vont donc être analysés, dans un premier temps, afin de mettre en évidence les écarts pouvant exister entre DRXS et dilatométrie pour chaque segment, obtenus au cours de la même expérience.

IV.1. Caractérisation des écarts entre DRXS et dilatométrie

La Figure IV.2 compare les cinétiques de transformation de phases obtenues par DRXS et par dilatométrie lors des mesures couplées réalisées à DESY.

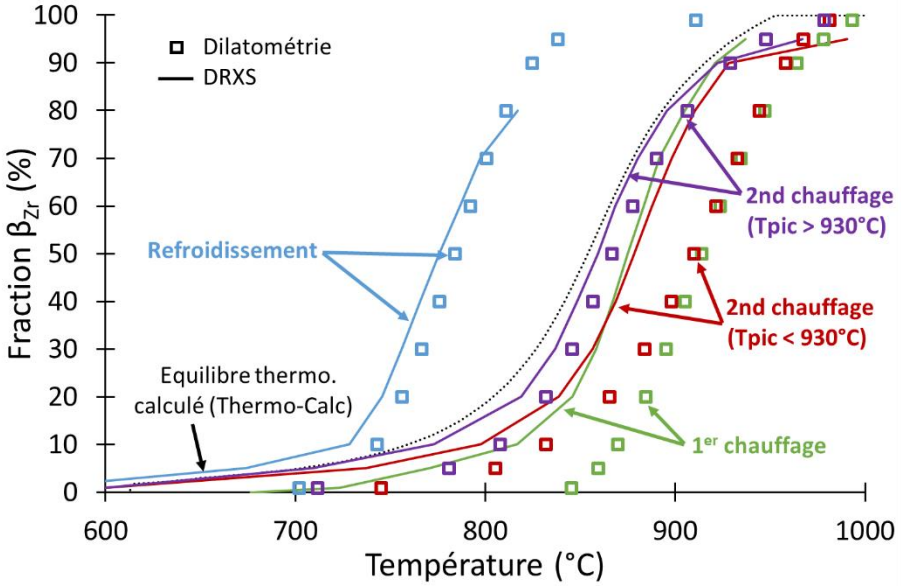

Figure IV.2. Comparaison des cinétiques de transformation de phases obtenues par DRXS (lignes) et dilatométrie (carrés vides) couplée à DESY.

Avant de passer à la comparaison des deux techniques, il faut souligner que les courbes de dilatométrie présentées ici confirment l'effet d'historique de température lié à la température Tpic, caractérisé dans le chapitre précédent et dans [14HEL]. En effet, un décalage de la cinétique de transformation de phase vers les basses températures est observé au second chauffage si l'échantillon est passé dans le domaine β_{Zr} (carrés verts et violets sur la Figure IV.2). Cet écart est cependant plus marqué en dilatométrie qu'en DRXS : respectivement de -40°C et de -25°C à 50% de transformation.

Ce graphique montre qu'il y a un désaccord entre les cinétiques obtenues avec les deux techniques dans le cas d'un premier chauffage et d'un second chauffage pour Tpic < 930°C alors que les cinétiques au refroidissement pour Tpic > 930°C (seul cas où la cinétique de transformation peut être obtenue avec les techniques indirectes) et au second chauffage pour Tpic > 930°C sont en bon accord.

Un bon accord est donc obtenu entre les deux techniques dès lors que l'échantillon est passé dans le domaine 100% β_{Zr} alors que dans le cas contraire, un désaccord significatif (supérieur à 20°C d'écart entre les courbes) est observé. La Figure IV.3 représente de manière schématique les segments pour lesquels il y a des écarts et ceux pour lesquels il y a un bon accord entre les deux techniques. Le passage par le domaine 100% β_{Zr} semble donc avoir un effet important quant à l'accord entre les deux techniques. Ce phénomène peut s'expliquer par l'impact d'un tel passage sur la microstructure du $M5_{Framatome}$. En effet, une augmentation considérable de la taille de grains β_{Zr}, une modification de la morphologie après refroidissement pour obtenir une structure de type Widmanstätten et une homogénéisation de la texture, qui devient plus isotrope, sont engendrées après une transformation complète. Comme cela sera présenté par la suite, ces paramètres affectent de manière non-négligeable les mesures de dilatométrie.

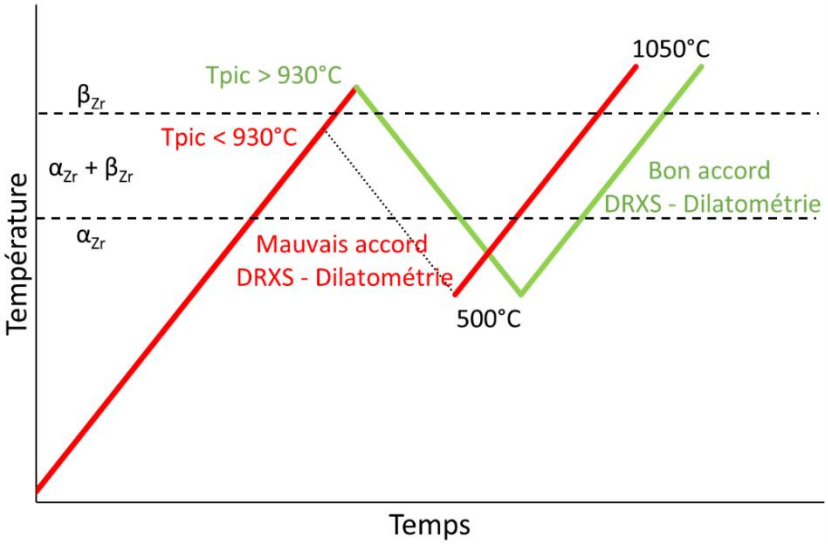

Figure IV.3. Représentation schématique des segments du cycle thermique en fonction de l'accord entre DRXS et dilatométrie lors des mesures couplées à DESY.

Dans les prochaines sections, les écarts entre les techniques seront analysés de manière plus détaillée en s'appuyant sur de nombreux essais de dilatométrie réalisés au CEA dans le cadre de ce travail mais également dans le cadre d'études antérieures. L'analyse commencera par les segments présentant l'écart le plus marqué qui sont les chauffages tant que le seuil 100%β_{Zr} n'a pas encore été dépassé. Seront ensuite traités les cas restants, pour lesquels l'accord est déjà bon entre les deux techniques. Toutes les cinétiques de transformation de phases exposées par la suite ont été dépouillées en dilatométrie avec la méthode présentée dans le chapitre II, quelle que soit la provenance des données expérimentales (CEA ou DESY).

IV.2. Analyse de l'écart entre DRXS et dilatométrie pour les cinétiques au chauffage, tant que le seuil 100% β_{Zr} n'a pas été dépassé

IV.2.1. Comparaison des données expérimentales

Les Figure IV.4 et Figure IV.5 comparent les cinétiques obtenues par DRXS aux résultats de dilatométrie obtenus lors des mesures couplées à DESY, mais aussi au CEA et dans des études antérieures pour le premier chauffage et le second chauffage après un passage dans le domaine biphasé.

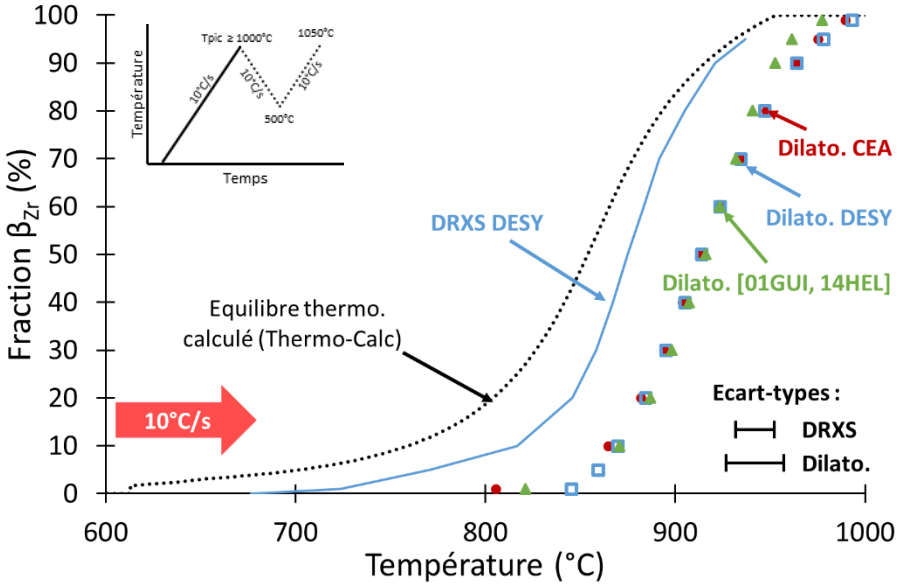

Figure IV.4. Comparaison des cinétiques de transformation de phases obtenues au premier chauffage par DRXS et par dilatométrie.

La première chose à remarquer est l'excellent accord entre les résultats de dilatométrie quelle que soit la source des données expérimentales. Cela permet de confirmer la bonne reproductibilité des essais réalisés sur des installations différentes avec des moyens de chauffage différents. L'écart de 40°C observé sur les cinétiques de transformation au premier chauffage entre DRXS et dilatométrie n'est donc pas un artefact des mesures à DESY mais bien un problème « générique », lié à la méthode de dépouillement des essais de dilatométrie et/ou à la mesure en elle-même. Au premier chauffage, cet écart semble constant entre 20 et 80% de transformation.

La Figure IV.5 présente la même comparaison des techniques pour le second chauffage après un passage dans le domaine biphasé. Dans le cas des études antérieures pour le second chauffage, les échantillons ont d'abord été chauffés à 50°C.s^{-1} jusqu'à Tpic, puis maintenus à cette température pendant 5 secondes avant d'être refroidis à 500°C à 10°C.s^{-1} [14HEL]. Le temps passé dans le domaine biphasé est donc légèrement différent comparé à celui de notre étude mais, comme expliqué dans le chapitre III et dans [14HEL], la microstructure évoluant peu lors d'un passage dans le domaine biphasé, cette différence de cycle thermique ne devrait pas impacter la cinétique de transformation au second chauffage. De plus, la vitesse au refroidissement et au second chauffage est la même que la nôtre, soit 10°C.s^{-1}.

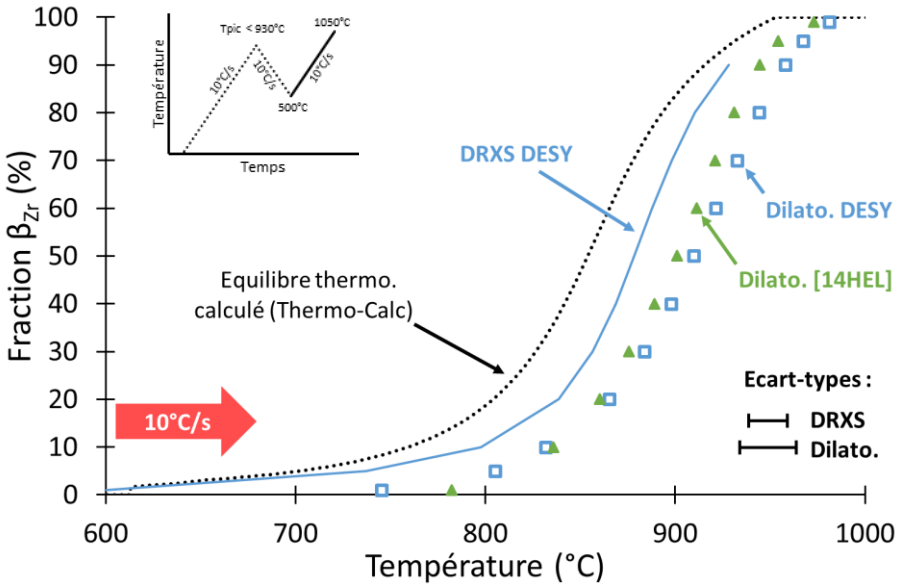

Figure IV.5. Comparaison des cinétiques de transformation de phases obtenues au second chauffage, après un passage dans le domaine biphasé, par DRXS et par dilatométrie.

Au second chauffage, l'écart entre les données de [14HEL] et de cette étude est plus important qu'au premier chauffage mais reste dans l'incertitude expérimentale. Pour ce segment, l'écart observé entre DRXS et dilatométrie n'est pas constant au cours de la transformation. Il est moins marqué en début de transformation (≈25°C à 20% de transformation) et s'accentue un peu au cours de la transformation (≈35°C à 80% de transformation).

Les origines du décalage entre DRXS et dilatométrie peuvent être recherchées directement sur les courbes expérimentales de dilatométrie issues des mesures couplées à DESY. La Figure IV.6 présente des courbes représentatives des deux segments (premier chauffage et second chauffage pour Tpic < 930°C) et fait apparaitre les températures de début de transformation Ts et de fin de transformation Tf déterminées par les deux types de mesures. Au second chauffage, il n'y a pas de température de début de transformation déterminée par DRXS car, comme vu dans le chapitre III, il subsiste toujours une certaine fraction de phase β_{Zr}^{*}(Nb) non retransformée et évolutive, même à basse température.

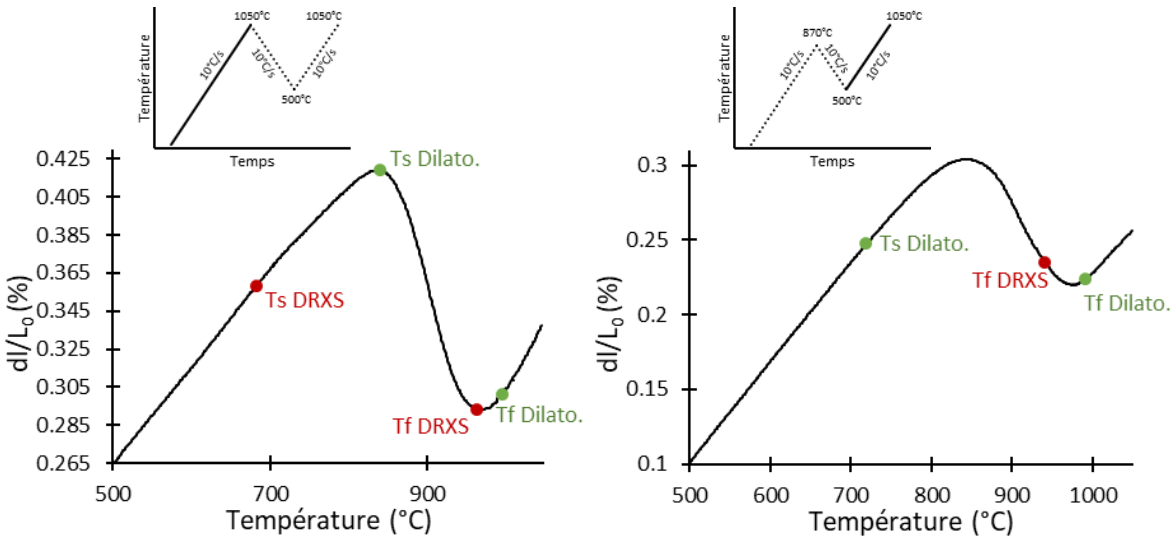

Figure IV.6. Exemples de courbes de dilatométrie obtenues (1) au premier chauffage et (2) au second chauffage après un passage à 870°C. Les températures Ts et Tf obtenues en DRXS et dilatométrie sont placées sur la courbe de dilatométrie.

Les positions respectives des Ts et Tf sur ces courbes permettent de proposer deux explications pour le décalage observé, concernant respectivement le début et la fin de transformation. Ces explications sont présentées dans les parties suivantes.

IV.2.2. Analyse de l'écart en début de transformation

IV.2.2.1. Premier chauffage

Le premier facteur d'écart mis en évidence sur la Figure IV.6 est la détection tardive du début de la transformation en dilatométrie au premier chauffage par rapport à la DRXS. En DRXS, l'apparition de la phase β_{Zr} est observée à environ 680°C. En dilatométrie, la valeur de Ts déterminée est plus proche de 840°C. Ce point se situe après le point d'inflexion généralement obtenu au premier chauffage en dilatométrie et associé à la TIM. De ce fait, la différence importante entre les valeurs de Ts obtenues par les deux techniques est en grande partie due au choix qui a été fait au CEA d'utiliser l'« hypothèse haute » (HH) (cf. I.2.2.2.) et donc de négliger la fraction de phase β_{Zr} issue de cette première transformation. La température Ts en DRXS correspondant à la température d'apparition de la phase β_{Zr}, est donc nécessairement plus faible que celle obtenue par cette méthode de dépouillement de dilatométrie. L'écart entre ces deux valeurs pourrait certainement être réduit en prenant en compte la TIM. Ceci sera réalisé dans la section IV.4.1.

La Figure IV.7 présente les cinétiques de calorimétrie déterminées à partir de cette HH et les confronte à celles de DRXS. La cinétique en début de transformation obtenue à plus basses vitesses avec cette technique indirecte se situe à plus hautes températures vis-à-vis des cinétiques obtenues en DRXS. Ce phénomène ne peut être attribué à un phénomène physique et est donc, dans ce cas, un artefact de mesure ou de dépouillement. La Figure IV.8 montre que la valeur de Ts déterminée par calorimétrie est positionnée après les pics endothermiques associés à la TIM. La prise en compte de cette transformation dans le dépouillement de la calorimétrie et de la dilatométrie semble donc nécessaire pour améliorer la précision sur la valeur de Ts et être plus cohérent avec les mesures de DRXS que l'on considère comme référence.

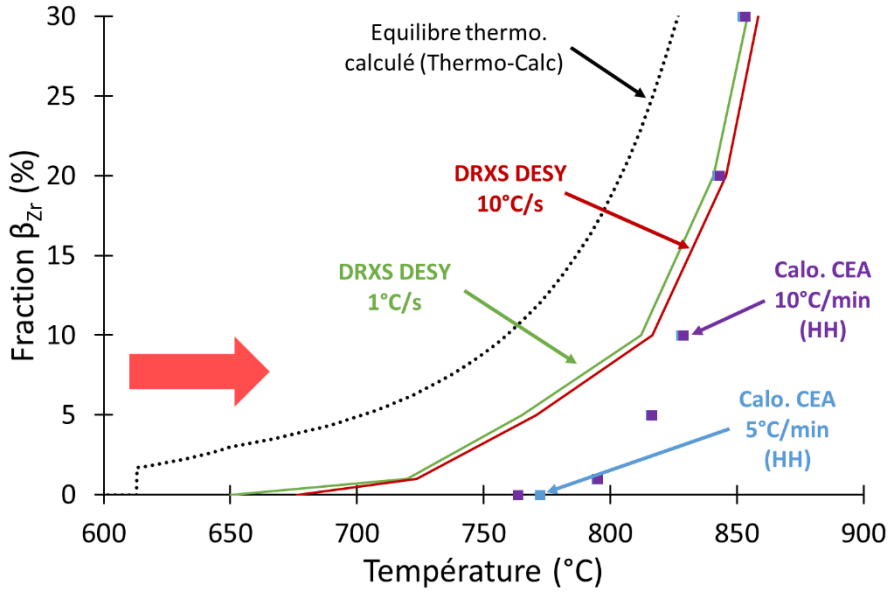

Figure IV.7. Comparaison des cinétiques de transformation obtenues en calorimétrie et en DRXS pour un premier chauffage aux vitesses respectives de 5 et 10°C/min et 1 et 10°C.s^{-1}.

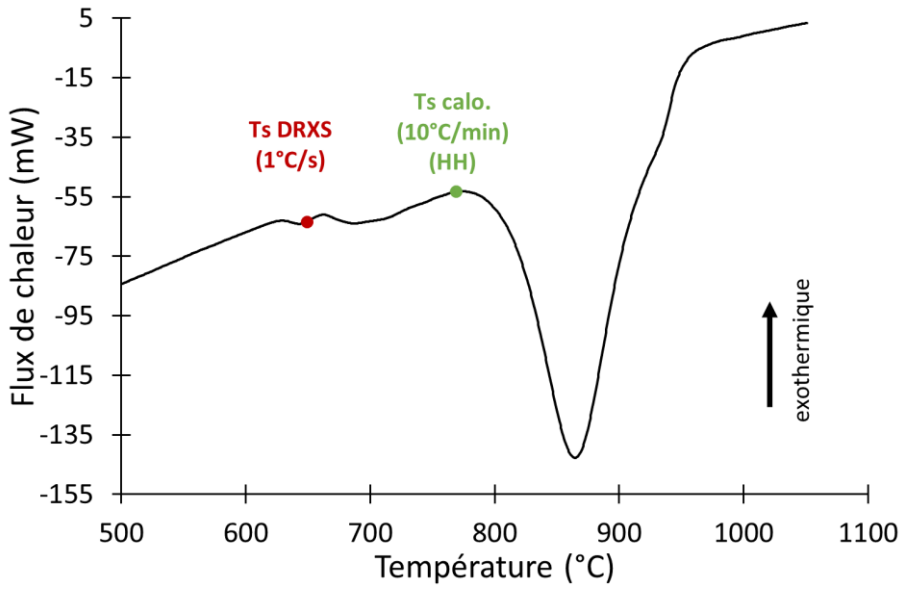

Figure IV.8. Exemple de courbe de calorimétrie obtenue au premier chauffage à 10°C/min. Les Ts obtenues en DRXS (1°C.s^{-1}) et calorimétrie (HH) sont placées sur la courbe.

IV.2.2.2. Second chauffage

Au second chauffage, la valeur de Ts n'est pas identifiée en DRXS parce qu'il subsiste toujours une certaine fraction de phase β_{Zr}^{*}(Nb) (issue du refroidissement depuis β_{Zr}) non retransformée et évolutive, même jusqu'à 500°C (cf. III.1.2.3.). En revanche, la Figure IV.5 montre bien qu'il y a un écart non négligeable entre les cinétiques de transformations de phases déterminées par dilatométrie et DRXS en début de transformation. Cet écart s'explique par la non-prise en compte, lors du dépouillement des données de dilatométrie, de cette fraction de phase résiduelle. Ainsi la cinétique issue de la méthode actuelle débute avec une fraction de phase β_{Zr} nulle alors qu'elle ne l'est pas, ce qui, naturellement, crée un retard de la fraction de phase β_{Zr} formée par rapport à la DRXS. La prise en compte de cette fraction résiduelle initiale pour le second chauffage sera réalisée dans la section IV.4.3.

IV.2.3. Analyse de l'écart en fin de transformation

En ce qui concerne la fin de transformation, un décalage a aussi été observé entre la DRXS et la dilatométrie (cf. Figure IV.6). En DRXS, Tf est atteinte vers 965°C au premier chauffage et 940°C au second chauffage. A ces températures, la dilatation relative de l'échantillon n'a pas atteint le régime de dilatation linéaire caractéristique du domaine 100% β_{Zr}. Ce régime est atteint à environ 990-1000°C dans les deux cas, soit 30-40°C au-dessus. Ce décalage ne peut pas être expliqué par un manque de sensibilité de la part de la dilatométrie car le sens du décalage serait inversé, la dilatométrie sous-estimant alors Tf.

Ce décalage s'explique par une déformation parasite (contraction additionnelle) due à un fluage de la structure « β_{Zr} à petits grains » sous l'effet de la force appliquée par le poussoir qui a pour effet de retarder l'arrivée dans le domaine de dilatation linéaire correspondant à la dilatation thermique seule de la phase β_{Zr}. Les détails de l'analyse aillant permis d'arriver à cette conclusion, basés sur les travaux de G. Trego [11TRE], sont présentés dans l'AII.1.

Les sources d'écarts en début et fin de transformation au chauffage pour une vitesse de 10°C.s^{-1} ont donc été expliquées. La même démarche a été appliquée pour la vitesse de 1°C.s^{-1}.

IV.2.4. Cas de la vitesse 1°C.s^{-1}

La comparaison des cinétiques obtenues par DRXS à DESY et dilatométrie au CEA pour les vitesses de 1 et 10°C.s^{-1} est présentée sur la Figure IV.9. La courbe de dilatométrie obtenue pour l'essai à 1°C.s^{-1} à DESY présentant une forme anormale, avec une contraction linéaire plutôt qu'une dilatation continue dans le domaine β_{Zr}, elle n'a pas été utilisée pour la comparaison.

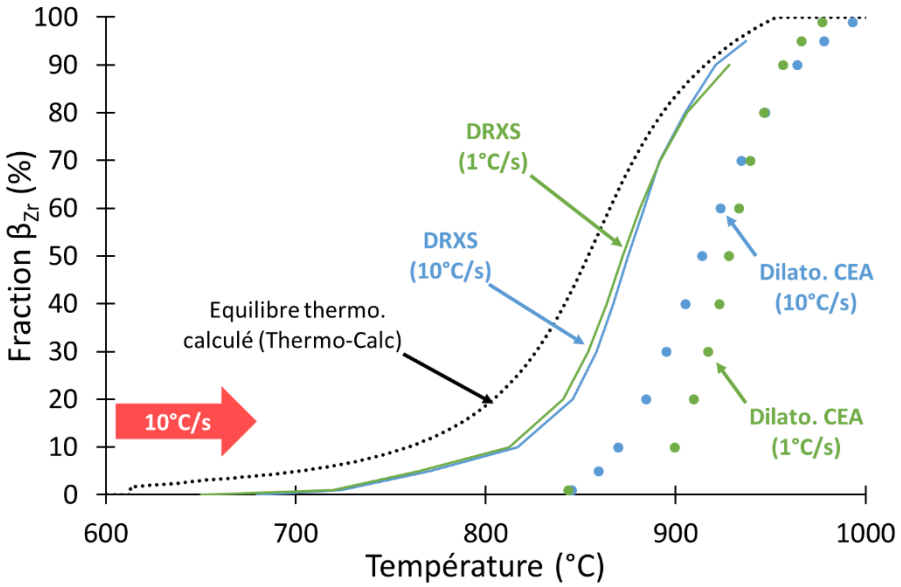

Figure IV.9. Comparaison des cinétiques obtenues au premier chauffage à 1 et 10°C.s^{-1} en dilatométrie au CEA et en DRXS à DESY.

La courbe à 1°C.s^{-1} en dilatométrie est encore plus décalée vers les hautes températures par rapport à celle obtenue pour un chauffage à 10°C.s^{-1} ce qui n'est pas cohérent avec l'effet attendu de la vitesse sur la cinétique de transformation. L'échantillon chauffé à 1°C.s^{-1}, sous hélium statique, au CEA a subi une oxydation non négligeable qui se traduit par une couche

d'α_{Zr}(O) d'environ 20 µm formée en surface (cf. Figure IV.10) et qui pourrait expliquer la cinétique obtenue.

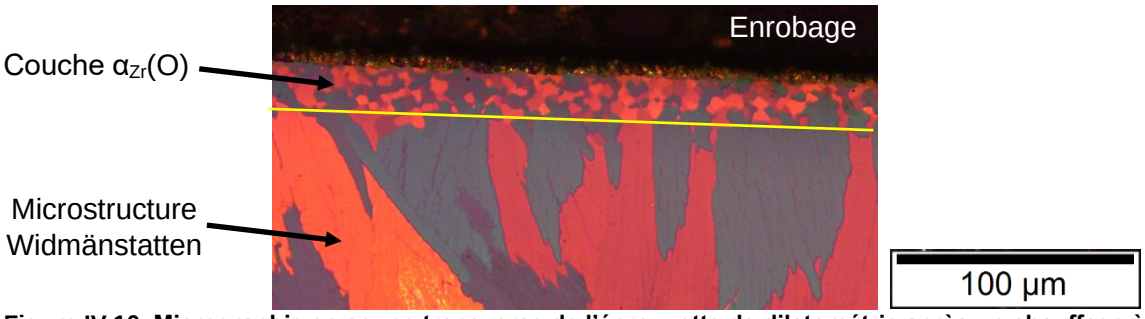

Figure IV.10. Micrographie en coupe transverse de l'éprouvette de dilatométrie après un chauffage à 1°C.s^{-1}.

En effet, un résultat similaire avait été obtenu lors d'essais préliminaires de dilatométrie à 0,1°C.s^{-1}, sous un flux d'hélium, réalisés sur un alliage M5$_{Framatome}$ de première génération [95BRA]. Lors de cette étude, les auteurs avaient conclu que cette augmentation singulière des températures de transformation était due à la formation d'une « couche » perturbée en peau externe de l'échantillon, certainement causée par une pollution par l'oxygène. La réalisation d'essais sous vide primaire avait alors permis de ne pas former cette couche et d'obtenir des résultats plus « classiques », et donc plus « physiques », avec une cinétique mesurée de transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ à 0,1°C.s^{-1} intervenant (logiquement) à plus basse température que pour une vitesse de chauffage plus élevée.

Afin de limiter la pollution par l'oxygène lors de la montée en température le cycle thermique a été modifié dans notre étude. Il consiste à utiliser une vitesse plus rapide (10°C.s^{-1}) en début de chauffage et de passer à la vitesse d'essai (1°C.s^{-1}) à partir d'une température appelée Température de Changement (T_C). Deux essais ont été réalisés pour T_C = 600°C et un seul pour T_C = 650°C. Ces températures ont été choisies pour être au plus proche du début de la transformation sans l'atteindre. Pour rappel, les températures d'apparition de la phase β_{Zr}, via la TIM, pour un premier chauffage à 1 et 10°C.s^{-1} sont d'environ 680°C d'après les mesures réalisées à SOLEIL et DESY en DRXS. L'ensemble de la transformation de phases s'est donc *a priori* déroulé à la vitesse de chauffage 1°C.s^{-1}.

L'essai avec une vitesse de chauffage de 1°C.s^{-1} appliquée depuis 20°C a été nommé T_C = 20°C.

La Figure IV.11.a présente le transitoire de température pour tous les échantillons testés et permet de vérifier que la transition entre le régime 10°C.s^{-1} et 1°C.s^{-1} s'est bien passée avant la transformation de phase pour T_C = 600 et 650°C (pas d'oscillation de la température mesurée au niveau de la transition de vitesse). Les courbes de dilatométrie correspondantes sont présentées sur la Figure IV.11.b avec T_C représentée par un point noir sur la courbe. La courbe T_C = 20°C est bien linéaire sur le domaine α_{Zr} en entier. Ce n'est pas le cas pour les courbes qui présentent un changement de vitesse à 600 et 650°C. Deux domaines linéaires sont alors identifiables et sont séparés par le point de changement de vitesse (à part pour T_C = 600°C_b qui atteint ce régime vers 650°C). La longueur de ce domaine linéaire, avant le domaine biphasé, est suffisante pour permettre le dépouillement de ces données dilatométriques.

La contraction obtenue dans le domaine biphasé est similaire pour les trois essais T_C = 600°C, 600°C_b et 650°C alors qu'elle est moins marquée pour T_C =20°C.

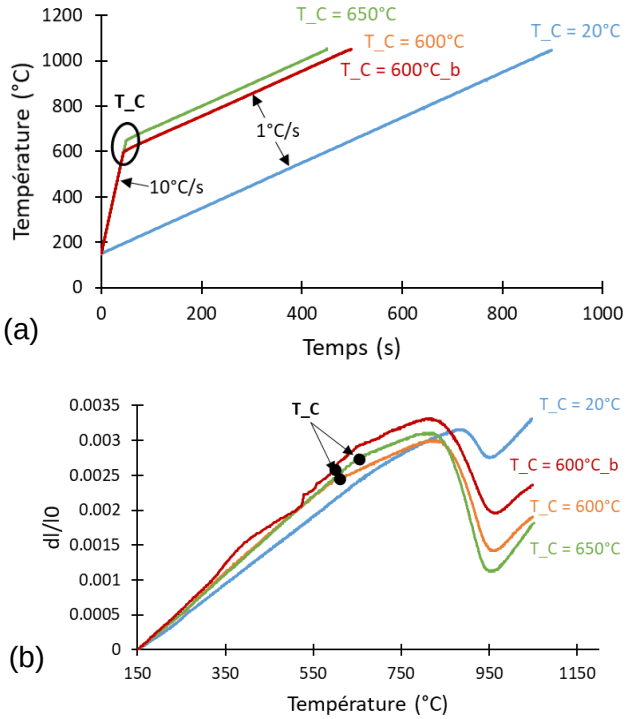

Figure IV.11. (a) Transitoires thermiques et (b) courbes dilatométriques associées pour les essais de cinétique de transformation à 1°C.s^{-1} au premier chauffage.

La Figure IV.12 présente les cinétiques obtenues en appliquant la règle des leviers à ces essais ainsi que la cinétique moyenne obtenue pour une vitesse de 10°C.s^{-1}.

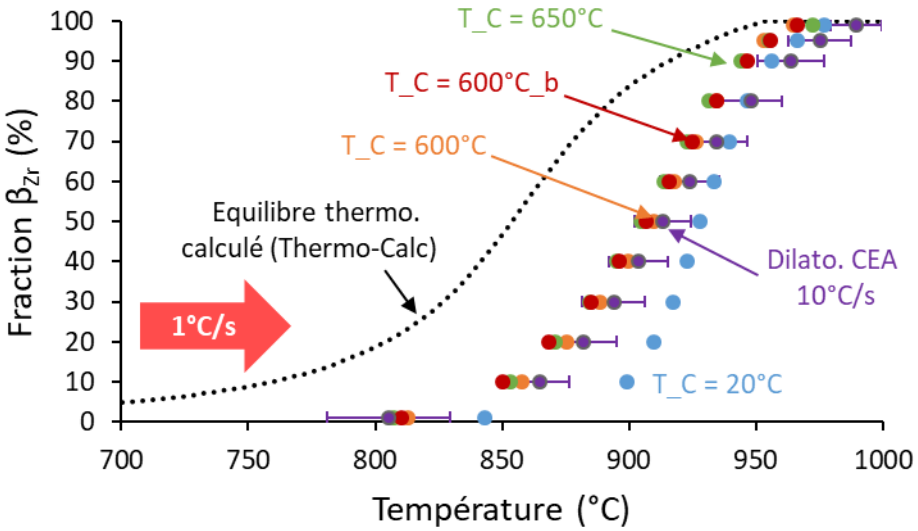

Figure IV.12. Comparaison de la cinétique obtenue pour un chauffage à 1°C.s^{-1} en fonction de la température de changement de vitesse (T_C) et la cinétique moyenne obtenue à 10°C.s^{-1} en dilatométrie.

Les cinétiques obtenues après un changement de vitesse autour de 600°C sont toutes les trois superposées. Celle obtenue pour un chauffage directement à 1°C.s^{-1} depuis la température ambiante est décalée de +40°C à 20% β_{Zr} et de +10°C à 80% β_{Zr}. La transformation apparait retardée pour un chauffage à 1°C.s^{-1} depuis 20°C. Ce résultat pourrait être dû à l'effet d'une

prise d'oxygène, bien que cet élément chimique ait surtout tendance à augmenter la température du transus supérieur $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$, mais a en principe moins d'influence sur la température du transus inférieur $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ [00TOF].

La Figure IV.13 présente les micrographies réalisées sur les éprouvettes correspondantes aux essais T_C = 20°C et T_C = 600°C. La couche de phase α_{Zr}(O) stabilisée en surface est beaucoup plus importante pour l'essai T_C = 20°C (avec une épaisseur moyenne d'environ 20µm) que pour les essais avec T_C ≥ 600°C qui présentent tous une épaisseur inférieure à 5µm (épaisseur d'un grain). Cela confirme que ces derniers essais ne sont quasiment pas affectés par la pollution par l'oxygène et donc que les cinétiques obtenues peuvent être considérées valides.

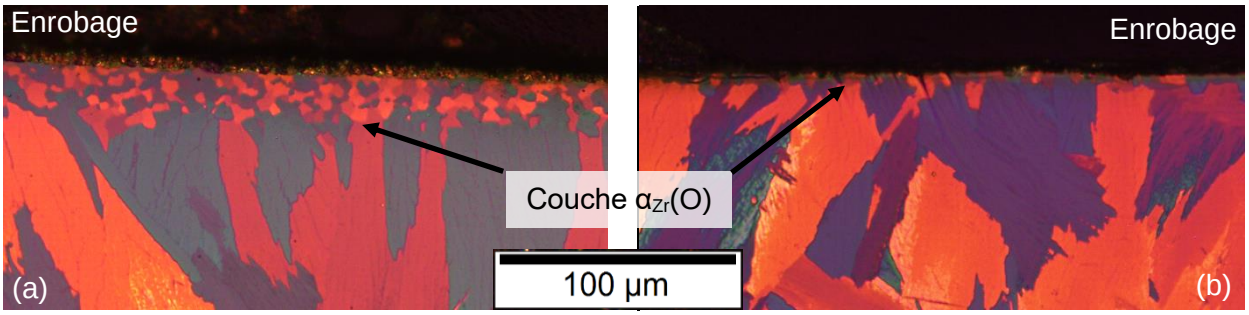

Figure IV.13. Micrographie en coupe transverse des éprouvettes de dilatométrie correspondantes aux essais (a) T_C = 20°C et (b) T_C = 600°C.

Le faisceau de courbes pour T_C ≥ 600°C est très proche de la cinétique moyenne obtenue pour un premier chauffage à 10°C.s^{-1} (-7°C à 50% β_{Zr}). Ce résultat est cohérent avec le faible écart entre les cinétiques à 1 et 10°C.s^{-1} obtenues en DRXS, et semble donc confirmer le faible effet de la vitesse sur la cinétique de transformation au chauffage.

Comme pour le cas de la vitesse de 10°C.s^{-1}, des calculs basés sur les modèles de comportement en fluage identifiés par G. Trego [11TRE] ont été menés pour étudier la possibilité d'une perturbation de la mesure de dilatométrie (cf. AII.2). Ces calculs montrent qu'à la vitesse de 1°C.s^{-1}, la déformation viscoplastique de la structure biphasée viendrait s'ajouter à la contraction causée par la transformation de phases ce qui induit une incertitude sur les fractions de phases déterminées par la règle des bras de leviers. Cette perturbation n'affecterait que modérément la température de fin de transformation. Le phénomène de fluage à petits grains, observé à la vitesse de 10°C.s^{-1} ne serait pas retrouvé, ce qui explique pourquoi la cinétique à 10°C.s^{-1} s'écarte de celle à 1°C.s^{-1} vers la fin de transformation sur la Figure IV.12.

En conclusion, les raisons des écarts entre les cinétiques de transformations de phases déterminées par dilatométrie, calorimétrie et DRXS pour le premier et le second chauffage aux vitesses 1, 10°C.s^{-1} ont été caractérisées. L'écart en début de transformation semble principalement dû à la non-prise en compte des phases minoritaires β_{Nb} et β_{Zr}^{*}(Nb) tandis que la fin de transformation en dilatométrie est plutôt impactée par une déformation parasite de l'éprouvette qui flue sous l'effet de la pression des poussoirs.

IV.3. Analyse de l'écart entre DRXS et dilatométrie pour les cinétiques au refroidissement et au second chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr}

Dans cette section, les résultats de DESY sont comparés aux résultats obtenus au CEA et aux résultats de la littérature afin de conforter le bon accord entre les deux techniques.

La Figure IV.14 présente les cinétiques de transformations obtenues par DRXS et dilatométrie pour le premier refroidissement à 10°C.s^{-1}. Comme pour les résultats déjà présentés, les résultats de dilatométrie du CEA et de DESY sont en très bon accord. De plus, contrairement au premier chauffage, les résultats de DRXS sont également cohérents avec la dilatométrie. La mesure de la fraction de phase en DRXS au début du refroidissement étant impossible à cause de la présence des gros grains β_{Zr}, la dilatométrie parait être finalement une technique plus adaptée pour suivre la transformation complète au refroidissement après incursion dans le domaine 100% β_{Zr}.

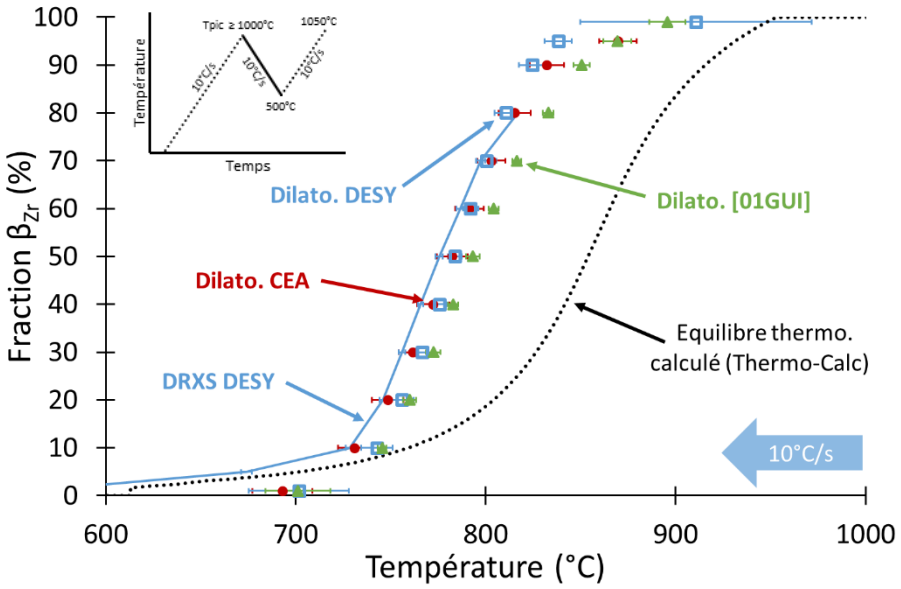

Figure IV.14. Cinétiques de transformation de phase au premier refroidissement (10°C.s^{-1}) obtenues par dilatométrie et DRXS.

La Figure IV.15 présente les cinétiques obtenues pour un second chauffage après passage dans le domaine β_{Zr}, pour Tpic ≥ 960°C et montre un bon accord entre les techniques. Un léger écart d'environ 15°C est tout de même présent entre les résultats de dilatométrie du CEA et de DESY, contrairement au premier chauffage et au refroidissement. Cet écart reste à la limite de l'incertitude expérimentale et ne sera donc pas discuté. Par contre la cinétique évaluée par DRXS est très proche de celle évaluée par dilatométrie, l'écart restant inférieur à 10°C.

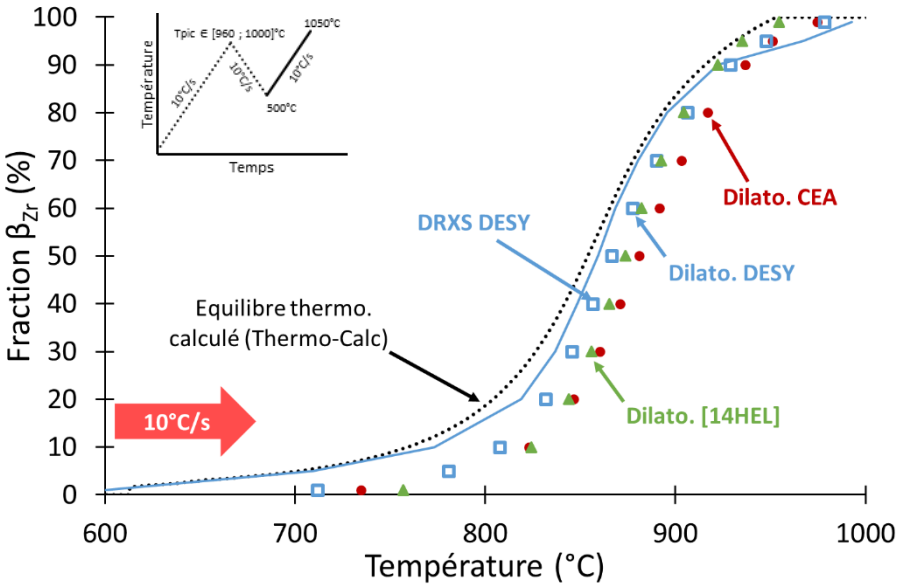

Figure IV.15. Cinétique de transformation de phase au second chauffage (10°C.s^{-1}) obtenue par dilatométrie et DRXS.

Ce meilleur accord entre les deux techniques après un passage dans le domaine β_{Zr}, qui est connu pour renforcer considérablement le matériau en fluage [11KAD], permet de consolider l'hypothèse d'une perturbation de la mesure dilatométrique à cause du fluage pour les cas présentés précédemment (premier chauffage). La Figure IV.16 présente une courbe de dilatométrie obtenue au second chauffage pour Tpic = 960°C. Comme dans la section précédente, les valeurs de Tf déterminées avec les deux techniques sont représentées avec des points de couleur. Contrairement au premier chauffage, les deux valeurs de Tf sont proches et la valeur de Tf de DRXS se situe au début de la région de dilatation linéaire associée au domaine monophasé β_{Zr}.

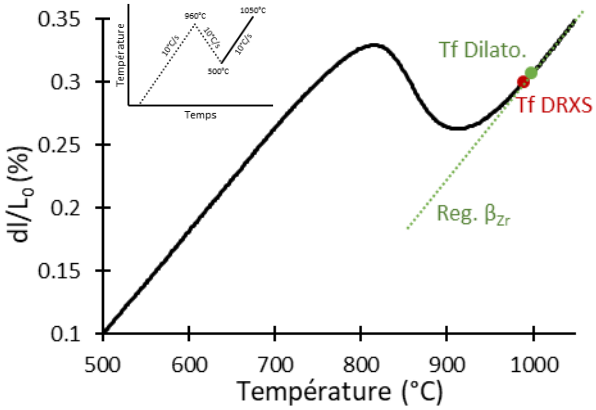

Figure IV.16. Illustration de la position des Tf déterminées par DRXS et dilatométrie par rapport à la courbe de dilatométrie complète pour un second chauffage après Tpic = 960°C.

Les techniques de dépouillement conventionnelles des essais de dilatométrie ne sont néanmoins pas complètement optimisées après un passage dans le domaine β_{Zr}. En effet, la fraction résiduelle de phase β_{Zr}^{*}(Nb) n'est pas prise en compte. Cela crée un décalage entre les deux techniques en début de transformation puisque la fraction initiale de phase β_{Zr} est différente.

Cas particulier du second chauffage 930 < Tpic < 960°C

Contrairement à la DRXS où la séparation entre les cinétiques avant et après le seuil est franche, il existe un domaine de transition au second chauffage pour les essais de dilatométrie. La Figure IV.17 illustre les courbes moyennes obtenues par dilatométrie pour les trois domaines de Tpic (Tpic < 930°C, 930°C ≤ Tpic < 960°C et 960°C ≤ Tpic).

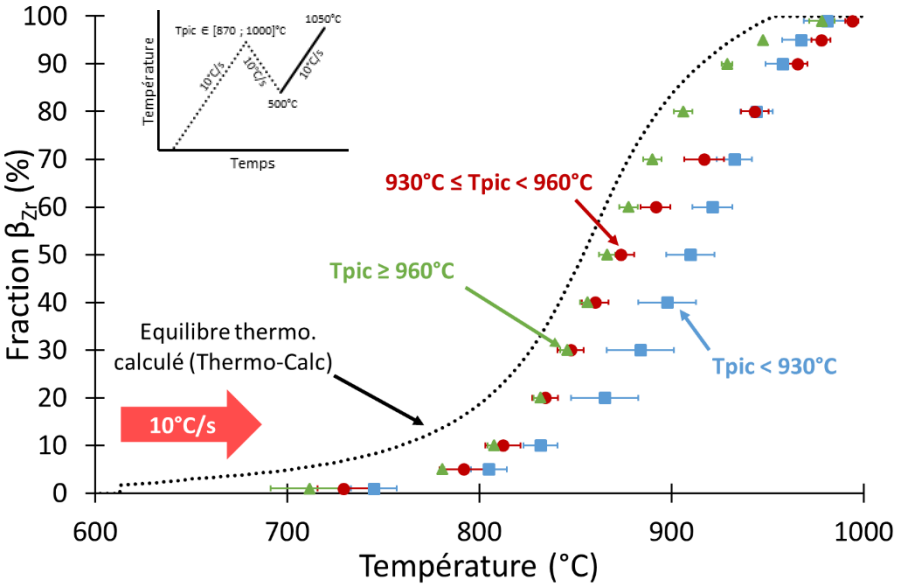

Figure IV.17. Comparaison des cinétiques moyennes obtenues par dilatométrie au second chauffage en fonction de la température Tpic. Trois groupes sont représentés.

Pour le cas intermédiaire des essais avec Tpic juste au-dessus du seuil de 930°C, un comportement à « mi-chemin » entre les deux cinétiques classiques est observé :

- Au début de la transformation, la cinétique moyenne est confondue avec celle des conditions Tpic ≥ 960°C ce qui montre bien que le « seuil de comportement » a été dépassé.
- A partir de 50% de transformation, la cinétique s'éloigne de celle de Tpic ≥ 960°C pour rejoindre celle de Tpic < 930°C.

La courbe de dilatométrie pour le second chauffage après Tpic = 940°C, présentée sur la Figure IV.18, montre que la valeur de Tf déterminée par DRXS ne se situe pas dans la région linéaire associée au domaine monophasé β_{Zr} comme c'était le cas pour les essais de dilatométrie réalisés sans passage dans le domaine β_{Zr} (cf. Figure IV.6). Il est possible que, bien que le domaine monophasé β_{Zr} ait été atteint lors de la première incursion à haute température, le passage dans ce domaine ait été trop rapide pour permettre aux grains β_{Zr} de grossir suffisamment pour s'affranchir du phénomène de fluage de la structure β_{Zr} à petits grains. On peut supposer que le grain β_{Zr} doit donc atteindre une taille critique lors du premier passage dans le domaine β_{Zr} pour que la dilatométrie ne soit plus affectée au second chauffage. Cette taille critique est atteinte pour la condition Tpic ≥ 960°C. Les mesures de tailles de grains effectuées par analyse métallographique, permettent d'estimer la taille moyenne observée après un passage à Tpic = 960°C à environ 40 µm. La taille critique des grains β_{Zr} pour que la dilatométrie ne soit plus affectée au second chauffage serait donc proche de 40 µm.

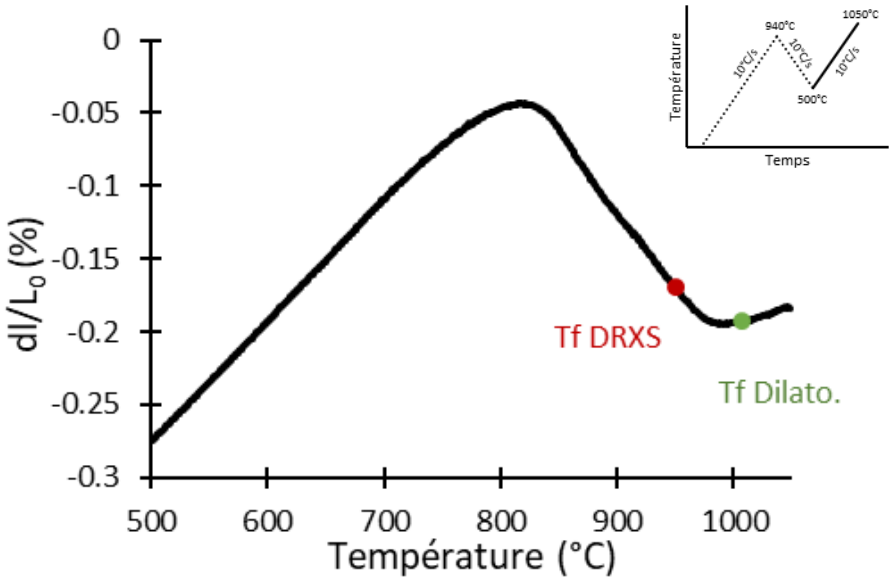

Figure IV.18. Illustration de la position des Tf déterminées par DRXS et dilatométrie par rapport à la courbe de dilatométrie complète pour un second chauffage après Tpic = 940°C.

IV.4. Développement d'une nouvelle méthode de dépouillement :

A travers la comparaison des cinétiques de transformations de phases obtenues par les méthodes de suivi indirect avec celles de DRXS, les biais expérimentaux et de dépouillement suivants ont été mis en évidence (pour la méthode utilisée conventionnellement et présentée dans la section II.3) :

1. Prise en compte tardive du début de la transformation au premier chauffage, par omission de la fraction β_{Zr} formée par la TIM.
2. Contribution d'une déformation due au fluage à haute température pour la fin de transformation au premier chauffage, sous l'effet de la faible charge du poussoir.
3. Non-prise en compte de la fraction résiduelle de β_{Zr}^{*}(Nb) pour la fin de la transformation au refroidissement et le début de la transformation au second chauffage.

La Figure IV.19 place ces différents biais sur le schéma du cycle thermique utilisé dans cette étude en fonction de la partie concernée. On y retrouve que les deux segments les moins touchés sont le refroidissement et le second chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr}, segments où l'accord entre dilatométrie et DRXS est bon. Afin de limiter l'impact de ces différents biais sur la détermination des cinétiques de transformation de phases, une nouvelle méthode de dépouillement des essais de calorimétrie et de dilatométrie est proposée dans cette partie. Elle vise à répondre à des critères de robustesse, de reproductibilité et d'automatisation qui faciliteront son utilisation pour de futures études.

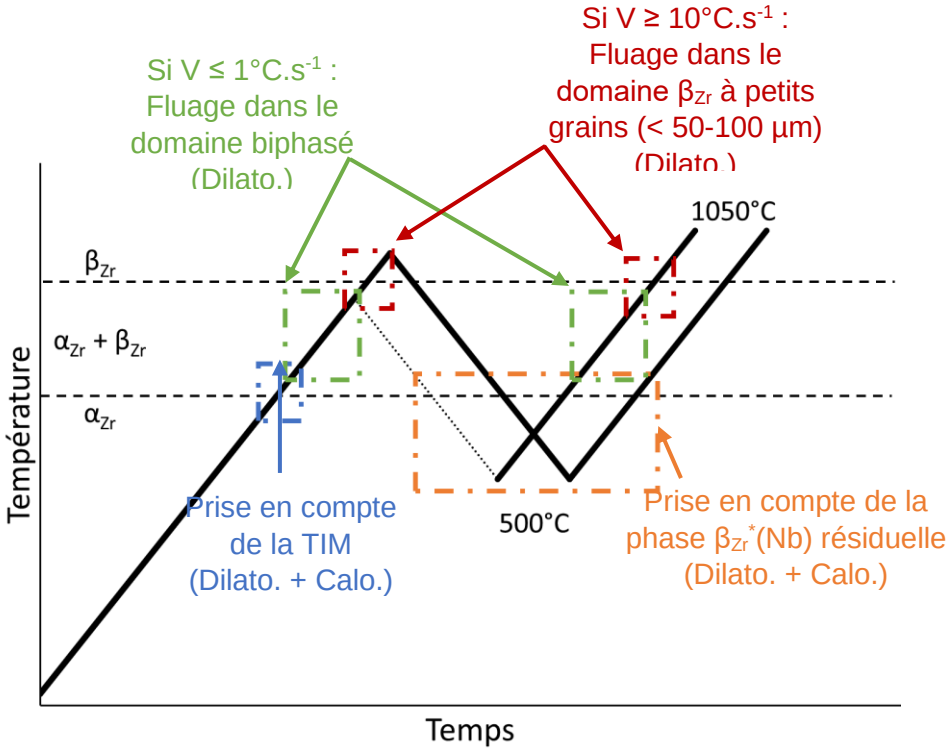

Figure IV.19. Représentation schématique des parties du cycle thermique impactées par des biais expérimentaux ou de dépouillement lors du suivi des cinétiques de transformation de phases en dilatométrie et calorimétrie.

Une solution va être proposée pour chacun de ces biais de manière indépendante dans les paragraphes suivants.

IV.4.1. Prise en compte de la TIM pour l'estimation de la valeur de Ts au premier chauffage

Les résultats de la partie précédente ont démontré qu'il était nécessaire de prendre en compte la transformation de la phase β_{Nb} dans le dépouillement des essais au premier chauffage. Cette prise en compte sera réalisée en utilisant l'hypothèse dite « basse » (HB) pour le dépouillement du premier chauffage. Le cas de la dilatométrie et de la calorimétrie seront traités dans deux paragraphes différents car la méthode de prise en compte de la TIM est différente pour ces deux techniques.

IV.4.1.1. Dilatométrie

Pour la technique de dilatométrie, cette prise en compte consiste à positionner la valeur de Ts au niveau du premier changement de pente de dilatation observé dans le domaine majoritairement α_{Zr}, qui est probablement associé à la transformation monotectoïde inverse. Pour ce faire, la régression linéaire dans le domaine α_{Zr} (Reg α sur la Figure IV.20) sera faite entre 500 et 600°C, donc avant la TIM. La conséquence directe de ce changement est le passage de T(1%β_{Zr}) de 805 ± 15°C à 702 ± 17°C pour des dépouillements sur les mêmes échantillons. En DRXS cette fraction de phase est obtenue en moyenne à 700 ± 9°C. On obtient ainsi un très bon accord apparent entre les deux techniques.

De même, le coefficient de dilatation thermique apparent obtenu pour la phase α_{Zr} avec cette nouvelle méthode (pente de la droite d'extrapolation utilisée pour la règle des leviers dans le domaine biphasé) est de 4,95 ± 0,16.10^{-6} °C^{-1} contre 2,07 ± 1,08.10^{-6} °C^{-1} avec la méthode de l'hypothèse haute. La reproductibilité est donc meilleure et la valeur obtenue est plus proche du coefficient apparent mesuré sur la gamme [20 ; 500]°C qui est de 5,84 ± 0,44.10^{-6} °C^{-1}.

La régression linéaire dans le domaine β_{Zr} (Reg β) est faite sur le même intervalle que précédemment, soit [1000 ; Tmax]°C. La même température de fin de transformation (au chauffage) est donc obtenue en moyenne (988 ± 6 °C).

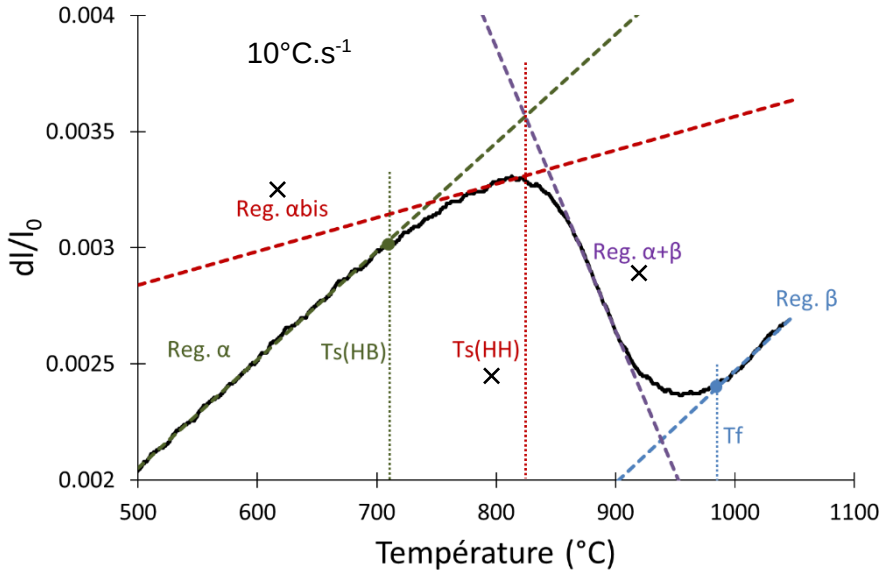

Figure IV.20. Illustration des différentes régressions linéaires utilisées pour la détermination des Ts et Tf et l'extrapolation du comportement des phases dans le domaine biphasé. Les croix symbolisent ce qui n'est pas utilisé dans la méthode finale.

La Figure IV.21 présente les cinétiques moyennes obtenues avec l'ancienne et la nouvelle méthode de dépouillement des résultats de dilatométrie (moyennes sur les essais CEA et DESY) et les compare avec la cinétique obtenue par DRXS pour un premier chauffage à 10°C.s^{-1}.

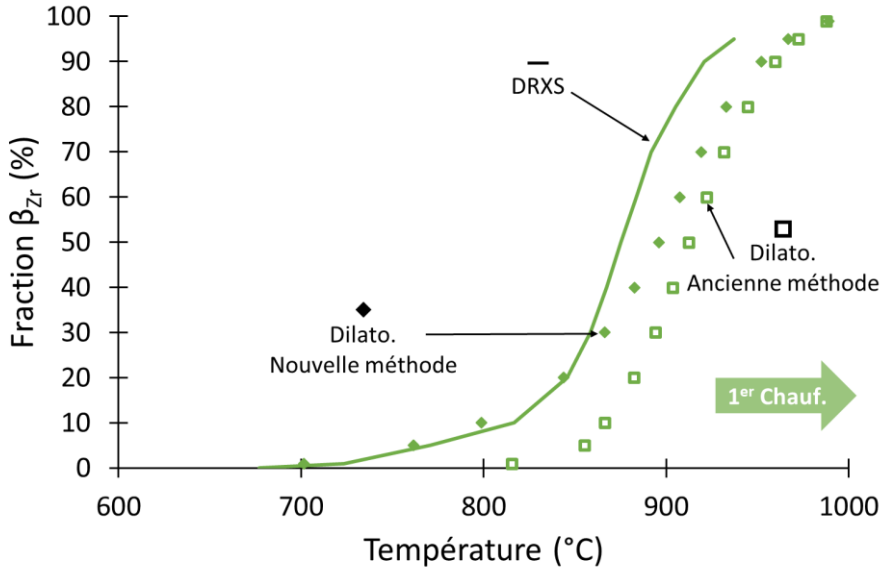

Figure IV.21. Comparaison des cinétiques obtenues avec la méthode conventionnelle et la nouvelle méthode pour le dépouillement des essais de dilatométrie et celle obtenue par DRXS pour le premier chauffage à 10°C (courbes moyennées en prenant les résultats de dilatométrie du CEA et de DESY).

Avec la nouvelle méthode de dépouillement pour la dilatométrie, un accord nettement meilleur avec la DRXS est observé en début de transformation. Les deux courbes sont même quasiment superposées jusqu'à 30% β_{Zr}, puis la nouvelle méthode se rapproche progressivement de l'ancienne pour terminer au même point puisque la même régression est utilisée pour le domaine β_{Zr}. Il faudrait appliquer une correction pour retirer la déformation viscoplastique liée au poussoir en fin de transformation pour éliminer sa contribution et réduire encore le décalage.

IV.4.1.2. Calorimétrie

Pour la calorimétrie, l'application de l'HB est un peu plus complexe puisque le signal est proportionnel à l'enthalpie de la transformation considérée. La TIM étant physiquement différente de la TA, leurs enthalpies (normalisées aux proportions de phases mises en jeu) ne sont vraisemblablement pas identiques. Ainsi la prise en compte de la phase β_{Nb} ne peut pas être réalisée simplement en modifiant la régression linéaire associée à la phase α_{Zr} et en appliquant la même méthode que conventionnellement.

La méthode choisie a été de déconvoluer les pics associés aux deux transformations afin de les traiter séparément. Pour réaliser cette déconvolution, un script Python a été développé afin d'identifier les comportements linéaires dans les domaines « monophasés » (α_{Zr} + β_{Nb}) et β_{Zr}. Cela permettra de déterminer les températures de début et de fin de transformation, c'est à dire les points de séparation/raccordement de la courbe expérimentale avec les droites des domaines « monophasés ». A partir de ces points, une ligne de base linéaire est calculée et retirée afin d'obtenir les pics associés aux transformations de phases. La Figure IV.22 illustre ces premières étapes.

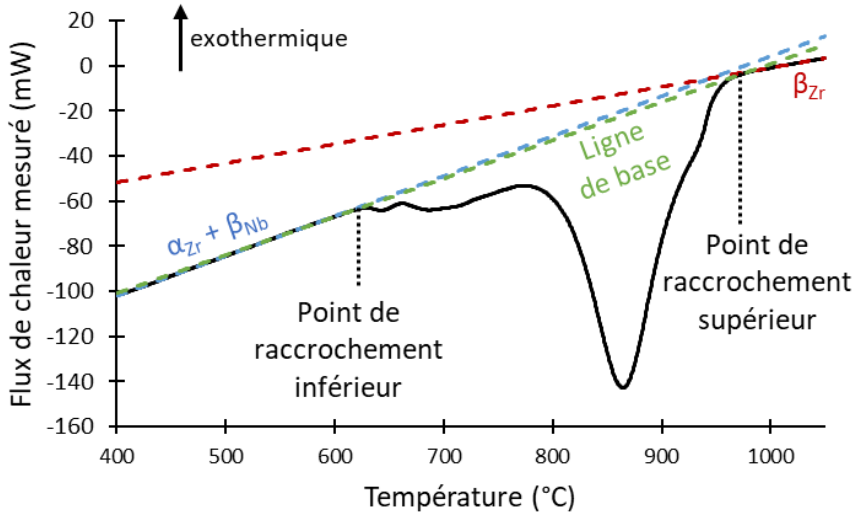

Figure IV.22. Représentation des régressions linéaires utilisées pour la détermination de Ts et Tf en calorimétrie et de la ligne de base.

A partir de la courbe obtenue après le retrait de la ligne de base, l'objectif était d'ajuster les deux pics endothermiques avec deux fonctions Pearson VII afin de reproduire le signal expérimental (cf. Figure IV.23).

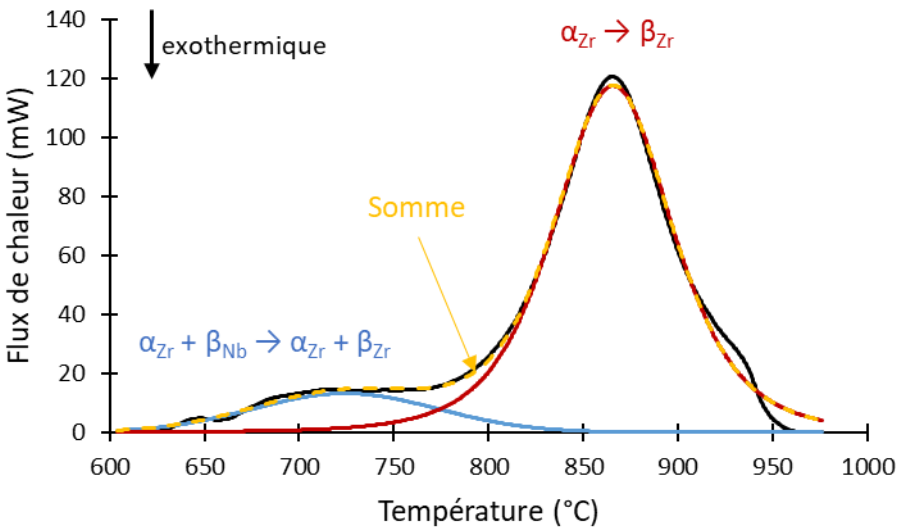

Figure IV.23. Pics endothermiques obtenus après soustraction de la ligne de base et fonctions Pearson VII ajustées.

Le pic associé à la TA présentant une excroissance vers les hautes températures, la fonction choisie le représente assez mal. Ce n'est pas le cas du pic associé à la TIM qui, lui, est bien représenté. Pour séparer les deux pics il a donc été choisi de soustraire la fonction Pearson VII ajustée sur le pic $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ -> $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ de la courbe expérimentale. Ainsi le pic $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ se retrouve isolé et peut-être traité de manière conventionnelle, à savoir, la fraction de phase β_{Zr} étant égale à la fraction de la surface partielle du pic atteinte à chaque température. Cette méthode permet de ne pas ignorer l'excroissance à haute température du pic associé à la TA. La Figure IV.24 présente les pics séparés et l'avancement de leur transformation en fonction de la température.

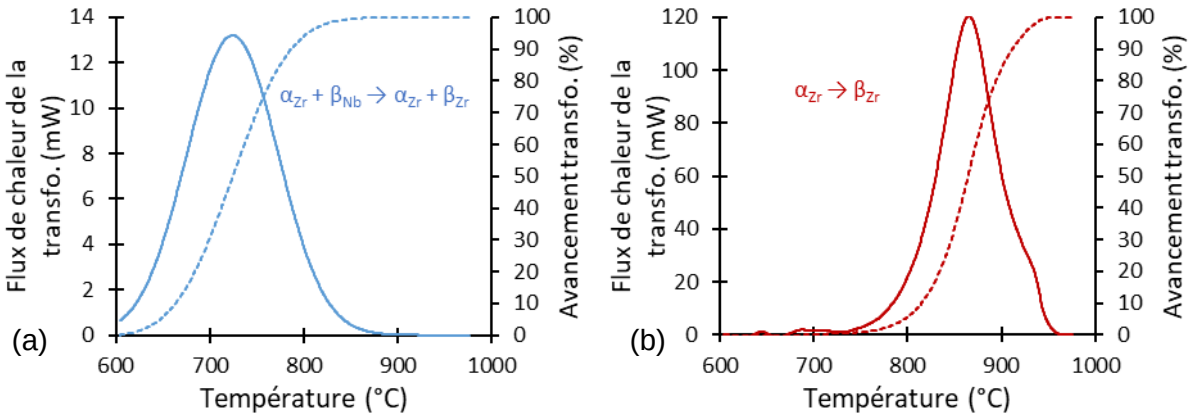

Figure IV.24. Pics associés à (a) la TIM et (b) la TA et courbe d'évolution de la fraction de phase pour chaque transformation (en pointillé).

Afin de pouvoir combiner ces données et d'obtenir la cinétique de transformation complète il faut déterminer la fraction de phase β_{Zr} formée dans chacune de ces deux transformations, la somme étant évidemment égale à 100% β_{Zr}.

Les mesures de DRXS ont permis de déterminer les teneurs en Nb des phases β_{Nb} et β_{Zr} au moment de la TIM (cf. III.1.2.3.). Elles valent respectivement environ 80% et 20%, ce qui est proche des valeurs mesurées par [00TOF]. La fraction de phase β_{Nb} à l'état initial a aussi pu

être mesurée et vaut environ 0,5%. Ainsi, un simple calcul stœchiométrique, en supposant que l'ensemble du Nb présent dans les β_{Nb} sert à former du β_{Zr}, permet d'estimer une fraction de 2% de β_{Zr} à la fin de la TIM. Le calcul d'équilibre par le logiciel Thermo-Calc avec la composition du $M5_{Framatome}$ donne une fraction de 1,7% β_{Zr} juste au-dessus du palier monotectoïde.

Au final la formule suivante décrit l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} pour un premier chauffage :

$$\%\beta_{Zr} = 0{,}02 \times \%\beta_{Zr,TIM} + 0{,}98 \times \%\beta_{Zr,TA}$$

La Figure IV.25 compare les cinétiques déterminées avec la méthode conventionnelle à celles déterminées avec cette nouvelle méthode. La cinétique à 1°C.s^{-1} en DRXS est aussi tracée afin de servir de référence, c'est la vitesse la plus basse pour laquelle la cinétique a pu être déterminée en DRXS. Un bien meilleur accord est obtenu, en ce qui concerne le début de la transformation, entre DRXS et calorimétrie avec la nouvelle méthode. Les valeurs de Ts mesurées passent de 763°C à 650°C.

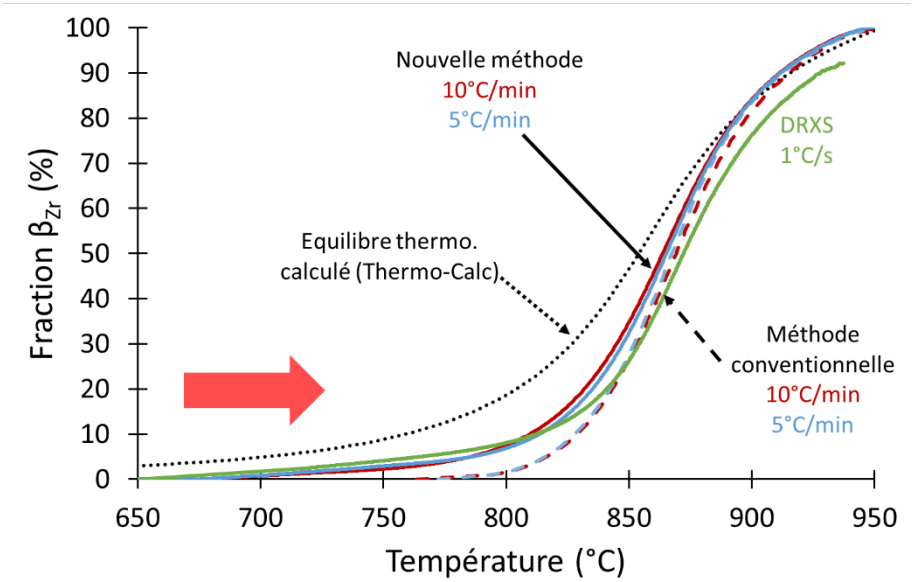

Figure IV.25. Comparaison des cinétiques obtenues en calorimétrie entre la méthode conventionnelle et la nouvelle méthode. La courbe obtenue en DRXS à 1°C.s^{-1} est aussi tracée comme référence.

Cette nouvelle méthode nécessite d'avoir un signal suffisant pour le pic $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} \rightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ pour fonctionner. La masse de matière utilisée pour la mesure en calorimétrie doit donc être maximisée, quitte à placer plusieurs échantillons dans le creuset (ici 7 tuiles de dimensions 19x3x0,57 mm^3). Ça n'a malheureusement pas été le cas pour les études antérieures réalisées au CEA qui ne sont donc pas ré-exploitables avec cette nouvelle méthode.

En conclusion, la prise en compte de la TIM, à travers l'utilisation de l'hypothèse basse pour le dépouillement des courbes expérimentales, permet d'obtenir un bien meilleur accord en début de transformation de phases entre la DRXS et les techniques indirectes (dilatométrie et calorimétrie).

IV.4.2. Gestion de la contribution du fluage à la mesure de dilatométrie pour les chauffages avant un passage dans le domaine 100% β_{Zr}

Les sections IV.2.3. , IV.2.4. et l'Annexe II, ont permis de montrer que le fluage avait un impact non-négligeable sur la mesure de dilatométrie, notamment à la fin du premier chauffage à 10°C.s^{-1}.

L'objectif de cette partie est d'utiliser le modèle de fluage de G. Trego [11TRE] pour retirer sa contribution aux courbes de dilatométrie avant d'appliquer la nouvelle méthode de dépouillement.

Les équations et paramètres du modèle G. Trego sont présentés dans le chapitre I (I.2.3.2.). Ce modèle prenant en compte la taille de grains des deux phases, il est nécessaire d'approximer son évolution avec la température entre 500 et 1050°C.

Pour la phase α_{Zr}, la taille de grain a été fixée à 6,3 µm sur toute la gamme de température puisque les observations métallographiques de la section III.1.2.2. ont montré que la taille de grains α_{Zr} n'évoluait pas de manière significative dans le domaine biphasé.

Pour la phase β_{Zr}, la taille de grains a été mesurée sur des micrographies réalisées sur des échantillons chauffés à 10°C.s^{-1} jusqu'à 940, 960, 980, 1000 et 1050°C puis refroidis à 10°C.s^{-1}. Pour les températures inférieures à 800°C, il est supposé que la taille de grains β_{Zr} est constante et vaut 10 µm et à 900°C la valeur de 20 µm mesurée par G. Trego a été prise en compte. La Figure IV.26 présente l'évolution de la taille de grains mesurée en fonction de la température et le polynôme d'ordre 3 qui a été utilisé pour représenter cette évolution dans le modèle de fluage de la phase β_{Zr}.

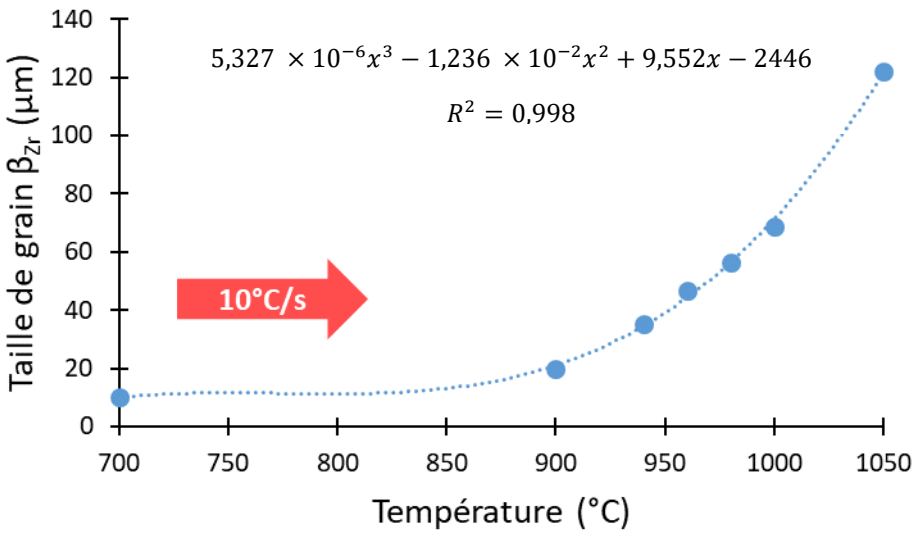

Figure IV.26. Evolution de la taille de grains β_{Zr} lors d'un premier chauffage à 10°C.s^{-1}.

Afin de pouvoir appliquer la loi des mélanges entre le comportement de la phase α_{Zr} et celui de la phase β_{Zr} (modèle de Sachs qui suppose une contrainte homogène dans les deux phases [68SAC]), il est nécessaire de connaitre l'évolution de la fraction β_{Zr} avec la température. Pour cela, la validité de la correction a été testée sur une courbe de dilatométrie issue d'une mesure couplée à de la DRXS. Ainsi, les fractions obtenues avec cette seconde technique ont permis de calculer la contribution du fluage de manière plus précise.

L'évolution de la vitesse de déformation causée par le fluage a donc pu être intégrée pour obtenir la déformation cumulée de fluage qui a enfin été soustraite à la courbe de dilatométrie.

La Figure IV.27 présente les différentes courbes obtenues après la soustraction de l'effet du fluage pour des contraintes comprises entre 0,1 et 2 MPa.

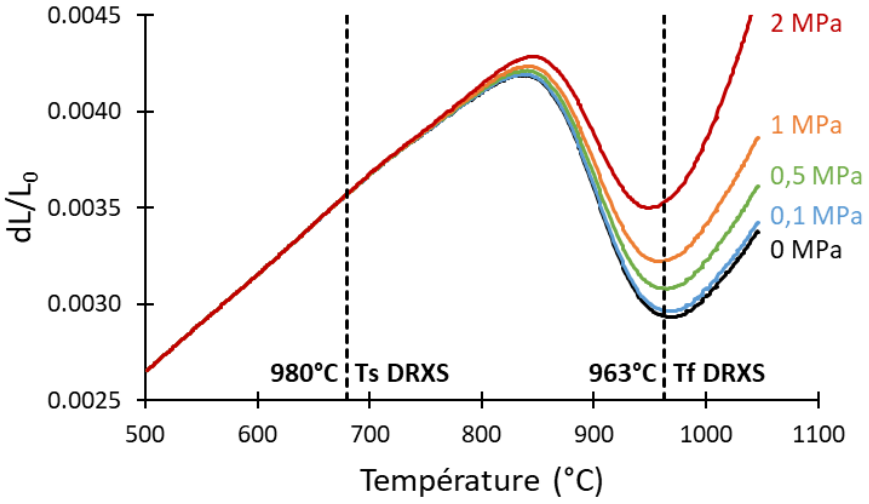

Figure IV.27. Evolution de la courbe de dilatométrie obtenue à DESY pour un premier chauffage à 10°C.s^{-1} avec la soustraction de la contribution du fluage pour différentes contraintes.

Avec l'augmentation de la contrainte, la température correspondant au minimum de dilatation à la borne du domaine biphasé côté β_{Zr} diminue.

Pour les contraintes inférieures à 2 MPa, le fluage a un effet négligeable sur la courbe de dilatométrie en dessous de 850°C. Les températures de début de transformation ne sont donc pas affectées.

Il n'y a pas de moyen de déterminer avec précision la contrainte réellement appliquée sur l'éprouvette. Nous avons donc choisi comme critère de sélection de la contrainte, un coefficient de dilatation dans le domaine β_{Zr} égal à celui déterminé par T. Guilbert sur le $M5_{Framatome}$ sur un dilatomètre à charge nulle [05GUI], soit 9,94 x10^{-6} °C^{-1}.

La mesure de dilatométrie étant ici absolue et non relative, un écart est à attendre entre le coefficient apparent (celui mesuré sur la courbe) et le coefficient de dilatation vraie. La valeur du coefficient de dilatation apparent mesurée pour la phase α_{Zr} valant 5,04 x10^{-6} °C^{-1}, elle est proche de la valeur du coefficient de dilatation vraie qui est égale à 5,14 x10^{-6} °C^{-1} d'après T. Guilbert [05GUI]. On peut donc supposer qu'un écart faible serait aussi obtenu dans le cas de la phase β_{Zr} et que le coefficient de dilatation vraie peut être utilisé pour la correction. Dans le cas présenté, la contrainte correspondante vaut 1 MPa, comme le montre la Figure IV.28. Cette valeur est au moins 5 fois supérieure aux valeurs déterminées dans l'Annexe II mais reste dans l'ordre de grandeur des contraintes possibles pour ces essais de dilatométrie.

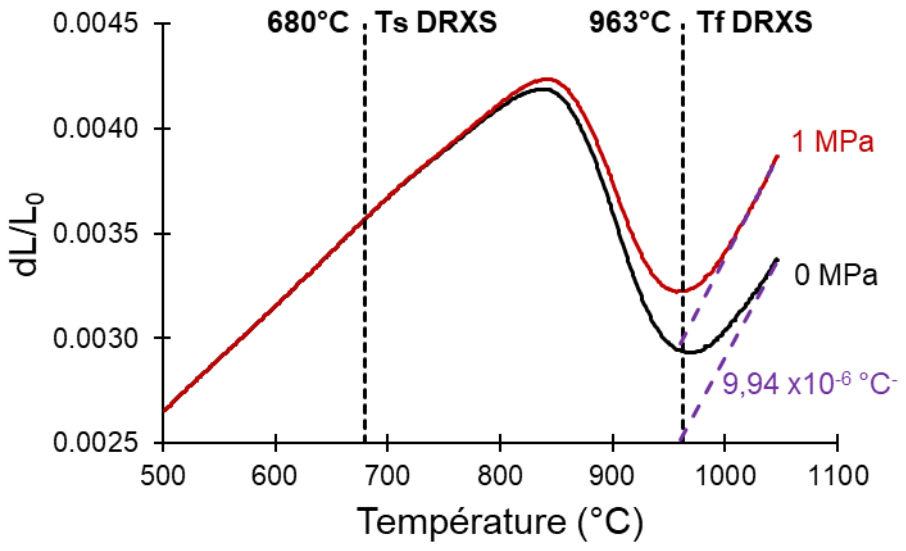

Figure IV.28. Sélection, à l'aide du coefficient de dilatation vraie de la phase β_{Zr} [05GUI], de la contrainte de compression à prendre en compte pour corriger la courbe de dilatométrie.

Cette correction du fluage ne permet pas de retrouver la Tf_{DRXS}. En effet, la partie linéaire de la courbe (attribuée au domaine β_{Zr}) ne débute qu'à environ 990°C. Cependant, certains aspects mal connus (taille de grains, modèle) pourraient expliquer que l'écart persiste.

La taille de grains β_{Zr} ayant une influence importante sur la contribution du fluage, il est possible que l'évolution choisie à partir de nos mesures réalisées sur un nombre relativement faible de grains (< 60) ne permettent pas de bien prendre en compte l'effet du fluage. Une étude plus poussée avec un plus grand nombre de grains analysés pourrait permettre d'affiner ce point.

Il est aussi possible que le modèle de fluage identifié en conditions isothermes sous-estime la vitesse de déformation obtenue en conditions dynamiques. Ce point sera discuté plus en détail dans la section VI.2.2.3.

Ainsi, pour déterminer la cinétique de transformation de phases par dilatométrie, il est nécessaire de choisir la droite qui va permettre d'extrapoler le comportement de la phase β_{Zr} dans le domaine biphasé. Trois choix sont envisagés ici :

1. Régression linéaire entre 1000 et 1050°C (choix utilisé dans la méthode présentée dans la section II.3.2.3)
2. Régression linéaire entre Tf_{DRXS} (963°C) et 1050°C
3. Droite de pente égale au coefficient de dilatation de la phase β_{Zr} et qui passe par le point à Tf_{DRXS}

Les cinétiques obtenues à l'aide de ces trois méthodes (1,2,3) sont tracées sur la Figure IV.29, accompagnées de la cinétique obtenue avec la prise en compte de la TIM et des données de dilatométrie brute (courbe (0) sans prise en compte du fluage, cf. Figure IV.29).

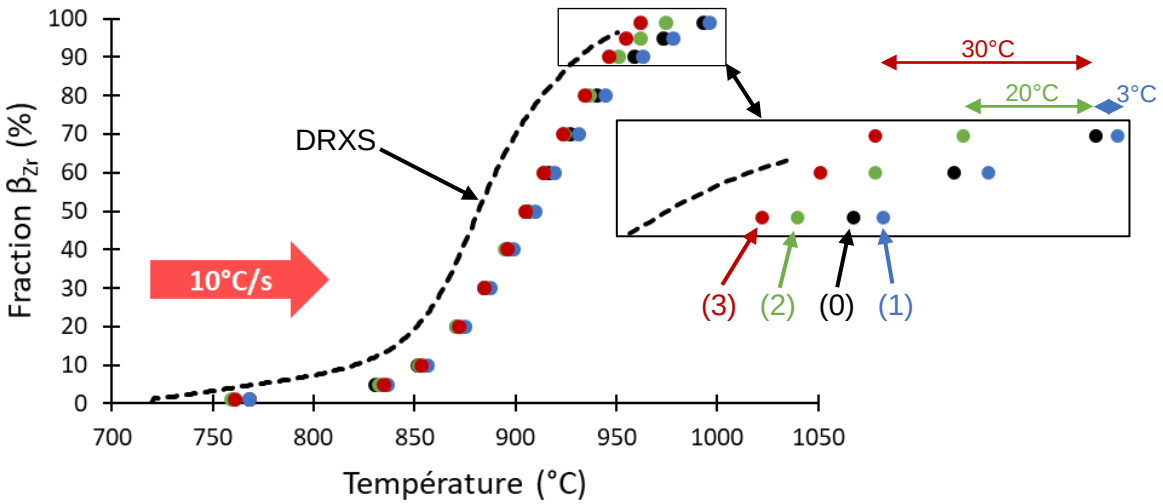

Figure IV.29. Cinétiques de transformation obtenues après prise en compte de la déformation par fluage et pour différentes régressions linéaires correspondantes au domaine β_{Zr}. La courbe (0) correspond à la cinétique issue de la courbe expérimentale brute, la (1) correspond à une régression linéaire réalisée entre 1000 et 1050°C, la (2) à une régression linéaire réalisée entre 963 et 1050°C et la (3) à une régression de pente égale au coefficient réel de dilatation linéaire de la phase β_{Zr} et passant par le point expérimental à T = 963°C. La courbe en pointillés représente la cinétique de transformation obtenue en DRXS.

Il faut noter que quelle que soit la méthode utilisée, la cinétique de transformation n'est pas impactée de manière significative (décalage inférieur à 15°C) avant 70-80% de transformation. Le désaccord de 40°C avec la DRXS à 50% de transformation est donc toujours aussi important.

Différents effets sont observés après 80% de transformation :

(1) Dans le cas de la régression linéaire entre 1000 et 1050°C (1), la cinétique reste quasiment inchangée. Cela s'explique par le fait que même si la pente dans le domaine β_{Zr} est différente, la position en température du domaine linéaire est la même. Les fractions de phases obtenues avec la règle des leviers sont donc très proches.

(2,3) Dans les deux autres cas, le décalage avec la cinétique issue de la dilatométrie non-corrigée (0) est plus marqué (20-30°C) et l'accord avec la DRXS est d'autant plus renforcé. En forçant le caractère linéaire du domaine β_{Zr} vers une température plus proche de la valeur de Tf_{DRXS}, la fin de transformation déterminée en dilatométrie est ramenée vers les basses températures. Le meilleur accord entre dilatométrie et DRXS est obtenu pour le cas (3), c'est-à-dire celui où on force la régression linéaire représentant le comportement de la phase β_{Zr}, avec une pente égale au coefficient réel de dilatation thermique de cette phase, à passer par le point Tf_{DRXS}.

L'inconvénient de cette correction des courbes de dilatométrie pour retirer la contribution du fluage est qu'il est nécessaire de connaitre la cinétique de transformation pour pouvoir calculer cette contribution à l'aide du modèle de G. Trego. Or, l'objectif des mesures de dilatométrie est justement d'obtenir cette cinétique. Nous avons donc choisi d'appliquer la méthode offrant le meilleur accord sur la courbe brute de dilatométrie. La cinétique obtenue est comparée sur la Figure IV.30.

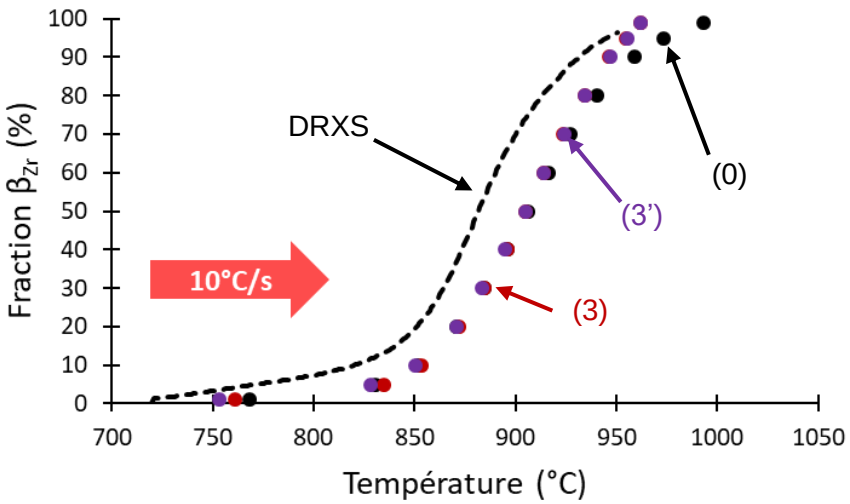

Figure IV.30. Comparaison des cinétiques obtenues en dilatométrie avec la méthode 3 pour la régression linéaire et avec (3) ou sans (3') la correction du fluage de la courbe dilatométrique.

Un très bon accord est obtenu pour la même régression linéaire utilisée avec ou sans la correction du fluage de la courbe de dilatométrie. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser cette correction dans le cas présenté. La Figure IV.31 compare les cinétiques moyennes obtenues par DRXS (courbe en tirés noirs) et par dilatométrie avec prise en compte de la TIM (points violets) et avec la nouvelle régression linéaire dans le domaine β_{Zr}.

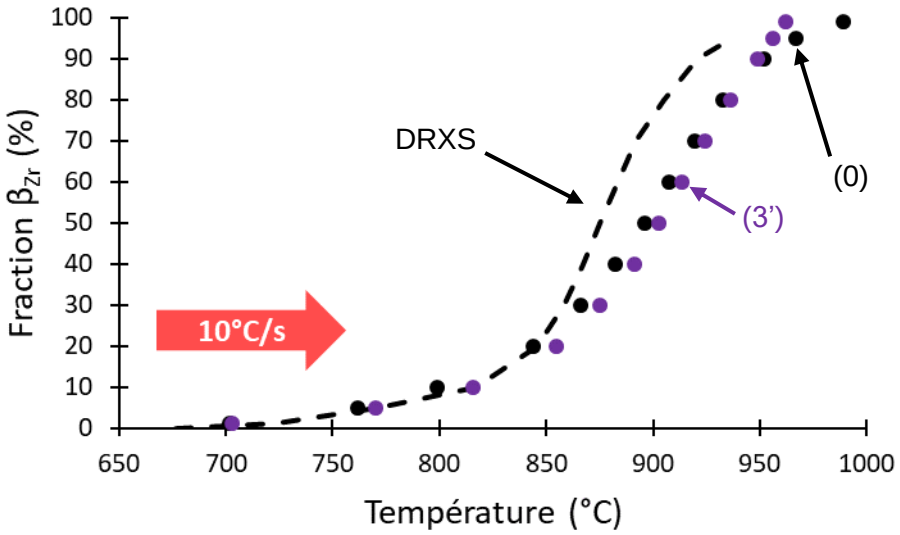

Figure IV.31. Cinétiques moyennes obtenues en DRXS et par dilatométrie pour les méthodes 0 et 3'.

En conclusion, le retrait de la contribution du fluage à la courbe de dilatométrie n'a pas permis de réduire l'écart à 50% de transformation entre la dilatométrie au premier chauffage et la DRXS. Cela pourrait s'expliquer par une connaissance imparfaite de l'évolution de la taille des grains β_{Zr} qui joue un rôle important dans la vitesse de déformation par fluage. La contrainte réelle subie par l'éprouvette n'est pas connue et peut seulement être estimée, ce qui augmente les risques d'erreurs. De plus, le modèle de fluage, identifié sur des essais isothermes où la microstructure n'évolue pas, pourrait ne pas représenter tous les phénomènes se produisant, notamment, lors de la croissance des grains β_{Zr}.

En utilisant une régression linéaire de pente égale au coefficient de dilatation de la phase β_{Zr} déterminé par T. Guilbert [05GUI] et qui passe par le point expérimental correspondant à Tf_{DRXS} pour la loi des leviers, les températures entre 80 et 100% β_{Zr} sont plus proches de celles déterminées en DRXS.

Pour réaliser cette correction, il est nécessaire de connaitre la température de fin de transformation. Ceci peut être réalisé par analyse métallographique sur des échantillons chauffés à différentes températures puis trempés afin de détecter le changement de morphologie accompagnant la fin de transformation. Des mesures de DRXS ne sont donc pas forcément nécessaires.

IV.4.3. Prise en compte de la fraction résiduelle de β_{Zr}^*(Nb)

L'objectif est ici de rendre compte de la fraction de phase β_{Zr}^*(Nb) résiduelle, dont la présence n'est pas visible sur les courbes de dilatométrie.

La température minimale attribuée au domaine biphasé en dilatométrie (Tf au refroidissement et Ts au second chauffage) est listée dans le Tableau IV.2 pour les segments concernés par la phase β_{Zr}^*(Nb). Cette température correspond à la température limite basse de détection de la transformation par cette technique. Sa détermination présente une forte dispersion (± 20°C) pour les trois segments.

Segment	Refroidissement Tpic > 930°C	Second chauffage Tpic < 930°C	Second chauffage Tpic > 930°C
Température limite de détection	≈ 700°C	≈ 745°C	≈ 710°C

Tableau IV.2. Limites basses de détection de la phase β_{Zr} en dilatométrie pour différents segments.

La fraction de phase β_{Zr} mesurée par DRXS pour cette température correspond donc à la fraction limite à partir de laquelle la transformation de la phase β_{Zr}^*(Nb) résiduelle n'est plus détectée, elle est appelée $\beta_{Zr}^*(Nb)_{min}$. L'évolution de la fraction de phase β_{Zr} par dilatométrie sera donc déterminée sur l'intervalle [$\beta_{Zr}^*(Nb)_{min}$; 100]% β_{Zr} au lieu de [0 ; 100]% β_{Zr} comme précédemment.

La Figure IV.32 présente les fractions de phase β_{Zr}^*(Nb), déterminées par DRXS, relevées aux températures limites de détection.

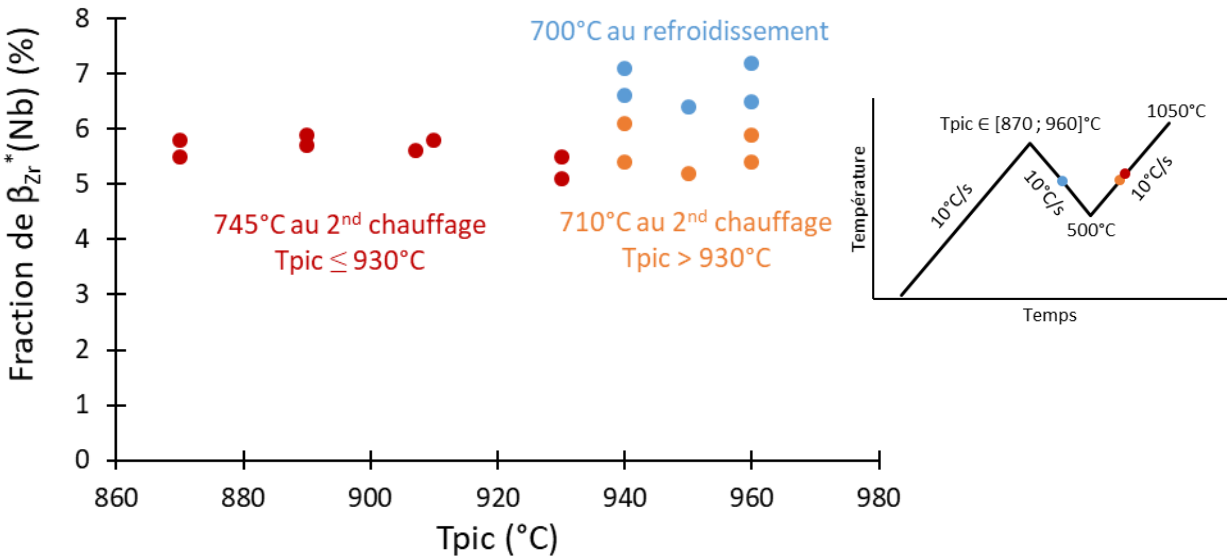

Figure IV.32. Evolution de la fraction résiduelle de β_{Zr}^{*}(Nb) déterminée par DRXS pour trois températures du cycle thermique en fonction de Tpic.

Les fractions obtenues sont relativement constantes pour toutes les valeurs de Tpic testées pour un même segment malgré la forte incertitude sur la température limite de détection. Cela montre que la fraction de phase β_{Zr}^{*}(Nb) varie lentement et que la température exacte de limite de détection n'a pas besoin d'être utilisée pour obtenir une bonne approximation de la valeur de $\beta_{Zr}^{*}(Nb)_{min}$.

Un léger écart est observé entre refroidissement et second chauffage. Cet écart est de 1% maximum ce qui n'est pas significatif par rapport à la précision des mesures par dilatométrie (± 15°C, ±10% de fraction de phase). De ce fait, la valeur de $\beta_{Zr}^{*}(Nb)_{min}$ retenue est la valeur moyenne de ces fractions, soit 6% de β_{Zr}^{*}(Nb). Cette fraction étant non-négligeable, il est important de la prendre en compte pour le dépouillement des méthodes indirectes de suivi de transformation de phases au refroidissement et au second chauffage.

Le fait que cette valeur de $\beta_{Zr}^{*}(Nb)_{min}$ varie peu avec la valeur de Tpic permet de supposer qu'elle est utilisable pour des conditions en dehors de la gamme de Tpic étudiée ici.

Les courbes de dilatométrie ont donc été redépouillées à l'aide de la loi des leviers avec un intervalle de variation de la fraction de phase β_{Zr} entre 6 et 100%. Les cinétiques de transformation de phases ainsi obtenues sont comparées à celles issues de l'ancienne méthode de dépouillement et aux données de DRXS sur la Figure IV.33. Une amélioration de l'accord entre DRXS et dilatométrie est globalement observée avec cette nouvelle méthode. Comme pour le premier chauffage, la différence entre les deux méthodes est surtout visible pour les faibles fractions de phase. Après 30%, les deux méthodes sont cohérentes si l'on prend en compte les incertitudes expérimentales (± 15°C).

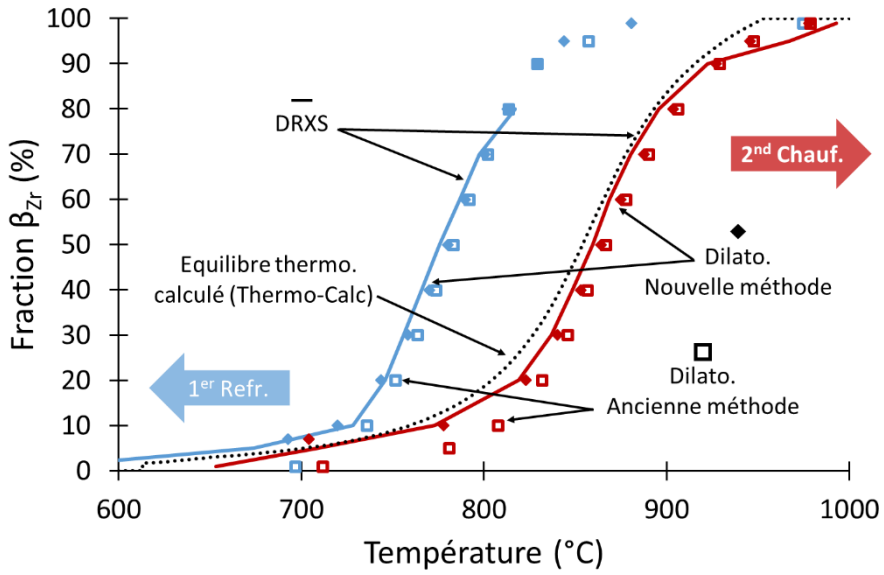

Figure IV.33. Comparaison des cinétiques obtenues en dilatométrie avec la méthode conventionnelle et la nouvelle méthode et celles obtenues par DRXS pour le premier refroidissement et le second chauffage à 10°C.s^{-1} (courbes de dilatométrie en prenant les résultats du CEA et de DESY).

Pour les essais de calorimétrie, la méthode conventionnelle est globalement conservée au refroidissement. Le seul changement porte sur la formule pour calculer la fraction de phase β_{Zr} afin de prendre en compte les 6% de phase β_{Zr}^{*}(Nb) :

$$\%\beta_{Zr} = 6 + 94 \times \frac{\text{surface du pic entre Ts et T}}{\text{surface du pic entre Ts et Tf}}$$

La Figure IV.34 illustre l'impact de ce changement de méthode de dépouillement sur la cinétique de transformation de phase.

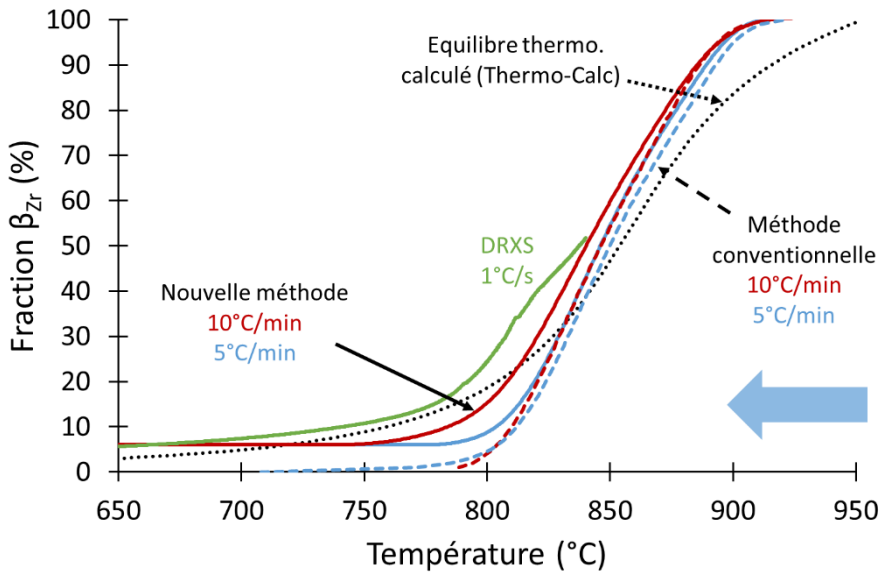

Figure IV.34. Comparaison des cinétiques obtenues en calorimétrie avec la méthode conventionnelle et la nouvelle méthode pour une transformation au refroidissement. La cinétique obtenue par DRXS pour un refroidissement à 1°C.s^{-1} a été ajoutée comme référence.

IV.4.4. Bilan de la nouvelle méthode de dépouillement des essais de calorimétrie et de dilatométrie

La correction des différents biais identifiés dans ce chapitre a mené à l'établissement de nouvelles méthodes de dépouillement des essais de dilatométrie et de calorimétrie. Ces méthodes sont récapitulées ci-dessous.

En dilatométrie, la fraction de phase est déterminée en appliquant la loi des leviers entre les droites représentatives des domaines monophasés α_{Zr} et β_{Zr}.

En calorimétrie, elle est déterminée en intégrant la surface du pic endothermique ou exothermique associé à la transformation de phases. Ce pic est obtenu après soustraction d'une ligne de base linéaire tracée entre les points de décrochement de la courbe expérimentale par rapport aux droites représentatives des domaines monophasés α_{Zr} et β_{Zr}. Dans le cas du premier chauffage, ce pic est déconvolué en deux pics pour prendre en compte la TIM.

Pour les deux techniques, les droites représentatives des domaines monophasés α_{Zr} et β_{Zr} sont obtenues de la même manière. Pour la phase α_{Zr}, une régression linéaire est réalisée entre 500 et 600°C. Pour la phase β_{Zr}, une régression linéaire est réalisée entre 1000°C et la température maximale de l'essai.

Remarque : La prise en compte du fluage n'ayant pas d'effet marqué sur la cinétique de transformation, il a été choisi de le laisser de côté pour disposer d'une méthode uniforme quel que soit le segment à traiter.

Après un passage dans le domaine biphasé, la fraction minimale de β_{Zr} passe de 0 à 6% pour prendre en compte la phase β_{Zr}^{*}(Nb).

La Figure IV.35 compare la nouvelle et l'ancienne méthode pour la détermination des cinétiques de transformation de phases lors d'un cycle thermique complet.

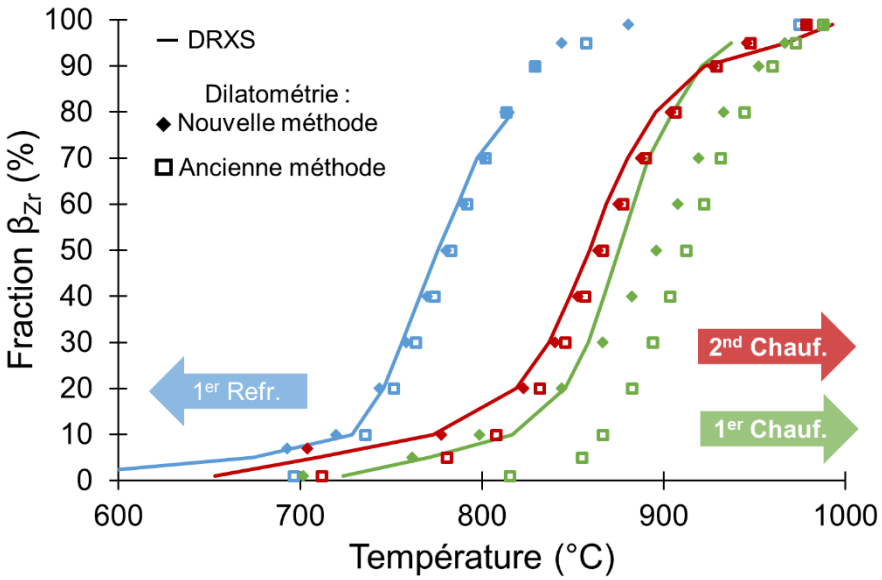

Figure IV.35. Comparaison des cinétiques de transformation moyennes déterminées par DRXS et par dilatométrie avec l'ancienne et la nouvelle méthode.

En conclusion, cette nouvelle méthode est **applicable à tous types de segment** (chauffages et refroidissements). Elle **est automatisée et indépendante de l'utilisateur** ce qui permet un traitement rapide et reproductible. **La prise en compte de la TIM et de la fraction résiduelle de phase β_{Zr}^{*}(Nb) induit un meilleur accord avec les résultats de DRXS** en termes de cinétiques de transformation de phases et de températures de début de transformation.

C.T. Nguyen [17NGU] a aussi comparé des cinétiques de transformations de phases issues des techniques de suivi direct et indirect (cf. I.2.3.). La Figure I.18, issue de ses travaux est reprise, ci-dessous.

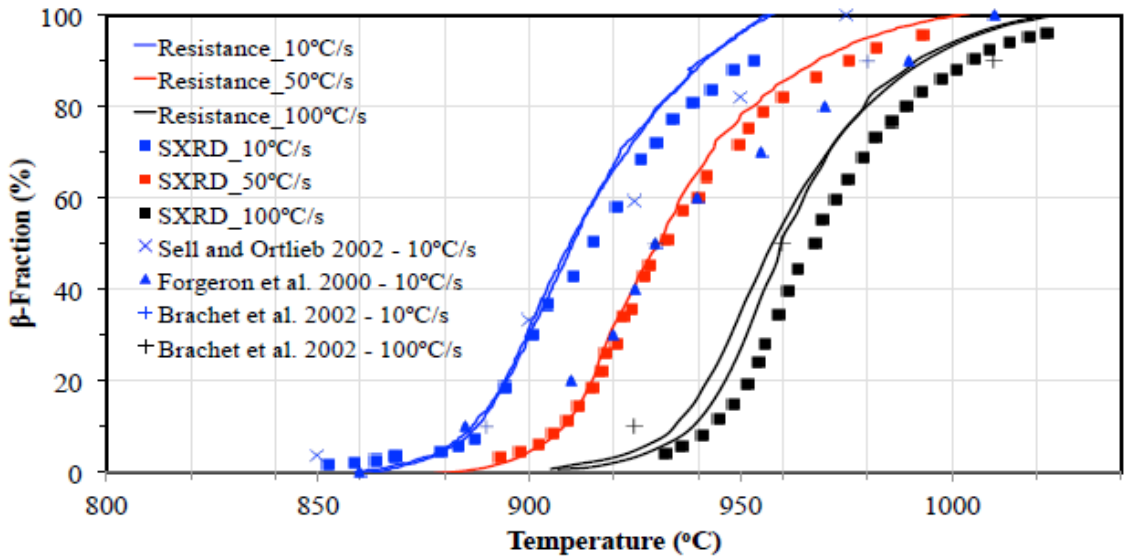

Figure I.18. Comparaison des cinétiques obtenues par résistivité [17NGU], DRXS [02SEL,17NGU] et dilatométrie [00FOR, 02BRA], pour des rampes de chauffage à 10, 50 et 100°C.s^{-1} sur du Zy-4 [17NGU].

Sur la base des résultats de ce chapitre on se propose de comparer à nouveau les cinétiques obtenues en DRXS et en dilatométrie à 10°C.s^{-1} :

Un bon accord est obtenu entre les différentes techniques pour les fractions de phase β_{Zr} inférieures à 20%. L'absence de Nb dans le Zy-4, donc de TIM, permet un dépouillement plus direct sans avoir à choisir entre l'hypothèse haute et l'hypothèse basse.

En revanche le décalage important obtenu entre ces cinétiques et celles déterminées par dilatométrie par [00FOR] et [02BRA] pourrait être causé, du moins en partie, par une contribution du fluage en fin de transformation, comme cela a été constaté dans le cas du $M5_{Framatome}$.

IV.5. Conclusions sur la détermination des cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ à l'aide de la calorimétrie et de la dilatométrie

L'objectif de ce chapitre était d'identifier et de comprendre les biais expérimentaux et/ou de dépouillement des techniques de dilatométrie et de calorimétrie par comparaison avec la DRXS pour, *in fine*, développer une méthode fiable de détermination des cinétiques complètes de transformation de phases du $M5_{Framatome}$.

En dehors d'une sensibilité moindre aux faibles fractions de phases, inhérentes à ces techniques de suivi de changement de phase indirectes, les causes identifiées de ces biais seraient d'origine à la fois métallurgique et mécanique.

La prise en compte des phases minoritaires β_{Nb} et β_{Zr}^{*}(Nb) dans le dépouillement de la calorimétrie et de la dilatométrie entraine une modification significative des cinétiques de transformation par rapport à l'ancienne méthode de dépouillement :

- Dans le cas du $\boldsymbol{\beta_{Nb}}$, les valeurs de **Ts** déduites avec cette nouvelle méthodologie appliquée au premier chauffage sont « **abaissées » d'une centaine de degrés,** ce qui a pour effet de réduire considérablement l'écart entre ces méthodes et la DRXS pour le début de la transformation.
- Dans le cas **du $\boldsymbol{\beta_{Zr}^{*}}$(Nb)** pour le refroidissement et le second chauffage, la **fraction résiduelle** à prendre en compte a été estimée à **6%, quelle que soit la valeur de Tpic**. Ainsi, les cinétiques déterminées sont plus représentatives de la microstructure de l'échantillon et l'écart avec la DRXS, déjà très faible, est réduit (<5°C).

Un autre facteur important mis en évidence est la **contribution d'une déformation par fluage (à faible contrainte) au signal mesuré en dilatométrie**, tant que l'échantillon n'est **pas passé dans le domaine 100% $\boldsymbol{\beta_{Zr}}$**. Cette déformation « parasite » a deux **origines différentes en fonction de la vitesse de rampe** :

- Pour la vitesse de 10°C.s^{-1}, la **structure $\boldsymbol{\beta_{Zr}}$ à petits grains** (présente dès la fin de la TA) flue suffisamment vite pour impacter la courbe dilatométrique, même pour les faibles contraintes imposées par les poussoirs du dilatomètre. Ce phénomène aurait pour effet de **décaler artificiellement la température de fin de transformation**, déterminée à l'entrée dans le régime de dilatation linéaire de la phase β_{Zr}, **d'environ 30 à 40°C**. La vitesse de déformation diminue à mesure que la taille de grains augmente pour devenir négligeable devant la dilatation thermique de la phase β_{Zr} pour une taille d'environ 50 à 100 µm.
- Pour les vitesses inférieures ou égales à 1°C.s^{-1}, une déformation additionnelle de fluage se produirait dans le **domaine biphasé** et se traduirait par une accentuation de la contraction observée sur la courbe dilatométrique. **La température de fin de transformation ne serait dans ce cas pas ou peu affectée**. Il subsiste alors une **incertitude sur la détermination des fractions de phases** par simple application de la règle des bras de leviers.

La correction de ce biais expérimental avec les hypothèses et les modèles utilisés dans ce chapitre n'a pas permis de réduire l'écart constaté entre la DRXS et la dilatométrie à 50% de transformation. Les cinétiques déterminées au premier chauffage par cette dernière ne seront donc pas considérées valides.

La connaissance de ces différents biais expérimentaux et de dépouillement liés aux méthodes « classiques » et indirectes de suivi des transformations de phases a permis de mettre au point une nouvelle méthode de dépouillement automatisée, reproductible et permettant d'obtenir des cinétiques de transformation de phases plus en accord avec celles issues des mesures de DRXS.

Les observations réalisées dans ce chapitre et la nouvelle méthode de dépouillement des techniques de suivi indirect ont permis de constituer une base expérimentale « revisitée » plus robuste, comprenant des données issues de cette étude mais aussi d'études antérieures, pour mieux décrire les cinétiques de transformation de phases du matériau étudié ici. Cette base de données sera reprise dans le chapitre suivant, pour identifier un modèle cinétique de transformation de phases du $M5_{Framatome}$, prenant en compte les effets relativement complexes d'historique de température.

Chapitre V : Identification d'un modèle de cinétique de transformation de phases prenant en compte les effets d'historique de température

Après avoir élargi et fiabilisé la base de données expérimentales décrivant les cinétiques de transformation de phases du $M5_{Framatome}$ lors de cycles thermiques complexes, l'objectif est d'identifier un modèle cinétique permettant de la capitaliser.

Ce modèle a pour vocation d'être couplé à un modèle mécanique pour la prédiction du comportement des gaines de combustible dans le cadre d'un chargement thermomécanique représentatif d'un scénario APRP plus ou moins complexe. En première approche, le modèle doit permettre de représenter les données expérimentales acquises dans le cadre de cette étude, dans un formalisme adapté à son utilisation dans des codes de calculs plus globaux, couplant les évolutions métallurgiques au comportement thermomécanique de la gaine. Il faut donc préciser que le modèle décrit ci-après ne prend pas explicitement en compte les mécanismes fins de germination/croissance des phases, de diffusion et « partitioning » microchimiques associés, les évolutions topologiques… entrant en jeu au cours de ces cycles thermiques complexes. Il constitue donc un modèle phénoménologique qu'il conviendra de ne pas utiliser trop loin des limites de la base de données expérimentales ayant servi à l'identifier.

Après avoir bien défini le cadre du modèle à partir de la nouvelle base de données, le formalisme du modèle sera choisi sur la base des modèles existants (modèle CEA ou modèles de Massih, cf. I.2.3.2.). Ensuite, les données de référence à utiliser pour identifier « l'équation d'équilibre » seront sélectionnées. Les paramètres des équations d'équilibre et cinétiques seront identifiés à partir des données expérimentales obtenues en rampes de température. Une fois un premier modèle identifié, il sera testé sur un cycle thermique complexe afin de valider sa capacité à passer d'un régime à l'autre (chauffage, puis refroidissement, puis second chauffage…) sans discontinuité, ce qui sinon limiterait son utilisation dans les codes de calcul industriels appliqués à des transitoires non monotones et « complexes ».

V.1. Cadre du modèle

V.1.1. Base de données expérimentales utilisée pour l'identification

Le Tableau V.1 représente l'ensemble des données cinétiques de transformation de phases considérées valides, en fonction de la technique et de la vitesse utilisée, pour l'identification des modèles cinétiques. Il indique également la forme du marqueur utilisé pour représenter ces données, en fonction de la technique utilisée, dans les différentes figures de ce chapitre.

Au refroidissement, des essais de dilatométrie à 50°C.s^{-1} ont été réalisés et ajoutés à la base de données expérimentales qui a été présentée dans le chapitre précédent.

Segment		Calorimétrie (marqueurs triangles)	Dilatométrie (marqueurs carrés)	DRXS (marqueurs ronds)
Avant passage dans le domaine β_{Zr}	Chauffage	5 et 10°C.min^{-1}	1°C.s^{-1}	1 et 10°C.s^{-1}
	Refroidissement			10°C.s^{-1}
Après passage dans le domaine β_{Zr}	Chauffage		10°C.s^{-1}	10°C.s^{-1}
	Refroidissement	5 et 10°C.min^{-1}	10 et 50°C.s^{-1}	1 et 10°C.s^{-1}

Tableau V.1. Tableau récapitulatif des données de cinétique de transformation de phases considérées valides, en fonction de la technique et de la vitesse utilisée, pour l'identification des modèles cinétiques. La forme du marqueur utilisé pour représenter ces données, en fonction de la technique utilisée, dans les différentes figures de ce chapitre est aussi indiquée.

La Figure V.1 rassemble les données expérimentales disponibles pour le premier chauffage et le refroidissement depuis le domaine 100% β_{Zr}.
Comme cela avait déjà été mentionné dans les chapitres précédents, l'effet de la vitesse sur le décalage des cinétiques de transformation de phases est beaucoup moins marqué au chauffage (environ 10°C à 50% de transformation entre 0,08°C.s^{-1} et 10°C.s^{-1}) qu'au refroidissement (environ 70°C à 50% de transformation entre 0,08°C.s^{-1} et 10°C.s^{-1}).

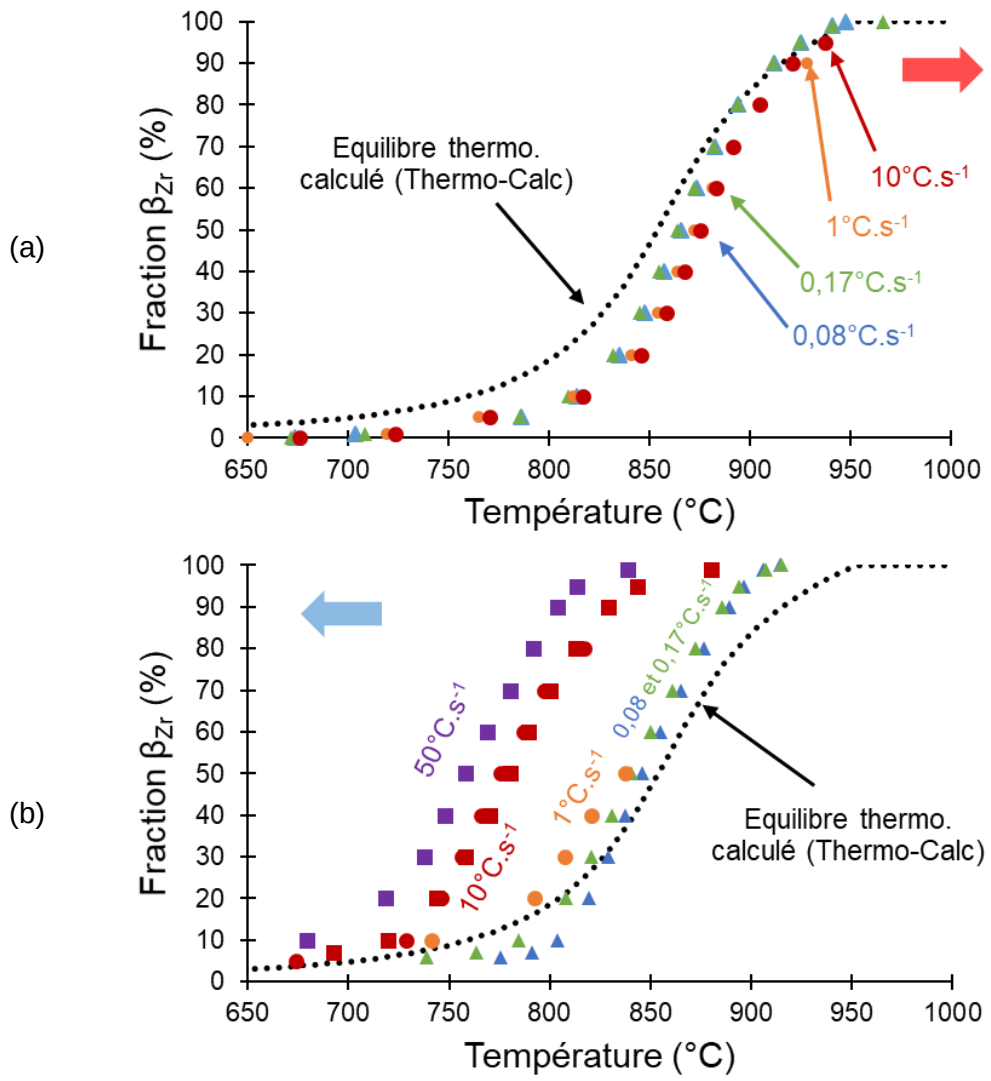

Figure V.1. Base de données des cinétiques moyennes de transformations de phases (a) au premier chauffage et (b) au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. Les données de calorimétrie, de dilatométrie et de DRXS sont respectivement représentées par des marqueurs triangulaires, rectangulaires et ronds.

Dans le cas d'un refroidissement commençant dans le domaine biphasé, la cinétique obtenue est différente. La Figure V.2 présente les cinétiques obtenues à 10°C.s^{-1} pour des valeurs de Tpic comprises entre 870 et 910°C. Les essais à 870 et 890°C ont été doublés.

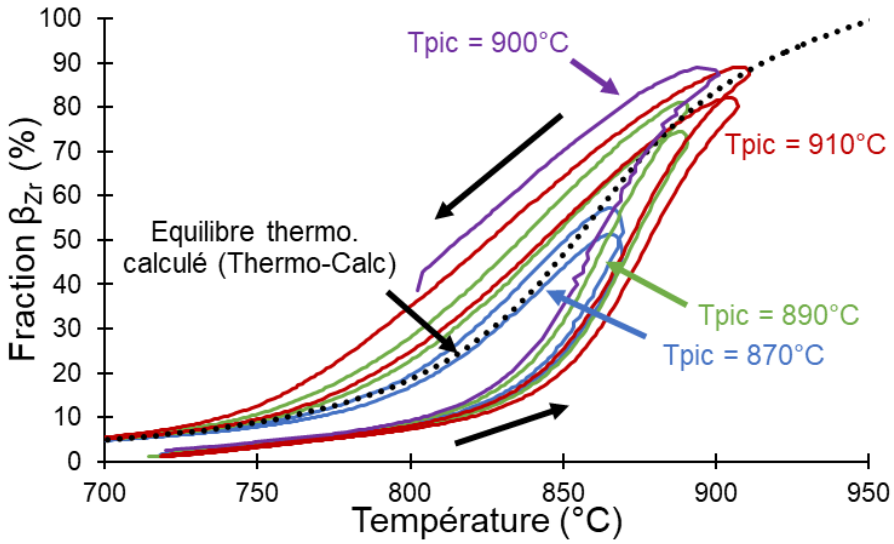

Figure V.2. Base de données de premier pic (chauffage/refroidissement) à 10°C.s^{-1} pour Tpic < 930°C (domaine biphasé). Les cinétiques ont été déterminées par DRXS.

Enfin, la cinétique de transformation de phases au second chauffage, après un passage dans le domaine β_{Zr}, est présentée sur la Figure V.3.

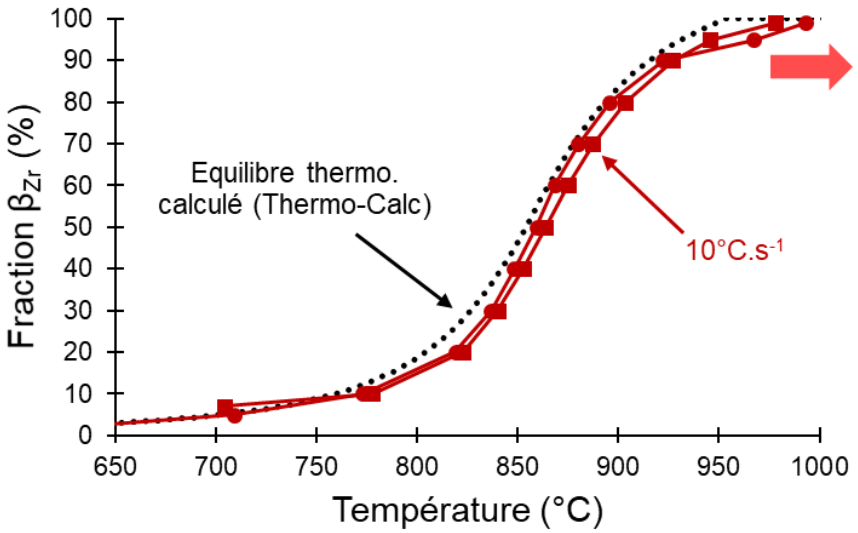

Figure V.3. Cinétiques de transformation au chauffage à 10°C.s^{-1}, après un passage dans le domaine β_{Zr}. Les données de dilatométrie et de DRXS sont respectivement représentées par des marqueurs rectangulaires et ronds.

Les modèles identifiés seront valides sur une gamme de vitesse ([0,1 ; 10]°C.s^{-1} au chauffage et [0,1 ; 50]°C.s^{-1} au refroidissement), donc un peu plus restreinte par rapport à celle qu'on peut considérer pour couvrir l'ensemble des scenarii hypothétiques APRP ([0,1 ; 100]°C.s^{-1}).

V.1.2. Effets d'historique de température et phases pris en compte dans le modèle

Ce modèle a pour vocation de décrire l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} au cours de cycles thermiques complexes à vitesses variables. Il devra donc être capable de décrire les cinétiques de transformation de phases au refroidissement et au second chauffage, que le seuil ait été dépassé ou non.

Le modèle développé dans ce chapitre décrira l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} en fonction de la température. Il ne tient compte ni de la morphologie, ni de la composition chimique des phases.

Les résultats du chapitre III mettant en évidence que l'effet de seuil correspond à une transformation complète, et non à une transformation de plus de 80% β_{Zr}, comme le laissaient penser certains résultats antérieurs [14HEL], il n'est pas nécessaire de différencier la fraction de phase α_{Zr}(ex-β_{Zr}) et la fraction de phase α_{Zr}(état initial).

La phase β_{Nb} est présente en de très faibles proportions à l'état initial (≈ 0,5%) et ne se reforme pas au refroidissement. Elle a, *a priori*, un impact négligeable sur la réponse mécanique macroscopique de la gaine. Il a donc été choisi de ne pas la représenter dans ce modèle.

La phase β_{Zr}^{*}(Nb) sera assimilée à la phase β_{Zr} pour les faibles températures. Peu importe la température maximale atteinte, si la fraction de phase β_{Zr} formée dépasse 6%, une portion de phase β_{Zr} sera conservée à basse température pour rendre compte de la fraction résiduelle métastable de β_{Zr}^{*}(Nb).

V.2. Sélection du formalisme du modèle

Des modèles cinétiques ont déjà été développés pour le $M5_{Framatome}$, notamment le modèle CEA [03POR] et les modèles de Massih [21MAS] qui ont été présentés dans le chapitre I (I.3.2.5.).

Afin de choisir le modèle le plus adapté, pour représenter au mieux nos données expérimentales, leur réponse pour un cycle thermique correspondant à un premier pic avec Tpic = 910°C a été comparée sur la Figure V.4. Ici l'objectif n'est pas de comparer les valeurs de fraction de phase β_{Zr} prédites mais plutôt la capacité des modèles à représenter l'allure des courbes expérimentales obtenues pour le même type de cycle thermique (cf. Figure V.2).

Les calculs ont été réalisés avec les valeurs de paramètres données dans les publications respectives. Les modèles de Massih n'ayant pas été identifiés sur des données expérimentales au refroidissement, le paramètre *Tb* du modèle A de Massih a été fixé à 150 K pour pouvoir comparer les courbes.

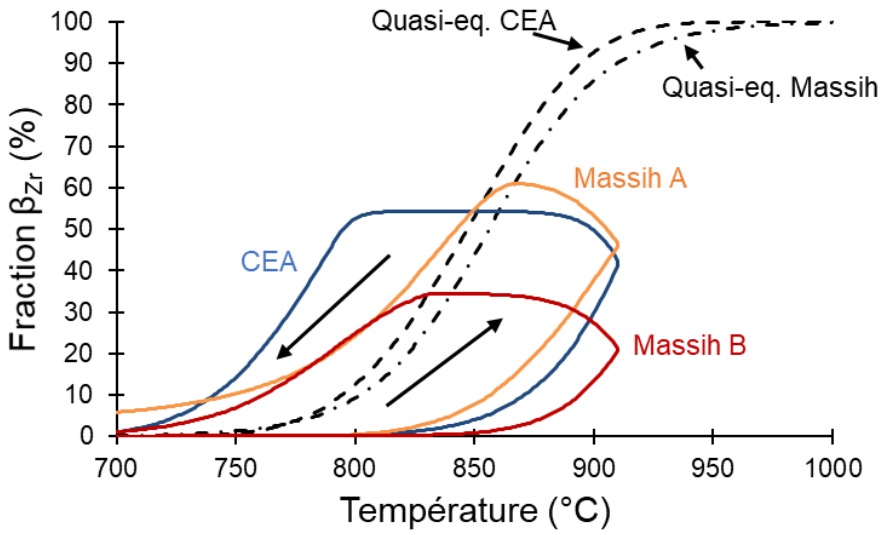

Figure V.4. Comparaison des courbes calculées avec les modèles CEA [03POR] Massih A et B [21MAS] pour un même cycle thermique (premier pic avec Tpic = 910°C).

Contrairement aux modèles de Massih, le modèle CEA présente un palier de fraction de phase β_{Zr} étalé sur 20-30°C après avoir recroisé la courbe d'équilibre au refroidissement. Cela témoigne d'une certaine inertie de ce modèle lors d'un refroidissement depuis le domaine biphasé. Cela est compréhensible car ce modèle a été identifié sur des rampes allant jusqu'à 100% de phase β_{Zr} avant de décrire le refroidissement. Il est donc mieux adapté à ce type de cycle qu'à des cycles avec transformation incomplète au chauffage. Il n'a donc finalement pas été repris par la suite.

Concernant les modèles de Massih, les auteurs préconisent l'utilisation du modèle A uniquement pour des rampes de chauffage/refroidissement à vitesse constante alors que le modèle B a vocation à être utilisé pour des cycles thermique à vitesse variable. Les essais de la base de données d'identification ont été acquis pour des cycles composés de rampes à vitesse constante mais l'objectif de ce modèle, in fine, est d'être utilisé pour des cycles représentatifs du scénario APRP, où la vitesse n'est pas constante.

Le modèle identifié dans ces travaux sera donc basé sur la version B du modèle de Massih. Les équations qui le constituent sont rappelées ci-dessous.

Equation de quasi-équilibre :

$$y_{eq} = \frac{1}{2}\left[1 + tanh\left(\frac{T_{eq} - T_{cent}}{T_{span}}\right)\right] \; et \; \begin{cases} T_{cent} = \dfrac{T_\alpha + T_\beta}{2} \\ T_{span} = \dfrac{T_\beta - T_{cent}}{2{,}3} \end{cases} \qquad \textbf{Eq. V.1}$$

Paramètres à ajuster : T_α et T_β

Equation cinétique :

(Chauffage, $y_\beta < y_{eq}$)

$$\frac{dy_\beta}{dt} = k(T) \times \left(\left(y_{eq}(T) - y_\beta\right) \pm \frac{b}{y_{eq}(T)} \left(y_{eq}(T) - y_\beta\right)^2 \right) \qquad \textbf{Eq. V.2}$$

(Refroidissement, $y_\beta > y_{eq}$)

Avec

$$k(T) = B\ exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ au chauffage}$$
$$k(T) = \max\left(k^*, B\ exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right) \text{ au refroidissement}$$

Eq. V.2.b

Paramètres à ajuster : b, B, E et k^* = 1/6 s^{-1}

Le modèle identifié dans ce chapitre se distingue du modèle de Massih par cette dernière équation. En étudiant les valeurs respectives de k^* et $B\ exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ sur le calcul réalisé avec le modèle de Massih B pour la Figure V.4, nous avons constaté que le terme k^* est toujours supérieur. L'énergie d'activation apparente n'entre donc pas en compte dans la cinétique de transformation au refroidissement. Cela s'explique par le fait que l'énergie d'activation apparente E est positive ce qui rend le terme exponentiel très faible.

Nous avons donc choisi d'utiliser l'équation suivante pour le chauffage et le refroidissement :

$$k(T) = B\ exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Eq. V.2.c

De nouveaux paramètres b, B et E seront ajustés sur chacun des segments. L'énergie E peut être positive ou négative en fonction du segment.

Le paramètre k* n'est donc plus utilisé, ce qui constitue une différence par rapport au modèle originel.

V.3. Identification du modèle de quasi-équilibre

V.3.1. Choix des données de référence pour la courbe de quasi-équilibre

En plus des essais de calorimétrie, des cycles thermiques présentant des inversions de régime de chauffage/refroidissement dans le domaine biphasé ont été utilisés pour positionner la courbe de quasi-équilibre. Ces essais, suivis par DRXS, fournissent des couples (températures, fractions de phase β_{Zr}) pour lesquels le sens de la transformation s'inverse. On suppose alors que ces valeurs sont proches d'un état qui pourrait être qualifié de quasi-équilibre.

La Figure V.5 illustre l'obtention de ces points de transition $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ vers $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ (points noirs) à partir de l'évolution des fractions de phase β_{Zr} lors d'un premier pic à 10°C.s^{-1} avec Tpic variant de 870 à 910°C.

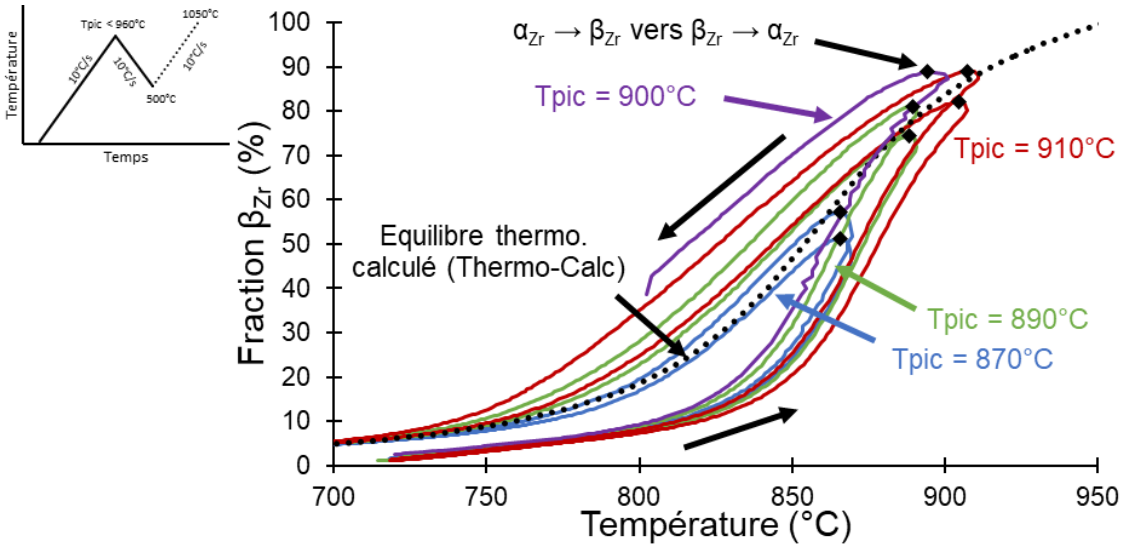

Figure V.5. Obtention des points de changement de sens de la transformation $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ lors d'un passage du chauffage au refroidissement dans le domaine biphasé (marqueurs losanges). Les fractions de phase β_{Zr} ont été mesurées par DRXS.

Ces points se situent relativement près de la courbe d'équilibre thermodynamique calculée par Thermo-Calc.

Une étude similaire a été réalisée pour la transition $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ vers $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$. La Figure V.6 présente l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} au cours du cycle thermique illustré en encart. Un unique cycle thermique a été réalisé, comprenant six pics avec une température maximale de pic constante de 930°C. La température de transition entre refroidissement et chauffage varie entre 650 et 900°C ce qui permet d'obtenir des points de transition sur un grand domaine de température. Les carrés noirs évidés représentent les points (ou domaines) de changement de sens de la transformation. En effet, le détecteur ayant eu des problèmes de fonctionnement sur cet essai, la précision sur la température du point de changement du sens de la transformation est moins bonne que sur la figure précédente et est donc représenté par un domaine de température.

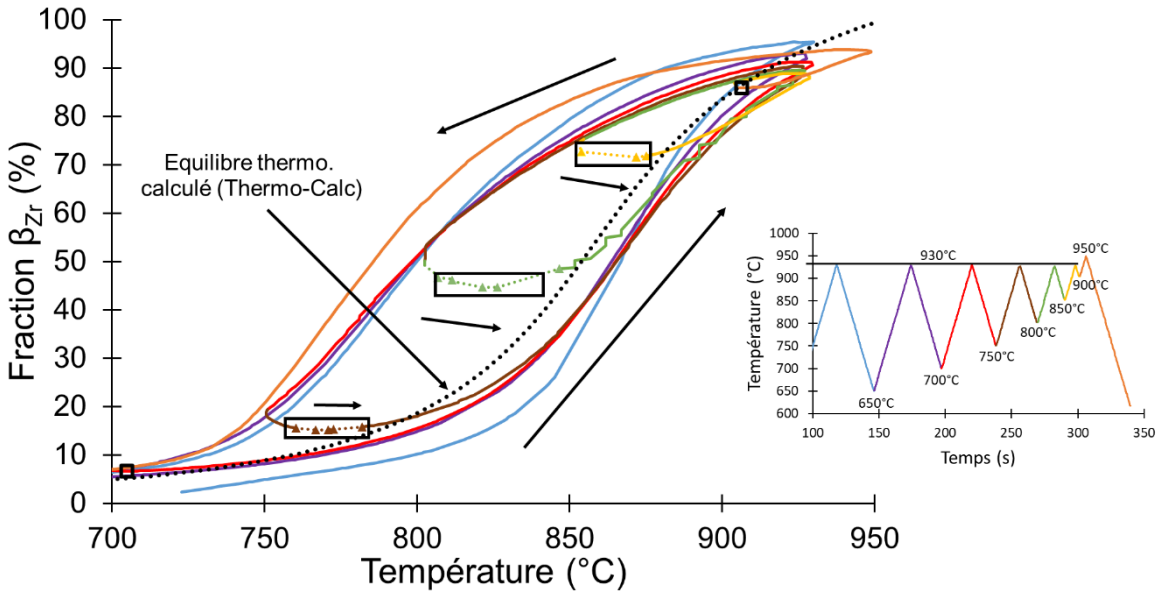

Figure V.6. Obtention des points de changement de sens de la transformation $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ lors des passages du refroidissement au chauffage dans le domaine biphasé. Le cycle thermique utilisé est mis en encart. Les fractions de phase β_{Zr} ont été mesurées par DRXS.

Les courbes de calorimétrie au chauffage et refroidissement, l'équilibre thermodynamique calculé par Thermo-Calc, les points correspondant à l'inversion du sens de la transformation pour les cycles de chauffage → refroidissement et refroidissement → chauffage ainsi que les courbes de quasi-équilibre des modèles CEA et Massih sont tracées sur la Figure V.7. La cinétique moyenne de transformation de phase obtenue pour des chauffages à 10°C.s^{-1} après un passage dans le domaine β_{Zr} est aussi tracée pour illustrer l'effet d'historique de température.

Cette comparaison a pour objectif de sélectionner les données à utiliser comme état de « quasi-équilibre ».

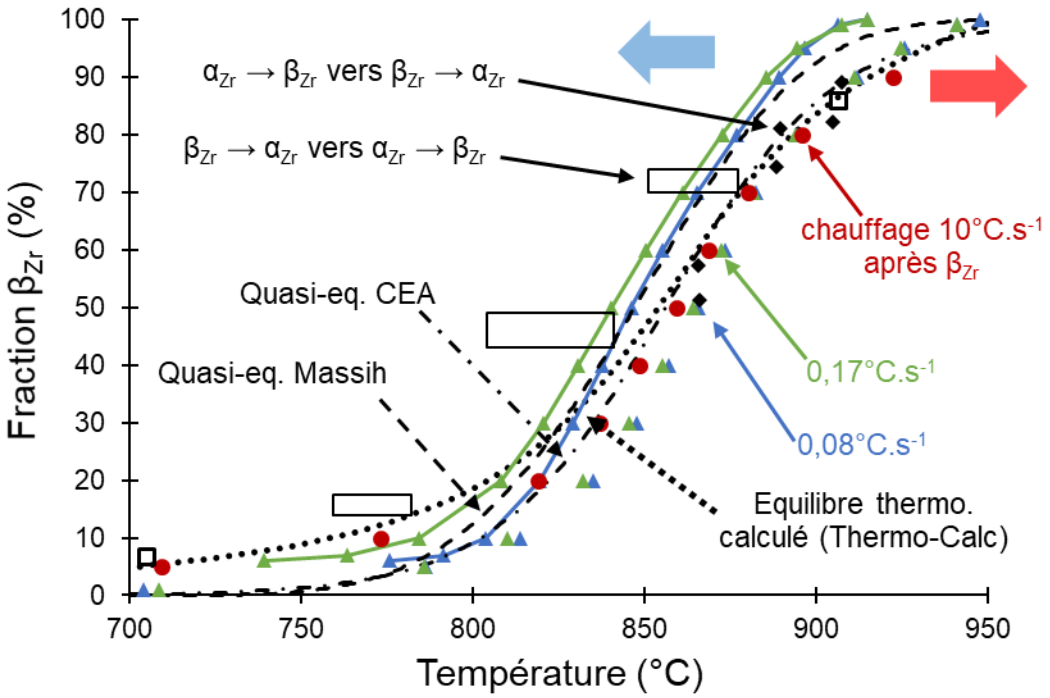

Figure V.7. Ensemble des données considérées pour la selection de la courbe de quasi-équilibre de notre modèle. Les données de calorimétrie et de DRXS sont respectivement représentées par des marqueurs triangulaires (reliés au refroidissement) et ronds. La courbe calculée avec Thermo-Calc est représentée en pointillés et celles par les modèles du CEA et de Massih sont représentées respectivement par des tirets-points et des tirets.

Il a été choisi d'utiliser la courbe d'équilibre thermodynamique car c'est la seule alternative qui permet d'avoir une représentation unique de l'équilibre malgré la prise en compte des effets d'historique de température. En effet, que ce soient les données de calorimétrie ou les courbes de quasi-équilibre calculées par les modèles de la littérature, toutes les courbes croisent la cinétique obtenue à 10°C.s^{-1} au second chauffage pour des fractions inférieures à 20-30% β_{Zr}. De plus, les points de transition obtenus pour les changements de régimes dans le domaine biphasé sont relativement proches de la courbe d'équilibre. Enfin, comme le montrent la Figure V.1, la Figure V.2 et la Figure V.3, la courbe d'équilibre ne coupe aucune cinétique expérimentale, à part la calorimétrie au refroidissement, ce qui signifie qu'il est possible de représenter toutes ces données, en particulier le sens de la transformation de phases, à l'aide d'une force motrice gouvernée par l'écart à l'équilibre. Pour le cas de la calorimétrie au refroidissement, seuls les 5 à 10 derniers pourcents de transformation seront mal représentés, sachant que la méthode de dépouillement donne une fraction de phase β_{Zr} minimale de 6% au refroidissement.

Puisque la courbe d'équilibre thermodynamique sera utilisée, le modèle sera appelé « modèle d'équilibre » et non de « quasi-équilibre ».

V.3.2. Identification du modèle d'équilibre

La Figure V.8 compare le résultat de l'identification des paramètres de l'Eq. V.1 (T_α = 730°C et T_β = 970°C) avec la courbe d'équilibre thermodynamique calculée avec Thermo-Calc.

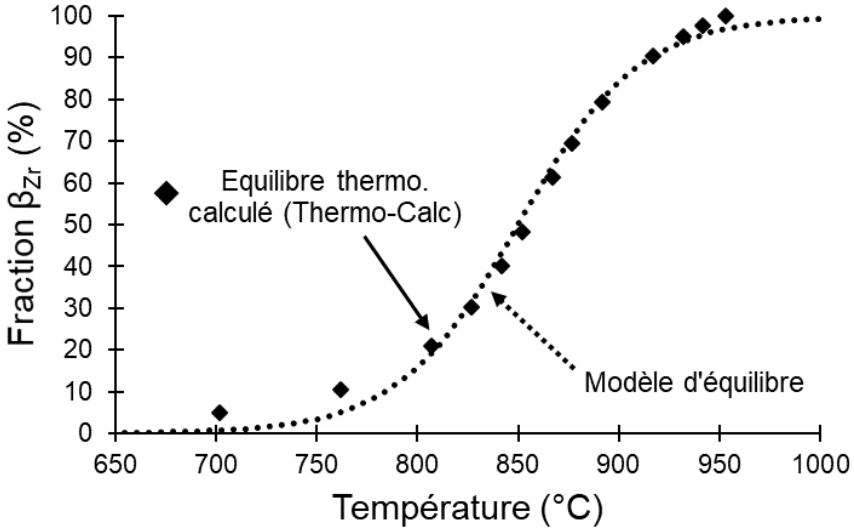

Figure V.8. Comparaison de la courbe d'équilibre thermodynamique calculée par Thermo-Calc (marqueurs losanges) avec la courbe ajustée sur celle-ci à l'aide de l'Eq. V.1 (courbe en pointillé).

Même si le modèle identifié représente bien la courbe Thermo-Calc à partir de 20%, il surestime les températures de transformation étant donné que la forme de la courbe d'équilibre calculé par Thermo-Calc n'est pas adaptée à l'Eq. V.1. Or la représentation de l'équilibre est primordiale pour que le modèle fonctionne correctement avec la prise en compte des effets d'historique de température. En effet, si le modèle d'équilibre surestime les températures en fin de transformation, alors le modèle global ne rendra pas bien compte de l'effet de seuil au passage dans le domaine β_{Zr}. Pour le début de transformation, une surestimation des températures d'équilibre ne rendrait pas compte de l'effet d'accélération de la cinétique au second chauffage.

Il a donc été décidé de sommer deux termes formellement exprimés comme dans l'Eq. V.1 avec des coefficients de pondération (C_i) pour créer l'Eq. V.3 et mieux représenter la courbe calculée par Thermo-Calc.

$$y_{eq} = \frac{1}{2}\left[\left(1 + tanh\left(\frac{T_{eq} - T_{cent,1}}{T_{span,1}}\right)\right) \times C_1 + \left(1 + tanh\left(\frac{T_{eq} - T_{cent,2}}{T_{span,2}}\right)\right) \times C_2\right] \qquad \textbf{Eq. V.3}$$

L'identification des paramètres donne :

Indice	T_α	T_β	C
1	760°C	960°C	0,9
2	580°C	820°C	0,1

La Figure V.9 montre l'excellent accord obtenu entre la courbe d'équilibre thermodynamique calculée par Thermo-Calc et la courbe calculée avec l'Eq. V.3.

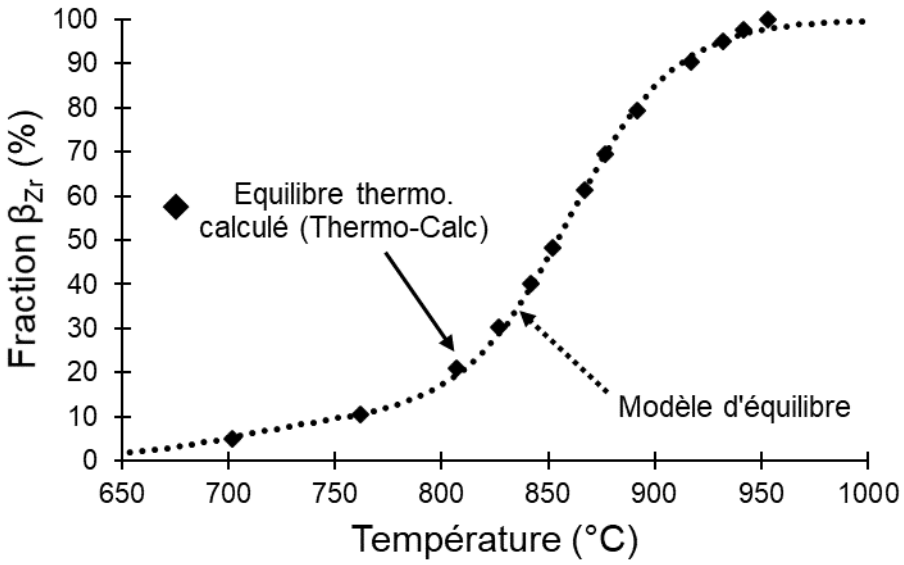

Figure V.9. Comparaison de la courbe d'équilibre thermodynamique calculée par Thermo-Calc avec la courbe ajustée sur celle-ci à l'aide de l'Eq. V.3.

Sur la base de ce modèle d'équilibre, les paramètres du modèle cinétique ont pu être identifiés pour chaque segment.

V.4. Identification des paramètres du modèle cinétique

V.4.1. Identification du modèle au chauffage <u>avant</u> un passage dans le domaine β_{Zr}

Etant donné le faible effet de la vitesse sur la cinétique de transformation au chauffage et l'absence de données totalement fiables à des vitesses plus élevées, la vitesse de 10°C.s^{-1} a été choisie comme référence pour l'identification des paramètres du modèle au chauffage avant un passage dans le domaine β_{Zr}.

Les paramètres obtenus sont les suivants :

E/R	B	b
36400 K (E ≈ 300 kJ.mol^{-1})	3,85 x10^{13} s^{-1}	0,3

La valeur de 300 kJ.mol^{-1} pour l'énergie d'activation apparente est cohérente avec la gamme d'énergies d'activation de diffusion dans les alliages Zr-Nb qui donne des énergies entre 110 et 400 kJ.mol^{-1} (cf. I.2.3.2.).

La Figure V.10 compare les courbes calculées à 1 et 10°C.s^{-1} aux données expérimentales disponibles pour un premier chauffage.

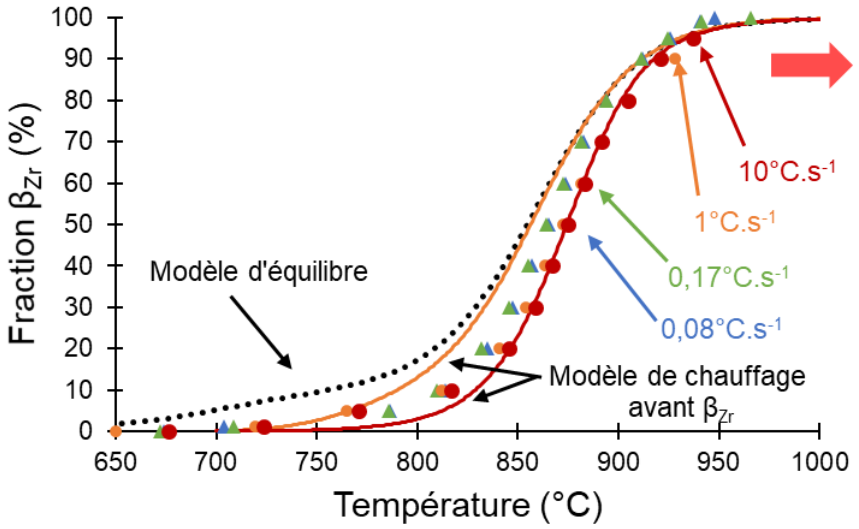

Figure V.10. Comparaison des prédictions du modèle avec les données expérimentales pour un premier chauffage.

Les données à 10°C.s^{-1} ayant été utilisées pour l'indentification, la courbe calculée est superposée aux données expérimentales acquises à cette vitesse. Le calcul prédit néanmoins une cinétique peu plus lente sur les dix premiers pourcents de transformation, ce qui est dû au formalisme utilisé. La courbe calculée à 1°C.s^{-1} est très proche (quelques °C d'écart) de la courbe de quasi-équilibre dès 20% de transformation. Cela s'explique par la difficulté du modèle à représenter un décalage aussi faible des températures de transformation de phases lorsque la vitesse augmente.

L'écart entre les données expérimentales et les courbes calculées, à 50% de transformation, est de 20°C pour 1°C.s^{-1} et 10°C pour 0,17°C.s^{-1}. Ces écarts sont à la limite de la dispersion expérimentale et sont donc jugés acceptables.

Ce modèle sera utilisé pour tous les chauffages tant que le domaine 100% β_{Zr} n'aura pas été atteint.

V.4.2. Identification du modèle au chauffage <u>après</u> un passage dans le domaine β_{Zr}

Pour les chauffages après un passage dans le domaine β_{Zr}, seule la vitesse de 10°C.s^{-1} a été étudiée expérimentalement. Elle a donc été utilisée pour l'identification des paramètres du modèle au chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr}.

Les paramètres obtenus sont les suivants :

E/R	B	b
8670 K (E ≈ 70 kJ.mol^{-1})	2,01 x10^{3} s^{-1}	0,3

La valeur de 70 kJ.mol^{-1} pour l'énergie d'activation apparente se situe en dessous du domaine des énergies d'activation caractéristiques de diffusion, mais reste d'un ordre de grandeur acceptable physiquement. Elle pourrait s'expliquer par la présence de la phase métastable β_{Zr}^{*}(Nb) répartie entre les lattes d'ex-β_{Zr}, à l'issue du refroidissement depuis le domaine β_{Zr},

qui pourrait faciliter la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ dans cette configuration (diminution de la contribution de la germination à l'énergie d'activation apparente).

La Figure V.11 montre que le modèle reproduit bien la forme de la courbe expérimentale pour un chauffage à 10°C.s^{-1}, après un passage dans le domaine β_{Zr}.

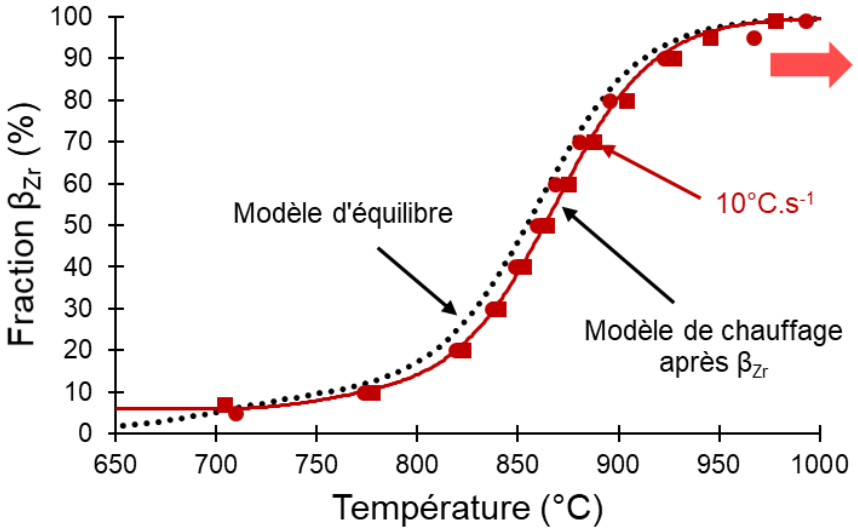

Figure V.11. Comparaison des prédictions du modèle avec les données expérimentales pour un chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr}. Les données de dilatométrie et de DRXS sont respectivement représentées par des marqueurs rectangulaires et ronds.

Ce modèle sera utilisé pour tous les chauffages après que le domaine 100% β_{Zr} aura été atteint une première fois.

V.4.3. Identification du modèle au refroidissement <u>avant</u> un passage dans le domaine β_{Zr}

Pour les refroidissements sans passage dans le domaine monophasé β_{Zr}, donc depuis le domaine biphasé, la fraction maximale de phase β_{Zr} formée joue un rôle sur la cinétique de transformation (cf. Figure V.2). Plus cette fraction est élevée, plus la courbe expérimentale s'écarte de la courbe d'équilibre. Le modèle simple choisi ne permet pas de représenter fidèlement ce comportement mais il décrit correctement l'allure des courbes, en particulier, le point d'inversion du sens de la transformation de phases. Les paramètres présentés ci-dessous permettent d'obtenir un décalage moyen entre les données expérimentales et la prédiction du modèle qui semble satisfaisant pour décrire les cinétiques déterminées à 10°C.s^{-1} pour des Tpic variants entre 870 et 910°C (cf. Figure V.12) :

E/R	B	b
1420 K (E ≈ 12 kJ.mol^{-1})	1,50 s^{-1}	0,3

La valeur de 12 kJ.mol^{-1} pour l'énergie d'activation apparente est inférieure, d'environ un ordre de grandeur, aux énergies d'activation de diffusion. Cela montre que le modèle ne peut être relié directement à un mécanisme diffusionnel unique. Ceci n'est pas totalement étonnant vu la complexité des phénomènes de germination-croissance et évolutions microstructurales, microchimiques, topologiques sous-jacents, avec des effets probables de « convolution/compensation » cinétiques…

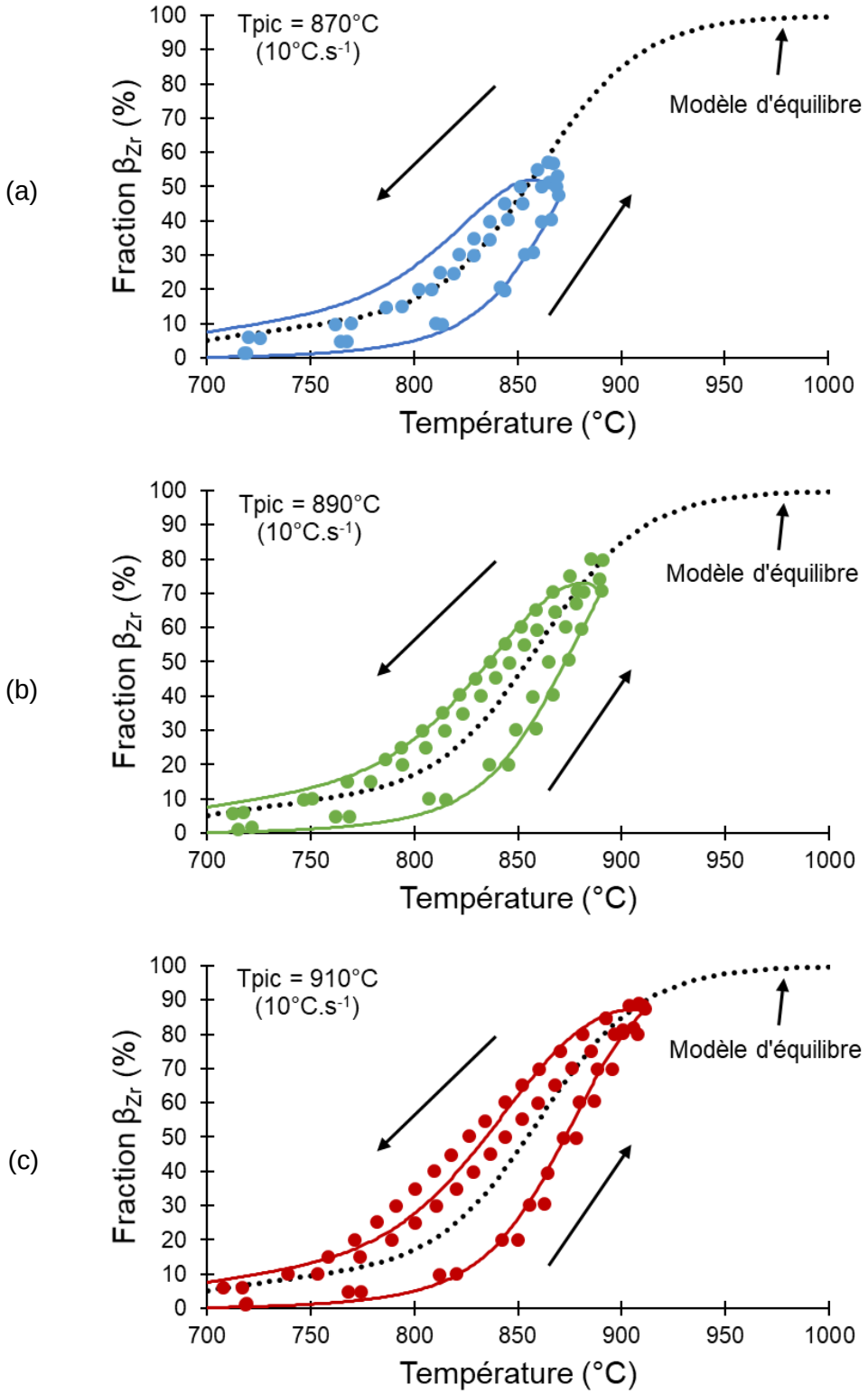

Figure V.12. Comparaison des prédictions du modèle (courbe) avec les données expérimentales de DRXS (points) dans le cas de premier pics de température à 10°C.s^{-1} avec (a) Tpic = 870°C, (b) Tpic = 890°C et (c) Tpic = 910°C.

Ce modèle sera utilisé pour tous les refroidissements tant que le domaine 100% β_{Zr} n'aura pas été atteint.

V.4.4. Identification du modèle au refroidissement <u>après</u> un passage dans le domaine β_{Zr}

Pour les refroidissements après un passage dans le domaine β_{Zr}, une plus grande gamme de vitesses est disponible. L'effet de la vitesse sur le décalage des températures de transformations étant plus marqué sur ce segment, les paramètres du modèle ont été choisis de manière à représenter le mieux possible les données expérimentales sur toute la gamme de vitesses. Les paramètres obtenus sont les suivants :

E/R	B	b
-58100 K (E ≈ 480 kJ.mol^{-1})	1,13 x10^{-25} s^{-1}	1

Dans ce cas, la valeur de E/R doit être négative pour que le modèle décrive de manière satisfaisante les données expérimentales. La valeur de l'énergie d'activation apparente est plus élevée que les énergies d'activation de la diffusion mais en reste assez proche. Cette valeur pourrait s'interpréter par un besoin de germination, contrairement au cas du refroidissement depuis le domaine biphasé. De plus, la densité d'interfaces et la morphologie des phases (donc la géométrie de la diffusion) sont aussi très différentes.

La Figure V.13 compare les prédictions du modèle aux données expérimentales pour des vitesses de refroidissement comprises entre 0,08 et 50°C.s^{-1}.

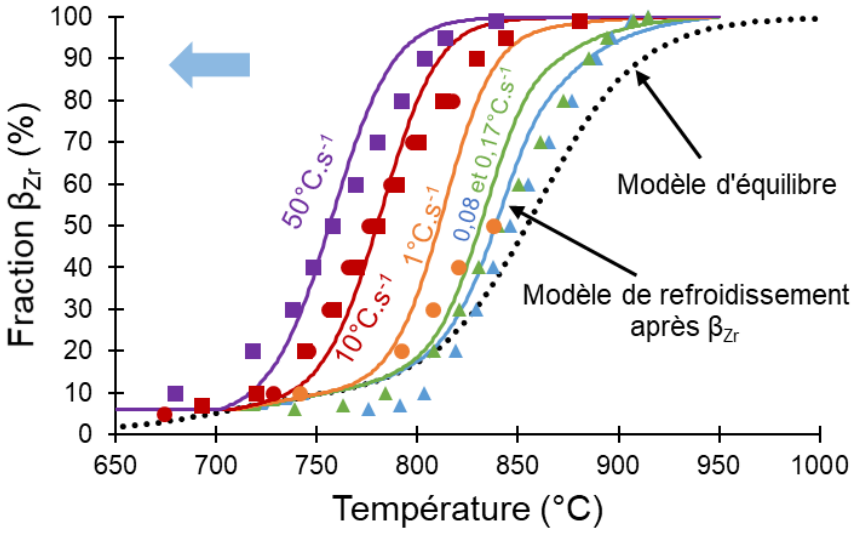

Figure V.13. Comparaison des prédictions du modèle (lignes) avec les données expérimentales (points) pour un refroidissement après un passage dans le domaine β_{Zr}. Les données de calorimétrie, de dilatométrie et de DRXS sont respectivement représentées par des marqueurs triangulaires, rectangulaires et ronds.

Les courbes calculées présentent une transformation moins étalée en température que les données expérimentales.

Pour les vitesses de 10 et 50°C.s^{-1}, le modèle décrit les données expérimentales entre 20 et 80% de transformation de manière satisfaisante (écart < 15°C). Pour les fractions en-dessous de cet intervalle, les températures de transformation sont surestimées et inversement pour les fractions au-dessus de cet intervalle. Pour l'application visée, cela parait moins gênant car un biais plus prononcé sur la prédiction des faibles fractions de phases ne doit pas significativement influencer le comportement thermomécanique « instantané » du matériau.

Pour les vitesses plus faibles, le modèle sous-estime les températures de transformation. On notera tout de même que l'écart entre les courbes calculées et les données de calorimétrie est inférieur à 20°C et 15°C pour les vitesses de 0,17°C.s^{-1} (10°C.min^{-1}) et 0,08°C.s^{-1} (5°C.min^{-1}) respectivement, ce qui parait raisonnable.

Ce modèle sera utilisé pour tous les refroidissements après que le domaine 100% β_{Zr} aura été atteint une première fois.

V.4.5. Bilan sur l'identification du modèle de transformation de phases

Le modèle B de Massih [21MAS] a été modifié pour pouvoir décrire au mieux nos données expérimentales. Les équations utilisées pour représenter l'équilibre et les cinétiques de transformation de phases sont rappelées ci-dessous :

Equation d'équilibre :

$$y_{eq} = \frac{1}{2}\left[\left(1 + tanh\left(\frac{T_{eq} - T_{cent,1}}{T_{span,1}}\right)\right) \times C_1 + \left(1 + tanh\left(\frac{T_{eq} - T_{cent,2}}{T_{span,2}}\right)\right) \times C_2\right] \quad \textbf{Eq. V.4}$$

Les valeurs des paramètres identifiés sont données dans le Tableau V.2 :

Indice	T_α	T_β	C
1	760°C	960°C	0,9
2	580°C	820°C	0,1

Tableau V.2. Paramètres du modèle d'équilibre.

Equation cinétique :

(Chauffage, $y_\beta < y_{eq}$)

$$\frac{dy_\beta}{dt} = k(T) \times \left(\left(y_{eq}(T) - y_\beta\right) \pm \frac{b}{y_{eq}(T)}\left(y_{eq}(T) - y_\beta\right)^2\right) \quad \textbf{Eq. V.5}$$

(Refroidissement, $y_\beta > y_{eq}$)

Avec $$k(T) = B\, exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \textbf{Eq. V.5.b}$$

Les valeurs des paramètres identifiés sont données dans le Tableau V.3 :

Segments		E/R	B	b
Avant passage dans le domaine β_{Zr}	Chauffage	36400 K (E ≈ 300 kJ.mol^{-1})	3,85 x10^{13} s^{-1}	0,3
	Refroidissement	1420 K (E ≈ 12 kJ.mol^{-1})	1,50 s^{-1}	0,3
Après passage dans le domaine β_{Zr}	Chauffage	8670 K (E ≈ 70 kJ.mol^{-1})	2,01 x10^{3} s^{-1}	0,3
	Refroidissement	-58100 K (E ≈ 480 kJ.mol^{-1})	1,13 x10^{-25} s^{-1}	1

Tableau V.3. Paramètres du modèle cinétique pour chacun des segments.

V.5. Modélisation d'un cycle thermique complexe

V.5.1. Critère de passage des conditions avant à après un passage dans le domaine β_{Zr}

Lors de l'implémentation du modèle complet, il sera nécessaire de mettre en place une variable qui traduira si le matériau est passé dans le domaine 100% β_{Zr} ou non. Ceci pourrait être fait de la manière suivante :

- La variable vaut 0 tant que la fraction de phase β_{Zr} n'a pas atteint une valeur critique et 1 à partir du moment où cette valeur a été franchie une fois.
- Si la variable vaut 0 alors les paramètres « avant β_{Zr} » sont utilisés. Si elle vaut 1 ce sont les paramètres « après β_{Zr} » qui sont utilisés.

Afin de déterminer la valeur de fraction de phase β_{Zr} à laquelle la transition entre les comportements avant et après un passage dans le domaine β_{Zr} peut être opérée sans créer de discontinuité dans le calcul, les courbes calculées par le modèle dans les deux cas sont comparées sur la Figure V.14.

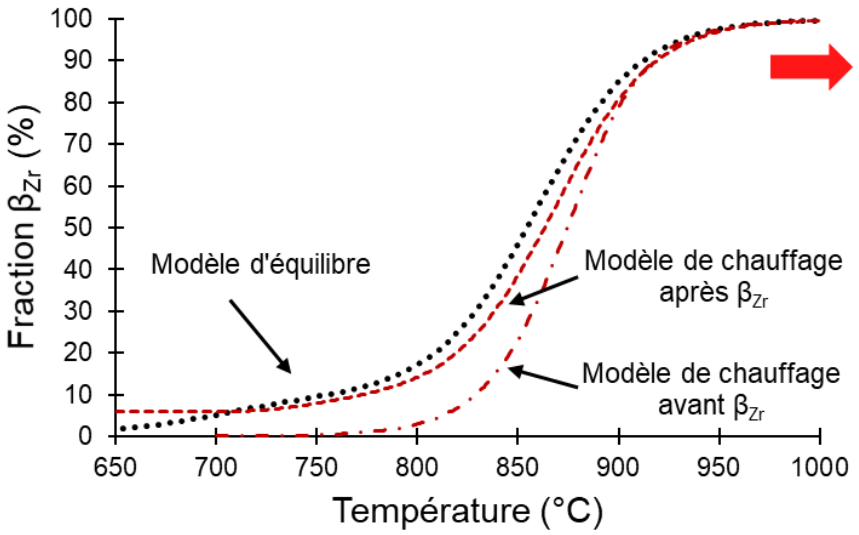

Figure V.14. Comparaison des cinétiques de transformation de phases calculées par le modèle pour un chauffage avant et après un passage dans le domaine β_{Zr}.

Les deux courbes prédites par le modèle de chauffage et la courbe d'équilibre se superposent à partir de 930°C, pour une valeur de 95% β_{Zr}. Cette température étant celle du seuil de comportement observé sur les essais à 10°C.s^{-1} dans les chapitres III et IV, il est raisonnable de sélectionner la valeur limite de 95% de phase β_{Zr} pour passer de l'état « avant β_{Zr} » à l'état « après β_{Zr} ». De plus, cette valeur permet de bien représenter le seuil de comportement observé par [14HEL].

V.5.2. Test du modèle complet pour un cycle thermique complexe

Afin de tester les capacités du modèle à reproduire les cinétiques de transformation de phases, lors des transitions entre le chauffage et le refroidissement et lorsqu'on a atteint ou non le domaine β_{Zr}, le cycle présenté sur la Figure V.15 a été utilisé. Pour tous les segments, la vitesse de chauffage est identique à celle du refroidissement et est égale à 10°C.s^{-1}. Il faut préciser que ce cycle thermique n'a pas été réalisé expérimentalement.

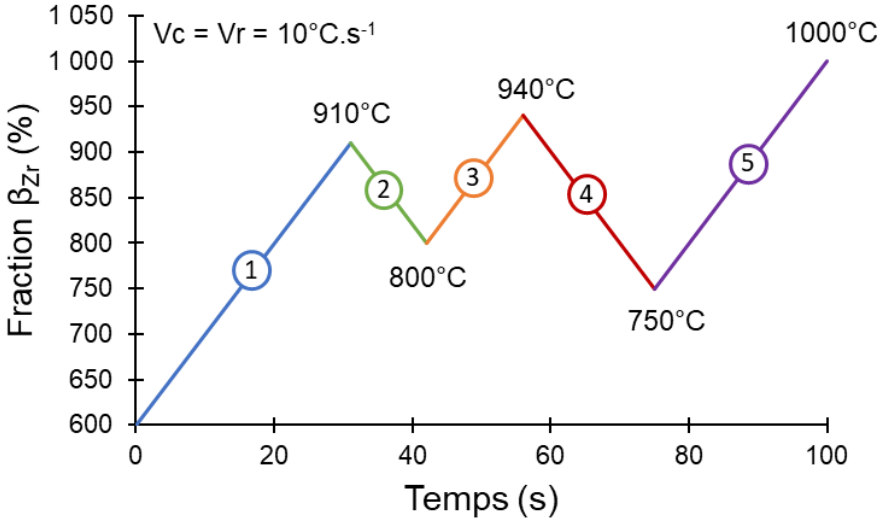

Figure V.15. Cycle thermique utilisé pour tester le modèle cinétique de transformation de phases.

La Figure V.16 compare les évolutions de la fraction de phase β_{Zr} calculées, au cours de ce cycle thermique, par notre modèle (basé sur le formalisme de Massih) et le modèle CEA [03POR]. Le modèle de Massih [21MAS] n'a pas été comparé puisqu'il n'a pas été identifié sur des données expérimentales au refroidissement.

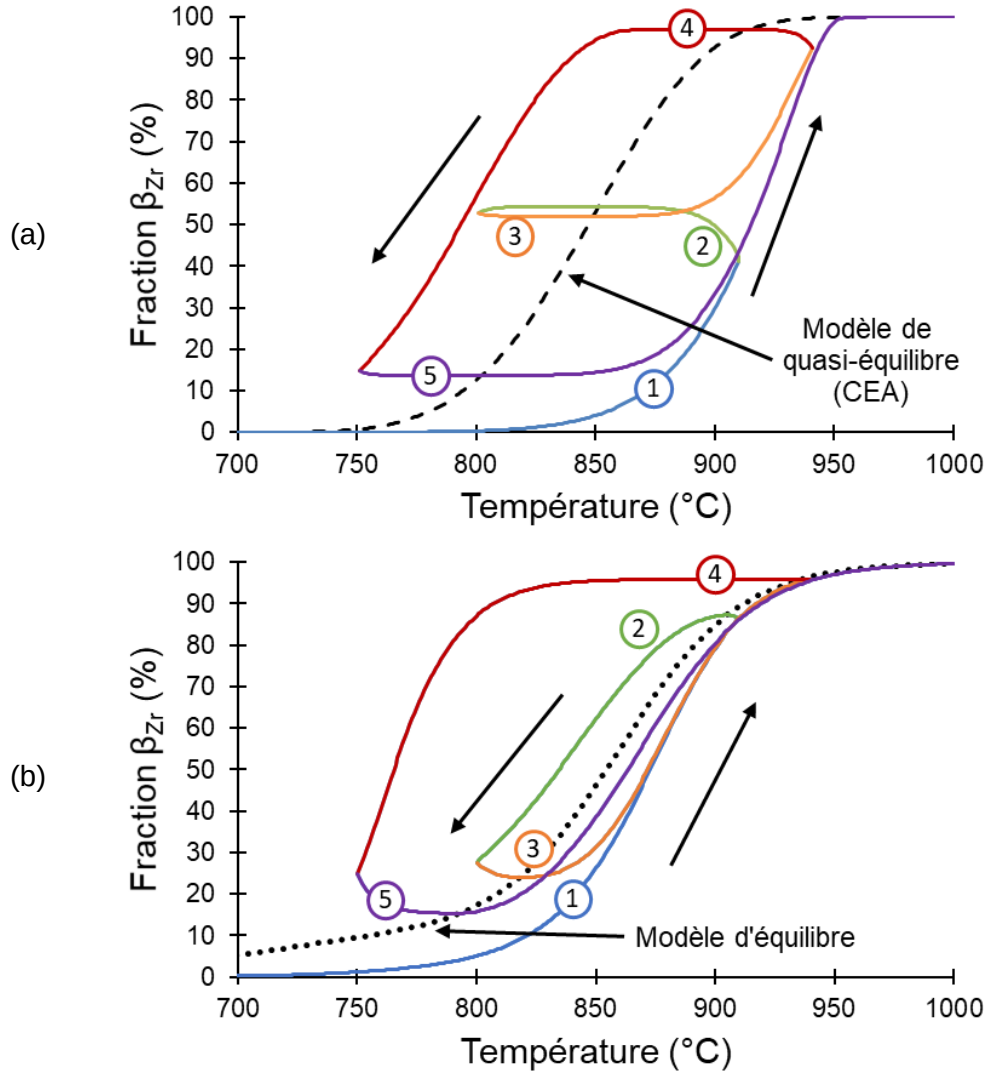

Figure V.16. Evolution de la fraction de phase β_{Zr} calculée par (a) le modèle CEA et (b) notre modèle au cours du cycle thermique de la Figure V.15.

Les deux modèles prédisent des évolutions de la fraction de phase β_{Zr} très différentes. Le modèle CEA n'ayant pas vocation à être utilisé au refroidissement depuis le domaine biphasé, il reproduit mal l'évolution de la fraction β_{Zr} quand la transformation va dans le sens $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ (à gauche de la courbe d'équilibre) pour les segments 2 (orange) et 3 (vert). L'évolution de la fraction de phase β_{Zr} reste confinée entre les deux courbes « maitresses » qui correspondent à la prédiction du modèle pour une transformation complète au chauffage et au refroidissement. Ce résultat est particulièrement visible pour les segments 1 et 5 à partir de 900°C. Ceci est normal puisque ce modèle est basé sur deux jeux de paramètres et d'équations correspondant à ces deux segments.

Notre modèle, possédant quatre jeux de paramètres pour pouvoir représenter le refroidissement depuis le domaine biphasé et le chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr}, permet une évolution plus proche des résultats expérimentaux (cf. Figure V.10. à 14).

On soulignera aussi que le modèle CEA a été identifié sur des données de dilatométrie au chauffage et au refroidissement, dépouillées avec la méthode conventionnelle. En cohérence,

le décalage d'environ 30°C entre la dilatométrie au premier chauffage et la DRXS est retrouvé entre les prédictions des deux modèles.

Pour notre modèle, le changement brutal de vitesse aux points de transition chauffage ↔ refroidissement, de +10°C.s^{-1} à -10°C.s^{-1} ou inversement, donne une allure angulaire à la courbe. Une modification plus graduelle de la vitesse devrait donner une allure plus progressive.

Aucune discontinuité n'est observée. Lorsque le sens de variation de la température change, l'évolution de la phase β_{Zr} garde le même sens de variation jusqu'à ce qu'elle croise la courbe d'équilibre, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales (Figure V.5 et Figure V.6).

Le modèle complet semble donc pouvoir être utilisé pour décrire l'évolution de la fraction de phase β_{Zr} au cours de cycles thermiques complexes, dans les limites définies par la base de données d'identification.

V.6. Conclusions sur le modèle de transformation de phases

Dans ce chapitre, la base de données de cinétique de transformation de phases élargie et fiabilisée dans les chapitres III et IV a été utilisée pour identifier un modèle de transformation de phases.

Ce modèle, basé sur le formalisme proposé par Massih [21MAS] et sur l'équilibre thermodynamique calculé par Thermo-Calc, permet de décrire l'ensemble de la base de données, avec les effets d'historique de température, de manière satisfaisante malgré sa relative simplicité. Cependant, un modèle plus « physique » permettrait peut-être de mieux reproduire l'écart entre la courbe d'équilibre et la cinétique de transformation de phases au refroidissement qui augmente avec la fraction de phase β_{Zr} formée au chauffage, avant un passage dans le domaine β_{Zr}.

Les conditions de transition d'un jeu de paramètre à un autre, en cas de changement du sens de la transformation ou en cas de passage par le domaine β_{Zr}, ont été vérifiées. Aucune discontinuité de comportement n'a été détectée.

Afin de bien valider ce modèle il faudrait le confronter à des données expérimentales pour des vitesses de chauffage/refroidissement en dehors de la gamme d'identification, notamment pour le refroidissement avant un passage dans le domaine β_{Zr} et le chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr} qui n'ont été réalisés qu'à 10°C.s^{-1}. De plus, la valeur de 95% pour la fraction de phase β_{Zr} à atteindre pour passer des paramètres pre-β_{Zr} aux paramètres post-β_{Zr} devra être validée pour ces cycles à des vitesses différentes de 10°C.s^{-1} et pour des cycles présentant des paliers de température.

In fine, ce modèle a donc pour vocation d'être utilisé et implanté dans les codes de calculs industriels, en gardant en mémoire que son caractère phénoménologique interdit de l'utiliser trop loin des limites de la base de données expérimentales ayant servi à l'identifier.

Chapitre VI : Détermination des effets d'historique de température sur le comportement viscoplastique du $M5_{Framatome}$

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de déterminer les effets d'historique de température sur le comportement viscoplastique du $M5_{Framatome}$. Les chapitres précédents ont démontré qu'un passage dans le domaine monophasé β_{Zr} engendrait une modification importante de la microstructure de cet alliage, qui s'accompagne d'une modification de la cinétique de transformation de phases. Les travaux de Kaddour [04KAD] ont montré qu'un pré-traitement thermique passant par le haut du domaine biphasé renforçait le matériau vis-à-vis de la déformation de fluage avec un effet de seuil de la température maximale atteinte au cours de ce pré-traitement.

Dans ce chapitre nous allons donc nous appuyer sur les connaissances acquises pour étudier l'effet de renfort issu de l'historique de température. Des essais isothermes ont d'abord été réalisés afin de caractériser le comportement du matériau pour des microstructures stables durant les essais. Ensuite des essais anisothermes ont été réalisés pour caractériser le comportement du matériau pour des microstructures en cours d'évolution.

VI.1. Comportement mécanique lors d'un essai de fluage isotherme

VI.1.1. Conduite des essais et validation du protocole expérimental

Cette étude a pour objectif de caractériser le comportement mécanique en fluage du $M5_{Framatome}$ après un cycle thermique complexe. Ainsi, des essais de fluage isotherme ont été réalisés à plusieurs « points » du cycle thermique type utilisé dans les chapitres précédents et rappelé sur la Figure VI.1. Kaddour [04KAD] et Trego [11TRE] ont déjà réalisé de nombreux essais sur le $M5_{Framatome}$ permettant de caractériser son comportement dans les différents domaines α_{Zr}, (α_{Zr} + β_{Zr}) et β_{Zr} et sur les différents segments (chauffage, refroidissement) d'un cycle thermique. Ces essais sont représentés sur la Figure VI.1 en fonction de la température de palier et du segment sur lequel l'essai a été réalisé.

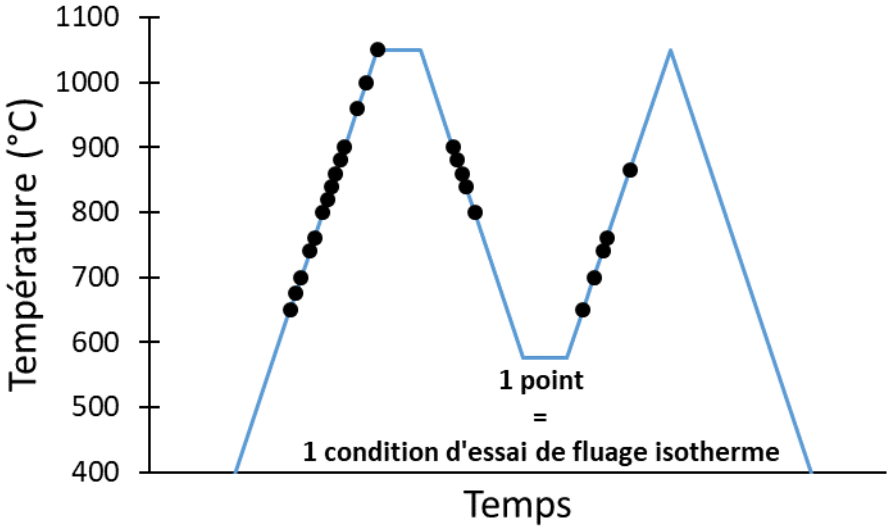

Figure VI.1. Représentation schématique du cycle thermique considéré et des conditions des essais isothermes déjà réalisés par Kaddour [04KAD] et Trego [11TRE] sur du $M5_{Framatome}$.

L'installation utilisée dans cette étude étant différente de celle utilisée par Trego et Kaddour, des essais de recalage ont d'abord été réalisés avec les mêmes conditions expérimentales (vitesse de chauffage/refroidissement et temps de palier avant la mise en charge). La Figure VI.2 compare les résultats obtenus avec ceux de D. Kaddour dans le cas d'essais isothermes au premier chauffage à 800 et 900°C (Figure VI.2.a) et au refroidissement après un passage dans le domaine β_{Zr} à 800 et 900°C (Figure VI.2.b). Les essais de D. Kaddour ont été choisis comme référence pour ce recalage parce qu'il avait travaillé, lui aussi, avec des gaines de $M5_{Framatome}$, contrairement à G. Trego qui a étudié des tôles.

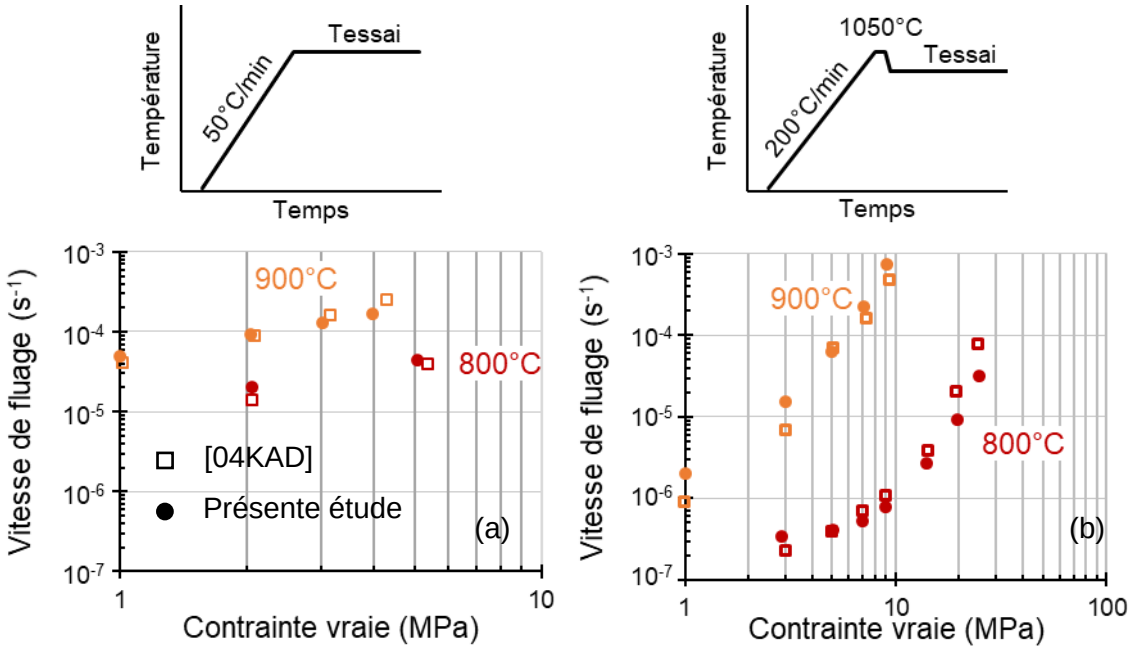

Figure VI.2. Recalage des vitesses de déformation obtenues à 800 et 900°C au chauffage (a) et au refroidissement (b) sur la nouvelle installation avec celles obtenues par [04KAD].

Les vitesses de déformation obtenues sont proches de celles relevées par D. Kaddour (rapport inférieur à un facteur 3) dans tous les cas, ce qui valide cette installation expérimentale.

Pour les essais au refroidissement, un palier de température à 1050°C a été réalisé, ce qui peut conduire un grossissement important des grains, au point qu'un ou deux grains seulement soient présents dans l'épaisseur de la gaine dans la zone utile [04KAD]. Cela pourrait affecter le comportement de l'éprouvette et créer un biais pour la caractérisation du comportement en fluage. Dans le cadre de notre étude, il a été choisi d'utiliser des cycles thermiques « dynamiques » avec une inversion directe (sans palier) du chauffage au refroidissement. Ce type de cycle a déjà été utilisé pour la détermination des cinétiques de transformation de phase ; l'évolution de la microstructure au cours de ce cycle est donc bien documentée dans ce manuscrit.

Le comportement au premier chauffage du $M5_{Framatome}$ étant déjà bien connu grâce aux travaux de D. Kaddour et G. Trego, l'accent a été mis sur les deux segments suivants, à savoir le refroidissement et le second chauffage. Des essais isothermes ont donc été réalisés pour ces deux segments pour trois valeurs de Tpic : 870, 900 et 960°C correspondant respectivement à environ 50, 90 et 100% de phase β_{Zr} formée. Il y a donc deux conditions dans le domaine biphasé (en-dessous du seuil de modification de la microstructure, cf. III.1.2.2.) et une condition dans le domaine β_{Zr} (au-dessus du seuil de modification de la microstructure). La température seuil étant comprise entre 920 et 930°C, une marge suffisante a été prise pour

s'assurer que l'ensemble de la zone utile se soit complètement transformée, malgré les gradients thermiques relevés lors de ces essais (± 15°C en dynamique, cf. II.5).

Les essais sont donc classés en fonction de leur température Tpic, du segment dans lequel le palier isotherme est placé et de la température de ce palier, notée Te.

Pour le traitement thermique précédant le palier de température, la vitesse de 1°C.s^{-1} a été utilisée parce qu'elle permet de limiter le gradient thermique en dynamique sur l'étendue de la zone utile. Le palier de stabilisation de 30 minutes avant l'application de la charge, utilisé par D. Kaddour, a été conservé.

La Figure VI.3 schématise les cycles thermiques utilisés pour les essais isothermes au refroidissement (Figure VI.3.a) et au second chauffage (Figure VI.3.b).

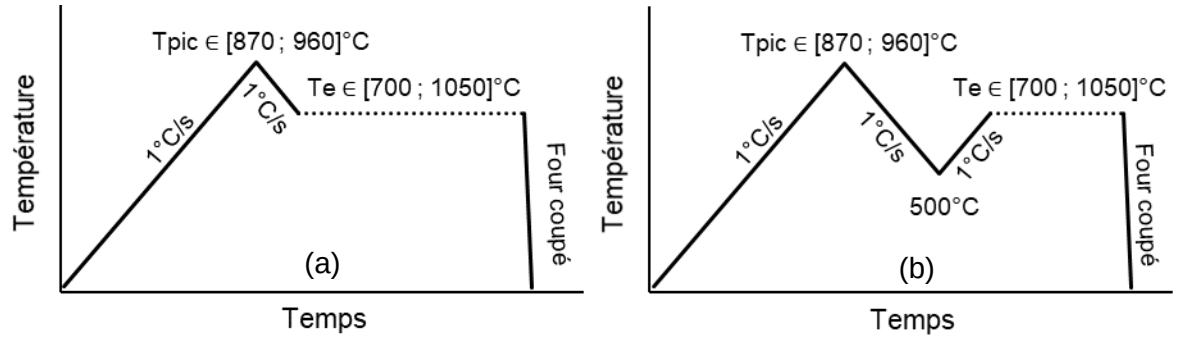

Figure VI.3. Représentation schématique des cycles thermiques utilisés pour les essais de fluage isothermes (a) au refroidissement et (b) au second chauffage.

VI.1.2. Validation de l'existence de l'effet de seuil et identification des typologies de comportement mécanique

Dans le but d'optimiser la campagne expérimentale, une première série d'essais a été réalisée afin de mettre en évidence des conditions « équivalentes », c'est-à-dire des valeurs de Tpic ou de segments qui donnent des vitesses de déformation équivalentes lors d'essais de fluage à la même température. Ainsi des essais ont été réalisés à 800 et 850°C pour les trois valeurs de Tpic et les deux segments. Les vitesses de déformation obtenues au refroidissement (triangles) et au second chauffage (ronds) sont comparées à celles obtenues au premier chauffage par D. Kaddour (carrés évidés) sur la Figure VI.4.

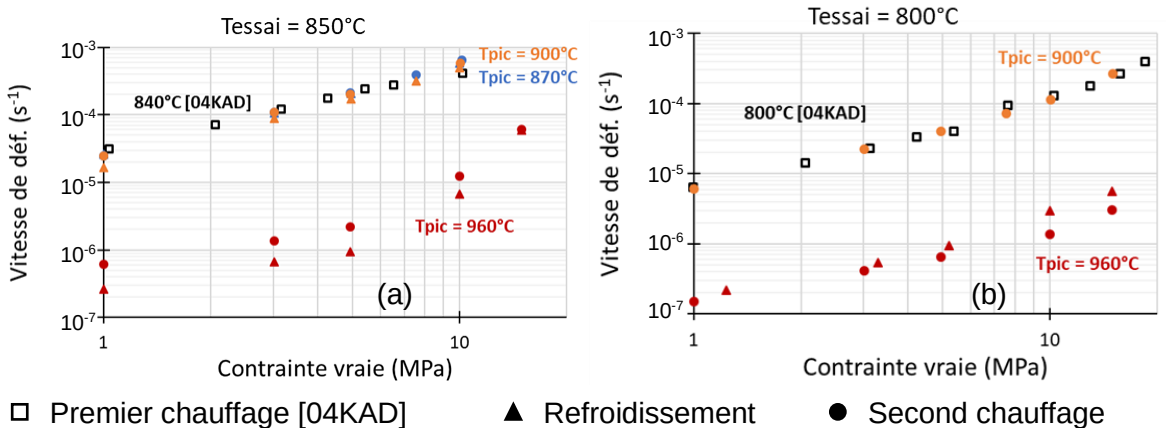

Figure VI.4. Mise en évidence de l'effet de Tpic et du segment sur la vitesse de déformation à 800 et 850°C.

Pour une même valeur de Tpic, qu'elle soit en-dessous ou au-dessus du seuil, les vitesses de déformation respectivement obtenues au refroidissement et au second chauffage se superposent presque. Ces vitesses se superposent aussi à celles obtenues au premier chauffage dans le cas de Tpic = 870°C et Tpic = 900°C. Dans le cas de Tpic = 960°C, ces vitesses sont au moins dix fois plus faibles par rapport à celles atteintes au premier chauffage. Ce dernier cas est donc similaire à l'effet de renfort observé au refroidissement après un palier de deux minutes à 1050°C par D. Kaddour [04KAD] (cf. 0).

Les micrographies post-essai de fluage présentées sur la Figure VI.5 pour les cas Tpic = 900°C (a) et Tpic = 960°C (b) confirment une modification de la morphologie, caractéristique d'un passage dans le domaine 100% β_{Zr}, pour Tpic = 960°C. L'apparition de l'effet de renfort est donc à mettre en relation avec le passage dans le domaine 100% β_{Zr}, comme pour la modification de la cinétique de transformation de phases.

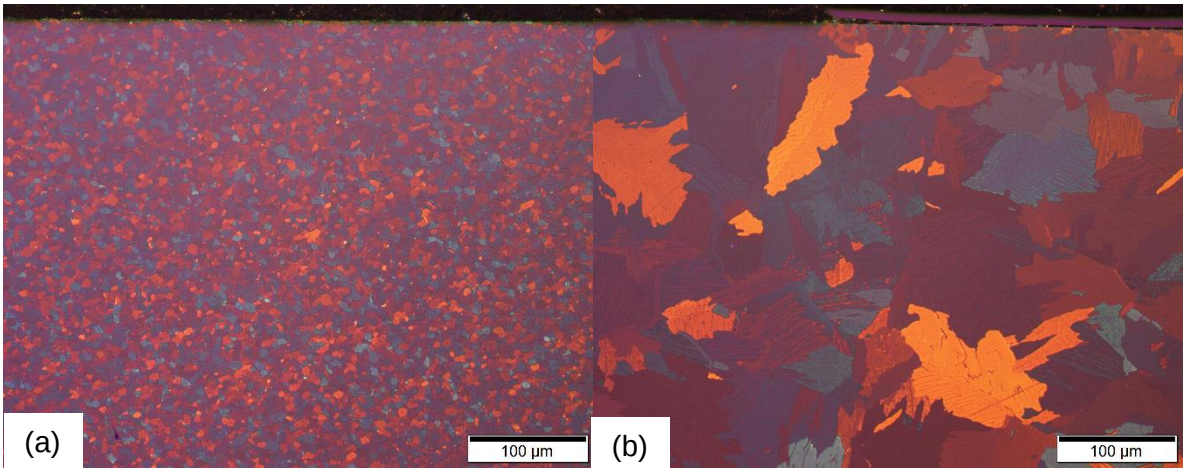

Figure VI.5. Micrographies en lumière polarisée après un essai de fluage à 850°C au refroidissement pour (a) Tpic = 900°C et (b) Tpic = 960°C.

On distingue les essais pour lesquels la valeur de Tpic est inférieure à 930°C (valeur de seuil pour entrer dans le domaine 100% β_{Zr}) des essais pour la valeur de Tpic = 960°C. Tant que le seuil n'est pas dépassé et que l'échantillon n'a pas subi de traitement β_{Zr}, le matériau se comporte comme au premier chauffage quelle que soit la température d'essai, au refroidissement comme au second chauffage. Si le seuil a été dépassé, l'effet de renfort déjà constaté par D. Kaddour [11KAD] est retrouvé.

Un rapport d'un facteur 2 sur les vitesses de déformation est obtenu entre les essais à 850°C pour Tpic = 960°C au second chauffage et au refroidissement. Cet écart, qui reste assez faible, est cohérent avec les microstructures observées pour ces deux essais (cf. Figure VI.6). En effet la microstructure de l'essai au refroidissement est plus grossière que celle obtenue au second chauffage. Or il est supposé que la déformation par fluage, notamment à basses contraintes, est favorisée par la finesse de la microstructure. De ce fait, il peut être considéré que le comportement au refroidissement est équivalent à celui au second chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr}.

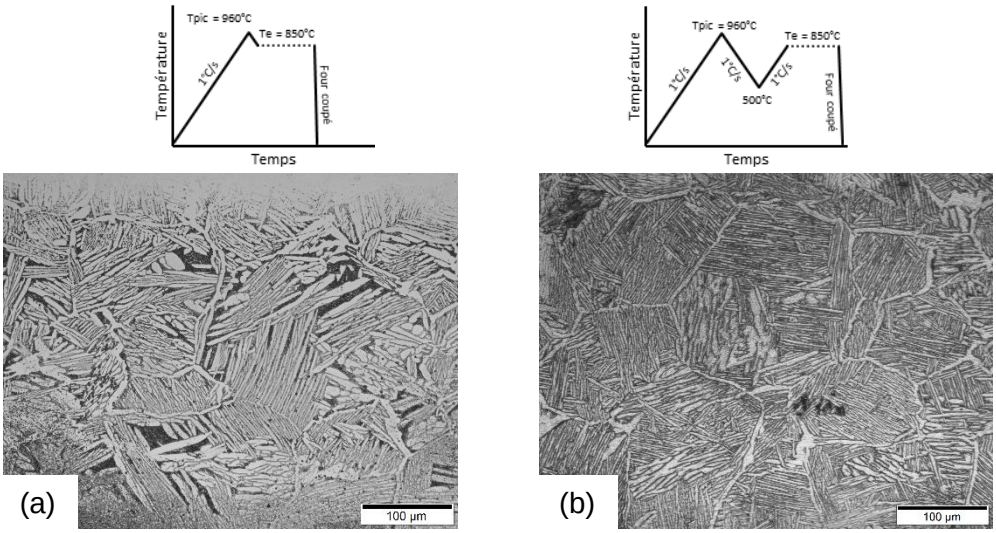

Figure VI.6. Micrographies en lumière blanche après un essai de fluage à 850°C pour Tpic = 960°C (a) au refroidissement et (b) au second chauffage.

Ces observations permettent de conclure sur deux points :

- Tant que le domaine β_{Zr} n'a pas été atteint (Tpic < 930°C), la microstructure est quasi-équiaxe à petits grains et le comportement en fluage isotherme du $M5_{Framatome}$ au premier chauffage, au refroidissement et au second chauffage est équivalent pour une même température d'essai.
- Si le domaine β_{Zr} a été atteint (Tpic > 930°C), une microstructure de type Widmanstätten issue de gros grains β_{Zr} est formée et un effet de renfort (similaire au refroidissement et au second chauffage) est observé par rapport au comportement au premier chauffage.

Le comportement viscoplastique au premier chauffage ayant été bien caractérisé par les études précédentes [04KAD, 11TRE], on considère qu'il n'est pas nécessaire de réaliser davantage d'essais pour les conditions de Tpic < 930°C ; on s'appuiera alors sur les résultats obtenus sur gaines par D. Kaddour. Le reste de cette campagne est donc focalisé sur les cycles avec Tpic = 960°C.

L'objectif de la prochaine partie est de caractériser l'effet de renfort généré par la formation d'une microstructure de type Widmanstätten sur toute la gamme de températures associée à la transformation de phases. Les vitesses de déformation obtenues au refroidissement étant équivalentes à celles obtenues au second chauffage, les essais ont été réalisés principalement au second chauffage.

VI.1.3. Caractérisation de l'effet de renfort après un passage dans le domaine β_{Zr}

VI.1.3.1. Caractérisation du comportement mécanique en fluage isotherme au second chauffage après Tpic = 960°C

Afin de caractériser l'effet de renfort apporté par la morphologie de type Widmanstätten, des essais de fluage isothermes au second chauffage ont été réalisés pour des températures allant de 700 à 950°C tous les 50°C. Un seul essai a été réalisé pour chaque température d'essai, à part pour 850°C.

Comparaison des comportements mécaniques au premier et au second chauffage :
La Figure VI.7 présente les vitesses de déformation obtenues et les compare à celles obtenues par D. Kaddour [04KAD] au premier chauffage. On constate, en particulier, une bonne reproductibilité des résultats à 850°C.

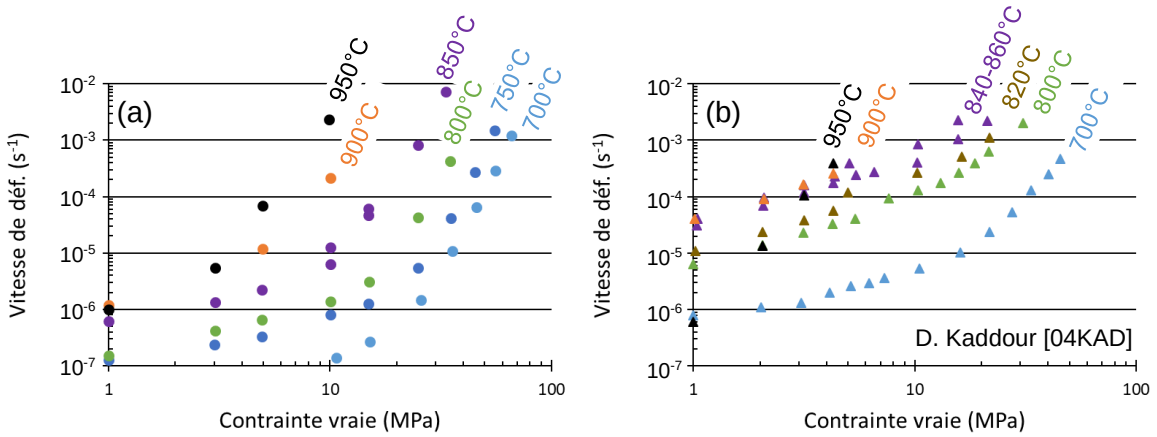

Figure VI.7. Comparaison des vitesses de déformation obtenues en fluage isotherme (a) au second chauffage et (b) au premier chauffage [04KAD].

Dans le régime diffusionnel (faibles contraintes), l'effet de renfort est conservé sur toute la gamme de températures avec des vitesses de déformation d'au moins plusieurs dizaines de fois inférieures à celles observées avec la microstructure équiaxe. Dans le régime dislocation (fortes contraintes), l'écart entre le premier et le second chauffage est plus réduit mais reste significatif sur la gamme de contraintes testées, avec un écart d'au moins un facteur 7 pour les contraintes maximales. Si des contraintes plus élevées avaient pu être testées, il est probable que l'effet de la microstructure aurait fini par s'estomper.

Enfin on souligne qu'après un passage dans le domaine 100% β_{Zr} l'effet de la température sur le comportement mécanique du $M5_{Framatome}$ est plus marqué. Au premier chauffage, un « saut » de comportement avait été observé par D. Kaddour [04KAD] au passage du seuil de percolation de la phase β_{Zr} aux alentours de 830°C. Le matériau se comporte de manière similaire sur la gamme de température [840-900]°C. Ce seuil de comportement n'est pas retrouvé au second chauffage où la microstructure est de type widmanstätten.

Comparaison des comportements mécaniques au second chauffage et au refroidissement après un passage dans le domaine β_{Zr}.
La Figure VI.8 compare les vitesses de fluage obtenues entre 650 et 950°C au refroidissement et au second chauffage par D. Kaddour aux vitesses obtenues au second chauffage dans cette étude. Pour des contraintes supérieures à 10 MPa, un excellent accord est observé entre les essais réalisés au second chauffage dans les deux études. Pour les contraintes inférieures à 10 MPa les vitesses mesurées par Kaddour sont plus faibles. Il est possible que l'installation utilisée ne nous a pas permis de mesurer de manière fiable des vitesses de déformation inférieures à 10^{-7} s^{-1}.

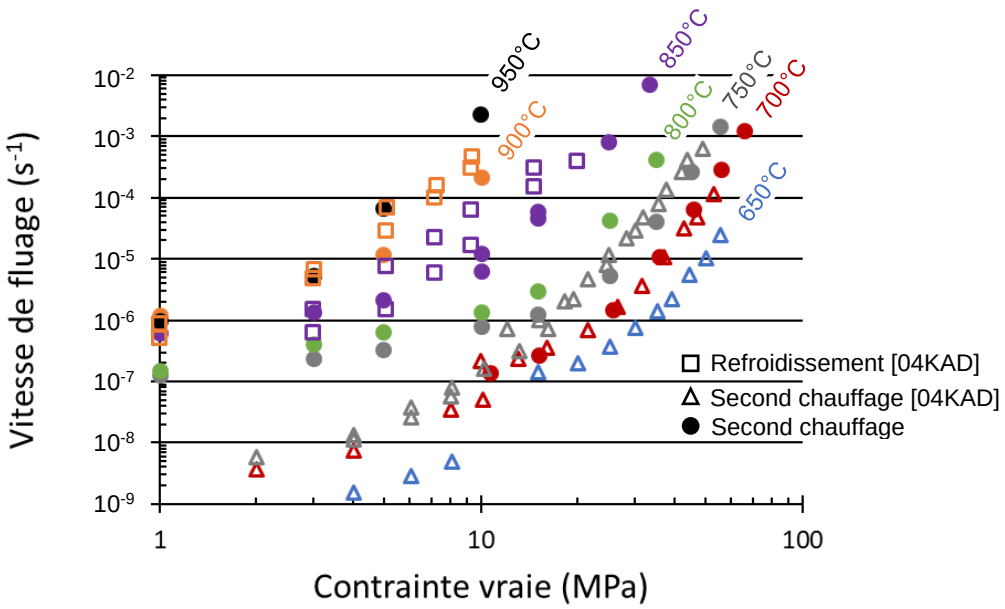

Figure VI.8. Comparaison des vitesses de déformation obtenues entre 650 et 950°C au refroidissement et au second chauffage par D. Kaddour [04KAD] avec les vitesses obtenues au second chauffage dans cette étude.

Les vitesses mesurées au refroidissement par D. Kaddour sont plus élevées d'un facteur 2 à 5 que nos données au second chauffage. Dans la section VI.1.2. , un écart du même ordre de grandeur mais inversé était observé pour nos propres essais, entre les vitesses mesurées respectivement au refroidissement et au second chauffage. Il a été justifié par une microstructure plus fine au second chauffage, qui favoriserait le régime de fluage diffusionnel. Dans le cas des essais de D. Kaddour, la vitesse de refroidissement depuis le domaine β_{Zr} était de 200°C.min^{-1} (≈ 3,3 °C.s^{-1}), soit un refroidissement trois fois plus rapide que dans nos essais. La vitesse de refroidissement jouant sur la finesse des lattes formées (cf. I.2.1.), il est probable que la microstructure au refroidissement des essais de D. Kaddour soit plus fine. Ici encore, elle flue plus rapidement que la microstructure plus grossière caractérisée lors de nos essais.

VI.1.3.2. Caractérisation des microstructures post-fluage

La Figure VI.9 présente les micrographies obtenues post-fluage pour les essais avec Tpic = 960°C et Te entre 700 et 950°C.

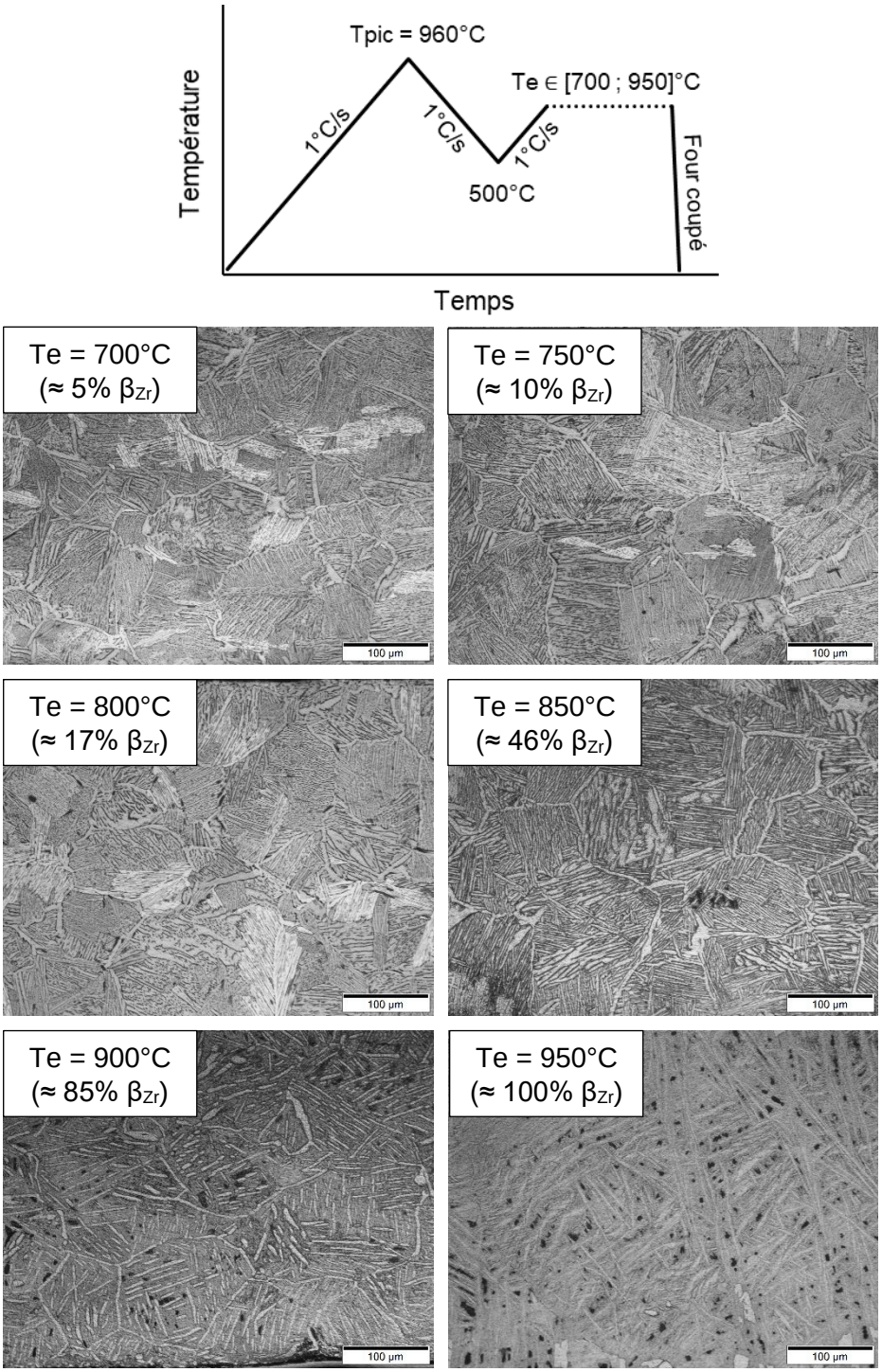

Figure VI.9. Micrographies post-essai de fluage pour tous les essais au second chauffage avec la condition Tpic = 960°C. Les fractions de phase indiquées ont été estimées à l'aide du modèle d'équilibre défini dans le chapitre V.

Dans tous les cas, une structure de type Widmanstätten avec de gros ex-grains β_{Zr} (> 100 µm) est observée. Tant que Te se situe hors du domaine 100% β_{Zr}, les ex-joints de grains sont soulignés par des liserés de phase α_{Zr}.

La taille des ex-grains β_{Zr} est similaire pour ces essais, jusqu'à la valeur de Te = 900°C comprise. Ces ex-grains β_{Zr} sont ceux hérités du passage dans le domaine β_{Zr} au premier pic (Tpic = 960°C > seuil). Ces grains ont une taille d'environ 140-150 µm, bien inférieure à celle observée pour l'essai avec Te = 950°C qui est d'environ 400-500 µm. En effet, pour ce dernier, le palier de température correspondant à l'essai de fluage s'est déroulé dans le domaine β_{Zr}. La taille de grain β_{Zr} a donc pu fortement croître jusqu'à ne plus présenter qu'un ou deux grains dans l'épaisseur de la gaine, comme cela avait été observé dans les études précédentes [04KAD et 11TRE] pour les essais dans le domaine β_{Zr}.

Jusqu'à Te = 850°C, la taille des lattes est homogène et similaire pour tous ces essais. Pour Te = 900°C, deux groupes de lattes sont distingués et repérés sur la Figure VI.10. Le premier groupe est constitué de liserés et de lattes assez épaisses, répartis respectivement aux anciens joints de grains β_{Zr} et à l'intérieur de ces anciens grains. Ce groupe correspond à la phase α_{Zr} issue du premier refroidissement à 1°C.s^{-1} et qui ne s'est pas retransformée à la température Te lors de l'essai de fluage. Le second groupe est constitué de lattes beaucoup plus fines réparties autour des lattes plus épaisses. Ces lattes (ou peut-être aiguilles) sont issues du refroidissement rapide en fin d'essai de fluage et proviendraient de la phase β_{Zr} présente à la température Te. Pour Te = 950°C seul le second type de lattes est rencontré puisqu'à 950°C le matériau est 100% β_{Zr}.

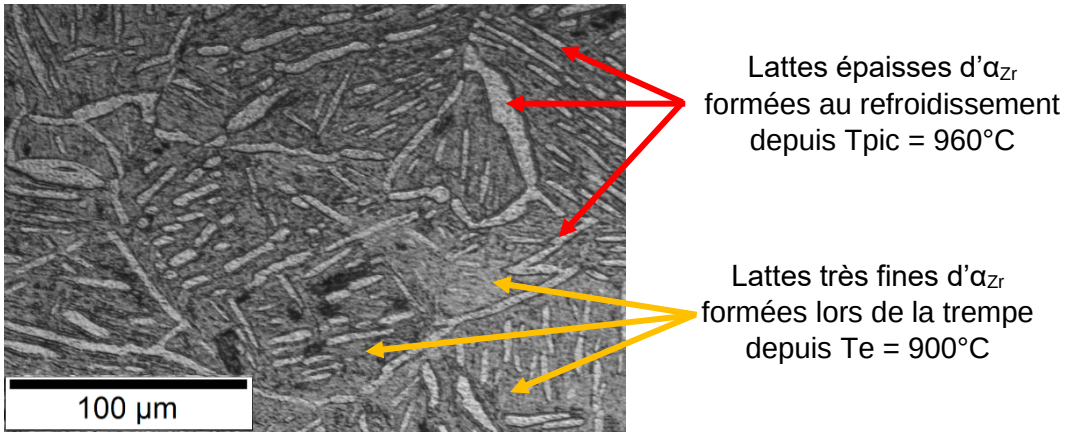

Figure VI.10. Identification des deux populations de lattes observées après un essai de fluage à 900°C au second chauffage avec Tpic = 960°C.

VI.1.3.3. Identification d'un modèle de comportement mécanique pour le fluage isotherme après un passage dans le domaine β_{Zr}

Le comportement mécanique en fluage du matériau a été caractérisé à l'aide d'essais isothermes entre 750 et 950°C. Les vitesses de déformation et les microstructures obtenues étant différentes par rapport à celles obtenues avant un passage dans le domaine β_{Zr}, il semble nécessaire d'identifier un nouveau modèle pour pouvoir les représenter.

Comme pour le modèle de Trego pour le matériau avant un passage dans le domaine β_{Zr}, une loi d'écoulement de type Norton pour le comportement en fluage a été utilisée dans les deux régimes : basses contraintes (régime diffusionnel) et hautes contraintes (régime dislocation).

A part pour Te = 950°C, la taille des ex-grains β_{Zr} ne varie pas. En l'absence de données microstructurales quantitatives et d'un modèle physique adapté, on ne considère pas non plus d'éventuel effet de la taille des zones β_{Zr} situées entre les colonies de phase α_{Zr} lamellaire.

Détermination des coefficients de Norton

La Figure VI.11 rassemble l'ensemble des données acquises au refroidissement et au second chauffage après un passage à Tpic = 960°C.

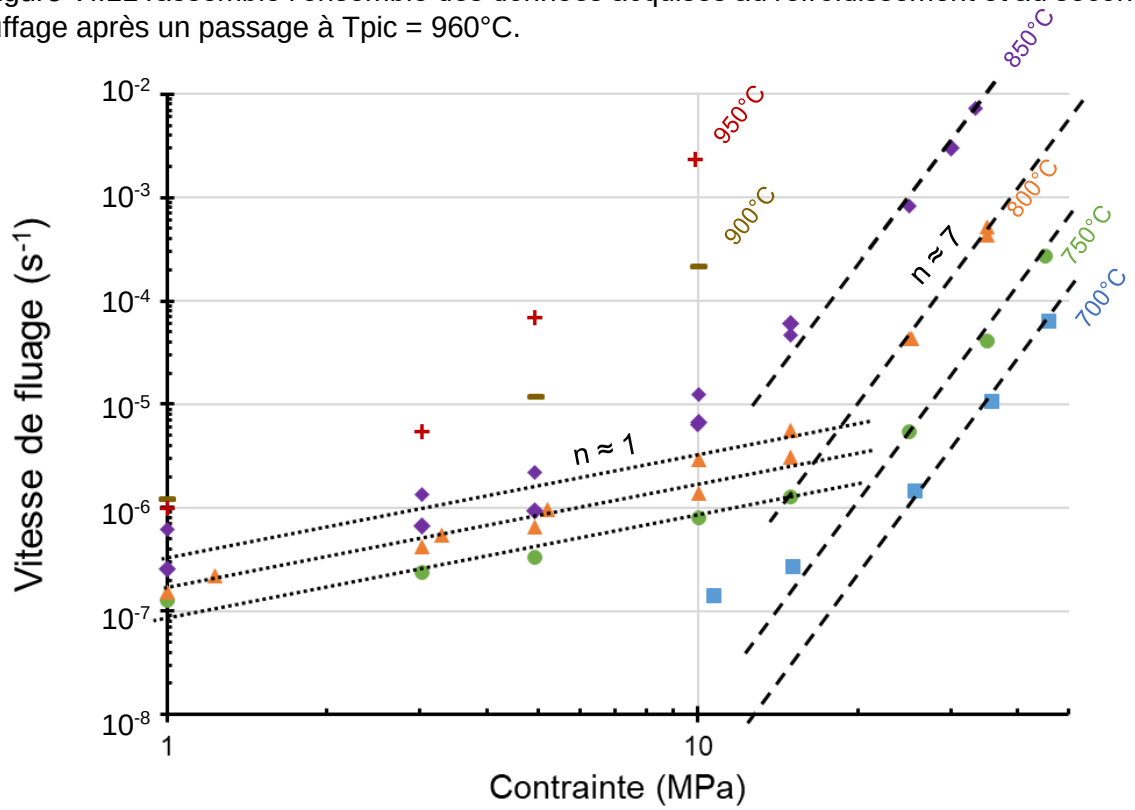

Figure VI.11. Détermination des coefficients de Norton pour les différents régimes de fluage.

Dans le domaine des faibles contraintes, entre 750 et 850°C, une pente proche de 1 est obtenue. Un régime diffusionnel est donc retrouvé, à l'instar du premier chauffage, après un passage dans le domaine biphasé. Dans le domaine à plus fortes contraintes le coefficient de Norton identifié est égal à 7 et correspondrait à un régime de fluage dislocation.

Le coefficient de Norton attribué au régime diffusionnel est identique à celui utilisé pour modéliser le comportement au premier chauffage. Le modèle ne prévoira donc pas de réduction de l'écart entre les vitesses de déformation au premier et second chauffage lorsque la contrainte augmente, du moins, dans ce régime de fluage. En revanche le coefficient dans le régime de fluage dislocation est plus élevé qu'au premier chauffage. En effet, Kaddour [04KAD] et Trego [11TRE] ont relevé des coefficients respectifs de 4 et 5 pour la phase α_{Zr} et 4,3 et 4 pour la phase β_{Zr}. L'effet de renfort doit donc s'atténuer avec l'augmentation de la contrainte appliquée.

Les essais à 950 et 900°C semblent se démarquer. Il est possible que le peu de points acquis à ces températures l'aient été dans le domaine de transition entre les deux régimes de fluage. Les coefficients de Norton sont plus faibles que celui associé au fluage dislocation entre 750 et 850°C : 4 et 5 à 900 et 950°C respectivement.

Détermination des énergies d'activation

La Figure VI.12 présente l'évolution de la vitesse de fluage en fonction de la température pour deux contraintes appartenant à chacun des deux régimes de fluage. Dans les deux cas, une évolution exponentielle est obtenue (linéaire sur la figure, avec l'axe des ordonnées en échelle logarithmique). Le coefficient A et l'énergie d'activation de la loi de Norton ont été déterminés pour chaque régime. Dans le régime diffusionnel, le coefficient A vaut 1,2 x 10^5 $K.s^{-1}$ et E vaut 180 $kJ.mol^{-1}$. Dans le régime dislocation, ces paramètres sont égaux à 4,0 x10^8 $K.s^{-1}$ et 400 $kJ.mol^{-1}$.

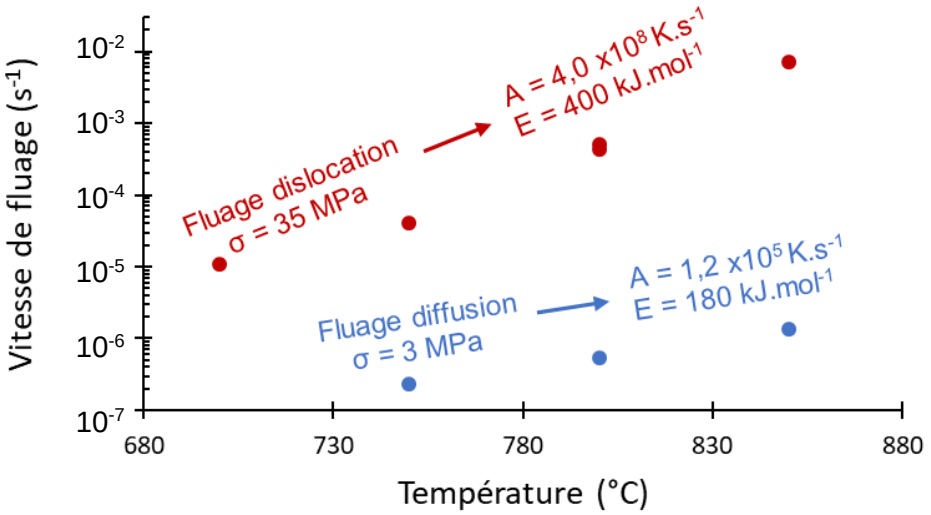

Figure VI.12. Energie d'activation des régimes de fluage diffusionnel et dislocation après Tpic = 960°C.

Les énergies d'activation retenues ne peuvent être comparées à celles obtenues au premier chauffage puisque dans ce cas une évolution non-classique avec la température avait été obtenue [04KAD, 11TRE]. Pour les deux régimes, une énergie d'activation unique n'avait pas pu être obtenue. Elles peuvent toutefois être comparées à celles obtenues dans les domaines monophasés. Pour le régime de fluage diffusionnel l'énergie déterminée est cohérente avec les 133 et 200 $kJ.mol^{-1}$ identifiés pour la phase α_{Zr} et les 450 $kJ.mol^{-1}$ pour la phase β_{Zr}. Dans le régime dislocation, les énergies rapportées sont de 194 et 250 $kJ.mol^{-1}$ pour la phase α_{Zr} et 142 et 180 $kJ.mol^{-1}$ pour la phase β_{Zr}, ce qui est plus faible que les 400 $kJ.mol^{-1}$ déterminés ici. Cet écart pourrait être expliqué par le coefficient de Norton plus élevé identifié pour ce régime au second chauffage.

Représentation des données expérimentales par le modèle post-β_{Zr} :

Les paramètres du modèle post-β_{Zr} dans les deux régimes sont récapitulés dans le Tableau VI.1.

	n	E	A
Diffusionnel	1	180 $kJ.mol^{-1}$	1,2 x10^5 $K.s^{-1}$
Dislocation	7	400 $kJ.mol^{-1}$	4,0 x10^8 $K.s^{-1}$

Tableau VI.1. Paramètres du modèle de fluage post-β_{Zr}.

La Figure VI.13 montre que le modèle reproduit bien les essais expérimentaux sur la gamme de température [750 ; 850]°C. Le modèle est aussi en bon accord dans le régime dislocation avec les données de D. Kaddour [04KAD].

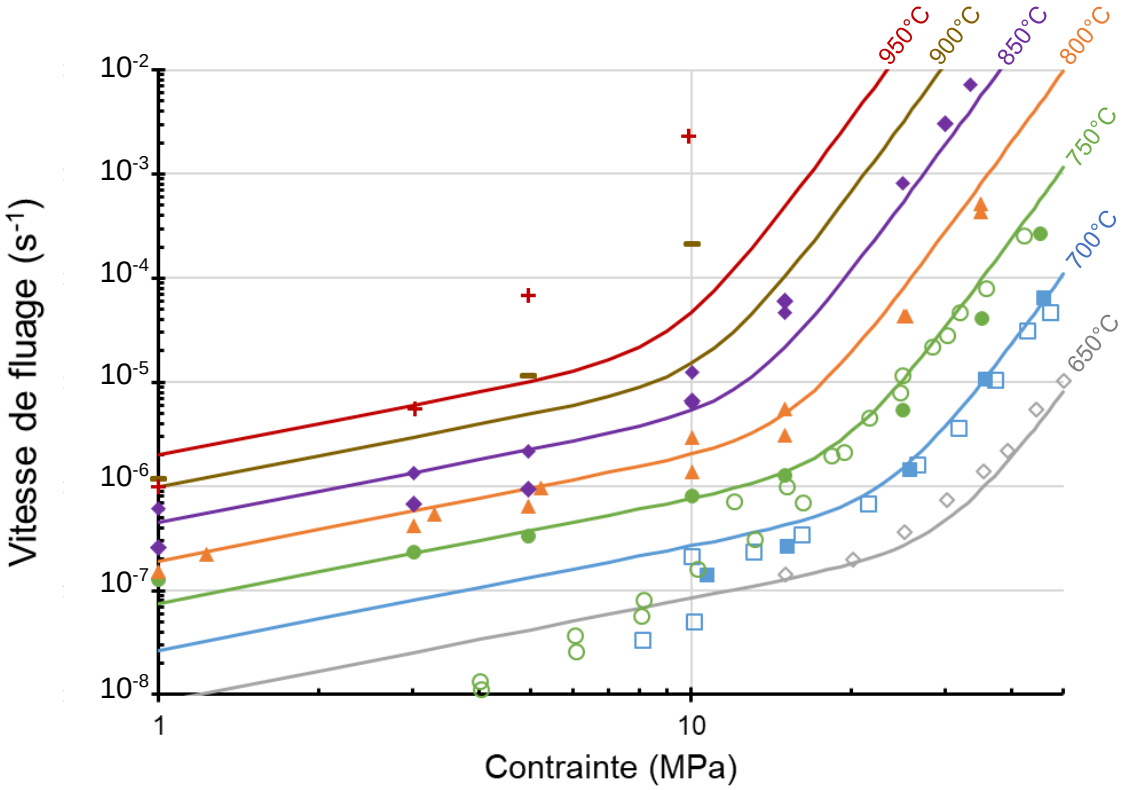

Figure VI.13. Comparaison du modèle de fluage (traits) avec les données expérimentales après Tpic = 960°C (symboles pleins) et les données expérimentales de D. Kaddour au second chauffage (symboles vides).

Comme évoqué précédemment, le modèle de fluage ne permet pas de représenter les essais réalisés à 900 et 950°C.

Pour Te = 950°C, une microstructure typique d'un refroidissement depuis le domaine 100% β_{Zr} a été obtenue. La taille des ex-grains β_{Zr} est telle qu'il ne devait y avoir qu'un ou deux grains dans l'épaisseur de la gaine lors de l'essai de fluage (≈ 400-500 µm). G. Trego [11TRE], lors de ses essais dans le domaine β_{Zr} au premier chauffage, avait obtenu des microstructures semblables. Il concluait que cette taille de grain importante n'avait pas perturbé l'essai et que les résultats obtenus étaient reproductibles d'un essai à l'autre. La Figure VI.14 montre que le modèle de G. Trego pour la phase β_{Zr} avec une taille de grains de 400 µm[(2)] ne permet cependant pas de représenter la vitesse de déformation obtenue lors de cet essai. La microstructure semble toujours plus résistante au fluage qu'elle ne l'est à 950°C au premier chauffage.

[(2)] Sachant qu'à partir de 90 µm la taille de grain n'affecte plus le calcul.

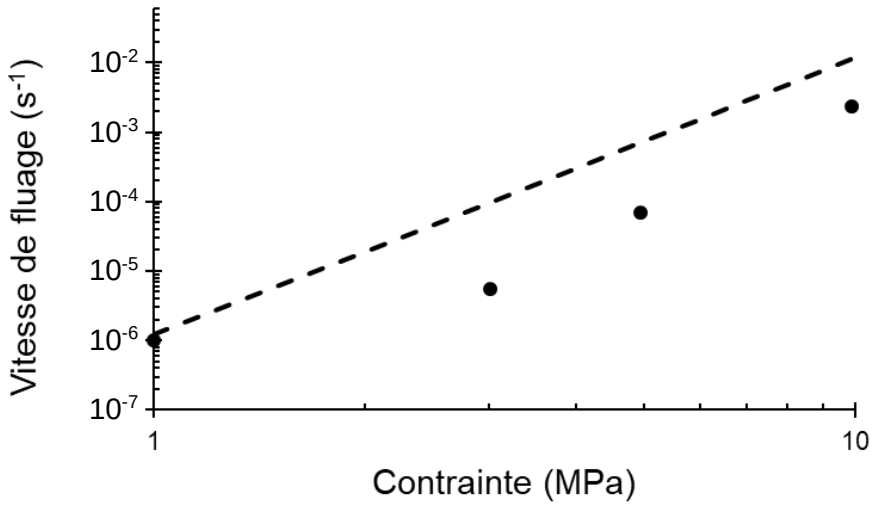

Figure VI.14. Comparaison de la vitesse de fluage de l'essai à 950°C après Tpic = 960°C (points) avec les prédictions du modèle de fluage de G. Trego (tirets) [11TRE].

Pour Te = 900°C, la microstructure post-essais de fluage se distinguait de celles obtenues pour des températures d'essai plus faibles (cf. Figure VI.9) avec des liserés et des lattes épaisses de phase α_{Zr}, le long des ex-grains β_{Zr} et au milieu de ceux-ci, plongés dans une matrice de phase β_{Zr}. Il est probable que les interactions entre les mécanismes de déformation et cette morphologie particulière ne soient pas encore bien compris.

Un plus grand nombre d'essais dans le domaine 850-950°C aurait peut-être permis d'établir un modèle représentatif du comportement du matériau, renforcé par un passage à Tpic = 960°C, dans ce domaine de température. Avec l'augmentation de la température d'essai et l'effacement de l'historique de température dans le domaine β_{Zr}, les prédictions de ce modèle devrait finir par rejoindre celles du modèle de G. Trego.

Prédiction de l'effet de microstructure : comparaison entre les prédictions du modèle post- β_{Zr} et du modèle de G. Trego (cf. I.3.2.5.)

La Figure VI.15 présente l'évolution de la contrainte à appliquer pour que la vitesse de fluage calculée avec le modèle post-β_{Zr} soit égale (rouge), ou dix fois inférieure (bleu), à celle calculée avec le modèle de G. Trego (pour des grains α_{Ar} de 6,3 µm et des grains β_{Zr} de 20 µm). La contrainte maximale testée lors des essais EDGAR est représentée comme référence de la gamme d'intérêt des contraintes pour le scénario APRP (cf. I.3.1.). Comme le montraient les résultats expérimentaux, l'effet de renfort diminue lorsque la température augmente. En effet, sur la gamme de température [650 ; 850]°C la microstructure post-β_{Zr} est dix fois plus résistante que la microstructure pré-β_{Zr} pour des contraintes inférieures à 100 MPa à basse température et à 25 MPa à haute température. A 650°C, l'effet de renfort est actif jusqu'à 300 MPa d'après le calcul. Il faut noter que cette valeur est assez éloignée du domaine d'identification des deux modèles, dont l'utilisation jusqu'à de telles valeurs de contrainte n'est peut-être pas valide. En revanche la contrainte de 70 MPa calculée à 850°C est assez proche de la valeur maximale testée à cette température qui a été de 35 MPa. Les modèles devraient donc être extrapolables à cette contrainte.

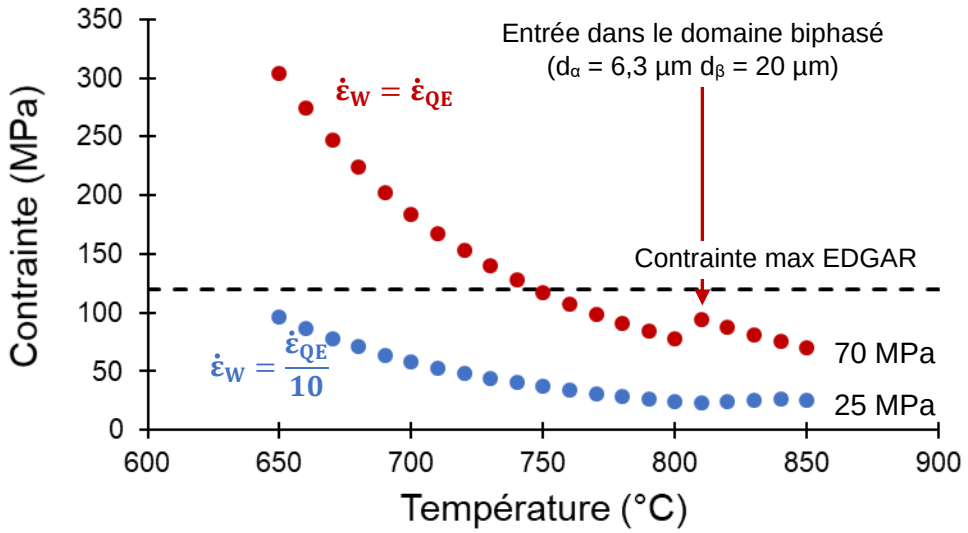

Figure VI.15. Comparaison des prédictions des modèles de fluage : structure de Widmanstätten, ($\dot{\varepsilon}_W$, modèle post-β_{Zr}) et structure quasi-équiaxe ($\dot{\varepsilon}_{QE}$, modèle Trego).

VI.1.4. Conclusions sur le comportement mécanique en fluage isotherme

Dans cette première partie de chapitre il a été mis en évidence que le comportement en fluage isotherme est principalement dicté par la morphologie de la microstructure. Il y a donc des équivalences dans le comportement obtenu sur les différents segments sur lesquels le palier isotherme est réalisé :

- Tant que le matériau n'est pas passé dans le domaine 100% β_{Zr}, la morphologie reste quasi-équiaxe. Ainsi les comportements en fluage isotherme au premier chauffage, au refroidissement et au second chauffage sont équivalents pour une même température d'essai.
- Si le matériau est passé dans le domaine 100% β_{Zr}, la morphologie devient de type Widmanstätten. Dans ce cas, les comportements en fluage au refroidissement et au second chauffage sont équivalents pour une même température d'essai mais très différents de celui au premier chauffage.

La morphologie de type Widmanstätten renforce considérablement le matériau dans le régime de fluage diffusionnel, avec une diminution de la vitesse de fluage d'un facteur 10 à 100 par rapport à la microstructure quasi-équiaxe. Sur ce point, les résultats de D. Kaddour sont confirmés pour une plage plus étendue de conditions d'essai.

L'effet de renfort est moins prononcé lorsque la température d'essai ou la contrainte augmente.

Un modèle basé sur l'équation de Norton a pu être identifié pour les deux régimes de fluage. Ce modèle représente de manière satisfaisante les vitesses de déformation obtenues entre 650 et 850°C sur des éprouvettes préalablement passées par le domaine β_{Zr}. L'écart entre résultats expérimentaux et prédictions du modèle au-delà de 900°C reste à explorer.

VI.2. Comportement mécanique lors d'un essai de fluage anisotherme

L'étude de G. Trego montre que la taille de grains β_{Zr} influe fortement sur le comportement en fluage du $M5_{Framatome}$ pour les microstructures quasi-équiaxes. L'effet de renfort observé après un passage dans le domaine β_{Zr} est, lui aussi, dépendant d'une modification de la microstructure. Ces travaux ont cependant été réalisés dans des conditions isothermes, après un palier de stabilisation de la microstructure. Ils ne peuvent pas être directement utilisés dans des conditions pour lesquelles la microstructure n'est pas stabilisée.

Des essais de fluage anisothermes ont donc été réalisés afin d'étudier le comportement du $M5_{Framatome}$ *au cours* de ces différentes évolutions microstructurales et de le comparer aux résultats obtenus pour une microstructure *qui n'évolue pas* au cours de l'essai.

VI.2.1. Description et réalisation des essais de fluage anisothermes

Les cycles thermiques décrits dans la section précédente ont été réalisés sous une faible précharge, entre 0,2 et 1,2 MPa (cf. Figure VI.16, cf. chapitre II section II.5.4). Ces parties de cycles peuvent donc être considérées comme un nombre important d'essais de fluage anisotherme sous faible charge, qui ont été exploités ici.

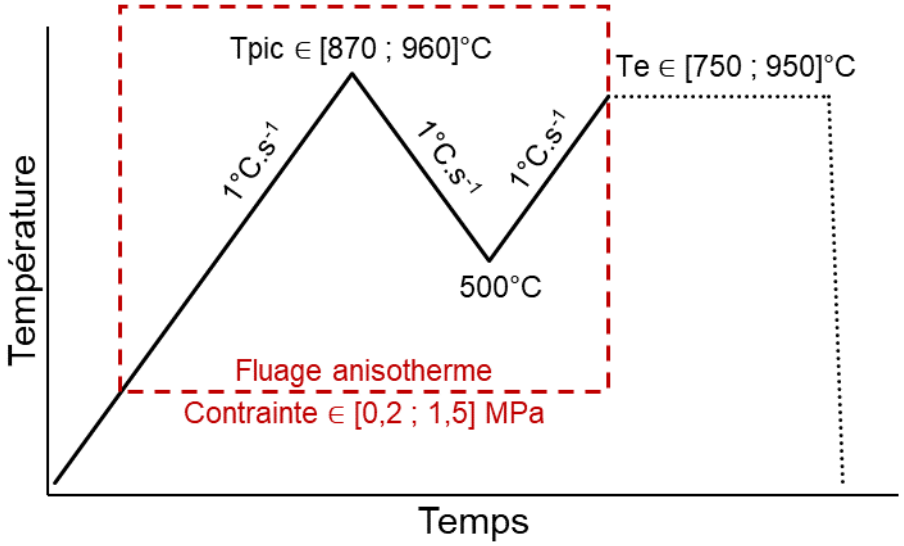

Figure VI.16. Illustration de la portion du cycle thermique des essais de fluage qui a été analysée comme un essai de fluage anisotherme à basse contrainte.

En complément, des essais de fluage anisothermes avec des contraintes de 2, 3, 5 et 10 MPa, plus proches des contraintes testées lors des essais de fluage isothermes, ont été réalisés. Pour ces nouveaux essais, deux types de cycles thermiques ont été utilisés.

Le premier est présenté sur la Figure VI.17. Il est constitué de deux pics de température jusqu'à 1000°C, à la vitesse « de base » de $1°C.s^{-1}$. De cette manière, l'effet de l'historique de température sur la vitesse de déformation a pu être étudié, le premier chauffage étant le seul segment avant un passage dans le domaine β_{Zr}. La charge a été appliquée soit dès le premier chauffage, soit à partir du second chauffage, le second cas permettant « d'économiser » de la déformation lors du premier pic dans le cas des charges plus élevées (cf. II.5.4.3). Dans le cas de l'application de la charge à partir du second chauffage, une faible précharge (< 1 MPa) est appliquée pour le premier pic, comme dans le cas des essais de fluage isothermes.

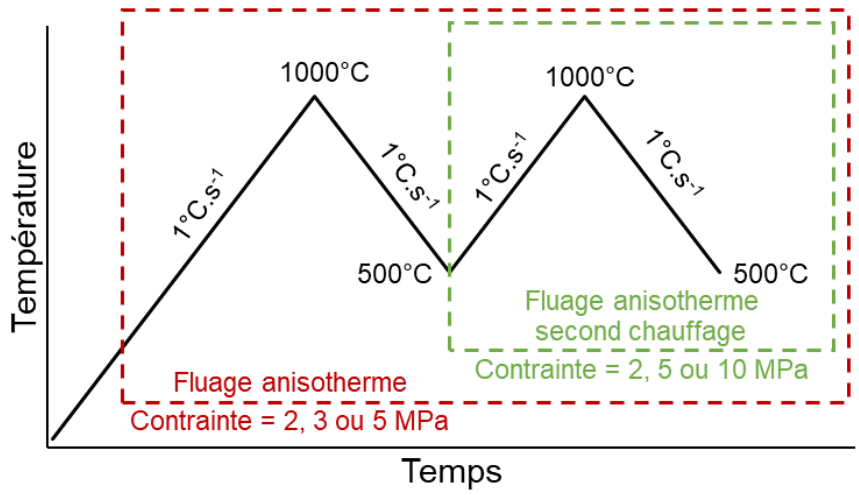

Figure VI.17. Premier type de cycle thermique utilisé pour l'étude du fluage anisotherme pour des contraintes supérieures ou égales à 2 MPa.

Le second type de cycle thermique utilisé pour les essais de fluage anisotherme est présenté sur la Figure VI.18. Il présente un premier pic à 900°C afin de pouvoir comparer les vitesses de déformation obtenues au premier chauffage, au premier refroidissement et au second chauffage sans passer dans le domaine β_{Zr}. Deux essais ont été réalisés, sous des contraintes respectives de 2 et 3 MPa. La charge a été appliquée dès le premier chauffage. Dans le cas de la contrainte 3 MPa, la vitesse de 10°C.s^{-1} a été utilisée au second chauffage afin d'économiser de la déformation sur ce segment.

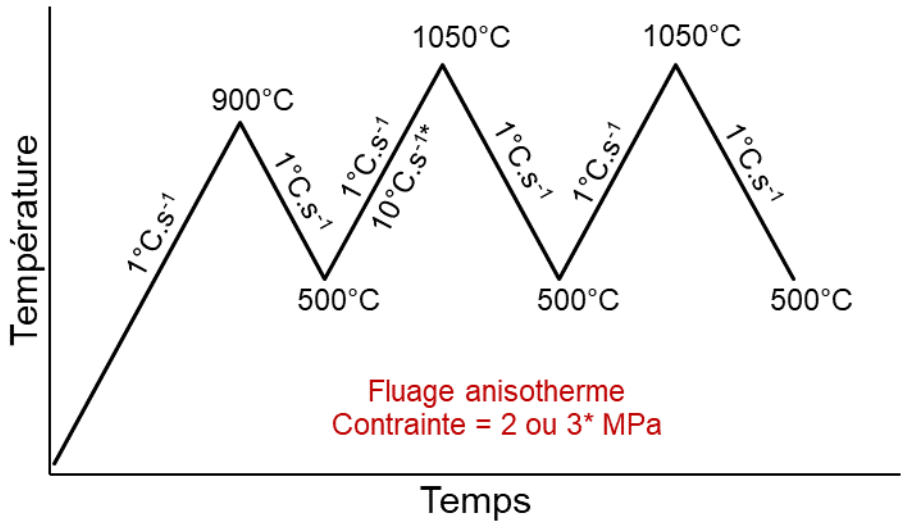

Figure VI.18. Second type de cycle thermique utilisé pour l'étude du fluage anisotherme pour des contraintes supérieures ou égales à 2 MPa.

VI.2.1.1. Reproductibilité et validité des essais

La Figure VI.19 illustre la bonne reproductibilité des courbes de déformation obtenues lors des essais anisothermes en fonction de la charge appliquée. Pour des contraintes identiques, les courbes se superposent de manière satisfaisante. L'allure des courbes sera commentée dans la section suivante. Pour les essais sous des charges plus élevée une reproductibilité similaire est attendue.

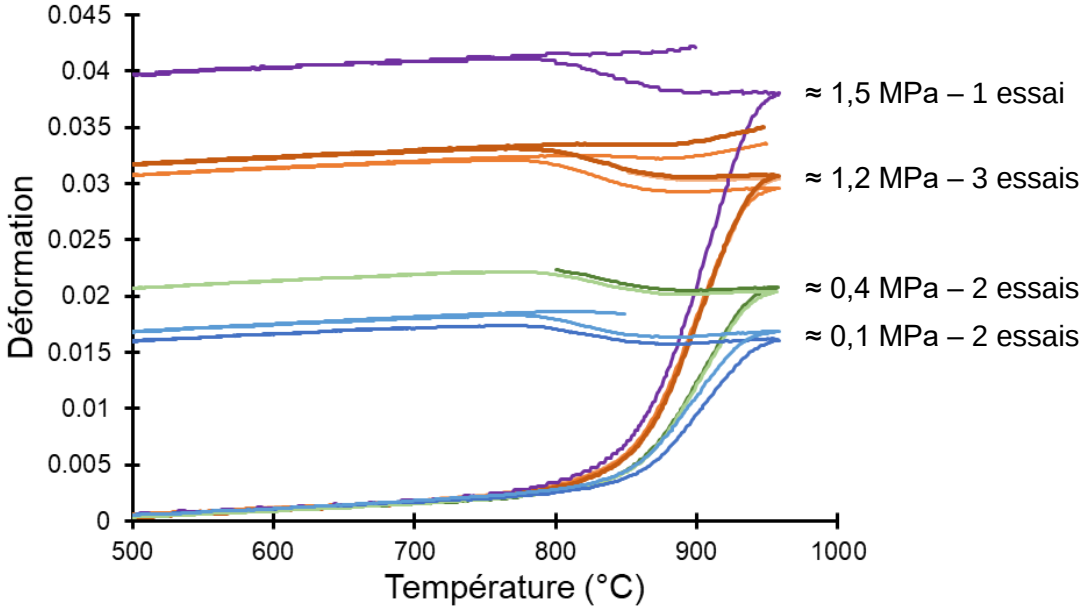

Figure VI.19. Reproductibilité des essais de fluage anisothermes.

Un autre indicateur de la validité de ces essais est donné par la comparaison d'un essai de fluage anisotherme au premier chauffage à 1°C.s^{-1} avec les essais réalisés par D. Kaddour [04KAD] pour la même contrainte (ici 2 MPa) avec des vitesses de chauffage de 0,17 et 5°C.s^{-1} (cf. Figure VI.20).

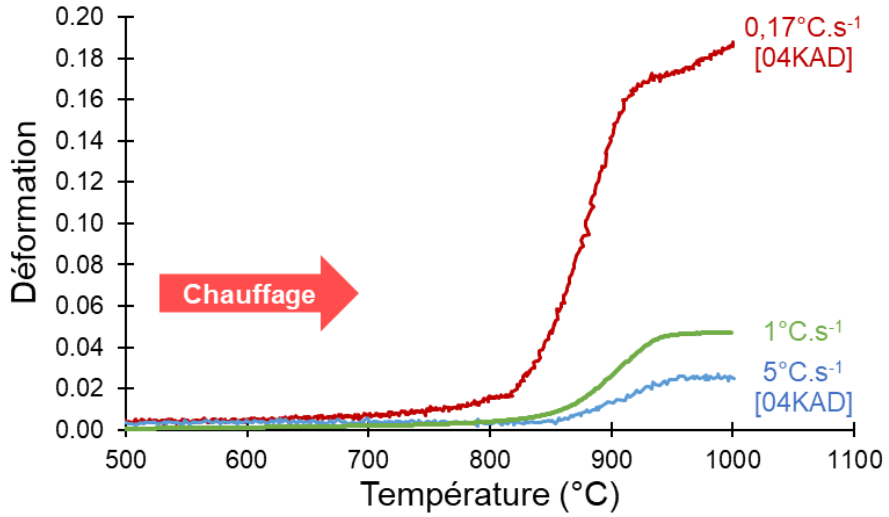

Figure VI.20. Courbes de déformation par fluage obtenues lors d'un chauffage aux vitesses de 0,17, 1 et 5°C.s^{-1} sous 2 MPa. Les courbes à 0,17 et 5°C.s^{-1} sont tirées de [04KAD].

Dans le cas des vitesses 1 et 5°C.s^{-1}, les deux courbes ont des allures similaires avec une pente très faible en fin de chauffage. Pour la vitesse plus lente de 0,17°C.s^{-1}, une pente plus élevée est obtenue en fin de chauffage.

La Figure VI.21 trace l'évolution de la déformation obtenue entre 500 et 1000°C en fonction du temps passé entre les deux températures (inversement proportionnel à la vitesse de chauffage). Une dépendance linéaire est obtenue, comme cela est attendu pour une déformation purement due au fluage (déformation proportionnelle au temps passé), ce qui montre que ces essais donnent des résultats cohérents entre eux.

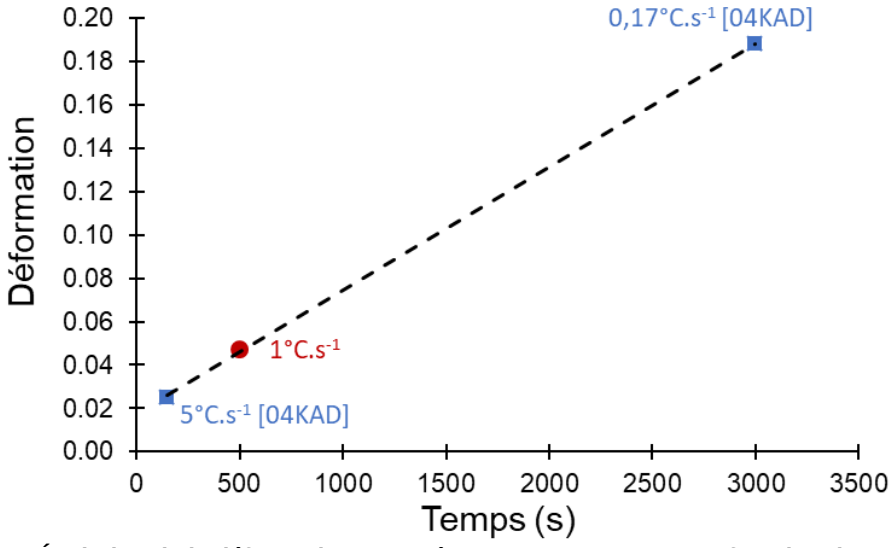

Figure VI.21. Évolution de la déformation mesurée entre 500 et 1000°C en fonction du temps passé entre les deux températures pour des essais de fluage anisothermes au chauffage sous 2 MPa.

VI.2.1.2. Comparaison qualitative des comportements en conditions isotherme et anisotherme

Dans un premier temps, il a été vérifié de manière qualitative que les différentes observations faites sur le comportement en fluage du $M5_{Framatome}$ sur la base des essais isothermes étaient retrouvées dans le comportement anisotherme.

Pour cela, les courbes de fluage anisotherme sous 1,2 MPa obtenues pour Tpic = 900°C (sous le seuil) et Tpic = 960°C (au-dessus du seuil) sont comparées sur la Figure VI.22.

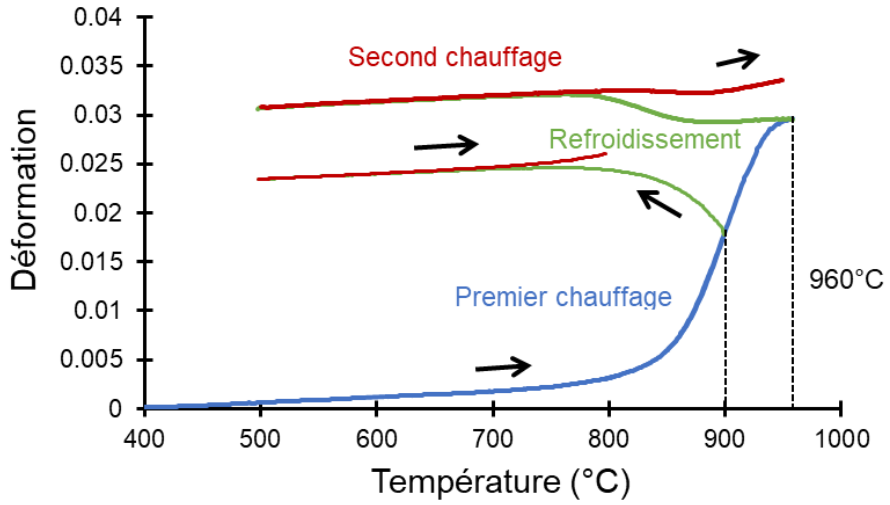

Figure VI.22. Courbes de fluage anisothermes sous 1,2 MPa obtenues pour Tpic = 900 et 960°C.

Dans les deux cas, la majorité de la déformation est obtenue au premier chauffage avec 1,3% entre 700 et 900°C et 2,8% entre 700 et 960°C. Pour la suite du cycle thermique, deux conditions se distinguent :

- pour Tpic = 900°C l'échantillon continue de se déformer de manière significative (+0,7%) jusqu'à 700°C lors du refroidissement. Entre 700 et 500°C au refroidissement puis au second chauffage, le matériau se contracte puis se dilate linéairement. Sur cette gamme de température, la vitesse de déformation par fluage est négligeable devant la contraction/dilatation thermique de l'éprouvette. A partir de 700°C au second chauffage, la déformation semble suivre une évolution similaire à celle observée au premier chauffage (0,1% entre 700 et 800°C dans les deux cas).

- pour Tpic = 960°C, comparativement au premier chauffage, la déformation obtenue au refroidissement et au second chauffage est bien plus faible avec une déformation totale, sur ces deux segments, de 0,3%. Cela est en accord avec les résultats des essais isothermes qui montrent un effet de renfort important après un passage à 960°C. L'évolution de la déformation en fonction de la température est différente par rapport à la condition Tpic = 900°C. En effet, une contraction est obtenue au début du refroidissement et jusqu'à environ 900°C, suivie d'un allongement jusqu'à 750°C environ et d'une nouvelle phase de contraction. Ce comportement est particulièrement visible sur les courbes de vitesse de déformation en fonction de la température, présentées sur la Figure VI.23.a pour différents échantillons. Avec la même échelle de température sur la Figure VI.23.b, on peut voir que la perturbation créée par la transformation de phases en dilatométrie se produit sur la même gamme de température. Il est donc probable que le pic observé sur la vitesse de déformation lors

des essais de fluage à faible contrainte pour Tpic = 960°C ne soit pas associé à une déformation par fluage mais plutôt au changement de volume lié à la transformation de phases.

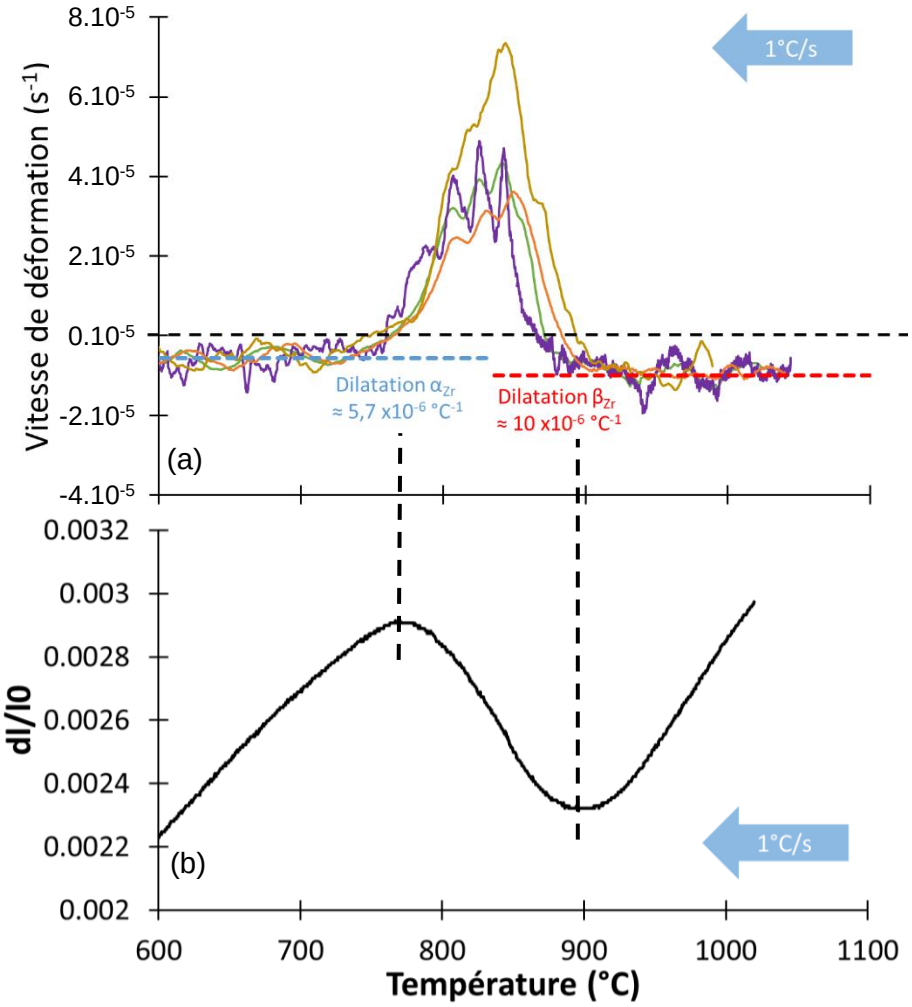

Figure VI.23. Variation de la vitesse de déformation pour (a) des essais de fluage anisotherme pour refroidissement à 1°C sous très faible contrainte (≤ 1,2 MPa) mise en relation avec (b) une courbe de dilatométrie obtenue pour un refroidissement à 1°C.s^{-1}.

De la même manière, au second chauffage une légère contraction est observée aux températures associées à la transformation de phases (cf. Figure VI.22). Dans l'analyse plus poussée des vitesses de déformations anisothermes, il a donc été nécessaire de retirer la contribution de la dilatation thermique afin de ne garder que la contribution du fluage.

Ces essais montrent donc, comme pour le comportement en fluage isotherme, qu'un passage dans le domaine β_{Zr} modifie le comportement en fluage du matériau *au cours du cycle thermique*.

Une première illustration de cet effet de renfort est présentée sur la Figure VI.24, qui compare la courbe de déformation obtenue lors d'un essai sous 5,3 MPa au premier chauffage à deux courbes obtenues pour des essais où l'une éprouvette a été préchargée à 0,4 MPa pour le premier pic (passage dans le domaine β_{Zr}) puis chargée à 5,3 ou 10 MPa au second chauffage.

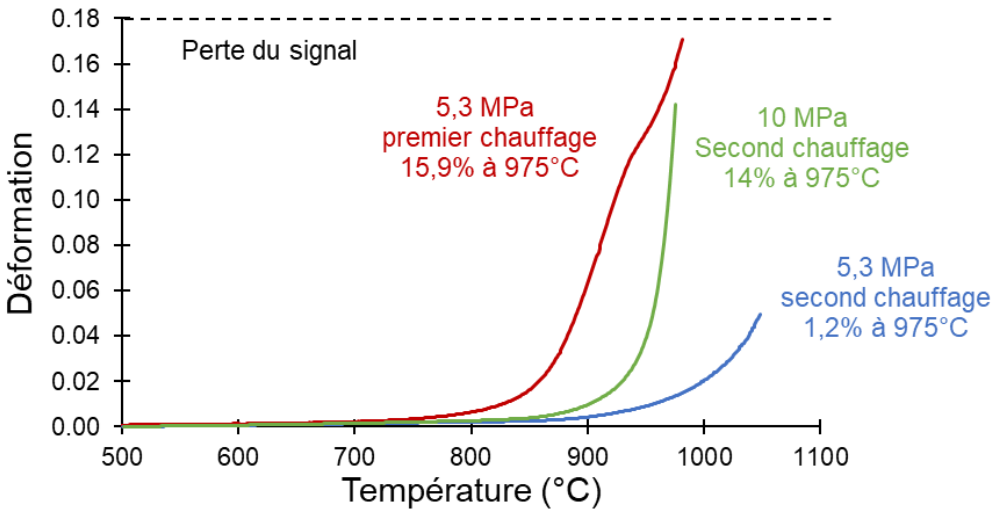

Figure VI.24. Comparaison des courbes de déformation au chauffage en fonction de la température pour des essais de fluage anisothermes sous 5,3 et 10 MPa.

La déformation obtenue, pour une même contrainte, au second chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr} est plus de 10 fois inférieure à celle d'une éprouvette chauffée sous 5,3 MPa sans cycle thermique préalable. La déformation obtenue pour le même cycle thermique sous 10 MPa est, elle aussi, inférieure à celle obtenue sous 5,3 MPa (soit une contrainte presque deux fois inférieure) dans le cas d'un premier chauffage. L'effet de renfort constaté en fluage isotherme est donc retrouvé.

La Figure VI.25.a présente le cycle thermique réalisé pour un essai de fluage anisotherme, sous 2 MPa. Comme pour les essais isothermes, on souhaite comparer le comportement mécanique dans les différents segments du cycle thermique, avec ou sans passage par le domaine β_{Zr}. La Figure VI.25.b trace l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la température, pour ce cycle thermique. Chaque segment est coloré de manière spécifique et ces couleurs se correspondent sur les deux graphiques. Les courbes en trait plein représentent les segments *avant* un passage dans le domaine β_{Zr} et les courbes en tirets représentent les segments *après* un passage dans le domaine β_{Zr}. La valeur de contrainte choisie (2 MPa) est suffisamment basse pour être appliquée durant tout l'essai tout en garantissant de démonter l'éprouvette en fin d'essai.

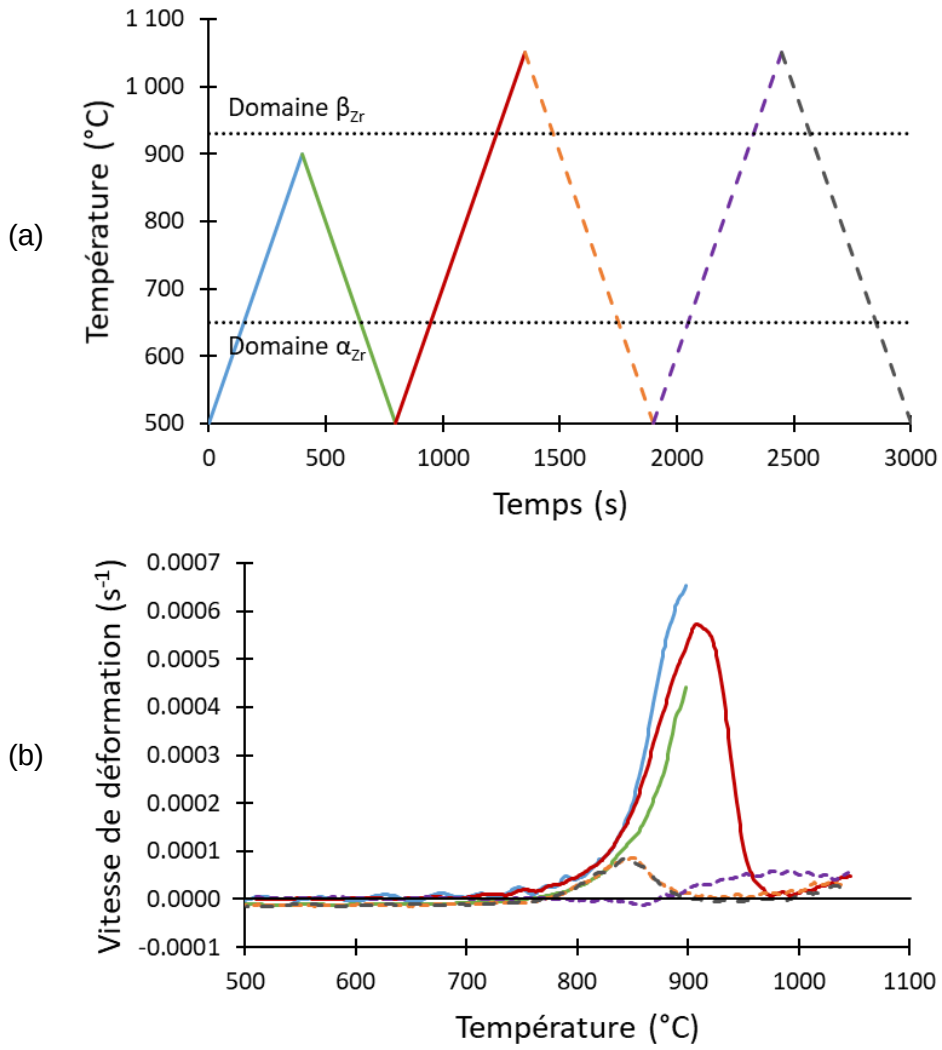

Figure VI.25. (a) Cycle thermique d'un essai de fluage anisotherme à 1°C.s^{-1} sous 2 MPa et (b) évolution de la vitesse de déformation au cours de l'essai.

Comme dans le cas des essais isothermes, les vitesses de déformation obtenues pour un premier chauffage, premier refroidissement et second chauffage sans passer dans le domaine β_{Zr} sont très proches (rapport inférieur à un facteur 2) pour une même température.

Après le passage dans le domaine β_{Zr}, la vitesse de déformation au réchauffage est plus élevée (d'un facteur 5 environ) que les vitesses de déformation pour les deux refroidissements pour des températures supérieures à 900°C. Les courbes obtenues pour ces deux refroidissements sont d'ailleurs superposées sur toute la gamme de température.

Dans le domaine biphasé, les trois courbes, obtenues après un passage dans le domaine β_{Zr}, sont visiblement affectées par la contribution de la variation de volume liée à la transformation de phases. Il sera donc nécessaire de retirer cette contribution avant de pouvoir comparer les comportements.

Il est intéressant de noter que la vitesse de déformation au troisième chauffage, après un passage dans le domaine β_{Zr} (courbe violette), est plus élevée que celle obtenue au second chauffage (courbe rouge) à partir de 960°C. Ce résultat sera commenté dans la suite.

Au final, l'équivalence de comportement de fluage entre le chauffage et le refroidissement avant un passage dans le domaine β_{Zr} est bien retrouvée. Après un passage dans le domaine β_{Zr}, un effet de renfort est aussi observé mais l'équivalence entre le comportement au chauffage et au refroidissement n'a pas pu être confirmée à cause de la contribution de la variation de volume associée à la transformation de phase.

Dans les sections suivantes, les deux typologies de comportement en fluage anisotherme mises en évidence ici, pour des microstructures quasi-équiaxes et de type Widmanstätten obtenues respectivement avant et après un passage dans le domaine β_{Zr}, seront traitées séparément.

VI.2.2. Comportement mécanique en fluage anisotherme sans passage par le domaine 100% β_{Zr}

VI.2.2.1. Retrait de la contribution de la dilatation thermique à la vitesse de déformation mesurée

La comparaison de la vitesse de déformation en fluage avec la courbe de dilatométrie au refroidissement sur la Figure VI.23 a permis de mettre en évidence que les variations de volume dues à la dilatation thermique et à la transformation de phases jouaient un rôle non-négligeable pour les essais de fluage au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. Tant que ce domaine n'a pas été atteint, la vitesse de déformation obtenue, au chauffage comme au refroidissement, est comparativement plus élevée.

L'amplitude de la déformation mesurée en dilatométrie (-0,6 $\times 10^{-3}$[3]) est faible par rapport à celle mesurée en fluage au premier chauffage dans le domaine biphasé (au moins +7 $\times 10^{-3}$ sur la même gamme de températures). De ce fait, afin de simplifier le dépouillement, les courbes de vitesses de déformation ont simplement été corrigées de la dilatation thermique dans les domaines monophasés. Dans le domaine biphasé, le coefficient de dilatation thermique considéré a été calculé avec une loi des mélanges entre les coefficients dans les domaines monophasés, en utilisant les fractions de phase estimées avec le modèle cinétique du chapitre V. La Figure VI.26 illustre un exemple de correction pour un essai anisotherme au chauffage sous 0,2 MPa.

[3] Moyenne mesurée au refroidissement et au second chauffage en dilatométrie.

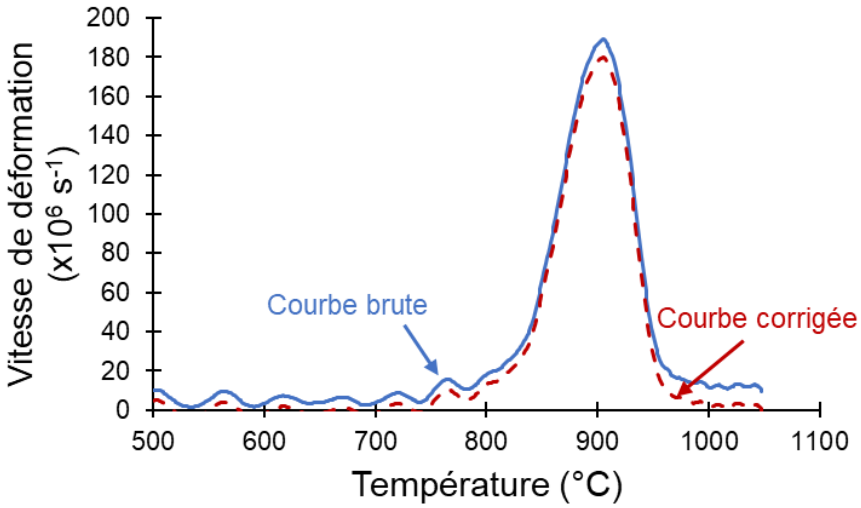

Figure VI.26. Exemple de correction d'une courbe de fluage anisotherme au premier chauffage.

Après correction, la vitesse de déformation est quasiment nulle jusqu'à 750°C et redevient très faible vers 1000°C. D'après le modèle de Trego dans le domaine β_{Zr}, le matériau flue à 8 x10^{-8} s^{-1} sous 0,2 MPa et à 1000°C, ce qui est cohérent avec ce résultat.

En prenant en compte l'incertitude expérimentale liée au dispositif et à la mesure de la vitesse de fluage anisotherme, les vitesses inférieures à 10^{-6} s^{-1} seront considérées comme négligeables ici.

VI.2.2.2. Etude des vitesses de fluage en condition anisotherme

La Figure VI.27 donne l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la température au premier chauffage pour des contraintes comprises entre 0,2 et 5 MPa.

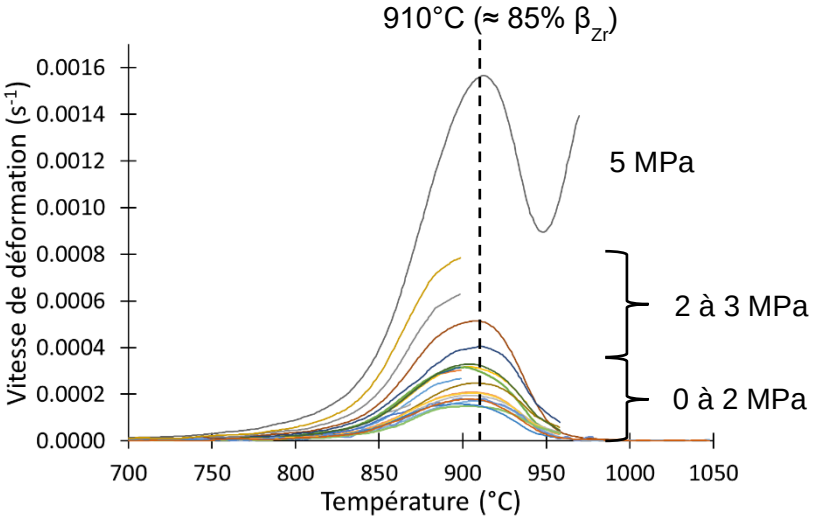

Figure VI.27. Evolution de la vitesse de déformation au cours d'un premier chauffage sous des contraintes comprises entre 0 et 5 MPa. Les courbes interrompues sont relatives à des cycles de chauffage n'ayant pas dépassé 900°C.

Pour les contraintes inférieures à 2 MPa, la vitesse de déformation augmente avec la température, atteint sa valeur maximale autour de 910°C avant de décroître jusqu'à une valeur faible et stable à partir de 980°C. Ces deux températures correspondent respectivement à 85% et 100% de phase β_{Zr} transformée, pour la vitesse de chauffage utilisée ici : 1°C.s^{-1}. Ce résultat est cohérent avec la littérature puisqu'il a, en effet, été observé sur des essais isothermes qu'à faible contrainte, la vitesse de déformation pouvait être plus élevée dans le domaine biphasé que dans les deux domaines monophasés [04KAD, 11TRE]. C'est ce même phénomène qui est mis en cause pour expliquer l'amplitude anormale de la contraction obtenue lors des essais de dilatométrie à 1°C.s^{-1} (cf. AII.2).

Pour les contraintes entre 2 et 3 MPa, la déformation augmente toujours avec la contrainte appliquée. Un maximum pourrait aussi se dessiner au-dessus de 900°C. Les cycles en question n'ayant pas dépassé 900°C, les courbes sont cependant incomplètes et on ne peut pas extrapoler avec certitude le comportement aux plus hautes températures.

Pour la contrainte de 5 MPa, un pic centré sur 910°C est aussi observé mais, après un minimum à 950°C, la vitesse de déformation augmente de nouveau fortement avec la température. La diminution de la vitesse jusqu'à 950°C pourrait s'expliquer par le grossissement des grains en fin de transformation. Cette hypothèse est testée de la manière suivante. À l'aide des équations du modèle de G. Trego pour le comportement de la phase β_{Zr}, il est possible de tracer, pour une contrainte fixée, l'évolution (avec la température) de la taille de grains à partir de laquelle la déformation passe du régime diffusionnel au régime dislocation. Cette évolution est tracée pour les contraintes 1, 2, 5 et 10 MPa sur la Figure VI.28. Dans le cas d'une contrainte de 5 MPa, la taille de grains critique pour changer de régime est de 40 µm. Sachant que pour un chauffage à 10°C.s^{-1} cette taille de grain est atteinte pour une température d'environ 960°C (cf. III.1.2.2.), il est tout à fait possible que pour un cycle de chauffage à 1°C.s^{-1} cette taille soit atteinte dès 950°C. Pour les contraintes inférieures à 2 MPa, la taille de grains nécessaire à cette transition est d'au moins 85 µm à 1000°C.

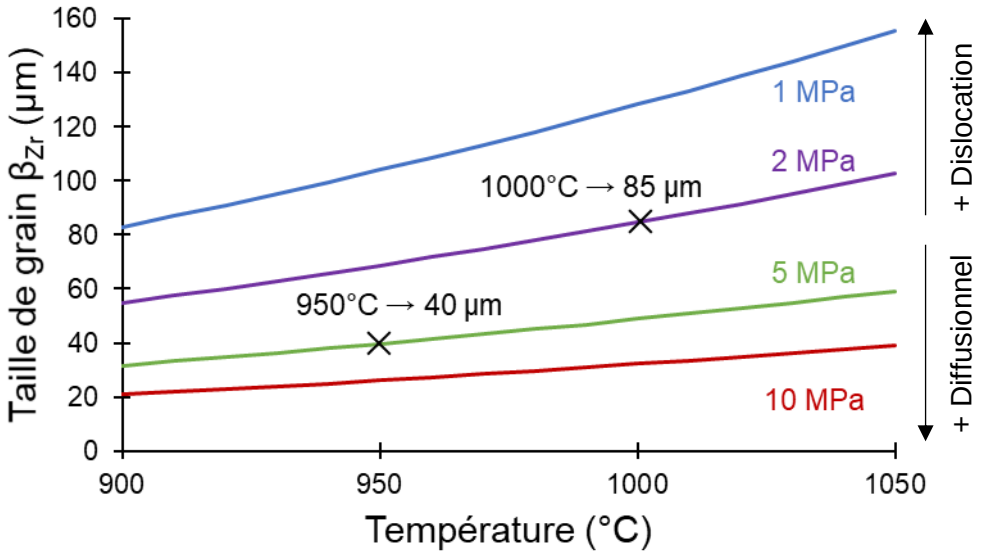

Figure VI.28. Modélisation, à l'aide du modèle de G.Trego [11TRE], de la taille de grains β_{Zr} à atteindre pour passer du régime diffusionnel au régime dislocation en fonction de la température et de la contrainte.

La Figure VI.29 montre, pour différentes températures, l'évolution de la vitesse de déformation (instantanée, relevée point par point) en fonction de la contrainte. On y voit bien l'augmentation

jusqu'à 900°C suivie de la diminution à 950°C. Pour les contraintes entre 1 et 5 MPa, la pente de ces courbes, formellement analogue à un coefficient de Norton, est proche de 1 ce qui confirme que le régime de déformation est diffusionnel lors d'un chauffage anisotherme. Pour les contraintes inférieures à 1 MPa, la vitesse de déformation reste stable. Nous ne disposons pas à ce jour d'éléments d'explication de ce résultat.

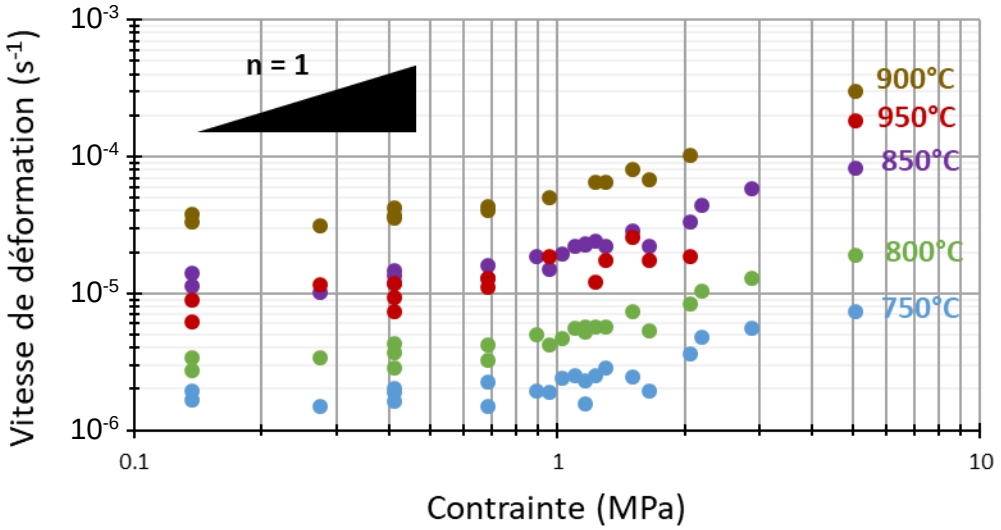

Figure VI.29. Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte pour différentes températures d'une rampe de chauffage à 1°C.s^{-1}.

VI.2.2.3. Comparaison entre les vitesses de fluage en conditions anisotherme et isotherme

L'objectif de cette section est de comparer les vitesses de déformations obtenues à partir des essais anisothermes à celles obtenues sur les essais isothermes de D. Kaddour et aux vitesses estimées dans les conditions anisothermes à l'aide du modèle de G. Trego.

Pour réaliser le calcul avec le modèle de Trego, il est nécessaire de fournir la taille de grain β_{Zr} pour chaque température. Cette évolution avait été estimée pour les essais à 10°C.s^{-1} grâce à des observations microstructurales post-essai de dilatométrie (cf. AII.1.1) mais les essais anisothermes ont été réalisés à 1°C.s^{-1} [(4)]. Cette estimation ne peut donc pas être utilisée telle quelle, compte tenu de la cinétique rapide de croissance des grains β_{Zr} en fin de transformation.

Les micrographies réalisées sur les échantillons maintenus en fluage à la température maximale de 870 et 900°C ont montré des microstructures proches de celles de l'état de réception (cf. Figure VI.5). La taille des grains β_{Zr} juste après avoir atteint 870 et 900°C sera donc assimilée à celle des grains α_{Zr} de l'état de réception, soit environ 6,3 µm d'après G. Trego [11TRE]. Pour simplifier le calcul, on suppose que la taille de grain β_{Zr} reste constante à cette valeur jusqu'à la température du pic de vitesse, soit 910°C (cf. Figure VI.27). A partir de cette température l'évolution de la taille de grain n'est pas connue, à part à 950°C où elle a été estimée, dans la section précédente, à 40 µm.

A l'aide de ces informations et du modèle de G. Trego, une courbe de déformation continue a donc pu être calculée entre 650 et 910°C, en considérant une taille de grains α_{Zr} et β_{Zr} constante et égale à 6,3 µm. Un calcul (ponctuel) supplémentaire a été effectué pour obtenir la vitesse de déformation à 950°C.

[(4)] Afin de limiter le gradient thermique axial sur la longueur de la zone utile.

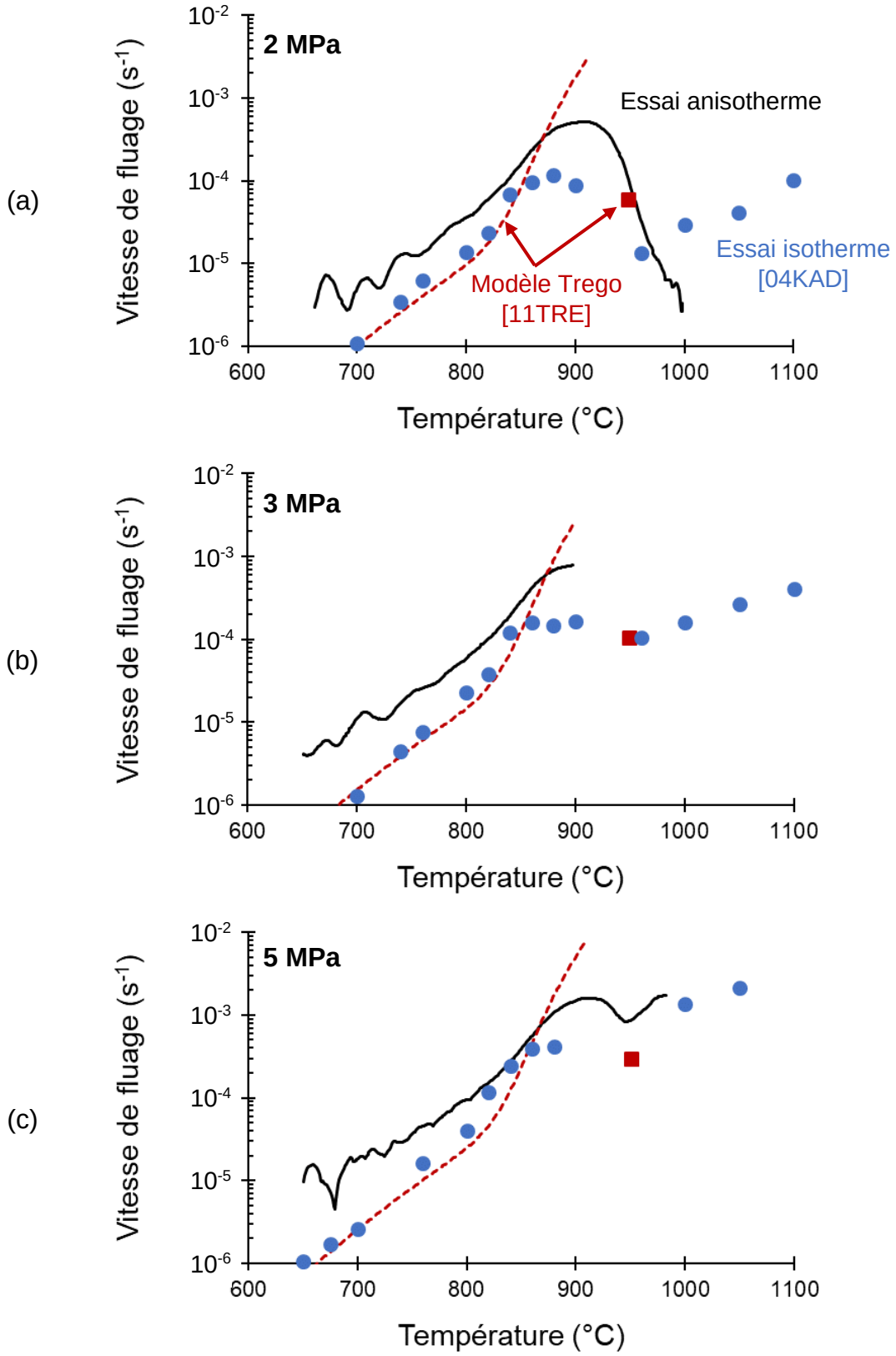

Figure VI.30. Comparaison des vitesses de fluage obtenues à 2, 3 et 5 MPa lors d'un premier chauffage à 1°C.s^{-1} avec les vitesses prédites par le modèle Trego [11TRE] et les vitesses en conditions isothermes mesurées par D. Kaddour [04KAD].

Avec les hypothèses de tailles de grains choisies, le modèle prédit des vitesses de fluage en accord avec les vitesses obtenues en conditions isothermes jusqu'à 860°C. A partir de cette température, la vitesse de déformation calculée par le modèle augmente très fortement et dépasse même la vitesse de fluage en condition anisotherme qui était plus rapide jusque-là. A 910°C, le modèle ne montre pas de signe de ralentissement de la vitesse de déformation car la taille de grain β_{Zr} a été supposée constante pour le calcul, alors qu'en réalité elle augmente. On peut supposer qu'en conditions anisothermes, l'effet de l'augmentation de la taille de grain au cours du cycle thermique surpasse l'effet de l'augmentation de la température vis-à-vis du fluage.

La température du maximum de vitesse observée en conditions anisothermes est supérieure d'environ 30°C par rapport à celle obtenue en conditions isothermes. La température au niveau de ce maximum étant associée à une fraction de phase β_{Zr} d'environ 85% (cf. Figure VI.27), ce phénomène peut être interprété de deux manières complémentaires :

- La première est le décalage, vers les hautes températures, de la cinétique de transformation à la vitesse de chauffage de 1°C.s^{-1} par rapport aux conditions de quasi-équilibre représentatives des essais de fluage isotherme. D'après les essais de DRXS à cette vitesse et le modèle d'équilibre, ce décalage est inférieur à 10°C pour les fractions de phase β_{Zr} supérieures à 80% (cf. V.4.1.).
- La seconde est la différence de taille de grains, à la même température, entre le chauffage à 1°C.s^{-1} et l'essai de fluage isotherme sur microstructure stabilisée. On peut imaginer que la taille de grain est plus élevée dans la microstructure stabilisée, la vitesse de fluage dans le régime de Coble y serait donc plus faible que dans la microstructure en cours d'évolution.

En conditions isothermes, la vitesse de déformation augmente de manière linéaire avec la température, à partir de 950°C, pour les trois contraintes. Ce comportement correspond au régime de fluage dislocation. Dans le cas des essais anisothermes à 1°C.s^{-1}, où la taille de grain évolue avec la température, cette réaugmentation n'est obtenue que pour la contrainte de 5 MPa. Cela montre bien l'impact du couple (taille de grains, contrainte) sur la transition de régime de fluage dans le domaine β_{Zr}.

Cette étude permet de mettre en évidence les possibilités mais aussi les limites d'un modèle de fluage identifié sur la base d'essais isothermes et dépendant explicitement de la taille de grains, quant à la description du comportement en fluage anisotherme. L'application à un cycle thermique quelconque demande en effet une connaissance, à tout instant, de la microstructure. Si les fractions de phase sont accessibles par des méthodes de suivi continu, il n'en est pas de même de la taille de grain. De plus, l'applicabilité du modèle de Coble sur une microstructure avec des interfaces en mouvement n'a, à notre connaissance, jamais été vérifiée.

En son état actuel (G. Trego), le modèle de fluage de la microstructure quasi-équiaxe surestime le risque de forte déformation dans le domaine biphasé. Il est cependant fiable, pour les conditions testées, jusqu'à 860°C ainsi qu'à 950°C.

VI.2.3. Comportement mécanique en fluage anisotherme après un passage dans le domaine 100% β_{Zr}

VI.2.3.1. Retrait de la contribution de la dilatation thermique à la vitesse de déformation mesurée

La déformation au refroidissement et au second chauffage, lors des essais de fluage anisotherme, suit une allure semblable à celle observée en dilatométrie, comme le montre la Figure VI.31. Pour la dilatométrie, une courbe à la vitesse 10°C.s^{-1} a été utilisée pour l'exemple car nous n'avons pas réalisé d'essais à 1°C.s^{-1} au second chauffage.

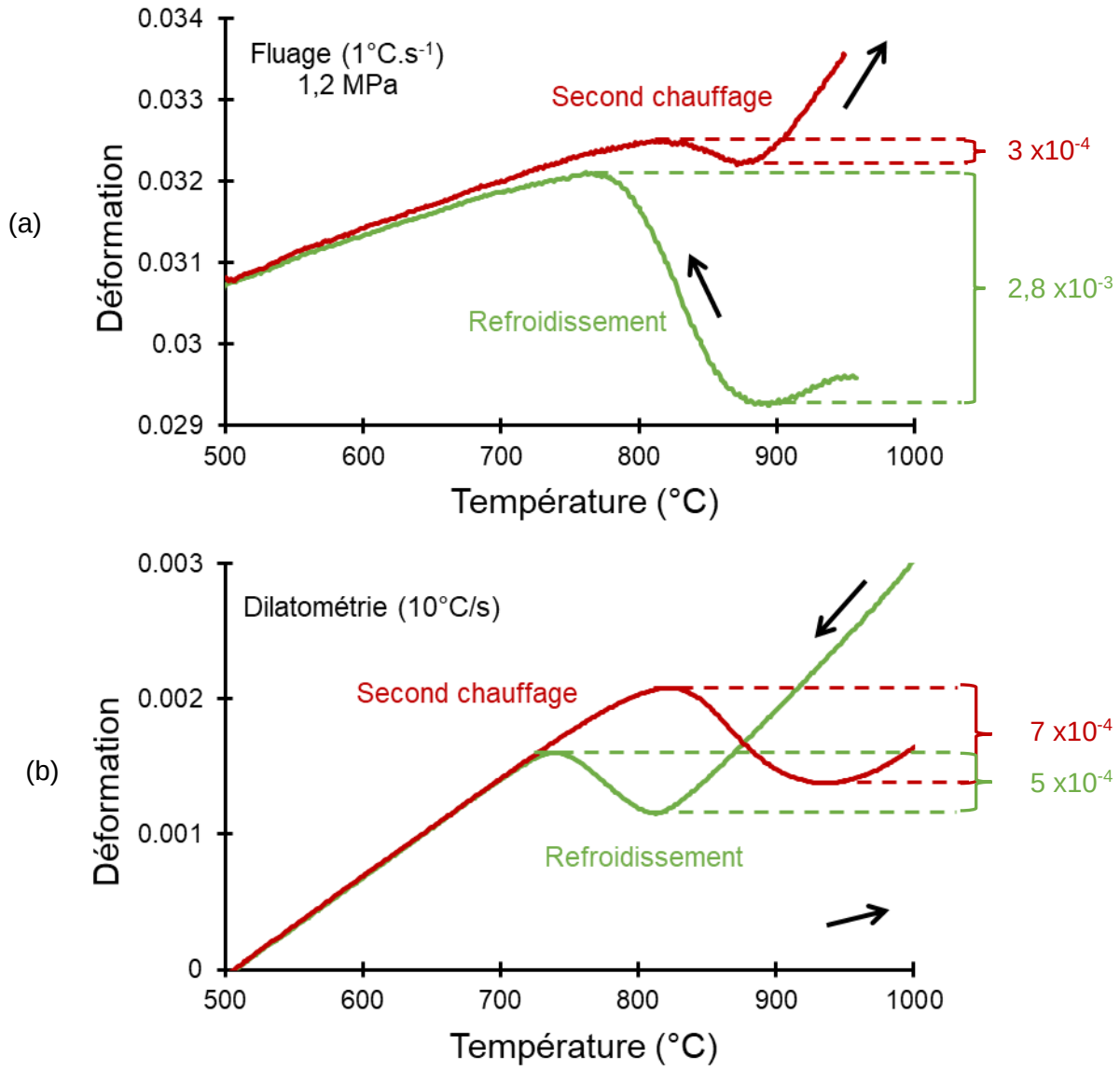

Figure VI.31. Amplitude de la dilatation/contraction sur les gammes de température associées aux transformations de phases au refroidissement/chauffage post-β_{Zr} en (a) fluage anisotherme à 1°C.s^{-1} sous 1,2 MPa et (b) dilatométrie à 10°C.s^{-1}.

Ce phénomène pourrait être dû à l'effet de renfort de la microstructure qui réduirait la déformation par fluage, à tel point que la variation de longueur liée à la transformation de phase devient prépondérante.

Dans le cas du chauffage, la contraction débute à la même température sur les deux graphes, malgré la différence de vitesse de chauffage. Ceci, s'explique par le faible effet de la vitesse

sur le décalage de la cinétique de transformation de phase au chauffage (cf. V.1.1.). Au refroidissement cet effet est plus marqué, ce qui est cohérent avec le décalage observé entre l'essai de fluage et celui de dilatométrie. Ce dernier étant plus rapide, le domaine de dilatation associé à la transformation de phase se situe à plus basse température.

La Figure VI.32 trace l'évolution de l'amplitude de la dilatation au refroidissement et de la contraction au second chauffage en fonction de la contrainte. La valeur moyenne des amplitudes mesurées en dilatométrie pour les deux segments est aussi représentée pour comparaison. En dilatométrie, ces amplitudes sont reproductibles après un passage dans le domaine β_{Zr}.

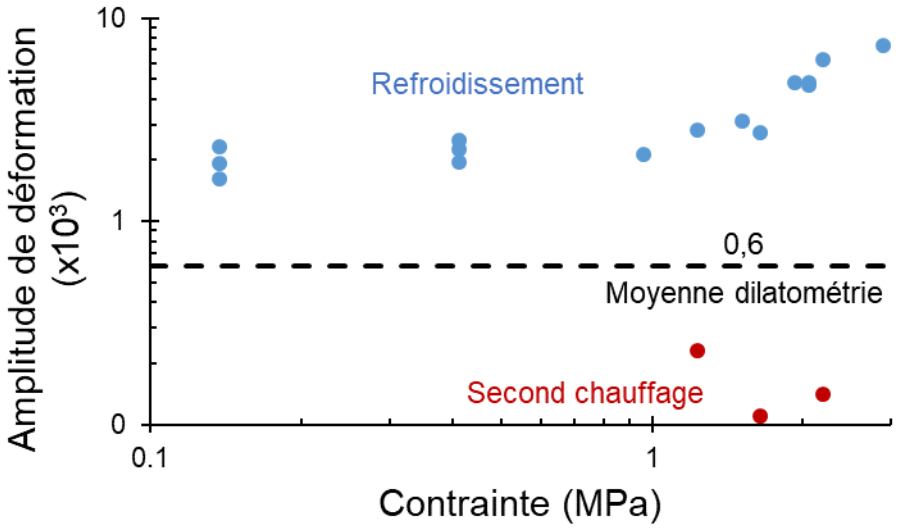

Figure VI.32. Evolution de l'amplitude de la déformation mesurée au refroidissement et au second chauffage, aux températures associées à la transformation de phase, en fonction de la contrainte. La contraction moyenne obtenue au refroidissement en dilatométrie est tracée pour comparaison.

L'amplitude de la dilatation, mesurée au refroidissement lors des essais de fluage, augmente linéairement avec la contrainte à partir de 1 MPa mais reste relativement constante pour les contraintes plus faibles. Dans le cas du second chauffage, peu de mesures ont pu être réalisées car la contraction n'est quasiment plus visible dès 2 MPa et seul un essai à faible contrainte a atteint le domaine β_{Zr} au second chauffage. Sur les trois essais représentés, la contraction est faible, mais bien identifiable et d'amplitude similaire.

Les amplitudes de déformation sont plus élevées au refroidissement qu'au second chauffage. La variation de longueur accompagnant la transformation de phases au refroidissement, allant dans le même sens que la charge appliquée, il est possible qu'un effet de plasticité de transformation soit observé pour ce segment. D. Kaddour [04KAD] n'en avait cependant pas observé dans son étude au premier chauffage.

Il est donc nécessaire de retirer la contribution de la variation de longueur liée à la seule transformation de phase pour pouvoir analyser spécifiquement la vitesse de fluage dans le domaine biphasé.

Pour cela, l'évolution de la vitesse de déformation en dilatométrie et au refroidissement a été ajustée par une fonction Pearson VII, comme le montre la Figure VI.33.

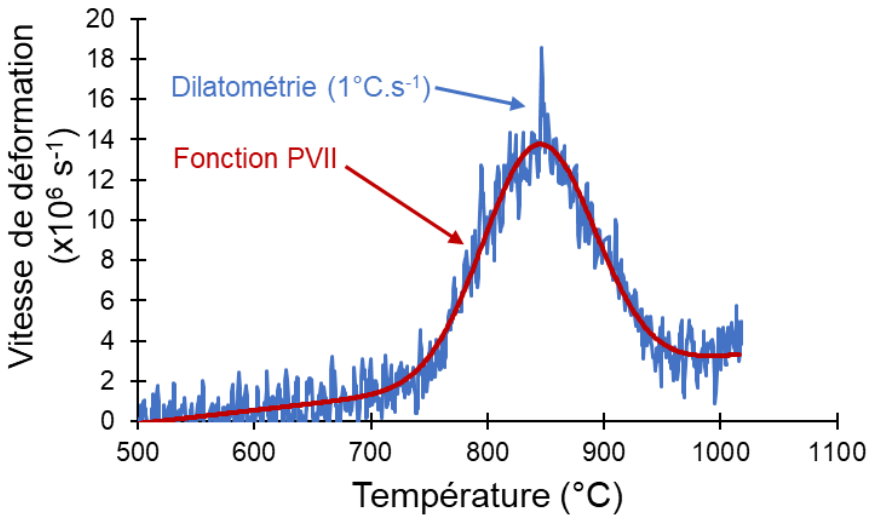

Figure VI.33. Ajustement d'une fonction PVII sur la courbe de vitesse de déformation mesurée en dilatométrie lors d'un refroidissement à 1°C.s^{-1} depuis le domaine 100% β_{Zr}.

Cette contribution simulée de la transformation de phase a été soustraite aux vitesses de déformation dans le domaine biphasé. La contribution de la dilatation thermique dans les domaines monophasés a aussi été soustraite dans ces domaines de température. Un exemple de correction est présenté sur la Figure VI.34 dans le cas d'un refroidissement sous 0,5 MPa.

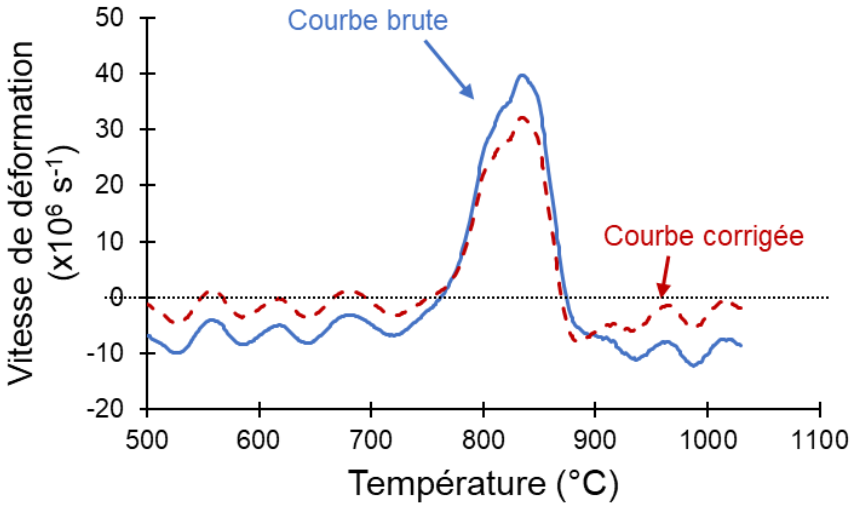

Figure VI.34. Correction de la contribution de la dilatation thermique et de la dilatation engendrée par la transformation de phases $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ sur la courbe de vitesse de déformation obtenue au refroidissement, depuis le domaine β_{Zr}, lors d'un essai de fluage anisotherme sous 0,5 MPa à 1°C.s^{-1}.

La prise en compte de ces deux facteurs n'a pas supprimé complètement ce pic de vitesse, qui intervient pendant la transformation de phases. On suppose ici que la vitesse mesurée présente une composante de fluage avec les mêmes mécanismes que la déformation obtenue pour les essais isothermes mais aussi une composante de fluage due à un couplage du chargement mécanique avec des interfaces mises en mouvement par la transformation de phase. Ce type de phénomène a été observé dans les aciers austénitiques, où la vitesse de fluage en compression augmente d'un facteur 2 (par rapport à celle d'un matériau recristallisé) tant que la recristallisation est active [18ZHA]. Cet effet est constant tout au long de la recristallisation et disparait soudainement dès que celle-ci se termine.

Nous disposons de trop peu d'éléments pour donner une explication définitive à cette augmentation importante de la vitesse de fluage dans le domaine biphasé au refroidissement depuis le domaine β_{Zr}. La vitesse de fluage dans le domaine α_{Zr} est trop faible (négligeable devant la dilatation thermique du matériau) pour être étudiée dans la configuration du fluage anisotherme. Notre analyse portera donc sur le comportement dans le domaine β_{Zr}.

Au second chauffage, le même protocole a été appliqué en utilisant un essai de dilatométrie à 10°C.s^{-1} puisque nous ne disposons pas d'essais à 1°C.s^{-1}. Les résultats des chapitres précédents montrant que l'effet de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation est faible, ce choix est acceptable. La Figure VI.35 montre le résultat de la correction sur un essai à 1,2 MPa (a) et un essai à 2 MPa (b).

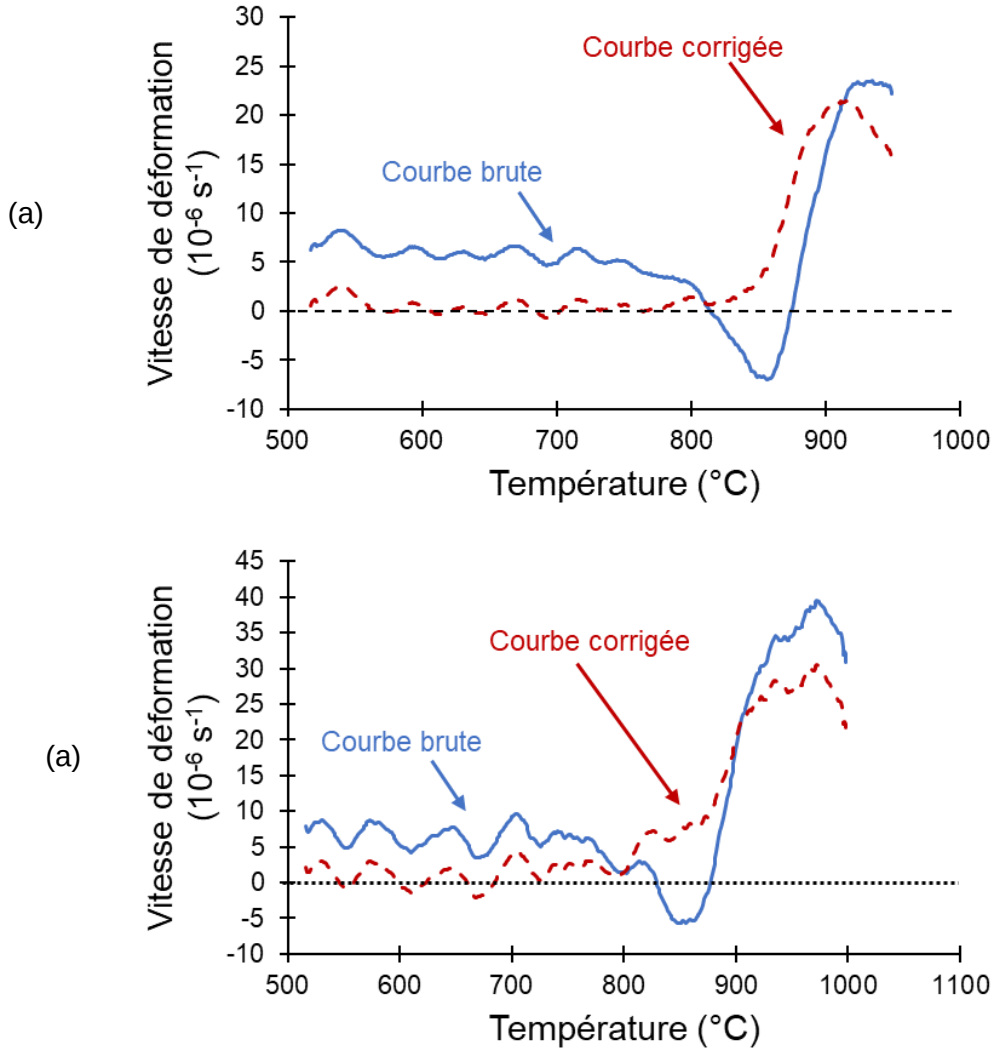

Figure VI.35. Correction de la contribution de la dilatation thermique et de la contraction du volume engendrée par la transformation de phases $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ sur la courbe de vitesse de déformation obtenue au chauffage, post-β_{Zr}, lors d'un essai de fluage anisotherme à 1°C.s^{-1} sous (a) 1,2 MPa et (b) 2,0 MPa.

Dans le cas du second chauffage, après un passage dans le domaine β_{Zr}, la correction semble efficace.

VI.2.3.2. Comportement mécanique lors du refroidissement depuis le domaine β_{Zr}

La Figure VI.36 présente l'évolution de la vitesse de fluage en fonction de la température lors du refroidissement pour deux essais anisothermes sous 2,2 et 2,9 MPa. Pour chaque essai, deux courbes sont tracées. La première correspond au refroidissement après un premier passage dans le domaine β_{Zr} (trait plein) et la second correspond au refroidissement après un second passage dans le domaine β_{Zr} (courbes en pointillés).

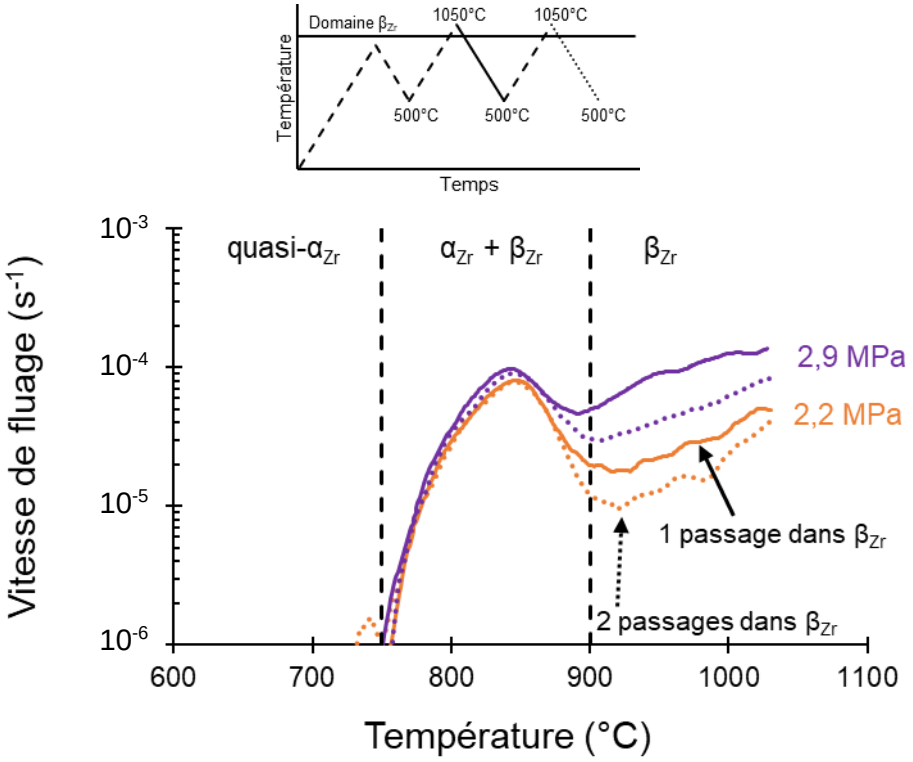

Figure VI.36. Evolution de la vitesse de déformation pour des refroidissements après 1 ou 2 passages dans le domaine β_{Zr} sous des contraintes de 2,2 et 2,9 MPa.

Pour l'ensemble des courbes, la vitesse de fluage décroit linéairement lorsque la température diminue dans le domaine β_{Zr}. Comme cela a été discuté dans la section précédente, l'évolution de la vitesse de déformation dans le domaine biphasé est due à une complexe combinaison de facteurs. Le maximum de vitesse de déformation est obtenu à environ 850°C ce qui correspond à environ 60% de phase β_{Zr}.

Dans le domaine β_{Zr}, la vitesse de fluage augmente lorsque la contrainte augmente. Pour une même contrainte, la vitesse de fluage est plus lente d'un facteur supérieur à 2 au second passage dans le domaine β_{Zr} par rapport à un premier passage. Ce résultat pourrait s'expliquer si la taille de grains β_{Zr} est effectivement plus élevée au second passage dans le domaine β_{Zr} qu'au premier passage, du fait qu'une fois la fraction 100% β_{Zr} tout juste atteinte, le grain serait déjà plus gros au deuxième passage qu'au premier (cf. Figure VI.9). [18ZHA] avait observé ce type de comportement sur un alliage austénitique Fe-Ni en comparant la taille de grain obtenue à l'issu d'un palier dans le domaine β_{Zr} à celle obtenue après deux paliers, pour une durée cumulée égale dans les deux situations.

VI.2.3.3. Comportement mécanique lors du second chauffage

La Figure VI.37 présente l'évolution des vitesses de fluage en fonction de la température et de la contrainte appliquée pour un second chauffage à 1°C.s^{-1}. Ces courbes ont été corrigées de la contribution de la dilatation thermique et de la transformation de phases. Pour les faibles vitesses, proches des limites de validité pour les mesures en conditions anisothermes (quelques 10^{-6} s^{-1}), la vitesse de déformation oscille car les courbes sont un peu plus bruitées. Nous ne tiendrons pas compte de ces portions de courbe.

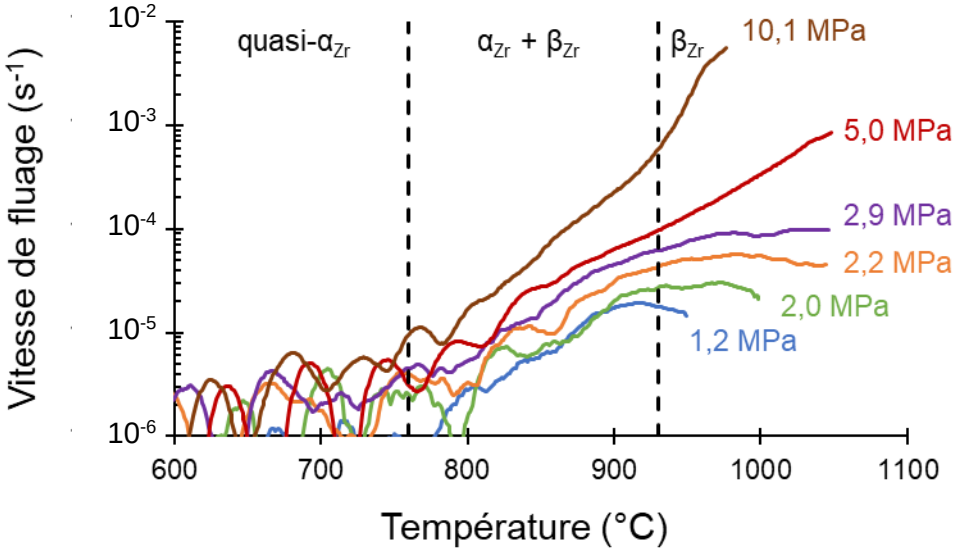

Figure VI.37. Evolution de la vitesse de déformation au chauffage à 1°C.s^{-1}, après un passage dans le domaine β_{Zr}, pour des contraintes comprises entre 1,2 et 10,1 MPa.

Pour les contraintes comprises entre 2 et 2,9 MPa, la vitesse de fluage augmente dans le domaine biphasé et se stabilise dans le domaine β_{Zr}. Le pic à 910°C, suivi d'une diminution de la vitesse de fluage, observé au premier chauffage, n'est pas retrouvé. Lors du premier chauffage, la diminution de la vitesse de fluage à autour de la température de fin de transformation avait été associée au grossissement des grains β_{Zr} qui inhibe la déformation dans le régime de fluage diffusionnel [21TRE]. Pour un second passage dans le domaine β_{Zr} la taille de grain β_{Zr} est déjà très élevée (> 150 µm, cf. Figure VI.9) et doit évoluer de manière moins brutale que lors d'un premier passage dans ce domaine. La vitesse de déformation mesurée serait donc plus stable dans ce cas.

Pour l'essai réalisé sous une contrainte de 1,2 MPa, la vitesse de fluage diminue lorsque la température atteint le domaine 100% β_{Zr}. Pour cet essai, la valeur de Tpic était de 960°C contre 1000°C pour l'essai sous 2,0 MPa et 1050°C pour les essais à 2,2 et 2,9 MPa. Cette valeur de Tpic plus faible pourrait indiquer une taille de grains β_{Zr} plus petite que pour les autres conditions. Cette taille serait inférieure à la valeur de « saturation » de l'effet de taille de grains et le grossissement des grains affecte la vitesse mesurée qui décroit.

Pour les essais réalisés sous 5 et 10 MPa, la vitesse de fluage continue d'augmenter dans le domaine β_{Zr}, contrairement au comportement pour les contraintes plus faibles. On peut supposer que ces deux contraintes entrainent une déformation de l'échantillon dans un régime de fluage différent par rapport aux faibles contraintes.

De ces essais, il ressort que pour une taille de grain β_{Zr} déjà importante, le matériau flue plus rapidement dans le domaine β_{Zr} que dans le domaine biphasé et que dans le domaine quasi-α_{Zr}.

VI.2.3.4. Comparaison des comportements en fluage anisotherme au refroidissement et au second chauffage dans le domaine β_{Zr}

La Figure VI.38 compare les vitesses de fluage obtenues dans le domaine β_{Zr} pour un premier refroidissement à partir du domaine β_{Zr}, un chauffage et un second refroidissement.

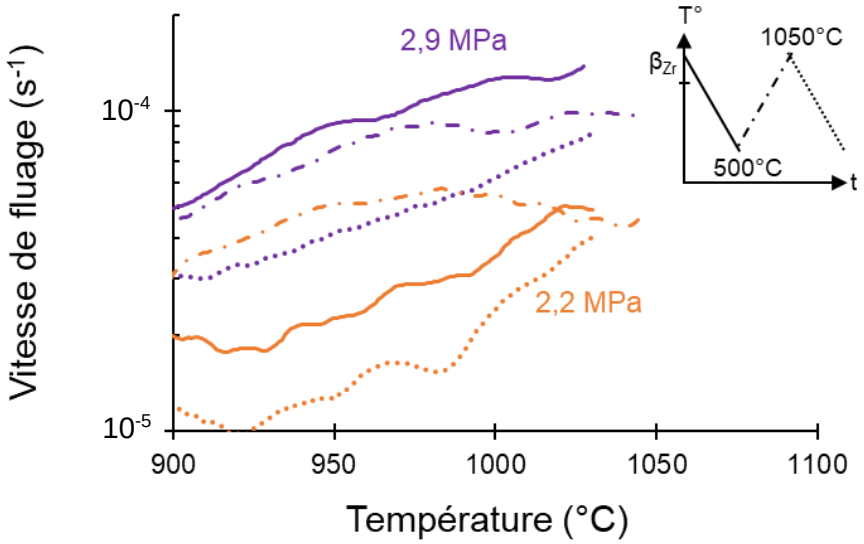

Figure VI.38. Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la température pour deux essais de fluage anisothermes comprenant un premier refroidissement, un chauffage et un second refroidissement.

En supposant que la taille de grains augmente constamment dans le domaine β_{Zr} et que celle-ci est le facteur prépondérant influant sur la vitesse de fluage entre les trois segments à la même température, le premier refroidissement devrait donner les vitesses de fluage les plus élevées et le second refroidissement les vitesses les plus basses. C'est bien ce qui a été observé pour l'essai sous 2,9 MPa mais l'effet est faible (facteur deux environ). Pour l'essai sous 2,2 MPa, le matériau au chauffage est celui qui a flué le plus rapidement. Les écarts entre les courbes, pour une même contrainte, restent relativement faibles, avec au maximum d'un facteur 4 entre les vitesses.

On peut en conclure qu'après un passage dans le domaine β_{Zr}, les comportements au refroidissement et au réchauffage sont similaires dans ce domaine β_{Zr}.

VI.2.3.5. Comparaison entre les vitesses de fluage en conditions anisotherme et isotherme

Les vitesses de déformation en conditions anisothermes sont comparées aux données disponibles en conditions isothermes sur la Figure VI.39.

Comme dans le cas d'un chauffage jusque dans le domaine biphasé, les vitesses de fluage obtenues en conditions anisothermes sont supérieures à celles obtenues en conditions isothermes. Pour les contraintes de 2 et 3 MPa, un rapport quasiment constant, un facteur 10, est observé sur toute la gamme de températures. Pour la contrainte à 5 MPa, ce rapport d'un facteur 10, observé à 750°C, décroit quand la température augmente et ne vaut plus que 2 à 950°C. On peut donc émettre l'hypothèse que les régimes de fluage en conditions isotherme et anisotherme sont les mêmes pour les contraintes 2 et 3 MPa, soit un régime de fluage diffusionnel dans ce cas, mais qu'ils sont différents pour une contrainte de 5 MPa.

Lors du (ré)chauffage dans les domaines quasi-α_{Zr} et biphasé, les vitesses de fluage en conditions anisothermes pour le matériau après un passage dans le domaine β_{Zr} sont plus faibles d'un facteur 10 par rapport au matériau avant un passage dans le domaine β_{Zr} pour les trois contraintes représentées. L'effet de renfort observé pour les microstructures Widmanstätten sur les essais isothermes est donc bien retrouvé en conditions anisothermes.

Dans le domaine β_{Zr} et pour la contrainte de 2 MPa, c'est le matériau post-β_{Zr} qui flue le plus rapidement. Dans le cas de la contrainte 5 MPa, c'est le matériau pre-β_{Zr} qui flue le plus rapidement. Cette inversion des rapports de vitesse est certainement le résultat de la compétition des régimes de fluage en fonction de l'évolution de la taille de grains β_{Zr}. Elle n'est pas aisément interprétable.

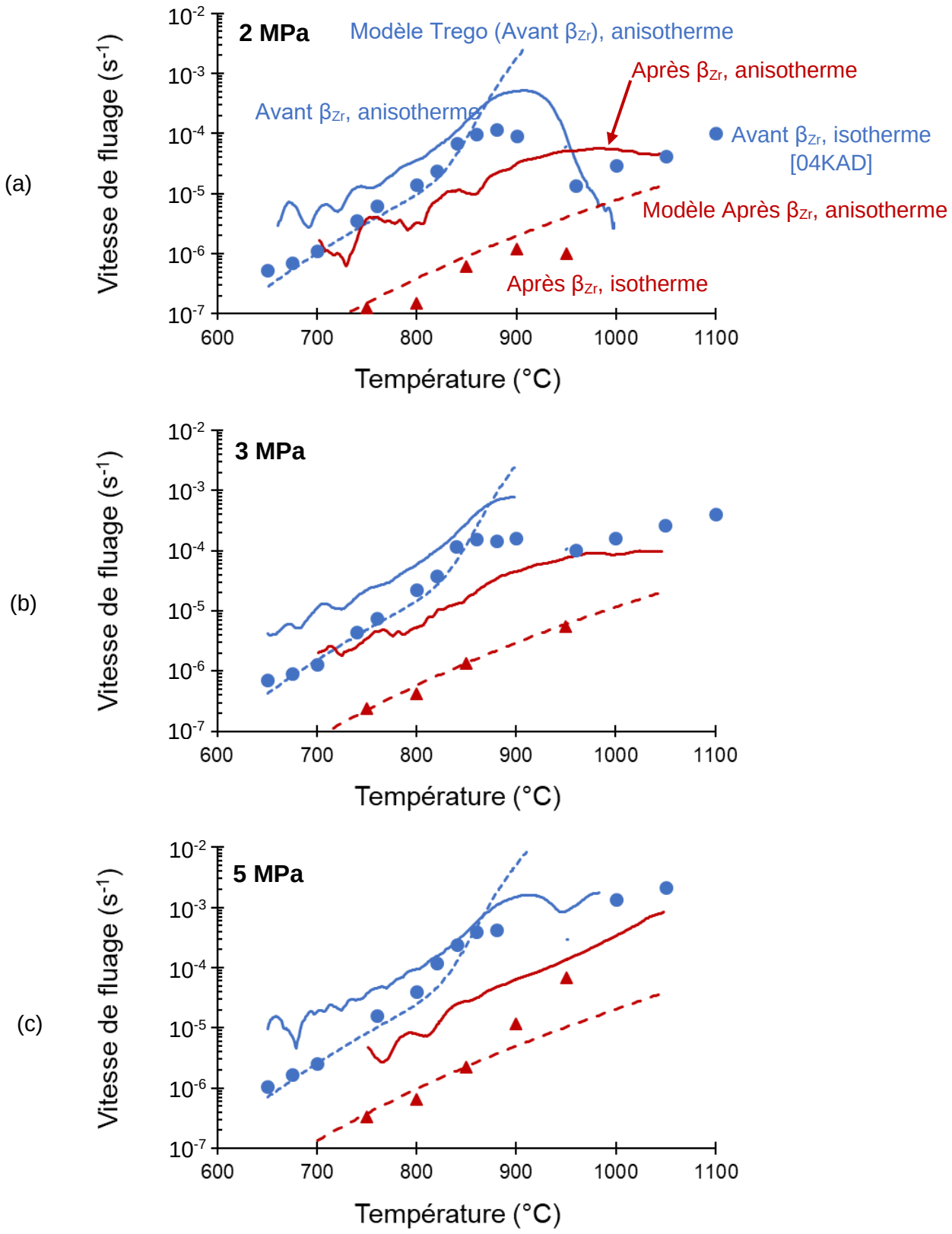

Figure VI.39. Comparaison des vitesses de fluage obtenues à 2, 3 et 5 MPa lors d'un chauffage et d'un chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr} à 1°C.s^{-1}. Les vitesses prédites par le modèle de G. Trego [11TRE] (avant β_{Zr}) et notre modèle et les vitesses mesurées en conditions isothermes pour ces deux conditions sont aussi tracées. Les données de fluage isotherme avant un passage dans le domaine β_{Zr} sont tirées de [04KAD].

VI.2.4. Conclusions sur le comportement mécanique en fluage anisotherme

L'analyse du comportement anisotherme a permis de valider les observations réalisées sur les essais isothermes concernant les équivalences entre les segments (chauffage, refroidissement) tant que la morphologie de la microstructure ne change pas d'un segment à l'autre.

L'effet de renfort de la microstructure de type Widmanstätten par rapport à la microstructure équiaxe a aussi été constaté lors des essais anisothermes pour les domaines quasi-α et biphasé.

Cet effet est suffisamment marqué pour que la dilatation thermique et la variation de volume liée aux transformations de phases $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ contribuent de manière importante à la vitesse de déformation globale mesurée. Pour les chauffages post-β_{Zr} ces deux contributions ont pu être retirées afin de pouvoir analyser spécifiquement la déformation par fluage. Au refroidissement, après avoir retiré la contribution de la transformation de phases, il reste une accélération de la déformation tant que la transformation a lieu. L'origine physique de cette accélération n'a pas été déterminée car l'évolution de la microstructure au cours de l'essai n'est pas connue à ce jour.

L'importance de l'effet du grossissement de la taille de grains β_{Zr} sur la vitesse de fluage a été mise en évidence, en particulier pour un chauffage pre-β_{Zr} où la vitesse de déformation diminue d'un facteur 100 à l'entrée dans le domaine quasi-β_{Zr}. Le modèle de Trego pour le fluage pre-β_{Zr} peut décrire cette évolution de la vitesse mais nécessite une bonne connaissance, au préalable, de l'évolution de la taille de grains.

Dans les deux cas, pre-β_{Zr} et post-β_{Zr}, les modèles de fluage identifiés sur la base des essais isothermes sous-estiment la vitesse de déformation mesurée lors des essais anisothermes, en particulier dans le domaine de la transformation de phases. Le mouvement des interfaces interphases, l'évolution de la taille des phases au cours de l'essai pourraient potentiellement être couplés au chargement mécanique pour produire une contribution supplémentaire à la déformation, comme cela a déjà été observé (pour un autre matériau [18ZHA]) dans le cas de la recristallisation.

VI.3. Conclusions sur les propriétés viscoplastiques du $M5_{Framatome}$

Les résultats des essais réalisés lors de cette étude, en isotherme et en anisotherme, sont cohérents avec ceux obtenus par D. Kaddour [04KAD] et G. Trego [11TRE].

Une première étude du comportement en fluage isotherme a permis de confirmer des effets proches de ceux observés sur la cinétique de transformation de phases. Tant que le domaine 100% β_{Zr} n'a pas été atteint, le comportement mécanique du matériau reste quasiment identique à celui du matériau à réception. Si ce domaine β_{Zr} a été atteint, le matériau est renforcé par le passage d'une microstructure quasi-équiaxe vers une microstructure de type Widmanstätten avec de gros ex-grains β_{Zr}. Dans le régime de fluage dislocation, cet effet de renfort diminue lorsque la température d'essai et la contrainte appliquée augmentent. A 850°C le rapport des vitesses de fluage des deux microstructures est proche de 100 sous 5 MPa et de 10 sous 10 MPa.

Le modèle de G. Trego permettait déjà de rendre compte du comportement en fluage isotherme du $M5_{Framatome}$ au premier chauffage. D'après nos résultats, ce modèle serait donc aussi valide pour tous les refroidissements et chauffages ultérieurs, tant que le domaine β_{Zr} n'a pas été atteint. Pour le comportement en fluage isotherme après un passage dans le domaine β_{Zr}, un nouveau modèle de fluage a été identifié. Il permet de bien représenter les vitesses de fluage expérimentales sur la gamme de températures [650 ; 850]°C. Pour les températures supérieures à 850°C, des essais supplémentaires seraient nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes de déformation au regard de l'évolution de la microstructure.

La seconde étude, sur le comportement en fluage anisotherme du $M5_{Framatome}$, a montré que les observations faites sur l'effet de seuil en conditions de fluage isotherme étaient aussi valides en fluage anisotherme. L'importance de l'effet de la taille de grains β_{Zr} sur le comportement mécanique du matériau, notamment pour un premier chauffage jusque dans le domaine β_{Zr}, a été mise en évidence. Il est donc nécessaire de bien connaitre la cinétique de croissance de ces grains en fonction de la vitesse de chauffage/refroidissement (ou simplement du temps passé dans le domaine β_{Zr}) si on veut pouvoir modéliser le comportement du matériau dans des conditions anisothermes (par exemple, des conditions APRP). C'est une des limites du modèle de G. Trego.

Les vitesses de déformation mesurées en conditions anisothermes sont généralement plus élevées que celles mesurées en conditions isothermes. Nous supposons que la déformation par fluage est accélérée par le mouvement des interfaces dans la microstructure en évolution. Cette hypothèse reste à vérifier. Seul le cas du fluage anisotherme au premier chauffage, à l'arrivée dans le domaine β_{Zr}, présente une vitesse de fluage plus lente que celle obtenue à la même température en conditions isothermes. Ceci pourrait s'expliquer par une taille de grains β_{Zr} plus faible dans le cas anisotherme qui favorise une déformation dans le régime de fluage diffusionnel, plus lente que la vitesse de déformation de la structure à plus gros grains qui se fait dans le régime dislocation.

Conclusions générales et perspectives

Conclusion

Les travaux présentés dans ce mémoire ont porté sur les transformations de phases et le comportement mécanique du $M5_{Framatome}$ au cours de cycles thermiques complexes, basés sur le scénario APRP.

Des études antérieures ont déterminé les cinétiques de transformation par calorimétrie et dilatométrie pour un premier pic de température (rampe de chauffage suivi d'une rampe de refroidissement) pour des vitesses comprises entre 0,1 et 100°C.s^{-1}. Le comportement mécanique en fluage isotherme a aussi été caractérisé, au premier chauffage, entre 650 et 1050°C. En faisant varier la température du premier pic de température (donc la fraction de phase β_{Zr} formée), des effets d'historique de température ont été observés sur la cinétique de transformation de phases et le comportement viscoplastique au second chauffage. Cependant, peu de conditions expérimentales ont été testées et la description de ces effets pourrait être affinée.

L'objectif principal de cette étude était donc de caractériser les effets d'historiques de température sur les transformations de phases, notamment grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X au synchrotron (DRXS), et le comportement en fluage du $M5_{Framatome}$.

Pour cela, des cycles thermiques composés de deux pics de température ont été réalisés. En faisant varier la température du premier pic, nous avons pu mettre en évidence un **effet de seuil commun**. Ce seuil **correspond au passage du matériau dans le domaine β_{Zr}** et s'accompagne d'une modification importante de la microstructure. Celle-ci passe d'une **morphologie équiaxe avec de petits grains α_{Zr}** à une **morphologie de type Widmanstätten** avec des ex-grains β_{Zr} plus ou moins gros, en fonction du temps passé dans le domaine β_{Zr}. La germination de nouveaux grains α_{Zr} après un passage dans le domaine β_{Zr} explique l'atténuation de la texture observée dans la littérature après un tel traitement thermique. Cette valeur de seuil est en accord avec les seuils identifiés par [11KAD] sur les propriétés mécaniques et par [14HEL] sur les cinétiques de transformation de phases.

L'effet de ce seuil sur les cinétiques de transformation se traduit de la manière suivante :

- **<u>Au refroidissement</u>, la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ avant le seuil se situe à plus hautes températures que dans le cas d'un refroidissement après le seuil.** Dans ce cas, il a été également noté que plus la température maximale atteinte dans le domaine biphasé est élevée, plus la cinétique de transformation au refroidissement s'éloigne de celle calculée à l'équilibre. Le fait que la transformation au refroidissement depuis le domaine 100% β_{Zr} débute à une température plus basse (d'environ 80°C) pourrait être dû à une problématique de germination.
- **<u>Au chauffage depuis le domaine α_{Zr}</u>, la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ débute environ 20°C plus bas après un passage dans le domaine β_{Zr}.** Dans le cas d'un second chauffage, sans passage dans le domaine β_{Zr}, l'état de la phase bêta (fins précipités de β_{Nb} ou liserés de β_{Zr}^{*}(Nb)) dans la structure quasi-équiaxe n'affecte pas la cinétique de transformation de manière significative.

En fluage isotherme cet effet de seuil produit également deux typologies de comportements. Tant que le domaine β_{Zr} n'est pas atteint, le comportement mécanique est identique pour une même température d'essai, que le palier ait été réalisé au cours d'une phase de chauffage ou de refroidissement. **Après un passage dans le domaine β_{Zr}, le**

matériau est renforcé, vis-à-vis du fluage, par la modification de la microstructure (du fait d'une morphologie lamellaire « imbriquée » de type Widmanstätten) et le comportement est identique, que l'essai de fluage isotherme ait été réalisé au cours d'une phase de chauffage ou de refroidissement. Les deux types de comportement ont été caractérisés :

- **Avant un passage dans le domaine β_{Zr}** : Ce comportement avait été **caractérisé** lors des travaux de Kaddour [04KAD] et Trego [11TRE] avec des essais au premier chauffage **entre 650 et 1050°C**. Nos essais, réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, se recalant bien avec les résultats de ces travaux, ces derniers ont été utilisés comme références avant un passage dans le domaine β_{Zr}. Dans les domaines monophasés et le domaine biphasé, deux régimes de fluage avaient alors été identifiés, le régime de fluage diffusionnel de Coble pour les faibles contraintes et le régime de fluage dislocation pour les fortes contraintes. Le modèle développé par Trego, prenant en compte la taille de grains, représente ce comportement de manière satisfaisante.
- **Après un passage dans le domaine β_{Zr}** : Des essais **entre 750 et 950°C**, après un premier pic à 960°C (dans le domaine β_{Zr}), ont permis de **caractériser plus finement le comportement du matériau renforcé, dans le domaine biphasé**. Comme pour la microstructure équiaxe, un régime de fluage diffusionnel et un régime de fluage dislocation sont obtenus pour les faibles contraintes et les fortes contraintes respectivement, entre 750 et 850°C. Contrairement à la microstructure équiaxe, aucune dépendance envers la taille de grains n'a été mise en évidence. D'après nos observations, il semblerait que les grains β_{Zr} se reforment à partir de la phase β_{Zr}*(Nb) inter-lattes et « remplissent » les anciens grains β_{Zr} (ceux formés lors du premier passage dans le domaine β_{Zr}). La description de l'évolution de la taille de grains β_{Zr} et de sa topologie au cours de ce processus est donc complexe
    - La dépendance de la vitesse de déformation envers la contrainte **dans le régime de fluage diffusionnel,** pouvant être assimilée à un coefficient de Norton, est la même que pour le matériau au premier chauffage, soit 1. Cela signifie que dans ce régime, **l'effet de renfort, d'un facteur supérieur à 10, est constant et ne dépend pas de la contrainte imposée**.
    - **Dans le régime de fluage dislocation**, ce coefficient est égal à 7. Il est donc supérieur aux valeurs de 4 et 5 déterminées pour le matériau avant un passage dans le domaine β_{Zr}. Dans ce régime, **l'augmentation de la contrainte réduit progressivement l'écart observé** entre les vitesses de déformation du matériau quasi-équiaxe et du matériau avec une morphologie de Widmanstätten.

Pour représenter le comportement du matériau observé lors de cycles thermiques complexes, des modèles prenant en compte ces effets d'historique de température ont été identifiés.

- **Modèle de transformation de phases** : **Un nouveau modèle, basé sur le formalisme de Massih [21MAS], a été identifié.** La courbe d'équilibre thermodynamique calculée avec Thermo-Calc a été utilisée pour le modèle d'équilibre. Le modèle cinétique, doté de quatre jeux de paramètres pour les chauffages/refroidissement avant/après le seuil, **décrit de manière satisfaisante l'ensemble des données expérimentales.** Sur la base des essais de DRXS, la **valeur seuil** à atteindre pour que le modèle considère les valeurs de paramètre post-β_{Zr} a été fixée **à 95% β_{Zr}**. Un cycle thermique complexe a été simulé et n'a pas mis en évidence de discontinuité lors des transitions d'un jeu de paramètres à un autre (déclenchement de l'effet de seuil, inversion du sens de la transformation $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$).

- **Modèle de fluage isotherme** : Le comportement du matériau, avant un passage dans le domaine β_{Zr}, est bien décrit par les lois de comportement identifiées par G. Trego. Notre étude a permis d'établir une loi de comportement entre 650 et 850°C après un passage dans le domaine β_{Zr}.

Des **essais de fluage anisotherme** ont été réalisés afin de pouvoir comparer le comportement mécanique du matériau avec une microstructure stable à celui avec une microstructure en évolution. Ces essais **confirment la diminution de la vitesse de fluage avec un effet de seuil** correspondant au passage dans le domaine β_{Zr}. Cette diminution semble fortement liée à l'augmentation de la taille de grains β_{Zr}. **En conditions anisothermes, la vitesse de déformation obtenue est supérieure à celle obtenue en conditions isothermes**. L'origine microstructurale de ce résultat n'a pas pu être déterminée.

En parallèle de l'étude des effets d'historique de température, la **comparaison de la DRXS avec la dilatométrie**, à travers des mesures couplées, a permis de **mettre en évidence des biais de dépouillement** au niveau de cette dernière technique, qui avait servi à établir la base de données cinétiques existante pour ce matériau. Ces **biais sont notamment à l'origine d'un décalage apparent d'environ 40°C vers les hautes températures de la cinétique de transformation déterminée au premier chauffage par dilatométrie**.

Cette étude a ainsi permis **d'identifier les limites de la dilatométrie et de la DRXS** quant à leurs capacités respectives à déterminer les fractions de phases sur certains segments. Il est désormais établi que la déformation parasite par fluage biaise les mesures de dilatométrie au chauffage, avant un passage dans le domaine β_{Zr}, tandis que la très grande taille de grains β_{Zr} empêche la mesure des fractions de phase par DRXS au début du refroidissement.

Une nouvelle méthode de dépouillement des essais de calorimétrie et de dilatométrie a été développée. L'ajout de la prise en compte de la transformation inverse monotectoïde et de la fraction résiduelle de phase β_{Zr}^{*}(Nb) a permis d'obtenir des **cinétiques plus représentatives de la fraction β_{Zr} présente dans le matériau à une température donnée et plus proches de la fraction de phase déterminée par DRXS.**

Perspectives

A l'issue de cette étude, un certain nombre de points nécessiteraient une investigation supplémentaire afin de valider les résultats présentés dans ce manuscrit ou apporter de nouveaux éléments de compréhension.

Comportement en fluage

Afin d'étudier l'effet de l'évolution de la microstructure sur le comportement en fluage, des cycles thermiques sous charge constante et composés de paliers de températures pourraient être réalisés. D'après nos connaissances actuelles, on peut supposer que l'évolution de la vitesse de fluage devrait diminuer avec le temps au début de chaque palier de température (tant que les interfaces interphase sont en mouvement), avant de se stabiliser lorsque la microstructure n'évolue plus.

La réalisation d'essais de fluage isotherme entre 850 et 1000°C après un passage dans le domaine β_{Zr}, couplée à des analyses microstructurales, permettrait aussi de mieux comprendre les effets de la microstructure sur le comportement mécanique dans ce domaine de température. On n'explique notamment pas que la vitesse de déformation obtenue à 950°C, après un passage à Tpic = 960°C, soit plus faible que celle obtenue au premier chauffage à la même vitesse alors que les microstructures sont similaires.

Enfin, il serait intéressant de vérifier le domaine de contraintes pour lequel le matériau, après un passage dans le domaine β_{Zr}, est plus résistant que le matériau initial. Ce domaine a été calculé pour les températures entre 650 et 850°C mais les contraintes limites obtenues sont bien supérieures aux contraintes maximales du domaine d'identification des modèles. Ceci pourrait être réalisé via des essais de fluage en pression interne (EDGAR) au CEA.

Cinétique de transformation de phases

Les vitesses considérées dans le scénario APRP peuvent dépasser 100°C.s^{-1}, cependant, nos essais, réalisés à cette vitesse n'ont pas été jugés valides à cause d'un mauvais contrôle de la température. La réalisation de tels essais permettrait de valider le modèle de transformation de phase sur la gamme complète du scénario APRP. De plus, ils permettraient de vérifier le faible effet de la vitesse sur les températures de transformation au chauffage. Une manière de réaliser ces mesures serait d'utiliser un dispositif Gleeble (chauffage par effet Joule) sous rayonnement synchrotron.

Le modèle de transformation de phases identifié dans cette étude permet de décrire la modification de la cinétique de transformation en fonction du passage ou non par le domaine β_{Zr}. En revanche, les essais réalisés n'ont pas permis de déterminer l'allure de la cinétique au second refroidissement depuis le domaine biphasé après un premier pic dans le domaine β_{Zr}.

Il pourrait être intéressant de reproduire expérimentalement le cycle thermique de la Figure V.15 (aller-retours dans le domaine biphasé) afin de mieux valider le modèle de transformation de phases. Cet essai devra idéalement être réalisé en DRXS.

Références bibliographiques

[1808THO] Thomson, G. 1808. « Saggio di G.Thomson sul ferro Malleabile trovato da Pallas in Siberia ». *Atti dell'Accademia Delle Scienze di Siena* 9:37.

[25VAN] Van Arkel, A. E., et J. H. de Boer. 1925. « Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall ». *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie* 148(1):345-50. doi: 10.1002/zaac.19251480133

[34BUR] Burgers, W. G. 1934. « On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium ». *Physica* 1:561-86.

[37KOL] Kolmogorov, A. N. 1937. « On statistical theory of metal crystallization ». *Acad. Sci. USSR, Phys.* Ser.

[39JOH] Johnson, W. A. et R.F. Mehl. 1939. « Reaction kinetics in processes of nucleation and growth ». *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 135:416–442

[39AVR] Avrami, M. 1939. « Kinetics of phase change I: general theory ». *J. Chem. Phys.* 7:1103–1112.

[40AVR] Avrami, M. 1940. « Kinetics of phase change II: transformation-time relations for random distribution of nuclei ». *J. Chem. Phys.* 8:212–224.

[48NAB] Nabarro, F. R. N. 1948. « Report of a Conference on Strength of Solids ». *The Physical Society, London* 75.

[50HER] Herring, Conyers. 1950. « Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid ». *Journal of Applied Physics* 21(5):437-45. doi: 10.1063/1.1699681.

[52VAN] Van Ginneken, A. J. J., et W. G. Burgers. 1952. « The habit plane of the zirconium transformation ». *Acta Crystallographica* 5:548-49.

[55LUS] Lustman, B., et F. Kerze. 1955. *The Metallurgy of Zirconium.*

[55ROG] Rogers, B. A., et D. F. Atkins. 1955. *Trans AIME* 203:1034-41.

[55KRO] Kroll, W. J. 1955. « How Commercial Titanium and Zirconium Were Born ». *Journal of the Franklin Institute* 260(3):169-92. doi: 10.1016/0016-0032(55)90727-4.

[58PEM] Pemsler, J. P. 1958. « Diffusion of oxygen in zirconium and its relation to oxidation and corrosion ». *Journal of the electrochemical society* 105:315-22.

[58CAG] Caglioti, G., A. Paoletti, et F. P. Ricci. 1958. « Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction ». *Nuclear Instruments* 3(4):223-28. doi: 10.1016/0369-643X(58)90029-X.

[59GAU] Gaunt, P., et J. W. Christian. 1959. « The crystallography of the β-α transformation in zirconium and in two titanium-molybdenum alloys ». *Acta Metallurgica* 7:534-43.

[59LAN] Langeron, J. P., et P. Lehr. 1959. « Etude de la transformation α ↔ β du zirconium ». *Mémoires Scientifiques de la revue de Métallurgie* 56:307.

[59MAL] Mallet, M. W., W. M. Albrecht, et P. R. Wilson. 1959. « The diffusion of oxygen in alpha and beta zircaloy-2 and zircaloy-3 at high temperatures ». *Journal of the electrochemical society* 106:181-84.

[60LUN] C.E. Lundin and R.H. Cox. 1960. *U.S. Atomic Energy Commission*, TID-11919.

[60KNA] Knapton, A. G. 1960. « Niobium and Tantalum Alloys ». *Journal of the Less Common Metals* 2(2):113-24. doi: 10.1016/0022-5088(60)900

[62RIC] Richter, H., P. Wincierz, K. Anderko, et U. Zwicker. 1962. « Zur konstitution von zirconium-niob-liegierungen ». *Journal of the less-common metals* 4:252-65.

[63COB] Coble, R. L. 1963. « A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials ». *Journal of Applied Physics* 34(6):1679-82. doi: 10.1063/1.1702656.

[68SAC] Sachs, G. 1928. « Zur Ableitung einer Fliessbedingung ». *Zeitschrift Verein Deutscher Ingenieure* 72:734-36.

[69COU] Couterne, J. C., et G. Cizeron. 1969. « Comportement dilatométrique de monocristaux de zirconium alpha et application à la mesure des coefficients moyen d'expansion thermique suivant les axes principaux ». *Journal of Nuclear Materials* 32:310-21.

[69BET] Bethune, I.T., et C. D. Williams. 1969. « The α (α+ β) boundary in the zr-nb system ». *Journal of Nuclear Materials* 29(1):129-32.

[69HUN] Hunt, C. E. L., et P. Niessen. 1971. « The continuous cooling transformation behaviour of zirconium-niobium-oxygen alloys ». *Journal of Nuclear Materials* 38(1):17-25.

[70DAW] Dawson, C. W., et S. L. Sass. 1970. « The As-Quenched Form of the Omega Phase in Zr-Nb Alloys ». *Metallurgical Transactions* 1(8):2225-33. doi: 10.1007/BF02643439.

[72EFF] Van Effenterre, P. 1972. *Etude du diagramme d'équilibre et des transformations structurales obtenues par trempe à vitesse variable ou par revenu dans les alliages de Zirconium-Niobium (0-55% Nb)*. CEA-R-4330.

[72FLE] Flewitt, P. E. J. 1972. « A re-assessment of the monotectoid loop (beta-Nb + beta-Zr) in the niobium-zirconium system ». *Journal of Applied Crystallography* 5:423-25.

[76AKH] Akhtar, A. 1976. « The allotropic transformation bcc ↔ hcp in zirconium ». *Metallurgical Transactions* 7:1735-45.

[76KUB] Kubaschewski, O. 1976. « Zirconium : Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys ». *Atomic Energy Review* Special issue no. 6:263-68.

[78EVA] Evans, H. E., et G. Knowles. 1978. « On the Creep Characteristics of β-Zircaloy ». *Journal of Nuclear Materials* 78(1):43-48. doi: 10.1016/0022-3115(78)90502-0.

[78VIT] Vitikainen, E., et P. Nenonen. 1978. « Transmission Electron Microscopy Studies on Intermetallics in Some Zirconium Alloys ». *Journal of Nuclear Materials* 78(2):362-73. doi: 10.1016/0022-3115(78)90458-0.

[79ROS] Rosinger, H. E., P. C. Bera, et W. R. Clendening. 1979. « Steady-State Creep of Zircaloy-4 Fuel Cladding from 940 to 1873 K ». *Journal of Nuclear Materials* 82(2):286-97. doi: 10.1016/0022-3115(79)90011-4.

[80HOL] Holt, R. A., et et al. 1980. *IAEA Specialists meeting,* IWGFPT/7. Blackpool, U.K.

[81NAK] Nakai, K., C. Kinoshita, et S. Kitajima. 1981. « Effects of Oxygen and/or Nitrogen on Phase Transformations above the Monotectoid Temperature in Nb-Zr Alloys ». *Journal of Nuclear Materials* 98(1):131-43. doi: 10.1016/0022-3115(81)90393-7.

[81MIQ] Miquet, A., D. Charquet, et C. H. Allibert. 1981. « SOLID STATE PHASE EQUILIBRIA OF ZIRCALOY-4 IN THE TEMPERATURE RANGE 750-1050°C ». 10.

[82ABR] Abriata, J. P., et J. C. Bolcich. 1982. « The Nb- Zr (Niobium- Zirconium) system ». *Journal of Phase Equilibria* 3(1):34-44.

[86PIO] Piotrkowski, R., et F. Dyment. 1986. « Nb95 and Ni63 diffusion along the alpha/beta interphase boundaries of a Zr-2.5 wt% Nb alloy ». *Journal of Nuclear Materials* 137:94-99.

[89PER] Perovic, V., et G. C. Weatherly. 1989. « The β to α Transformation in a Zr-2.5 Wt% Nb Alloy ». *Acta Metallurgica* 37(3):813-21. doi: 10.1016/0001-6160(89)90008-4.

[89MEN] Meng, X., et D. O. Nortwood. 1989. « Intermetallic precipitates in zirconium-niobium alloys ». P. 478-86 in Vol. ASTM STP 1023.

[89IRI] Iribarren, M. J., et F. Dyment. 1989. « Zr95 diffusion along the alpha/beta interphase boundaries of a Zr-25Nb alloy ». *Journal of Nuclear Materials* 161:148-52.

[90LAN] Landolt, H. et R.Börnstein. 1990. « Diffusion in solid metals and alloys ». *Springer*.

[90ROD] Rodriguez-Carjaval, J. 1990. « Fullprof A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis ». *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, à Toulouse, France.

[91ZHU] Zhu, Y. T., et J. H. Devletian. 1991. « Determination of equilibrium solid-phase transition temperature using DTA ». *Metallurgical Transactions A* 22(9):1993-98.

[91NOR] Nortwood, D. O., X. Meng-Burnay, et B. D. Warr. 1991. « Microstructure of Zr-2.5Nb alloy pressure tubing ». P. 156-76 in Vol. ASTM STP 1132.

[93BEC] Béchade, J. L. 1993. « Texture et écrouissage de tôles en zircaloy-4 : évolutions en fonction des paramètres de laminage à froid : influence sur le comportement élastique, la dilatation thermique et l'anisotropie plastique ». Ecole centrale de Nantes.

[95BRA] Brachet, J. C., A. Castaing, et C. Foucher. 1995. *Etude préliminaire de la cinétique de transformation de phases alpha -> bêta de l'alliage Zr1Nb - M5*. *Note technique CEA*. 2109.

[95DEY] Dey, G. K., R. N. Singh, R. Tewari, D. Srivastava, et S. Banerjee. 1995. « Metastability of the β-Phase in Zr-Rich Zr-Nb Alloys ». *Journal of Nuclear Materials* 224(2):146-57. doi: 10.1016/0022-3115(95)00047-X.

[95CUE] Cuello, G. J., A. Fernandez Guillermet, G. B. Grad, R. E. Mayer, et J. R. Granada. 1995. « Structural properties and stablility of the bcc and omega phases in the Zr-Nb system. I. Neutron diffraction study of a quenched and aged Zr-10 wt% Nb alloy ». *Journal of Nuclear Materials* 218:236-46.

[96HAM] Hammersley, A. P., S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, et D. Hausermann. 1996. « Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan ». *High Pressure Research* 14(4-6):235-48. doi: 10.1080/08957959608201408.

[97TER] Terai, T., Y. Takahashi, Shinya Masumura, et Toshiaki Yoneoka. 1997. « Heat capacity and phase transition of Zircaloy-4 ». *Journal of Nuclear Materials* 247:222-26.

[97JOU] Jouen, T. 1997. « Etude métallurgique d'alliages base Zr (Zr-1%Nb (M5) et Zy-4-AF2G) ». *Rapport CEA*.

[98BEC] Béchade, J. L. 1998. « Variabilité de comportement en fluage des alliages X1 : Caractérisations métallurgiques de gaines M5 (Zr-NbO) et M4 (Zr-SnFeV) ». *Note technique CEA*..

[98BRA] Brachet, J. C., J.L. Béchade, A. Castaing, L. Le Blanc, et T. Jouen. 1998. « Relationship between Crystallographic Texture and Dilatometric Behaviour of a Hexagonal Polycrystalline Material ». *Materials Science Forum* 273-275:529-34. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.273-275.529

[98LEL] Lelièvre, G. 1998. « Etude Du Rôle Des Précipités Intermétalliques Dans l'absorption d'hydrogène Lors de La Corrosion Aqueuse d'alliages de Zirconium ». Université de Grenoble.

[99PAR] Paradis, P.F., et W.K. Rhim. 1999. « Thermophysical Properties of Zirconium at High Temperature ». *Journal of Materials Research* 14(9):3713-19. doi: 10.1557/JMR.1999.0501.

[99DUP] Dupin, N., I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, et J. C. Brachet. 1999. « A Thermodynamic Database for Zirconium Alloys ». *Journal of Nuclear Materials* 275(3):287-95. doi: 10.1016/S0022-3115(99)00125-7.

[00BEN_1] Benites, G. M., A. Fernandez Guillermet, G. J. Cuello, et J. Campo. 2000. « Structural properties of metastable phases in Zr–Nb alloys. I. Neutron diffraction study and analysis of lattice parameters.pdf ». *Journal of alloys and compounds* 299:183-88.

[00BEN_2] Benites, G. M., et A. Fernandez Guillermet. 2000. « Structural properties of metastable phases in Zr–Nb alloys II. systematics of the atomic volumes and interatomic alloys ». *Journal of alloys and compounds* 302:192-98.

[00TOF] Toffolon, C. 2000. « Etude métallurgique et calculs des diagrammes de phases des alliages base zirconium du système : Zr-Nb-Fr-(O,Sn) ». Université Paris 6.

[00FOR] Forgeron, T., J. C. Brachet, F. Barcelo, A. Castaing, J. Hivroz, J. P. Mardon, et C. Bernaudat. 2000. « Experiment and modeling of advanced fuel rod cladding behavior under LOCA conditions: alpha-beta phase transformation kinetics and EDGAR methodology ». in *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium*.

[01ROS] Rösner-Kuhn, M., K. Drewes, H. Franz, et M. G. Frohberg. 2001. « Enthalphy measurements of the solid high-temperature beta-phase of titanium and zirconium by levitation drop calorimetry ». *Journal of alloys and compounds* 316:175-78.

[01ROD] Rodriguez-Carjaval, J. 2001. *An introduction to the program FullProf 2000 (version July2001)*.

[01FRE] Frechinet, S. 2001. « Transformations et comportement du zircaloy-4 rn conditions anisothermes ». Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris.

[01GUI] Guilbert, T. 2001. *Recalage du pourcentage de phase bêta formée au chauffage en dilatométrie*.

[02TOF] Toffolon, C., J. C. Brachet, et G. Jago. 2002. « Studies of second phase particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica and an electrolytic anodic dissolution procedure ». *Journal of Nuclear Materials* 305:224-31.

[02SEL] Sell, H. J., et E. Ortlieb. 2002. « Effects of Alpha-Beta Transformation on High Temperature (LOCA) Creep Behavior of Zr-Alloys ». *Conference: Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium, Annecy (France)*.

[02BRA] Brachet, J. C., L. Portier, T. Forgeron, J. Hivroz, D. Hamon, T. Guilbert, T. Bredel, P. Yvon, J. P. Mardon, et P. Jacques. 2002. « Influence of hydrogen content on the alpha/beta phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 (ZrSnFeV) and M5TM (ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient ». P. 673-701 in *Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium*. ASTM-STP1423.

[02KIM] Jin Kim, S., H.S. Hong, et Y.M Oh. 2002. « Study of the Thermoelectric Power Evolution of Zr-Based Alloys with Nb Additions ». *Journal of Nuclear Materials* 306(2):194-201. doi: 10.1016/S0022-3115(02)01260-6.

[03KUM] Kumar, M. Kiran, I. Samajdar, N. Venkatramani, G. K. Dey, R. Tewari, D. Srivastava, et S. Banerjee. 2003. « Explaining Absence of Texture Development in Cold Rolled Two-Phase Zr–2.5 Wt% Nb Alloy ». *Acta Materialia* 51(3):625-40. doi: 10.1016/S1359-6454(02)00442-1.

[03POR] Portier, L., et J. C. Brachet. 2003. *EDGAR-Modèle v1 de comportement en gonflement et rupture en conditions APRP de l'alliage M5 à l'état de réception*. *Note technique CEA*. 2562.

[04LEM] Lemaignan, C. 2004. *Science des matériaux pour le nucléaire*. EDP Sciences.

[04TOF] Toffolon-Masclet, C., M. Mathon, A. Engström, et J. C. Brachet. 2004.Présenté à 14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Stockholm, Sweden.

[04WEN] Wenk, H. R., I. Lonardelli, et D. Williams. 2004. « Texture changes in the hcp-bcc-hcp transformation of zirconium studied in situ by neutron diffraction ». *Acta Materialia* 52:1899-1907.

[04KAD] Kaddour, D. 2004. « Fluage isotherme et anisotherme dans les domaines monophasés (α et β) et biphasé (α + β) d'un alliage Zr-1%NbO ». Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

[04GEY] Gey, N., M. Humbert, E. Gautier, et J. L. Béchade. 2004. « Study of the B→α Variant Selection for a Zircaloy-4 Rod Heated to the β Transus in Presence or Not of an Axial Tensile Stress ». *Journal of Nuclear Materials* 328(2-3):137-45. doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.03.003.

[05GUI] Guilbert, T., J. Pelé, et S. Urvoy. 2005. *Synthèse des propriétés thermophysiques de l'alliage M5TM (coefficient de dilatation thermique, capacité calorifique et conductivité thermique)*. NT-2005-2721.

[05KIM] Kim, H.G., J.Y. Park, et Y.H Jeong. 2005. « Phase Boundary of the Zr-Rich Region in Commercial Grade Zr–Nb Alloys ». *Journal of Nuclear Materials* 347(1-2):140-50. doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.08.008.

[06MIL] Milosevic, N. D., et K. D. Maglic. 2006. « Thermophysical Properties of Solid Phase Zirconium at High Temperatures ». *International Journal of Thermophysics* 27(4).

[07STE] Stern, A. 2007. « Comportements métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydes à haute température ». Thèse de doctorat, Paris, ENMP.

[08GRI] Griffiths, M., J. E. Winegar, et A. Buyers. 2008. « The Transformation Behaviour of the β-Phase in Zr–2.5Nb Pressure Tubes ». *Journal of Nuclear Materials* 383(1-2):28-33. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.08.003.

[09STE] Stern, A., J.C. Brachet, V. Maillot, D. Hamon, F. Barcelo, S. Poissonnet, A. Pineau, J.P. Mardon, et A. Lesbros. 2009. « Investigations of the microstructure and mechanical properties of prior-β structure as a function of the oxygen content in two zirconium alloys ». *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium*. ASTM International.

[09PET] Pettersson, K., H. Chung, M. Billone, T. Fuketa, F. Nagase, C. Grandjean, G. Hache, J. Papin, L. Heins, Z. Hozer, J. Betou, S. Kelppe, R. Mayer, H. Scott, J. Voglewede, H. Sonnenburg, S. Sunder, M. Valach, V. Vrtilkova, N. Waeckel, W. Wiesenack, et M. Zimmermann. 2009. « Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-Coolant Accident (LOCA) Conditions ».

[09ROM] Romero, J., M. Preuss, et J. Quinta da Fonseca. 2009. « Texture Memory and Variant Selection during Phase Transformation of a Zirconium Alloy ». *Acta Materialia* 57(18):5501-11. doi: 10.1016/j.actamat.2009.07.046.

[09MAS] Massih, A. R. 2009. « Transformation Kinetics of Zirconium Alloys under Non-Isothermal Conditions ». *Journal of Nuclear Materials* 384(3):330-35. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.11.033.

[09WOO] Woo, O. T., et M. Griffiths. 2009. « The Role of Fe on the Solubility of Nb in α-Zr ». *Journal of Nuclear Materials* 384(1):77-80. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.10.004.

[11TRE] TREGO, G. 2011. « Comportement en fluage à haute température dans le domaine biphasé de l'alliage M5® ». Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris.

[11KAD] Kaddour, D., A.F. Gourgues-Lorenzon, J.C. Brachet, L. Portier, et A. Pineau. 2011. « Microstructural Influence on High Temperature Creep Flow of Zr–1%NbO Alloy in near-α, (A+β), and β Temperature Ranges in a High Vacuum Environment ». *Journal of Nuclear Materials* 408(1):116-24. doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.11.025.

[11NEU] Neumann, Gerhard, et Cornelis Tuijn. 2011. « Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data ». *Elsevier*.

[12CHA] CHAI, L., B. LUAN, J. CHEN, J. ZHOU, et Q. LIU. 2012. « Effect of cooling rate on beta→alpha transformation during quenching of a Zr-0.85Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.1Cr-0.05Cu alloy ». *Science China, Technological Sciences*.

[12GRA] Graverau, P. 2012. « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres ».

[13MUR] Muránsky, O., M. R. Daymond, D. Bhattacharyya, O. Zanellato, S. C. Vogel, et L. Edwards. 2013. « Load Partitioning and Evidence of Deformation Twinning in Dual-Phase Fine-Grained Zr–2.5%Nb Alloy ». *Materials Science and Engineering: A* 564:548-58. doi: 10.1016/j.msea.2012.11.075.

[14HEL] Helloin de Ménibus, A., D. Rodrigues, J. C. Brachet, T. Guilbert, et E. Rouesne. 2014. « Effet d'un premier pic à haute température sur la texture et la transformation de phases α_{zr} -> βzr au chauffage du Zircaloy-4 bas étain et du M5 vierges ». Note technique CEA.

[14ESI] Esin, V. A., B. Denand, Q. Le Bihan, M. Dehmas, J. Teixeira, G. Geandier, S. Denis, T. Sourmail, et E. Aeby-Gautier. 2014. « In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Dilatometric Study of Austenite Formation in a Multi-Component Steel: Influence of Initial Microstructure and Heating Rate ». *Acta Materialia* 80:118-31. doi: 10.1016/j.actamat.2014.07.042.

[15BEU] Beurtet, C. 2019. « L'essentiel sur … le fonctionnement d'un réacteur nucléaire électrogène ». (http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-fonctionnement-reacteur-nucleaire-electrogene.aspx).

[15DUM] Dumerval, M., L. Vincent, et M. Le Saux. 2015. *Identification du modèle M5 v3 : Comportement thermomécanique du M5TM en conditions APRP*. *Note technique CEA*. 3542.

[15TRA] Tran, M.T. 2015. « Caractérisation des microstructures trempées et sélection des variants dans le Zircaloy-4Tran-My-thu-diff.pdf ». Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne.

[16CHA] Chai, L., S. Wang, B. Luan, et Q. Liu. 2016. « Electron Backscatter Diffraction Investigation of Duplex-Phase Microstructure in a Forged Zr-2.5Nb Alloy ». *Science China Technological Sciences* 59(4):673-79. doi: 10.1007/s11431-016-6019-0.

[16HAM] Hammersley, A.P. 2016. « FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program ». *Journal of Applied Crystallography.* doi: 10.1107/S1600576716000455.

[17NGU] Nguyen, C.T. 2017. « Microstructure Changes during Fast Beta Cycles of Zirconium Alloys ». Thèse de doctorat, University of Manchester.

[18ZHA] Zhang, M., A.F. Gourgues-Lorenzon, E. Busso, H. Luo, et M. Huang. 2018. « Recrystallisation-assisted creep of an austenitic Fe-Ni alloy under low stresses after hot deformation ». *Acta Materialia* 153:23-34. doi: 10.1016/j.actamat.2018.04.050.

[18THI] Thieurmel, R.. 2018. « Identification des conditions de rupture fragile des gainages combustibles en alliage de zirconium oxydés sous vapeur d'eau à haute température et trempés sous charge axiale ». Thèse de doctorat, Université Paris sciences et lettres.

[19LAF] Lafaye, P., C. Toffolon-Masclet, J. Crivello, et J.M. Joubert. 2019. « Experimental Investigations and Thermodynamic Modelling of the Cr–Nb–Sn–Zr System ». *Calphad* 64:43-54. doi: 10.1016/j.calphad.2018.11.002.

[19NGU] Nguyen, C.T., J. Romero, A. Ambard, M. Preuss, et J. Quinta da Fonseca. 2019. « The Effect of Cold Work on the Transformation Kinetics and Texture of a Zirconium Alloy during Fast Thermal Cycling ». *Materials Science and Engineering: A* 746:424-33. doi: 10.1016/j.msea.2019.01.047.

[20JAI] Jailin, T., N. Tardif, J. Desquines, M. Coret, M. C. Baietto, et V. Georgenthum. 2020. « Experimental Study and Modelling of the Phase Transformation of Zircaloy-4 Alloy under High Thermal Transients ». *Materials Characterization* 162:110199. doi: 10.1016/j.matchar.2020.110199.

[20AOU] Aoued, S., F. Danoix, S. Allain, S. Gaudez, G. Geandier, J.C. Hell, M. Soler, et M. Gouné. 2020. « Microstructure Evolution and Competitive Reactions during Quenching and Partitioning of a Model Fe–C–Mn–Si Alloy ». *Metals* 10(1):137. doi: 10.3390/met10010137.

[21MAS] Massih, A. R., et Lars O. Jernkvist. 2021. « Solid State Phase Transformation Kinetics in Zr-Base Alloys ». *Scientific Reports* 11(1):7022. doi: 10.1038/s41598-021-86308-w.

[21TRE] Trego, G., J. C. Brachet, V. Vandenberghe, L. Portier, L. Gélébart, R. Chosson, J. Soulacroix, S. Forest, et A. F. Gourgues-Lorenzon. 2021. « Influence of grain size on the high-temperature creep behaviour of M5Framatome zirconium alloy under vacuum ». *Journal of Nuclear Materials* A paraitre.

[21WAN] Wang, C., L. Chai, F. Zhang, K. Chen, H. Guan, J. Luo, et Y. Li. 2021. « Effects of β-Cooling Rates on Microstructural Characteristics and Hardness Variation of a Dual-Phase Zr Alloy ». *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 100:105619. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105619.

Annexe I : Sélection des échantillons pour les essais avec chauffage à 100°C.s^{-1}

Le mode de chauffage utilisé sur la ligne P07 de DESY est l'induction. L'efficacité de ce mode de chauffage est dépendant de l'épaisseur des échantillons. Des essais préliminaires ont permis de montrer que les éprouvettes de dilatométrie issues de gaines en $M5_{Framatome}$, avaient une épaisseur trop faible (0,6 mm) pour permettre un chauffage maîtrisé à une vitesse de 100°C.s^{-1} jusqu'à 1000°C. D'autres essais sur Zy-4 ont montré que ce chauffage pouvait être réalisé sans aucune difficulté pour des échantillons de géométrie 3x**1,2**x12 mm^3 comme le montre la Figure A.1. Cette géométrie a donc été choisie.

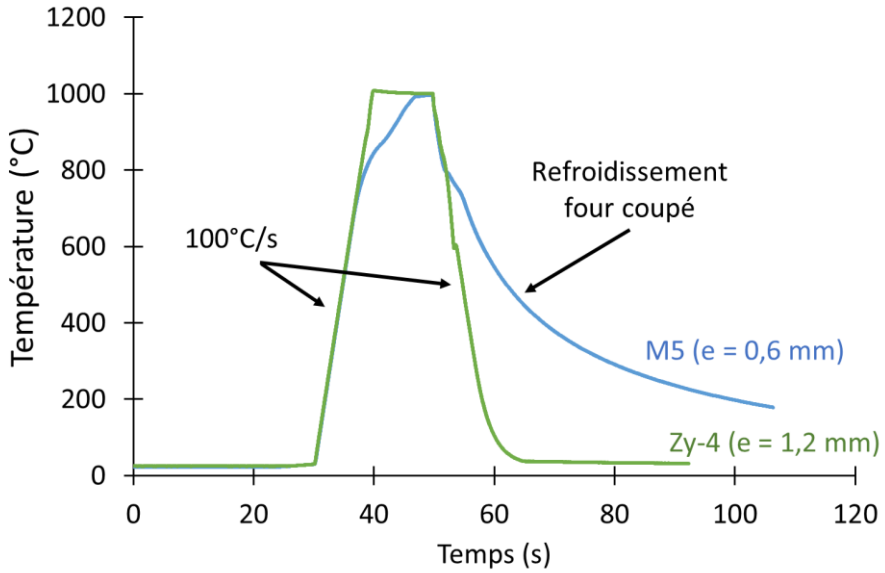

Figure A.1. Comparaison de l'évolution de la température en fonction du temps pour une tentative de rampe de chauffage à 100°C.s^{-1} jusqu'à 1000°C.

Les gaines en $M5_{Framatome}$ ne mesurant que 0,57 mm d'épaisseur, un autre matériau a dû être sélectionné pour les essais à 100°C.s^{-1} : la barre à bouchon en $M5_{Framatome}$. En effet la barre à bouchon se présente sous la forme d'un cylindre plein de diamètre 15 mm. Elle permet donc de ne pas être limité pour l'épaisseur des échantillons. De plus, la microstructure de cette barre à bouchon à l'état de réception est proche de celles de la gaine [04GUI]. Dans les deux cas, les échantillons sont à l'état recristallisé et présentent des grains équiaxes de tailles similaires (≈ 10 µm) (cf. Figure A.2).

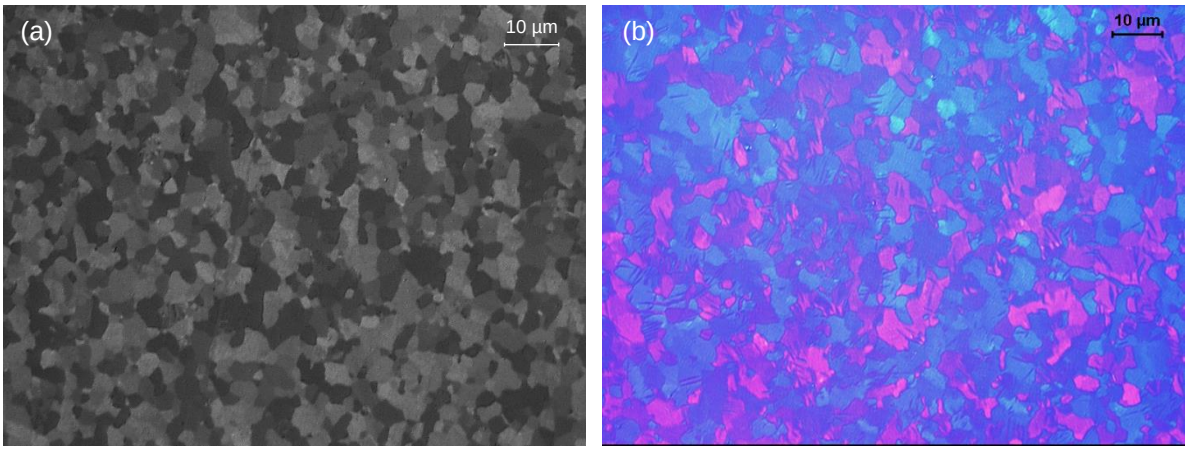

Figure A.2. Micrographie optique en lumière polarisée pour du M5$_{Framatome}$ à l'état de réception pour (a) la gaine et (b) la barre à bouchons [04GUI].

La texture de la barre à bouchon à l'état de réception est présentée à la Figure A.3. Les axes c sont donc répartis sur une couronne à environ 20° de DR et les normales aux plans (11.0) sont à environ 15° par rapport à DA. Ce résultat est proche de la texture obtenue pour la gaine par [04KAD], c'est-à-dire des axes c répartis de part et d'autre de DR à environ 35° dans le plan (DR-DT) et des normales aux plans (11.0) à 10° de DA.

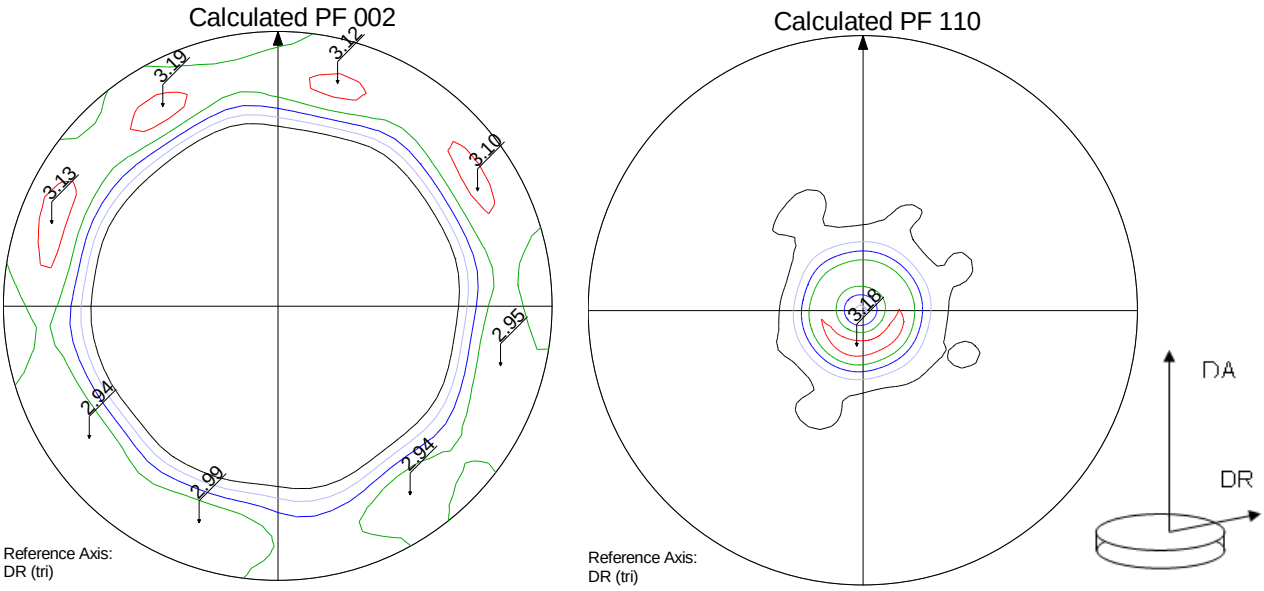

Figure A.3. Figures de pôles (00.2) et (11.0) de la barre à bouchon M5$_{Framatome}$ à l'état de réception, reconstruites par FDOC [04PEL].

La barre à bouchon étant donc texturée, la question se pose quant à la direction de prélèvement par rapport à la direction axiale (DA). Des échantillons ont été prélevés à 0, 35, 70 et 90°/DA. Ces échantillons ont été testés en dilatométrie pour une rampe de chauffage à 10°C.s^{-1} jusqu'à 1050°C directement suivie d'une rampe de refroidissement à 10°C.s^{-1}. Les courbes de dilatométrie obtenues sont tracées en comparaison avec la courbe obtenue pour le même cycle thermique sur une éprouvette classique de dilatométrie CEA (cf. II.1.2.1) sur la Figure A.4.

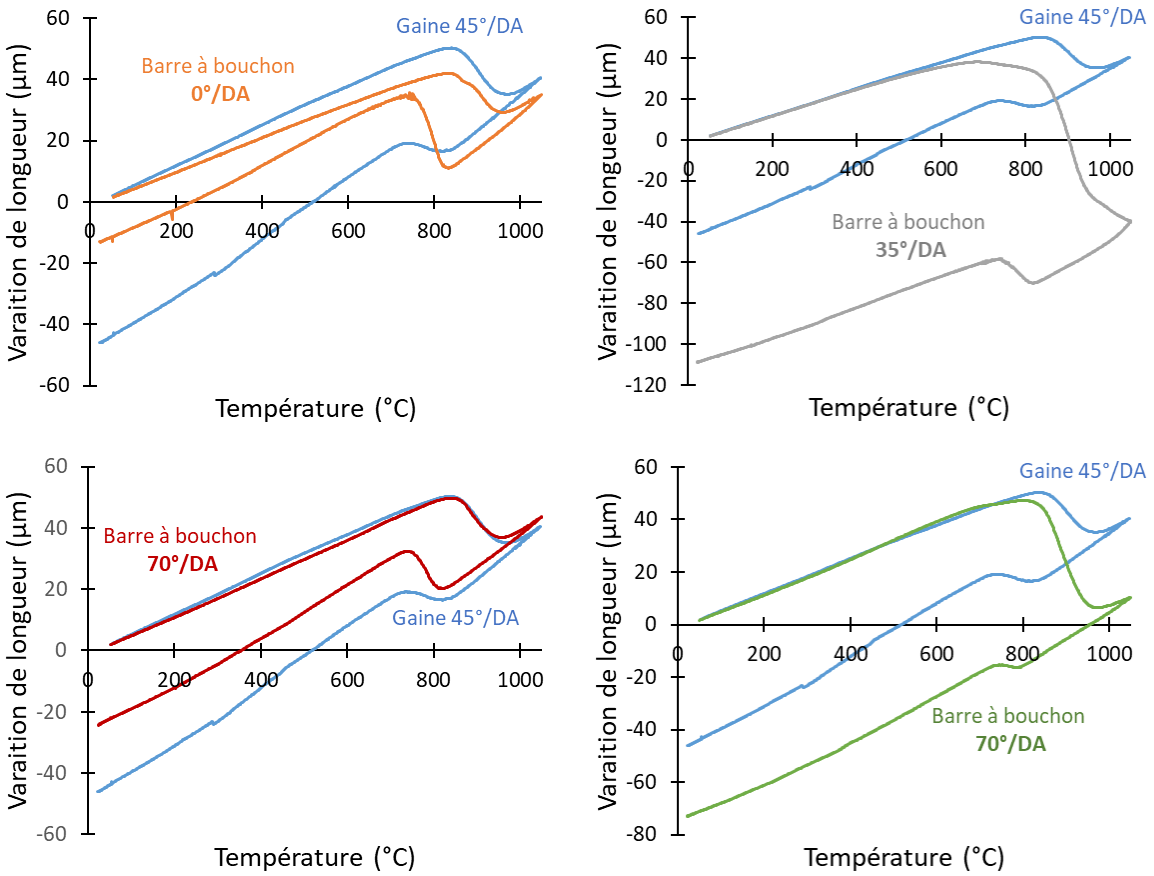

Figure A.4. Comparaison des courbes de dilatométrie obtenues pour des éprouvettes prélevées dans de la barre à bouchon à 0, 35, 70 et 90°/DA avec la courbe obtenue dans les mêmes conditions pour une éprouvette de dilatométrie standard.

Les résultats montrent que l'orientation qui donne les résultats les plus proches des échantillons standard dans les mêmes conditions est l'orientation 70°/DA. En effet, les coefficients de dilatation dans le domaine α_{Zr} sont quasiment identiques pour les deux types d'échantillons au chauffage et au refroidissement. La contraction obtenue dans le domaine biphasé est du même ordre de grandeur et la dilatation obtenue lors de la transformation de phases au refroidissement est encore plus marquée.

Pour les autres orientations, la contraction au chauffage se fait en deux temps pour les orientations 0 et 35°/DA ce qui les disqualifie. Pour l'orientation 90°/DA, la contraction est bien marquée au premier chauffage mais la dilatation est trop faible au refroidissement.

Les échantillons pour les essais de chauffage à 100°C.s^{-1} ont donc été prélevés à 70°/DA dans de la barre à bouchons avec les dimensions 3x1,2x12 mm^3.

Annexe II : Détermination de la contribution du fluage de l'éprouvette sur la mesure de dilatométrie

Cette annexe vient en apport au chapitre IV, sections IV.2.3. et IV.2.4. Elle présente les calculs réalisés pour identifier l'impact du fluage de l'éprouvette sur la mesure de dilatométrie. Le cas des essais de dilatométrie pour un chauffage à 10°C.s^{-1} sera traité avant celui du chauffage à 1°C.s^{-1}.

AII.1 Impact d'une déformation par fluage sur la mesure dilatométrique lors d'essais à 10°C.s^{-1}

Dans le chapitre IV, section IV.2.3. , la Figure IV.6 montre que la température de fin de transformation (Tf) déterminée en dilatométrie est plus importante de 30 à 40°C que celle déterminée en DRXS. La valeur de Tf en dilatométrie correspond au début du domaine de dilatation linéaire obtenu à haute température et attribué à la dilatation thermique du domaine monophasé β_{Zr}. Il est supposé que le retard observé avant d'atteindre ce domaine est causé par le fluage de la structure 100% β_{Zr} à petits grains, existante juste après la fin de la transformation. En effet, les travaux de G. Trego [11TRE] sur des matériaux modèles avec des tailles de grains β_{Zr} variables ont montrés que cette structure était très peu résistante au fluage.

Afin de vérifier cette hypothèse, le modèle identifié par G. Trego pour le comportement mécanique de la phase β_{Zr} en prenant en compte l'effet de la taille de grains a été utilisé. Les équations et paramètres du modèle sont présentés dans le chapitre I, section I.2.3.2. La contrainte subie par l'éprouvette, lors des essais de dilatométrie, étant supposée faible (inférieure à 1 MPa) le régime de déformation principale rencontré devrait être le régime de Coble. Dans ce régime, la vitesse de déformation décroît linéairement avec le cube de la taille de grains. Il est donc nécessaire, d'abord, de déterminer l'évolution de la taille de grains β_{Zr} pour les premières dizaines de degrés Celsius après l'entrée dans le domaine monophasé β_{Zr}. Ensuite, l'estimation de la déformation engendrée par le fluage permettra d'approximer les efforts nécessaires pour expliquer ce décalage de la fin de transformation. Ces efforts seront enfin comparés à ceux appliqués par les poussoirs lors des essais de dilatométrie.

AII.1.1 Estimation de l'évolution de la taille de grain β_{Zr}

Une estimation de l'évolution de la taille des ex-grains β_{Zr} en fonction de la température Tpic a été réalisée dans le chapitre III section III.1.2.2. et notamment le Tableau III.2. Ces tailles estimées pour une température Tpic donnent une limite maximale pour la taille des grains β_{Zr} à cette température. En effet, la taille de grains a été mesurée après un refroidissement à 10°C.s^{-1} durant lequel les grains β_{Zr} ont pu continuer à grossir. La Figure A.5 présente les micrographies dans ces conditions pour des valeurs de Tpic proches des valeurs de Tf déterminées par DRXS et dilatométrie (cf. Figure IV.6), soit 960°C et 1000°C pour 963°C et 996°C respectivement. Dans les deux cas, une microstructure de type Widmanstätten, avec des lattes entrecroisées de phase α(ex-β), est observée. L'attaque 2 (cf. Tableau II.2) a permis de mettre en évidence les anciens joints de grains β_{Zr}.

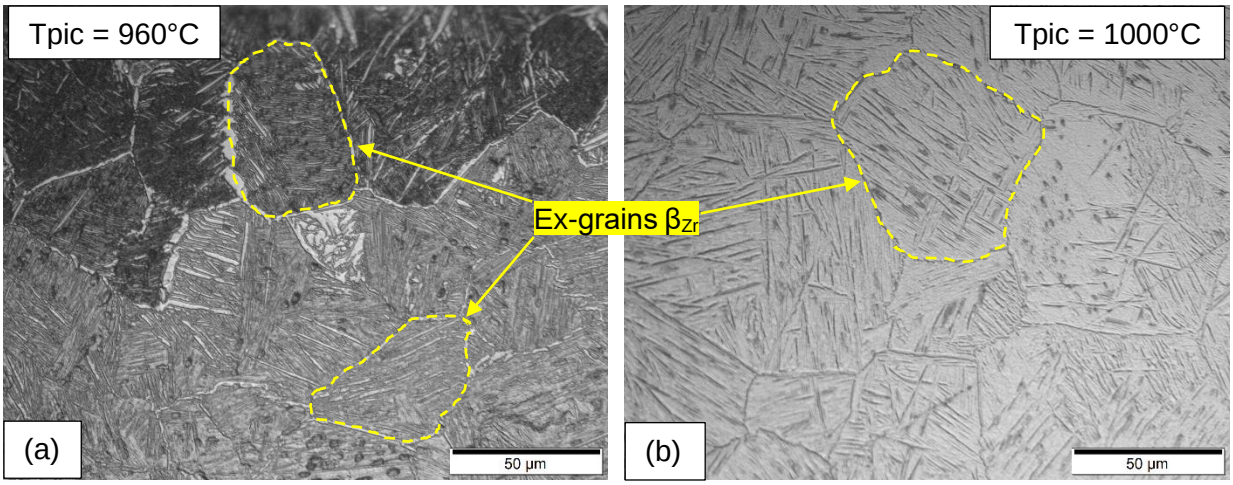

Figure A.5. Micrographies optique en lumière blanche (attaque 2) réalisées sur $M5_{Framatome}$ après un chauffage à 10°C.s^{-1} jusqu'à Tpic puis un refroidissement à 10°C.s^{-1} jusqu'à la température ambiante.

La taille de ces grains varie beaucoup pour un même échantillon sur ces vues en coupe. Les ex-grains ayant une forme équiaxe, un ex-grain de petite taille sur la vue n'est peut-être pas très représentatif de la taille du grain en question si le volume complet est considéré. Ainsi pour l'estimation de la taille de grain moyenne, un critère de sélection a été mis en place. Les grains pris en compte sont ceux dont la taille mesurée d satisfait la condition suivante :

$$d > d_{mini} + (d_{maxi} - d_{mini}) \times 0{,}4$$

Avec d_{mini} et d_{maxi} les tailles de grains minimale et maximale mesurées.

Pour Tpic = 960°C la valeur retenue vaut environ 47 µm tandis qu'elle vaut environ 69 µm pour Tpic = 1000°C. Pour une vitesse de chauffage de 10°C.s^{-1}, les températures de 960 et 1000°C sont séparées de seulement 4 secondes ce qui met en évidence la rapidité de l'augmentation de la taille des grains β_{Zr} dès la fin de la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$.

AII.1.2 Vérification de l'hypothèse de déformation parasite par fluage

Les analyses métallographiques permettent de fournir un encadrement grossier des tailles de grains β_{Zr} entre 10 µm et 100 µm entre la fin de transformation et 1000°C pour un chauffage à 10°C.s^{-1}. La Figure A.6 présente une carte de déformation modélisée à l'aide du modèle $M5_{Framatome}$ de G. Trego [11TRE] pour ces tailles de grains limites. Elle permet de se rendre compte de l'effet de renfort important qui accompagne une augmentation d'un facteur 10 de la taille de grains β_{Zr} puisque, par exemple, pour une température de 980°C et une charge de 0,2 MPa, la vitesse de déformation calculée passe de 10^{-3} s^{-1} à 10^{-6} s^{-1}.

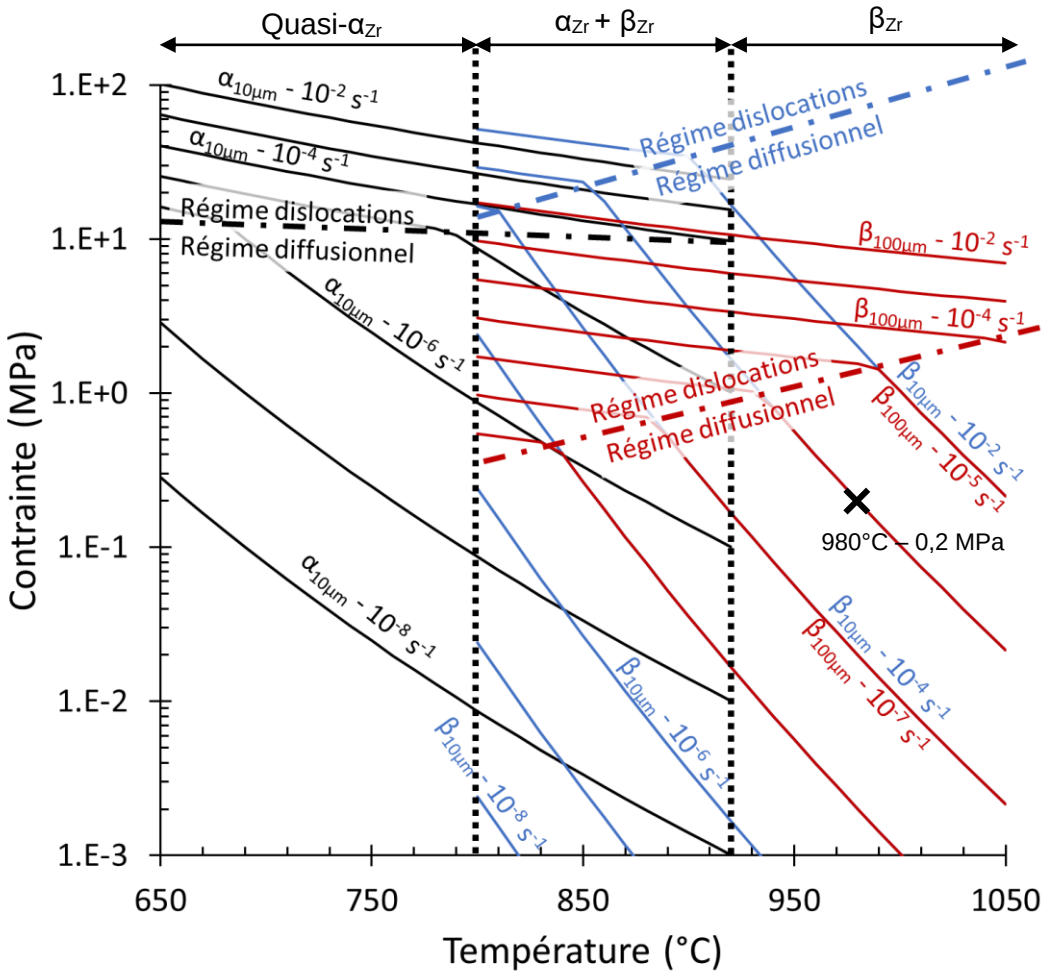

Figure A.6. Carte de déformation (isovitesses) pour le modèle de fluage du M5$_{Framatome}$ identifié par G. Trego [11TRE] pour une taille de grains de 10µm pour la phase α_{Zr} et des tailles de grains de 10 µm (en bleu) et de 100 µm (en rouge), avec extrapolation dans le domaine biphasé [11TRE].

Une estimation de la vitesse de déformation moyenne de l'éprouvette à la fin du chauffage permettrait d'obtenir une approximation de la contrainte nécessaire pour perturber la mesure dilatométrique. La Figure A.7 présente la méthode utilisée pour réaliser cette estimation. Dans un cas idéal, la variation de longueur de l'échantillon devrait devenir linéaire dès que le domaine monophasé β_{Zr} est atteint, c'est-à-dire à 963°C d'après la mesure par DRXS. Ce n'est pas ce qui est observé ici. Le domaine de dilatation linéaire est atteint à environ 996°C sur la courbe dilatométrique. L'hypothèse formulée est qu'à partir de cette température, la taille de grain β_{Zr} est telle qu'une déformation viscoplastique additionnelle (due au poussoir) devient négligeable devant la dilatation thermique de la phase β_{Zr}.

Sous cette hypothèse, la valeur de déformation à ajouter à la régression linéaire dans le domaine β_{Zr} pour la faire passer par le point correspondant à Tf DRXS est donc égale à la déformation viscoplastique $d\varepsilon$ (due au poussoir) subie par l'échantillon, comme illustré sur la Figure A.7. En divisant $d\varepsilon$ par dt (le temps entre les deux températures de fin de transformation Tf DRXS et Tf Dilato.), une vitesse de déformation moyenne d'environ 5.10^{-5} s^{-1} est obtenue.

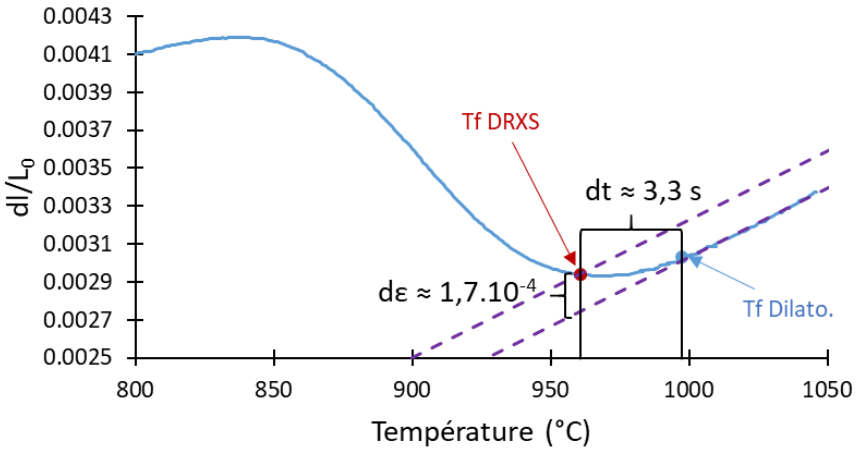

Figure A.7. Illustration de la détermination des valeurs de dε (déformation viscoplastique) et dt (intervalle de temps entre les fins de transformations détectées en DRXS et dilatométrie) pour l'estimation de la vitesse de déformation moyenne à la fin d'un chauffage à 10°C.s^{-1}.

Les valeurs de contraintes correspondantes à cette vitesse moyenne, calculée pour la température médiane de 980°C avec le modèle de G. Trego [11TRE], sont présentées dans le Tableau A.1. Dans ce tableau sont aussi présentées les charges en Newton à appliquer sur la section totale ou sur 10% de cette section (cas d'un appui ponctuel) pour obtenir cette vitesse. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que les charges appliquées par les poussoirs lors des essais de dilatométrie, soit environ 1 N pour le dilatomètre DT1000 du CEA. Il est donc fort probable que la mesure de dilatométrie soit parasitée par une déformation (petite contraction additionnelle) en fluage de la structure 100% β_{Zr} à petits grains. Une estimation plus précise de la contrainte vue par les éprouvettes testées à DESY est donc nécessaire.

	$d\beta_{Zr}$ = 10 µm	$d\beta_{Zr}$ = 100 µm
Contrainte calculée	0,01 MPa	2 MPa
Charge appliquée sur la section totale	0,02 N	4 N
Charge appliquée sur 10% de la section	0,002 N	0,4 N

Tableau A.1. Contraintes et charges nécessaires pour expliquer la déformation parasitant la mesure de dilatométrie lors des essais à 10°C.s^{-1}, calculées pour deux tailles de grains β_{Zr}.

AII.1.3 Estimation de la contrainte de compression subie par les éprouvettes de dilatométrie

Comme expliqué précédemment, il est possible de déterminer la déformation due au fluage en soustrayant à la courbe dilatométrique la régression linéaire déterminée dans le domaine linéaire après 996°C (valeur de Tf en dilatométrie, cf. Figure A.7), cette déformation étant un écart au comportement idéal qui est une dilatation linéaire de même pente dès le point Ts DRXS. En dérivant ensuite cette déformation en fonction du temps il est possible de tracer l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la température (cf. Figure A.8). Cette vitesse de déformation diminue linéairement avec la température, en valeur absolue, ce qui est contre-intuitif à première vue puisque le fluage est généralement un phénomène thermiquement activé. Ici, l'augmentation de la taille de grains au cours du cycle thermique augmente progressivement la résistance au fluage **à basse contrainte** du matériau, la vitesse de fluage diminue donc avec la température.

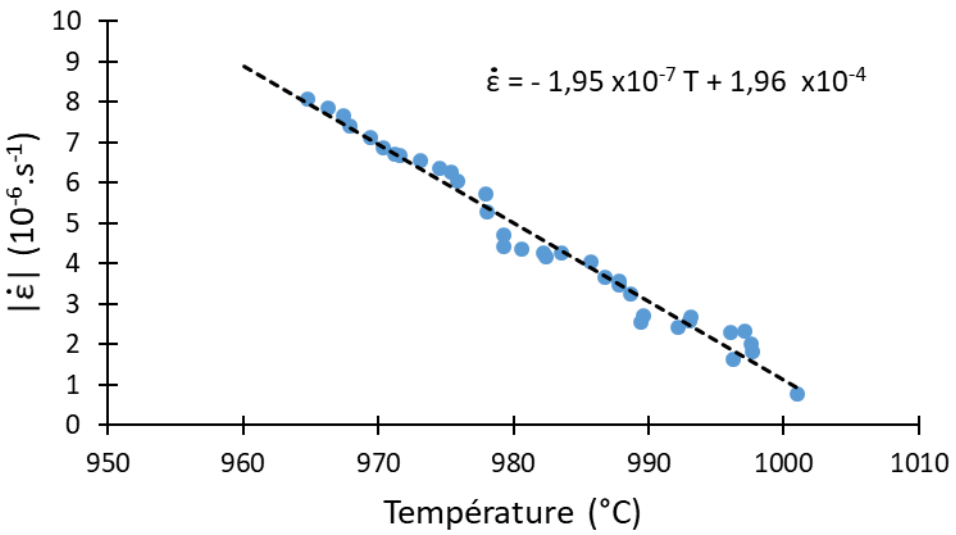

Figure A.8. Evolution de la vitesse de déformation instantanée associée au fluage de la phase β_{Zr} en fonction de la température.

Les contraintes impliquées dans le cas des essais de dilatométrie étant relativement faibles, le cas du régime de fluage diffusionnel est considéré. A partir de l'Eq. I.1 (cf. I.1.3.1.), l'Eq. A.1 est obtenue. Elle permet d'exprimer l'évolution de la taille de grains β_{Zr} (seule valeur mesurable) en fonction de la température, de la vitesse de déformation et de la contrainte :

$$d_\beta = d_1 \left(\frac{A_1}{T\dot{\varepsilon}} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{n1} \right)^{\frac{1}{3}} \qquad \textbf{Eq. A.1}$$

Cette évolution a été tracée sur la Figure A.9 pour des contraintes comprises entre 0,01 MPa et 1 MPa, valeurs correspondantes à des efforts d'environ 0,02 et 2 N en considérant l'ensemble de la section de l'échantillon de dilatométrie.

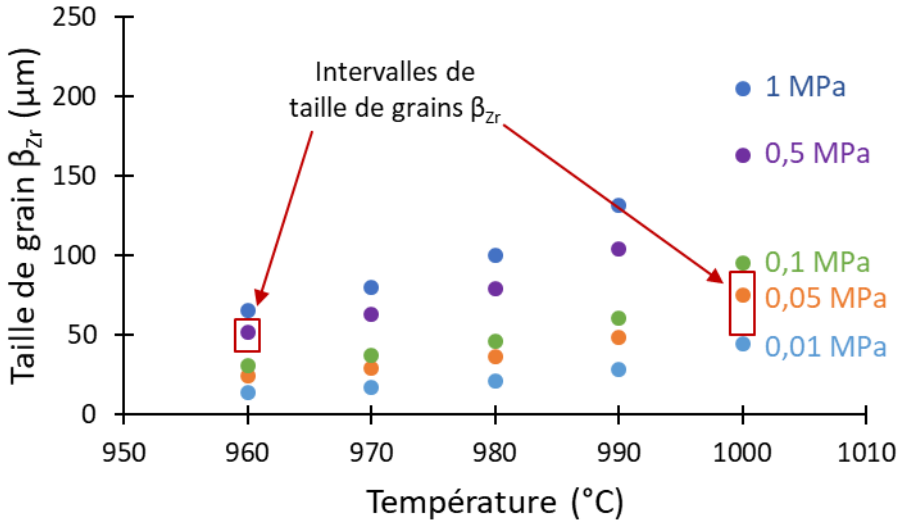

Figure A.9. Estimation de l'évolution de la taille de grains β_{Zr} associée à la vitesse de déformation observée, pour différentes valeurs de contrainte.

D'après les observations métallographiques (cf. Figure A.5), la taille de grains évoluerait d'environ 40-60 µm à 960°C jusqu'à 50-90 µm à 1000°C. En prenant ces valeurs enveloppes de taille de grains **la contrainte axiale subie par cet échantillon serait comprise entre 0,02 et 0,2 MPa,** ce qui se retrouve dans l'intervalle [0,01 ; 2] MPa estimés à l'aide des Figure A.6 et Figure A.7. Si ces contraintes sont rapportées à la section totale des éprouvettes, des charges respectives de 0,03 et 0.3 N sont obtenues. On rappelle que les tailles de grains utilisées ici majorent les tailles de grains réellement présentes lors de l'essai (mesures faites après un cycle complet), les charges estimées seraient donc légèrement supérieures aux charges réelles. Même en prenant ce fait en compte, il est réaliste de penser qu'une charge aussi faible a pu être exercée par les poussoirs lors des essais de dilatométrie, sachant que le dilatomètre DT1000 du CEA exerce une force d'environ 1 N.

Il a donc été établi que, pour les chauffages avant un passage complet dans le domaine 100% β_{Zr}, la **mesure de la déformation des éprouvettes lors des essais de dilatométrie était très probablement affectée par un phénomène de fluage** (petite contraction additionnelle) en fin de transformation (950-1000°C), malgré la faible charge en jeu.

AII.2 Impact d'une déformation par fluage sur la mesure dilatométrique lors d'essais à 1°C.s^{-1}

La comparaison des cinétiques de transformation de phases déterminées par dilatométrie entre les vitesses 1 et 10°C.s^{-1} dans le chapitre IV, section IV.2.4. , montre que la cinétique à 10°C.s^{-1} s'écarte de celle à 1°C.s^{-1} vers la fin de transformation. Comme vu dans la section précédente, la fin de transformation en dilatométrie à 10°C.s^{-1} serait décalée à cause d'un phénomène de fluage de la structure β_{Zr} à petits grains. En raisonnant purement du point de vue de la cinétique de grossissement des grains β_{Zr}, il est probable que les courbes de dilatométrie à 1°C.s^{-1} soient moins affectées par ce phénomène. En effet, une fois le domaine 100% β_{Zr} atteint, si environ 3 secondes sont nécessaires pour développer des grains β_{Zr} suffisamment gros pour ne plus fluer sous une faible contrainte, cela correspondrait à un intervalle de 30°C à 10°C.s^{-1} mais à seulement 3°C pour une vitesse de 1°C.s^{-1}, ce qui dans ce dernier cas n'est pas vraiment mesurable car dans l'incertitude expérimentale.

La vitesse de 1°C.s^{-1} étant relativement lente, une déformation par fluage du domaine biphasé peut aussi être envisagée. En effet J.C. Brachet et al. [95BRA] ont montré qu'à faible contrainte, la vitesse de déformation était plus élevée dans le domaine biphasé que dans le domaine β_{Zr}. Dans le domaine biphasé, la microstructure reste toujours fine contrairement au domaine 100% β_{Zr} où la taille de grains augmente rapidement. La résistance au fluage de cette microstructure est donc d'autant plus faible. [04KAD] a notamment mis en évidence une accélération notable de la vitesse de déformation après l'apparition du phénomène de percolation de la phase β_{Zr} (autour de 830°C sur la Figure A.10 dans des conditions de quasi-équilibre). Passé ce seuil, la température n'influencerait plus significativement la vitesse de déformation à basse contrainte (< 5 MPa).

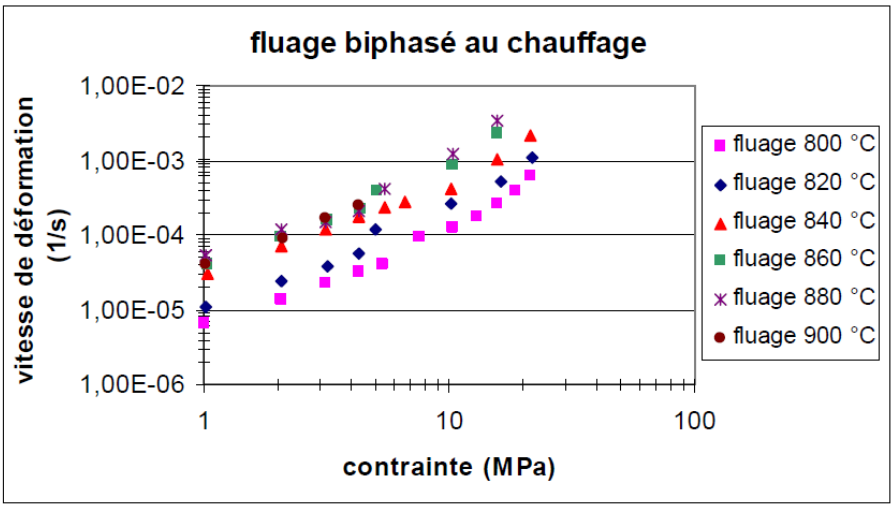

Figure A.10. Variation de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée dans le domaine biphasé [04KAD].

Dans le domaine biphasé à basse contrainte, l'exposant de Norton est proche de 1 d'après D. Kaddour [04KAD]. En supposant donc une variation linéaire de la vitesse de déformation avec la contrainte, il est possible d'extrapoler, vers les basses contraintes, les vitesses de déformation pour les contraintes limites appliquées par les poussoirs en dilatométrie. La régression linéaire déterminée à partir des courbes de fluage entre 840 et 900°C donne une pente d'environ 5,6 x 10^{-5} s^{-1}.MPa^{-1}. Cette relation pourra être utilisée pour calculer une valeur de contrainte en fonction de la vitesse de déformation attribuée au fluage.

La Figure A.11 présente les courbes de dilatométrie obtenues pour un essai représentatif à 10°C.s^{-1}, les essais T_C = 600°C et T_C = 650°C et une courbe représentative des essais à 0,1°C.s^{-1} par [95BRA] afin de comparer l'amplitude de la contraction associée au domaine biphasé.

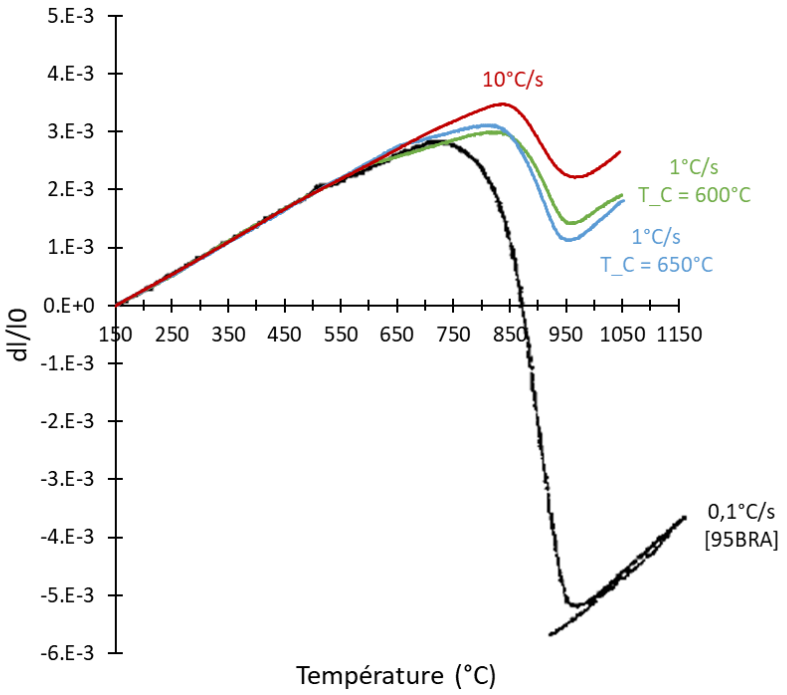

Figure A.11 : Comparaison des amplitudes de la contraction associée à la transformation de phase au premier chauffage sur des courbes de dilatométrie obtenues pour des vitesses de 0,1, 1 et 10°C.s^{-1}.

Les amplitudes de contraction, mesurées entre le maximum et minimum d'élongation entourant la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$, sont consignées dans le Tableau A.2. Conformément aux observations passées ([95BRA]), la contraction augmente de manière importante lorsque la vitesse diminue.

Vitesse de chauffage	10°C.s^{-1}	1°C.s^{-1} (T_C = 600°C)	1°C.s^{-1} (T_C = 650°C)	0,1°C.s^{-1} [95BRA]
Amplitude de la contraction $\Delta\varepsilon$	1,3 x10^{-3}	1,6 x10^{-3}	2,0 x10^{-3}	8,0 x10^{-3}
Ecart de la contraction à la référence $\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_{10°C/s}$	-	0,3 x10^{-3}	0,7 x10^{-3}	6,7 x10^{-3}
Vitesse de déformation moyenne $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$	-	2,3 x10^{-6} s^{-1}	5,4 x10^{-6} s^{-1}	5,2 x10^{-6} s^{-1}
Contrainte correspondante σ	-	0,04 MPa	0,1 MPa	0,09 MPa
Charge rapportée à la section portante	-	0,068 N	0,17 N	0,15 N

Tableau A.2. Calcul de la contrainte nécessaire pour expliquer la contraction anormale obtenue en dilatométrie aux vitesses lentes (1 et 0,1°C.s^{-1})

Le Tableau A.2 récapitule l'amplitude des contractions ($\Delta\varepsilon$) obtenues aux vitesses 10, 1 et 0,1°C.s^{-1} $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ et présente les différentes étapes de calcul permettant d'aboutir à la contrainte nécessaire pour expliquer la déformation supplémentaire par fluage. La vitesse de déformation $\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\right)$ est obtenue en divisant la déformation par le temps (Δt, en secondes) séparant les maximum et minimum d'élongation entourant la TA. Cette étendue a été choisie car elle correspond à l'écart de température (ΔT) entre les extremums de déformation encadrant la zone de « contraction ». La contrainte calculée en utilisant cette vitesse et la régression linéaire déterminée plus tôt pour le comportement dans le domaine biphasé sont donc utilisés pour fournir un ordre de grandeur.

$$\Delta t = \frac{\Delta T}{\frac{dT}{dt}} \qquad \textbf{Eq. A.1}$$

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{\left(\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_{10°\frac{C}{s}}\right) \cdot \frac{dT}{dt}}{\Delta T} \qquad \textbf{Eq. A.2}$$

$$\sigma = 5{,}6 \times 10^{-5}\ s^{-1}.MPa^{-1}$$

La gamme de contraintes obtenue est très proche de celle déterminée dans la section AII.1.3 qui valait [0,02 ; 0,2] MPa. La valeur de 0,09 MPa obtenue pour la courbe à 0,1°C.s^{-1} issue de [95BRA] est en bon accord avec la contrainte appliquée par les poussoirs qui avait été mesurée lors de la même campagne à une valeur d'environ de 0,15 MPa. L'augmentation apparente de la contraction aux vitesses lentes pourrait donc bien être expliquée par une contribution additionnelle de fluage de la structure biphasée. A la vitesse de 10°C.s^{-1}, ce type

de contrainte entrainerait (avec la même méthode d'estimation) une déformation maximale de 0,07 x 10^{-3}, donc relativement faible en regard de la valeur de 1,3 x 10^{-3} de l'amplitude de contraction mesurée expérimentalement. **Au cours des essais dilatométriques, ce mode de déformation par fluage dans le domaine biphasé ne parait vraiment significatif que pour des vitesses de chauffage inférieures ou égales à 1°C.s^{-1} et n'influencerait donc pas significativement les mesures effectuées à 10°C.s^{-1} (*vitesse de référence pour nos essais de dilatométrie*) et au-delà**.

Ce calcul a été réalisé avec l'hypothèse d'une déformation uniformément répartie entre le maximum de dilatation avant la contraction et le minimum atteint à la fin de celle-ci. Ce n'est potentiellement pas le cas en pratique avec une vitesse de déformation *a priori* plus importante en fin de transformation qu'au début. L'impact de cette déformation par fluage sur la détermination de la fraction de phase β_{Zr} augmente donc progressivement avec la transformation et de manière potentiellement non-linéaire (notamment en raison d'un effet de « seuil de percolation », cf. Figure A.10). Il est donc difficile de corriger les données de dilatométrie pour prendre en compte la déformation « parasite » par fluage à faible vitesse de chauffage. Cette déformation ayant surtout comme effet une « accentuation » de la contraction liée au changement de phases (au premier chauffage), elle ne devrait pas biaiser significativement les températures de début et de fin de transformation mesurées. Toutefois, il subsiste une incertitude sur la détermination des fractions de phases par la règle des leviers au cours du premier chauffage dans le domaine biphasé car le fluage additionnel ici envisagé n'a pas forcément une contribution relative identique selon le taux d'avancement de la transformation.

AII.3 Bilan sur la contribution du fluage de l'éprouvette sur la mesure de dilatométrie

En conclusion, la déformation par fluage (due à la force exercée par le poussoir) peut avoir un impact significatif sur la mesure de dilatométrie utilisée pour déterminer les cinétiques de transformation de phases au premier chauffage tant que l'échantillon n'est pas passé par le domaine 100% β_{Zr}.

- **<u>Pour des vitesses lentes (≤ 1°C.s^{-1})</u>**, la déformation viscoplastique de la structure biphasée viendrait s'ajouter à la contraction causée par la transformation de phases ce qui induit une incertitude sur les fractions de phases déterminées par la règle des bras de leviers, mais n'affecterait que modérément la température de fin de transformation.

- **<u>Pour des vitesses plus importantes (≥ 10°C.s^{-1})</u>**, ce mode de déformation ne serait plus vraiment actif lors du passage dans le domaine biphasé. Mais, au-dessus de 900°C, la déformation de la structure β_{Zr} à petits grains, sous l'effort de compression du poussoir, prolongerait artificiellement la contraction de l'échantillon, retardant ainsi l'entrée dans le régime linéaire attendu pour le matériau 100% β_{Zr}. Ceci induirait alors une certaine surestimation en dilatométrie de la fin de transformation par la règle des leviers, lors du premier chauffage.

RÉSUMÉ

Au cours d'un Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), scénario hypothétique d'accident étudié dans le cadre de la démonstration de sûreté des réacteurs à eau pressurisée, la gaine de combustible nucléaire en alliage de zirconium peut subir un transitoire thermique complexe à haute température jumelé à une pression interne. Cette combinaison de sollicitations peut induire le ballonnement par fluage et l'éclatement de la gaine qui représente la première barrière de confinement de la matière radioactive. De nombreuses études ont permis de mettre en évidence le comportement de la gaine lors d'un cycle thermique simple couplé à un chargement mécanique. Cette thèse a abordé les effets d'historique de température lors d'incursions dynamiques à haute température typiques de conditions APRP, sur les transformations de phases et les propriétés mécaniques de gaines en alliage $M5_{Framatome}$* (Zr-1%Nb). Jusqu'à présent les transformations de phases des matériaux de gainage ont été essentiellement étudiées par des techniques « indirectes » par dilatométrie, résistivité et/ou calorimétrie. Ce travail de thèse vise aussi à mieux les quantifier en développant des études systématiques par Diffraction des Rayons X *in-situ* au Synchrotron (DRXS), puis à affiner les méthodes conventionnelles en conséquence.

Pour l'étude des cinétiques de transformations de phases $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$, des cycles simulant les premiers pics de température ont été réalisés. Ils comportent un premier chauffage jusqu'à une température comprise entre 870°C (milieu du domaine biphasé $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$) et 1050°C (domaine monophasé β_{Zr}), un refroidissement jusqu'au domaine α_{Zr} et un second chauffage jusqu'au domaine β_{Zr}. Les mesures DRXS montrent que les cinétiques de transformation au refroidissement et au second chauffage sont affectées par la température maximale atteinte au premier chauffage avec un effet de seuil qui correspond à la fin de la transformation $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$. Au refroidissement à 10°C.s^{-1} depuis le domaine β_{Zr}, un écart de 80°C par rapport à l'équilibre est observé pour le démarrage de la transformation, alors que celui-ci est négligeable lors d'un refroidissement depuis le domaine biphasé. La cinétique de retransformation au second chauffage après un passage dans le domaine β_{Zr} débute environ 20°C plus tôt que pour un premier chauffage. Par ailleurs, le couplage DRXS-dilatométrie a mis en évidence un décalage important (40°C) au premier chauffage entre les deux techniques. Les causes de cet écart ont été identifiées. La principale semble être une déformation viscoplastique marquée, même à faible contrainte (< 0,3 MPa), de la microstructure β_{Zr} équiaxe qui affecte la courbe de dilatométrie en fin de transformation. De plus, la DRXS a permis de suivre et quantifier les phénomènes de dissolution/rétention des phases secondaires minoritaires d'équilibre (β_{Nb}) et métastable (β_{Zr}^{*}(Nb)). La prise en compte de ces nouveaux résultats dans le dépouillement des données de dilatométrie a renforcé l'accord déjà très bon entre la DRXS et la dilatométrie pour les cinétiques au refroidissement et au second chauffage. L'affinement du dépouillement pour les méthodes indirectes a finalement permis la détermination des cinétiques de transformation de phases avec une précision similaire à la DRXS. L'ensemble de la base expérimentale disponible a alors été utilisé pour identifier un nouveau modèle cinétique de transformation de phases prenant en compte les effets d'historique de température.

Enfin des essais de fluage isothermes et anisothermes ont été réalisés pour le même schéma de cycles thermiques. Ils ont montré que le seuil de comportement observé sur les transformations de phases est retrouvé sur le comportement en fluage. Cet effet d'historique de température, après un passage dans le domaine 100% β_{Zr}, se caractérise par un renfort de la gaine dont la vitesse de déformation diminue d'un facteur supérieur à 10. Un modèle de fluage, basé sur une loi d'écoulement de type Norton, a été établi pour représenter ce comportement entre 750 et 850°C.

MOTS CLÉS

Transformations de phases ; Zirconium ; Historique de température ; Fluage

ABSTRACT

During a Loss of Coolant Accident (LOCA), a hypothetical accident scenario studied as part of the safety demonstration of pressurised water reactors, zirconium alloy nuclear fuel claddings can undergo a complex high-temperature thermal transient combined with internal pressure. This combination of stresses can lead to creep-induced ballooning and bursting of the cladding, which represents the primary containment barrier for the radioactive material.

Numerous studies have revealed the behaviour of the cladding during a simple thermal cycle coupled with mechanical loading. This research work addressed the effects of thermal history during dynamic high-temperature incursions typical of LOCA conditions, on the phase transformations and mechanical properties of $M5_{Framatome}$* (Zr-1%Nb) alloy cladding. Until now, phase transformations of cladding materials have mainly been studied by "indirect" techniques such as dilatometry, resistivity, and calorimetry. This work also aimed to better quantify them by developing systematic studies using in-situ Synchrotron X-ray Diffraction (SXRD), and then to refine conventional methods accordingly. Regarding the study of the $\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ phase transformation kinetics, cycles simulating the first temperature peaks were applied. They included a first heating up to a temperature between 870°C (middle of the two-phase $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ domain) and 1050°C (single-phase β_{Zr} domain), a cooling down to the α_{Zr} domain and a second heating up to the β_{Zr} domain. The DRXS measurements showed that the transformation kinetics upon cooling and upon the second heating were affected by the maximum temperature reached on the first heating, with a threshold effect that corresponds to the end of the $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ transformation. When cooling at 10°C.s^{-1} from the β_{Zr} domain, a deviation of 80°C from equilibrium is observed for the transformation start, whereas this deviation is negligible when cooling from the two-phase domain. The reverse transformation kinetics at the second heating, after reaching the β_{Zr} domain, starts about 20°C earlier than for a first heating, starting from the as-received microstructure. Furthermore, coupling DRXS with dilatometry measurements revealed a significant discrepancy (40°C) at the first heating between the two techniques. The causes of this discrepancy were identified. The main one seems to be a significant viscoplastic deformation, even at low stresses (< 0.3 MPa), of the small-grained, equiaxed β_{Zr} microstructure which affects the dilatometry curve at the end of the transformation. Moreover, the DRXS technique allowed monitoring and quantification of the dissolution/retention phenomena of the equilibrium (β_{Nb}) and metastable (β_{Zr}^{*}(Nb)) minor secondary phases. Including these new results in the dilatometry data processing method strengthened the already very good agreement between DRXS and dilatometry for the cooling and second heating kinetics. The refinement of data processing for the indirect methods eventually allowed the determination of the phase transformation kinetics with a similar accuracy as that obtained using DRXS. The entire available experimental database was then used to identify a new phase transformation kinetic model taking thermal history effects into account.

Isothermal and anisothermal creep tests were performed for the same thermal cycling scheme. The threshold behaviour observed for the phase transformations was also found in the creep behaviour. This thermal history effect, after reaching the 100% β_{Zr} domain, is characterised by a reinforcement of the cladding whose deformation rate decreases by a factor greater than 10. A creep model, based on a Norton-type flow law, was developed to represent this behaviour between 750 and 850°C.

KEYWORDS

Phase transformations ; Zirconium ; Thermal history

* M5 et $M5_{Framatome}$ sont des marques ou des marques enregistrées de Framatome ou de ses filiales, aux USA ou dans d'autres pays.
M5 and $M5_{Framatome}$ are trademarks or registered trademarks of Framatome or its affiliates in the United States and/or other countries