



**HAL**  
open science

# Ténacité de gaines de combustible nucléaire en Zircaloy-4 en cas de fissuration différée par hydruration (DHC)

Pierrick Francois

## ► To cite this version:

Pierrick Francois. Ténacité de gaines de combustible nucléaire en Zircaloy-4 en cas de fissuration différée par hydruration (DHC). Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. ⟨NNT : 2023UPSLM078⟩. ⟨tel-04614724⟩

**HAL Id: tel-04614724**

**<https://pastel.hal.science/tel-04614724v1>**

Submitted on 17 Jun 2024

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.



HAL Authorization

**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à Mines Paris-PSL

**Ténacité de gaines de combustible nucléaire en Zircaloy-4  
en cas de fissuration différée par hydruration (DHC)**

Soutenue par

**Pierrick FRANCOIS**

Le 1<sup>er</sup> décembre 2023

École doctorale n°621

**Ingénierie des Systèmes,  
Matériaux, Mécanique,  
Énergétique**

Spécialité

**Sciences et Génie des  
Matériaux**

Composition du jury :

Arthur Thompson MOTTA Professeur, The Pennsylvania State University	<i>Président</i>
Yann CHARLES Professeur, Université Sorbonne Paris Nord	<i>Rapporteur</i>
Rafael ESTEVEZ Professeur, Université Grenoble Alpes	<i>Rapporteur</i>
Dominique POQUILLON Professeure, Institut National Polytechnique de Toulouse	<i>Examinatrice</i>
Johannes BERTSCH PhD, Program Manager, Paul Scherrer Institut	<i>Examineur</i>
Tom PETIT Dr, Ingénieur chercheur, Université Paris-Saclay, CEA	<i>Examineur</i>
Quentin AUZOUX Dr, Ingénieur chercheur, Université Paris-Saclay, CEA	<i>Examineur</i>
Jacques BESSON Directeur de recherche, CNRS	<i>Directeur de thèse</i>



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants de thèse, Tom Petit, et Quentin Auzoux ainsi que mon directeur de thèse Jacques Besson pour m'avoir transmis une partie de leurs connaissances, formé à la recherche et soutenu pendant ces trois années de thèse. Je vous remercie de m'avoir fait confiance en acceptant que je réalise ce travail et je vous adresse ma sincère gratitude pour votre implication, votre disponibilité et votre patience qui m'ont permis de toujours trouver la motivation pour aller plus loin. Je tiens aussi à remercier David Le Boulch pour son implication dans ce travail et son aide précieuse pour la compréhension du fonctionnement de Cast3M.

Je tiens à remercier Arthur Motta d'avoir fait le déplacement depuis les États-Unis et accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que Yann Charles et Rafaël Estevez pour avoir pris le temps de lire et examiner mes travaux. Je tiens aussi à remercier Johannes Bertsch et Dominique Poquillon d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail.

Merci aussi aux nombreuses personnes du CEA et du Centre des Matériaux des Mines Paris qui ont apporté leur contribution dans cette thèse, en particulier Philippe Grange du Laboratoire de Comportement Mécanique des matériaux Irradiés (LCMI) sans qui l'essai de DHC n'aurait pas pu être instrumenté. Un grand merci à Isabela Zarpellon Nascimento et Agathe Navailles qui ont accepté de réaliser leur stage sur la partie expérimentale de cette thèse. Merci à Marie Azera, Thomas Celtier, Romain Lauwerier et Stéphane Urvoy, du Laboratoire de Microscopie et d'Etudes de l'Endommagement (LM2E) pour leurs formations et leurs conseils concernant la préparation métallographique des échantillons, ainsi que les nombreuses attaques chimiques qu'ils ont pris le temps de réaliser. Merci à Frantz Martin du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) pour son encadrement au début de cette thèse et ses conseils, et à Frédéric Datcharry pour la réalisation des chargements en hydrogène. Merci à René Cluzet et aux usineurs du Centre des Matériaux d'avoir réussi à trouver une solution pour usiner l'entaille des fameux C-ring entaillés à un moment critique de la thèse.

Un grand merci aux personnes du LCMI, laboratoire dans lequel j'ai passé la majeure partie de ma thèse, merci aux permanents et aux différents stagiaires qui y sont passés, de rendre ce lieu agréable et convivial malgré la grisaille d'Ile de France. Merci plus particulièrement à Cédric, Solenn, Thomas-Zavier et Anne-Constance, doctorants (ou presque) avec qui j'ai partagé mon bureau et qui ont su créer une ambiance de travail dynamique et toujours bienveillante. Merci également aux autres doctorants du LCMI, Zacharie, Jean-Michel, Amar et Nadjib, et à ceux du centre des matériaux, de la promo covid, Baptiste, Flavien, Edouard, Arthur, et de Madeire, Boualem, Jean-Baptiste, Abderrahman, pour les discussions et les moments de convivialité. Finalement, je ne remercierai jamais assez ma famille et mes amis qui me supportent et m'offrent des moments de vie mémorables. Ce manuscrit leur est dédié.



# Sommaire

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Problématique	1
1.2	Objectifs et démarche de l'étude	2
1.3	Plan du manuscrit	3
<b>2</b>	<b>Synthèse bibliographique</b>	<b>5</b>
	Introduction de la synthèse bibliographique	6
2.1	Matériau de l'étude	6
2.1.1	Les alliages de zirconium	6
2.1.2	Hydrures de zirconium	8
2.1.3	Oxydation et hydruration des gaines en réacteur	9
2.1.4	Entreposage à sec des gaines combustibles	10
2.2	Diffusion de l'hydrogène	13
2.2.1	Equation de diffusion	13
2.2.2	Coefficient de diffusion	14
2.2.3	Modélisation de la diffusion de l'hydrogène	15
2.2.4	Déformation due à la présence d'hydrogène	17
2.3	Germination, croissance et dissolution des hydrures	20
2.3.1	Lieu de précipitation des hydrures	20
2.3.2	Limite de solubilité : phénomène d'hystérésis	20
2.3.3	Réorientation des hydrures	27
2.3.4	Déformation de misfit	30
2.3.5	Comportement à rupture	32
2.4	La fissuration différée par hydruration (DHC)	35
2.4.1	Description du phénomène	35
2.4.2	Montages expérimentaux et protocole expérimental	36
2.4.3	Facteur d'intensité des contraintes seuil	37
2.4.4	Longueur critique de la zone hydrurée	44
2.4.5	Vitesse de DHC	45
	Conclusion de la synthèse bibliographique	51
<b>3</b>	<b>Assessing the fracture toughness of Zircaloy-4</b>	<b>53</b>
3.1	Introduction	56
3.2	Material and testing	59
3.2.1	Material	59
3.2.2	Specimen geometry and testing device	59
3.2.3	Specimen precracking	61
3.2.4	Monotonic testing without DHC	61
3.2.5	Testing procedure for DHC	62
3.2.6	Fractography	62
3.3	Calculation of the stress intensity factor (SIF)	63
3.3.1	Finite element model	63
3.3.2	Evaluation of the stress intensity factor $K_I$	64
3.4	Test results	65
3.4.1	Test results under monotonic loading	65
3.4.2	Test results with DHC	65

3.5	Data analysis and discussion . . . . .	69
3.5.1	Determination of $K_{I_{DHC}}$ . . . . .	69
3.5.2	Hydride length and DHC crack length . . . . .	70
3.5.3	Determination of the DHC velocity . . . . .	71
3.5.4	Determination of $K_{I_C}$ . . . . .	74
3.6	Conclusions . . . . .	74
<b>4</b>	<b>Experimentally-based model for DHC</b> . . . . .	<b>81</b>
4.1	Introduction . . . . .	84
4.2	Experimental database . . . . .	85
4.2.1	Material . . . . .	85
4.2.2	Testing procedure . . . . .	85
4.2.3	Experimental results . . . . .	87
4.3	Model presentation . . . . .	90
4.3.1	Mesh and boundary conditions . . . . .	90
4.3.2	Hydrogen diffusion . . . . .	90
4.3.3	Kinetics of hydride precipitation and dissolution of hydrogen in solid solution . . . . .	91
4.3.4	Elasto-visco-plastic behavior and swelling due to hydrogen and hydrides . . . . .	93
4.3.5	Modelling crack propagation . . . . .	96
4.4	Results . . . . .	102
4.4.1	Comparison of the simulated hydrided zone with the experimental results . . . . .	102
4.4.2	Before loading . . . . .	103
4.4.3	After loading . . . . .	105
4.5	Discussions . . . . .	109
4.5.1	Incubation time . . . . .	109
4.5.2	Numerical determination of $K_{I_{DHC}}$ . . . . .	109
4.5.3	Misfit effect on $K_{I_{DHC}}$ . . . . .	110
4.6	Conclusions . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Effets de l'irradiation sur la DHC</b> . . . . .	<b>117</b>
	Introduction . . . . .	118
5.1	Bibliographie . . . . .	118
5.1.1	Effets de l'irradiation sur les alliages de zirconium . . . . .	118
5.1.2	Effets de l'irradiation sur les paramètres caractéristiques de la DHC . . . . .	120
5.2	Estimation des effets de l'irradiation dans le modèle numérique . . . . .	121
5.2.1	Comportement mécanique du Zircaloy-4 sous irradiation . . . . .	123
5.2.2	Comparaison des résultats avant et après irradiation . . . . .	127
5.2.3	Effet de l'irradiation sur $K_{I_{DHC}}$ . . . . .	129
5.2.4	Effet de l'irradiation sur $v_{DHC}$ . . . . .	130
	Conclusions . . . . .	130
<b>6</b>	<b>Conclusions et perspectives</b> . . . . .	<b>131</b>
6.1	Conclusions générales de la thèse . . . . .	131
6.1.1	Développement d'une procédure d'essai de ténacité dans l'épaisseur de gaines de combustible . . . . .	131
6.1.2	Modèle physico-chimique du comportement des gaines de combustible . . . . .	132
6.1.3	Effet de l'irradiation sur le comportement en DHC . . . . .	133
6.2	Perspectives . . . . .	134
6.2.1	Base expérimentale . . . . .	134
6.2.2	Modèle numérique . . . . .	134
6.2.3	Essais in-situ . . . . .	135
6.2.4	Nucléarisation de l'essai de DHC . . . . .	135

6.2.5	Modélisations de la DHC à l'échelle de la microstructure . . . . .	135
6.2.6	Autres domaines d'application du modèle développé au cours de cette thèse .	135
<b>A</b>	<b>Comparaison du déplacement de la traverse et des balançoires</b>	<b>137</b>
<b>B</b>	<b>Facteur d'intensité des contraintes</b>	<b>139</b>
B.1	Méthode de la complaisance . . . . .	139
B.2	Evolution de $G$ dans l'épaisseur de l'éprouvette . . . . .	139
B.3	Calcul du facteur d'intensité des contraintes pour un front de fissure penché . . . . .	140
<b>C</b>	<b>Résultats C-ring entaillé 300 wppm</b>	<b>143</b>
<b>D</b>	<b>Vérification de l'hypothèse des déformations planes</b>	<b>145</b>
<b>E</b>	<b>Comparaison des modèles PLTS et PSTS</b>	<b>149</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>152</b>



# Liste des Figures

2.1	Schémas montrant un plan basal à gauche, un plan prismatique de première espèce au centre et un plan prismatique de deuxième espèce à droite dans la maille hexagonale compacte [1]. . . . .	7
2.2	Diagramme de phase du système Zr-H donné par [8], [9]. . . . .	8
2.3	Structure cristallographique des hydrures (a) $\delta$ , (b) $\delta$ et (c) $\gamma$ . Les sphères vertes représentent les atomes de zirconium et les sphères violettes les atomes d'hydrogène [12]. . . . .	9
2.4	Représentation schématique d'un hydrure macroscopique et des plaquettes d'hydrures microscopiques [7]. . . . .	9
2.5	Photo du hall d'entreposage de l'installation ZWILAG en Suisse (entreposage à sec centralisé en emballages) [25]. . . . .	11
2.6	Évolution de la température, de la contrainte, et de la déformation en fonction du temps d'entreposage d'après l'étude de Hong et al. [37]. . . . .	12
2.7	Géométrie de la fissure et des hydrures dans le modèle de Dutton-Puls [58] . . . . .	15
2.8	Données expérimentales des valeurs de $C_{TSSD}$ et $C_{TSSP}$ de plusieurs auteurs, regroupées par [44]. . . . .	23
2.9	Micrographie montrant la réorientation des hydrures sous l'effet d'une contrainte dans du Zircaloy-2 [13]. . . . .	28
2.10	Micrographies montrant la réorientation des hydrures en fonction du nombre de cycles thermiques [104]. . . . .	29
2.11	Évolution de l'augmentation du volume lors de la précipitation d'hydrures $\delta$ et $\gamma$ en fonction de la température [100], [102], [121]. . . . .	31
2.12	Observations au MEB de faciès de rupture du Zircaloy-4, avec des hydrures radiaux à gauche, et sans hydrures à droite [119]. . . . .	33
2.13	Évolution de la contrainte à rupture des hydrures en fonction de la température pour différentes études d'après Kubo et al. [139]. Les références de l'article correspondent à : [28] à Kerr et al. [140], [27] à Choubey et Puls [137], [32] à Shi et Puls [138] et [33] à Simpson [136]. . . . .	34
2.14	Évolution typique de la température et du chargement en fonction du temps d'un essai de DHC. . . . .	36
2.15	Revue des valeurs de ténacité en DHC disponibles dans la littérature en fonction de la température pour différentes études et pour trois alliages de zirconium. La couleur dépend de la concentration en hydrogène. . . . .	39
2.16	Évolution du facteur d'intensité des contraintes seuil en fonction de la proportion de grains dont l'axe c est proche de la direction de traction [177]. Les sources correspondent à : [3] [173], [4] [174], [5] [178], [6] [160], [7] [175], [10] [176], [11] [179] et [this study] [177] . . . . .	40
2.17	Observation des striations formées pendant la DHC d'un tube CANDU avec une concentration d'hydrogène de 79 wppm [180]. . . . .	41
2.18	Observation au microscope optique de la propagation d'une fissure en DHC [181]. . . . .	42
2.19	Faciès de rupture d'un essai de DHC sur du Zirlo montrant la transition entre la rupture progressive sous critique en DHC (en bas) et la propagation ductile critique (en haut) [163]. . . . .	42
2.20	Faciès de rupture d'un essai de DHC sur du Zircaloy-4 à 250 °C (sens de propagation de droite à gauche) [159]. . . . .	43

2.21	Evolution de la longueur critique des hydrures en fonction du facteur d'intensité des contraintes à 150 °C [153], [191]. . . . .	44
2.22	Évolution de la vitesse de DHC en fonction du facteur d'intensité des contraintes théorique à gauche et mesurée sur du Zr-2.5%Nb et regroupé par l'IAEA [171] . . .	45
2.23	Evolution de la vitesse de DHC en fonction de la valeur du pic de température pour des essais réalisés à 250 °C, sur du Zr-2.5%Nb [193] et du Zircaloy-4 [194]. . . . .	46
2.24	Évolution de la vitesse de DHC en fonction de la température d'essai sur les Zircaloy-4 et -2 [111], [159], [160], [162], [194] et sur le Zr-2.5%Nb [195]. . . . .	47
2.25	Evolution de la vitesse de propagation en DHC en fonction de la valeur de la limite d'élasticité [180]. . . . .	48
2.26	Représentation schématique d'un modèle de zone cohésive en pointe de fissure. . . .	49
3.1	Review of the fracture toughness values in case of DHC available in the literature as a function of the temperature for three zirconium alloys. Individual studies correspond to different symbols. The color of the symbols refers to the hydrogen content (see color bar). In the case of gray symbols, the content was not available. "A" indicates crack propagation along the axial direction and "R" indicates radial propagation. . .	58
3.2	Notched C-ring specimen: (a) Sketch of the specimen (5 mm in length). (b) An OM observation of a specimen after polishing and chemical etching to reveal hydrides. . .	60
3.3	Presentation of the two setups used in this study. . . . .	60
3.4	Pre-cracking procedure: (a) Thermal cycle; (b) An example of an obtained precrack observed with an OM on a cross-section. . . . .	61
3.5	Evolution of the temperature and the load as a function of the time during the test protocol for DHC: (i) a thermal cycle under a preloading; (ii) an imposed load at a constant temperature during a time $t_{\text{test}}$ . . . . .	62
3.6	SEM observation of a fracture surface obtained with the testing procedure for DHC in case of crack propagation ( $F_6$ ). The identified crack growth steps (notch+precrack ( $a_0$ ), brittle fracture ( $a_{\text{DHC}}$ ), and ductile fracture) are also indicated. . . . .	63
3.7	Finite element 3D mesh of one quarter of the notched C-ring with the boundary conditions. . . . .	64
3.8	Comparison of the evolution of the $f_k$ values with and without a notch as a function of the crack length, considering both the fitting function and the numerically obtained values. . . . .	65
3.9	Evolution of the load as a function of the displacement during the second step of the monotonic testing procedure (no DHC) for three specimens tested at 250°C, 200°C and 25°C. . . . .	66
3.10	Representative examples of the results obtained after two DHC tests for a fractured ( $F_7$ ) and non-fractured ( $U_3$ ) specimen with the identification of the different phases observed (creep, DHC propagation, and unstable ductile propagation). . . . .	68
3.11	Fit of the time—displacement curve and determination of the incubation time (specimen $F_6$ at 200°C). . . . .	69
3.12	Microscope observation after polishing and a chemical etching revealing hydrides in six specimens at six different steps of the testing procedure. The hydride length is measured for each specimen. The apparent crack blunting is only due to etching . .	70
3.13	Determination of the range for the threshold stress intensity factor at 250°C (a), 200°C (b) and 150°C (c) (blue area in the graphs). (d) Incubation times as a function of the initially applied stress intensity factor for all test temperatures. . . . .	72
3.14	Comparison of the $K_{I_{\text{DHC}}}$ values available in the literature and obtained in this study as a function of temperature and hydrogen content. . . . .	73
3.15	Evolution of the hydride length and of the DHC crack propagation as a function of the initially applied stress intensity factor. . . . .	73

3.16	Comparison of the evolution of $v_{\text{DHC}}$ obtained in this study as a function of the temperature with results from the literature on Zircaloy-4 tubes [20], [207] and Zircaloy-2 tubes [160], [162], [170]. . . . .	74
3.17	Comparison of the fracture toughness values $K_{I_C}$ obtained without DHC from both the monotonic tests and the fractured test with DHC using $a_{\text{DHC}}$ and $P_2$ and the fracture toughness values $K_{I_{\text{DHC}}}$ obtained with DHC. . . . .	75
3.18	Micrographs of non-fractured specimens tested at 250 °C, mapped with the Hydruro analysis results. . . . .	79
3.19	Micrographs of interrupted specimens tested at 250 °C, mapped with the Hydruro analysis results. . . . .	80
3.20	Micrographs of non-fractured specimens tested at 200 °C, mapped with the Hydruro analysis results. . . . .	80
4.1	(a) Presentation of the two setups used in this study; (b) SEM observation of a fracture surface. The identified crack growth steps (notch+precrack ( $a_0$ ), brittle fracture and ductile fracture) are also indicated. . . . .	86
4.2	Examples of the results obtained after a DHC test for a fractured and unfractured notched specimen with the identification of the different phases observed (creep, DHC propagation, and unstable ductile propagation). . . . .	88
4.3	2D finite element modeling of notched C-ring specimens with boundary conditions. . . . .	91
4.4	Comparison of the evolution of the concentration of hydrogen in solid solution in a RVE charged with 200 wppm [H] obtained in [81] and with the HNGD implementation in Cast3M as a function of temperature for different heating rates. . . . .	93
4.5	Comparison of the evolution of the load values obtained experimentally and numerically as a function of displacement, from tensile tests on notched C-ring specimens without hydrogen. . . . .	95
4.6	Numerical results considering or neglecting the swelling induced by the presence of hydrogen in solid solution and/or precipitated form in a notched specimen (without pre-crack). . . . .	97
4.7	Evolution of $\sigma_c$ as a function of precipitated hydrogen $C_{pp}$ . . . . .	99
4.8	Evolution of the load obtained numerically (without damage) and experimentally on specimens $T_2$ , $T_3$ , and $T_5$ as a function of the displacement, and the maximum stress in the loading direction $\sigma_{\theta\theta}$ values at the onset of the crack growth. . . . .	99
4.9	Evolution of the maximum stress $\sigma_{\theta\theta}$ within the ligament as a function of the maximum precipitated hydrogen content within the ligament, in notched specimen with the fracture parameters $\sigma_{\text{hr}}^0$ and $\gamma_{\text{hr}}^0$ . . . . .	101
4.10	Micrographs of unfractured notched specimens (without precrack) tested at 250 °C, mapped with the Hydruro analysis results. . . . .	103
4.11	Comparison of the evolution of precipitated hydrogen content obtained numerically and experimentally from Hydruro mapping, as a function of the distance from the crack length or the notch root. . . . .	104
4.12	Evolution of the precipitated hydrogen content (color maps in wppm) in the specimen $P_{F6}$ and of $\sigma_{\theta\theta}$ within the ligament during the thermal cycle at four distinct moments. . . . .	105
4.13	Comparison of the precipitated hydrogen content (color maps are in wppm) in the specimen $P_{F6}$ and $P_{F8}$ and $\sigma_{\theta\theta}$ within the ligament at 200 °C and 150 °C after one hour at $T_{\text{Load}}$ , just before the loading. . . . .	105
4.14	Comparison of the displacement values obtained numerically and experimentally as a function of the time once the load is reached, for (a) notched specimens at 250 °C, (b) precracked specimens at 250 °C, (c) precracked specimens at 200 °C and (d) precracked specimens at 150 °C. . . . .	106
4.15	Evolution of the precipitated hydrogen content (color map is in wppm) and of $\sigma_{\theta\theta}$ within the ligament in the specimen $P_{F6}$ at six distincts moments. . . . .	108

4.16	Calculated incubation time values versus experimental ones obtained numerically and experimentally. . . . .	109
4.17	(a) Evolution of DHC crack velocity with respect to the stress intensity factor. For visualization reasons, when there is no crack propagation, the velocity is set at $10^{-13}$ m.s <sup>-1</sup> ; (b) Comparison of the evolution of $K_{I_{DHC}}$ obtained experimentally and numerically as a function of temperature. . . . .	110
4.18	Comparison of the evolution of $v_{DHC}$ obtained numerically and experimentally as a function of the temperature. . . . .	111
4.19	Comparison of the evolution of precipitated hydrogen concentration (color map is in wppm) and $\sigma_{\theta\theta}$ in the ligament taking into account the swelling induced by hydrides (on the right) or without taking it into account (on the left), once the load is reached and after 23 minutes. . . . .	112
5.1	Comparaison de l'évolution de la valeur du facteur d'intensité des contraintes seuil en fonction de la température à l'état irradié et non irradié pour : (a) le Zr-2.5%Nb [154], [195], (b) le Zircaloy-2 [237], et (c) le Zircaloy-4 [165]. . . . .	122
5.2	Comparaison de l'évolution de la vitesse de propagation de fissure en DHC $v_{DHC}$ en fonction de la température à l'état irradié (en rouge) et non irradié (en bleu) [154], [160], [195], [238]. Les données de la littérature à l'état irradié concernent toutes le Zr-2.5%Nb. . . . .	123
5.3	Évolution de $H_{rr}$ et $H_{zz}$ en fonction de la fluence à partir de l'expression donnée dans le modèle de Le Saux et al. [211], pour trois températures, 150, 200 et 250 °C. . . . .	124
5.4	Évolution de la sensibilité à la vitesse de déformation $m(T, \phi)$ en fonction de la fluence à 150 °C, 200 °C et 250 °C. . . . .	125
5.5	Évolution de la résistance $K(T, \phi)$ en fonction de la fluence à 150, 200 et 250 °C. . . . .	125
5.6	Évolution du paramètre d'écrouissage $L(T, p, \phi_t)$ en fonction de la déformation plastique équivalente $p$ pour $\phi = 10^{26}$ n.m <sup>-2</sup> à 150, 200 et 250 °C. . . . .	126
5.7	Évolution de : (a) la contrainte $\sigma_{\theta\theta}$ obtenue avec et sans irradiation en fonction de la déformation plastique à $T = 250$ °C lors d'un essai de traction sur un élément de surface et (b) la force obtenue avec et sans irradiation en fonction du déplacement à $T = 150$ et $250$ °C lors de la simulation d'un essai à vitesse de déplacement constante d'une éprouvette C-ring entaillée non chargée en hydrogène. . . . .	126
5.8	Comparaison de l'évolution du déplacement d'une éprouvette non rompue avec et sans prise en compte de l'effet de l'irradiation, en fonction du temps à $T_{Load} = 200$ °C et $P_2 = 7,4$ N. . . . .	127
5.9	Comparaison de l'évolution du déplacement d'une éprouvette rompue irradiée à $\phi = 10 \times 10^{25}$ n.m <sup>-2</sup> et non irradiée en fonction du temps, à $T_{Load} = 200$ °C et $P_2 = 8.4$ N. . . . .	128
5.10	Comparaison de cartographies de l'hydrogène précipité (échelle en couleur) en wppm et de l'évolution de la contrainte $\sigma_{\theta\theta}$ dans le ligament lorsque la fissure atteint 272 $\mu$ m, pour (a) $\phi = 0$ et (b) $\phi = 10 \times 10^{25}$ n.m <sup>-2</sup> . $T_{Load} = 200$ °C et $P_2 = 8.4$ N. . . . .	128
5.11	Évolution du profil de concentration d'hydrogène précipité dans le ligament pour une longueur de fissure comprise entre 125 $\mu$ m et 272 $\mu$ m, dans le matériau (a) non irradié et (b) irradié. . . . .	129
5.12	Comparaison de l'évolution de la valeur de $K_{I_{DHC}}$ obtenue numériquement et expérimentalement avec et sans irradiation. . . . .	129
5.13	Comparaison de l'évolution de la vitesse moyenne de propagation de la fissure en DHC $v_{DHC}$ avec et sans effet de l'irradiation, en fonction de la température. . . . .	130
A.1	Comparaison de l'évolution de (a) la force en fonction du déplacement mesuré par la traverse et par corrélation d'images au niveau de la balançoire à 20 et 250 °C, (b) évolution de l'écart de déplacement mesurée, et (c) de l'écart relatif entre les deux en fonction du chargement. . . . .	138

B.1	(a) Évolution de la raideur en fonction de la longueur de la fissure dans une éprouvette avec et sans entaille ; (b) comparaison de l'évolution de $f_k$ obtenue avec la méthode de la complaisance et la méthode $G(\Theta)$ en fonction de la longueur de la fissure. . . . .	140
B.2	(a) Evolution du taux de restitution $G$ obtenue par la méthode $G(\Theta)$ dans l'épaisseur d'une éprouvette chargée à 10 N, pour trois longueurs de fissure ; (b) Evolution des contraintes $\sigma_{\theta\theta}$ et $\sigma_{zz}$ dans l'épaisseur de l'éprouvette dans le cas d'une éprouvette chargée à 10 N avec et sans préfissure. . . . .	141
B.3	Comparaison de l'évolution du taux de restitution $G$ obtenu sur une éprouvette C-ring entaillée avec un front de fissure penché (en rouge) et un front de fissure parallèle à l'axe $z$ de l'éprouvette (en noir), dans l'épaisseur de l'éprouvette. . . . .	141
C.1	Observations au microscope optique d'une coupe polie après attaque chimique pour révéler les hydrures d'une éprouvette chargée à 100 wppm (à gauche) et une chargée à 300 wppm (à droite) d'hydrogène et $P_2 = 13,6$ N. . . . .	144
D.1	Schéma du maillage 3D d'une éprouvette C-ring entaillée, présenté dans le Chapitre 3.	145
D.2	Évolution des valeurs de déformations, de contraintes et de la triaxialité de gauche à droite, respectivement, aux points de Gauss dans le ligament, (a) à cœur, et (b) à un quart de l'épaisseur, lorsque le chargement vient d'être atteint. . . . .	146
D.3	Evolution des valeurs de déformations, de contraintes et de la triaxialité de gauche à droite, respectivement, aux points de Gauss dans le ligament, (a) à cœur, et (b) à un quart de l'épaisseur, après 24 heures sous chargement. . . . .	147
E.1	Numerical results considering the swelling induced by the presence of hydrogen in precipitated form in a pre-cracked specimen using PLTS ou PSTS method. . . . .	150
E.2	Hydride volumic fraction (color map in %) mapping of the specimen $P_{U1}$ obtained with (a) the PSTS method and (b) the PLTS method. . . . .	151



# Liste des Tableaux

2.1	Composition chimique des alliages de zirconium étudiés dans le cadre de la DHC (% massique). . . . .	7
2.2	Valeurs des paramètres de la loi d'Arrhenius correspondant au coefficient de diffusion obtenues expérimentalement d'après plusieurs études. . . . .	14
2.3	Valeurs des paramètres de la loi d'Arrhenius de limite de solubilité en précipitation et en dissolution selon plusieurs auteurs. . . . .	22
2.4	Référencement des éprouvettes utilisées pour réaliser des essais DHC sur des alliages de zirconium. . . . .	37
2.5	Exemples de paramètres d'essais utilisés pour étudier la DHC sur des alliages de zirconium. . . . .	38
3.1	Chemical composition of the tested material before hydrogen charging. . . . .	59
3.2	Value of the $b_0, \dots, b_3$ parameters obtained for the fitted function $f_k$ . . . . .	65
3.3	List of tested specimens under monotonic loading: specific dimensions notch diameter ( $D_n$ ), notch length ( $a_n$ ), initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), hydrogen content, the maximal load ( $P_{\max}$ ), the calculated fracture toughness value ( $K_{IC}$ ), and the test temperature ( $T_{\text{test}}$ ). . . . .	66
3.4	List of specimens tested under DHC conditions: the notch diameter ( $D_n$ ), the notch length ( $a_n$ ), the initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), the hydrogen content, the applied load during DHC test ( $P_2$ ) and the initially applied stress intensity factor ( $K_I$ ). . . . .	67
3.5	Measure of the crack length at the end of DHC ( $a_{\text{DHC}}$ ), of the DHC crack length, of the incubation time and of the hydride length at the crack tip and initially applied SIF $K_I$ . . . . .	71
3.6	Mean value of the fracture toughness $K_{IC}$ determined from monotonic tests and DHC testing procedure in $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ . . . . .	75
3.7	Experimental conditions of tests realised on Zircaloy-4 to determine the $K_{I_{\text{DHC}}}$ value. . . . .	77
3.8	Experimental conditions of tests realized on Zircaloy-2 to determine the $K_{I_{\text{DHC}}}$ value. . . . .	77
3.9	Experimental conditions of tests realized on Zr-2.5%Nb to determine the $K_{I_{\text{DHC}}}$ value. . . . .	78
4.1	List of notched specimens tested under DHC conditions without precrack at $T_{\text{Load}} = 250$ °C: the notch depth ( $a_n$ ), the notch diameter ( $D_n$ ), the hydrogen content and the applied load during DHC test ( $P_2$ ). . . . .	87
4.2	Measure of the crack length at the end of DHC ( $a_{\text{DHC}}$ ), of the incubation time (IT), of the hydride length at the notch tip and of the mean crack velocity ( $v_{\text{DHC}}$ ). . . . .	88
4.3	List of precracked specimens tested under DHC conditions: the initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), the initially applied SIF ( $K_I$ ), IT the incubation time, the crack velocity ( $v_{\text{DHC}}$ ) and the test temperature [°C]. . . . .	89
4.4	List of tested specimens under monotonic loading: initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), hydrogen content, the maximum load ( $P_{\max}$ ), the test temperature ( $T_{\text{test}}$ ) and the calculated SIF value ( $K_I$ ). . . . .	90
4.5	Parameters used in the diffusion, nucleation, growth and dissolution model . . . . .	94
4.6	Parameters corresponding to the swelling induced by hydrogen and hydrides. . . . .	96
4.7	Fitted parameters of the cohesive zone model determined in this study. . . . .	101
4.8	Minimum, maximum and mean experimentally measured values of the precrack length on the fracture surfaces ( $a_0^{\min}$ , $a_0^{\max}$ and $a_0^{\text{mean}}$ , respectively) and the chosen precrack length in the model $a_0^{\text{num}}$ for each specimen. . . . .	102

4.9	List of specimens tested under DHC conditions: the notch diameter ( $D_n$ ), the notch length ( $a_n$ ), the initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), the hydrogen content, the applied load during DHC test ( $P_2$ ) and the initially applied SIF ( $K_I$ ). . . . .	113
4.10	Measure of the crack length at the end of DHC ( $a_{\text{DHC}}$ ), of the DHC crack length, of the incubation time and of the hydride length at the crack tip. . . . .	114
C.1	Liste des éprouvettes entaillées (sans préfissure) testées en DHC : la profondeur de l'entaille ( $a_n$ ), le diamètre de l'entaille ( $D_n$ ), la teneur en hydrogène et le chargement appliqué $P_2$ . . . . .	143
C.2	Mesure de la longueur de la fissure à la fin de la DHC ( $a_{\text{DHC}}$ ), du temps d'incubation (IT), de la longueur de la zone hydrurée en fond d'entaille et la vitesse moyenne de propagation en DHC $v_{\text{DHC}}$ . . . . .	144
E.1	Parameters corresponding to the swelling induced by hydrided in both PLTS and PSTS models. . . . .	149

# 1.

## Introduction

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Problématique</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Objectifs et démarche de l'étude</b>	<b>2</b>
<b>1.3</b>	<b>Plan du manuscrit</b>	<b>3</b>

---

### 1.1 Problématique

En 2022, 62,7 % de l'électricité produite en France provenait de son parc nucléaire. Ce dernier est composé de 56 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) d'une puissance de 900 MWe, 1300 MWe ou 1450 MWe. Ces réacteurs contiennent des assemblages combustibles (157, 193 et 205, respectivement), qui sont constitués d'un réseau de grilles carrées de  $17 \times 17$  emplacements dans lesquels sont placés 264 crayons combustibles, 24 tubes-guides et un tube central d'instrumentation. Les gaines de combustible sont des tubes en alliage de zirconium (principalement Zirlo et M5<sub>FRAMATOME</sub> en France) allant, de 4,06 à 4,50 mètres de long en fonction de la puissance du réacteur, avec un diamètre extérieur de 9,5 mm et une épaisseur de 0,57 mm. Les alliages de zirconium sont utilisés pour leur faible absorption neutronique, leur bonne résistance mécanique à chaud et à la corrosion par l'eau à haute température. A l'intérieur de ces tubes sont placés des combustibles de type UO<sub>2</sub> (dioxyde d'uranium) ou MOX (mixed uranium and plutonium oxyde). Les gaines constituent donc la première barrière de sûreté des REP. Elles permettent de confiner les produits de fission.

Les gaines de combustibles séjournent pendant 3 à 4 ans en réacteur et subissent une réaction de corrosion avec l'eau du circuit primaire entraînant la formation sur la surface externe d'une couche d'oxyde de zirconium pouvant atteindre 100  $\mu\text{m}$ . En plus de la formation de cette couche, de l'hydrogène atomique en solution solide est absorbé par le matériau. Cet hydrogène est mobile et peut diffuser au sein du matériau sous l'effet d'une ou plusieurs forces motrices (un gradient de concentration, de contrainte ou de température). Les assemblages sont ensuite retirés du réacteur, puis entreposés le temps nécessaire à ce que leur température et leur puissance résiduelle aient suffisamment diminué pour qu'ils puissent être transportés et traités. En France, les assemblages combustibles sont placés quelques années dans des piscines au sein du réacteur, puis ils sont transportés vers des piscines externes au sein du site Orano de La Hague où ils resteront plusieurs décennies. Cette méthode est appelée entreposage sous eau. Dans de nombreux pays, l'entreposage à sec qui consiste à placer les assemblages dans des containers pressurisés est également utilisé. Étant donné le taux de remplissage des piscines d'entreposage sous eau, cet entreposage à sec est actuellement étudié en France comme solution alternative pour les assemblages combustibles ayant une très faible puissance thermique résiduelle, afin de laisser la place dans les piscines aux assemblages les plus actifs. Dans le cas de l'entreposage à sec, le refroidissement est moins efficace que dans le cas de l'entreposage sous eau. La température des gaines est donc plus élevée et la durée de refroidissement plus longue.

Les conditions thermo-mécaniques dans lesquelles les crayons combustibles sont entreposés à sec pourraient laisser craindre une rupture différée par hydruration (ou DHC pour *Delayed Hydride Cracking* en anglais). C'est un phénomène mécano-chimique de fragilisation par l'hydrogène des alliages de zirconium pouvant être divisé en trois étapes : (i) la diffusion de l'hydrogène en solution solide vers une fissure pré-existante sous l'effet d'un gradient de contrainte ; (ii) la précipitation de cet hydrogène sous la forme d'hydrures lorsque la limite de solubilité du matériau est atteinte et la croissance de cette zone hydrurée ; (iii) la rupture de la zone fragilisée par les hydrures si le facteur d'intensité des contraintes atteint (ou dépasse) une valeur seuil de ténacité notée  $K_{I_{DHC}}$ . La répétition de ces trois étapes provoque la propagation de la fissure. L'étude de la DHC a débuté dans les années 70 au Canada avec les tubes de force en Zr-2,5%Nb des centrales CANDU en condition de fonctionnement. Deux propriétés principales sont évaluées : la ténacité en cas de DHC  $K_{I_{DHC}}$  correspondant au chargement nécessaire pour qu'une fissure pré-existante se propage, et la vitesse de propagation de cette fissure une fois la ténacité en DHC atteinte notée  $v_{DHC}$ . A partir des années 2000, avec l'augmentation de l'utilisation de l'entreposage à sec dans le monde (par exemple, aux États-Unis à partir de 1986 ou en Allemagne à partir de 1996), l'étude de la DHC s'est intensifiée et s'est élargie à d'autres alliages, tels que le Zircaloy-2 et 4 afin d'approfondir la compréhension des mécanismes de ce phénomène et d'en évaluer les paramètres critiques.

### 1.2 Objectifs et démarche de l'étude

En France, le Zircaloy-4 était utilisé comme matériau pour les gaines combustibles avant d'être progressivement remplacé par le M5<sub>FRAMATOME</sub> à partir de 2004 en vue d'améliorer la résistance à la corrosion du gainage. Ainsi, les assemblages combustibles entreposés les plus refroidis et les plus susceptibles d'être déplacés pour un entreposage à sec sont en Zircaloy-4. Pour ce matériau, il n'y a pas d'études portant sur l'évaluation de la ténacité en DHC et de la vitesse de propagation de la fissure dans l'épaisseur du gainage. Les travaux présentés dans cette thèse ont donc pour objectif de fournir un modèle de fissuration quantitatif basé sur l'expérimentation permettant d'évaluer les critères de fissuration en DHC dans l'épaisseur des gaines combustibles en Zircaloy-4 détendu non-irradié, en fonction de l'historique thermomécanique appliqué. Pour cela deux études ont été menées successivement :

- La première étude, principalement expérimentale, a pour objectif de développer une procédure permettant de propager une fissure par DHC dans l'épaisseur de la gaine et de déterminer les critères de fissuration dans ces conditions.
- La deuxième étude a pour objectif de modéliser quantitativement la DHC en s'appuyant sur les résultats expérimentaux et de permettre d'explorer d'autres conditions thermomécaniques pour la prédiction du comportement du gainage, notamment à l'état irradié.

La première étude s'est divisée en 4 grandes parties (i) la validation de la faisabilité d'essais en DHC sur des éprouvettes entaillées non pré-fissurées ; (ii) le développement d'une procédure de pré-fissuration des éprouvettes ; (iii) le développement d'un modèle numérique sur Cast3M afin de quantifier l'énergie de restitution  $G$  par la méthode dite  $G(\Theta)$  et d'évaluer l'évolution du facteur d'intensité des contraintes (FIC) en fonction du chargement et de la longueur de fissure ; (iv) l'évaluation des propriétés de rupture en DHC des gaines combustibles ( $K_{I_{DHC}}$ , par dichotomie à partir des valeurs de FIC calculés pour chaque essai, et  $v_{DHC}$ ) et de l'effet de la température sur ces dernières en réalisant des essais à trois températures (150 °C, 200 °C et 250 °C). De plus, des essais interrompus ont été réalisés afin d'observer l'évolution de la zone hydrurée en pointe de fissure au cours du temps, ainsi que des essais de ténacité sans DHC afin de comparer les valeurs obtenues avec et sans DHC, mettant en évidence la fragilisation des gaines de combustible par ce phénomène.

En ce qui concerne la deuxième étude, le développement du modèle numérique dans Cast3M s'est orienté autour de quatre parties principales ; (i) la loi de comportement mécanique du matériau ; (ii) le modèle de diffusion de l'hydrogène en solution solide ; (iii) le modèle de germination, croissance et dissolution des hydrures ; (iv) le modèle de zones cohésives afin de simuler la propagation d'une fissure dans l'épaisseur de l'éprouvette. L'implémentation a été réalisée en parallèle dans Z-set afin de comparer et de valider les résultats obtenus.

### 1.3 Plan du manuscrit

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres comme suit :

- Chapitre 2 - Synthèse bibliographique.** Le matériau de l'étude est présenté avant de décrire le comportement de l'hydrogène en solution solide et des hydrures dans les alliages de zirconium. Une dernière partie porte sur la description du phénomène de DHC et sur la synthèse de l'ensemble des résultats disponibles dans la littérature sur matériau non irradié.
- Chapitre 3 - Ténacité du Zircaloy-4 détendu chargé à 100 wppm d'hydrogène avec et sans DHC.** La procédure expérimentale, constituée de plusieurs étapes (chargement en hydrogène, usinage et préfissuration des éprouvettes, essai thermo-mécanique, analyses métallographiques) est présentée. La méthode numérique de détermination du facteur d'intensité des contraintes est également décrite. Puis, les résultats des essais sont présentés pour différentes températures d'essais (150 °C, 200 °C et 250 °C pour les essais de ténacité avec DHC et 25 °C, 200 °C et 250 °C pour les essais monotones de ténacité sans DHC). Ce chapitre prend la forme d'un article soumis à l'International Journal of Fracture.
- Chapitre 4 - Modèle numérique de DHC basé sur l'expérimentation : diffusion de l'hydrogène, germination, croissance, et dissolution des hydrures et propagation de la fissure.** La base expérimentale du chapitre précédent est étoffée avec des essais sur éprouvettes non préfissurées. Les équations des différentes parties du modèle avec la validation expérimentale ou numérique associée sont décrites. Les paramètres de la zone cohésive sont déterminés à partir des résultats des essais sur les éprouvettes non-préfissurées puis testés sur la base de données expérimentale présentée. Finalement, les valeurs des paramètres de DHC obtenus numériquement et expérimentalement sont comparés et l'effet du gonflement induit par la présence d'hydrures sur ces paramètres est discuté. Ce chapitre prend la forme d'un article à soumettre prochainement.
- Chapitre 5 - Effets de l'irradiation sur la fissuration différée par hydruration.** Une première partie synthétise les données disponibles dans la littérature puis l'effet de la modification de la limite d'élasticité sur la réponse du modèle numérique est étudié.

Certains aspects sont complétés ou détaillés en annexe.



# 2.

## Synthèse bibliographique

### Sommaire

---

<b>Introduction de la synthèse bibliographique</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>2.1 Matériau de l'étude</b> . . . . .	<b>6</b>
2.1.1 Les alliages de zirconium . . . . .	6
2.1.2 Hydrures de zirconium . . . . .	8
2.1.3 Oxydation et hydruration des gaines en réacteur . . . . .	9
2.1.4 Entreposage à sec des gaines combustibles . . . . .	10
<b>2.2 Diffusion de l'hydrogène</b> . . . . .	<b>13</b>
2.2.1 Equation de diffusion . . . . .	13
2.2.2 Coefficient de diffusion . . . . .	14
2.2.3 Modélisation de la diffusion de l'hydrogène . . . . .	15
2.2.4 Déformation due à la présence d'hydrogène . . . . .	17
<b>2.3 Germination, croissance et dissolution des hydrures</b> . . . . .	<b>20</b>
2.3.1 Lieu de précipitation des hydrures . . . . .	20
2.3.2 Limite de solubilité : phénomène d'hystérésis . . . . .	20
2.3.3 Réorientation des hydrures . . . . .	27
2.3.4 Déformation de misfit . . . . .	30
2.3.5 Comportement à rupture . . . . .	32
<b>2.4 La fissuration différée par hydruration (DHC)</b> . . . . .	<b>35</b>
2.4.1 Description du phénomène . . . . .	35
2.4.2 Montages expérimentaux et protocole expérimental . . . . .	36
2.4.3 Facteur d'intensité des contraintes seuil . . . . .	37
2.4.4 Longueur critique de la zone hydrurée . . . . .	44
2.4.5 Vitesse de DHC . . . . .	45
<b>Conclusion de la synthèse bibliographique</b> . . . . .	<b>51</b>

---

# Introduction de la synthèse bibliographique

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique des études liées à la DHC et soulève les problématiques autour de sa compréhension.

Dans une première partie, les matériaux de l'étude sont présentés (alliages de zirconium et hydrures).

Ensuite, il est nécessaire de décrire le comportement de l'hydrogène et des hydrures formés par précipitation. C'est donc sur ces sujets que portent les parties 2 et 3. Les interactions mécano-chimiques sont décrites ainsi que leur modélisation numérique.

Finalement, une quatrième partie détaille les résultats expérimentaux et numériques portant sur la DHC et disponibles dans la littératures.

## 2.1 Matériau de l'étude

### 2.1.1 Les alliages de zirconium

Les alliages de zirconium sont utilisés pour fabriquer des gaines combustibles du fait de leur faible section d'absorption des neutrons, leur bonne résistance mécanique à chaud et à la corrosion par l'eau à haute température. Cette étude s'intéresse plus particulièrement au Zircaloy-4.

#### 2.1.1.1 Microstructure

Le zirconium correspond à l'élément chimique de numéro atomique  $Z = 40$  et appartient à la même colonne du tableau périodique que le titane (22) et le hafnium (72). Il présente deux variétés allotropiques :

- La phase  $\alpha$  pour  $T < 863$  °C, de structure cristalline hexagonale pseudo-compacte, avec  $a = 0,3232$  nm et  $c = 0,5147$  nm à température ambiante.
- La phase  $\beta$  pour  $T > 863$  °C, de structure cubique centrée et de paramètre de maille  $a = 0,361$  nm.

Les alliages de Zirconium sont constitués d'éléments d'addition. Ces éléments peuvent être en solution solide d'insertion (l'oxygène, l'azote et le carbone) ou de substitution (l'étain) et sous la forme de précipités. Les principaux sont le fer et le chrome. Ces éléments modifient le comportement mécanique du matériau et sa résistance à la corrosion. Le Tableau 2.1 donne la composition chimique de différents alliages de zirconium : le Zircaloy-4 (qui sera le matériau d'étude, noté Zy-4), le M5<sub>FRAMATOME</sub> (alliage commercial), ainsi que les alliages Zircaloy-2 (noté Zy-2), et Zr-2.5%Nb.

Dans la suite de ce document il est souvent question de plan basal et prismatique, la Figure 2.1 présente ces deux familles de plans dans la maille hexagonale compacte.

L'orientation des mailles dans la structure définit la texture du matériau. Cette dernière est différente entre un alliage de zirconium détendu (matériau Zircaloy-4 détendu de l'étude) et recristallisé (par exemple le M5<sub>FRAMATOME</sub>) : dans le cas du matériau détendu, l'axe du tube est

	Sn	Fe	Cr	O	Nb	Ni
Zircaloy-4	1,2 – 1,7	0,18 – 0,24	0,07 – 0,13	0,1 – 0,14	/	/
M5 <sub>FRAMATOME</sub>	/	0,035	/	0,14	1	/
Zircaloy-2	1,2 – 1,7	0,07 – 0,2	0,05 – 0,15	<0.18	/	0,03 – 0,08
Zr-2.5%Nb	/	/	/	0,09 – 0.13	2,4 – 2,8	/

Table 2.1: Composition chimique des alliages de zirconium étudiés dans le cadre de la DHC (% massique).

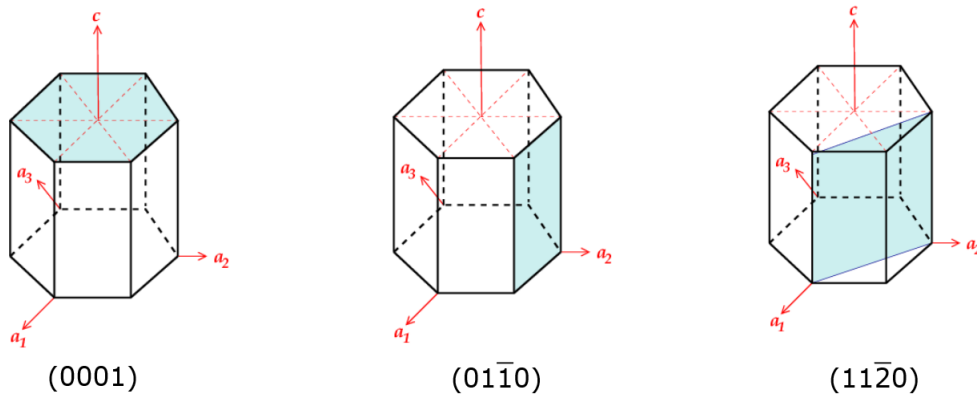


Figure 2.1: Schémas montrant un plan basal à gauche, un plan prismatique de première espèce au centre et un plan prismatique de deuxième espèce à droite dans la maille hexagonale compacte [1].

aligné avec les normales aux plans prismatiques  $(10\bar{1}0)$ , tandis que l'état recristallisé l'est avec les normales des plans  $(11\bar{2}0)$ . Pour les deux nuances, les axes  $\langle c \rangle$  sont majoritairement inclinés de 30 degrés par rapport à la direction radiale dans le plan transverse (plan radial-tangentiel) [2], [3].

### 2.1.1.2 Propriétés mécaniques

D'un point de vue macroscopique, le comportement mécanique élastique des alliages de zirconium est considéré comme isotrope. L'expression retenue pour le Zircaloy-4 détendu est celle obtenue par Limon et al. [4] à partir d'essais de traction et de pression interne à des températures allant de 20 °C jusqu'à 400 °C. Le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  s'expriment comme suit :

$$E[\text{MPa}] = 105900 - (36 \times T[\text{K}])$$

$$\nu = 0,342$$

Le comportement du Zircaloy-4 détendu est visco-plastique anisotrope et dépend notamment de la température, de la concentration d'hydrogène, du taux d'irradiation, de l'état métallurgique et de la composition chimique de l'alliage. Les parties bibliographiques des thèses de Racine [2], Le Hong [5], et Juillet [6] discutent en détail de l'influence des éléments d'addition sur le comportement mécanique des alliages. La partie bibliographique de la thèse de Le Saux [7] synthétise l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la déformation plastique, de la vitesse de déformation et de la direction de sollicitation.

## 2.1.2 Hydrures de zirconium

### 2.1.2.1 Diagramme et nature des phases

Le diagramme de phase Zr-H proposé par Beck [8] et repris par Northwood et Kosasih dans [9] est disponible sur la Figure 2.2. Trois phases d'hydrures sont présentes (et décrites plus en détail dans la bibliographie des thèses [3], [7], [10], [11]) :

- La phase  $\delta$  stable ( $\text{ZrH}_{1,53}$  à  $\text{ZrH}_{1,66}$ ) de structure cubique à faces centrées et de paramètre de maille  $0,4773 \text{ nm} < a < 0,4778 \text{ nm}$ ,
- La phase  $\epsilon$  stable ( $\text{ZrH}_{1,66}$  à  $\text{ZrH}_2$ ), de structure tétragonale centrée et de paramètre de maille  $c/a < 1$  ( $a = 0,4980 \text{ nm}$  et  $c = 0,4445 \text{ nm}$ ),
- La phase  $\gamma$  métastable (se rapprochant de  $\text{ZrH}_1$ ) de structure tétragonale à faces centrées avec un rapport  $c/a > 1$  ( $a = 0,4596 \text{ nm}$  et  $c = 0,4969 \text{ nm}$ ) observée après des refroidissements rapides.

La Figure 2.3 présente schématiquement la structure cristallographique des hydrures mentionnés ci-dessus [12].

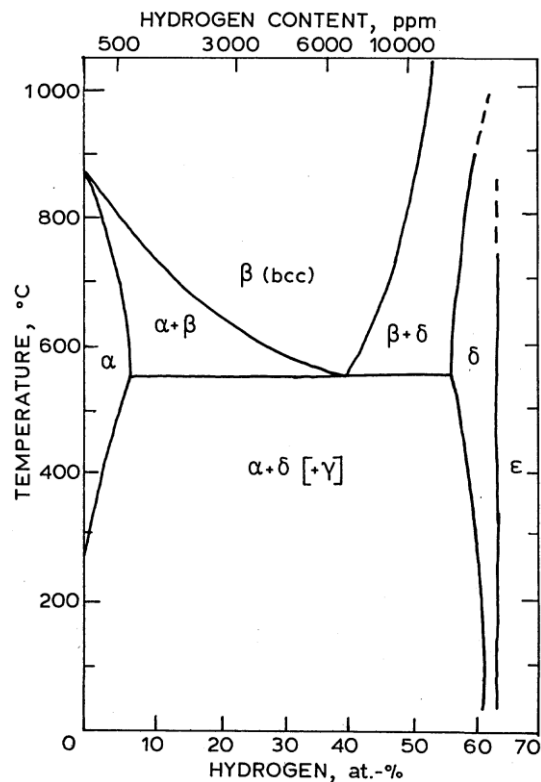


Figure 2.2: Diagramme de phase du système Zr-H donné par [8], [9].

Plus récemment, la présence d'une quatrième phase a été montrée par Zhao [10] : les hydrures  $\zeta$  de structure hexagonale compacte ( $a = 0,33 \text{ nm}$  et  $c = 1,029 \text{ nm}$ ). Les hydrures les plus couramment observés sont les  $\delta$  et les  $\gamma$ . Les hydrures  $\epsilon$  ne sont observables qu'à partir d'une très grande concentration d'hydrogène (jamais atteinte en réacteur dans les conditions normales de fonctionnement). Les hydrures  $\gamma$  sont observés pour de faibles concentrations en hydrogène et des vitesses de refroidissement très rapides. Les hydrures impliqués dans le phénomène de DHC sont les  $\delta$ . L'intérêt est porté sur ces derniers dans les parties suivantes.

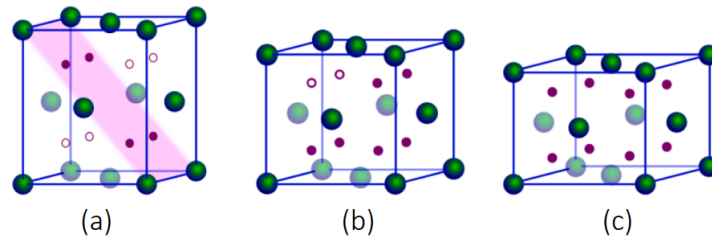


Figure 2.3: Structure cristallographique des hydrures (a)  $\delta$ , (b)  $\delta$  et (c)  $\gamma$ . Les sphères vertes représentent les atomes de zirconium et les sphères violettes les atomes d'hydrogène [12].

### 2.1.2.2 Morphologie des hydrures

Les hydrures peuvent être décrits à deux échelles différentes [2], [13]–[15] :

- Des hydrures microscopiques d'environ  $0,5 \mu\text{m}$  à  $2 \mu\text{m}$  de longueur et de  $100$  à  $400 \text{ nm}$  d'épaisseur.
- Les hydrures macroscopiques d'environ  $4 \mu\text{m}$  à  $100 \mu\text{m}$  de longueur et  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur peuvent être observés au microscope optique ou au MEB et regroupent plusieurs plaquettes d'hydrures microscopiques très proches comme le montre la Figure 2.4.

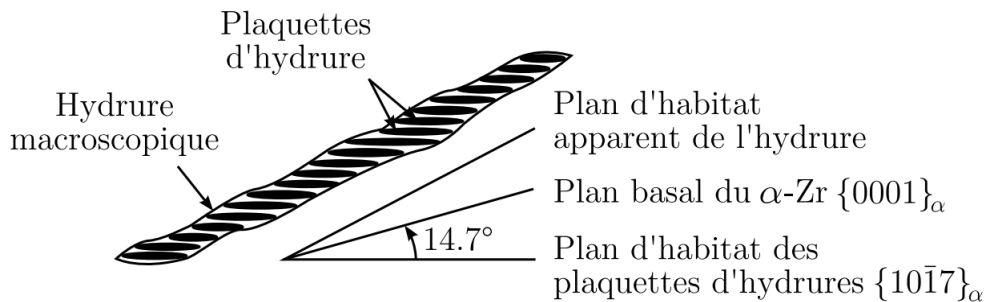


Figure 2.4: Représentation schématique d'un hydrure macroscopique et des plaquettes d'hydrures microscopiques [7].

La morphologie des hydrures dépend de plusieurs facteurs comme la concentration d'hydrogène en solution, la température, la vitesse de refroidissement, l'état de contrainte, la texture et l'état métallographique du matériau [13], [14], [16]–[19]. Ces paramètres ne sont pas détaillés ici, plus d'informations sont disponibles dans la thèse de Zhao [10].

### 2.1.3 Oxydation et hydruration des gaines en réacteur

Du fait de la réaction de corrosion entre l'eau du circuit primaire et la gaine (Équation 2.1) une couche de zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) se forme à la surface de la gaine, d'une épaisseur pouvant atteindre  $100 \mu\text{m}$  en fin d'utilisation en réacteur de cette dernière.



Une partie de l'hydrogène généré pénètre dans le zirconium en passant par les défauts mécaniques de la zircone, ou diffuse plus rapidement en passant par des sites d'oxygène vides dans la couche

d'oxyde et par les joints de grains [20]. Ainsi, la concentration d'hydrogène en solution solide dans la gaine augmente au cours du temps. Cette augmentation varie en fonction de la composition chimique du matériau, et de son historique thermomécanique [2], [21], c'est pourquoi la teneur en hydrogène absorbé par les gaines à la fin de leur utilisation en réacteur dépend du matériau utilisé.

Après quelques cycles de fonctionnement les pastilles et la gaine entrent en contact : c'est ce qui est appelé interaction pastille-gaine [22]. Du fait de cette interaction une couche de zircone d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de microns peut se former en paroi interne. Dans ce cas, l'oxygène provient des combustibles  $UO_2$  [23], ce qui explique pourquoi l'épaisseur de cette couche est plus faible au niveau des espaces inter-pastilles [24].

### 2.1.4 Entreposage à sec des gaines combustibles

Après 3-4 ans d'utilisation en réacteur, les gaines combustibles sont sorties du cœur. Il faut attendre alors que la puissance résiduelle diminue sous un certain seuil avant de transporter et de retraiter ces combustibles. Pour cela, deux méthodes existent : l'entreposage sous eau et l'entreposage à sec [25]. Les conditions d'entreposage sous eau ne correspondent pas avec les conditions d'apparition de la DHC, mais cela pourrait être le cas de l'entreposage à sec.

#### 2.1.4.1 Généralités

En France, la fin de la vie d'une gaine est organisée en plusieurs parties [25] :

1. Un entreposage sous eau sur site, le temps que la puissance thermique par assemblage combustible atteigne 6 kW ce qui correspond à la puissance résiduelle à partir de laquelle l'assemblage peut être transporté sur la voie publique en France.
2. Le transport de l'assemblage vers le site de La Hague pour être entreposé (les assemblages sont sortis de l'eau et leur température augmente pendant le transport).
3. Un entreposage sous eau sur le site de La Hague.

Une alternative à l'entreposage sous eau existe et est utilisée dans plusieurs pays : l'entreposage à sec. Il s'agit d'une potentielle troisième étape d'entreposage des assemblages combustibles. Lorsque la puissance résiduelle par combustible atteint 2 kW [25], certains assemblages pourraient être séchés et transportés pour cette méthode d'entreposage.

Il existe trois principaux concepts d'entreposage à sec selon l'IRSN : en casemates (ou puits), en silos, et en emballages [25]. Une multitude de solutions est détaillée dans le rapport cité précédemment, reposant sur le même principe : placer l'assemblage combustible dans un contenant fermé et étanche, rempli d'un gaz inerte permettant de refroidir l'assemblage. La Figure 2.5 montre l'installation suisse ZWILAG permettant l'entreposage à sec centralisé en emballages.

#### 2.1.4.2 Conditions de chargement thermo-mécaniques

Les assemblages fluents pendant l'entreposage à sec. Plusieurs études expérimentales ont évalué ce fluage afin de construire des lois de comportement en fonction de la température, de la contrainte, et de la fluence [26]–[29]. Plusieurs rapports ont été publiés, par exemple l'EPRI, la NRC [30], [31] ou le CEA [32] et plusieurs études numériques ont permis de déterminer les conditions thermiques



Figure 2.5: Photo du hall d'entreposage de l'installation ZWILAG en Suisse (entreposage à sec centralisé en emballages) [25].

pendant l'entreposage à sec [33]–[36]. Ces lois ne sont pas détaillées dans ce manuscrit : ici l'intérêt se porte sur l'intervalle de température et de chargement mécanique auquel la gaine est exposée.

### Évolution de la température

L'évolution de la température dans l'épaisseur de la gaine est évaluée au cours du temps :

- La température initiale d'entreposage à sec n'est pas fixe et varie selon les assemblages combustibles.
- La température diminue dans le temps. Son évolution dans le temps est décrite par plusieurs auteurs [28], [37], [38] et un exemple est donné sur la Figure 2.6 : si la température initiale est de 350 °C en début d'entreposage, elle atteint 300 °C après un ou deux ans, et 150 °C après une vingtaine d'années.
- Un gradient de température est observé dans l'assemblage (la température est plus froide à la base de l'assemblage).
- Le gradient de température dans l'épaisseur de la gaine est très faible ( $< 1 \text{ °C.mm}^{-1}$ ) [39].

### Évolution des champs mécaniques

Le chargement mécanique imposé à la gaine combustible est causé par la différence de pression entre ses parois internes et externes. La pression interne provient des gaz de fission et de la prépressurisation, tandis que la pression externe provient de la pressurisation du contenant dans lequel les assemblages sont placés [26]. L'évolution de la contrainte en fonction du temps d'entreposage dépend de la fraction de produits de fission relâchée. La contrainte est maximale au début de l'entreposage, pouvant atteindre 70 MPa [26], [40], [41] voire 85 MPa [37]. Ensuite, les contraintes diminuent progressivement avec le temps et la température. La valeur de la contrainte seuil de réorientation des hydrures n'est pas exactement définie et dépend du matériau considéré (voir partie 2.3.3). La valeur de la contrainte en début d'entreposage à sec peut potentiellement permettre la réorientation des hydrures dans la gaine. L'évolution de la contrainte en fonction du temps est présentée dans la Figure 2.6 de l'étude de Hong et al. [37]. Des valeurs similaires sont disponibles dans l'étude de Arkoma et al. [26]. La Figure 2.6 donne aussi l'évolution du facteur d'intensité

des contraintes dans le temps. Cette valeur est calculée analytiquement en considérant une fissure d'une longueur de  $18 \mu\text{m}$  et est comprise entre  $1,0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  et  $0,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  (après 60 ans), dans une gaine avec un taux de combustion de  $45 \text{ GWd/MTU}$ . Cette valeur peut-être comparée à la ténacité du matériau en DHC  $K_{I_{\text{DHC}}}$ .

Pour ce qui est de la déformation, elle augmente rapidement jusqu'à un palier puis reste constante durant tout l'entreposage [26], [37], [40].

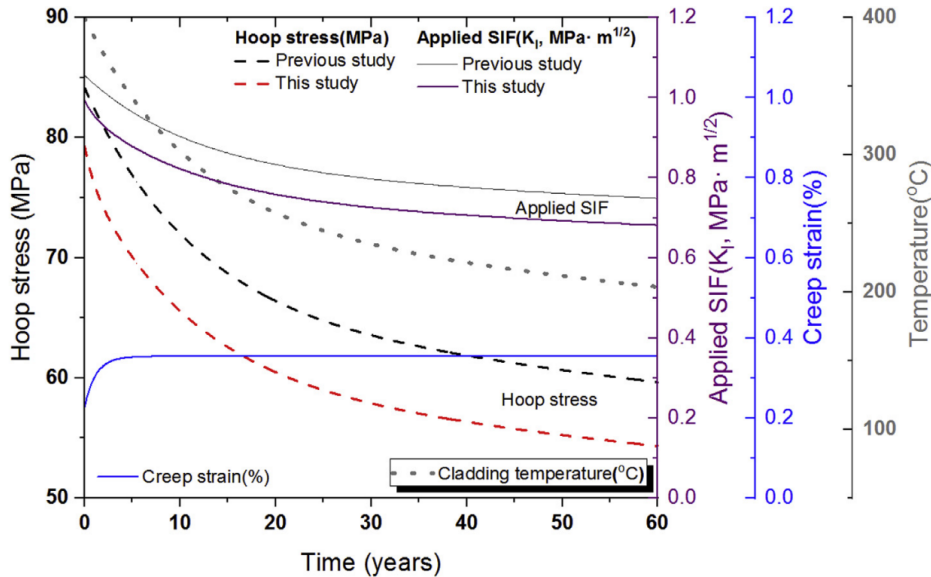


Figure 2.6: Évolution de la température, de la contrainte, et de la déformation en fonction du temps d'entreposage d'après l'étude de Hong et al. [37].

### Synthèse de la partie 2.1

L'entreposage à sec est envisagé comme une solution alternative à l'entreposage sous eau pour une puissance thermique résiduelle par combustible inférieure à 2 kW. Cette partie a permis de décrire l'état de la gaine et les chargement thermo-mécaniques auxquels elle pourrait être soumise en entreposage à sec :

- Les gaines sont hydrurées et oxydées
- La température d'entreposage est maximale en début d'entreposage (environ 350 °C) et met plusieurs dizaines d'années à atteindre 100 °C.
- Les gaines sont soumises à une contrainte circonférentielle positive. Cette contrainte est maximale en début d'entreposage et peut atteindre 100 MPa.

## 2.2 Diffusion de l'hydrogène

La DHC est un phénomène de fragilisation par l'hydrogène des alliages de zirconium. L'hydrogène est absorbé par les gaines combustibles, où les tubes de forces absorbent de l'hydrogène pendant leur utilisation en réacteur, et diffuse dans le matériau. Cette partie explique dans un premier temps, à partir de l'équation de diffusion, les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium. Une deuxième partie discute du coefficient de diffusion et de ses propriétés, avant de présenter les modèles analytiques et numériques disponibles dans la littérature. Une dernière partie présente l'effet mécanique de la présence d'hydrogène dans le matériau.

### 2.2.1 Equation de diffusion

Le phénomène de diffusion résulte du déplacement successif des atomes et des défauts, au niveau des lacunes ou des sites interstitiels. L'hydrogène, dans la maille hexagonale compacte du zirconium, diffuse par les sites interstitiels tétraédriques du fait de la petite taille de l'atome d'hydrogène par rapport à celle du zirconium [42]. Cette diffusion peut se produire sous l'effet de trois forces motrices : un gradient de concentration, un gradient de contrainte, et un gradient thermique. Ainsi, le flux d'hydrogène  $J_H$  en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  s'exprime de la façon suivante [43], [44] :

$$\vec{J}_H = -D_H \left( +\vec{\nabla}C_{ss} - \frac{C_{ss}\bar{V}_H}{RT} \vec{\nabla}p_h + \frac{C_{ss}Q^*}{RT^2} \vec{\nabla}T \right) \quad (2.2)$$

- $D_H$  le coefficient de diffusion isotrope de l'hydrogène en solution solide dans le zirconium en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .
- $C_{ss}$  la concentration d'hydrogène en solution solide en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- $Q^*$  la chaleur de transport en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- $R$  la constante des gaz parfaits qui est égale à  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
- $\bar{V}_H$  le volume molaire partiel de l'hydrogène dans le zirconium, qui représente l'augmentation de volume induit par l'insertion d'une mole d'hydrogène en solution solide dans  $1 \text{ m}^3$  de zirconium.
- $p_h$  la pression hydrostatique en Pa, égale à  $+\frac{1}{3}\text{tr}(\sigma)^*$ <sup>1</sup>.

Autrement dit, en séparant les physiques mises en cause dans la diffusion de l'hydrogène en solution solide, l'expression précédente peut s'écrire comme suit :

$$\vec{J}_H = \vec{J}_{\text{Fick}} + \vec{J}_{\text{Stress}} + \vec{J}_{\text{Soret}} \quad (2.3)$$

Les termes correspondent respectivement au gradient de concentration d'hydrogène en solution solide, au gradient de contrainte et au gradient de température. Le sens de diffusion diffère d'un terme à l'autre : sous l'effet du premier, l'hydrogène en solution solide diffuse vers les zones où la concentration est la plus faible ; sous l'effet du second, vers les zones où la contrainte en traction est la plus importante ; sous l'effet du troisième, vers les zones où la température est la plus faible. L'existence d'un gradient de contrainte ou de température dans une structure en alliage de zirconium va donc tendre à créer un gradient de concentration auquel le terme de Fick va s'opposer (équation 2.2).

<sup>1</sup>Dans le cas de cette étude, une pression hydrostatique positive correspond à un état de contrainte en traction.

Un aspect mécanique microscopique n'est pas pris en compte dans l'équation de diffusion : à haute température, les atomes d'hydrogène peuvent former des atmosphères de Cottrell [45], c'est-à-dire des nuages d'atomes autour des dislocations, pouvant être entraînés par les dislocations mobiles, augmentant ainsi la vitesse de transport de l'hydrogène en solution solide au cours de la déformation plastique.

Les parties suivantes donnent des informations sur les paramètres de diffusion de l'hydrogène en solution solide.

### 2.2.2 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion varie en fonction du mécanisme de diffusion des atomes dans le cristal, et donne une information sur la vitesse à laquelle ils se déplacent. Dans le cas de l'hydrogène en solution solide dans le zirconium, l'étude de ce coefficient commence dans les années 1950, avec notamment les travaux [46]–[48], consistant à calculer le coefficient de diffusion à partir de la mesure de la concentration initiale  $C_0$ , la concentration d'hydrogène en solution solide  $C_H$ , et  $C$  la concentration d'hydrogène à la distance  $X$ , c'est-à-dire en résolvant la loi de Fick [49] :

$$\frac{C - C_0}{C_H - C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{D_H t}}\right) \quad (2.4)$$

Ainsi, le coefficient de diffusion est décrit par une loi d'Arrhenius :

$$D_H = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.5)$$

avec  $D_0$  le facteur pré-exponentiel en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $E_A$  l'énergie d'activation en  $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ . La valeur de ces deux paramètres varie selon l'alliage de zirconium et l'intervalle de température étudié. Quelques valeurs sont données dans le Tableau 2.2. Une liste plus complète est disponible en Annexe C.1 de la thèse d'Hellouin de Menibus [3].

Matériau	Temp. [°C]	$D_0 \cdot 10^{-7}$ [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]	$E_A$ [ $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$ ]	Méthode	Réf.
Zr-2.5%Nb	250-400	1,41	36,00		[50]
	150-700	2,90	38,31		[51]
Zy2	260-560	2,17	35,08	Gradient Method	[48]
	305-610	0,70	29,55	Gradient Method	[47]
	60-250	1,09	47,73	Vacuum microbalance	[46]
Zy4	260-480	0,80	33,25		[18]
	275-700	5,84	43,08	Gradient Method	[49]
	275-700	7,90	44,92	Gradient Method	[49]

Table 2.2: Valeurs des paramètres de la loi d'Arrhenius correspondant au coefficient de diffusion obtenues expérimentalement d'après plusieurs études.

Kearns [49] sur du Zircaloy-2 et -4 et Zhang et al. [52] sur du Zr  $\langle 0001 \rangle$  et du Zr  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  observent une anisotropie dans les valeurs de coefficients de diffusion, se traduisant par une diffusion

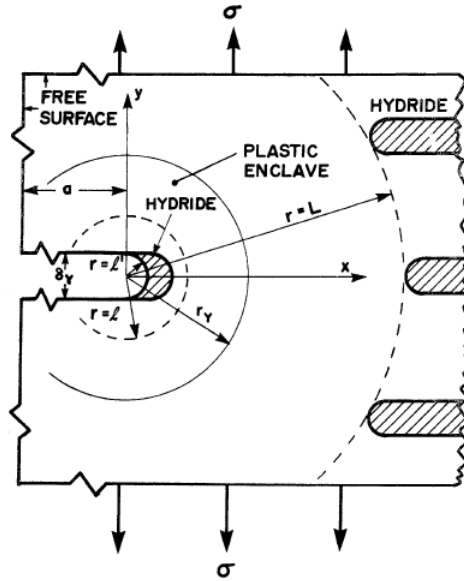


Figure 2.7: Géométrie de la fissure et des hydrures dans le modèle de Dutton-Puls [58]

plus rapide parallèlement à l'axe  $\langle c \rangle$  dans les plans prismatiques que dans parallèlement à l'axe  $\langle a \rangle$ . Ils expliquent cette différence par la plus forte densité d'atome ( $1,11 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) dans le plan basal (contre  $6,0 \times 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup> dans le plan prismatique), augmentant la valeur de l'énergie d'activation dans cette direction. Kearns [49] trouve une valeur d'anisotropie faible ( $< 2$ , à partir de la moyenne de valeurs mesurées à 275, 335 et 700 °C) et Zhang et al. [52] un rapport de 9 entre les deux pour des températures allant de 0 à 200 °C.

Des études numériques discutent de cette anisotropie [53]–[55]. Mcrae et al. [54] sur du Zr-2.5%Nb n'observent aucune anisotropie. Domain et al. [53] et Liyanage et al. [55] étudient le zirconium et observent une faible anisotropie. Liyanage et al. [55] donnent une valeur du facteur d'anisotropie égale à 1,34, proche de la valeur de Kearns [49], augmentant avec la température. Ils expliquent que cette faible anisotropie vient de la différence de probabilité dans le mouvement des atomes d'hydrogène à passer d'un site interstitiel à un autre selon qu'ils sont octaédriques ou tétraédriques.

### 2.2.3 Modélisation de la diffusion de l'hydrogène

Il existe des modèles de diffusion de l'hydrogène macroscopiques et microscopiques. L'intérêt se porte ici sur les modèles macroscopiques qui sont utilisés pour modéliser la DHC.

#### 2.2.3.1 Régime permanent : Modèle de Dutton-Puls

Le modèle de diffusion de l'hydrogène de Dutton-Puls [56]–[58] est un modèle 2D en coordonnées polaires. Ce modèle a été développé pour le Zr-2.5%Nb. La Figure 2.7 présente le modèle : le calcul du flux d'hydrogène se fait en régime permanent à partir du calcul du gradient de potentiel chimique aux distances  $r = L$  et  $r = l$ , où  $L - l$  correspond à la distance entre deux hydrures. De cette façon, le flux d'hydrogène s'exprime comme suit :

$$\nabla \cdot J_H = 0 \quad (2.6)$$

où :

$$J_H = -\frac{D_H C_{ss}}{r \Phi \Omega_{Zr}} [E_L - E_l] \quad (2.7)$$

et :

$$\Phi = \int_l^L \frac{dr}{r} \exp \left[ \frac{p_h(r) \bar{V}_H}{RT} \right] \quad (2.8)$$

$$E_L = C_{TSSD} \times \exp \left[ \frac{W_{int}^{Puls}(L)}{RT} \right] \quad (2.9)$$

$$E_l = C_{TSSP} \times \exp \left[ \frac{W_{int}^{Puls}(l)}{RT} \right] \quad (2.10)$$

avec :

- $\Phi$  le gradient d'hydrogène en solution solide.
- $\Omega_{Zr}$  le volume atomique de zirconium dans la phase  $\alpha$ .
- $W_{int}^{Puls}$  l'énergie d'interaction entre la contrainte extérieure et les déformations induites par la formation ou la dissolution d'hydrures.
- $E_L$  et  $E_l$  les solubilités à l'équilibre, en dissolution à  $r = L$  et en précipitation en pointe de fissure à  $r = l$ .
- $C_{TSSD}$  et  $C_{TSSP}$  les limites de solubilité, en dissolution des hydrures et en précipitation de l'hydrogène en solution solide, respectivement.

Un autre modèle est développé par Shmakov et al. [59], [60]. Il est très proche de celui de Dutton-Puls et n'est pas repris dans ce document.

### 2.2.3.2 Modèles continus

#### Modèle de Varias et Massih

Le modèle de Varias et Massih [61], [62] repose sur les résultats de Lufrano et al. [63], [64]. Au temps  $t$ , la concentration totale en hydrogène  $C_{tot}$  satisfait l'équation de diffusion [61], [62] :

$$\frac{\partial C_{tot}}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_H \quad (2.11)$$

avec :

$$C_{tot} = f C_{pp} + (1 - f) C_{ss} \quad (2.12)$$

où  $f$  est la fraction volumique d'hydrure et  $C_{pp}$  la concentration d'hydrogène précipité.

Ainsi, la formule de la partie 2.2.1 est modifiée pour prendre en compte la variation de la concentration d'hydrogène en solution solide et s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{J}_H = -(1 - f) D_H \left( \vec{\nabla} C_{ss} - \frac{C_{ss} \bar{V}_H}{RT} \vec{\nabla} p_h + \frac{C_{ss} Q^*}{RT^2} \vec{\nabla} T \right) \quad (2.13)$$

Par la suite ce modèle a été réutilisé par Jernkvist et Massih [65] et Xia et al. [66].

## Modèle de Jernkvist et Massih

Le modèle de Jernkvist et Massih [65] prend en compte la diffusion de l'hydrogène dans les phases d'hydrures. Dans ces conditions, la concentration totale en hydrogène s'écrit comme suit [65] :

$$C_{\text{tot}} = f(C_{pp} + C_{ss}^{\text{hr}}) + (1 - f)C_{ss} = C_s + fC_{pp} \quad (2.14)$$

où  $C_{ss}^{\text{hr}}$  est la concentration d'hydrogène en solution solide dans la phase d'hydrures, et  $C_s$  s'exprime comme suit :

$$C_s = (1 - f)C_{ss} + fC_{ss}^{\text{hr}} \quad (2.15)$$

La prise en compte de la diffusion de l'hydrogène dans les phases d'hydrures permet de rendre le modèle fonctionnel lorsque  $f = 1$ , c'est-à-dire dans une phase purement d'hydrures. De ce fait, deux flux d'hydrogène  $J_l^{\text{Zr}}$  et  $J_l^{\text{hr}}$ , respectivement dans le métal et dans les phases d'hydrures, sont calculés, permettant de retrouver la valeur de  $J_k$ , le flux d'hydrogène total, à l'aide de la formule suivante [65] :

$$J_k = (\delta_{kl} - A_{kl})J_l^{\text{Zr}} + A_{kl}J_l^{\text{hr}} \quad (2.16)$$

où  $\delta_{kl}$  correspond au delta de Kronecker, et  $A_{kl}$  à un tenseur diagonal sans dimension qui dépend de la fraction volumique d'hydrure  $f$  et de l'orientation des hydrures.  $J_l^{\text{Zr}}$  et  $J_l^{\text{hr}}$  sont calculés de la même façon que précédemment à partir de la loi de Fick :

$$J_l^\omega = -D^\omega \left( \frac{\partial C_s^\omega}{\partial x_l} + \frac{C_s^\omega Q^{*\omega}}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x_l} - \frac{C_s^\omega \bar{V}_H^\omega}{RT} \frac{\partial p_h}{\partial x_l} \right) \quad (2.17)$$

D'autres modèles prenant en compte la diffusion de l'hydrogène en solution solide dans plusieurs phases existent. C'est le cas des articles de Veshchunov et al. [67] qui ne prennent pas en compte l'effet de la contrainte.

## Modèle de Courty et al.

Le modèle de Courty et al. [68] ne prend pas en compte l'effet du gradient de contrainte. Contrairement aux deux modèles décrits précédemment, la formule du flux d'hydrogène ne prend pas en compte la précipitation de l'hydrogène (facteur  $(1 - f)$ ). Ainsi, les concentrations dans ce modèle sont définies sur le volume total du volume élémentaire représentatif (c'est-à-dire au nœud). Dans le modèle de Xia et al. [66] les concentrations sont définies au nœud mais en séparant la part occupée par l'hydrogène précipité de la part occupée par l'hydrogène en solution solide et c'est ce qui mène à la définition de la fraction volumique d'hydrure  $f$ . Il est possible de passer d'un modèle à l'autre :

$$C_{ss}^{\text{Courty}} = (1 - f)C_{ss}^{\text{Xia}} \quad (2.18)$$

## 2.2.4 Déformation due à la présence d'hydrogène

### 2.2.4.1 Observations expérimentales

Zanellato et al. [69] observent, à partir de leur étude sur la limite de solubilité de l'hydrogène, une expansion macroscopique de leurs échantillons lors du chauffage de ces derniers : la dissolution des hydrures sous forme d'hydrogène en solution solide génère une déformation de la matrice. Cette augmentation de volume a été calculée pour le deutérium par MacEwen et al. [70] et pour l'hydrogène par Eadie et al. [71] et Barrow et al. [72]. Les valeurs rapportées d'une expérience à l'autre sont proches et montrent une anisotropie : la déformation locale est 1,65 fois plus grande

dans la direction  $\langle c \rangle$  que dans la direction  $\langle a \rangle$  d'après [70], 1,47 fois d'après [69], et 1,59 fois d'après [72]. L'expression de la déformation induite par la présence d'hydrogène en solution solide est reliée à la déformation locale selon MacEwen et al. [70] et s'écrit comme suit :

$$\lambda_{ij} = \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial r_{Zr}} \quad (2.19)$$

avec  $r_{Zr}$  le ratio atomique de sites interstitiels occupés par des atomes d'hydrogène, et  $\lambda_{ij}$  les déformations induites par la présence des atomes d'hydrogène égales à :

$$\begin{cases} \lambda_1 = 0,033 \\ \lambda_2 = 0,033 \\ \lambda_3 = 0,054 \end{cases} \quad (2.20)$$

où les directions 1 et 2 correspondent à la direction  $\langle a \rangle$  et la direction 3 à  $\langle c \rangle$ . Puls [58] propose la relation suivante pour exprimer les valeurs de  $\lambda_{ij}$  en fonction des paramètres de maille, dans le cas d'une structure hexagonale compacte :

$$\frac{1}{a_0} \frac{da}{dr_{Zr}} = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) \quad (2.21)$$

et

$$\frac{1}{c_0} \frac{dc}{dr_{Zr}} = \lambda_3 \quad (2.22)$$

Finalement, Barrow et al. [72] montrent que la valeur du volume molaire  $\bar{V}_H$  partiel de l'hydrogène dans le zirconium ne dépend ni de la concentration d'hydrogène en solution solide ni de la température, et est égale à  $1,68 \times 10^{-6} \pm 0,02 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est très similaire à celles mesurées dans d'autres études telles que [69]–[71].

#### 2.2.4.2 Modélisation de la déformation induite par la présence d'hydrogène en solution solide

Xia et al. [66] prennent en compte l'expansion de la matrice induite par la présence des atomes d'hydrogène dans le matériau avec le volume molaire  $\bar{V}_H$  :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^{hy} = \left( \frac{1-f}{3} \dot{C}_{ss} - \frac{f}{3} C_{ss} \right) \bar{V}_H \underline{\mathbf{I}} \quad (2.23)$$

où  $\dot{C}_{ss}$  est la variation d'hydrogène en solution solide.

Dans le cas du modèle de Jernkvist et Massih [65], la déformation induite par la présence d'hydrogène en solution solide présentée à la partie 2.2.4.2 s'écrit comme suit :

$$\dot{\epsilon}_{kl}^{hy} = \frac{d}{dt} \left( \frac{(1-f)C_{ss}\bar{V}_H}{3} \delta_{kl} \right) \quad (2.24)$$

### Synthèse de la partie 2.2

L'hydrogène en solution solide dans les alliages de zirconium diffuse sous l'effet de trois forces motrices : un gradient de concentration d'hydrogène en solution solide, un gradient de contrainte, et un gradient de température. La vitesse de diffusion, au travers du coefficient de diffusion, varie d'un alliage à l'autre et augmente avec la température. La valeur donnée par Kearns [49] sur le Zircaloy-4 est retenue pour la suite de l'étude.

Il existe deux types de modèles numériques de diffusion de l'hydrogène : les modèles en régime permanent [58], [59] et les modèles continus [65], [73]. Les deux modèles continus proposés dans cette bibliographie sont similaires, mais l'un prend en compte la diffusion de l'hydrogène en solution solide dans les hydrures et pas l'autre [65]. Cependant, les résultats expérimentaux montrent que la vitesse de diffusion de l'hydrogène en solution dans ces phases est négligeable par rapport à la diffusion dans la phase  $\alpha$ -Zr aux températures d'intérêt de la DHC *i.e* [150 – 300°C].

## 2.3 Germination, croissance et dissolution des hydrures

Lorsque la teneur locale en hydrogène atteint la limite de solubilité en précipitation, notée  $C_{TSSP}$ , l'hydrogène précipite sous la forme d'hydrures. Cette partie présente dans un premier temps où cette précipitation se fait. Il est ensuite question de la mesure expérimentale de la limite de solubilité et de la compréhension du phénomène d'hystérésis. Des modélisations de ce phénomène sont présentées. La troisième partie discute de la réorientation des hydrures sous l'effet de l'application d'une contrainte externe. La quatrième partie discute de l'observation et de la prise en compte dans les modèles numériques de la déformation d'accommodation du matériau induite par la formation des hydrures. Finalement, le comportement à rupture des hydrures est discuté dans la cinquième partie, mettant en évidence leur fragilité aux températures d'intérêt (100–350 °C), en comparaison au comportement à rupture des alliages de zirconium dans cette gamme de température.

### 2.3.1 Lieu de précipitation des hydrures

Dans les alliages de zirconium détendus, comme le Zircaloy-4, les grains sont fins et allongés. Dans ce cas, les hydrures précipitent plutôt de façon intergranulaire. Dans le cas d'un matériau recristallisé, ils précipitent de façon inter- ou intragranulaire [14], [74]. Dans les deux cas, les hydrures intragranulaires sont plus épais que les hydrures intergranulaires [14]. Une et al. [74] observent un effet de la vitesse de refroidissement lors des traitements thermiques. Lorsque ce refroidissement est lent, leur précipitation est favorisée dans les joints de grain.

Des observations EBSD et TEM ont permis de montrer que les plans d'habitat des hydrures intergranulaires sont les plans  $\{0001\}$  [14], et les plans  $\{10\bar{1}7\}$  dans le cas des hydrures intragranulaires [75], avec dans les deux cas, les plans  $\{111\}$  des hydrures parallèles aux plans (0001) de la matrice  $\alpha$ -Zr [14], [19], [74]–[76].

Une et al. [74] observent, dans une zone sans contrainte résiduelle d'un Zircaloy-2 recristallisé, 81 % des hydrures se situent au niveau des joints de grain dont les faces sont parallèles à la direction circonférentielle. L'effet de la contrainte est discutée dans la partie 2.3.3.

### 2.3.2 Limite de solubilité : phénomène d'hystérésis

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium présente une hystérésis : pour une même température, la précipitation et la dissolution des hydrures ne se produisent pas à la même concentration.

La limite de solubilité en dissolution des hydrures est appelée  $C_{TSSD}$  (Terminal Solid Solubility in Dissolution) et la limite de solubilité en précipitation de l'hydrogène en solution solide est appelée  $C_{TSSP}$  (Terminal Solid Solubility in Precipitation).

#### 2.3.2.1 Observations expérimentales

Deux méthodes expérimentales sont principalement utilisées pour déterminer la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium :

- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode non-destructive permettant de suivre l'évolution des échanges de chaleur entre le dispositif, l'échantillon et un échantillon

de référence. En effet, lors d'une transition de phase, de la chaleur est émise ou absorbée, ce qui va générer un échange de chaleur entre l'échantillon et le dispositif pour permettre de maintenir la température de l'échantillon égale à celle de la référence. La quantité d'énergie échangée est mesurée par un calorimètre différentiel.

- La diffraction par rayons X (DRX), consiste à envoyer des faisceaux rayons X sur un échantillon et à récupérer le signal produit par les interactions faisceaux-matière. Colas et al. [77] donnent une courbe d'évolution de l'intensité du signal reçu en fonction du temps avec l'évolution de la température : l'intensité du signal diminue jusqu'à atteindre 0 au pic de température, puis ré-augmente lorsque la température diminue. La différence de température à laquelle le signal atteint 0 et ré-augmente met en évidence l'hystérésis.

D'autres méthodes existent comme par exemple la « Dynamics Elastic Modulus » (DEM) et la « Small Angle Neutron Scattering » (SANS) utilisées par Pan et al. [78], ou encore la méthode « Pressure Concentration Temperature » (P-C-T) utilisée par Pebler et Gulbransen dans une étude non publiée mais rapportée par Kearns [79] et enfin la méthode de « Diffusion equilibrium » utilisée par Kearns [79] et Kammenzind et al. [18].

Ces études expérimentales ont permis de faire plusieurs constats, mais le phénomène n'est pas encore totalement compris. Kearns [79] montre qu'il n'y a pas de grande différence entre les valeurs obtenues d'un alliage de zirconium à l'autre pour des températures inférieures à 550 °C, et que la taille des grains n'a pas d'effet sur les valeurs obtenues. Au contraire, Kolesnik et al. [80] expliquent que la différence de température entre les limites de solubilités en dissolution et en précipitation varie de 30 à 100 °C selon le type d'alliage étudié et les conditions expérimentales.

Plus récemment, Pan et al. [78] mettent en évidence l'influence de l'historique thermique du matériau sur la  $C_{TSSP}$  (et donc sur l'hystérésis). Des travaux récents de Lacroix et al. [81] vont dans ce sens et expliquent qu'une dissolution partielle des hydrures influe sur la limite de solubilité en précipitation de l'hydrogène, et montrent donc l'importance de la prise en compte de l'historique thermique dans le phénomène d'hystérésis : si des hydrures sont déjà présents lors du refroidissement du matériau, l'hydrogène précipite sans hystérésis. Ils expliquent donc que la  $C_{TSSP}$  n'est pas la limite de précipitation de l'hydrogène à l'équilibre, mais la valeur maximale d'hydrogène en solution solide que peuvent contenir les alliages de zirconium avant germination de nouveaux hydrures.

### 2.3.2.2 Expression de la limite de solubilité

Les limites de solubilité (en dissolution et en précipitation) suivent une loi d'Arrhenius de la forme :

$$C_{TSS_x} = A_x \exp\left(-\frac{B_x}{RT}\right) \quad (2.25)$$

Le Tableau 2.3 recense les valeurs des paramètres déterminées par plusieurs auteurs. La Figure 2.8 donne l'évolution de la limite de solubilité en dissolution et en précipitation en fonction de la température à partir des données de plusieurs auteurs, regroupées par Motta et al. [44]. D'après la Figure 2.8, la quantité maximale d'hydrogène en solution solide que peut contenir les alliages de zirconium est quasiment nulle à température ambiante et atteint environ 200 wppm à 350 °C, en passant par 100 wppm à 250 °C.

Lors d'un changement de phase de l'énergie est consommée ou libérée pour passer d'un état à l'autre. Dans le cas de la précipitation de l'hydrogène et de la dissolution des hydrures, il faut également prendre en compte le travail lié au changement de volume sous contrainte ainsi que

Mat.	Temp. [°C]	$A_P$ $10^4$ [wppm]	$B_P$ [J/mol]	$A_D$ $10^4$ [wppm]	$B_D$ [J/mol]	Méthode	Réf.
Zr	<500	5,26	28068	14,1	38104	DSC	[82]
	>287	88,5	33170	6,02	32712	DSC	[72]
	<287	53,5	41112	6,02	32712	DSC	[72]
Zr-2.5%Nb		2,47	25840	51,0	45610	DEM	[78]
Zy2	$C_{TSSD} < 600$	5,26	28068	12,8	36540	DSC	[82]
	$C_{TSSP} > 260$						
	$C_{TSSP} < 260$	1,07	21026	/	/	DSC	[82]
	<400	13,87	34469	10,6	35990	DSC	[83]
	<550	/	/	16,10	37411	Diff. eq.	[79]
Zy4	<50	4,01	27336	5,25	32117	DSC	[84]
	400-498	/	/	9,90	34541	P-C-T	[79]
	<570	6,644	29630	51,08	45610	DRX	[69]
	260-482	3,10	25279	6,60	32196	Diff. eq.	[18]
	250-500	/	/	26,30	39309	DSC	[85]

Table 2.3: Valeurs des paramètres de la loi d'Arrhenius de limite de solubilité en précipitation et en dissolution selon plusieurs auteurs.

l'éventuelle dissipation d'énergie plastique. Puls [58], [86] exprime ainsi une formulation de la limite de solubilité en fonction des énergies mises en jeu au cours de la précipitation et de la dissolution :

$$C_{TSS_{Puls}} = C_{TSS} \times \exp\left(\frac{W_{inc}}{RT}\right) \quad (2.26)$$

où  $C_{TSS}$  correspond à l'équilibre thermodynamique et  $W_{inc}$  s'exprime comme suit :

$$\begin{cases} W_{inc}^{TSSP} = W_{el} \\ W_{inc}^{TSSD} = W_{el,p} - W_{plas} \\ W_{inc}^{TSSG} = W_{el,p} + W_{plas} \end{cases} \quad (2.27)$$

avec  $W_{el}$  l'énergie de déformation élastique totale de la matrice et des hydrures précipités, et  $W_{el,p} - W_{plas}$  l'énergie de déformation élastique restante et  $W_{plas}$  l'énergie d'accommodation plastique. Puls [86] explique donc que la  $C_{TSSP}$  est gouvernée par la germination des hydrures et une énergie d'accommodation provenant de la différence de densité entre les hydrures et la matrice, et que la  $C_{TSSD}$  est gouvernée par des effets plastiques. Il distingue également le cas où la précipitation se produit par croissance d'hydrures préexistants et non germination de nouveaux hydrures.

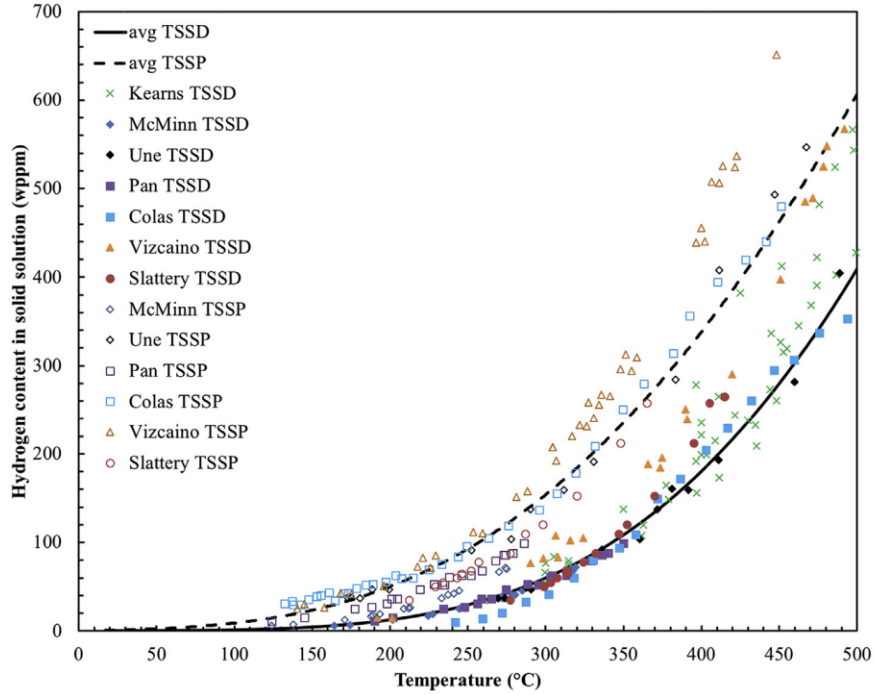


Figure 2.8: Données expérimentales des valeurs de  $C_{TSSD}$  et  $C_{TSSP}$  de plusieurs auteurs, regroupées par [44].

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

Lorsqu'une contrainte positive est appliquée, la température de la limite de solubilité en précipitation augmente de  $0,08 \pm 0,02$  °C/MPa [87] du fait d'une diminution du potentiel chimique de l'hydrogène par la contrainte [88]. Dans ces conditions la limite de solubilité peut s'exprimer comme suit [61], [66] :

$$C_{TSS_x} = C_{TSS} \times \exp\left[\frac{p_h \bar{V}_H}{RT} - \frac{W_{\text{int}}}{RT}\right] \quad (2.28)$$

avec  $\bar{V}_H^h \approx 1,5$  cm<sup>3</sup>/mol [70], [89] et  $W_{\text{int}}$  est l'énergie d'interaction entre la contrainte extérieure appliquée et la déformation d'accommodation induite par la formation d'hydrures, qui s'exprime [58], [62], [65], [66] :

$$W_{\text{int}} = \frac{\bar{V}_{\text{Zr}}}{x} \cdot \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij}^{\text{hydrures}} \quad (2.29)$$

où  $\bar{V}_{\text{Zr}}$  est le volume molaire d'hydrure,  $\sigma_{ij}$  est la contrainte externe,  $\epsilon_{ij}^{\text{hydrures}}$  est la déformation de la matrice due à l'insertion d'hydrures, et  $x$  est la stœchiométrie ( $\text{ZrH}_x$ ). Une variante de cette expression permet de prendre en compte un terme d'interaction dû à l'hydrogène en solution solide. Avec cet élément en plus, et dans le cas de la précipitation, l'énergie d'interaction s'écrit :

$$W_{\text{int}} = \frac{\bar{V}_{\text{Zr}}}{x} \cdot \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij}^{\text{hydrures}} - \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij}^{\text{hydrogene}} \cdot \bar{V}_{\text{Zr}} \quad (2.30)$$

Dans le cas de la dissolution les signes sont opposés.

### 2.3.2.4 Modélisation de la cinétique de précipitation des hydrures et de la dissolution de l'hydrogène

La variation d'hydrogène en solution solide s'écrit comme suit :

$$\frac{dC_{ss}}{dt} = -K(C_{ss} - C_{TSSx}) \quad (2.31)$$

où  $K$  est le coefficient cinétique et  $C_{TSSx}$  la limite de solubilité en précipitation ( $x = P$ ) ou en dissolution ( $x = D$ ). Deux modèles sont décrits ci-dessous ; (i) le modèle introduit par Marino [90] prenant en compte la germination des hydrures et la dissolution de l'hydrogène en solution solide ; (ii) le modèle Hydride Nucleation Growth Dissolution (HNGD) développé par Lacroix et al. [81] ajoutant un terme de croissance des hydrures.

#### Modèle de Marino

Dans le cas du modèle de Marino [90], repris par Courty et al. [68], [91], lorsque la concentration d'hydrogène en solution solide dépasse la  $C_{TSSP}$  il y a précipitation de l'hydrogène en solution solide sous la forme d'hydrogène précipité, c'est à dire une diminution de la valeur de  $C_{ss}$  et une augmentation de  $C_{pp}$ . Au contraire, lorsque la limite de solubilité en dissolution est atteinte, la concentration en solution solide  $C_{ss}$  augmente et la concentration précipitée  $C_{pp}$  diminue, ce qui donne :

- Précipitation :

$$\text{Si } C_{ss} > C_{TSSP}, \left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{ss}}{dt} = -\nabla \cdot J - K_n(C_{ss} - C_{TSSP}) \\ \frac{dC_{pp}}{dt} = K_n(C_{ss} - C_{TSSP}) \end{array} \right\} \quad (2.32)$$

avec  $K_n$  le coefficient cinétique de la précipitation en germination mesuré par Kammenzind et al. [92] :

$$\sqrt{K_n} = A_\alpha \times \exp\left(-\frac{Q_\alpha}{RT}\right) \quad (2.33)$$

où  $A_\alpha \approx 62,3 \text{ s}^{-1/2}$  et  $Q_\alpha \approx 4,12 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$ . Dans ce cas  $\frac{dC_{pp}}{dt}$  est positif, il y a bien une augmentation de la concentration d'hydrures,

- Dissolution :

$$\text{Si } C_{ss} \leq C_{TSSD} \text{ et } C_{pp} > 0, \left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{ss}}{dt} = -\nabla \cdot J + K_D(C_{TSSD} - C_{ss}) \\ \frac{dC_{pp}}{dt} = -K_D(C_{TSSD} - C_{ss}) \end{array} \right\} \quad (2.34)$$

avec  $K_D$  le coefficient cinétique de dissolution tel que  $K_D \gg K_n$  et  $K_D \gg \frac{l^2}{D_H}$ , où  $l$  est défini comme une longueur microstructurale (espace entre deux sites de germination, comme les dislocations ou les joints de grains). Dans ce cas,  $\frac{dC_{pp}}{dt}$  est négatif, il y a une diminution de la concentration d'hydrures.

Entre les deux, dans la zone d'hystérésis, ni la dissolution ni la précipitation ne se produisent.

Pour continuer, Stafford [93] modifie le modèle BISON utilisé par Courty et al. [68] en intégrant  $f_\alpha$ , la fraction volumique de phase  $\alpha$ , égale à  $1 - f$ . Ce qui donne :

$$\frac{\partial f_\alpha C_{ss}}{\partial t} = -\nabla \cdot f_\alpha J - f_\alpha S \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{M_{ZrH_{1.66}}}{M_H} \frac{f_\alpha S}{1.66} \quad (2.36)$$

avec  $S = \frac{dC_{pp}}{dt}$ . Dans ces deux implémentations la cinétique de précipitation en germination est décrite par une loi d'Arrhenius (équation 2.33). Néanmoins, Courty et al. [91] n'ont pas trouvé de dépendance à la température lors de leurs essais.

La concentration d'hydrogène précipité dans les hydrures est limitée par la formule suivante :

$$C_{\max} = x \frac{M_H}{M_{Zr}} 10^6 \text{ [wppm]} \quad (2.37)$$

avec  $M_H$  et  $M_{Zr}$  respectivement les masses molaires de l'hydrogène et du zirconium. Néanmoins, dans le modèle de Courty et l'implémentation de Stafford, une limite arbitraire bien inférieure à  $C_{\max}$  est implémentée.

Pour continuer, Jernkvist et Massih [65] prennent aussi en compte la fraction volumique d'hydrures dans leur modèle :

$$\frac{df}{dt} = -\frac{1}{\tau} (f - f_e) \quad (2.38)$$

où  $\tau$  est le temps caractéristique  $\frac{l^2}{D_H}$  où  $l = 3,0 \times 10^{-5}$  m et  $f_e$  la fraction volumique d'hydrures qui devrait être atteinte après un temps infini sans modification des conditions, telle que :

$$f_e = \frac{C_{\text{tot}} - C_L}{C_U - C_L} \quad \text{si } C_L \leq C_{\text{tot}} \leq C_U \quad (2.39)$$

avec  $C_L$  la limite de solubilité de l'hydrogène et  $C_U$  la limite inférieure de concentration d'hydrogène dans une phase d'hydrures  $\delta$  pure. Jernkvist et Massih reprennent la valeur donnée par Banerjee [94]  $C_U = 97,30 \text{ mol.m}^{-3}$ .

## Modèle HNGD

Le modèle Hydride-Nucleation-Growth-Dissolution (HNGD) a été développé pendant la thèse de Lacroix [81], [95], [96] à partir d'essais DRX réalisés sur du Zircaloy-4 détendu. Ces essais mettent en évidence une diminution de la concentration d'hydrogène en solution solide même lorsque la limite de solubilité en précipitation n'est pas atteinte. Passelaigne et al. [97], [98] ont ensuite légèrement modifié et implémenté ce modèle dans BISON.

Ainsi, le modèle HNGD prend en compte la dissolution des hydrures, la précipitation de l'hydrogène en solution solide (de la même manière que Courty et al. [68]) et la croissance des hydrures.

## Dissolution des hydrures

L'équation de dissolution est de la même forme que dans le modèle de Courty [68] :

$$\frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = -K_D (C_{ss} - C_{\text{TSSD}}) \quad (2.40)$$

Dans ce modèle, une fonction d'Arrhenius est utilisée pour exprimer la valeur de  $K_D$  en fonction de la température :

$$K_D = K_{D0} \times \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (2.41)$$

avec  $K_{D0} = 4,11 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_D = 0,46 \text{ eV.at}^{-1}$  ( $44386 \text{ J.mol}^{-1}$ ) et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

### Précipitation de l'hydrogène

#### Germination :

La partie germination du modèle HNDG correspond à une précipitation rapide et son expression est comparable à celle utilisée pour la précipitation dans le modèle de Courty :

$$\frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = -K_n(C_{ss} - C_{TSSP}) \quad (2.42)$$

avec une expression de  $K_n$  différente :

$$K_n = K_{n0} f_\alpha \times \exp\left(-\frac{E_{th}}{k_B T}\right) \quad (2.43)$$

où  $K_{n0} = 2,75 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{th}$  l'énergie de formation des hydrures  $\delta$  définie en fonction de la température par un polynôme de degré 3 et  $f_\alpha$  défini par :

$$f_\alpha = 1 - \frac{x_{pp}}{x_\delta} \quad (2.44)$$

où  $x_{pp}$  est la fraction atomique d'hydrures et  $x_\delta$  est la fraction atomique d'hydrogène dans un hydrure  $\delta$  pur (donnée ici environ égale à 0.62). Et :

$$E_{th} = -E_{th0} + E_{th1}T - E_{th2}T^2 + E_{th3}T^3 \text{ [eV.at}^{-1}\text{]} \quad (2.45)$$

avec  $E_{th0} = 0,5655$ ,  $E_{th1} = 4 \times 10^{-4}$ ,  $E_{th2} = 2 \times 10^{-7}$ , et  $E_{th3} = 3 \times 10^{-10}$ .

#### Croissance :

La partie croissance correspond à une précipitation lente, c'est à dire à une croissance des hydrures dans la zone d'hystérésis. Les essais montrent qu'en attendant suffisamment longtemps à température constante, la concentration d'hydrogène en solution diminue jusqu'à la limite de solubilité en dissolution. L'équation suivante est utilisée :

$$\frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = -K_G(C_{\text{tot}} - C_{TSSD})p(1-x)(-\ln(1-x))^{1-1/p} \quad (2.46)$$

avec  $x = \frac{C_{pp}(t)}{C_{\text{tot}} - C_{TSSD}}$  l'avancée de la réaction, et  $p$  le paramètre d'Avrami correspondant à la croissance des plaquettes d'hydrures sans germination, égal à 2,56.

Deux termes sont pris en compte pour définir  $K_G$  : un terme lié à la diffusion  $K_G^D$  et un à la réaction  $K_G^R$ . La valeur de  $K_G$  reflète le processus le plus lent des deux comme étant limitant :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_G^D} + \frac{1}{K_G^R} \quad (2.47)$$

*Contrôle cinétique par la diffusion :  $K_G^D$* 

La croissance des hydrures peut être contrôlée par la diffusion, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que l'hydrogène en solution solide diffuse dans le matériau jusqu'à un germe d'hydrure où il peut précipiter.

$$K_G^D = 5,53 \times 10^5 v_0 f_\alpha \times \exp\left(-\frac{0,9}{k_B T}\right) \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (2.48)$$

avec  $v_0$  est défini par la règle des segments inverses :

$$v_0 = \frac{x_0 - x_\alpha}{x_\delta - x_\alpha} \quad (2.49)$$

où  $x_0$  est la fraction atomique totale d'hydrogène,  $x_\alpha$  est la fraction atomique d'hydrogène dans la phase  $\alpha$  à la frontière  $\alpha/(\alpha + \delta)$  du diagramme de phase. Elle peut être obtenue en convertissant la valeur de  $C_{\text{TSSD}}$  de ppm massique. à pourcentage atomique. Et  $x_\delta$  la fraction atomique d'hydrure à la frontière  $(\alpha + \delta)/\delta$  du diagramme de phase, fittée par un polynôme de degré trois :

$$x_\delta(T[\text{K}]) = -9,93 \times 10^{-11} T^3 + 8,48 \times 10^{-8} T^2 - 5,73 \times 10^{-5} T + 0,6238 \quad (2.50)$$

*Contrôle cinétique par la réaction :  $K_G^R$* 

La croissance des hydrures peut être contrôlée par la réaction en surface, c'est à dire le temps nécessaire pour que l'hydrogène en solution solide réagisse avec la matrice de zirconium pour former une phase hydrure.

$$K_G^R = 1,6 \times 10^{-5} v_0 f_\alpha \times \exp\left(-\frac{E_{th}}{k_B T}\right) \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (2.51)$$

Finalement, une analyse de sensibilité des paramètres de ce modèle a été réalisée par Seok et al. [99]).

**Synthèse de la partie 2.3.2**

La limite de solubilité en précipitation de l'hydrogène et en dissolution des hydrures présente une hystérésis. Cette hystérésis s'explique par l'ajout d'une énergie de déformation d'accommodation de la matrice lors de la précipitation de l'hydrogène [58], [82], [100]. L'application d'une contrainte externe modifie la valeur de ces limites : l'hystérésis diminue avec l'application d'une contrainte. Pour prendre en compte cette modification, Puls [58] ajoute l'énergie d'interaction dans l'expression des limites de solubilité.

La précipitation de l'hydrogène en solution solide et la dissolution des hydrures ont été modélisées par plusieurs auteurs. Le modèle de Passelague et al. [97] s'appuie sur des résultats récents et tient compte de la croissance des hydrures dans la zone d'hystérésis en plus des phénomènes de précipitation et dissolution, ce qui le rend plus complet et proche de la réalité.

**2.3.3 Réorientation des hydrures**

Lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée, les hydrures sont préférentiellement orientés parallèlement à la direction circonférentielle (voir partie 2.3.1). L'observation expérimentale de la DHC a mis en évidence la présence d'hydrures radiaux, c'est à dire parallèles à la direction de sollicitation en pointe de fissure, favorisant la propagation de la fissure. Cette partie discute des mécanismes

de réorientation des hydrures. Les valeurs de contrainte seuil nécessaire pour observer cette modification d'orientation disponibles dans la littérature sont d'abord présentées. L'influence de la teneur en hydrogène sur cette réorientation est discutée dans un second temps. Une troisième partie présente comment cette réorientation est prise en compte dans le modèle de DHC de Massih et Jernkvist [65].

### 2.3.3.1 Contrainte seuil de réorientation

Vizcaino et al. [87] expliquent que sous l'effet d'un chargement, les hydrures germent préférentiellement au niveau des dislocations du fait d'une augmentation de la concentration d'hydrogène en solution solide et d'une diminution de l'énergie nécessaire à accommoder la matrice lors de la précipitation des hydrures dans ces zones. Le plan de précipitation des hydrures microscopiques passent de  $\{0001\}$  aux plans  $\{10\bar{1}i\}$  avec  $i = 0 - 7$  [101]. Ainsi, à partir d'une certaine valeur de la contrainte locale, appelée Threshold Hoop Stress, une partie des hydrures ne précipitent plus comme décrit dans la partie 2.3.1 mais perpendiculairement à la direction du chargement [102], [103]. La Figure 2.9 donne un exemple de cette réorientation. La valeur de la contrainte seuil dépend de l'état métallurgique du matériau et du type de sollicitation :

- La plupart des études sur le Zircaloy-4 détendu fournissent des valeurs comprises entre 80 et 100 MPa [77], [104]–[108]. Les valeurs données par Colas et al. [109] sont comprises entre 150–200 MPa, néanmoins les échantillons ont été prélevés dans un sens inhabituel mettant en avant un effet de la texture sur la valeur de la contrainte seuil. Pour le Zircaloy-2 recristallisé les valeurs sont plutôt comprises entre 40 et 80 MPa [110]–[112].
- La contrainte seuil diminue avec l'augmentation de la bi-axialité du chargement, avec des valeurs évoluant de 75 à 150 MPa (respectivement pour la traction bi-axiale et la traction simple) [38], [113]

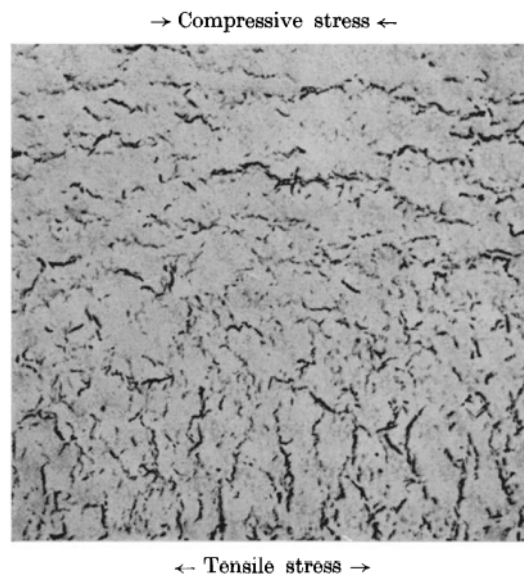


Figure 2.9: Micrographie montrant la réorientation des hydrures sous l'effet d'une contrainte dans du Zircaloy-2 [13].

Pour finir, plusieurs études [104], [109], [114] expliquent que la fraction volumique d'hydrures radiaux augmente avec le nombre de cycles thermiques réalisés jusqu'à une valeur limite qui dépend

de la concentration d'hydrogène initiale. La Figure 2.10 montre cette réorientation en fonction du nombre de cycles réalisés pour deux concentrations d'hydrogène.

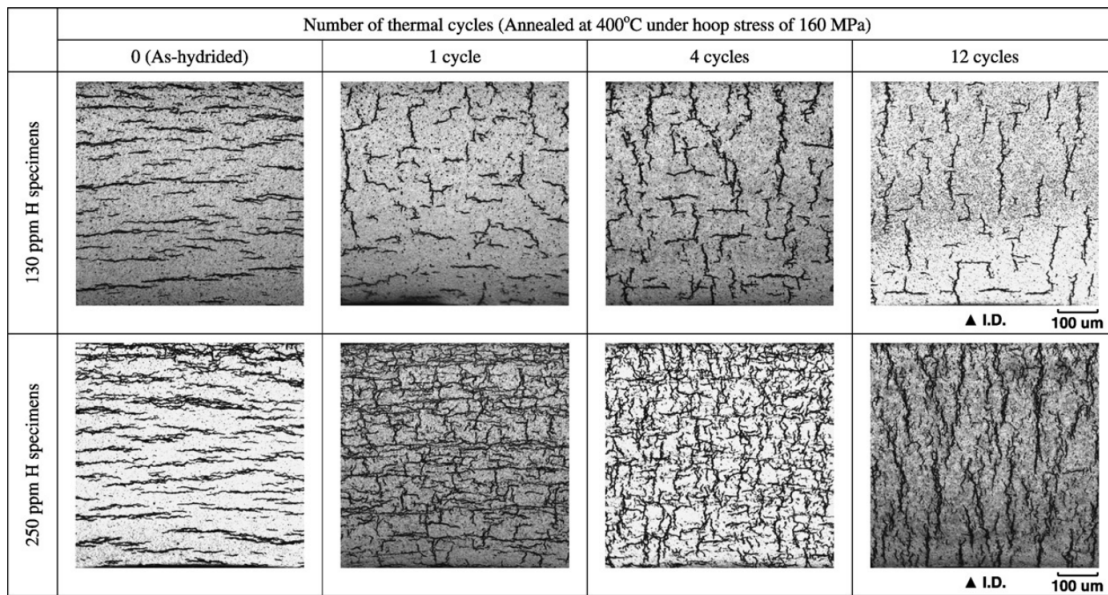


Figure 2.10: Micrographies montrant la réorientation des hydrures en fonction du nombre de cycles thermiques [104].

### 2.3.3.2 Influence de la teneur en hydrogène

Lorsque la température de traitement augmente, la proportion d'hydrures radiaux augmente puisque plus d'hydrogène en solution solide est disponible pour re-précipiter sous chargement mécanique [115], [116].

Cha et al. [117] et Jang et al. [116] expliquent que lorsque la teneur en hydrogène du matériau est importante, la longueur des hydrures radiaux réorientés est plus faible. Ils comparent les résultats pour des teneurs de 250 et 500 wppm : les hydrures circonférentiels bloquent la croissance des hydrures radiaux. Ces observations sont aussi faites par Daum et al. [118] sur des échantillons de 300 et 600 ppm. Colas et al. [109] donne une deuxième explication à cette limitation : le nombre de site favorable à la précipitation d'hydrures radiaux est limité, ce qui expliquerait pourquoi un seuil est atteint malgré l'augmentation du nombre de cycle thermique.

Colas et al. [109], à partir d'études in situ, expliquent que le pourcentage d'hydrures réorientés diminue avec l'augmentation de la concentration d'hydrogène en solution solide alors que la fraction volumique d'hydrures reste constante pour des teneurs supérieures à 200 wppm. Cette observation est aussi faite par Chu et al. dans [119].

### 2.3.3.3 Modèle numérique de réorientation : modèle de Massih et Jernkvist

L'orientation des hydrures influe sur les propriétés mécaniques du matériau. La réorientation des hydrures est modélisée à différentes échelles mais dans le cadre de la DHC l'intérêt se porte sur les modèles macroscopiques. Massih et Jernkvist [120] ont développé un modèle général de réorientation sous contrainte des phases secondaires dans les alliages en 2D et l'appliquent aux alliages de zirconium hydrurés avant de fournir un modèle 3D [65]. Dans ce modèle, l'orientation

des hydrures est une orientation macroscopique moyenne dépendant de l'orientation des germes microscopiques : en fonction de la température et de la contrainte un paramètre appelé  $n_i$  donne la fraction de germes d'hydrures orientés dans la direction  $i$  à un instant donné. Ainsi, la fraction volumique d'hydrures orientés dans la direction  $i$ , est égale à  $f \times \theta_i$  et la variation de la fraction volumique s'écrit comme suit :

$$\frac{df_i}{dt} = [\theta_i \Omega(f) + n_i(1 - \Omega(f))] \frac{df}{dt}, \text{ si } \frac{df}{dt} > 0, \quad (2.52)$$

avec  $\theta_i$  l'orientation moyenne des hydrures, et  $\Omega(f)$  une fonction empirique sans dimension, continue et décroissante entre 0 et 1, où  $\Omega(0) = 0$  et  $\Omega(1) = 1$  et  $n_i$  est défini, après dérivation d'un modèle de germination [16], comme suit :

$$n_i(T, \sigma_{kl}) = \frac{n_{0i} \times \exp\left(\frac{v_c^h \times \epsilon_{kl}^{T_i} \times \sigma_{kl}}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^3 n_{0j} \times \exp\left(\frac{v_c^h \times \epsilon_{kl}^{T_j} \times \sigma_{kl}}{k_B T}\right)} \quad (2.53)$$

avec  $n_{i0}$  la fraction volumique des germes d'hydrures dans la direction  $i$  (normale à l'hydrure) lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée,  $\sigma_{kl}$  le tenseur de contrainte de Cauchy,  $v_c^h$  le volume attribué à un germe de taille critique, et  $\epsilon_{kl}^{T_i}$  le tenseur de déformation d'accommodation de la matrice. Finalement, l'orientation moyenne des hydrures est définie par :

$$\frac{d\theta_i}{dt} = (1 - \Omega(f)) \frac{(n_i - \theta_i) df}{f dt} \text{ si } \frac{df}{dt} > 0 \quad (2.54)$$

Jernkvist et Massih [65] utilisent les paramètres suivants :  $\Omega(f) = \tanh(62,5 \times f)$ ,  $v_c^h = 1,38 \times 10^{-26} \text{ m}^3$ , et  $(n_{r0}, n_{\theta0}, n_{z0}) = (0,98 ; 0,01 ; 0,01)$ .

### Synthèse de la partie 2.3.3

Dans le cas du gainage en Zircaloy-4 détendu, les hydrures précipitent préférentiellement dans le plan  $\{10\bar{1}7\}$ , de façon inter- et intragranulaire et orientés circonférentiellement. Néanmoins, lorsqu'une contrainte est appliquée, une partie des hydrures dissouts précipitent radialement, c'est-à-dire perpendiculairement à la direction de sollicitation. Une contrainte seuil à partir de laquelle cette réorientation a lieu a été déterminé de l'ordre de 80 à 100 MPa. Le pourcentage d'hydrures réorientés est plus faible lorsque la teneur en hydrogène est supérieure à la limite de solubilité à la température maximale atteinte.

## 2.3.4 Déformation de misfit

### 2.3.4.1 Observations expérimentales

Les études expérimentales réalisés pour la détermination de la valeur de la déformation de misfit consistent à évaluer le changement de volume par atome de zirconium lors du changement de structure cristallographique résultant de la précipitation de l'hydrogène (HCP à FCC). Hellouin de Menibus et al. [100] expliquent qu'il existe deux hypothèses concernant l'anisotropie de l'expansion du matériau causée par la présence d'hydrures.

La première, appelée Pure Lattice Transformation Strains (PLTS), considère que la déformation est accommodée perpendiculairement et parallèlement à l'orientation de l'hydrure. Elle a permis de calculer un changement de volume de 17,2 % causé par la précipitation d'hydrures  $\delta$ , et de 12,3 % par les hydrures  $\gamma$  à température ambiante [102], et de 19,29 et 18,67 % à 200 °C [121]. Menibus et

al. [100] observent aussi une dépendance à la température de l'augmentation de volume : 16,68 % à 25 °C, 18,25 % à 300 °C et 19,01 % à 500 °C. La Figure 2.11 synthétise ces résultats. Cette expansion est anisotrope : la variation de volume est 1,60 fois plus importante dans la direction axiale à température ambiante [100]. Néanmoins, cette anisotropie diminue avec l'augmentation de la température : elle vaut 1,52 à 300 °C et 1,47 à 500 °C [100], [121].

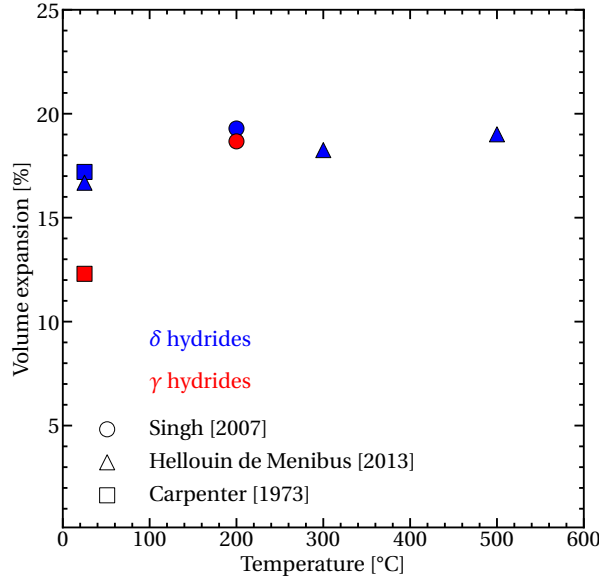


Figure 2.11: Évolution de l'augmentation du volume lors de la précipitation d'hydrures  $\delta$  et  $\gamma$  en fonction de la température [100], [102], [121].

En considérant la relation d'orientation entre les plaquettes d'hydrure et le zirconium  $(111)_\delta \parallel (0001)_{\alpha\text{-Zr}}$ , la valeur de la déformation dite de misfit  $\epsilon^{\text{hydrures}}$  peut être calculée. Singh et al. [121] donnent l'expression suivante :

$$\begin{cases} \epsilon_{\parallel}^{\text{hydrure}} = 0,03888 + 2,315 \times 10^{-5}T \\ \epsilon_{\perp}^{\text{hydrure}} = 0,06646 + 1,9348 \times 10^{-5}T \end{cases} \quad (2.55)$$

où  $\epsilon_{\parallel}^{\text{hydrure}}$  est la déformation dans la direction  $\langle a \rangle$  (plans  $[1\bar{1}00]$  et  $[11\bar{2}0]$ ), c'est-à-dire dans la direction parallèle à l'orientation de l'hydrure, et  $\epsilon_{\perp}^{\text{hydrures}}$  dans la direction  $\langle c \rangle$  (plan  $[0001]$ ), c'est-à-dire normale à l'orientation de l'hydrure. Ces valeurs sont utilisées dans le modèle DHC de Xia et Zhang [66], [73]. D'autres valeurs sont rapportées par Carpenter [102] et Hellouin de Menibus [100] montrant une faible dépendance à la température :

$$\begin{cases} \epsilon_{\parallel}^{\text{hydrure}} = 0,0458 \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ et } 0,0492 \text{ à } 300^\circ\text{C} \\ \epsilon_{\perp}^{\text{hydrure}} = 0,0722 \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ et } 0,0748 \text{ à } 300^\circ\text{C} \end{cases} \quad (2.56)$$

Shi et Puls [122] donnent une déformation normale au plan de l'hydrure  $\epsilon_{\perp}^{\text{hydrure}}$  égale à 0,054, mais peu d'informations sont données quant à la provenance de cette valeur.

La deuxième hypothèse proposée est celle de Pure Shear Transformation Strain (PSTS). Elle est développée par Perovic et al. [123] et Weatherly [124] et considère que la déformation est

entièrement accommodée dans la direction normale à l'épaisseur des hydrures. Perovic et al. [123] expliquent que la transformation de la maille HCP en FCC se fait sous l'effet du mouvement des dislocations  $\frac{a}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle$  dans le plan basal. Ainsi, la déformation est purement accommodée dans la direction axiale  $\langle c \rangle$ . Hellouin de Menibus [100] rapporte la valeur de misfit suivante :

$$\begin{cases} \epsilon_{\parallel}^{\text{hydride}} = 0 \\ \epsilon_{\perp}^{\text{hydride}} = 0,1823 \end{cases} \quad (2.57)$$

Pour exprimer cette déformation dans le repère de la structure, Gong et al. [125], Lin et al. [126] ou encore Blackmur et al. [127], utilisent les facteurs de Kearns [128]–[131] tel que :

$$\epsilon_{ii}^{\text{hydrures}} = f_{ii}\epsilon_{\perp}^{\text{hydride}} + (1 - f_{ii})\epsilon_{\parallel}^{\text{hydride}} \quad (2.58)$$

Ces études sont réalisées sur des éprouvettes planes. Les valeurs de  $f_i$  reportées dans Lin et al. [126] sur du Zircaloy-4 détendu et Gong et al. [125] et Blackmur et al. [127] sur du Zircaloy-4 recristallisé, correspondent respectivement à  $f_{11} = 0,07$  et  $0,107$  (direction radiale),  $f_{22} = 0,27$  et  $0,219$  (direction tangentielle), et  $f_{33} = 0,65$  et  $0,673$  (direction normale). Dans le cas d'un repère polaire les coefficients sont  $f_r = 0,6$ ,  $f_{\theta} = 0,3$  et  $f_z = 0,1$  [100]. La déformation de misfit ne dépend donc pas de l'orientation des hydrures mais de la texture cristallographique.

### 2.3.4.2 Modélisation de la déformation induite par les hydrures

Pour prendre en compte la présence des hydrures Xia et al. [66] ajoutent un terme de déformation lié à la déformation de misfit dans leur modèle :

$$\dot{\epsilon}^{hr} = \dot{f}\epsilon^{\text{hydride}} \quad (2.59)$$

où  $\dot{f}$  est la variation de la fraction volumique d'hydrures, et  $\epsilon^{hr}$  la déformation anisotrope générée par les hydrures.

Jernkvist et al. [65] relie la déformation de misfit à la distribution de l'orientation des hydrures :

$$\dot{\epsilon}_{kl}^{hr} = \frac{d}{dt} \left( f \sum_{j=1}^3 \theta_j \epsilon_{kl}^{\text{hydride}} \right) \quad (2.60)$$

Ainsi, du fait de l'anisotropie de la déformation de misfit la déformation varie selon le paramètre  $\theta_j$ .

## 2.3.5 Comportement à rupture

### 2.3.5.1 Fragilisation des alliages de zirconium

La Figure 2.12 présente deux faciès de rupture d'une éprouvette en Zircaloy-4 sollicitée à température ambiante sans hydrures à gauche et avec hydrures à droite. Le faciès de gauche présente un mode de rupture ductile typique du comportement à rupture de la matrice du Zircaloy-4, tandis que le faciès de droite correspond à un mode rupture fragile des hydrures [119]. Cette image illustre la réduction de ductilité observée en présence d'hydrures dans le matériau [132]–[134]. Des essais de traction à température ambiante réalisés sur des éprouvettes contenant 50 wppm d'hydrogène et

principalement des hydrures orientés radialement au sens de sollicitation cassent à 0 % de réduction de section et 0,2 % de l'élongation totale contre 34 et 6 % avec des hydrures orientés aléatoirement [135]. De plus, les hydrures ont un effet durcissant en agissant comme des inclusions fragiles et font obstacles aux dislocations (directement ou par l'intermédiaire des champs mécaniques qu'ils génèrent [45]).

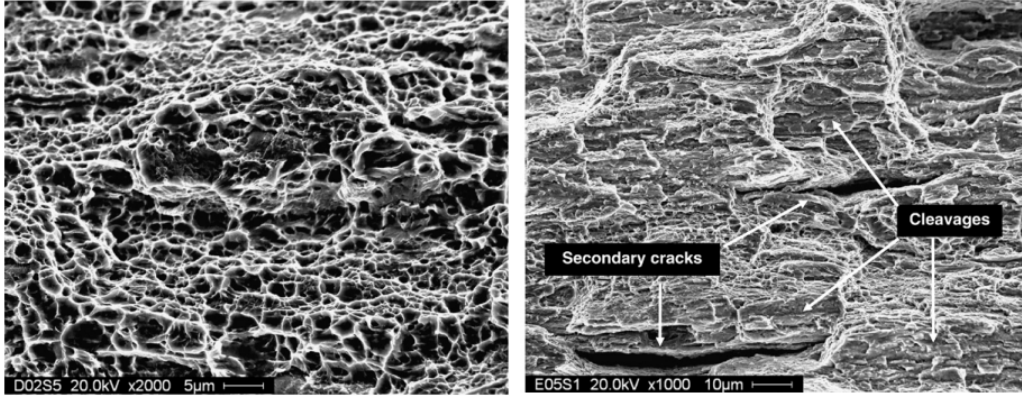


Figure 2.12: Observations au MEB de faciès de rupture du Zircaloy-4, avec des hydrures radiaux à gauche, et sans hydrures à droite [119].

### 2.3.5.2 Contrainte à rupture

L'émission acoustique (AE) est utilisée par plusieurs auteurs afin de mesurer la contrainte à rupture des hydrures dans du Zr-2.5%Nb recristallisé [136]–[138] lors d'essais de traction sur des éprouvettes provenant d'un morceau de gaine aplati. Ces éprouvettes sont usinées de sorte à ce que les hydrures circonférentiels se retrouvent parallèles à la direction de chargement. Les éprouvettes ont ensuite été chargées en hydrogène (100 wppm dans [137], [138] et entre 20 et 180 dans [136]). L'AE permet de mesurer les libérations d'énergie pendant l'essai (appelées événements) et les auteurs tracent la valeur cumulée de ces événements en fonction du temps. Ils associent le changement de pente de cette courbe à une propagation de fissure. A basse température (<150 °C), la rupture des hydrures est fragile. Choubey et Puls [137] donnent une valeur de  $\sigma_{\text{hydrure}}^f = 520$  MPa à 100 °C et Shi et Puls [138] donnent une valeur d'environ 650 MPa entre 25 et 130 °C. Ces résultats apparaissent sur la Figure 2.13. A plus haute température, la contrainte à rupture des hydrures suit l'évolution de la limite d'élasticité du matériau (qui devient inférieure à la contrainte de rupture des hydrures avec l'augmentation de la température). Pour mesurer la contrainte à rupture des hydrures à plus haute température il faudrait utiliser un matériau plus dur ou des éprouvettes entaillées pour augmenter les contraintes dans l'éprouvette [138].

Plus récemment, Kubo et al.[139] ont réalisé des essais de traction sur des anneaux en Zircaloy-2 (80 % recristallisé avec une fine épaisseur de zirconium en paroi interne) avec et sans entaille (contraintes et déformations planes, respectivement) chargés entre 90 et 130 wppm d'hydrogène et soumis à un cycle thermique de réorientation des hydrures. Un modèle éléments finis a permis de reproduire leurs essais de traction et de déterminer la contrainte à rupture des hydrures en prenant en compte la contrainte associée à la précipitation des hydrures  $\sigma_{\text{hydrure}}$  (dont l'expression dépend de la forme de l'hydrure). Finalement, ils trouvent une valeur de 710 MPa entre 25 °C et 250 °C (Fig. 2.13).

Shi et Puls [141] expriment l'évolution de la contrainte à rupture des hydrures comme suit (à partir de données non-publiées) :

$$\sigma_{\text{hydrure}}^f = 675,7 - 0,09096 \times T[\text{K}] \pm 45 \text{ MPa} \quad (2.61)$$

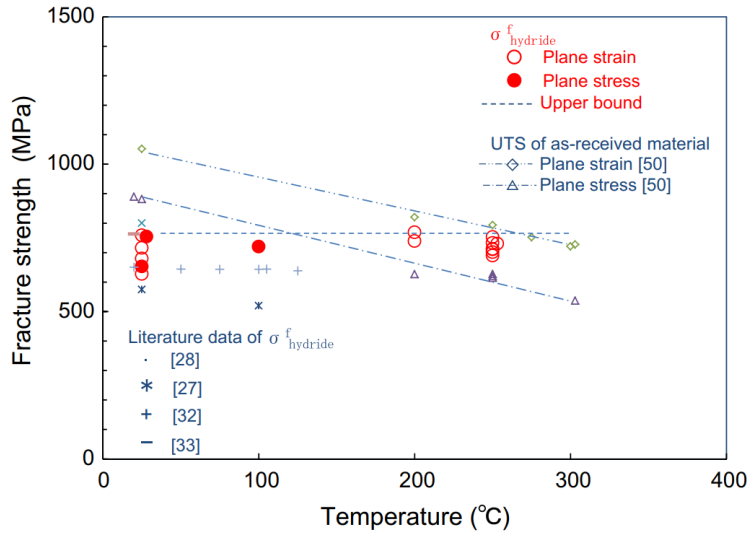


Figure 2.13: Evolution de la contrainte à rupture des hydrures en fonction de la température pour différentes études d'après Kubo et al. [139]. Les références de l'article correspondent à : [28] à Kerr et al. [140], [27] à Choubey et Puls [137], [32] à Shi et Puls [138] et [33] à Simpson [136].

Ce qui donne 628 MPa à 250 °C et 637 MPa à 150 °C. Cette expression est utilisée dans le modèle de Xia et al. [66] présenté plus loin dans la partie 2.4.5.7. Plus tôt, une expression en fonction du module d'Young du matériau avait été proposé par Shi et Puls [122] par manque d'information sur cette valeur, telle que :

$$\sigma_{\text{hydrure}}^f = 7,357 \times 10^{-3} E [\text{MPa}] \quad (2.62)$$

Cette expression est utilisée dans le modèle de Varias et Massih [62] (voir partie 2.4.5.7).

### 2.3.5.3 Ténacité des hydrures

Simpson et Cann [142] ont déterminé la valeur de la ténacité des hydrures  $K_{IC}^{\text{hr}}$  à partir d'essais sur des éprouvettes CT en Zr-2.5%Nb chargées en hydrogène à 20 °C et 300 °C. Ils obtiennent une ténacité de  $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  et  $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , respectivement. Xia et al. [66] donnent une expression linéaire en fonction de la température :

$$K_{IC}^{\text{hr}} = 7,2727 \times 10^{-3} (T - 300) + 0,8182 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \quad (2.63)$$

#### Synthèse des parties 2.3.4 et 2.3.5

Lors de leur précipitation, les hydrures génèrent une déformation dite de misfit correspondant à l'accommodation de la matrice. Cette déformation est anisotrope et ne dépend que très peu de la température. Les hydrures peuvent entraîner une rupture fragile à des températures pour lesquelles la limite d'élasticité du matériau est supérieure à la contrainte à rupture des hydrures et leur présence dans les alliages de zirconium résulte en une diminution de la ductilité et un durcissement du matériau.

La déformation de misfit est prise en compte dans les modèles de diffusion continus de Xia et al. [66] et Jernkvist et Massih [65]. La valeur de la contrainte à rupture des hydrures est un paramètre clé pour la modélisation de la DHC. Par exemple, Xia et al. [66] utilisent l'expression donnée par Shi et Puls [141]. Varias et Massih [62] celle donnée par Shi et Puls [122] et Jernkvist [143] celle donnée par Barraclough et al. [144].

## 2.4 La fissuration différée par hydruration (DHC)

### 2.4.1 Description du phénomène

La fissuration différée par hydruration ou *Delayed Hydride Cracking* (DHC) en anglais, est un phénomène multi-physique se caractérisant par la répétition de trois étapes : la diffusion de l'hydrogène en pointe de fissure, la précipitation d'hydrogène en solution solide sous la forme d'hydrures, et leur rupture fragile. Les hydrures précipitent dans les zones de forte contrainte ou de concentration de contrainte, comme en pointe de fissure. Pour expliquer l'augmentation du nombre d'hydrures dans ces zones, deux visions existent.

#### 2.4.1.1 Diffusion First Model (DFM) ou Potentiel Chimique

Ce modèle est développé par Puls et Dutton. Puls [58] justifie la diffusion de l'hydrogène en solution solide vers les zones à forte contrainte par l'effet de cette dernière sur le potentiel chimique. A partir de la Figure 2.7, le potentiel chimique  $\mu_H^D(r, p)$  est moteur de la diffusion de l'hydrogène dans le zirconium sous l'effet d'une pression hydrostatique  $p_h(r)$  tel que [145], [146] :

$$\mu_H^D(r, p) = \mu_H^0 + RT \ln C_H^D(r, p) - p_h(r) \bar{V}_H \quad (2.64)$$

où  $\mu_H^0$  est le potentiel chimique du cristal non contraint. Lorsque la contrainte est nulle, l'équation précédente devient :

$$\mu_H^D(r, p) = \mu_H^0 + RT \ln C_H^D(r, p) \quad (2.65)$$

A l'équilibre, le potentiel chimique de la zone contrainte et de la zone non contrainte sont égaux, ce qui signifie la concentration dans la partie contrainte  $C_H^D(r, p)$  est plus importante que la concentration dans la partie non contrainte  $C_H^D(r, 0)$  telle que :

$$C_H^D(r, p) = C_H^D(r, 0) \exp[p_h(r) \bar{V}_H / RT] \quad (2.66)$$

La même démarche peut être appliquée en présence d'hydrures. La présence d'une contrainte de traction génère donc un gradient de potentiel chimique résultant de l'accumulation d'hydrogène dans les zones les plus contraintes : la contrainte de traction déforme la matrice, réduisant l'énergie du système et attire les atomes d'hydrogène dans cette zone. Ces formules correspondent à l'équation de diffusion de l'hydrogène présentée dans la partie 2.2.3.1.

#### 2.4.1.2 Precipitation First Model (PFM) ou Concentration Gradient

Ce modèle principalement développé par un groupe de chercheurs coréens mené par Kim, explique autrement la diffusion de l'hydrogène en solution solide en pointe de fissure [147]–[151] après des critiques du modèle de Dutton-Puls [152]. Selon lui, le chargement permet la germination d'hydrures seulement en pointe de fissure, conduisant à une diminution locale de la concentration d'hydrogène en solution solide en pointe de fissure et à la diffusion de l'hydrogène en solution solide vers la pointe de fissure sous l'effet du gradient de concentration. Dans le modèle précédent, la diffusion sous l'effet du gradient de concentration se fait vers le reste de l'éprouvette. Kim explique que le modèle de Dutton-Puls ne permet pas d'expliquer pourquoi (i) la vitesse de DHC est indépendante du facteur d'intensité des contraintes, (ii) la DHC est dépendante de l'historique thermique et plus précisément de l'approche à la température d'essai et (iii) il y a un effet de la taille des hydrures sur la vitesse de DHC. Mais ses arguments sont contredits par Puls dans [57].

### 2.4.2 Montages expérimentaux et protocole expérimental

La DHC est étudiée expérimentalement à l'aide de différents essais. Le Tableau 2.4 reprend quelques types d'essais disponibles dans la littérature réalisés sur des alliages de zirconium et le Tableau 2.5 le protocole expérimental utilisé lors des essais. La plupart des essais ont été réalisés sur du Zr-2.5%Nb et proposent de propager la fissure dans l'axe du tube. Le Tableau 2.5 montre que le protocole expérimental utilisé pour les essais est le même d'une étude à l'autre : la Figure 2.14 synthétise ces observations et représente l'évolution de la température et du chargement d'un essai de DHC type. Le cycle thermique permet de maximiser la concentration d'hydrogène en solution solide. Les températures d'essai sont comprises entre 150 et 300 °C : dans cette gamme de température le comportement des hydrures peut être fragile (en fonction de la limite d'élasticité du matériau étudié), ce qui ne serait pas le cas à plus haute température, tandis qu'à plus basse température la concentration d'hydrogène en solution solide serait plus faible et les durées d'essai trop longues.

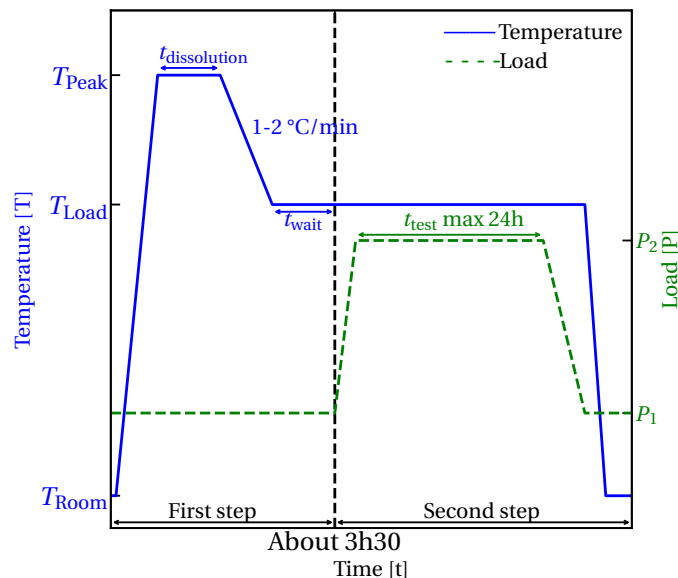


Figure 2.14: Évolution typique de la température et du chargement en fonction du temps d'un essai de DHC.

#### Synthèse des parties 2.4.1 et 2.4.2

La DHC est historiquement étudiée sur le Zr-2.5%Nb, mais depuis une dizaine d'années de plus en plus d'études s'intéressent au Zircaloy-4 et notamment avec des campagnes d'essais (sur des éprouvettes PLT) internationales portées par l'IAEA [159], [171]. Néanmoins, dans un souci de représentativité des conditions d'entreposage à sec, la propagation de la fissure doit se faire dans l'épaisseur de la gaine. Les protocoles expérimentaux décrits d'une étude à l'autre sont similaires : un cycle thermique est réalisé permettant de maximiser la concentration d'hydrogène en solution solide en chauffant l'éprouvette à une température plus élevée ( $T_{pic}$ ) que la température d'essai.



Mat.	[H] [wppm]	$T_{Peak}$ [°C]	$t_{dissolution}$ [min]	$T_{Load}$ [°C]	$t_{wait}$ [min]	Ref.
Zr-2.5%Nb détendu	60-100	$C_{TSSP}+10$	/	160-280	0	[168]
	100	350	60	250-283	120-180	[158]
	60	300	60	250	0	[169]
Zr-2.5%Nb double melted	40-80	320-350	90	160-280	60	[157]
Zy-2 recristallisé	150	$T_{Load} + 50$	/	200-300	30	[170]
Zy-4 (détendu et recristallisé)	200	$T_{Load}+50-70$	60	200-300	30	[159]

Table 2.5: Exemples de paramètres d'essais utilisés pour étudier la DHC sur des alliages de zirconium.

programme expérimental [171] donne quatre méthodes pour évaluer la valeur du facteur d'intensité des contraintes seuil :

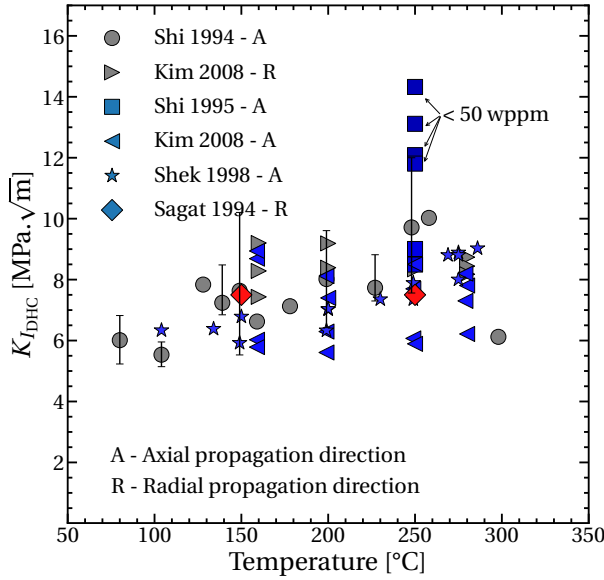
- Multiple specimens method : cette méthode consiste à mesurer la vitesse de propagation de la fissure  $v_{DHC}$  à partir d'essais à différentes valeurs de chargement appliqué initial  $K_I$ . La valeur de  $K_{I_{DHC}}$  correspond à la valeur  $v_{DHC} = 0$ .
- Constant displacement method : cette méthode consiste à imposer un déplacement correspondant à une valeur connue de  $K_I$ . La valeur de  $K_{I_{DHC}}$  est atteinte lorsque la valeur de la force reste inchangée pendant 24 heures.
- Uploading method : cette méthode consiste à appliquer un faible chargement et à l'augmenter de 5 % toutes les 24 heures jusqu'à la propagation de la fissure. La valeur de  $K_{I_{DHC}}$  est calculée à partir de la valeur de la force précédent la propagation de la fissure, par exemple [155], [162].
- Downloading method : à contrario de la précédente, cette méthode consiste à imposer un chargement décroissant jusqu'à ce que la propagation de la fissure soit arrêtée pendant 24 heures. La valeur de  $K_I$  correspond à  $K_{I_{DHC}}$ , par exemple [150], [160], [164], [165], [167], [171].

Plus de détails sont donnés dans le rapport de l'IAEA [171].

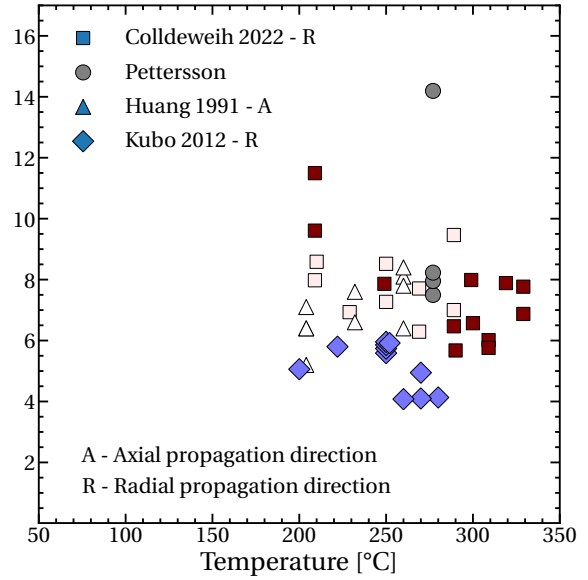
#### 2.4.3.1 Influence de la température

La Figure 2.15 donne l'évolution de la valeur du facteur d'intensité des contraintes seuil en fonction de la température pour des essais sur Zr-2.5%Nb à gauche [122], [141], [154], [155], [161], sur Zircaloy-2 au centre [160], [162], [167], [172] et Zircaloy-4 à droite [164], [165], [171]. Pour les trois matériaux, deux régimes sont observés : le premier où  $K_{I_{DHC}}$  augmente faiblement avec la température et le second où il augmente beaucoup plus fortement. La température de transition entre les deux est comprise entre 240 °C et 310 °C (par exemple, pour le Zircaloy-4 la valeur est comprise entre 3 et 7 MPa $\sqrt{m}$  au niveau du premier régime et atteint 16 MPa $\sqrt{m}$  à 307 °C). Cette augmentation s'explique par la diminution de la limite d'élasticité des alliages de zirconium avec

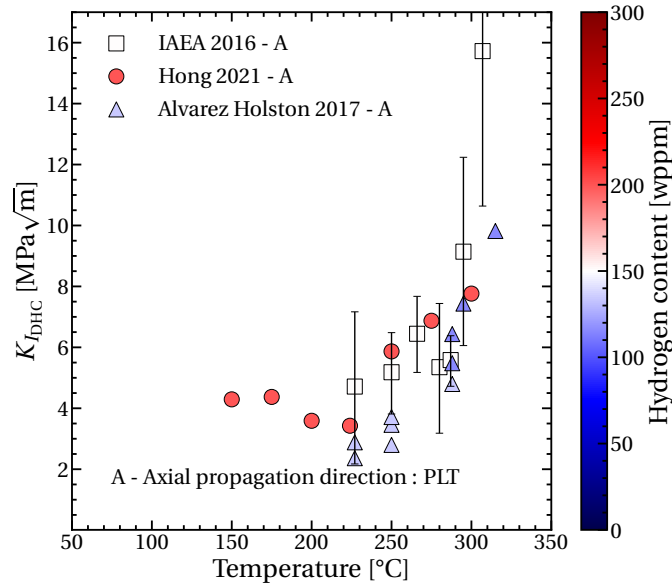
la température et l'apparition de plasticité en pointe de fissure ralentissant la propagation de la fissure.



(a) Zr-2.5%Nb



(b) Zircaloy-2



(c) Zircaloy-4

Figure 2.15: Revue des valeurs de ténacité en DHC disponibles dans la littérature en fonction de la température pour différentes études et pour trois alliages de zirconium. La couleur dépend de la concentration en hydrogène.

### 2.4.3.2 Influence de la texture

L'influence de la texture sur la DHC et la valeur du facteur d'intensité des contraintes seuil ont été étudiées par plusieurs auteurs [160], [173]–[177]. La Figure 2.16 provient d'un article de Kim et al. [177] et reprend les données des articles cités précédemment. La valeur de  $K_{I_{DHC}}$  diminue lorsque la proportion de grains dont le plan basal est orienté parallèlement au plan de fissure augmente. Comme les hydrures ont tendances à précipiter parallèlement au plan basal, cette tendance était attendue [58].

Les points traversés d'une croix sur la Figure 2.16 proviennent d'éprouvettes CCT, dont le plan de propagation est le plan  $(z-\theta)$  et la direction de propagation est suivant l'axe  $\vec{z}$ . Les autres données viennent d'essais sur éprouvettes CB (même plan de propagation mais direction de propagation suivant  $\vec{r}$ ). Les résultats montrent une influence de la direction de propagation de la fissure sur la valeur de  $K_{I_{DHC}}$  (par exemple, pour  $F = 0,2$ , elle est de  $15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  avec les éprouvettes CCT contre  $18 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  avec l'éprouvette CB). Ce résultat est retrouvé dans Kim et Cheong [150] avec des essais comparant les deux mêmes types d'éprouvettes, trouvant des valeurs environ  $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  plus élevées en propagation radiale.

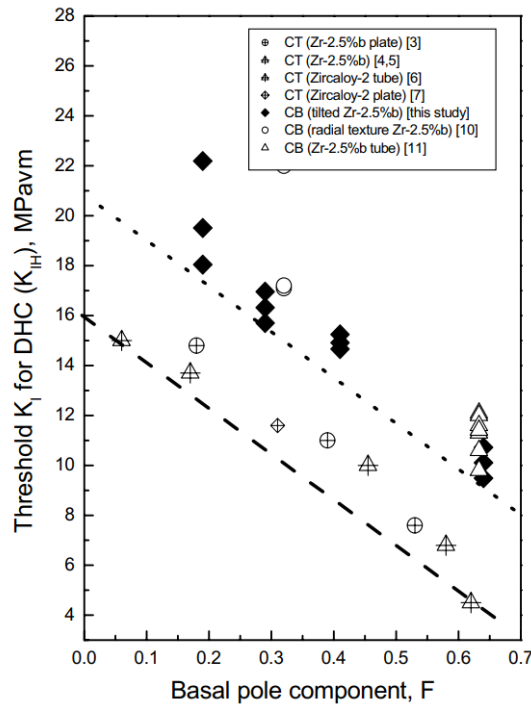


Figure 2.16: Evolution du facteur d'intensité des contraintes seuil en fonction de la proportion de grains dont l'axe c est proche de la direction de traction [177]. Les sources correspondent à : [3] [173], [4] [174], [5] [178], [6] [160], [7] [175], [10] [176], [11] [179] et [this study] [177]

### 2.4.3.3 Influence de la concentration d'hydrogène en solution solide

La Figure 2.15 permet d'observer l'influence de la concentration en hydrogène sur les valeurs de  $K_{I_{DHC}}$ . La plupart des études n'associent pas une valeur exacte de la concentration d'hydrogène à chaque essai mais un intervalle pour l'ensemble des essais réalisés. En-dessous de 50 ppm massique une augmentation du facteur d'intensité des contraintes seuil est observée sur la Figure 2.15a. Cela s'explique par la faible quantité d'hydrogène disponible pour diffuser et former des hydrures en

pointe de fissure.

#### 2.4.3.4 Temps d'incubation

Le temps d'incubation est défini de deux façons différentes selon les auteurs. Pour ce qui est des études sur le Zr-2.5%Nb, Singh et al. [157] expliquent qu'il correspond au temps entre deux propagations de la fissure. C'est à dire le temps nécessaire pour que l'hydrogène en solution solide diffuse en pointe de fissure, précipite sous forme d'hydrure et croisse jusqu'à atteindre la longueur critique au chargement donné [145] : c'est le temps entre deux striations observées sur les faciès de rupture (Figure 2.17). Ce temps d'incubation dépend du flux d'hydrogène en pointe de fissure, qui lui dépend de la température et de la contrainte. Dans le cas du Zircaloy-4, il n'y a pas de

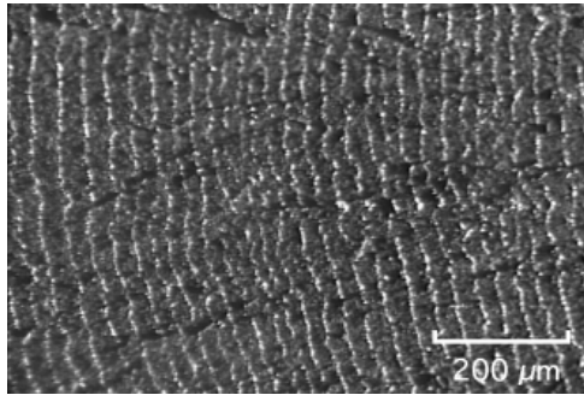


Figure 2.17: Observation des striations formées pendant la DHC d'un tube CANDU avec une concentration d'hydrogène de 79 wppm [180].

striations observées. Coleman et al. [159] expliquent qu'en dessous de 280 °C pour certains essais (PLT) la fissure se propage dès l'application du chargement tandis que pour d'autres un temps « considérable » est nécessaire avant de l'observer. C'est ce temps d'attente entre l'application du chargement et le début de la fissuration qui est appelé temps d'incubation. Dans le rapport de l'IAEA [171], le temps d'incubation diminue avec l'augmentation du chargement : à 250 °C, il est d'environ 80 minutes lorsque  $K_I = 4,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  et d'à peine plus de 10 minutes lorsqu'il vaut  $9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ .

#### 2.4.3.5 Fractographies et observations métallographiques

Dans le cas du Zr-2.5%Nb, des striations sont observées dans toutes les études. Un exemple est donnée sur la Figure 2.17. Plusieurs informations sont données sur ces striations :

- La fissure se propage sur toute la longueur de l'hydrure : l'espace entre chaque striation représente la longueur critique des hydrures avant rupture comme observé sur la Figure 2.18 et dépend fortement de la température [58], [161], [181].
- La longueur des striations correspond à la zone plastique en pointe de fissure. L'arrêt de la fissure est dû à l'émoussement de la pointe de fissure lors de la rencontre avec la matrice ductile du matériau sans hydrures [58], [145].

Dans le cas du Zircaloy-4, aucune striation n'a été observée, les auteurs observent des plaquettes d'hydrures rompues et des zones de rupture ductile entre les hydrures cassés [159], [164], [171].

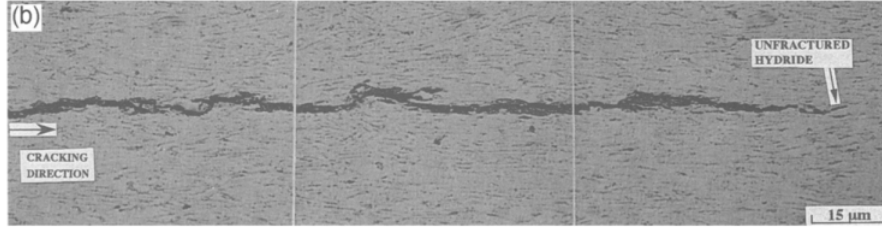


Figure 2.18: Observation au microscope optique de la propagation d'une fissure en DHC [181].

Ruiz-Hervias et al. [163] proposent une image d'un faciès de rupture après un essai de DHC sur du Zirlo mettant en évidence ce phénomène (Figure 2.19). La Figure 2.20 montre la rupture fragile par DHC avec des courbures correspondant à des changements de plan ou de direction de la fissure. Coleman et al. [159] émettent l'hypothèse que l'observation ou non de striations selon le matériau dépend de la présence de phase bêta dans le Zr-2.5%Nb et de la taille des grains.

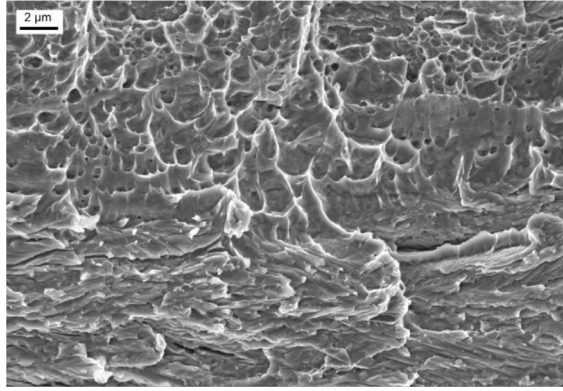


Figure 2.19: Faciès de rupture d'un essai de DHC sur du Zirlo montrant la transition entre la rupture progressive sous critique en DHC (en bas) et la propagation ductile critique (en haut) [163].

#### 2.4.3.6 Calcul du facteur d'intensité des contraintes seuil $K_{I_{DHC}}$

Shi et Puls [122], [138], [141], [182] donnent l'expression suivante pour calculer le facteur d'intensité des contraintes seuil :

$$(K_{I_{DHC}})^2 = \frac{E^2 \epsilon_{\perp}^{\text{hydride}} t_{\text{hyd}}}{8\pi (1 - \nu^2)^2 \left( \frac{1}{1-2\nu} - \frac{\sigma_y^f}{\sigma_y} \right)} \quad (2.67)$$

avec  $\sigma_y$  la limite d'élasticité du matériau. Cette formulation est utilisée pour un hydrure massif en pointe de fissure. Selon la distance de l'hydrure à la pointe de fissure l'expression peut varier. Les mêmes auteurs proposent une autre équation en considérant un matériau composé de plusieurs hydrures :

$$K_{I_{DHC}} = f K_{I_{DHC}}^{\text{hyd}} + (1 - f) K_{I_C}^{\text{Zr}} \quad (2.68)$$

où  $K_{I_{DHC}}^{\text{hyd}}$  correspond à la formule 2.67 et  $K_{I_C}^{\text{Zr}}$  est la ténacité de l'alliage de zirconium. Avec cette formule, pour du Zr-2.5%Nb les valeurs obtenues sont comprises entre 6,2 et 11,5 MPa $\sqrt{\text{m}}$ . Elle est utilisée dans le rapport de l'IAEA [171] ou dans les études de Zhang et al. [73] et Hong et al. [183].

D'autres modèles de calculs s'appuyant sur celui de Shi et Puls ont été développés. Les différences proviennent principalement de l'expression de la contrainte en pointe de fissure et des hypothèses faites sur les relations entre la zone hydrurée, la process zone, et la longueur critique

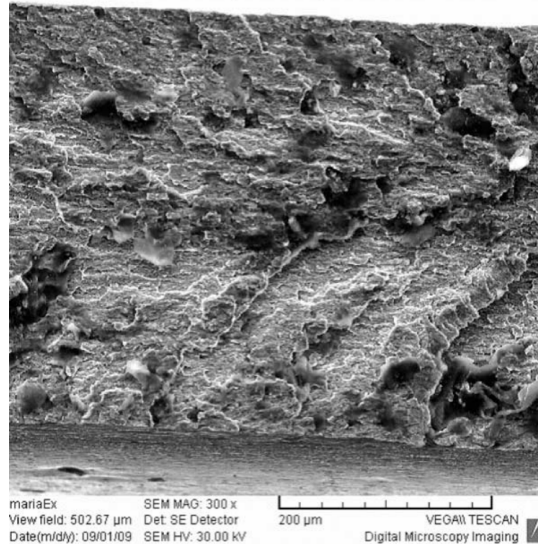


Figure 2.20: Faciès de rupture d'un essai de DHC sur du Zircaloy-4 à 250 °C (sens de propagation de droite à gauche) [159].

des hydrures pour que la rupture se produise [58]. Par exemple, Zhao et al. [184], en s'appuyant sur le modèle de Dugdale-Barenblatt [185], [186] et sur les résultats de McMeeking et Evans [187] proposent la formule suivante :

$$K_{I_{\text{DHC}}} = K_{I_C}^{\text{hr}} + \frac{0.22}{(1-\nu)} \epsilon_{\perp}^{\text{hydride}} E f \sqrt{w} \quad (2.69)$$

où  $w$  est l'épaisseur de la zone hydrurée et  $K_{I_C}^{\text{hr}}$  le facteur d'intensité des contraintes critique pour les hydrures, égal à  $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  à 25 °C et  $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  à 300 °C d'après Simpson et al. [188]. Des auteurs continuent de travailler sur l'expression du modèle de process zone dans le cadre de la DHC comme Haung et Rajapakse [189] ou Scarth et Smith [190].

### Synthèse de la partie 2.4.3

Le facteur d'intensité des contraintes seuil ( $K_{I_{\text{DHC}}}$ ) correspond au chargement à partir duquel la fissure se propage par rupture fragile locale de la zone hydrurée en pointe de fissure (Figure 2.22). La valeur de  $K_{I_{\text{DHC}}}$  dépend :

- De la température : les valeurs de  $K_{I_{\text{DHC}}}$  n'évoluent que très peu entre 150 °C et 300 °C puis, du fait de l'augmentation de la plasticité en pointe de fissure, la ténacité en DHC augmente.
- De la texture : la ténacité en DHC diminue avec l'augmentation du nombre de grains dont le plan basal est parallèle au plan de fissure.
- De la teneur en hydrogène : la ténacité augmente lorsque la teneur en hydrogène devient inférieure à 50 wppm, mais aucun effet ne semble observable pour des teneurs comprises entre 50 wppm et 300 wppm.

Un temps d'incubation est nécessaire pour qu'une zone hydrurée suffisamment longue se forme (10 – 30 µm). Cette longueur est appelée longueur critique  $L_c$  et dépend de la température, du chargement mécanique et de la teneur en hydrogène. Les images de fractographie montrent qu'en DHC les hydrures cassent de façon fragile, sur des sites inter- ou intragranulaire. Des striations sont observées lors d'essais sur du Zr-2.5%Nb, tandis qu'elles ne le sont pas lors d'essais sur du Zircaloy-4.

### 2.4.4 Longueur critique de la zone hydrurée

Yan et Eadie [153], [191] ont réalisés des essais de DHC à 150 °C sur des éprouvettes type CB en Zr-2.5%Nb chargée avec 165 wppm d'hydrogène à chargement constant afin de mesurer la longueur de la zone hydrurée en pointe de fissure. Les résultats de ces essais montrent deux tendances (Fig. 2.21) : (i) lorsque  $K_I < K_{I_{DHC}}$  la zone hydrurée ne fissure pas et sa longueur augmente avec le chargement ; (ii) lorsque  $K_I \geq K_{I_{DHC}}$  la longueur de la zone hydrurée lors de la première fissuration diminue avec le chargement.

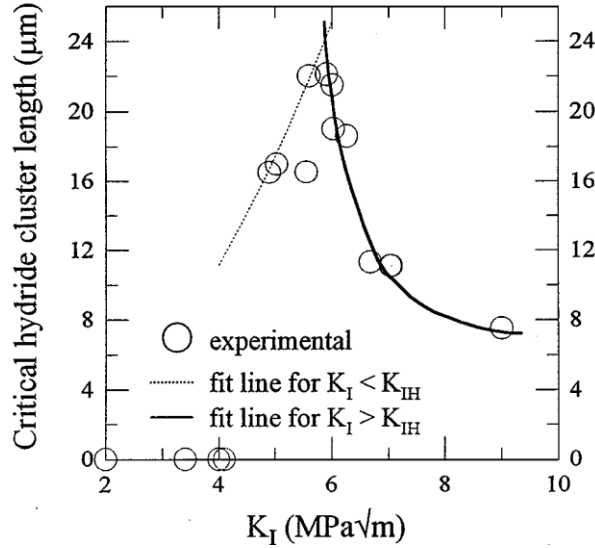


Figure 2.21: Evolution de la longueur critique des hydrures en fonction du facteur d'intensité des contraintes à 150 °C [153], [191].

La longueur critique  $L_c$  n'est pas la même pour l'amorçage de la DHC en pointe de fissure ( $L_{cI}$  équation 2.70) et pour la propagation en DHC lorsque la fissure se déplace ( $L_{cII}$  équation 2.71) [141]. Ces équations montrent qu'avant d'atteindre la valeur de  $K_{I_{DHC}}$ , la longueur critique de la zone hydrurée nécessaire est plus grande pour un chargement plus faible et la longueur associée au facteur d'intensité des contraintes seuil est très élevée. Lorsque la fissure se propage, la longueur critique augmente lorsque la limite d'élasticité diminue. Elle augmente donc avec la température ( $\sigma_y$  diminue avec  $T$ ), Équation 2.71 [141].

$$L_{cI} = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{2(1+\nu) \bar{V}^H K_I}{3RT \ln \left( \frac{C_{TSSP}}{C_0} \right)} \right] \quad (2.70)$$

où  $C_0$  est la concentration moyenne d'hydrogène en solution solide avant le début de la diffusion.

$$L_{cII} = \frac{\alpha E \epsilon_{\perp}^{\text{hydrure}} t_{\text{hyd}}}{(1-\mu^2) \left[ \frac{\sigma_y}{1-2\nu} - \sigma_{\text{hydrure}}^f \right]} \quad (2.71)$$

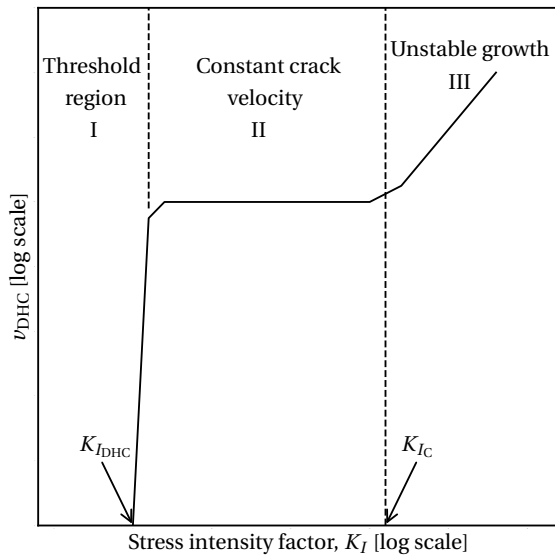
avec  $\alpha$  un facteur de proportionnalité dépendant du chargement appliqué, de la forme de l'hydrure et d'autres paramètres [141]. Ces auteurs expliquent qu'il est difficile de relier le facteur d'intensité des contraintes à la longueur critique du fait de ce paramètre  $\alpha$ .

## 2.4.5 Vitesse de DHC

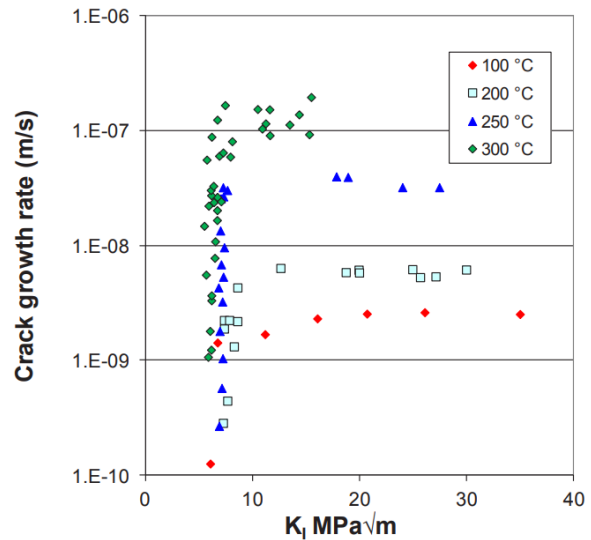
### 2.4.5.1 Influence du chargement

L'évolution de la vitesse de DHC en fonction du facteur d'intensité des contraintes a été très largement étudiée. Trois phases, présentées sur la Figure 2.22, sont considérées :

- Phase I : à très faible chargement, les hydrures s'accumulent dans la zone en pointe de fissure sans qu'il y ait rupture fragile des hydrures : la longueur critique des hydrures au chargement donné n'est pas atteinte [58]. A partir du facteur d'intensité des contraintes seuil, la fissure commence à se propager : une rupture fragile progressive et sous-critique est observée [192].
- Phase II : la fissure se propage à vitesse constante : le même système de rupture est observé par rapport à la première phase [192]. Cela signifie que la vitesse de DHC dans la phase II est indépendante du chargement [58], [157], [159], [191], [192].
- Phase III : le facteur d'intensité des contraintes critique  $K_{IC}$  est atteint et la vitesse de propagation de la fissure augmente considérablement [58] : il y a rupture ductile du matériau et propagation instable de la fissure [192].



(a) Théorique



(b) Données mesurées sur du Zr-2.5%Nb

Figure 2.22: Évolution de la vitesse de DHC en fonction du facteur d'intensité des contraintes théorique à gauche et mesurée sur du Zr-2.5%Nb et regroupée par l'IAEA [171]

### 2.4.5.2 Influence de la température

La vitesse de propagation de la fissure lors de la phase II dépend fortement de la température de l'essai  $T_{Load}$  mais aussi du pic de température atteint  $T_{Peak}$  avant l'application du chargement mécanique (Figures 2.14 et 2.22).

### Influence de la valeur du pic de température

La vitesse de DHC augmente avec l'augmentation du pic de température comme le montre la Figure 2.23. Elle présente l'évolution de  $v_{\text{DHC}}$  en fonction de la valeur de  $T_{\text{Peak}}$  obtenue par Shek et Graham [193] et l'IAEA [194] pour une température d'essai fixée (ici  $T_{\text{Load}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et une teneur en hydrogène de 60 et 200 wppm, respectivement. La vitesse de propagation en DHC augmente avec l'augmentation de  $T_{\text{Peak}}$  jusqu'à une valeur seuil égale à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  où la vitesse se stabilise à  $3,8 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ . Ce phénomène s'explique par le phénomène d'hystérésis. En effet, lorsque la valeur de  $T_{\text{Peak}}$  augmente (jusqu'à la température correspondant à une solubilité en dissolution égale à la solubilité en précipitation à  $T_{\text{Load}}$ ), la concentration d'hydrogène en solution solide augmente et il y a plus d'hydrogène disponible pour la diffusion. Pour une température supérieure, l'éventuelle augmentation de la concentration en solution solide sera compensée par une précipitation au refroidissement avant le chargement. Kubo et al. [162] trouvent des résultats similaires sur du Zircaloy-2.

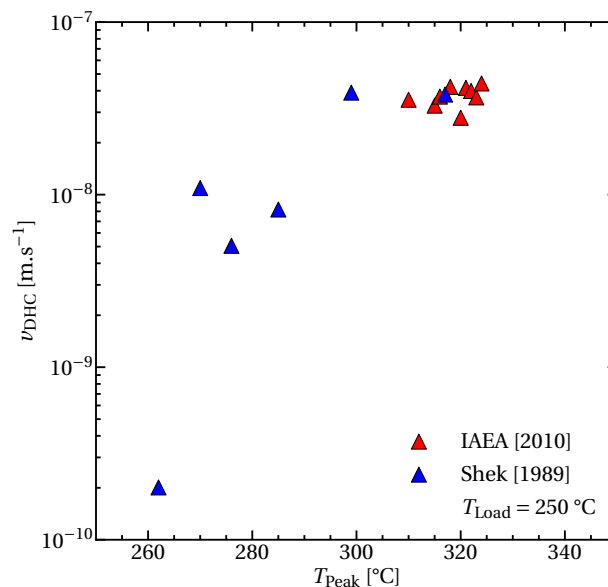


Figure 2.23: Evolution de la vitesse de DHC en fonction de la valeur du pic de température pour des essais réalisés à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , sur du Zr-2.5%Nb [193] et du Zircaloy-4 [194].

### Influence de la température d'essai

La Figure 2.24 donne l'évolution de la vitesse de propagation de fissure en DHC  $v_{\text{DHC}}$  en fonction de la température d'essais réalisés sur du Zircaloy-4 et -2 [111], [159], [160], [162], [194] et sur du Zr-2.5%Nb [195]. Pour les trois matériaux, dans le domaine des basses températures, la vitesse de propagation augmente avec la température. Cela s'explique par l'augmentation de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de la quantité d'hydrogène en solution solide dans la matrice avec celle de la température. Autour de  $300\text{--}320 \text{ }^\circ\text{C}$ , la limite d'élasticité du matériau est atteinte avant la contrainte à rupture des hydrures. De ce fait, la plasticité en pointe de fissure augmente et la vitesse de propagation diminue très fortement (transition ductile-fragile). La vitesse de propagation maximale est atteinte pour le Zr-2.5%Nb ( $2,5 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ ). Les valeurs maximales pour le Zircaloy-2 et -4 sont  $1,1 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$  et  $7,9 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ , respectivement. La différence de valeurs entre les études peut provenir de l'influence de la limite d'élasticité, de la direction de propagation

ou de la température de pic sur la vitesse de propagation en DHC.

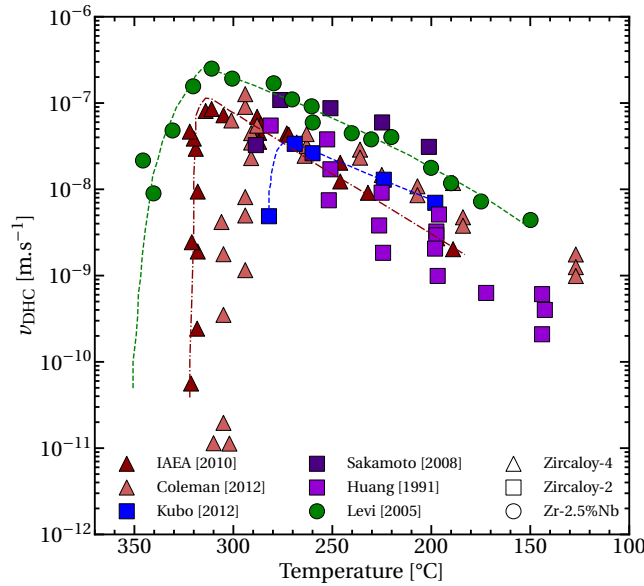


Figure 2.24: Évolution de la vitesse de DHC en fonction de la température d'essai sur les Zircaloy-4 et -2 [111], [159], [160], [162], [194] et sur le Zr-2.5%Nb [195].

### 2.4.5.3 Influence de l'orientation des hydrures

Sunil et al. [196] réalisent des essais de ténacité en DHC à chargement constant sur des éprouvettes CCT (propagation axiale de la fissure) en Zr-2.5%Nb détendu, chargé à 70 wppm d'hydrogène, avec et sans traitement de réorientation des hydrures. Les résultats montrent que la vitesse de DHC est plus rapide lorsque les hydrures sont radiaux que lorsqu'ils sont circonférentiels d'environ un facteur deux à  $K_I = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  et d'un facteur trois à  $K_I = 28 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  (à  $T = 200$  et  $225 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). A  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  la différence est plus faible, avec une augmentation d'un facteur inférieur à deux (constant avec le chargement).

### 2.4.5.4 Influence de la limite d'élasticité

La Figure 2.25 présente l'évolution de  $v_{DHC}$  en fonction de la limite d'élasticité lors d'essais réalisés par l'IAEA [180] sur du Zr-2.5%Nb. Une relation linéaire entre les deux est trouvée :

$$\ln(v_{DHC}) = 0,008\sigma_y[\text{MPa}] - 2,8974 \quad [\text{m}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (2.72)$$

Sakamoto et al. [170] trouvent la relation suivante :  $v_{DHC} = -4,81 + 0,022\sigma_y (10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})$  sur du Zircaloy-2. D'autres études trouvent un résultat similaire [159], [162], [197], [198].

### 2.4.5.5 Influence de la direction de propagation

Sagat et al. [154] et Kim et al. [168] ont réalisé des essais de DHC avec des propagations axiales et radiales sur du Zr-2.5%Nb. Les résultats donnent une vitesse de propagation 1,8 à 2 fois plus importante dans la direction axiale que dans la direction radiale.

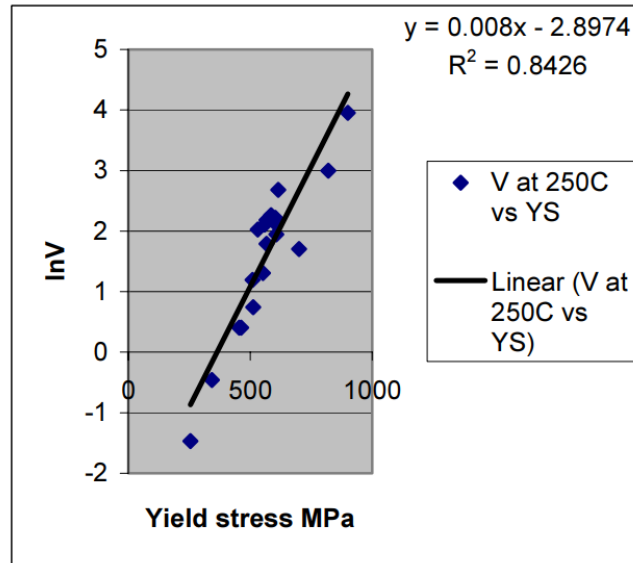


Figure 2.25: Evolution de la vitesse de propagation en DHC en fonction de la valeur de la limite d'élasticité [180].

#### 2.4.5.6 Mesure de la vitesse de propagation

Plusieurs méthodes existent pour mesurer la vitesse de propagation de fissure. Deux méthodes sont principalement utilisées et recommandées par l'IAEA : l'Acoustic Emission technique (AE) et la Potential Drop technique (DPCD).

##### Émission acoustique (AE)

(en anglais "Acoustic Emission technique"). Utilisée notamment par [136], [151], [181], [191], consiste en la détection et l'amplification des ondes élastiques transitoires générées lors d'une déformation ou d'une fissure [199].

##### Mesure de potentiel à courant imposé (DCPD)

(en anglais "Direct Current Potential Drop"). Utilisée notamment par [157]–[159], [164], [165], [169], consiste à faire passer un courant dans l'éprouvette testée et à mesurer la tension générée dans la zone d'intérêt, c'est à dire de la fissure. Il existe deux techniques : AC potential drop (faible courant alternatif de l'ordre de 1 ampère), et DC potential drop (passage d'un courant continu plus important de l'ordre de 30 ampères).

#### 2.4.5.7 Modélisation numérique

##### Modèles de régime permanent

Dans le modèle de Dutton-Puls [145] reprenant la Figure 2.7, la vitesse de DHC,  $v_{\text{DHC}}$ , est égale à :

$$v_{\text{DHC}} = \frac{2\pi D_H}{A x t_{\text{hyd}} \Omega_{\text{Zr}} N_H} (E(L) - E(l)) \quad (2.73)$$

avec  $N_H$  la densité atomique d'un hydrure. Ce modèle est par exemple utilisé par De Las Heras et al. [156]. Dans cet article, la comparaison des résultats obtenus avec ce modèle et expérimentalement montre une bonne concordance des courbes  $v_{DHC}$  en fonction de la température pour des essais sur des CCT en Zr-2.5%Nb à 253 °C.

### Modèles continus

La propagation de la fissure dans les modèles continus présentés jusqu'à présent [61], [65], [66] est modélisée par un modèle de zone cohésive. L'expression de la fragilisation du matériau par les hydrures diffère d'un modèle à l'autre.

### Généralité sur le modèle de zone cohésives

Le modèle de zone cohésive (CZM) au niveau de l'interface relie le saut de déplacement  $\vec{\delta}$  à la contrainte sur l'interface  $\vec{\sigma}_n$ . A partir d'une valeur de la contrainte  $\sigma_n = \sigma_c$  l'interface est endommagée. Cet endommagement  $D = \frac{\delta}{\delta_c}$  (où  $\delta_c$  est l'ouverture critique de l'interface) varie entre 0 et 1. Lorsque  $D = 0$  il n'y pas d'endommagement et l'interface est "collée" au maillage ; lorsque  $0 < D < 1$  l'interface est endommagée, décollée et transmet encore un effort de traction.. Cette zone endommagée est appelée *Remote Process Zone* (RPZ) et sa longueur  $R_{PZ}$  peut être calculée à l'aide de l'équation 2.74. A l'endroit où  $D = 1$  l'endommagement est maximal, l'interface est décollée et ne transmet plus d'effort de traction, la fissure s'est donc propagée localement.

$$R_{PZ} = \frac{9\pi}{32} \frac{E}{1-\nu^2} \frac{G_c}{\sigma_c^2} \quad (2.74)$$

L'énergie à rupture  $G_c$  correspond à l'aire sous la courbe  $\sigma_c = f(\delta_c)$  et peut s'exprimer dans le cas d'une corrélation linéaire égale à :

$$G_c = \frac{1}{2} \sigma_c \delta_c \quad (2.75)$$

La Figure 2.26 reprend ce qui vient d'être dit.

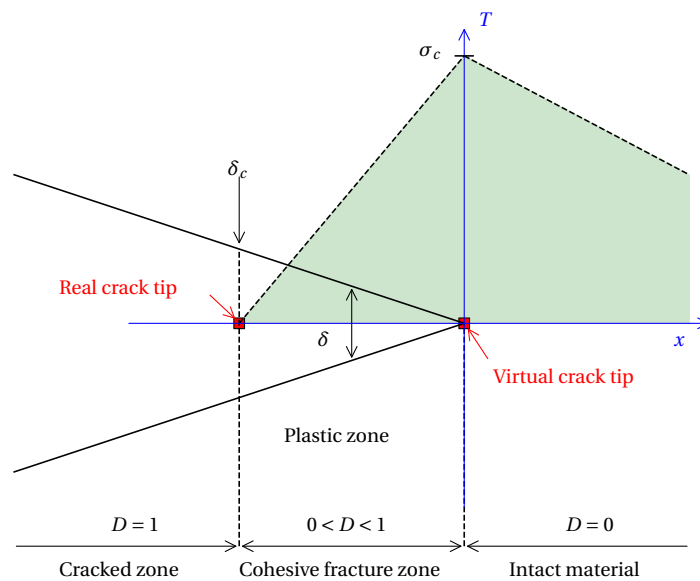


Figure 2.26: Représentation schématique d'un modèle de zone cohésive en pointe de fissure.

### Modèle de Varias et Massih

Varias [62] puis Xia et al. [66] utilisent la relation entre l'ouverture  $\delta$  et la contrainte  $\sigma_n$  suivante :

$$\begin{aligned} \sigma_n &= \sigma_c \frac{\delta}{\delta_i} && \text{si } \delta < \delta_i \\ \sigma_n &= \sigma_c \frac{\delta_c - \delta}{\delta_c - \delta_i} && \text{si } \delta_i \leq \delta < \delta_c \\ \sigma_n &= 0 && \text{si } \delta_c \leq \delta \end{aligned} \quad (2.76)$$

où  $\delta_i$  est l'ouverture correspondante à  $\sigma_n = \sigma_c$ . La contrainte à rupture  $\sigma_c$  est exprimée en fonction de la fraction volumique d'hydrures pour rendre compte de la fragilisation du matériau en présence d'hydrures :

$$\sigma_c = \sqrt{f_e \sigma_1^2 + (1 - f_e) \sigma_0^2} \quad (2.77)$$

où  $\sigma_1$  est la contrainte à rupture des hydrures (ici égale à la valeur de  $\sigma_{\text{hydride}}^f$  proposée par Shi et Puls dans l'équation 2.61),  $\sigma_0$  est la contrainte à rupture de la matrice en alliage de zirconium (ici égale à  $3,35 \times \sigma_y$ ) et  $f_e = 4f$  est la fraction volumique équivalente d'hydrures. Ce dernier paramètre peut être considéré comme une fraction volumique critique ( $f_e = 1$  lorsque  $f \geq 0,25$ ). Une fonction différente de fragilisation par les hydrures est utilisée pour l'énergie de rupture :

$$G_c = f_e G_1 + (1 - f_e) G_0 g(\phi) \quad (2.78)$$

avec  $G_1$  et  $G_0$  l'énergie de rupture des hydrures et du zirconium, respectivement, et  $g(\phi)$  une fonction de la fluence. Pour calculer les valeurs de  $G_1$  et  $G_0$  la formule de l'énergie de restitution est utilisée :

$$G = \frac{(1 - \nu^2) d}{E} (K_{IC})^2 \quad (2.79)$$

avec  $K_{IC}^{\text{Zr}} = 0,045(T - 300) + 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  [62] la ténacité du matériau et  $K_{IC}^{\text{hr}} = 7,2727 \times 10^{-3}(T - 300) + 0,8182 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  [142] la ténacité d'un hydrure et  $d$  est un paramètre compris entre 0 et 1, permettant de limiter la valeur de l'énergie de rupture du matériau ductile par rapport à l'énergie totale (ici égal à 1 et 0,19 (pour  $G_1$  et  $G_0$  respectivement) pour du Zr-2.5%Nb).

### Modèle de Jernkvist

Le modèle de Jernkvist [65] est similaire à celui présenté précédemment. La relation entre contrainte critique et l'ouverture critique est exprimée comme suit :

$$\begin{aligned} \sigma_n &= \sigma_c \left[ 2 \times \left( \frac{\delta}{\delta_i} \right) - \left( \frac{\delta}{\delta_i} \right)^2 \right] && \text{si } \delta < \delta_i \\ \sigma_n &= \sigma_c \left[ 2 \times \left( \frac{\delta - \delta_i}{\delta_c - \delta_i} \right)^3 - 3 \times \left( \frac{\delta - \delta_i}{\delta_c - \delta_i} \right)^2 \right] && \text{si } \delta_i \leq \delta < \delta_c \\ \sigma_n &= 0 && \text{si } \delta_c \leq \delta \end{aligned} \quad (2.80)$$

Et l'expression de  $\sigma_c$  est la suivante :

$$\sigma_c(f, \theta_i) = \frac{\sigma_0 [f_r(f, \theta_i) - f_r(1, \theta_i)] + \sigma_1 [1 - f_r(f, \theta_i)]}{1 - f_r(1, \theta_i)} \quad (2.81)$$

où  $f_r(f, \theta_i) = \exp(-\hat{B} \hat{f}^{\hat{C}})$  est une fonction empirique avec  $\hat{f} = \text{Min} \left[ 1, \left( \theta'_1 + \theta'_2 + \hat{A} \theta'_3 \right) f \right]$  et  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  et  $\hat{C}$  sont des constantes de recalage.

## Synthèse de la partie 2.4.5

Dans le cas d'essai à chargement constant, la DHC est divisée en 3 étapes (Fig. 2.22).

- Phase I : elle correspond au temps d'incubation nécessaire pour atteindre la longueur critique de la zone hydrurée à un chargement donné. La vitesse de propagation augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur où elle se stabilise.
- Phase II : elle correspond à une propagation à vitesse constante de la fissure. La vitesse dépend de la température d'essai, de la température de pic et de la valeur de la limite d'élasticité du matériau. Dans cette phase, la vitesse de DHC est indépendante du chargement mécanique.
- Phase III : elle correspond à une propagation instable du matériau lorsque la valeur de  $K_{Ic}$  est atteinte. Le mécanisme de rupture est donc ductile.

## Conclusion de la synthèse bibliographique

Cette synthèse bibliographique a permis d'introduire et d'expliquer les mécanismes mécano-chimiques à l'origine de la fissuration différée par hydruration. En reprenant le plan de la synthèse, s'il y a formation d'une fissure dans une gaine combustible avant son entreposage à sec, plusieurs étapes se distinguent pour décrire le phénomène de DHC :

1. La diffusion de l'hydrogène. La force motrice qui sera étudiée majoritairement dans le cadre de cette étude est le gradient de contrainte, pris en compte numériquement par la pression hydrostatique. La vitesse de diffusion dépend du coefficient de diffusion  $D_H$  (exprimé en fonction de la température dans la littérature). La présence d'hydrogène en solution solide génère un gonflement dans la matrice.
2. La précipitation de l'hydrogène sous la forme d'hydrures une fois que la limite de solubilité en précipitation du matériau est atteinte. Cette limite présente une hystérésis et est fonction de la température, de la contrainte (par le biais de l'énergie d'interaction), et, lors d'un refroidissement, de la concentration d'hydrures non dissouts en présence. La précipitation sous forme d'hydrures génère une déformation d'accommodation de la matrice et un durcissement des alliages de zirconium. Sous l'effet d'un chargement mécanique, les hydrures précipitent perpendiculairement à la direction de sollicitation. Leur comportement à rupture est fragile et leur contrainte à rupture est de l'ordre de 700 MPa, ce qui engendre une transition fragile-ductile lorsque la température augmente. Comme attendu, le domaine fragile s'étend vers de plus hautes températures lorsque le chargement est davantage triaxial et la limite d'élasticité plus élevée.
3. La ténacité en DHC  $K_{I_{DHC}}$  correspond au facteur d'intensité des contraintes critiques en dessous duquel il n'y a pas rupture de la zone hydrurée quelle que soit sa longueur. Au-dessus de cette valeur, la longueur critique diminue lorsque  $K_I$  augmente. Cette limite est fonction de la température, de la texture du matériau, de la concentration d'hydrogène en solution solide. Une fois atteint, la fissure se propage à une vitesse  $v_{DHC}$  (répétition des étapes 1 et 2). Cette vitesse dépend de la concentration d'hydrogène en solution solide initiale et donc de la température et de la teneur en hydrogène de l'éprouvette, et de la limite d'élasticité du matériau. Lorsque le facteur d'intensité des contraintes critique du matériau est atteint la rupture devient ductile et instable.

Quatre paramètres ressortent donc : la température, la teneur en hydrogène, le temps et le chargement mécanique. Ces paramètres limitent le domaine d'activation des étapes présentées ci-dessus à des températures comprises entre 150 et 310 °C. Dans la littérature, les dispositifs expérimentaux et les éprouvettes qui servent à étudier la DHC permettent d'évaluer  $K_{I_{DHC}}$  et la vitesse de propagation de la fissure avec une procédure d'essai similaire d'une étude à l'autre. Néanmoins, la plupart ne permettent pas de propager une fissure dans l'épaisseur de la gaine à partir d'un défaut orienté radialement et ne concernent pas le Zircaloy-4 détendu.

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse sont de développer :

- Une procédure expérimentale permettant de propager une fissure dans l'épaisseur de la gaine à partir d'un défaut en paroi interne pour quantifier la valeur de  $K_{I_{DHC}}$ , d'évaluer l'influence des paramètres évoqués plus haut, et de fournir une base de données robuste pour établir un modèle numérique à base physique.
- Un modèle numérique prenant en compte toutes les étapes de la DHC en se basant sur les résultats expérimentaux. Puis, d'investiguer d'autres pistes comme les effets de l'irradiation ou d'autres historiques thermo-mécaniques.

# 3.

## Assessing the fracture toughness of Zircaloy-4 fuel rod cladding tubes: impact of Delayed Hydride Cracking

---

### Résumé

La fissuration différée par hydruration est un phénomène qui pourrait potentiellement se produire dans les gaines de combustible en Zircaloy-4 pendant l'entreposage à sec. Ce chapitre présente une procédure expérimentale permettant de quantifier la ténacité de ce matériau en DHC en permettant la propagation d'une fissure dans l'épaisseur de la gaine, ce qui, jusqu'à présent, n'avait pas été fait sur ce matériau. Une procédure expérimentale permettant de déterminer la ténacité du matériau sans DHC est également présentée.

### Procédure expérimentale

Cette procédure est composée de cinq étapes :

1. **Préparation des éprouvettes.** Des tronçons de gaine de Zircaloy-4 détendu d'une vingtaine de centimètres sont chargés en hydrogène (valeur cible de 100 wppm). Ces tronçons sont ensuite usinés par électro-érosion sous la forme d'éprouvettes C-ring entaillées.
2. **Pré-fissuration des éprouvettes.** Une nouvelle méthode de pré-fissuration a été développée, utilisant la diffusion sous contrainte de l'hydrogène et sa précipitation en fond d'entaille. Cette procédure permet de former des pré-fissures pointues similaires à celles obtenues par essais de fatigue (ces essais n'étant pas réalisables au vue de la souplesse de l'éprouvette, comme le montre l'Annexe A).
3. L'une ou l'autre de ces deux étapes est réalisée :
  - 3a **Ténacité sans DHC.** Ces essais sont composés de deux étapes ; (i) un cycle thermique permettant de dissoudre les hydrures formés pendant l'étape de pré-fissuration et d'obtenir une distribution homogène d'hydrures circonférentiels dans l'éprouvette ; (ii) un essai mécanique à vitesse de déplacement constante après mise à température d'essai.
  - 3b **Ténacité en DHC.** Ces essais sont composés de deux étapes ; (i) un cycle thermique sous une faible précharge (2-4 N) permettant de maximiser la quantité d'hydrogène en solution solide ; (ii) un essai à chargement mécanique constant en température. Lorsqu'aucune propagation de fissure n'est observée, l'essai est arrêté après 24 heures.

4. **Mesures après essai.** Des observations sont réalisées afin de mesurer la longueur de la préfissure. Dans le cas des éprouvettes non rompues, des coupes polies après attaque chimique pour révéler les hydrures sont observées au microscope optique. La longueur de la zone hydrurée en pointe de fissure est aussi mesurée. Dans le cas des éprouvettes rompues, le faciès de rupture est observé au microscope électronique à balayage et au microscope optique. La longueur de la propagation de la fissure en DHC est aussi mesurée.
5. **Calcul du facteur d'intensité des contraintes.** Le code calcul par éléments finis Cast3M est utilisé pour modéliser l'éprouvette en 3D, utilisant une loi de comportement mécanique élastique afin de calculer le facteur d'intensité des contraintes associé à chaque éprouvette. Pour cela la méthode  $G(\Theta)$  est utilisée, permettant de calculer le taux de restitution d'énergie  $G$  directement reliée au facteur d'intensité des contraintes par la relation suivante  $K_I = \sqrt{GE'}$  avec  $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$ ,  $E$  le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson. Le facteur d'intensité des contraintes est ensuite exprimé en fonction de la force appliquée et de la longueur de la préfissure. L'Annexe B.3 présente une autre méthode ainsi que des informations complémentaires sur les résultats obtenus avec  $G(\Theta)$ .

De plus, le logiciel Hydruro développé par le CEA a été utilisé pour quantifier la teneur en hydrures en pointe de fissure de certaines éprouvettes non-rompues à partir d'observations au microscope optique de coupes polies, après attaque chimique. Des cartographies de ces coupes ont été réalisées et mettent en évidence l'effet du chargement et du temps sur la dimension de la zone hydrurée et de sa densité en hydrures.

## Résultats

1. **Résultats des essais de ténacité sans DHC.** Ces essais ont été réalisés à 25 °C, 200 °C et 250 °C et ont permis de quantifier la ténacité  $K_{Ic}$  du Zircaloy-4 détendu. Les valeurs obtenues sont égales à  $17,9_{-1,0}^{+1,3}$  MPa $\sqrt{m}$ ,  $17,0_{-0,7}^{+0,7}$  MPa $\sqrt{m}$  et  $16,6_{-0,7}^{+0,8}$  MPa $\sqrt{m}$ , respectivement. Ces valeurs correspondent à la partie élastique du taux d'énergie de restitution et ne prennent pas en compte la déformation plastique.
2. **Résultats des essais de DHC.** Ces essais ont été réalisés à 150 °C, 200 °C et 250 °C et montrent une propagation progressive de la fissure en DHC suivie d'une propagation ductile instable de la fissure. Dans le cas des essais non rompus, la longueur de la zone hydrurée augmente avec le chargement et la densité d'hydrures avec la température. La ténacité en DHC  $K_{I_{DHC}}$  obtenue ne dépend pas de la température dans le domaine étudié et est comprise dans l'intervalle  $[7, 2; 9, 2]$  MPa $\sqrt{m}$ . La DHC diminue donc de moitié la ténacité du matériau. La vitesse de propagation de la fissure en DHC  $v_{DHC}$  a aussi été déterminée. Elle augmente avec la température et passe de  $4,4 \times 10^{-9}$  à 150 °C à  $3,7 \times 10^{-7}$  m.s $^{-1}$  à 250 °C. Le temps d'incubation, c'est à dire le temps avant propagation de la fissure, diminue avec l'augmentation de la température et passe d'environ  $10^3$  à 150 °C à  $10^1$  minutes à 250 °C. Enfin, la mesure de la longueur de la fissure avant la propagation ductile de la fissure permet de calculer une valeur de  $K_{Ic}$ . Les valeurs obtenues sont similaires à celles des essais monotones.

Les valeurs de  $K_{I_{DHC}}$  ainsi que celles de  $v_{DHC}$  obtenues dans cette étude sont supérieures à celles obtenues sur ce matériau lors d'essais type PLT (Pin loading Test) où la fissure se propage dans l'axe de la gaine sont disponibles pour ce matériau. L'écart entre les valeurs de ténacité en DHC peut s'expliquer par la différence de direction de propagation de la fissure et de la difficulté, lors des essais PLT, à mesurer expérimentalement la complaisance des éprouvettes (le facteur d'intensité des contraintes étant calculé à partir de ces mesures).

---

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>56</b>
<b>3.2</b>	<b>Material and testing</b>	<b>59</b>
3.2.1	Material	59
3.2.2	Specimen geometry and testing device	59
3.2.3	Specimen precracking	61
3.2.4	Monotonic testing without DHC	61
3.2.5	Testing procedure for DHC	62
3.2.6	Fractography	62
<b>3.3</b>	<b>Calculation of the stress intensity factor (SIF)</b>	<b>63</b>
3.3.1	Finite element model	63
3.3.2	Evaluation of the stress intensity factor $K_I$	64
<b>3.4</b>	<b>Test results</b>	<b>65</b>
3.4.1	Test results under monotonic loading	65
3.4.2	Test results with DHC	65
<b>3.5</b>	<b>Data analysis and discussion</b>	<b>69</b>
3.5.1	Determination of $K_{I_{DHC}}$	69
3.5.2	Hydride length and DHC crack length	70
3.5.3	Determination of the DHC velocity	71
3.5.4	Determination of $K_{I_C}$	74
<b>3.6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>74</b>

---

## Abstract

Delayed Hydride Cracking (DHC) is a hydrogen embrittlement phenomenon that may potentially occur in Zircaloy-4 fuel claddings during dry storage conditions. An experimental procedure has been developed to measure the toughness of this material in the presence of DHC by allowing crack propagation through the thickness of a fuel cladding. Notched C-ring specimens, charged with 100 wppm of hydrogen, were used and pre-cracked by brittle fracture of a hydrided zone at the notch root at room temperature. The length of the pre-crack was measured on the fracture surface or cross-sections. Additionally, a finite element model was developed to determine the stress intensity factor as a function of the crack length for a given loading. Two types of tests were conducted independently to determine the fracture toughness with and without DHC,  $K_{I_{DHC}}$  and  $K_{I_C}$ , respectively: (i) constant load tests at 150°C, 200°C, and 250°C; (ii) monotonic tests at 25°C, 200°C, and 250°C. The results indicate the following: (1) there is no temperature influence on the DHC toughness of Zircaloy-4 between 150 and 250°C ( $K_{I_{DHC}} \in [7.2; 9.2]$  MPa $\sqrt{m}$ ), (2) within this temperature range, the fracture toughness of Zircaloy-4 is halved by DHC ( $K_{I_C} \in [16.9; 19.7]$  MPa $\sqrt{m}$ ), (3) the crack propagation rate decreases with decreasing temperature and (4) the time before crack propagation increases as the temperature and loading decrease.

### 3.1 Introduction

Nuclear fuel rod cladding tubes are made of zirconium alloys and constitute the first safety barrier of nuclear Pressurized Water Reactor (PWRs). During their life inside the reactor (3 to 4 years), corrosion by the water of the primary circuit results in two phenomena: hydrogen uptake and the formation of an outer zirconia layer (up to 100  $\mu\text{m}$  thickness). At discharge, fuel assemblies are cooled for a few years in spent fuel pools. In France and other countries, they are then shipped to an interim wet storage before reprocessing. Dry storage is currently investigated as an alternative storage solution. During this storage, fuel assemblies are placed in a closed container filled with an inert gas and cooled for decades to allow for a decrease in the residual power. Dry storage conditions are described as follows:

- The temperature evolution depends on fuel enrichment, burnup and cooling performance of the cask and lies in the  $[20^\circ\text{C}, 300^\circ\text{C}]$  range. It has been shown that there is a temperature gradient along the length of the fuel assembly [28], [37], [38] but not across the thickness ( $< 1^\circ\text{C}$ ) [39].
- Moreover, fuel assemblies are subjected to a pressure difference between the external and internal surfaces. The internal pressure is a consequence of the fission gas and pre-pressurization. The external pressure is a consequence of the pressurization of the cask where the assemblies are placed [26]. The tensile hoop stress is maximal at the beginning of the storage and can reach values between 70 MPa [26], [40], [41] and 85 MPa [37]. The corresponding strain increases to a constant value after about five years and remains constant throughout the storage process [26], [37], [40].

The temperature and stress conditions associated with defect formation during operation and/or handling can, therefore, promote the occurrence of a phenomenon referred to as Delayed Hydride Cracking (DHC) during dry storage. DHC was first identified in the early 1970s on the pressure tubes of CANDU reactors where these tubes operate in reactors within a temperature range of  $250^\circ\text{C}$  to  $310^\circ\text{C}$  [58]. This problem is not been reported for fuel rod claddings used in PWRs as they operate at higher temperatures (around  $350^\circ\text{C}$ ). However, during dry storage, claddings experience lower temperatures at which DHC may operate.

Delayed Hydride Cracking is a multi-physical mechanical—chemical phenomenon that consists of three iterative steps: (i) stress-induced diffusion of hydrogen in solid solution at a potential pre-existing crack tip; (ii) increase of hydrogen at the crack tip causing precipitation of hydrogen into hydrides and their growth when the Terminal Solid Solubility in Precipitation ( $C_{\text{TSSP}}$ ) is reached; (iii) brittle fracture of the hydrided zone. This cyclic phenomenon could lead to stable brittle crack propagation.

Due to its small size, the absorbed hydrogen diffuses in the  $\alpha$ -Zr phase from one interstitial tetrahedral site to another [42]. The diffusion is driven by three forces: concentration gradient (diffusion toward the zone where hydrogen concentration is the smallest), stress gradient (where the tensile stress is the largest), and temperature gradient (where the temperature is the lowest). The diffusion equation is expressed as follows:

$$\vec{J}_H = -D_H \left( \vec{\nabla} C_{ss} - \frac{C_{ss} \bar{V}_H}{RT} \vec{\nabla} p_h + \frac{C_{ss} Q^*}{RT^2} \vec{\nabla} T \right) \quad (3.1)$$

where  $C_{ss}$ ,  $p_h$ ,  $T$  are the hydrogen concentration in solid solution, the hydrostatic stress and the temperature, respectively.  $D_H$ ,  $\bar{V}_H$ ,  $Q^*$  are the hydrogen diffusivity, the partial molar volume of

hydrogen and the heat of transport for hydrogen, respectively. The hydrogen diffusivity follows an Arrhenius function and increases with the temperature [49].

The presence of a crack generates a stress gradient that leads to the stress-induced diffusion of hydrogen in solid solution toward the crack tip. The hydrogen concentration increases up to the  $C_{\text{TSSP}}$  leading to the precipitation of hydrides. The solubility limit of hydrogen in zirconium exhibits an hysteresis, meaning that at the same temperature, the precipitation of hydrogen in solid solution and the dissolution of existing hydrides occur at different concentrations. The  $C_{\text{TSSP}}$  describes the limit for precipitation and the Terminal Solid Solubility in Dissolution ( $C_{\text{TSSD}}$ ) describes the limit for dissolution. Both parameters are increasing functions of the temperature following an Arrhenius law with  $C_{\text{TSSP}}(T) > C_{\text{TSSD}}(T)$  [69], [79], [84], [92]. Contrarily to  $C_{\text{TSSD}}$ ,  $C_{\text{TSSP}}$  highly depends on the cooling rate and on the presence or absence of residual hydrides [78], [81].

In the absence of external stress, the crystallographic texture and grain shape in cold-worked stress-relieved (CWSR) Zircaloy-4 cause the majority of macroscopic hydrides to align in the circumferential-axial plane. On the contrary, when a sufficiently high tensile hoop stress is applied, precipitation results in more hydrides being oriented in the radial-axial plane. The value of the reorientation threshold hoop stress is about 80–100 MPa in the case of CWSR tubes [104]–[106], [108].

Finally, for a sufficiently large hydrided zone, a critical stress intensity factor referred to as the threshold stress intensity factor for DHC  $K_{I_{\text{DHC}}}$  can be reached, resulting in the cracking of the embrittled area. Figure 3.1 shows the values for  $K_{I_{\text{DHC}}}$  available in the literature for three unirradiated zirconium alloys (Zr-2.5%Nb, Zircaloy-2 and Zircaloy-4) as a function of temperature and hydrogen content. For Zircaloy-4, the  $K_{I_{\text{DHC}}}$  value increases slightly with temperatures between 100°C and 250°C and then significantly up to 300°C. In addition, the specimens were tested with hydrogen contents between 100 and 300 wppm, except one with less than 50 wppm hydrogen: no clear dependency of  $K_{I_{\text{DHC}}}$  to the hydrogen content is observed except for specimen hydrided to less than 50 wppm [141]. For Zircaloy-2, a slight dependence could be observed: the toughness values obtained with a higher hydrogen content are higher than those with a lower one. Axial crack propagation (*i.e.* along the length of the tube) was characterized in most of the studies. However, the characterization of radial propagation (*i.e.* along the thickness of the tube) is also required as this cracking mode corresponds to a perforation in the tube, leading to a leak. This testing condition is more challenging as the wall thickness is often very small. [170] carried out such tests on Zircaloy-2 on fuel cladding tubes by pressurizing the tube at a constant temperature. A constant tensile load was used in [162] using constant or decreasing temperature. [167] used a compressed precracked arc-shaped specimen at constant temperature and the load was decreased until crack arrest. In all cases, the crack was inserted on the outer surface of the specimens. The experimental conditions are detailed in the appendix (Tables 3.7, 3.8 and 3.9).

Reported values for  $K_{I_{\text{DHC}}}$  are significantly lower than the fracture toughness values available in the literature. Fracture toughness depends on the hydrogen concentration and hydride distribution. Lower values are measured when the hydrogen content is increased [200], [201]. For example, the value decreases from approximately 40 MPa $\sqrt{\text{m}}$  with 100 wppm hydrogen to 10–15 MPa $\sqrt{\text{m}}$  with 450 wppm at 25°C. [202] worked on hydrided Zircaloy-4 sheets with different hydride microstructures at 25°C and 300°C and measured the toughness for a through-thickness propagation. At 25°C, a fracture toughness of about 25 MPa $\sqrt{\text{m}}$  is obtained with randomly oriented hydrides, whereas it raises to 75 MPa $\sqrt{\text{m}}$  for in-plane hydrides. At 300°C, a higher toughness was measured ( $\approx 80$  MPa $\sqrt{\text{m}}$ )

This work aims to determine the critical value of the stress intensity factor below which DHC does not occur ( $K_{I_{\text{DHC}}}$ ) in CWSR Zircaloy-4 fuel cladding tubes. For that purpose, a new combined experimental-numerical approach is used to evaluate the fracture toughness in the case of radial

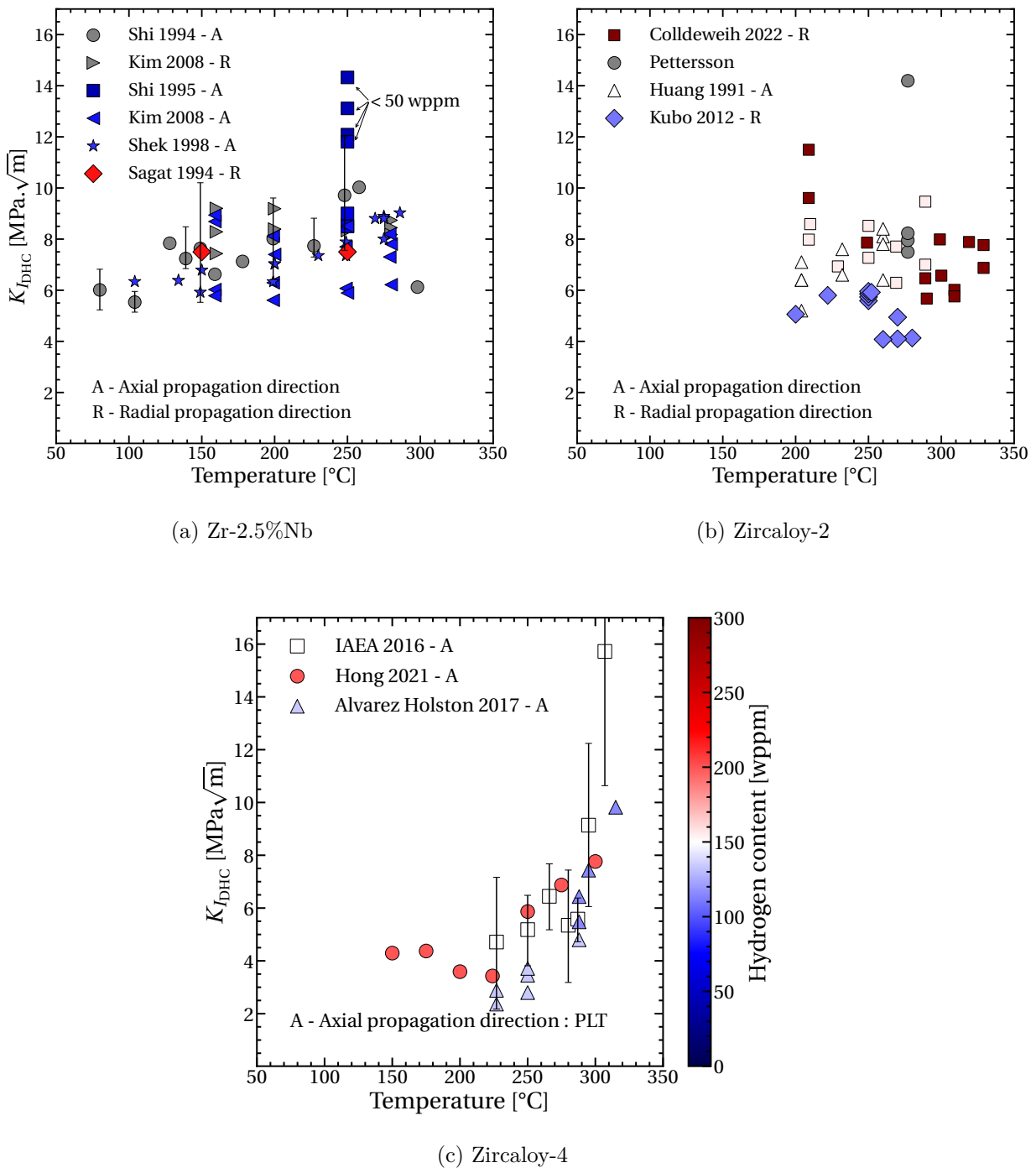


Figure 3.1: Review of the fracture toughness values in case of DHC available in the literature as a function of the temperature for three zirconium alloys. Individual studies correspond to different symbols. The color of the symbols refers to the hydrogen content (see color bar). In the case of gray symbols, the content was not available. “A” indicates crack propagation along the axial direction and “R” indicates radial propagation.

crack propagation. The test procedure allows testing precracked claddings with a crack initiated on the inner surface of the cladding. The same setup is used to evaluate the fracture toughness in the absence of DHC. The material and the experimental procedures are described in section 3.2. The functions needed to determine the stress intensity factor are derived in section 3.3. Test results

are presented in section 3.4 and the different results are discussed in section 3.5 in which values for  $K_{I_{DHC}}$  are proposed.

## 3.2 Material and testing

### 3.2.1 Material

An unirradiated CWSR Zircaloy-4 tube was used for this study. The tube wall thickness was 0.57 mm and the outer diameter was 9.50 mm. The chemical composition of the studied Zircaloy-4 is given in Table 3.1. Tubes having a length equal to 200 mm were charged with hydrogen in pure hydrogen gas. Several steps were applied. During the initial heating phase under secondary vacuum, the temperature was increased at a rate of 4°C/min until reaching 350°C, followed by a slower rate of 1°C/min until reaching 400°C. The specimens were then kept under vacuum for one hour to obtain a uniform temperature in the tubes. A given quantity of hydrogen was then introduced so as to obtain the desired hydrogen concentration (100 wppm) in the material. The temperature was then kept constant for one hour. During this step, the hydrogen pressure drops to almost 0 bar indicating that hydrogen was efficiently absorbed in the material. Finally, specimens were cooled to room temperature at 1–2°C/min.

Sn [wt.%]	Fe [wt.%]	Cr [wt.%]	O [wt.%]	H [wppm]
1.29-1.34	0.21-0.24	0.11-0.12	0.12-0.13	10

Table 3.1: Chemical composition of the tested material before hydrogen charging.

### 3.2.2 Specimen geometry and testing device

A "Notched C-ring" specimen was used in the study. Its geometry and dimensions are shown in Figure 3.2a. Specimens were cut from the charged Zircaloy-4 tubes. The specimen length was 5 mm. A notch was machined by electrical discharge machining (EDM) on the inner surface, with a 70 or 100 µm diameter EDM wire. The notch was characterized using an optical microscope (OM) and a profilometer to precisely quantify its dimension (depth  $a_n$  and width  $D_n$ ) and uniformity along the length of the specimen.

The hydrogen content for each specimen was measured by hot extraction using the part of the ring resulting from the machining of the C-shape (see Figure 3.2a). The hydrogen concentrations were from about 90 to 135 wppm. Figure 3.2b shows an OM observation showing the hydride distribution in a transverse cross-section of a specimen before precracking (see section 3.2.3). Nearly all hydrides in the Zircaloy matrix were oriented in the circumferential direction and the hydride distribution over the thickness and the circumference was uniform. Consequently, the hydrogen content of each C-shape specimen was assumed to be equal to the one measured on its corresponding cut part.

Pictures of the two used mechanical test devices are shown in figure 4.1a. (i) The "relaxation device" (3.3a) was composed of a Zircaloy-4 support on which two specimens can be inserted to impose a constant displacement. The support was positioned into a furnace (Naberthem SN 216150). A thermocouple was attached to the support to record the temperature. This device was used to precrack the specimens (see 3.2.3). (ii) The "tensile testing device" (3.3b) was composed of several

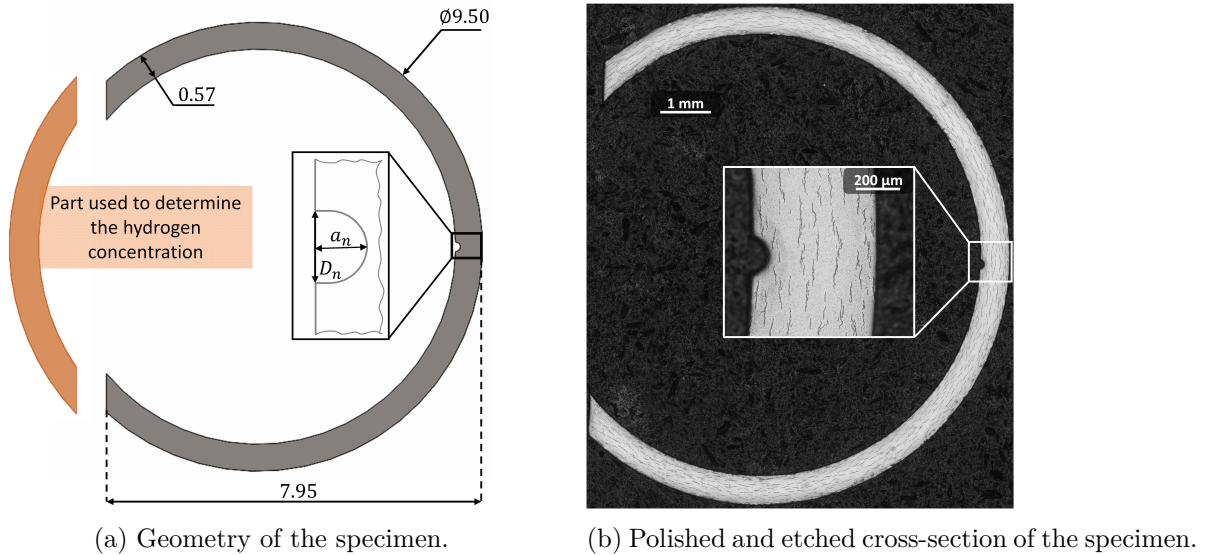


Figure 3.2: Notched C-ring specimen: (a) Sketch of the specimen (5 mm in length). (b) An OM observation of a specimen after polishing and chemical etching to reveal hydrides.

parts. The enlarged views show the two Inconel 600 grooved hooks used to hold the sample in position. The grooves were used to create a linear contact such that friction was limited during tensile tests. The two long stainless steel rods were used to place the holder into a furnace. The furnace (AET Technologies) was controlled by three thermocouples (at the top, middle and bottom). Another thermocouple was added in contact with the bottom hook to record the specimen temperature. Finally, a S2M 50 N load cell was chosen to provide sufficiently accurate load measurements. This test step was done on a Zwick (1456 RetroLine) electromechanical tensile test machine. It was verified at room temperature and 250°C using image correlation that the stiffness of the load line is much higher than that of the specimen so that the recorded machine displacement corresponds to the opening of the specimen.

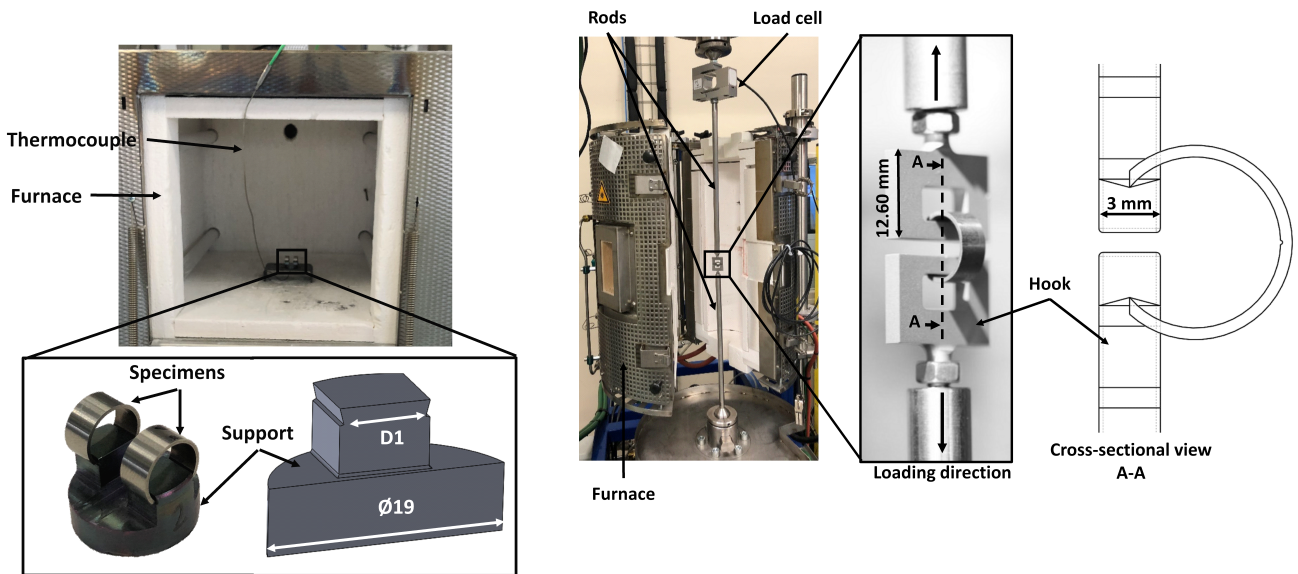
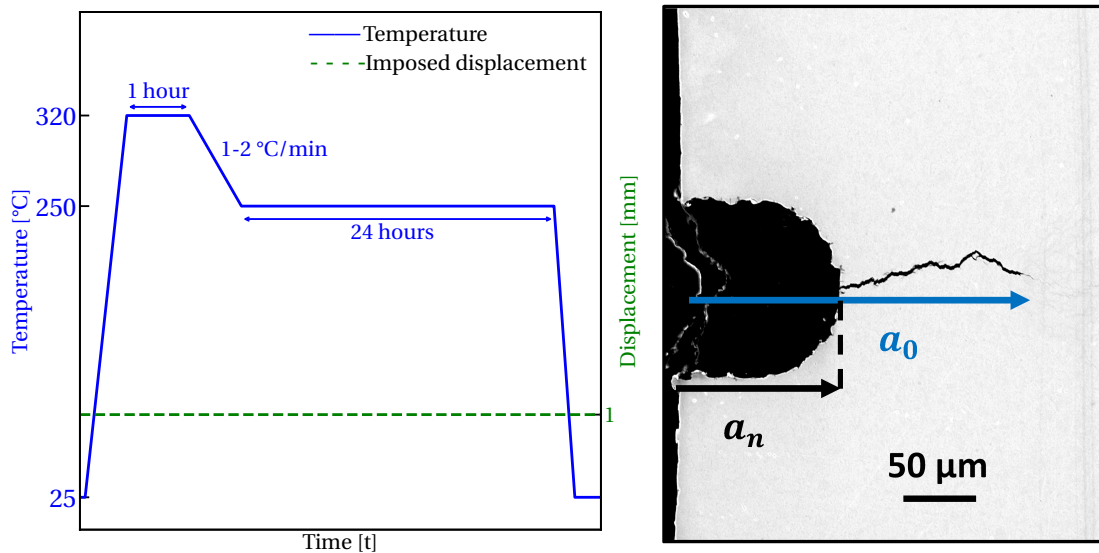


Figure 3.3: Presentation of the two setups used in this study.

### 3.2.3 Specimen precracking

To introduce a precrack at the notch tip at the inner surface of the specimen, the strategy was (i) to create a radial hydride cluster at the notch tip by using thermo-mechanical loading, and (ii) to break it at room temperature. In step (i), the relaxation test device was used to impose a constant displacement  $D_1 = 1$  mm during a thermal cycle shown in Figure 3.4a. The specimens were first heated at 320°C for 1 h to dissolve hydrides and maximize the hydrogen content in solid solution while avoiding hydride reorientation away from the notch root. The temperature was then decreased to 250°C (cooling rate 1–2°C/min) and kept at this temperature for 24h. In step (ii), the specimens were removed from the support and placed in the tensile testing device at room temperature. The specimen was then loaded up to 20 N at a loading rate of 0.0020 mm/s to crack the hydrides formed at the notch root during the thermal cycle. This procedure allows creating a single crack throughout the length of the specimen (see figure 3.4b).



(a) Evolution of the temperature and the imposed displacement as a function of time during the thermal cycle used for precracking.

(b) Precrack observed on specimen  $U_1$ .

Figure 3.4: Precracking procedure: (a) Thermal cycle; (b) An example of an obtained precrack observed with an OM on a cross-section.

### 3.2.4 Monotonic testing without DHC

The procedure for monotonic testing without DHC was composed of two steps. In step (i) the temperature was rapidly raised to 400°C and maintained for 1h. The specimen was then cooled to room temperature at a cooling rate of 1-2°C/min. This allows dissolving hydrides formed during precracking and regenerating uniformly distributed circumferential hydrides. In step (ii), the specimen was placed in the tensile machine, heated at the test temperature ( $T_{\text{test}}$ ) and loaded at a constant displacement rate equal to 0.0025 mm/s.

### 3.2.5 Testing procedure for DHC

As shown in Figure 3.5, the testing procedure for DHC was composed of two steps (i) a thermal cycle with a small preload  $P_1$  and (ii) a constant load test. Step (i) was performed to maximize the hydrogen content in solid solution. Since the stresses during this test were significantly lower than during precracking, it was possible to use a higher maximum temperature ( $T_{\text{Peak}}$ ) while still avoiding hydride reorientation away from the crack tip. The temperature was then decreased at the desired test temperature ( $T_{\text{Load}}$ ). In step (ii), a fixed load ( $P_2$ ) was applied until failure or for a duration of 24h. In the literature, two types of loading are primarily employed (i) downloading method [150], [160], [164], [165], [167], [171]; (ii) uploading method [155], [162]. The first one cannot be used in the case of through-thickness crack propagation because the ligament is very short which promotes fast crack propagation; the second option was not selected to solely focus the study on the kinetics of the DHC, without coupling this phenomenon with a potential effect of the mechanical loading rate. The total duration was referred to as  $t_{\text{test}}$ . If no propagation was observed after 24 hours, the specimen was unloaded to the preload value  $P_1$  and cooled to room temperature by removing it from the furnace. This last step was conducted to preserve as much as possible the distribution of hydrides within the specimen. The same procedure was applied in case of propagation after full failure.

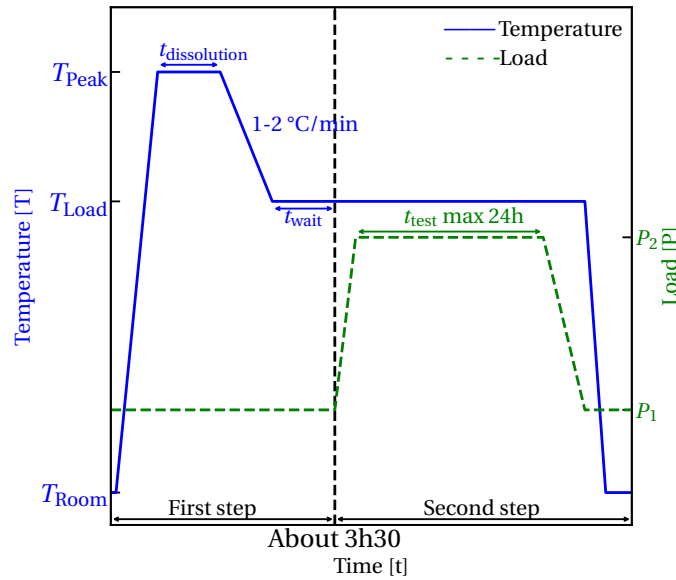


Figure 3.5: Evolution of the temperature and the load as a function of the time during the test protocol for DHC: (i) a thermal cycle under a preloading; (ii) an imposed load at a constant temperature during a time  $t_{\text{test}}$ .

### 3.2.6 Fractography

After the test, the precrack length was measured as shown in Figure 3.4b in the absence of crack propagation and as shown in Figure 4.1b when crack propagation occurred. When no propagation was observed, the specimens were grounded with SiC paper, then polished with diamond paste and finally with oxide particle dispersion (OPS) and etched (90 %  $\text{HNO}_3$  + 10 %  $\text{HF}$ ) to reveal hydrides. The hydride length at the crack tip was also measured. Otherwise, the specimens were fully opened at room temperature and the fracture surfaces were observed with an optical

macroscope and a Scanning Electron Microscope (SEM) as shown in Figure 4.1b. In addition to the precrack length, the crack propagation length during DHC was measured. The DHC crack could be distinguished from the hydride brittle fracture during precracking by a contrast difference due to a shorter exposition to hot air. The rest of the fracture surface exhibited ductile fracture with small dimples.

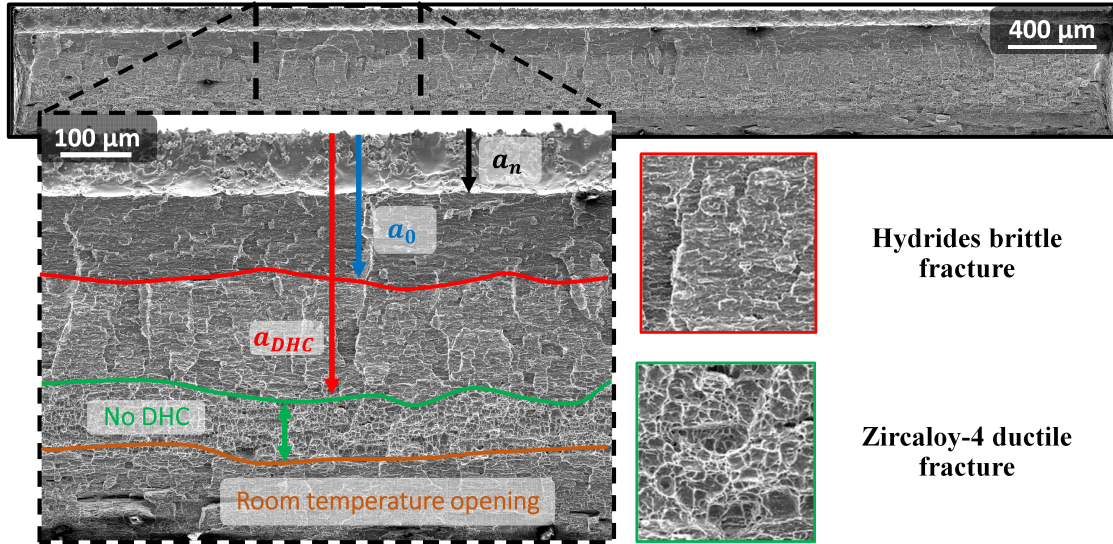


Figure 3.6: SEM observation of a fracture surface obtained with the testing procedure for DHC in case of crack propagation ( $F_6$ ). The identified crack growth steps (notch+precrack ( $a_0$ ), brittle fracture ( $a_{DHC}$ ), and ductile fracture) are also indicated.

### 3.3 Calculation of the stress intensity factor (SIF)

This section presents the finite element model and the numerical method used to determine the stress intensity factor for the notched C-ring specimen.

#### 3.3.1 Finite element model

The notched C-ring specimen was meshed with 3D quadratic hexahedral elements using full integration in the Cast3M<sup>1</sup> solver as shown in Figure 4.3. The mesh size at the notch tip was  $10 \times 10 \times 625 \mu\text{m}^3$  along directions  $X$ ,  $Y$  and  $Z$ . Only one-quarter of the specimen was represented due to symmetries. A given displacement ( $Y$  direction) was imposed along the entire contact line with the loading device which was not represented. The boundary conditions are shown in Figure 4.3. The notch dimensions were chosen as:  $a_N = 110 \mu\text{m}$  which represent the average of measured values and  $D_n = 100 \mu\text{m}$  or  $D_n = 200 \mu\text{m}$  encompassing the range of measured values. Another mesh was designed without a notch in order to evaluate the impact of the notch on the stress intensity factor. Boundary conditions were the same as for the notched C-ring model. An isotropic elasticity behavior is assumed with a Poisson's ratio equal to  $\nu = 0.342$  [203].

<sup>1</sup><http://www-cast3m.cea.fr>

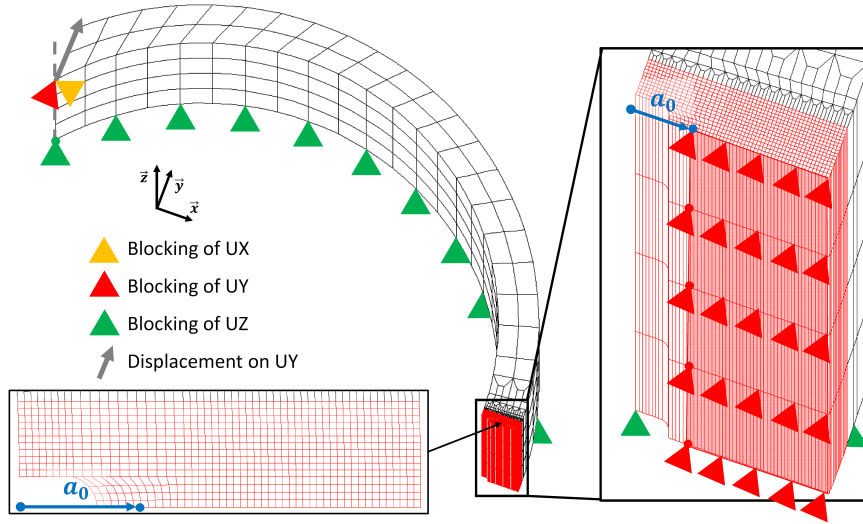


Figure 3.7: Finite element 3D mesh of one quarter of the notched C-ring with the boundary conditions.

### 3.3.2 Evaluation of the stress intensity factor $K_I$

The energy release rate  $G$  was evaluated using the so-called  $G(\Theta)$  method [204] along the 3D crack front. The average value of  $G$  ( $\langle G \rangle$ ) is computed. The stress intensity factor is then evaluated as (Irwin's formula):

$$K_I = \sqrt{\langle G \rangle E'} \quad \text{where} \quad E' = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (3.2)$$

where  $E$  is the Young's modulus.

The stress intensity factor is then expressed as a function of the crack length  $a$  as:

$$K_I = f_k(a/W) \frac{P}{B\sqrt{W}} \quad (3.3)$$

where  $W$  is the specimen width (0.57 mm),  $B$  (5 mm) the specimen length and  $P$  the load. The  $f_k(a/W)$  is then fitted on the numerical results as:

$$f_k(a/W) = \left[ \frac{a - a_n}{W - a_n} \right]^{\frac{1}{4}} \times \left[ b_0 + b_1 \frac{a}{W} + b_2 \left( \frac{a}{W} \right)^2 + b_3 \left( \frac{a}{W} \right)^3 \right] \quad (3.4)$$

where  $b_0, \dots, b_3$  are the fitted parameters.  $a_n$  represents the depth of the notch and  $a$  is the crack length. The function is such that  $f_k(a_n/W) = 0$ . Two fits are proposed in Table 3.2. They are valid for  $a/W < 0.8$ . The first one corresponds to a notched specimen with  $a_n = a_N = 0.11$  mm. The second one corresponds to a specimen without a notch ( $a_n = 0$ ). Both functions are compared in Figure 3.8. They coincide for  $a/W > a_N/W + 0.1$ . In this study, this condition was also met so that the formula for  $a_n = 0$  was always used. Furthermore, it was shown that the diameter of the notch ( $D_n$ ) has no effect on the SIF values.

	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
With notch $a_N = 0.11\text{mm}$	-84	2022	-5466	5044
Without notch	21	926	-2843	3194

Table 3.2: Value of the  $b_0, \dots, b_3$  parameters obtained for the fitted function  $f_k$ .

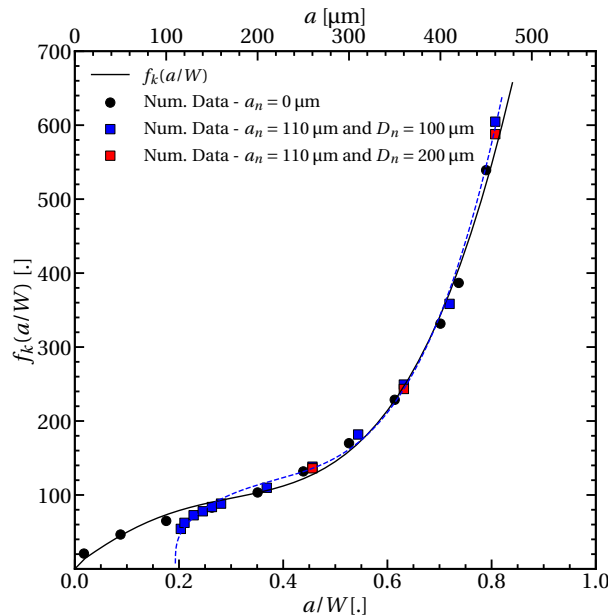


Figure 3.8: Comparison of the evolution of the  $f_k$  values with and without a notch as a function of the crack length, considering both the fitting function and the numerically obtained values.

## 3.4 Test results

### 3.4.1 Test results under monotonic loading

Figure 3.9 shows the load-displacement curves obtained at  $T_{\text{test}} = 250^\circ\text{C}$  for specimen  $T_1$ , at  $T_{\text{test}} = 200^\circ\text{C}$  for specimen  $T_3$  and at  $T_{\text{test}} = 25^\circ\text{C}$  for specimen  $T_5$ . In all cases, a load maximum is reached ( $P_{\text{max}}$ ) after an almost linear response. The load then steadily decreases as the displacement is increased. The fracture toughness of the material is then evaluated as:  $K_{Ic} = f_k(a_0/W)P_{\text{max}}/B\sqrt{W}$  assuming that crack initiation occurs at the maximum load under small scale yielding. As the initial crack front is not perfectly straight,  $K_{Ic}$  is evaluated for  $a_0$ ,  $a_0 + \sigma_a$  and  $a_0 - \sigma_a$  where  $\sigma_a$  is the standard deviation of the crack depth measured along the crack front. The mean value obtained at  $250^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  and  $25^\circ\text{C}$  are respectively  $16.6^{+0.8}_{-0.7} \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $17.0^{+0.7}_{-0.7} \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  and  $17.9^{+1.3}_{-1.0} \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Values for all tests are reported in table 4.4.

### 3.4.2 Test results with DHC

The procedure described in section 3.2.5 was used for each specimen presented in Table 3.4 with the following parameters:  $T_{\text{Peak}} = 350^\circ\text{C}$ ,  $P_1 = 2 \text{ N}$  and  $t_{\text{dissolution}} = t_{\text{wait}} = 1 \text{ hour}$  for three loading

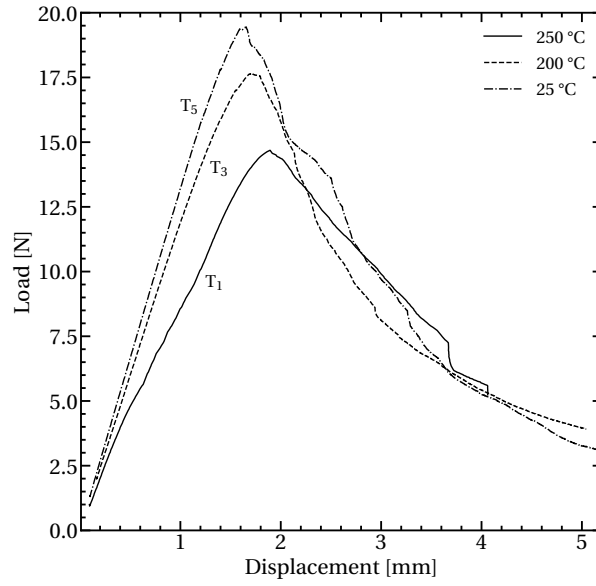


Figure 3.9: Evolution of the load as a function of the displacement during the second step of the monotonic testing procedure (no DHC) for three specimens tested at 250°C, 200°C and 25°C.

Specimen	$D_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	[H] [wppm]	$P_{max}$ [N]	$K_{Ic}$ [ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ]	$T_{test}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
T <sub>1</sub>	155	98	251	117	14.7	$16.3^{+1.2}_{-0.9}$	250
T <sub>2</sub>	200	103	230	94	15.9	$16.2^{+0.6}_{-0.5}$	
T <sub>3</sub>	190	93	221	108	17.6	$17.1^{+1.1}_{-1.0}$	200
T <sub>4</sub>	197	88	202	79	19.1	$17.0^{+1.0}_{-0.9}$	
T <sub>5</sub>	204	114	233	79	19.42	$19.8^{+1.0}_{-1.0}$	25
T <sub>6</sub>	199	113	328	76	9.6	$16.0^{+2.4}_{-1.9}$	

Table 3.3: List of tested specimens under monotonic loading: specific dimensions notch diameter ( $D_n$ ), notch length ( $a_n$ ), initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), hydrogen content, the maximal load ( $P_{max}$ ), the calculated fracture toughness value ( $K_{Ic}$ ), and the test temperature ( $T_{test}$ ).

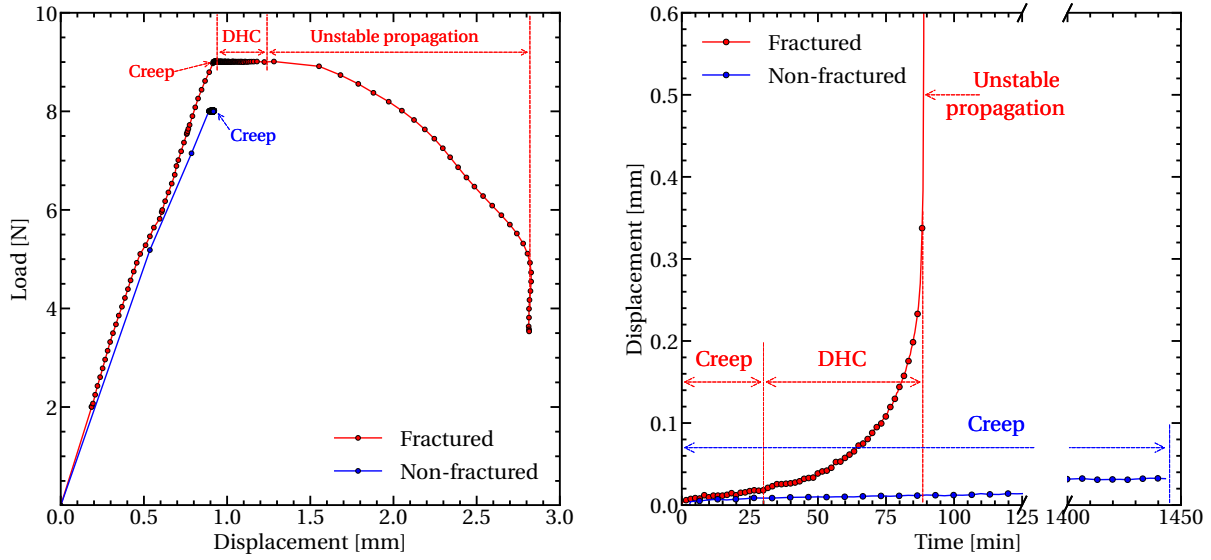
temperatures  $T_{Load}$  equal to 150, 200 and 250°C. The temperature  $T_{Peak}$  was chosen sufficiently high to ensure the complete dissolution of hydrides in the specimen. A lower value could be used to study the effect of partial dissolution. Note that the elevated  $T_{Peak}$  is also representative of in service conditions. Furthermore, the notch dimensions, the initial crack depth  $a_0$ , the hydrogen content, and the load together with the applied  $K_I$  are presented in Table 3.4 for each specimen. At  $T_{Load} = 250^{\circ}\text{C}$ , four tests out of seven led to crack propagation, at  $T_{Load} = 200^{\circ}\text{C}$  three tests out of five and at  $T_{Load} = 150^{\circ}\text{C}$  one test out of two. Fractured and non-fractured specimens are respectively referred to as  $F_i$  and  $U_i$ . Some tests were also interrupted before reaching 24h to study the growth of the hydrided zone at the crack tip. They are referred to  $I_{xh}$  (where  $x$  indicates the test duration at  $T_{Load}$ ).

Figure 4.2a shows an example of the load–displacement curves for one fractured specimen ( $F_7$ ) and one unfractured specimen ( $U_3$ ). The corresponding time evolutions of the displacement once

Specimen	$D_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	[H] [wppm]	$P_2$ [N]	$K_I$ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	$T_{\text{Load}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
F <sub>1</sub>	120	100	230	100	11	11.0	250
F <sub>2</sub>	179	74	198	121	12	10.5	
F <sub>3</sub>	126	121	240	98	8.5	9.0	
F <sub>4</sub>	152	89	200	122	9.6	8.5	
U <sub>1</sub>	125	119	254	93	7	7.9	250
U <sub>2</sub>	130	109	212	135	7.5	7.0	
U <sub>5</sub>	178	106	223	77	6.0	5.8	
F <sub>5</sub>	180	91	215	119	10.5	9.9	200
F <sub>6</sub>	171	120	278	110	7.7	9.8	
F <sub>7</sub>	172	98	219	125	9	8.6	
U <sub>3</sub>	191	92	238	125	8	8.4	200
U <sub>4</sub>	165	89	185	134	7.5	6.2	
F <sub>8</sub>	176	92	215	107	9	8.5	150
U <sub>6</sub>	174	103	206	121	8.8	8.0	150
I <sub>0h</sub>	168	91	181	119	0	0	250
I <sub>1h</sub>	197	100	220	109	7.5	7.2	
I <sub>3h</sub>	184	85	188	101	8.5	7.1	
I <sub>6h</sub>	180	96	213	130	7.8	7.2	

Table 3.4: List of specimens tested under DHC conditions: the notch diameter ( $D_n$ ), the notch length ( $a_n$ ), the initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), the hydrogen content, the applied load during DHC test ( $P_2$ ) and the initially applied stress intensity factor ( $K_I$ ).

$P_2$  was reached are given in Figure 4.2b. In tests without fracture, a gradual and small increase in displacement is observed once the maximum force is reached. This is attributed to creep. In the case of fractured specimens, an initial constant displacement rate is obtained, followed by a progressive increase in the rate. At a temperature of  $150^{\circ}\text{C}$ , one test reveals a notable transition between the two phases, marked by a displacement jump of about 10 microns. At the end of the test, the rate becomes very high. At that stage of the test, the displacement rate is so high that the prescribed load cannot be maintained by the testing device. This leads to a decrease in the applied load. This last stage takes less than 10s in all cases. The test results are therefore interpreted as follows: the first stage corresponds to creep, the second stage corresponds to progressive cracking caused by brittle hydride fracture (DHC) and the final stage corresponds to rapid ductile tearing of the remaining ligament. These two successive fracture modes are observed on fracture surfaces,



(a) Evolution of load as a function of displacement. (b) Evolution of displacement as a function of time.

Figure 3.10: Representative examples of the results obtained after two DHC tests for a fractured ( $F_7$ ) and non-fractured ( $U_3$ ) specimen with the identification of the different phases observed (creep, DHC propagation, and unstable ductile propagation).

as shown in Figure 4.1b. The crack length at the onset of ductile fracture, referred to as  $a_{DHC}$ , was also measured (values are reported in Table 3.5).

In order to determine the time at which DHC crack growth starts (referred to as incubation time), the displacement ( $\delta$ )—time ( $t$ ) curve was fitted as:

$$\delta(b) = at \left( 1 + \left( \frac{t}{b} \right)^n \right) \quad (3.5)$$

where  $a$ ,  $b$  are fitting parameters.  $n = 4$  is used in all cases. The linear part ( $at$ ) corresponds to creep, while the nonlinear part is associated with crack propagation. The incubation time ( $IT$ ) is defined as the time at which the actual displacement is 5% larger than the linear fit: *i.e.*:  $\delta(t) - at = 0.05 \times at$ , so that  $IT = b \times (0.05)^{1/n}$ . Figure 3.11 illustrates for specimen  $F_6$  how the time–displacement curve is fitted together with the determination of the incubation time.

Figure 3.12 presents six specimens observed with an OM on cross-section after polishing and chemical etching to reveal hydrides. The specimen labeled  $I_{0h}$  on the left shows that at the beginning of the test, the hydrides are predominantly circumferential, and their distribution is uniform throughout the thickness of the material. The two next photographs correspond to specimens  $U_1$  and  $U_2$ . After 24 hours of testing, a highly hydrided zone is observed at the crack tip. The length of the hydrided zone is reported in Table 3.5. The length clearly increases with increasing applied  $K_I$ . Furthermore, the microscope observations from interrupted tests  $I_{1h}$ ,  $I_{3h}$ , and  $I_{6h}$  show that the hydrided zone quickly reaches a given length under a similar load and subsequently thickens over time. In addition, the Hydruro software [205] was used to locally map the hydride content (see Appendix 3.6) to confirm this trend.

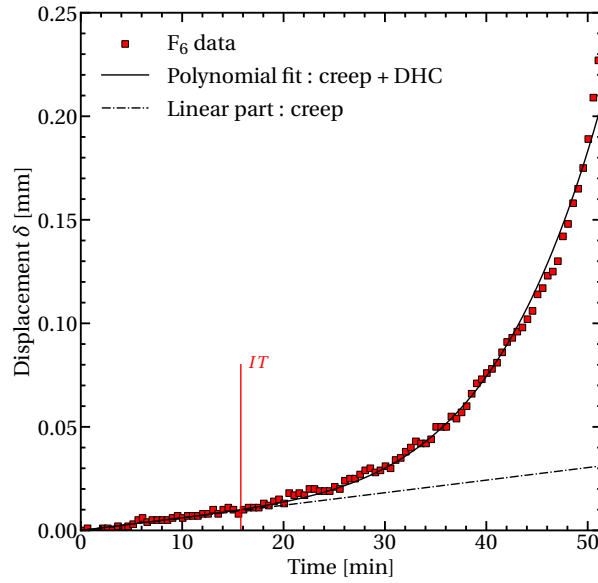


Figure 3.11: Fit of the time—displacement curve and determination of the incubation time (specimen  $F_6$  at  $200^\circ\text{C}$ ).

## 3.5 Data analysis and discussion

### 3.5.1 Determination of $K_{I_{\text{DHC}}}$

The range for the threshold stress intensity factor,  $K_{I_{\text{DHC}}}$ , is estimated using the above reported tests. The lower bound is obtained using the unfractured test having the highest mean  $K_I$  but using the corresponding lowest estimate (*i.e.*  $K_I(a_0 + \sigma_a)$ ). Similarly, the upper bound is obtained using the fractured test having the lowest mean  $K_I$  but using the corresponding highest estimate (*i.e.*  $K_I(a_0 - \sigma_a)$ ). Using this method, the threshold stress intensity factor at  $250^\circ\text{C}$  is estimated as  $K_{I_{\text{DHC-250}}} \in [7.4; 9.1] \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  using specimens  $U_1$  and  $F_4$ , at  $200^\circ\text{C}$  as  $K_{I_{\text{DHC-200}}} \in [7.7; 9.2] \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  using specimens  $U_3$  and  $F_7$  and at  $150^\circ\text{C}$  as  $K_{I_{\text{DHC-150}}} \in [7.2; 9.1] \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  using specimens  $U_6$  and  $F_8$  as shown in Figures 3.13a, 3.13b and 3.13c. It is concluded that between  $150^\circ\text{C}$  and  $250^\circ\text{C}$ , there is no influence of the loading temperature on the fracture toughness in the case of DHC.

Additionally, Figure 3.13d demonstrates that the incubation time (as determined in part 3.4.2) increased as the initially applied stress intensity factor decreased. In other words, a longer time was required to reach the critical SIF value when a lower SIF was applied. This trend is in line with the findings of the [171] study. It was also observed that the incubation time strongly increased with decreasing temperature (see figure 3.13d). This can be attributed to the lower availability of hydrogen in solid solution and the slower diffusion at lower temperatures.

Figure 3.14 presents a comparison between the obtained evolution of  $K_{I_{\text{DHC}}}$  with temperature and the available literature data for Zircaloy-4. The values obtained at  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  and  $250^\circ\text{C}$  appear to be higher than those reported in the literature. This difference could possibly be attributed to the effect of the crack propagation direction on fracture toughness. It is important to note that all the available literature data are based on axial (A) crack propagation, while radial (R) crack propagation was employed in this study. [150] observed a similar difference for Zr-2.5%Nb in the [ $160^\circ\text{C}$ — $250^\circ\text{C}$ ] temperature range.

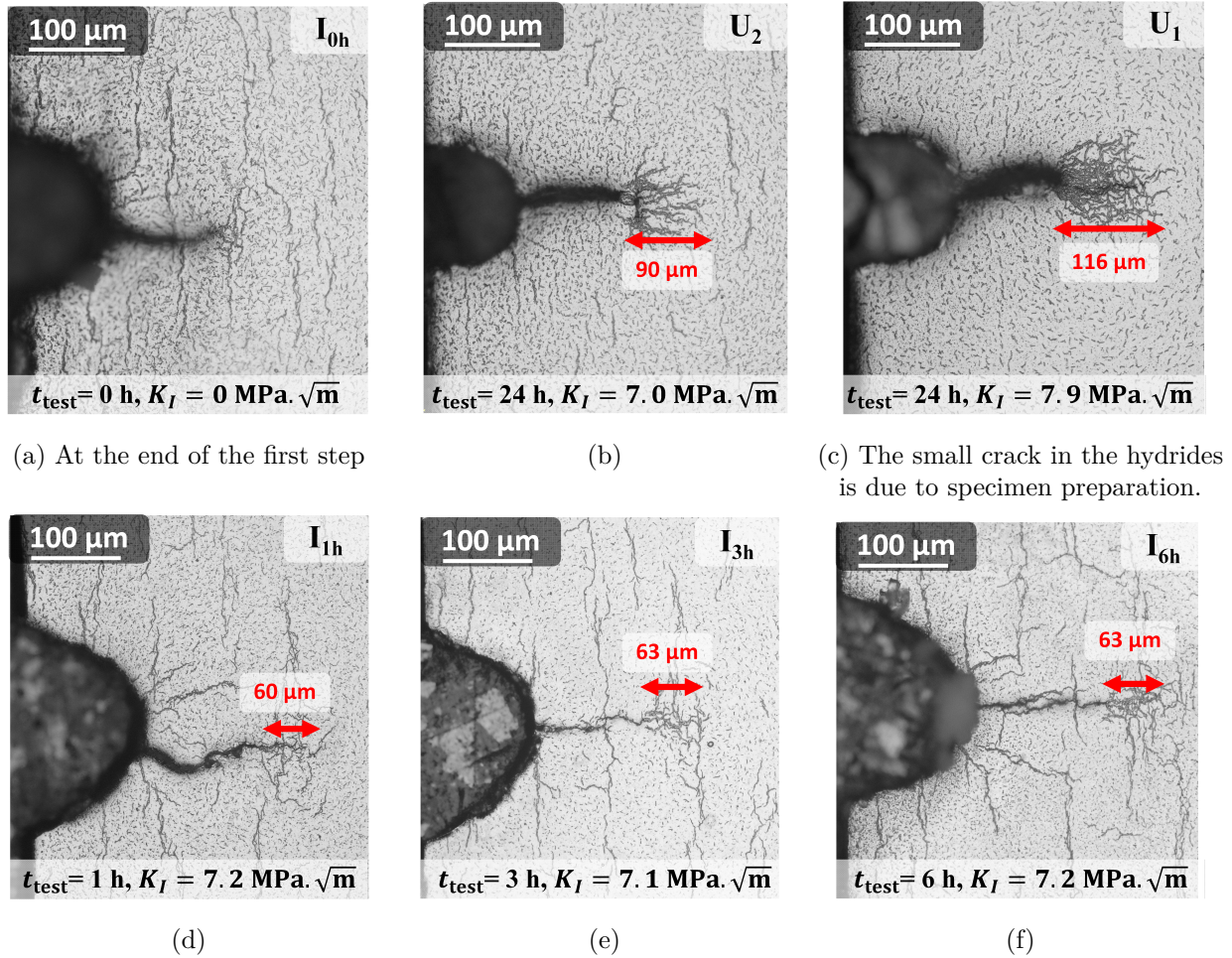


Figure 3.12: Microscope observation after polishing and a chemical etching revealing hydrides in six specimens at six different steps of the testing procedure. The hydride length is measured for each specimen. The apparent crack blunting is only due to etching

Additionally, it is worth mentioning that the values provided by the three references [164], [165], [171] were determined using the Pin Loading Test (PLT).  $K_I$  was determined using the experimentally determined specimen compliances which are fitted as a function of the crack length. The fitted function is then differentiated to obtain  $K_I$ . The procedure is detailed *e.g.* in [206] where it is shown that contact between the mandrel and the specimen can lead to inaccurate values of compliance.

### 3.5.2 Hydride length and DHC crack length

Figure 3.15 was generated using data from Table 3.5, to illustrate the relationship between the initially applied SIF and the hydride length (in cases without fracture) or the DHC crack propagation (in cases where DHC occurred). The hydride length measured from the initial crack tip after 24 hours increases with the applied SIF. This is interpreted by the fact that higher crack tip loading conditions promote hydrogen diffusion by increasing the stress gradient. This trend aligns with the findings of [191] on Zr-2.5%Nb. Additionally, for a given loading condition, the hydride length is shorter at 200°C compared to 250°C due to the lower availability of hydrogen for diffusion and the lower diffusion coefficient at the lower temperature. Furthermore, Figure 3.15 demonstrates that the DHC crack propagation length decreases when the SIF increases. This is because the material's

Specimen	$a_{\text{DHC}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	DHC crack length [ $\mu\text{m}$ ]	Incubation time (IT) [min]	Hydride length [ $\mu\text{m}$ ]	$K_I$ [ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ]	$T_{\text{Load}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
F <sub>1</sub>	341	111	2	/	11.0	250
F <sub>2</sub>	333	135	3.5	/	10.5	
F <sub>3</sub>	377	137	5	/	9.0	
F <sub>4</sub>	354	165	5	/	8.5	
U <sub>1</sub>	/	/	/	116	7.9	250
U <sub>2</sub>	/	/	/	90	7.0	
U <sub>5</sub>	/	/	/	76	5.8	
F <sub>5</sub>	331	116	15	/	9.9	200
F <sub>6</sub>	396	118	15.5	/	9.8	
F <sub>7</sub>	348	130	30	/	8.6	
U <sub>3</sub>	/	/	/	86	8.4	200
U <sub>4</sub>	/	/	/	50	6.2	
F <sub>8</sub>	348	133	812	/	8.5	150
U <sub>6</sub>	/	/	/	49	8.0	150
I <sub>0h</sub>	/	/	/	0	0	250
I <sub>1h</sub>	/	/	/	60	7.2	
I <sub>3h</sub>	/	/	/	63	7.1	
I <sub>6h</sub>	/	/	/	63	7.2	

Table 3.5: Measure of the crack length at the end of DHC ( $a_{\text{DHC}}$ ), of the DHC crack length, of the incubation time and of the hydride length at the crack tip and initially applied SIF  $K_I$ .

fracture toughness  $K_{Ic}$  is reached for a shorter crack length under higher loads.

### 3.5.3 Determination of the DHC velocity

The rate at which the crack propagates once the threshold stress intensity factor is reached is referred to as the DHC velocity, denoted as  $v_{\text{DHC}}$ . In this study, the average DHC velocity  $v_{\text{DHC}}$  was calculated by dividing the total DHC crack length by the duration of DHC crack growth. This duration was obtained by subtracting the incubation time from the time to fracture (corresponding to the vertical asymptote on the displacement-time curve in Figure 4.2b).

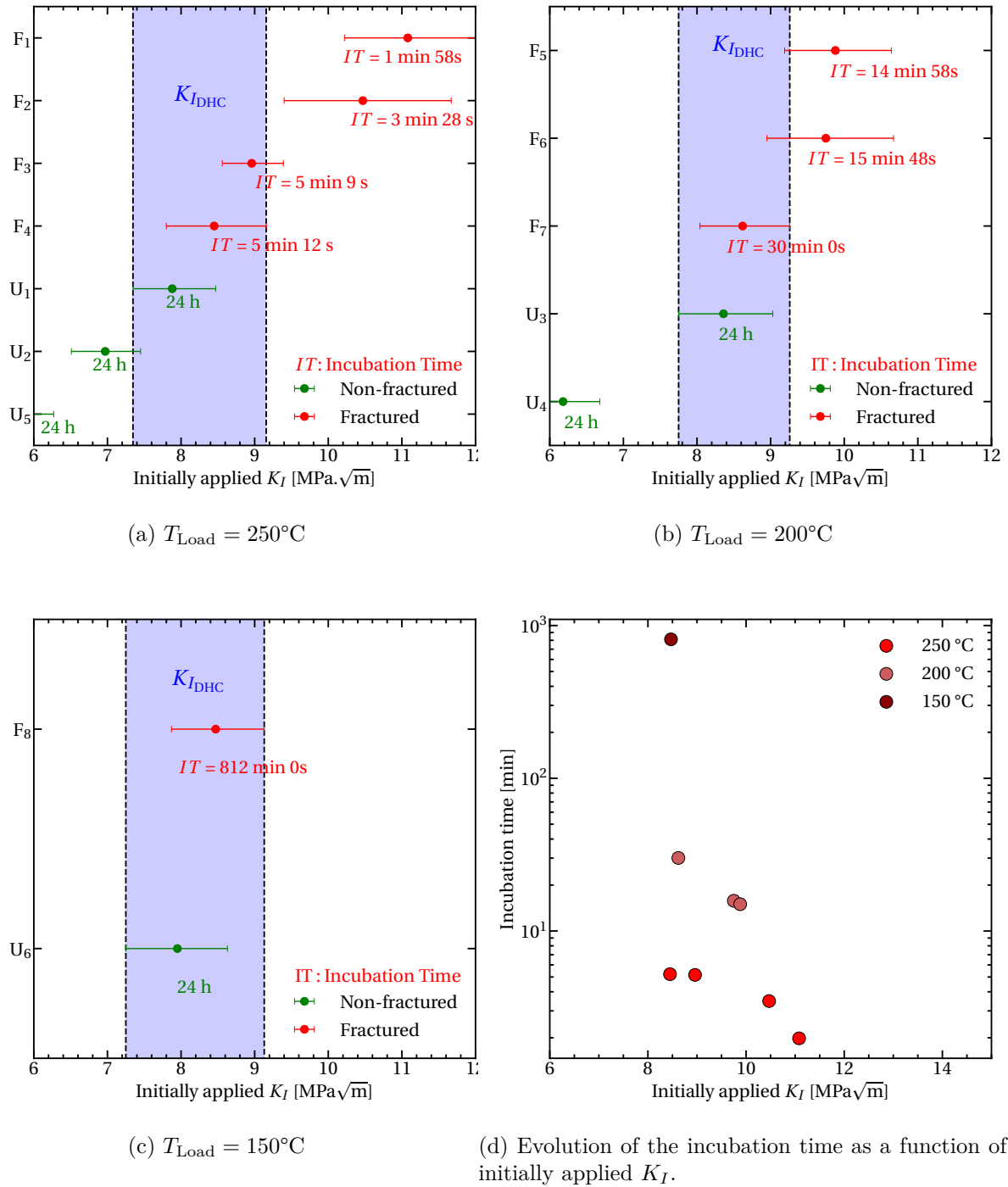


Figure 3.13: Determination of the range for the threshold stress intensity factor at 250°C (a), 200°C (b) and 150°C (c) (blue area in the graphs). (d) Incubation times as a function of the initially applied stress intensity factor for all test temperatures.

Figure 3.16 compares the evolution of the crack propagation rate (velocity) obtained in this study with results from the literature as a function of temperature. The values obtained in this study are higher than those in the literature. Literature data [20], [159] were obtained using the PLT setup which allows for a longer crack advance in the axial direction. In that case, the SIF slowly varies with crack advance as the ligament is large. In the present case, the ligament is small

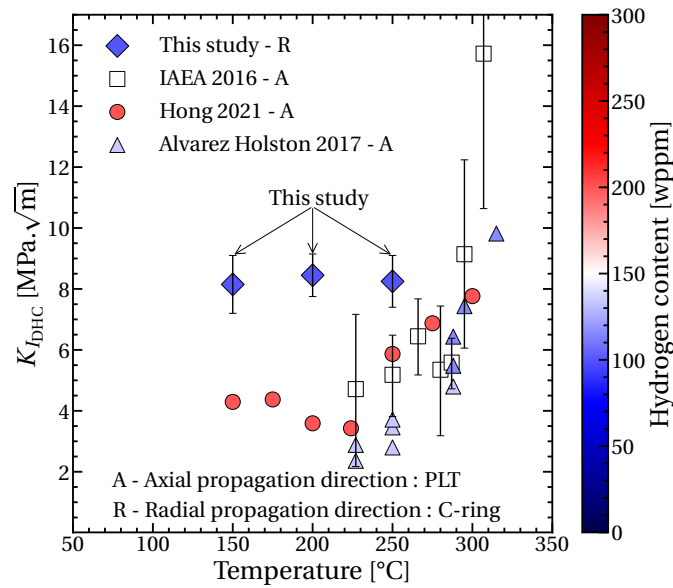


Figure 3.14: Comparison of the  $K_{I_{DHC}}$  values available in the literature and obtained in this study as a function of temperature and hydrogen content.

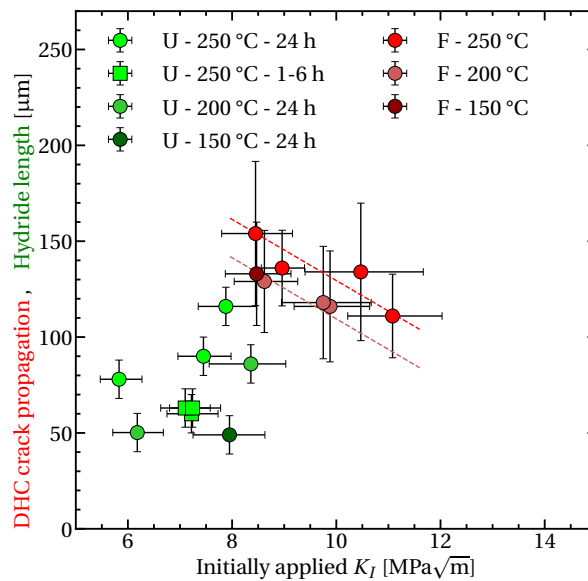


Figure 3.15: Evolution of the hydride length and of the DHC crack propagation as a function of the initially applied stress intensity factor.

( $\approx 350$  micron) so that the SIF rapidly increases when the crack propagates. This lead to an increase in the instantaneous crack propagation rate so that the average one (as determined from the test) also increases. In addition, the crack propagation directions differ. As expected, the crack growth rate increases with increasing temperature due to the slower diffusion of hydrogen from the bulk to the crack tip and the lower amount of diffusible hydrogen available at lower temperatures.

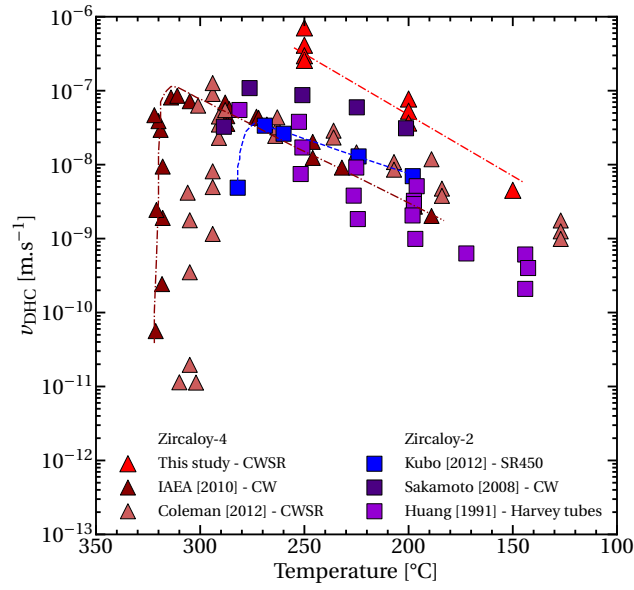


Figure 3.16: Comparison of the evolution of  $v_{\text{DHC}}$  obtained in this study as a function of the temperature with results from the literature on Zircaloy-4 tubes [20], [207] and Zircaloy-2 tubes [160], [162], [170].

### 3.5.4 Determination of $K_{IC}$

The fracture toughness of Zircaloy-4  $K_{IC}$  was assessed in two different ways:

- From monotonic tests without DHC described in section 3.4.1 using  $a_0$  and  $P_{\text{max}}$  to calculate  $K_{IC}$ .
- From the fractured tests with DHC using the  $a_{\text{DHC}}$  and  $P_2$  values as the crack length and applied load to initiate ductile fracture.

Figure 3.17 shows the evolution of  $K_{IC}$  with the temperature for both methods (the first one is represented by squares whereas the second by circles). The values obtained are presented in Table 3.6 showing that the values measured with the first method are slightly lower than those obtained with the second one (about 15%). Finally, the mean value obtained at 250, 200, 150 and 25 °C for all tests are  $18.5^{+1.2}_{-0.9}$  MPa $\sqrt{\text{m}}$ ,  $17.8^{+1.3}_{-1.0}$  MPa $\sqrt{\text{m}}$ ,  $17.9^{+1.3}_{-1.0}$  MPa $\sqrt{\text{m}}$  and  $16.9^{+2.6}_{-2.0}$  MPa $\sqrt{\text{m}}$ , respectively. This indicates that the DHC testing procedure enables the measurement of both the threshold stress intensity factor and the fracture toughness of the material. However, those values are obtained considering only the elastic part of the SIF. Finally, Figure 3.17 also highlights the decrease of the fracture toughness in the case of Delayed Hydride Cracking: values are two times lower than those obtained without DHC.

## 3.6 Conclusions

The results presented in this paper can be summarized as follows:

Test temperature	Mean value first method	Mean value second method
250°C	$16.3^{+0.7}_{-0.6}$	$19.7^{+1.7}_{-1.3}$
200°C	$17.0^{+0.7}_{-0.7}$	$18.4^{+2.0}_{-1.5}$
150°C	/	$16.9^{+2.6}_{-2.0}$
25°C	$17.9^{+1.3}_{-1.0}$	/

Table 3.6: Mean value of the fracture toughness  $K_{IC}$  determined from monotonic tests and DHC testing procedure in  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ .

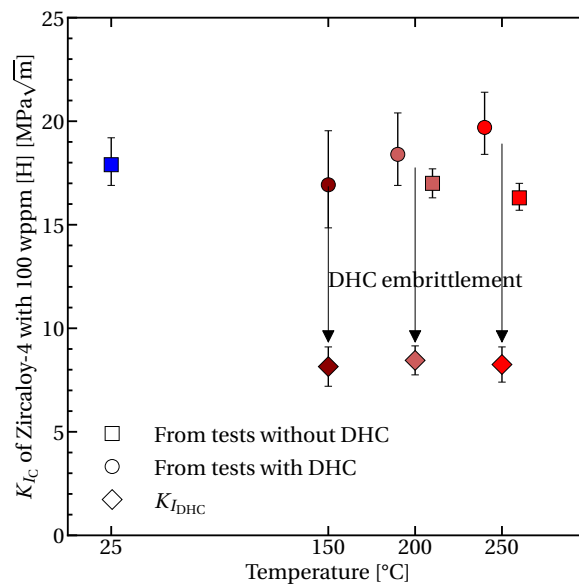


Figure 3.17: Comparison of the fracture toughness values  $K_{IC}$  obtained without DHC from both the monotonic tests and the fractured test with DHC using  $a_{DHC}$  and  $P_2$  and the fracture toughness values  $K_{I_{DHC}}$  obtained with DHC.

1. A new precracking procedure for hydrided Zircaloy-4 was developed, utilizing stress-induced diffusion of hydrogen and its precipitation at the notch tip. This procedure enables the creation of sharp precrack similar to those obtained through fatigue testing.
2. A novel experimental procedure was developed to allow through-thickness crack propagation and fracture toughness quantification in cladding tubes materials with Delayed Hydride Cracking. This procedure was applied to CWSR hydrided Zircaloy-4, with tests conducted at three loading temperatures (150 °C, 200 °C and 250 °C).
3. The stress intensity factor for the C-ring specimen was determined numerically using the  $G(\Theta)$  method. This is a necessary step to analyze the experimental results.
4. Based on the new experimental procedure and the proposed stress intensity factor function ( $f_k$ ), the fracture toughness values at 250°C, 200°C and 150°C were determined as  $K_{I_{DHC-250}} \in [7.4; 9.1] \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $K_{I_{DHC-200}} \in [7.7; 9.2] \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  and  $K_{I_{DHC-150}} \in [7.2; 9.1] \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  respectively. No significant influence of temperature on the threshold stress intensity factor was

observed. These values are slightly higher than those reported in the literature. This can be explained by: (i) the differences in crack propagation direction and (ii) the challenge of measuring the compliance of PLT specimens results in uncertainty regarding the calculated stress intensity factor values.

5. The crack growth rate during DHC was determined to be  $3.7 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$  at  $250^\circ\text{C}$ ,  $4.9 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$  at  $200^\circ\text{C}$  and  $4.4 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$  at  $150^\circ\text{C}$  using the new experimental procedure. This value increases with increasing temperature due to an increase in both the diffusion coefficient and the amount of diffusible hydrogen.
6. The fracture toughness,  $K_{IC}$ , obtained from tests using the monotonic loading procedure and at the end of the DHC testing procedure were found to be approximately two times higher than those obtained during DHC ( $16.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  at  $150^\circ\text{C}$ ,  $18.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  at  $200^\circ\text{C}$  and  $19.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  at  $250^\circ\text{C}$ ), highlighting the embrittlement of the material caused by Delayed Hydride Cracking.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the project Transport & Entreposage of the French Institut Tripartite CEA-EDF-Framatome for supporting this study. They also would like to thank Agathe Navailles and Freddy Salliot for their participation in the developpement of the C-ring technique and its application to DHC at CEA, Frederic Datcharry from CEA for the realisation of the hydrogen charging.

## Annexes de l'article

### Testing conditions of the literature for the determination of $K_{I_{DHC}}$

Author	Material	Temp. [°C]	[H] [wppm]	Cracking direction	Load type	SIF calculation	Specimen
[164]	CWSR	227, 250, 288, 295, 315	116, 134	A	Down loading	Eperimental determination	PLT (Pin Loading Test)
[165]	CWSR	150, 175, 200, 225, 250, 275, 300	177-209	A	Down loading	/	PLT
[171]	CWSR	230, 250, 270, 285, 290, 300, 320	150	A	Down loading	Experimental determination	PLT

Table 3.7: Experimental conditions of tests realised on Zircaloy-4 to determine the  $K_{I_{DHC}}$  value.

Author	Material	Temp. [°C]	[H] [wppm]	Cracking direction	Load type	SIF calculation	Specimen
[160]	HT120	204, 260	150–160	A	Down loading	Experimental determination	Compact, wedge-open and arc-shaped specimens
	HT610	204, 260					
	HT802	204, 232, 260					
	HT537	204, 232, 260					
[162]	80 % CW zirconium lined  Annealed at 450  Annealed at 510	200, 220, 250, 260, 270, 280	110	R	Up-loading	FEM model	Ring specimen (precrack on the outter surface)
[167]		210, 230, 250, 270, 290  210, 250, 290, 300, 310, 320, 330	155  305	R	Down loading	FEM model	Arc shapped (precrack on the outter surface)

Table 3.8: Experimental conditions of tests realised on Zircaloy-2 to determine the  $K_{I_{DHC}}$  value.

Author	Temp. [°C]	[H] [wppm]	Cracking direction	Load type	SIF calculation	Specimen
[154]	150–250	220	R A	Constant (temperature decrease)	[122] criteria	CB CCT
[122]	80, 100, 130, 140, 150, 160, 180, 200, 230, 250, 260, 300	/	/	/	Data from available experimental results (no references)	/
[141]	250	45,50,66	/	/	Data from unpublished research work of G.K Shek.	/
[161]	150, 200, 250, 275 135, 200, 250, 275 105, 151, 201, 230, 275, 286	90	A	Ascending temperature Ascending temperature Descending temperature	FEM model	CT
[150], [155]	160, 200, 250, 280	80	A R A R	Down-loading Up-loading	/	CT CB CT CB

Table 3.9: Experimental conditions of tests realized on Zr-2.5%Nb to determine the  $K_{I_{DHC}}$  value.

## Quantification of precipitated hydrogen content near the crack tip

To assess the hydrogen content of hydrides, the software Hydruro, developed by CEA, was used [205]. This software enables the determination of the surfacic length of hydrides through the skeletonization of hydrides from photographs taken with an OM. This value is correlated to the hydrogen content. This correlation is established using a linear function calibrated with measurements taken from reference samples. The obtained results for non-fractured specimens at 250 °C after 24 hours and interrupted tests are presented in Figure 3.18 and 3.19, respectively. Figure 3.20 shows the results obtained for non-fractured tests conducted at 200 °C. These analyses account for the evolution of the hydrided area evolution as a function of time and load while also providing a lower boundary of the hydrogen content in the highly hydrided zone at the crack tip of 1200 wppm 3.18b.

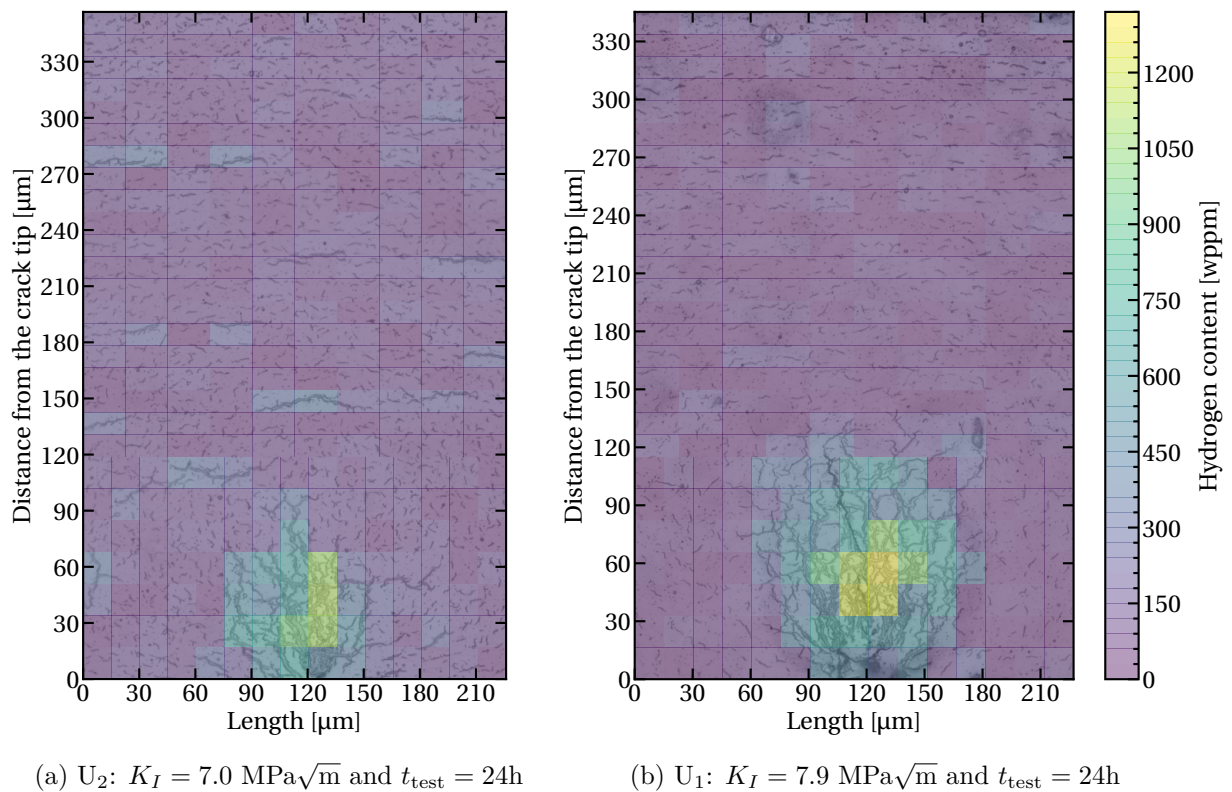


Figure 3.18: Micrographs of non-fractured specimens tested at 250 °C, mapped with the Hydruro analysis results.

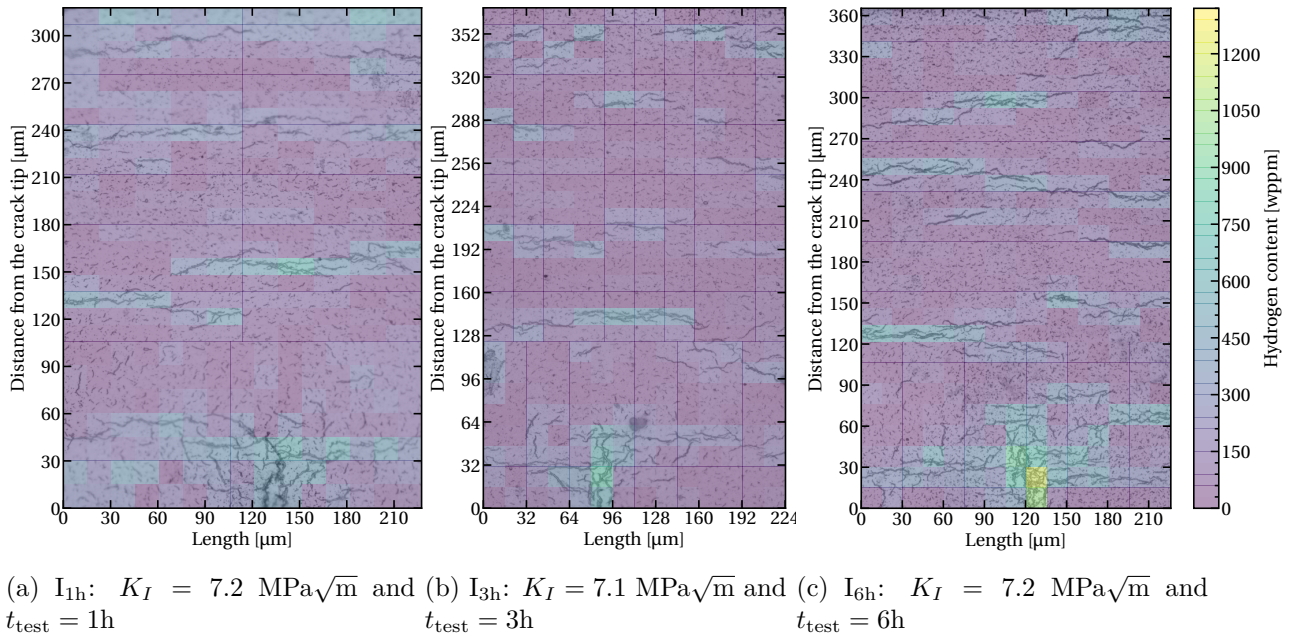


Figure 3.19: Micrographs of interrupted specimens tested at 250 °C, mapped with the Hydruro analysis results.

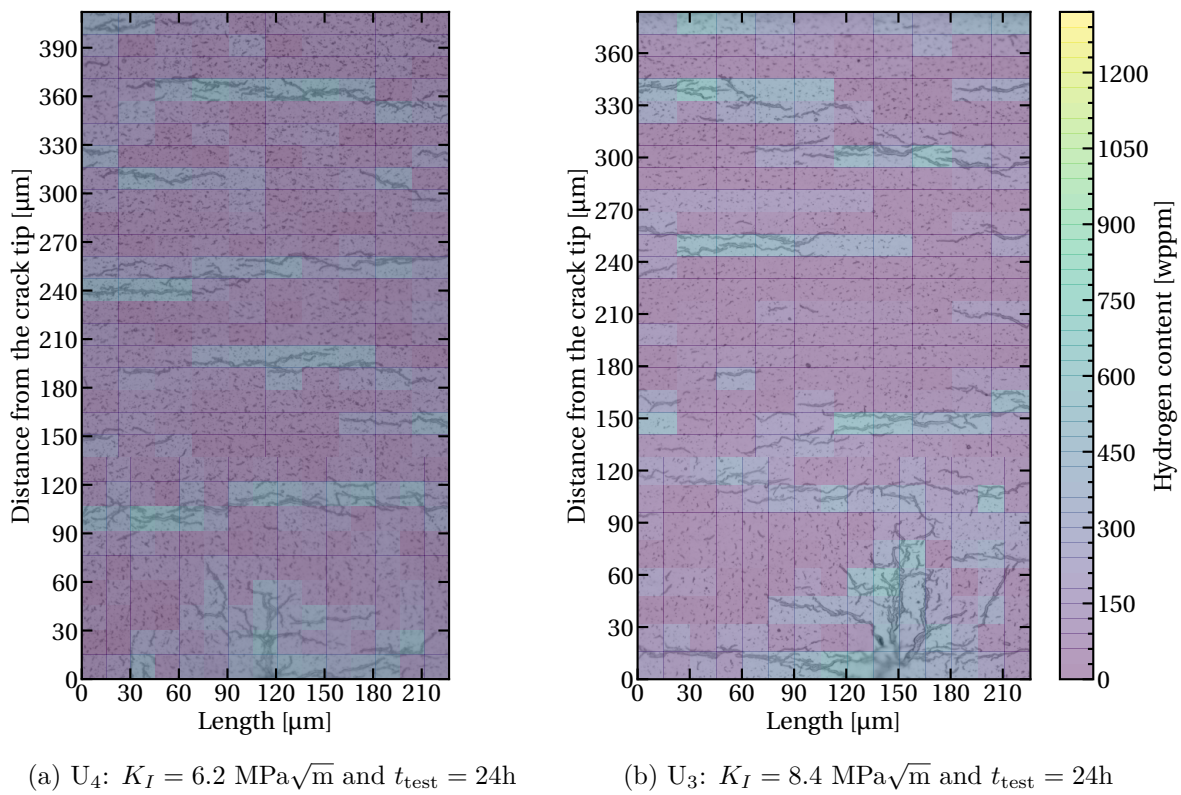


Figure 3.20: Micrographs of non-fractured specimens tested at 200 °C, mapped with the Hydruro analysis results.

# 4.

## Experimentally-based model for delayed hydride cracking (DHC): hydrogen diffusion, hydrides nucleation, growth, dissolution and crack propagation

---

### Résumé

Plusieurs modèles analytiques et numériques disponibles dans la littérature permettent de modéliser le phénomène de DHC ou le comportement de l'hydrogène dans les gaines de combustibles. La complexité de la modélisation de la DHC réside dans la multiplicité des mécanismes physiques mis en jeu et le nombre important de paramètres. Certains d'entre eux, associés par exemple à l'hystérésis, sont toujours à l'étude. Ce chapitre présente un modèle numérique complet chaînant plusieurs modèles issus de la littérature, et reposant sur la base de données expérimentales décrite dans le chapitre précédent et complétée par des essais sur des éprouvettes entaillées (sans préfissure) en Zircaloy-4 détendu chargées à 100 wppm d'hydrogène. L'Annexe C présente d'autres essais sur des éprouvettes entaillées non préfissurées chargées à 300 wppm. L'objectif de cette démarche est dans un premier temps de reproduire les essais expérimentaux afin de valider la modélisation des phénomènes physiques moteurs de la DHC, et dans un second temps d'extrapoler le modèle à des conditions non testées expérimentalement pour investiguer de plus larges conditions thermo-mécaniques et temporelles. Cette partie est une première version d'un article qui sera soumis à Engineering Fracture Mechanics.

### Description du modèle numérique

Le modèle est développé dans le code de calculs par éléments finis Cast3M en 2D (l'hypothèse de déformations planes et les justifications associées sont décrites dans l'Annexe D) et est composé de trois parties principales :

- **Physico-chimique.** Un modèle de diffusion de l'hydrogène prenant en compte l'effet du gradient de contrainte par l'intermédiaire de la pression hydrostatique, l'effet du gradient de concentration d'hydrogène en solution solide et celui du gradient de température a été implémenté dans Cast3M. Le modèle Hydride Nucleation Growth Dissolution (HNGD) [95] a été implémenté dans Cast3M afin de prendre en compte l'effet de l'hystérésis et les cinétiques associées à la germination, la croissance, et la dissolution des hydrures.
- **Mécanique.** Une loi visco-plastique développée par Le Saux et al. [203] a été utilisée. Le gonflement induit par la présence d'hydrogène en solution solide et celui par la précipitation

des hydrures a été ajouté au terme de déformation. Dans le cas des hydrures, le modèle considère que la déformation dite de misfit est accommodée dans la direction  $\langle c \rangle$  et les directions  $\langle a \rangle$ . Un deuxième modèle existe, considérant que la déformation est accommodée dans la direction  $\langle c \rangle$  uniquement. La comparaison des deux modèles est présentée en Annexe E.

- **Propagation de la fissure.** La propagation de la fissure est modélisée par un modèle de zones cohésive. Ses paramètres à rupture (la contrainte critique, l'énergie à rupture, et l'ouverture critique) sont recalés à partir de la base de données expérimentales présentée dans cette thèse et sont exprimés en fonction de la concentration d'hydrogène précipité. Les paramètres à rupture diminuent lorsqu'elle augmente modélisant ainsi la fragilisation du matériau par l'hydrogène.

L'implémentation de chaque partie est accompagnée d'une validation expérimentale ou numérique.

## Résultats

1. **Le modèle permet de reproduire les essais expérimentaux sur éprouvettes C-ring entaillées avec et sans préfissure.** La rupture ou non de chacune des éprouvettes, la vitesse de propagation de la fissure en DHC et les temps d'incubation sont retrouvés. La vitesse de DHC obtenue numériquement est égale à  $9,7 \times 10^{-9}$  à  $150\text{ °C}$ ,  $5,7 \times 10^{-8}$  à  $200\text{ °C}$ , et  $1,8 \times 10^{-7}$  à  $250\text{ °C}$ , en  $\text{m.s}^{-1}$  contre  $4,4 \times 10^{-9}$ ,  $4,9 \times 10^{-8}$ , and  $3,7 \times 10^{-7}$   $\text{m.s}^{-1}$ , respectivement. Les temps d'incubation obtenus expérimentalement sont compris entre 16 heures à  $150\text{ °C}$  et 10 minutes à  $250\text{ °C}$ . Numériquement, huit des dix temps d'incubation sont compris dans  $\pm 25\%$  de la valeur expérimentale (tous les essais sont compris à  $\pm 50\%$ ).
  2. **La valeur de  $K_{I_{\text{DHC}}}$  numérique correspond aux bornes inférieures des valeurs expérimentales,**  $8,0\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $7,7\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  et  $7,4\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  à  $150$ ,  $200$  et  $250\text{ °C}$  respectivement. Une faible diminution du facteur d'intensité des contraintes seuil avec l'augmentation de la température est donc observée.
  3. **La valeur de la contrainte de rupture des hydrures a été déterminée à  $250\text{ °C}$  égale à  $660\text{ MPa}$**  à partir des essais sur les éprouvettes entaillées non préfissurées et de leur modélisation.
  4. **Effet de la déformation de misfit sur la ténacité.** Le gonflement induit par la présence d'hydrogène dans l'éprouvette influence considérablement la rupture par DHC du matériau en réduisant la contrainte maximale (et donc le gradient de contrainte) dans le matériau. Par exemple, si le gonflement n'est pas pris en compte la différence de contrainte en pointe de fissure atteint  $250\text{ MPa}$  après une vingtaine de minutes à  $P_2 = 7,6\text{ N}$  et pour une préfissure de  $220\text{ }\mu\text{m}$ .
-

---

**Sommaire**


---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>84</b>
<b>4.2</b>	<b>Experimental database</b>	<b>85</b>
4.2.1	Material	85
4.2.2	Testing procedure	85
4.2.3	Experimental results	87
<b>4.3</b>	<b>Model presentation</b>	<b>90</b>
4.3.1	Mesh and boundary conditions	90
4.3.2	Hydrogen diffusion	90
4.3.3	Kinetics of hydride precipitation and dissolution of hydrogen in solid solution	91
4.3.4	Elasto-visco-plastic behavior and swelling due to hydrogen and hydrides	93
4.3.5	Modelling crack propagation	96
<b>4.4</b>	<b>Results</b>	<b>102</b>
4.4.1	Comparison of the simulated hydrided zone with the experimental results	102
4.4.2	Before loading	103
4.4.3	After loading	105
<b>4.5</b>	<b>Discussions</b>	<b>109</b>
4.5.1	Incubation time	109
4.5.2	Numerical determination of $K_{I_{DHC}}$	109
4.5.3	Misfit effect on $K_{I_{DHC}}$	110
<b>4.6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>111</b>

---

## 4.1 Introduction

Fuel rod cladding tubes made of zirconium alloy constitute the first safety barrier for pressurized water reactors (PWRs). During their use in the reactor, they absorb hydrogen due to corrosion by water in the primary circuit. Once removed from the reactor, the assemblies are stored to allow for the reduction of their residual power until they can be stored and/or reprocessed. One storage method, called dry storage, involves placing the assemblies in sealed containers inside hangars or outdoors. Under these conditions, the cladding is subjected to an internal pressure. Thus, if there is a pre-existing crack, a phenomenon called delayed hydride cracking (DHC) could be observed. DHC is a mechano-chemical phenomenon divided into three repeating steps : (i) the diffusion of hydrogen in solution towards a potential pre-existing cracks under the influence of the stress gradient; (ii) the increase in hydrogen concentration at the crack tip up to the solubility limit, causing the precipitation of hydrogen in the form of hydrides and their growth; (iii) the fracture of the hydride-embrittled zone once the stress intensity factor reaches a threshold fracture toughness value noted  $K_{I_{DHC}}$  [57].

Research on DHC primarily focuses on determining the threshold stress intensity factor  $K_{I_{DHC}}$  and the crack propagation rate  $v_{DHC}$ . The determination of these parameters began with experimental studies on Zr-2.5%Nb, the material constituting the pressure tubes of CANDU reactors, by Simpson and Puls [188], [208], [209]. Analytical models by Puls, Shi and Dutton [122], [145] highlighted the main parameters of DHC, namely the stress gradient-driven diffusion, the thermo-mechanical history, and the length of the hydrided zone at the crack tip. Since then, several continuum models have been developed, with two main categories emerging.

The first category aims to enhance the understanding of DHC by comparing their results with experiments and determining critical parameters of DHC. Lufrano et al. [63] developed a model allowing for the formation of a hydrided zone at the crack tip, considering the accommodation of the misfit due to precipitation. They observed a decrease in stress at the crack tip due to this deformation and proposed a fracture criterion. Varias and Massih [61], [62] compared their diffusion model with Sawatzky's experiments [48] and added a cohesive zone model to simulate crack propagation. Later, Jernkvist and Massih [65], [143] considered hydrogen diffusion in hydride phases and hydride orientation. Finally, Xia et al. [66] did not model hydride orientation but considered the effect of stress on solubility limits. Their finite element modeling reproduced the observed propagation velocities and striations on Zr-2.5%Nb. All these models have contributed to improving the understanding of the DHC phenomenon.

However, the effect of thermal history, highlighted by experimental studies, on precipitation is not considered, nor are the kinetics associated with dissolution and precipitation. For instance, Xia et al. [66] assumed that dissolution and precipitation occurred at the same rate. Jernkvist and Massih [65] discussed this hysteresis effect and explained that limited results on hydride precipitation and dissolution kinetics were available to refine their model.

The second category of models is more focused on the latter aspect. These models do not primarily aim to study DHC but concentrate on understanding hydrogen behavior in zirconium alloys and the effects of thermal history on hydride formation. Courty et al. [68], [91] present a diffusion model that considers temperature and concentration gradients on hydrogen diffusion. They propose a model for hydride precipitation and dissolution kinetics that accounts for hysteresis effects. More recently, Lacroix et al. [81] highlighted, through X-ray diffraction (DRX) observations on Zircaloy-4, the increase of hydrides before reaching the precipitation solubility limit in the case of partial hydride dissolution, associated with hydrides growth. The same authors developed a model associated with these observations called Hydride Nucleation Growth Dissolution (HNGD) [96], [97].

The present study first reports the results of DHC tests on notched C-ring specimens *i.e.* without pre-crack made of cold-worked stress-relieved Zircaloy-4, charged with 100 wppm of hydrogen. The experimental procedure and the results on pre-cracked specimens were already presented in Chapter 3. Corresponding results are briefly summarized in the present article.

In a subsequent phase, a numerical model of this procedure is developed. The model includes hydrogen diffusion, hydride nucleation, growth, and dissolution, coupled with mechanical constitutive equations, and is presented and compared to experimental results. A cohesive zone model is then added to simulate crack propagation, and fracture parameters are identified based on the comparison of numericals results with experimental data.

## 4.2 Experimental database

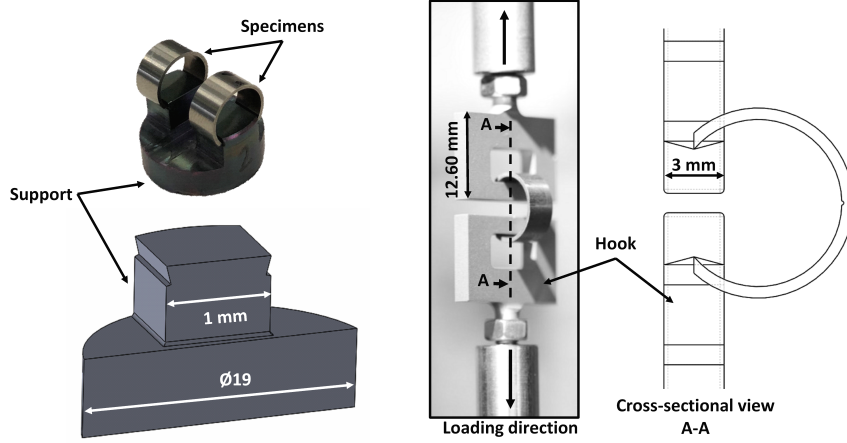
### 4.2.1 Material

The same material as in Chapter 3 was used, an unirradiated cold-worked stress-relieved Zircaloy-4 (CWSR) tube with a thickness of 0.57 mm and an outer diameter of 9.50 mm. Tubes of 200 mm in length were charged with 100 wppm hydrogen in a pure hydrogen gas environment at 400 °C.

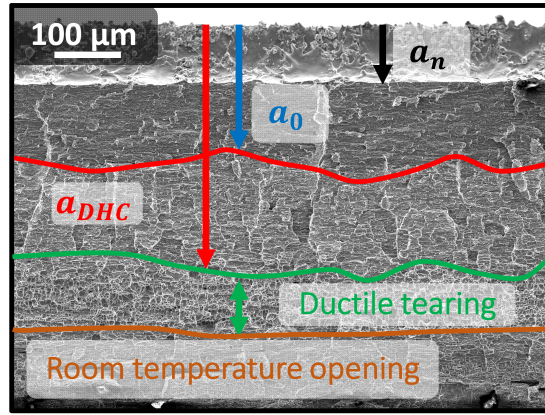
### 4.2.2 Testing procedure

The testing procedure was detailed in the Chapter 3. Below, a summary of the main elements of this procedure is provided:

1. Precracking procedure on notched C-ring specimens: (i) the relaxation device presented in Figure 4.1a on the left was used to impose a constant displacement during a thermal cycle (25 → 320 → 250 → 25 [°C]); (ii) the specimens were removed from the support, then placed in the tensile testing device at room temperature and loaded to crack the zone that was embrittled by hydrides precipitated at the notch root during the thermal cycle. This procedure allows creating a single crack throughout the length of the specimen (axial direction of the tube).
2. One or other of these two following procedures is performed, according to whether or not the DHC phenomenon is to be studied:
  - 2a. Testing procedure for DHC: (i) in order to maximize the hydrogen content in solid solution a thermal cycle (25 → 350 ( $T_{\text{Peak}}$ ) →  $T_{\text{Load}}$  [°C]) was realised under a small preload ( $P_1$ ); (ii) a constant load ( $P_2$ ) was applied using the tensile machine in Figure 4.1a on the right, until failure. If no failure was observed after 24 hours, the specimen was unloaded to the preload value and cooled to room temperature by removing it from the oven.
  - 2b. Monotonic testing without DHC: (i) a thermal cycle was done in order to dissolve the hydrides that precipitated during precracking procedure and to regenerate uniformly distributed circumferential hydrides; (ii) the specimen was placed in the tensile machine Figure 4.1a, heated at the test temperature  $T_{\text{Load}}$  and loaded at a constant displacement rate  $v = 0.0025 \text{ mm.s}^{-1}$ .
3. Fractography: at room temperature after the test, the precrack length  $a_0$  was measured as shown in Figure 4.1b in case of crack propagation, and on polished cross section otherwise. The fracture surfaces were observed with an optical microscope and a Scanning Electron



(a) Left: relaxation device; Right: tensile testing device and cross-sectional view of the specimen positioned in the two grooved hooks.



(b) Observation of a fracture surface obtained with the testing procedure for DHC in case of crack propagation.

Figure 4.1: (a) Presentation of the two setups used in this study; (b) SEM observation of a fracture surface. The identified crack growth steps (notch+precrack ( $a_0$ ), brittle fracture and ductile fracture) are also indicated.

Microscope (SEM). In addition to the precrack length, the crack propagation length  $a_{DHC}$  during DHC was measured.

4. Stress intensity factor (SIF) calculation: a 3D finite element mesh was used to calculate the energy released rate  $G$  and evaluate the SIF as:

$$K_I = \sqrt{GE'} \quad \text{where} \quad E' = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (4.1)$$

where  $E$  is the Young modulus and  $\nu$  the Poisson's ratio. The stress intensity factor was then fitted as a function of the crack length  $a$  as follows:

$$K_I = f_k(a/W) \frac{P}{B\sqrt{W}} \quad (4.2)$$

with  $W$  is the specimen width (0.57 mm),  $B$  (5cm) the specimen length,  $P$  the load and  $f_k$  is defined as follows:

$$f_k(a/W) = \left[ \frac{a - a_n}{W - a_n} \right]^{\frac{1}{4}} \times \left[ b_0 + b_1 \frac{a}{W} + b_2 \left( \frac{a}{W} \right)^2 + b_3 \left( \frac{a}{W} \right)^3 \right] \quad (4.3)$$

where  $a$  is the crack length,  $a_n$  is the notch depth, and  $b_0, \dots, b_3$  are the fitted parameters such that  $b_0 = 21$ ,  $b_1 = 926$ ,  $b_2 = -2843$  and  $b_3 = 3194$  for  $a_n = 0$ .

### 4.2.3 Experimental results

#### 4.2.3.1 Results on notched specimens (without precrack)

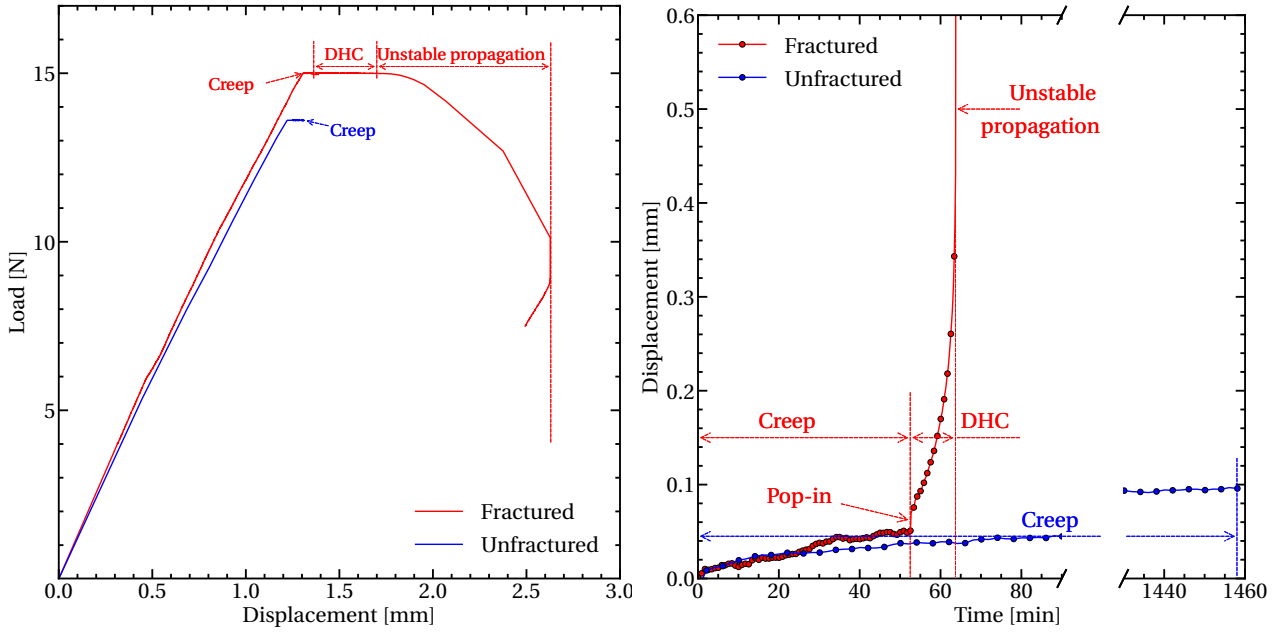
The notched specimens correspond to non-precracked specimens, meaning they have not undergone the first step of the testing procedure described in the section 4.2.2. The following results were not presented in Chapter 3. The procedure described in section 4.2.2-(2a) was used for each specimen presented in Table C.1 with the following parameters: the loading temperature  $T_{\text{Load}} = 250$  °C and the preload  $P_1 = 4$  N. In addition, the notch dimensions and the load  $P_2$  are presented in the Table C.1. The fracture initiation and propagation occurred in both tests at the loading  $P_2 = 15$  N. The tests that resulted in fracture and those that did not are respectively referred to as  $N_{F_i}$  and  $N_{U_i}$ .

Specimen	$a_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	[H] [wppm]	$P_2$ [N]
$N_{U1}$	102	133	130	7
$N_{U2}$	103	133	144	11.6
$N_{U3}$	136	122	117	13.6
$N_{F1}$	135	121	116	15
$N_{F2}$	128	130	103	15

Table 4.1: List of notched specimens tested under DHC conditions without precrack at  $T_{\text{Load}} = 250$  °C: the notch depth ( $a_n$ ), the notch diameter ( $D_n$ ), the hydrogen content and the applied load during DHC test ( $P_2$ ).

Figure 4.2a shows an example of the load–displacement curves for a fractured specimen ( $N_{F1}$ ) and an unfractured specimen ( $N_{U3}$ ). The corresponding evolution of the displacement with time once  $P_2$  was reached, are given in Figure 4.2b. In tests without fracture a gradual and small increase in displacement is observed once the maximum force is reached, attributed to creep. In this case, the length of the hydrided zone at the notch root was observed after the test at room temperature on polished sections after chemical etching (90 %  $\text{HNO}_3$  + 10 % HF). As expected, the length of the hydrided zone increases with the applied load (33  $\mu\text{m}$ , 71  $\mu\text{m}$ , and 76  $\mu\text{m}$  at 7, 11.6, and 13.6 N, respectively). In case of fractured specimens three stages are observed: (i) an initial displacement rate (creep); (ii) a progressive increase in the rate (progressive cracking caused by DHC); (iii) a quick increase of the displacement rate, referred as "pop-in", such that the prescribed load cannot be maintained by the testing device. This leads to a decrease in the applied load (rapid ductile tearing of the remaining ligament). In this case the incubation time ( $IT$ ) was considered as the time where the "pop-in" was observed as shown in Figure 4.2b. The DHC crack length was determined on fracture surfaces equal to  $a_{\text{DHC}} - a_n$ . The average DHC velocity, denoted as  $v_{\text{DHC}}$ , was determined by dividing this value by the duration of DHC crack growth. This duration was calculated as the difference between the time to fracture (corresponding to the vertical asymptote on the displacement-time curve in Figure 4.2b) and the incubation time. The value obtained for the specimen  $N_{F2}$  is equal to  $3.3 \times 10^{-7}$   $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . This value is closed to those obtained on precracked specimens at 250 °C ( $3.7 \times 10^{-7}$   $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  3). In addition, a value for the material's fracture toughness in Zircaloy-4 matrix can be calculated from the value of the load  $P_2$  and the length of the crack before the ductile tearing of the material ( $a_{\text{DHC}}$ ). This crack length was measured on the fracture surface of the specimen  $N_{F2}$ , equal to 292  $\mu\text{m}$ . Consequently, the derived fracture toughness value is 20.4  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ . This value is closed to those obtained in Chapter 3, equal to  $19.7_{-1.3}^{+1.7}$   $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  at

250 °C. All values are available in Table C.2.



(a) Evolution of load as a function of displacement. (b) Evolution of displacement as a function of time once the load  $P_2$  is reached.

Figure 4.2: Examples of the results obtained after a DHC test for a fractured and unfractured notched specimen with the identification of the different phases observed (creep, DHC propagation, and unstable ductile propagation).

Specimen	$a_{\text{DHC}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	IT [min]	Length of the hydrided zone (in the radial direction of the tube) [ $\mu\text{m}$ ]	$v_{\text{DHC}}$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
N <sub>U1</sub>	/	/	33	/
N <sub>U2</sub>	/	/	71	/
N <sub>U3</sub>	/	/	76	/
N <sub>F1</sub>	/	52 (pop-in)	/	/
N <sub>F2</sub>	292	40 (pop-in)	/	$3.3 \times 10^{-7}$

Table 4.2: Measure of the crack length at the end of DHC ( $a_{\text{DHC}}$ ), of the incubation time (IT), of the hydride length at the notch tip and of the mean crack velocity ( $v_{\text{DHC}}$ ).

#### 4.2.3.2 Results on precracked specimens

Results on precracked specimens were already presented in Chapter 3. Tables 4.9 and 4.10 in appendix 4.6 present the notch dimensions, the initial crack length  $a_0$ , the hydrogen content and the load together with the applied  $K_I$  and the parameters measured in Chapter 3 for each specimen tested. The results of interest for this study are presented in Table 4.3. A summary of the tests results is presented below:

Specimen	$a_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	$K_I$ [ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ]	IT [min]	$v_{\text{DHC}}$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] $\times 10^{-7}$	$T_{\text{Load}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
P <sub>F1</sub>	230	11.0	2	42.4	250
P <sub>F2</sub>	198	10.5	3.5	24.7	
P <sub>F3</sub>	255	9.0	5	17.8	
P <sub>F4</sub>	200	8.5	5	15.4	
P <sub>U1</sub>	254	7.9	/	/	250
P <sub>U2</sub>	212	7.0	/	/	
P <sub>U5</sub>	223	5.8	/	/	
P <sub>F5</sub>	215	9.9	15	4.6	200
P <sub>F6</sub>	278	9.8	16	3.1	
P <sub>F7</sub>	219	8.6	30	2.2	
P <sub>U3</sub>	238	8.4	/	/	200
P <sub>U4</sub>	185	6.2	/	/	
P <sub>F8</sub>	215	8.4	812	0.3	150
P <sub>U6</sub>	206	8.0	/	/	150

Table 4.3: List of precracked specimens tested under DHC conditions: the initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), the initially applied SIF ( $K_I$ ), IT the incubation time, the crack velocity ( $v_{\text{DHC}}$ ) and the test temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ].

- The procedure described in section 4.2.2 was used for each specimen in Appendix 4.6.
- At  $T_{\text{Load}} = 150$   $^{\circ}\text{C}$  one out of two specimens led to crack propagation, at  $T_{\text{Load}} = 200$   $^{\circ}\text{C}$  three tests out of five and at  $T_{\text{Load}} = 250$   $^{\circ}\text{C}$ , four tests out of seven.
- The same evolution was observed on the displacement-time curves as for the notched specimens, excepted that the "pop-in" was not observed at 200  $^{\circ}\text{C}$  and 250  $^{\circ}\text{C}$ . In those cases, the incubation time was measured using the method explained in Chapter 3: the displacement ( $\delta$ ) – time ( $t$ ) curves once the loading is reached were fitted as:

$$\delta(b) = at \left( 1 + \left( \frac{t}{b} \right)^n \right) \quad (4.4)$$

To obtain  $IT = b \times (0.05)^{1/n}$  with  $n = 4$ .  $a$  and  $b$  are parameters to be fitted for each specimen.

Specimen	$a_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	[H] [wppm]	$P_{max}$ [N]	$K_{Ic}$ [ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ]	$T_{test}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
T <sub>1</sub>	251	117	14.7	$16.3^{+1.2}_{-0.9}$	250
T <sub>2</sub>	230	94	15.9	$16.2^{+0.6}_{-0.5}$	
T <sub>3</sub>	221	108	17.6	$17.1^{+1.1}_{-1.0}$	200
T <sub>4</sub>	202	79	19.1	$17.0^{+1.0}_{-0.9}$	
T <sub>5</sub>	233	79	19.42	$19.8^{+1.0}_{-1.0}$	25
T <sub>6</sub>	328	76	9.6	$16.0^{+2.4}_{-1.9}$	

Table 4.4: List of tested specimens under monotonic loading: initial crack length ( $a_0 = a_n +$  precrack length), hydrogen content, the maximum load ( $P_{max}$ ), the test temperature ( $T_{test}$ ) and the calculated SIF value ( $K_I$ ).

#### 4.2.3.3 Results without DHC

Monotonic tests without DHC were realised at 25  $^{\circ}\text{C}$ , 200  $^{\circ}\text{C}$  and 250  $^{\circ}\text{C}$  and presented in Chapter 3. The fracture toughness  $K_{Ic}$  values calculated at 25  $^{\circ}\text{C}$ , 200  $^{\circ}\text{C}$  and 250  $^{\circ}\text{C}$  are respectively  $17.9^{+1.3}_{-1.0}$   $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $17.0^{+0.7}_{-0.7}$   $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  and  $16.6^{+0.8}_{-0.7}$   $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Values for all tests are reported in table 4.4.

## 4.3 Model presentation

### 4.3.1 Mesh and boundary conditions

The notched C-ring specimen was meshed with 2D plane strain quadratic quadrangle using selective integration to avoid spurious pressure oscillations (4 Gauss points per element) on Cast3M solver as shown in Figure 4.3. The mesh size at the notch tip was  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  along directions  $\vec{x}$  and  $\vec{y}$ . Half of the test specimen was modeled due to symmetry. A given load was imposed at the loading point referred to as  $P_L$  in Figure 4.3 ( $\vec{y}$  direction). The boundary conditions are shown in Figure 4.3. The notch dimensions and precrack length were adjusted for each actual specimen.

### 4.3.2 Hydrogen diffusion

The total hydrogen concentration  $C_{tot}$  is divided into solid solution  $C_{ss}$  and precipitated  $C_{pp}$  components at each node, such as:

$$C_{tot} = C_{pp} + C_{ss} \quad (4.5)$$

The hydrogen in solid solution diffuses within the material with the influence of concentration gradient, stress gradient, and temperature gradient, as follows:

$$\vec{J}_H = -D_H \left( \vec{\nabla} C_{ss} - \frac{C_{ss} \bar{V}_H}{RT} \vec{\nabla} p_h + \frac{C_{ss} Q^*}{RT^2} \vec{\nabla} T \right) \quad (4.6)$$

where  $p_h$  and  $T$  are the hydrostatic stress and the temperature, respectively.  $D_H$ ,  $\bar{V}_H$ ,  $Q^*$  are the hydrogen diffusivity, the partial molar volume of hydrogen and the heat of transport for hydrogen, respectively and  $R$  is the gas constant.

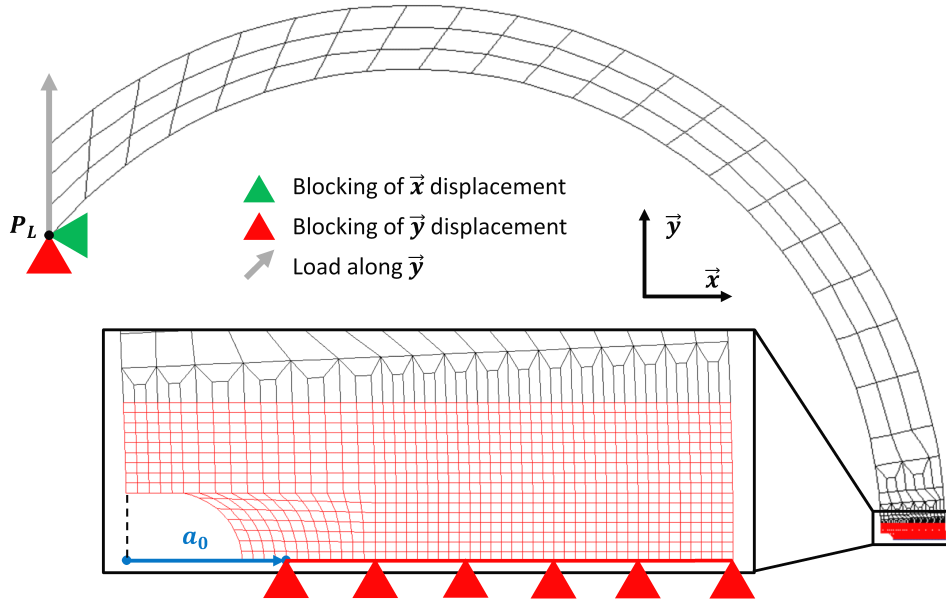


Figure 4.3: 2D finite element modeling of notched C-ring specimens with boundary conditions.

The diffusion coefficient of hydrogen in solid solution follows an Arrhenius law, as described in Kammenzind et al. [92] for Zircaloy-4:

$$D_H [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = 0.8 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{33252}{RT}\right) \quad (4.7)$$

### 4.3.3 Kinetics of hydride precipitation and dissolution of hydrogen in solid solution

The precipitation and dissolution solubility limits utilized in this study were based on the research conducted by Kammenzind [92]. The limits are given by the following equations:

$$C_{\text{TSSD}}[\text{wppm}] = 6.6 \times 10^4 \exp\left(-\frac{32196}{RT}\right) \quad (4.8)$$

$$C_{\text{TSSP}}[\text{wppm}] = 3.1 \times 10^4 \exp\left(-\frac{25279}{RT}\right) \quad (4.9)$$

To simulate hydride precipitation and hydrogen dissolution in solid solution, the HNGD model [97], [210] was employed. This model takes into account three cases:

1. Hydrogen dissolution occurs when  $C_{ss} < C_{\text{TSSD}}$  and  $C_{pp} > 0$ . The dissolution rate is governed by the following kinetic equation:

$$\frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = -K_D(C_{ss} - C_{\text{TSSD}}) \quad (4.10)$$

The dissolution rate  $K_D$  follows an Arrhenius law:

$$K_D = K_{D0} \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

where  $K_{D0} = 1.11 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  and  $E_D = 0.46 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$  (44386 J/mol).

2. Hydride nucleation occurs when  $C_{ss} > C_{TSSP}$ . The rapid precipitation during nucleation is described by the equation:

$$\frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = -K_n(C_{ss} - C_{TSSP}) \quad (4.12)$$

The nucleation rate  $K_n$  is:

$$K_n = K_{n0} f_\alpha \exp\left(-\frac{E_{th}}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$

Here,  $K_{n0} = 2.75 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . The volume fraction of the  $\alpha$  phase, denoted as  $f_\alpha$ , is given by:

$$f_\alpha = 1 - \frac{x_{pp}}{x_\delta} \quad (4.14)$$

where  $x_{pp}$  is the atomic fraction of hydrides and  $x_\delta$  is the atomic fraction of hydrogen in pure  $\delta$  hydride (approximated 0.62). The  $\delta$  hydride formation energy, denoted as  $E_{th}(T[\text{K}])$ , is a polynomial function of degree 3 with respect to temperature.

3. Hydride growth occurs when  $C_{ss} > C_{TSSD}$  and  $C_{pp} > 0$ . This slow precipitation process involves the growth of hydrides within the hysteresis zone. The following equation governs the growth rate:

$$\frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = -K_G(C_{\text{tot}} - C_{TSSD})p(1-x)(-\ln(1-x))^{1-1/p} \quad (4.15)$$

where  $p$  is the Avrami parameter set equal to 2.56 and  $x$  is the advancement of the reaction at a given time. The growth rate  $K_G$  is composed of two terms:  $K_G^D$  related to diffusion and  $K_G^R$  related to the reaction.

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_G^D} + \frac{1}{K_G^R} \quad (4.16)$$

- For the diffusion-controlled term  $K_G^D$ , the following expression is used:

$$K_G^D = K_G^{D0} v_0 f_\alpha \exp\left(-\frac{E_G}{k_B T}\right) [\text{s}^{-1}] \quad (4.17)$$

where  $E_G$  is equal to 0.9 eV/at and  $v_0$  is determined by the inverse segment rule:

$$v_0 = \frac{x_0 - x_\alpha}{x_\delta - x_\alpha} \quad (4.18)$$

Here,  $x_0$  is the total atomic fraction of hydrogen,  $x_\alpha$  is the atomic fraction of hydrogen in the  $\alpha$  phase at the  $\alpha/(\alpha + \delta)$  phase boundary, and  $x_\delta$  is the atomic fraction of hydride at the  $(\alpha + \delta)/\delta$  phase boundary. The relationship for  $x_\delta(T[\text{K}])$  is fitted by a third-degree polynomial.

- For the reaction-controlled term  $K_G^R$ , the following equation is used:

$$K_G^R = K_G^{R0} v_0 f_\alpha \exp\left(-\frac{E_{th}}{k_B T}\right) [\text{s}^{-1}] \quad (4.19)$$

In order to validate the proper implementation of the HNGD model in Cast3M, thermal cycles involving the complete or partial dissolution of hydrides were conducted on a Representative Volume Element (RVE) loaded with 200 wppm of hydrogen, following the methodology outlined in Passelaigue et al.'s work [97]. Two thermal cycles were simulated: (i) one with complete hydride dissolution (25  $\rightarrow$  527  $\rightarrow$  25 [°C]); (ii) another with partial hydride dissolution (25  $\rightarrow$  377  $\rightarrow$  25 [°C]),

with different heating rates (0.01 K/min, 0.35 K/min, 1 K/min, 10 K/min and 100 K/min). Passelaigue et al. [97] used the solubility limits expressed by Lacroix et al. [81], as follows:

$$C_{\text{TSSD}}[\text{wppm}] = 101999 \times \exp\left(-\frac{35459}{RT}\right) \quad (4.20)$$

$$C_{\text{TSSP}}[\text{wppm}] = 30853 \times \exp\left(-\frac{25249}{RT}\right) \quad (4.21)$$

The Figure 4.4 compares the evolution of the concentration of hydrogen in solid solution obtained by Passelaigue et al. [97] and by this study as a function of temperature for the different heating rates. In both cases, the results obtained from Cast3M and by Lacroix et al. [81] nearly overlap, confirming the model implementation. In instances of partial dissolution, where the cooling rate is slow (0.01 to 1 K/min), the decrease in the concentration of hydrogen in solid solution does not necessitate reaching the precipitation solubility limit. At 0.01 K/min, the cooling curve even aligns with the terminal solid solubility limit in dissolution up to 210°C (similar behavior is observed in the case of complete dissolution once the terminal solid solubility limit in precipitation is reached).

All the parameters are referenced in Table 4.5.

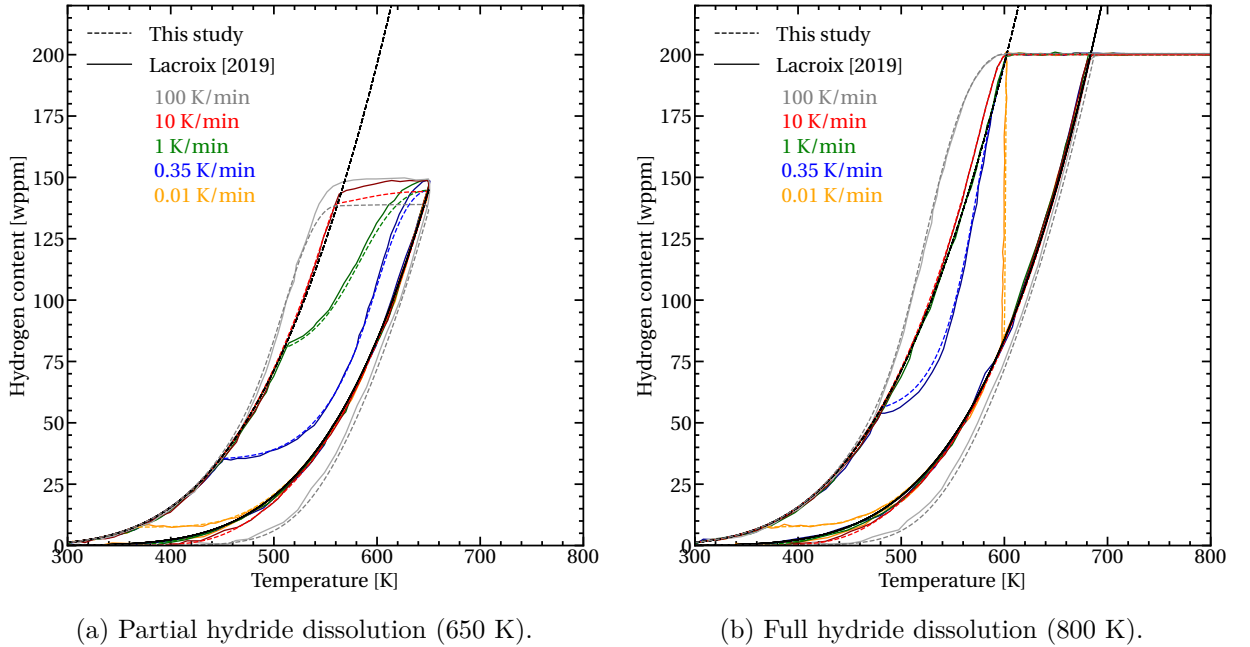


Figure 4.4: Comparaision of the evolution of the concentration of hydrogen in solid solution in a RVE charged with 200 wppm [H] obtained in [81] and with the HNGD implementation in Cast3M as a function of temperature for different heating rates.

#### 4.3.4 Elasto-visco-plastic behavior and swelling due to hydrogen and hydrides

The elastoviscoplastic behavior developed by Le Saux [203] was used. The material's orthotropy and plastic anisotropy are accounted for through the equivalent macroscopic stress of Hill:

$$\begin{aligned} \sigma_H &= \sqrt{\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{H}} : \underline{\underline{\sigma}}} \quad (4.22) \\ &= \left[ H_{rr} (\sigma_{zz} - \sigma_{\theta\theta})^2 + H_{\theta\theta} (\sigma_{rr} - \sigma_{zz})^2 + H_{zz} (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta})^2 + 2 H_{rz} \sigma_{rz}^2 + 2 H_{z\theta} \sigma_{z\theta}^2 + 2 H_{\theta r} \sigma_{\theta r}^2 \right]^{1/2} \end{aligned}$$

where  $r$  is the radial direction,  $\theta$  is the circumferential direction,  $z$  is the axial direction and  $\underline{\underline{H}}$  is the Hill symmetric tensor.

	Expression	Ref.
Diffusion coefficient $D_H$	$D_H = 0.8 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{33252}{RT}\right)$ [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]	[92]
Solubility limit in dissolution $C_{\text{TSSD}}$	$C_{\text{TSSD}} = 6.6 \times 10^4 \exp\left(-\frac{32196}{RT}\right)$ [wppm]	[92]
Solubility limit in precipitation $C_{\text{TSSP}}$	$C_{\text{TSSP}} = 3.1 \times 10^4 \exp\left(-\frac{25279}{RT}\right)$ [wppm]	[92]
Dissolution rate $K_D$	$K_D = K_{D0} \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)$ [ $\text{s}^{-1}$ ] $K_{D0} = 1.11 \times 10^3$ [ $\text{s}^{-1}$ ] $E_D = 0.46$ [ $\text{eV}.\text{at}^{-1}$ ] $k_B = 8.6 \times 10^{-5}$ [ $\text{eV}/\text{K}$ ]	[81]
Nucleation rate $K_n$	$K_n = K_{n0} f_\alpha \exp\left(-\frac{E_{th}}{k_B T}\right)$ [ $\text{s}^{-1}$ ] $K_{n0} = 2.75 \times 10^{-5}$ [ $\text{s}^{-1}$ ] $E_{th} = -0.5655 + 4 \times 10^{-4} \times T - 2 \times 10^{-7} \times T^2 + 3 \times 10^{-10} \times T^3$ [ $\text{eV}.\text{at}^{-1}$ ] $f_\alpha = 1 - \frac{x_{pp}}{x_\delta}$	[81]
	$x_{pp}$ is the atomic fraction corresponding to $C_{pp}$ $x_\delta = -9.93 \times 10^{-11} T^3 + 8.48 \times 10^{-8} T^2 - 5.73 \times 10^{-5} T + 0.6238$	
Diffusion controlled rate $K_G^D$	$K_G^D = K_G^{D0} v_0 f_\alpha \exp\left(-\frac{E_G}{k_B T}\right)$ [ $\text{s}^{-1}$ ] $K_G^{D0} = 5.35 \times 10^5$ [ $\text{s}^{-1}$ ] $v_0 = \frac{x_0 - x_\alpha}{x_\delta - x_\alpha}$	[81]
	$x_0$ is the total hydrogen content in atomic fraction $x_\alpha$ is the $C_{\text{TSSD}}$ in atomic fraction $E_G = 0.9$ [ $\text{eV}.\text{at}^{-1}$ ]	
Reaction controlled rate $K_G^R$	$K_G^R = K_G^{R0} v_0 f_\alpha \exp\left(-\frac{E_{th}}{k_B T}\right)$ [ $\text{s}^{-1}$ ] $K_G^{R0} = 1.6 \times 10^{-5}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	[81]
Growth rate $K_G$	$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_G^D} + \frac{1}{K_G^R}$ The Avrami parameter $p = 2.56$	[81]

Table 4.5: Parameters used in the diffusion, nucleation, growth and dissolution model

The coefficients of Hill  $\{H_{rr} H_{\theta\theta} H_{zz} H_{rz} H_{z\theta} H_{\theta r}\}$ , identified in [211], depends on the tempera-

ture as follows:

$$\begin{cases}
 H_{rr}(T) = 0.485 + \frac{9.5 \times 10^{-2}}{(1 + \exp(12(T/740 - 1)))} \\
 H_{\theta\theta} = 1 - H_{rr} \\
 H_{zz}(T) = 0.52 + \frac{(-0.23 + 4 \times 10^{-4} T)}{(1 + \exp(15(T/550 - 1)))} \\
 H_{rz} = H_{z\theta} = H_{\theta r} = 1.5
 \end{cases}$$

The macroscopic stress is expressed

by Hooke's law:

$$\boldsymbol{\sigma} = \underset{\approx}{\mathbf{C}} \boldsymbol{\varepsilon}^e = \underset{\approx}{\mathbf{C}} (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^p)$$

The total strain  $\boldsymbol{\varepsilon}$  is decomposed additively into an elastic strain  $\boldsymbol{\varepsilon}^e$  and an inelastic strain  $\boldsymbol{\varepsilon}^p$  and  $\underset{\approx}{\mathbf{C}}$  is the fourth-order elasticity tensor defined by the Young's modulus and Poisson's ratio ( $E, \nu$ ). The evolution of the Young's modulus as a function of temperature is given by the following relation:

$$E[\text{MPa}] = 1.059 \times 10^{11} - 36 \times 10^6 T[\text{K}] \quad (4.23)$$

A nonlinear multiplicative isotropic hardening model is used to describe the viscoplastic flow of the

undamaged material. The equivalent viscoplastic strain rate is given by the following equation:

$$\dot{p} = \left( \frac{\sigma_H(T)}{K(T, C_{ss}, C_{pp}) L(p, T, C_{pp})} \right)^{1/m(T)} \quad (4.24)$$

where  $m$  is the strain rate sensitivity coefficient defined as a function of temperature,  $K$  is the resistance coefficient defined as a function of temperature and hydrogen content in solid solution and precipitated and  $L$  is a hardening coefficient that depends on the cumulative plastic strain  $p$ , temperature and precipitated hydrogen. The expression of those parameters is available in [203] and in Appendix 4.6.

Monotonic tensile tests were conducted at 25 °C and 250 °C at a constant displacement rate of  $v = 0.001 \text{ m.s}^{-1}$  on hydrogen-uncharged notched specimens. Figure 4.5 compares the evolution of the load values obtained experimentally and numerically as a function of displacement and shows that the results from the model are in good agreement with the experimental ones.

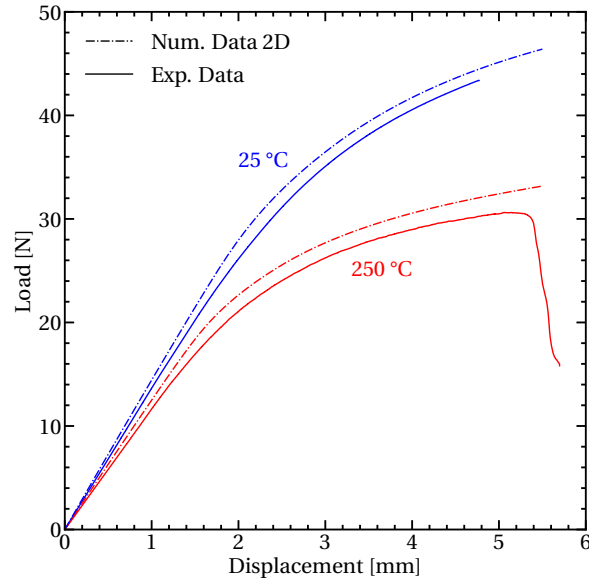


Figure 4.5: Comparison of the evolution of the load values obtained experimentally and numerically as a function of displacement, from tensile tests on notched C-ring specimens without hydrogen.

In addition, the material undergoes swelling as a result of the presence of hydrogen in both solid solution and precipitated states. To account for this deformation, two terms have been incorporated into the analysis:  $\epsilon_{ss}^H$  represents the swelling induced by hydrogen in solid solution, and  $\epsilon_{hr}^H$  represents swelling due to the accommodation of the misfit caused by hydride precipitation. The swelling induced by the presence of hydrogen is accounted for by considering the partial molar volume of hydrogen  $\bar{V}_H = 1.68 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}$  [69]–[71], as follows:

$$\epsilon_{ss}^H = \frac{1}{3} \bar{V}_H C_{ss}^v \mathbf{I}$$

where  $C_{ss}^v$  is the hydrogen in solid solution content expressed in  $[\text{mol.m}^{-3}]$  such that:

$$C_{ss}^v = \frac{M_{Zr}}{M_H} \frac{1}{V_{Zr}} C_{ss} \quad (4.25)$$

Here, the molar mass of hydrogen ( $M_H = 1.007 \text{ g.mol}^{-1}$ ), the molar mass of zirconium ( $M_{Zr} = 91.223 \text{ g.mol}^{-1}$ ), and the partial molar volume of zirconium ( $V_{Zr} = 14.02 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ ) are used. The precipitation of hydrides causes an anisotropic misfit accommodation, denoted as  $\epsilon^{\text{hr}}$ , such that:

$$\epsilon_i^{\text{hr}} = f_i^K \epsilon_{\perp}^{\text{hydride}} + (1 - f_i^K) \epsilon_{\parallel}^{\text{hydride}} \quad (4.26)$$

where  $f_i^K$  represent the Kearns factors for cold-worked stress-relieved Zircaloy-4, with values of  $f_r^K = 0.6$ ,  $f_{\theta}^K = 0.3$ , and  $f_z^K = 0.1$ . Additionally,  $\epsilon_{\perp}^{\text{hydride}} = 0.0747$  and  $\epsilon_{\parallel}^{\text{hydride}} = 0.0491$  according to Carpenter and Grant [102]. Finally, the misfit accommodation is considered by the following equation:

$$\epsilon_{\text{hr}}^H = f \epsilon^{\text{hydride}} \quad (4.27)$$

Here,  $f$  denotes the volumetric fraction of hydrides, calculated as the ratio of  $C_{pp}$  to  $C_{\text{hr}}$ , the concentration of hydrogen precipitated in a bulk hydride, such that  $C_{\text{hr}} = 18000 \text{ wppm}$ . The parameters corresponding to the swelling induced by hydrogen and hydrides are referenced in Table 4.6.

	Expression	Ref.
The partial molar volume of hydrogen $\bar{V}_H$	$\bar{V}_H = 1.68 \times 10^{-6} \text{ [mol/m}^3\text{]}$	[69]
Misfit strain perpendicular to the hydride habit plane $\epsilon_{\perp}^{\text{hydrides}}$	PLTS model : $\epsilon_{\perp}^{\text{hydrides}} = 0.0747$	[102]
Misfit strain parallel to the hydride habit plane $\epsilon_{\parallel}^{\text{hydrides}}$	PLTS model : $\epsilon_{\parallel}^{\text{hydrides}} = 0.0491$	[102]
Kearns factor used to express the misfit strain in the specimen orientation axes $f_i$	$f_r^K = 0.6$ $f_{\theta}^K = 0.3$ $f_z^K = 0.1$	[100]
Maximal hydrogen content in precipitation $C_{\text{hr}}$	$C_{\text{hr}} = 18000 \text{ [wppm]}$	[68]

Table 4.6: Parameters corresponding to the swelling induced by hydrogen and hydrides.

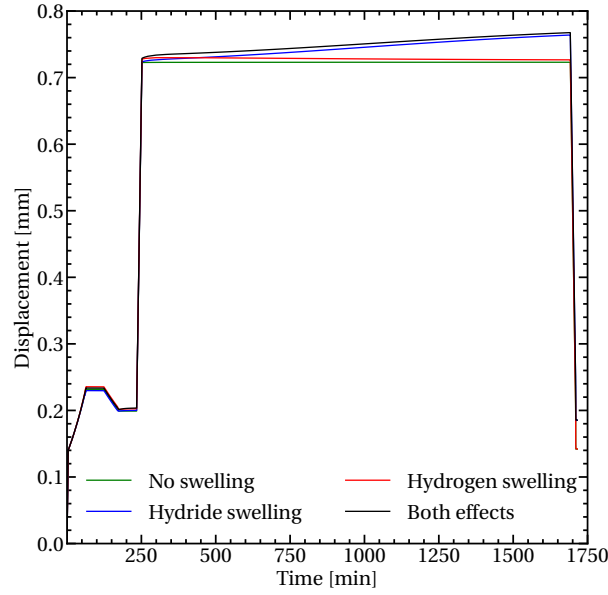
Figure 4.6 illustrates the evolution over time of the displacement (Fig.4.6a), the maximum stress within the ligament (Fig.4.6b), and the maximum hydrogen content in precipitated form within the ligament (Fig. 4.6c). This comparison evaluates the influence of swelling caused by the presence of hydrogen in both solid solution and precipitated forms, as well as the scenario without such swelling.

The presence of hydrogen, especially in precipitated form, is correlated with an increase in irreversible displacement. Additionally, Figures 4.6b and 4.6c suggest that accounting for the misfit accommodation results in a reduction of the maximum stress within the ligament, promoting a more uniform distribution of the stress field. This was also observed by Lufrano et al. [63]. This decrease in the stress gradient subsequently slows down the diffusion rate of hydrogen in solid solution towards the crack tip, leading to a reduction in the maximum concentration of precipitated hydrogen within the ligament.

### 4.3.5 Modelling crack propagation

#### 4.3.5.1 Cohesive zone model

To model the DHC cracking observed in experimental tests, a cohesive zone model (CZM) is implemented. This section introduces the model and outlines the fitting process for its parameters.



(a) Comparison of the evolution of the displacement during a DHC test.

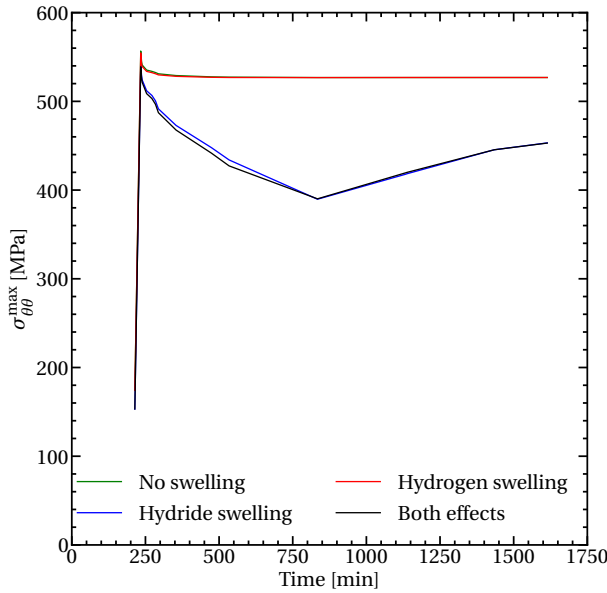
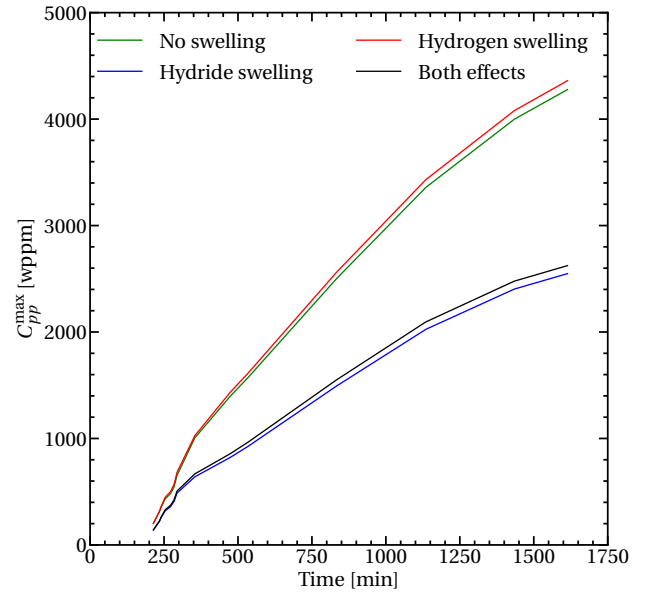

 (b) Comparison of the evolution of the maximum stress  $\sigma_\theta$  within the ligament.

 (c) Comparison of the evolution of the maximum hydrogen precipitate content  $C_{pp}$  within the ligament.

Figure 4.6: Numerical results considering or neglecting the swelling induced by the presence of hydrogen in solid solution and/or precipitated form in a notched specimen (without pre-crack).

The interface is characterized by a displacement jump normal to the interface  $\delta = \delta_n$  and the normal stress  $\sigma_n$ . The displacement jump is assumed to be divided into an elastic component and a plastic component:

$$\delta_n = \delta_e + \delta_p \quad (4.28)$$

The elastic component of the displacement jump is linked to the stress vector through the following relationship:

$$\sigma_n = c_n \delta_e \quad (4.29)$$

where  $c_n$  is chosen very high so that the interface becomes nearly rigid.

A threshold for damage/plastic opening was defined as:

$$\Phi = T_{\star} - \sigma_c \quad (4.30)$$

where

$$T_{\star} = \frac{\langle \sigma_n \rangle_+}{(1 - D)} \quad (4.31)$$

with  $D$  is the damage variable expressed as:

$$D = \frac{\delta_p}{\delta_c} \quad (4.32)$$

and  $\delta_c$  and  $\sigma_c$  are the critical opening and cohesive strength of the material, respectively.  $\beta$  was chosen equal to zero so that the cohesive zone opened only in the normal direction.

The opening rate was defined as:

$$\dot{\delta}_p = \dot{\delta}_{\star} \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_n} \quad (4.33)$$

where  $\dot{\delta}_{\star}$  is defined with a Norton law:

$$\dot{\delta}_{\star} = \dot{\delta}_0 \left\langle \frac{\Phi}{\sigma_0} \right\rangle \quad (4.34)$$

where  $\dot{\delta}_0$ ,  $n$  and  $\sigma_0$  are parameters to fit. The interface does not get damaged under compression because in this case  $\Phi < 0$ . The interface fractures when  $\delta_p = \delta_c$ . The fracture energy is equal to  $\gamma_c = \frac{1}{2} \sigma_c \delta_c$ . The size of the "process zone" is then given by [212]:

$$R_{PZ} = \frac{9\pi}{64} \frac{E}{1 - \nu^2} \frac{\delta_c}{\sigma_c}$$

A dependency on the hydride content was introduced using a function  $F(C_{pp})$  such as:

$$\sigma_c = \sigma_c^{Zr} \times F_{\sigma}(C_{pp}) \quad (4.35)$$

$$\delta_c = \delta_c^{Zr} \times F_{\delta}(C_{pp}) \quad (4.36)$$

where  $\sigma_c^{Zr}$  and  $\delta_c^{Zr}$  are the cohesive strength and the critical opening values of the material without DHC, respectively. In order to maintain a constant size of the process zone during the calculation, the ratio  $\frac{\delta_c}{\sigma_c}$  must remain constant, which implies  $F_{\delta}(C_{pp}) = F_{\sigma}(C_{pp}) = F(C_{pp})$  such that:

$$\gamma_c = \frac{1}{2} \sigma_c \delta_c = \frac{1}{2} \sigma_c^{Zr} \delta_c^{Zr} F^2(C_{pp}) = \gamma_c^{Zr} F^2(C_{pp}) \quad (4.37)$$

where  $\gamma_c^{Zr}$  is the fracture energy of Zircaloy-4 without DHC. Then, the function  $F(C_{pp})$  used in the model is described as follows:

$$F(C_{pp}) = 1 - \alpha \times \frac{C_{pp}}{C_{hr}^0} \text{ if } C_{pp} < C_{hr}^0 \quad (4.38)$$

$$F(C_{pp}) = 1 - \alpha \text{ if } C_{pp} \geq C_{hr}^0 \quad (4.39)$$

where  $C_{hr}^0$  represents the precipitated hydrogen value associated with the embrittled fracture behavior i.e.  $\sigma_c = \sigma_{hr}^0$ ,  $\delta_c = \delta_{hr}^0$  and  $\gamma_c = \gamma_{hr}^0$ , with  $\delta_{hr}^0$  and  $\gamma_{hr}^0$  are the critical opening and the fracture energy of the material with DHC and  $\alpha = 1 - \frac{\sigma_{hr}^0}{\sigma_c^{Zr}}$ . Figure 4.7 presents the evolution of  $\sigma_c$  as a function of  $C_{pp}$ . All of these parameters have to be fitted: the fracture strength of the material without DHC ( $\sigma_c^{Zr}$ ), the fracture parameters with DHC ( $\sigma_{hr}^0$ ,  $\gamma_{hr}^0$  and  $C_{hr}^0$ ) and the parameters of the opening rate function ( $\dot{\delta}_0$ , and  $\sigma_0$ ).

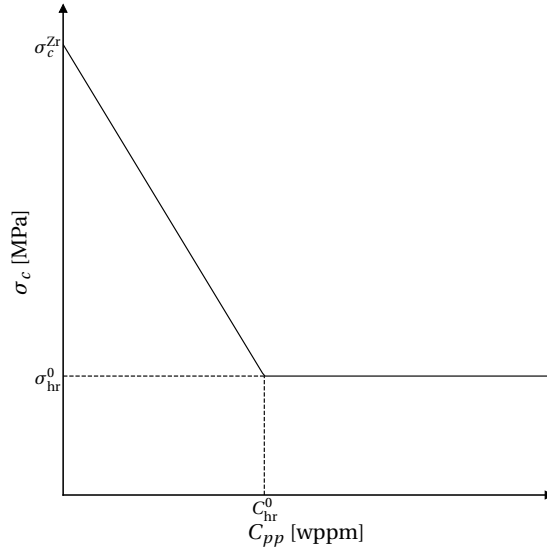


Figure 4.7: Evolution of  $\sigma_c$  as a function of precipitated hydrogen  $C_{pp}$ .

#### 4.3.5.2 Fracture parameters of the material without DHC

The fracture parameters of the material without DHC are the cohesive strength  $\sigma_c^{Zr}$  and the fracture energy  $\gamma_c^{Zr}$ . They were fitted from monotonic tests (without DHC). The load-displacement evolution of three monotonic tests (T<sub>2</sub> at 250 °C, T<sub>3</sub> at 200 °C and T<sub>5</sub> at 25 °C) are presented in Figure 4.8 and compared to numerical results without fracture. To evaluate the fracture strength without DHC,

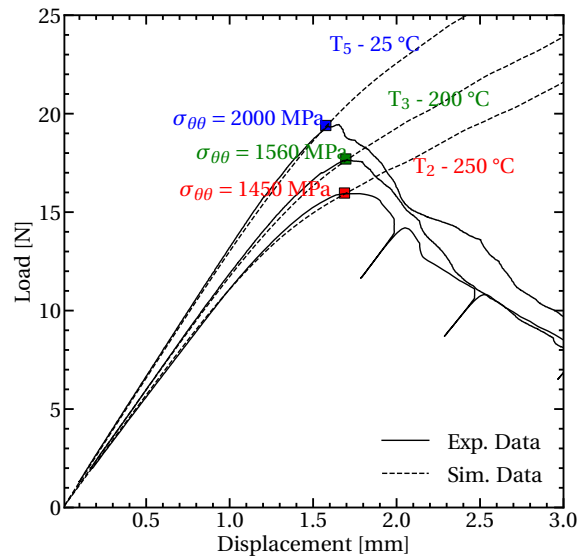


Figure 4.8: Evolution of the load obtained numerically (without damage) and experimentally on specimens T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, and T<sub>5</sub> as a function of the displacement, and the maximum stress in the loading direction  $\sigma_{\theta\theta}$  values at the onset of the crack growth.

the maximum stress within the ligament in the loading direction ( $\sigma_{\theta\theta}$ ) was evaluated numerically at the onset of the crack propagation. As expected this value decreases when the temperature increases and can be expressed as follow:  $\sigma_c^{Zr} = \sigma_{\theta\theta}(T) = 2060 - (2.4 \times T[^\circ\text{C}])$  [MPa]. The fracture

energy  $\gamma_c^{Zr}$  is expressed as a function of the fracture strength with and without DHC such as:

$$\gamma_c^{Zr} = \gamma_{hr}^0 \times \left( \frac{\sigma_c^{Zr}}{\sigma_{hr}^0} \right)^2 \quad (4.40)$$

#### 4.3.5.3 Fracture parameters of the material with DHC

The fracture parameters of the material with DHC are the cohesive strength  $\sigma_{hr}^0$ , the fracture energy  $\gamma_{hr}^0$  and the associated precipitated hydrogen value  $C_{hr}^0$ . The fracture energy of the material with DHC  $\gamma_c^{hr}$  was estimated from the fracture toughness values obtained in Chapter 3. The corresponding fracture energy for  $K_{I_{DHC}} \in [7.4; 9.1]$  MPa $\sqrt{m}$  is  $\gamma_{hr}^0 \in [555; 840]$  J/m<sup>2</sup>. The value was chosen equal to 840 J/m<sup>2</sup>.

The two other parameters were fitted with DHC tests done on notched specimens (without precrack). Two steps were realised:

1. Simulations of fractured tests without CZM in order to evaluate the maximal value of the principal stress in the loading direction  $\sigma_{\theta\theta}$  and the value of precipitated hydrogen  $C_{pp}$ , within the ligament, when  $t = IT$ . These values were used as an upper boundary for  $\sigma_{hr}^0$  and  $C_{hr}^0$ .
2. Simulation of all tests on notched specimens with the CZM in order to fit the fracture parameters with experimental results (fractured/unfractured specimens, DHC crack velocity and incubation time).

The fitted parameters are  $\sigma_{hr}^0 = 660$  MPa and  $C_{hr}^0 = 432$  wppm. Figure 4.9 presents the evolution of the maximal value of  $\sigma_{\theta\theta}$  within the ligament as a function of the precipitated hydrogen with those parameters for all five fractured and unfractured specimens. With these parameters, the specimens, whether fractured or unfractured, are identified. When the fracture parameters are reached, the specimen undergoes damage, leading to a decrease in the maximum stress. With this reduction, the maximum stress may once again fall below the cohesive strength. Damage stops, and no crack initiates. If the stress remains above the cohesive strength, the material continues to undergo damage until reaching the critical opening of cohesive zone model. The crack then propagates.

Shi et Puls [122] and Kubo et al. [139] find a value of the hydride fracture strength  $\sigma_{hydride}^f$  equal to 628 MPa on Zr-2.5%Nb and 710 MPa on Zircaloy-2 at 250 °C, respectively. The value measured in this study is in a good agreement with those values. In addition, Xia et al. [66] used a  $f_c^{hr}$  value equal to 25 % of 2000 wppm (500 wppm). This value is similar to the  $C_{hr}^0$  (414 wppm) value found in this study.

#### 4.3.5.4 Opening rate parameters

Once the fracture parameters are reached, the cohesive zone opens at a given rate. This opening rate is expressed as a function of temperature. The parameters were adjusted to align with the incubation time and crack velocity at 150 °C, 200 °C, and 250 °C. The resulting parameters are expressed as follows:

$$\sigma_0 = -0.6 \times T[K] + 754 \quad (4.41)$$

$$\dot{\delta}_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ at } 250^\circ\text{C}, 8 \times 10^{-4} \text{ at } 200^\circ\text{C}, \text{ and } 1 \times 10^{-4} \text{ at } 150^\circ\text{C} \quad (4.42)$$

All the fracture parameters are presented in Table 4.7.

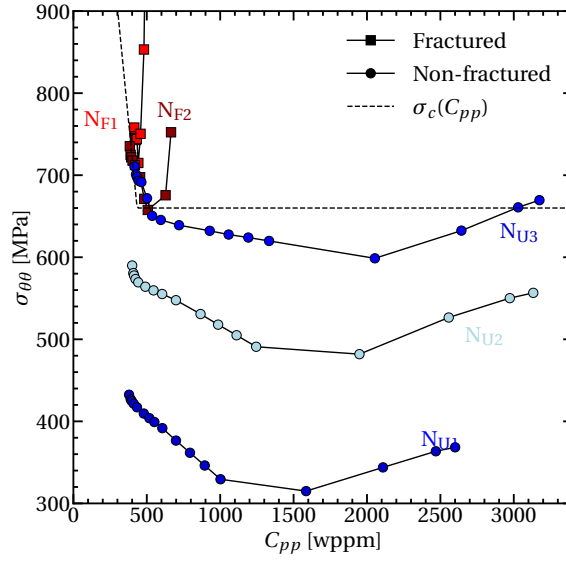


Figure 4.9: Evolution of the maximum stress  $\sigma_{\theta\theta}$  within the ligament as a function of the maximum precipitated hydrogen content within the ligament, in notched specimen with the fracture parameters  $\sigma_{hr}^0$  and  $\gamma_{hr}^0$ .

	Expression
Fracture energy [J/m <sup>2</sup> ]	Material without hydrides $\gamma_c^{Zr} = \gamma_{hr}^0 \times \left(\frac{\sigma_c^{Zr}}{\sigma_{hr}^0}\right)^2$ Material with hydrides $\gamma_{hr}^0 = 840$
Critical stress [MPa]	Material without hydrides $\sigma_c^{Zr} = 2060 - (2.4 \times T[^\circ\text{C}])$ Material with hydrides $\sigma_{hr}^0 = 660$
Critical opening [ $\mu\text{m}$ ]	Material without hydrides $\delta_c^{Zr} = 2 \times \frac{\gamma_c^{Zr}}{\sigma_c^{Zr}}$ Material with hydrides $\delta_{hr}^0 = 2 \times \frac{\gamma_{hr}^0}{\sigma_{hr}^0}$
Precipitated hydrogen value associated with $\sigma_{hr}^0$	$C_{hr}^0 = 432$ [wppm]
Normal ridity of the interface $c_n$	$c_n = 4 \times 10^{16}$ [N/m]
Opening rate parameters	$\sigma = -0.62 \times T[\text{K}] + 754$ [MPa] $\dot{\delta}_0 = 4 \times 10^{-3}$ at 250°C $8 \times 10^{-4}$ at 200°C, and $1 \times 10^{-4}$ at 150°C

Table 4.7: Fitted parameters of the cohesive zone model determined in this study.

## 4.4 Results

The entire database, comprising notched and pre-cracked specimens, has been simulated. Experimentally, the length of  $a_0$  varies across the thickness of the specimen. For fractured specimens, the minimum ( $a_0^{\min}$ ) and maximum ( $a_0^{\max}$ ) values were measured on fracture surfaces. Since the numerical model is in two dimensions, the front is considered straight, and its length is chosen such that  $a_0^{\min} < a_0^{\text{num.}} < a_0^{\max}$ . In the case of unfractured specimens, the length of the experimental pre-crack is measured from polished sections, which do not provide access to the full profile of the pre-crack across the thickness of the specimen. Therefore, it was decided to take a value within the range of the measured value on the polished section  $\pm$  half of the average of the differences  $a_0^{\max} - a_0^{\min}$  of fractured specimens. All the values are presented in Table 4.8. The remaining parameters are identical to those presented in the experimental section 4.2.3.

Specimen	$a_0^{\min}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_0^{\max}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_0^{\text{mean}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_0^{\text{num.}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
P <sub>F1</sub>	190	260	230	205
P <sub>F2</sub>	150	230	198	180
P <sub>F3</sub>	202	276	255	230
P <sub>F4</sub>	151	228	200	205
P <sub>U1</sub>	/	/	254	235
P <sub>F5</sub>	182	237	215	210
P <sub>F6</sub>	240	311	278	249
P <sub>F7</sub>	174	247	219	214
P <sub>U3</sub>	/	/	238	218
P <sub>F8</sub>	174	247	215	215
P <sub>U6</sub>	/	/	206	206

Table 4.8: Minimum, maximum and mean experimentally measured values of the precrack length on the fracture surfaces ( $a_0^{\min}$ ,  $a_0^{\max}$  and  $a_0^{\text{mean}}$ , respectively) and the chosen precrack length in the model  $a_0^{\text{num.}}$  for each specimen.

### 4.4.1 Comparison of the simulated hydrided zone with the experimental results

The hydrogen content near the crack tip was assessed on precracked specimens in Chapter 3 using the image analysis software Hydruro developed by CEA [205]. Figure 4.10 presents the results obtained on notched specimens (without precrack). These mappings highlight the increase in the concentration of hydrides at the notch root with the loading.

Figure 4.11 compares the evolution within the ligament of the measured hydrogen concentration and the numerically calculated one, for specimens N<sub>U3</sub> (notched at 250 °C), P<sub>U1</sub> (precracked at 250 °C), and P<sub>U3</sub> (precracked at 150 °C). Maximal precipitated hydrogen values within the liga-

ment numerically obtained are of about four times higher (for  $N_{U3}$  892 against 3084 wppm, for  $P_{U1}$  1277 against 5634 wppm and for  $P_{U3}$  595 against 2734 wppm, experimentally and numerically, respectively). The values are then normalized by this maximal value. In all three cases, the concentration of precipitated hydrogen is higher at the notch root or at the crack tip and decreases as you move away. Numerically, the length of the hydrided zone can be defined by the following criterion  $C_{pp}/C_{pp}^{\max} > 5\%$ , and it extends over a hundred microns. In the case of evolutions measured on the Hydruro maps, peaks in the concentration of precipitated hydrogen are observed far from the bottom of the notch or the crack tip due to the presence of circumferential hydrides in the specimen. The numerical model does not represent these hydrides; nevertheless, it reproduces well the evolution of the radially precipitated hydrogen concentration, as shown in Figure 4.11b, since in this specimen, no massive circumferential hydride is observed, and the two curves are almost superimposed (the length of the hydrided zone is equal to 124  $\mu\text{m}$  against 94  $\mu\text{m}$ ).

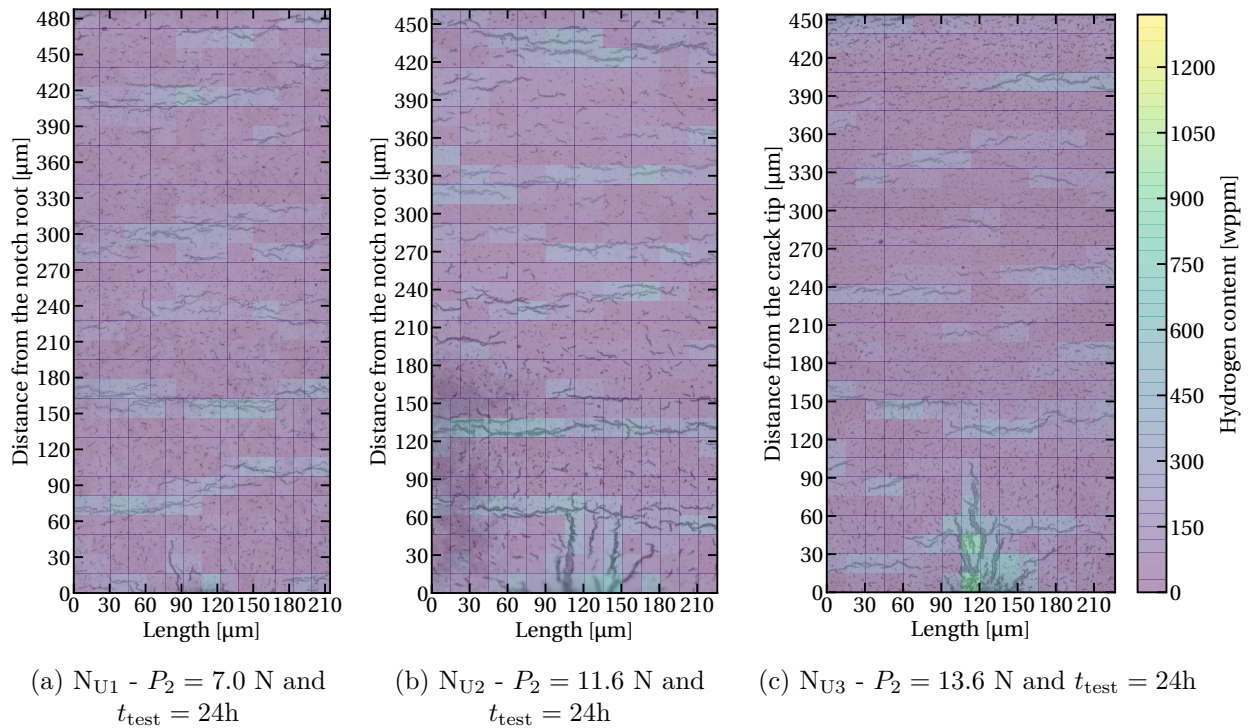


Figure 4.10: Micrographs of unfractured notched specimens (without precrack) tested at 250 °C, mapped with the Hydruro analysis results.

#### 4.4.2 Before loading

The first step of the simulation involves a thermal cycle under  $P_1 = 2 \text{ N}$  for precracked specimens and  $P_1 = 4 \text{ N}$  for notched specimens. Figure 4.12 presents specimen  $P_{F4}$  with mapped precipitated hydrogen content and the evolution of  $\sigma_{\theta\theta}$  within the ligament at four distinct moments; (Fig.4.12a) once  $T = T_{\text{Peak}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (Fig.4.12b) during cooling, at the onset of precipitation; (Fig. 4.12c) once  $T = T_{\text{Load}}$  and (Fig. 4.12d) at  $T = T_{\text{Load}}$  after one hour, just before loading. The maximum stress is reached at 350 °C when all hydrides are dissolved ( $C_{\text{TSSD}}^{350^\circ\text{C}} = 132 \text{ wppm}$ ) ( $\sigma_{\theta\theta} = 300 \text{ MPa}$  when  $P_1 = 2 \text{ N}$  in precracked specimens and 330 MPa when  $P_1 = 4 \text{ N}$  in notched specimens). It decreases with hydride precipitation due to misfit strain. At 250 °C after one hour, the maximum stress decreased by 50 MPa in both cases. Figure 4.12b illustrates the onset of precipitation at 266 °C at the crack tip ( $C_{\text{TSSP}}^{266^\circ\text{C}} = 110 \text{ wppm}$ ). Upon cooling the specimen to 250 °C, the precipitated hydrogen content increases over time due to stress-induced hydrogen diffusion ( $C_{pp} = 152 \text{ wppm}$ ),

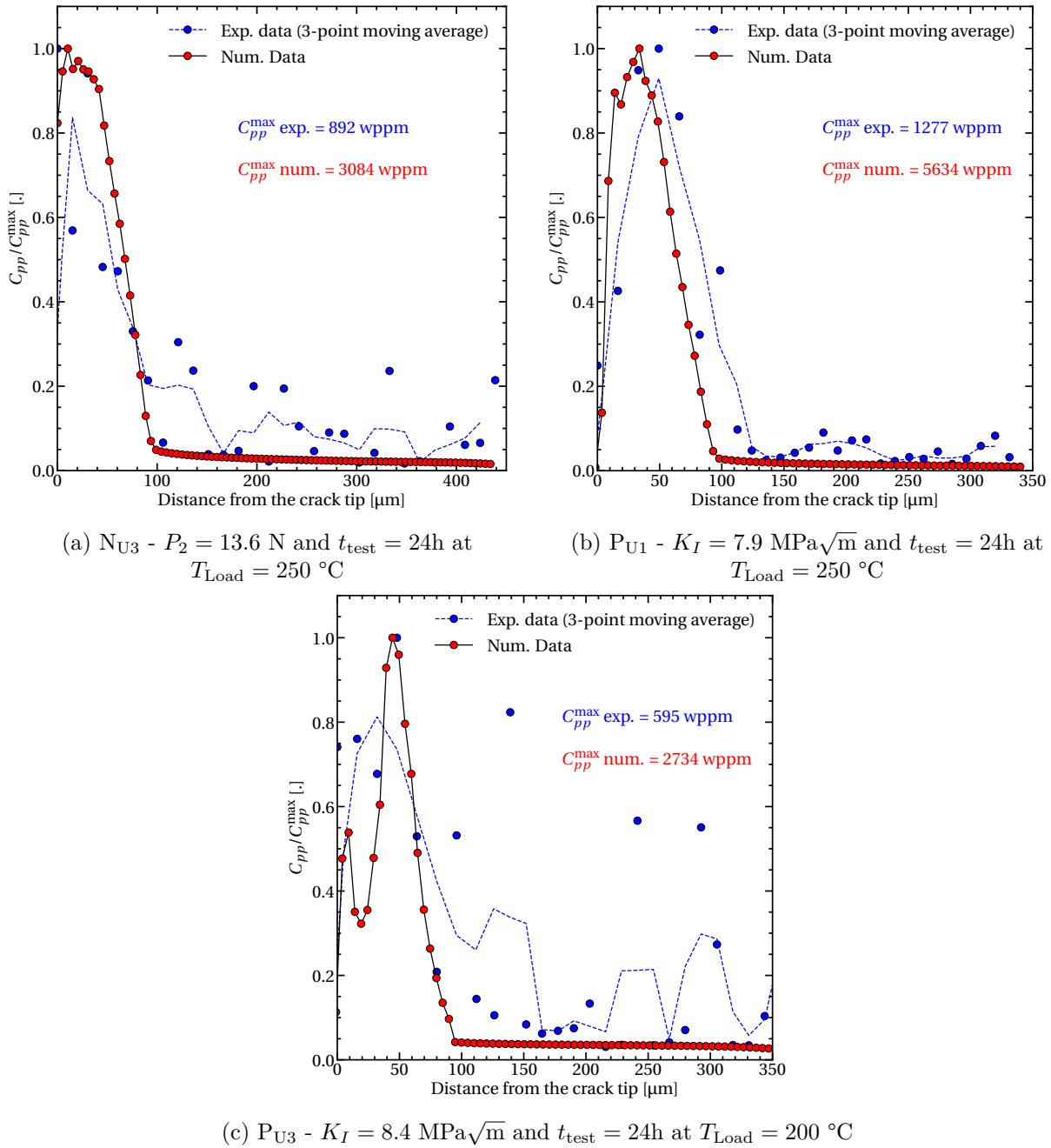


Figure 4.11: Comparison of the evolution of precipitated hydrogen content obtained numerically and experimentally from Hydruro mapping, as a function of the distance from the crack length or the notch root.

reaching 845 wppm at the crack tip and 34 wppm in the rest of the specimen after one hour. Notched specimens exhibit a lower value (280 wppm) owing to a lower stress gradient in the specimen.

Figures 4.13a and 4.13b show the precipitated hydrogen content after one hour at 200 °C and 150 °C, respectively. The maximum stress value decreases with the temperature due to a higher precipitated hydrogen content (1200 wppm and 241 MPa at 200 °C, 1400 wppm and 228 MPa at 150 °C).

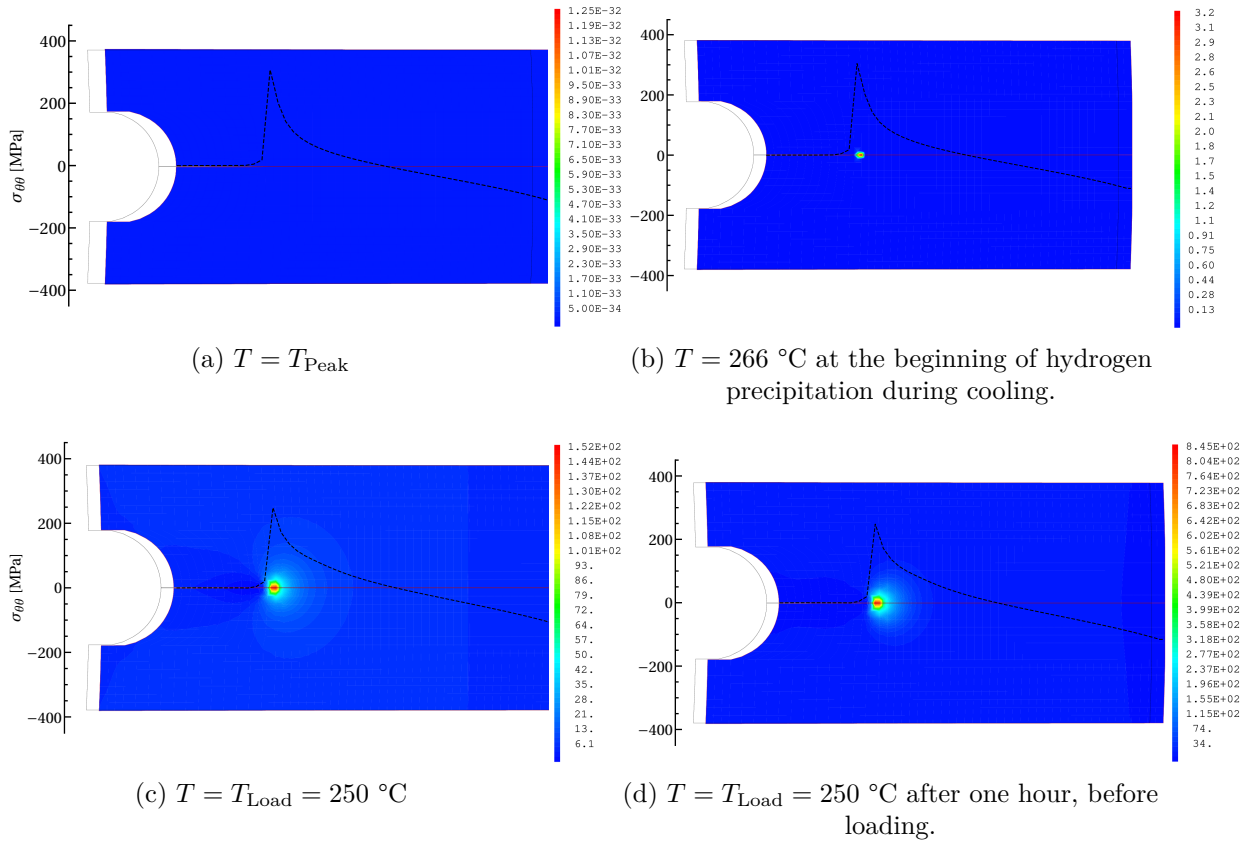


Figure 4.12: Evolution of the precipitated hydrogen content (color maps in wppm) in the specimen  $P_{F6}$  and of  $\sigma_{\theta\theta}$  within the ligament during the thermal cycle at four distinct moments.

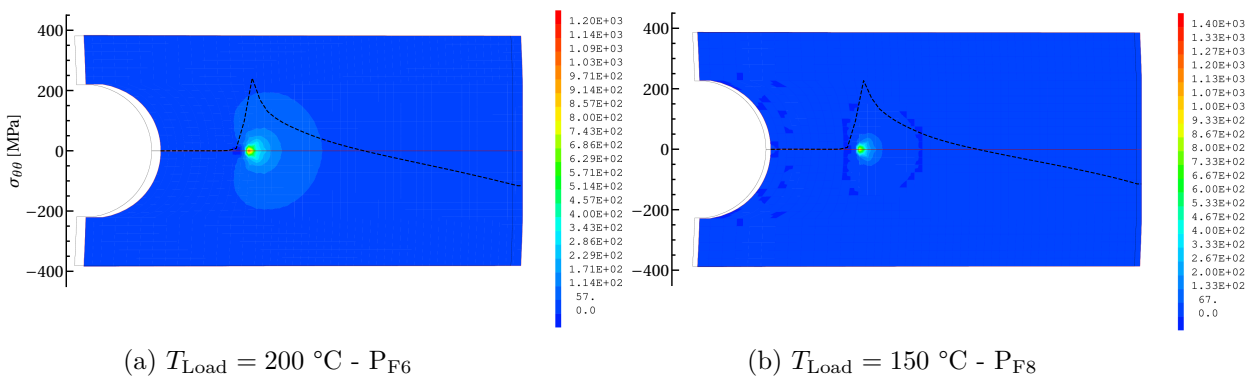


Figure 4.13: Comparison of the precipitated hydrogen content (color maps are in wppm) in the specimen  $P_{F6}$  and  $P_{F8}$  and  $\sigma_{\theta\theta}$  within the ligament at 200 °C and 150 °C after one hour at  $T_{Load}$ , just before the loading.

#### 4.4.3 After loading

A constant force is then applied to the specimen. The load-displacement curves obtained exhibit the same behavior as those presented in Figure 4.2b. However, in the case of crack propagation, the load does indeed not decrease. Figure 4.14 presents a comparison of the evolution of the displacement values once the load is reached, obtained experimentally and numerically, as a function of the time for tests realised on notched specimens at 250 °C (Fig. 4.14a) and on precracked specimens at

250 °C, 200 °C and 150 °C (Figures 4.14b, 4.14c and 4.14d, respectively). Load–displacement curves numerically obtained for fractured specimens are divided into two steps: (i) a gradual and small increase in displacement rate associated to creep, (ii) a progressive increase in the rate associated to DHC. For notched specimens, a crack of a length of about 16  $\mu\text{m}$  initiates in both  $N_{F1}$  and  $N_{F2}$  specimens. This is associated to the experimentally observed "pop-in".

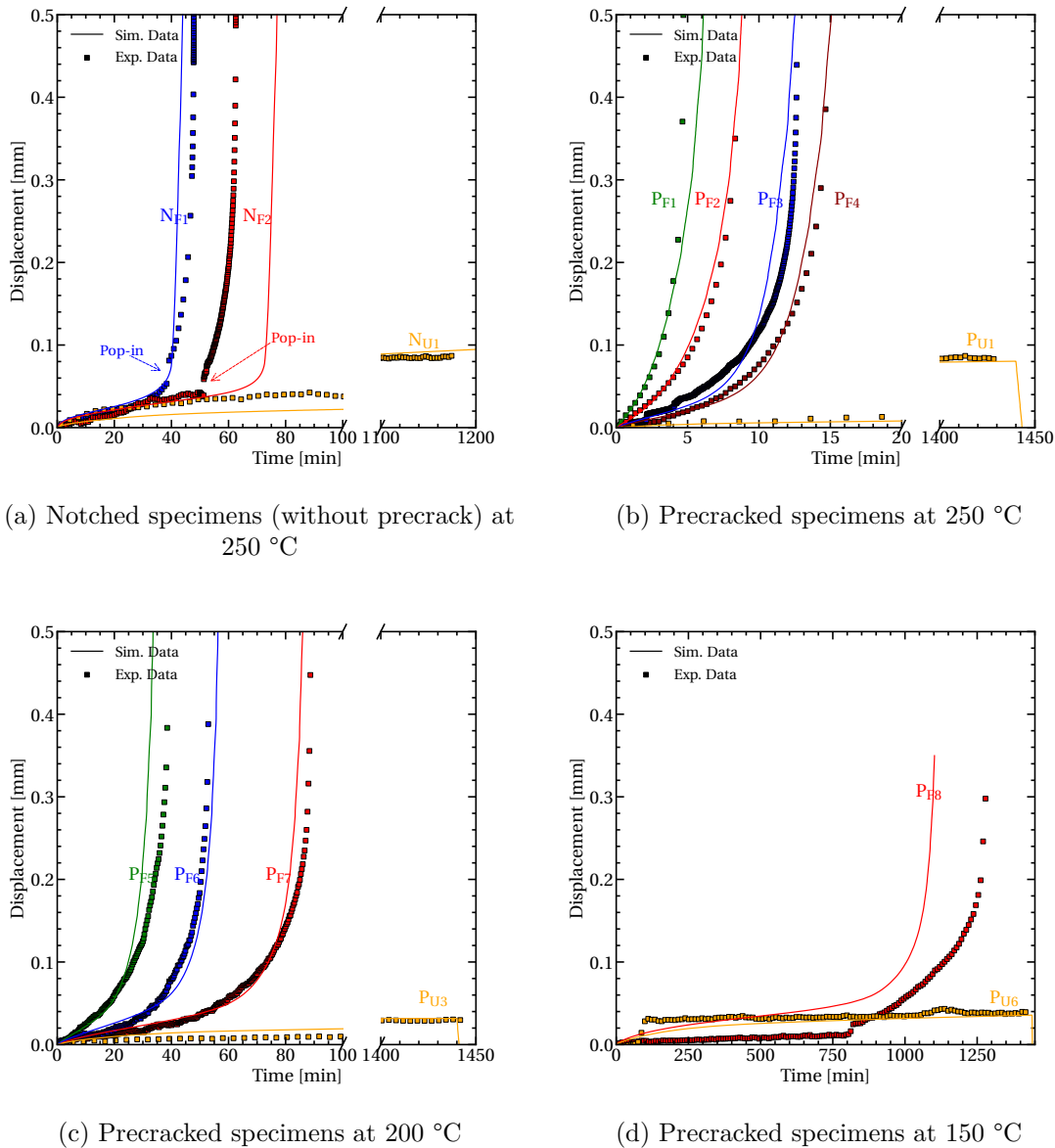


Figure 4.14: Comparison of the displacement values obtained numerically and experimentally as a function of the time once the load is reached, for (a) notched specimens at 250 °C, (b) pre-cracked specimens at 250 °C, (c) pre-cracked specimens at 200 °C and (d) pre-cracked specimens at 150 °C.

Figure 5.10 presents the precipitated hydrogen content in the specimen  $P_{F6}$  and the evolution of  $\sigma_{\theta\theta}$  within the ligament at six distincts moment, from the application of  $P_2$  (Fig. 4.15a) until the end of the calculation (Fig. 4.15f). For this specimen, the stress at the beginning of the test is 900 MPa, approximately 50  $\mu\text{m}$  away from the crack tip. This stress peak gradually shifts away from the crack tip as the size of the hydrided zone increases (from a length of about 80  $\mu\text{m}$  at  $t = 5 \text{ h } 16 \text{ min}$ ) and diminishes slightly due to hydride precipitation (Fig. 4.15c). As observed

---

earlier in notched specimens, when the fracture strength ( $\sigma_{hr}^0 (C_{pp}^{hr})$ ) is reached, the stress decreases due to irreversible displacement. Figure 4.15c illustrates that the specimen is opening up as a result of this damage.

At  $t = 5$  h 28 min (Fig. 4.15c),  $\sigma_{\theta\theta} > \sigma_{hr}^0$ . The crack gradually propagates over the time along the entire length of the hydrided zone (in this case, 115  $\mu\text{m}$  in about thirty minutes) (Fig. 4.15d). While the maximum stress relocates with this propagation, it converges towards the crack tip and experiences a substantial increase, reaching 1515 MPa ( $\approx \sigma_c^{Zr}$ ). The concentration of precipitated hydrogen reaches 160 wppm. Under these conditions,  $\sigma_c = 1236$  MPa.

The crack continues to propagate without a significant influx of hydrogen at the crack tip (Fig. 4.15e). The alteration in the propagation angle, as observed in Figure 4.15f, corresponds to a shift in the fracture mode (from brittle fracture to ductile tearing).

All the results are in good agreement with the experimental results.

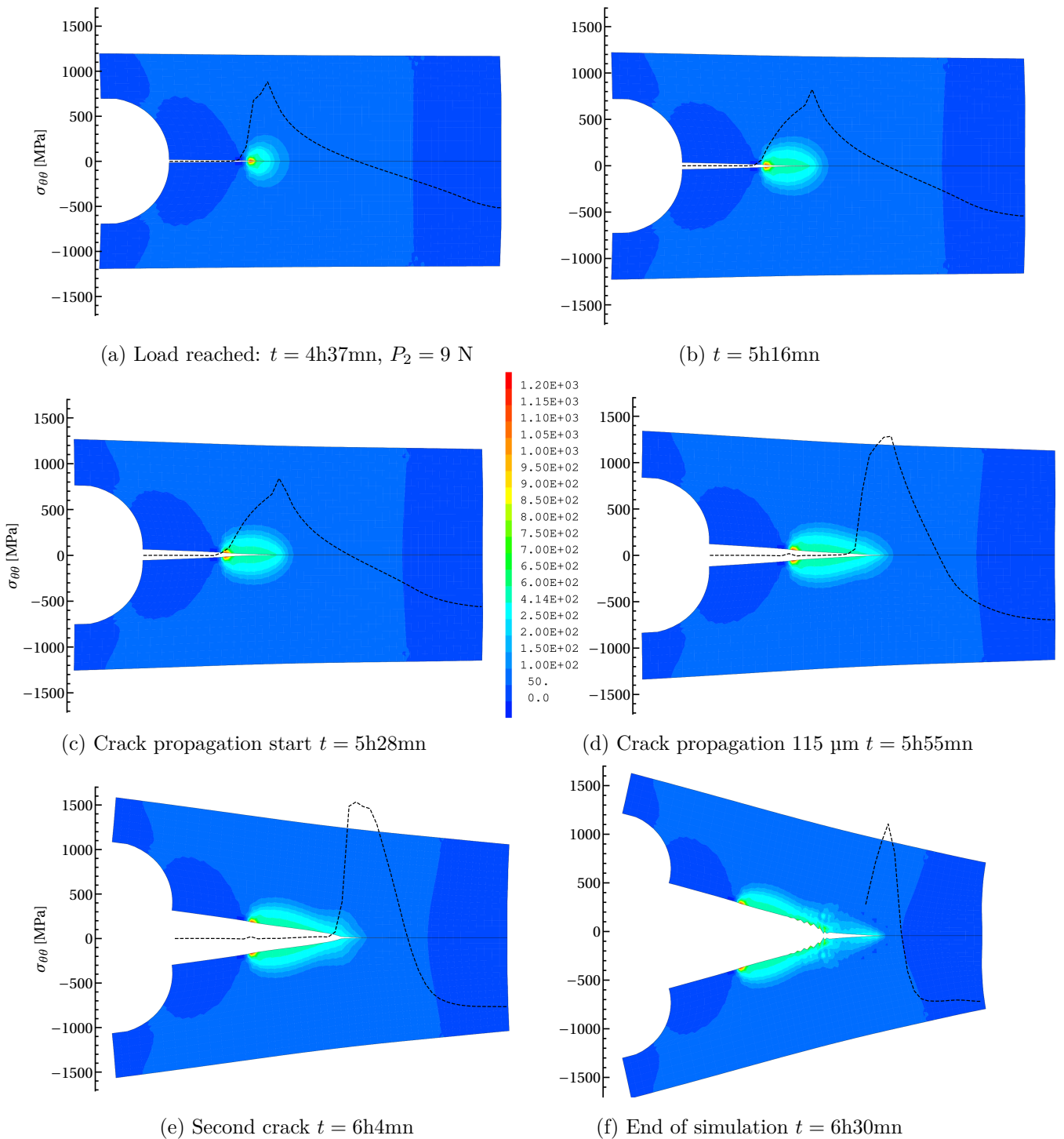


Figure 4.15: Evolution of the precipitated hydrogen content (color map is in wppm) and of  $\sigma_{\theta\theta}$  within the ligament in the specimen  $P_{F6}$  at six distincts moments.

## 4.5 Discussions

### 4.5.1 Incubation time

The same procedure is used to estimate the incubation time for numerical results as for experimental tests. As observed experimentally, the calculated incubation time increases with the test temperature and decreases with the increase of the initially applied stress intensity factor. Additionally, at 250 °C, the incubation time for notched specimens is longer than for precracked ones. A higher amount of precipitated hydrogen is required at the notch root to initiate a crack than to propagate a crack at a given loading. Figure 4.16 compares the values obtained experimentally and numerically. Seven out of ten simulated specimens fall within  $IT \pm 25\%$ , nine out of ten fall within  $IT \pm 40\%$ , and all tests are within  $IT \pm 50\%$ .

In numerical simulations, the incubation time does not align with the crack propagation moment—except for the 250 °C simulations. The incubation time is shorter than the time before crack propagation. This difference can be attributed to the time required to reach the critical opening of the cohesive zone.

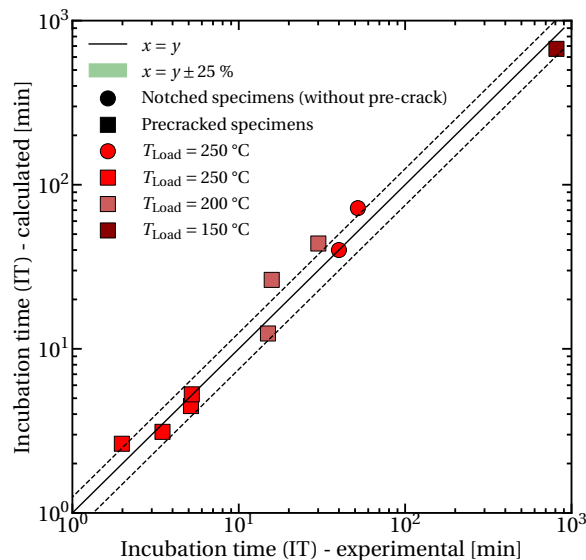


Figure 4.16: Calculated incubation time values versus experimental ones obtained numerically and experimentally.

### 4.5.2 Numerical determination of $K_{I_{DHC}}$

A specimen with a notch depth of  $a_n = 100 \mu\text{m}$ , a diameter of  $D_n = 150 \mu\text{m}$ , and a pre-existing crack of  $120 \mu\text{m}$  is simulated at temperatures of 150, 200, and 250 °C under various values of  $P_2$ . Figure 4.17a illustrates the evolution of DHC velocity  $v_{DHC}$  as a function of the initially applied stress intensity factor at the three temperatures. For visualization reasons, when the crack is not propagating, the velocity is set at  $v_{DHC} = 10^{-13} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . The crack propagation length in DHC is determined by calculating the difference between the initial crack length and its length at the end of the simulation. The propagation velocity  $v_{DHC}$ , is determined by dividing this length by the time it takes for the crack to reach this value from the beginning of the crack propagation.

The results reveal a temperature effect on the value of  $K_{I_{DHC}}$ , increasing with decreasing temper-

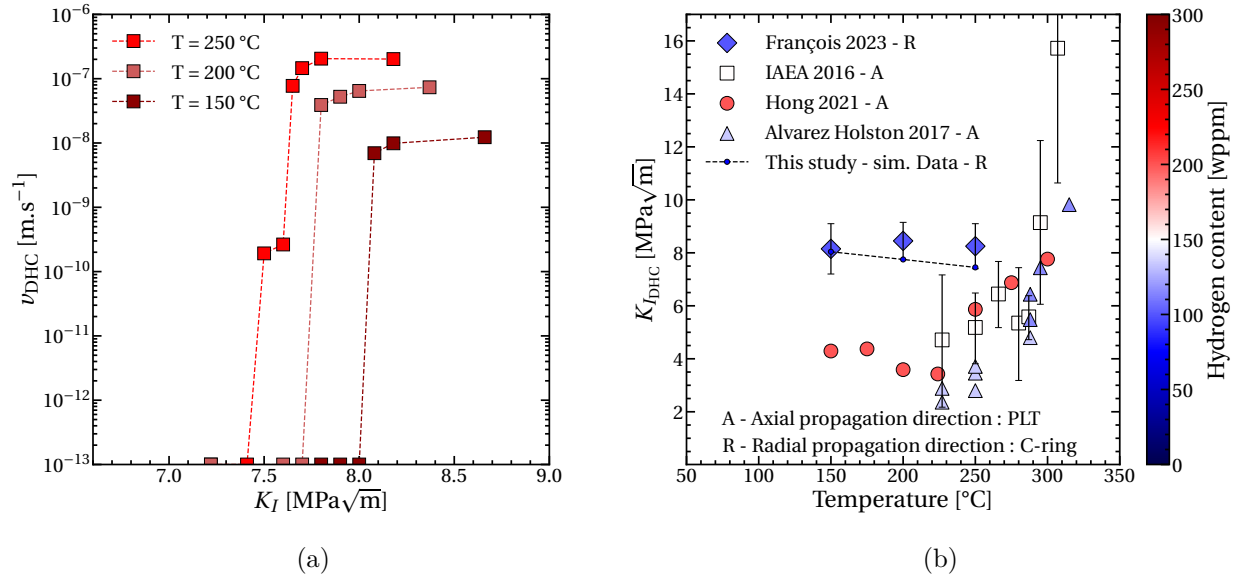


Figure 4.17: (a) Evolution of DHC crack velocity with respect to the stress intensity factor. For visualization reasons, when there is no crack propagation, the velocity is set at  $10^{-13}$   $m.s^{-1}$ ; (b) Comparison of the evolution of  $K_{I_{DHC}}$  obtained experimentally and numerically as a function of temperature.

ature ( $\approx 8.04$   $MPa\sqrt{m}$  at  $150^\circ C$ ,  $\approx 7.75$   $MPa\sqrt{m}$  at  $200^\circ C$ , and  $\approx 7.45$   $MPa\sqrt{m}$  at  $250^\circ C$ ). Figure 4.17b compares these results to experimentally obtained DHC toughness values, showing that the numerically obtained values correspond to the lower bounds of the experimental values.

Additionally, at  $200^\circ C$  and  $150^\circ C$ , the DHC velocity remains constant with the increase of the initially applied stress intensity factor once  $K_{I_{DHC}}$  is reached. At  $250^\circ C$ , the DHC velocity increases more gradually as it approaches the fracture toughness. Except for these two points, the DHC velocity values obtained are of the same order of magnitude as those measured experimentally ( $9.7 \times 10^{-9}$  at  $150^\circ C$ ,  $5.7 \times 10^{-8}$  at  $200^\circ C$ , and  $1.8 \times 10^{-7}$  at  $250^\circ C$ , in  $m.s^{-1}$  against  $4.4 \times 10^{-9}$ ,  $4.9 \times 10^{-8}$ , and  $3.7 \times 10^{-7}$   $m.s^{-1}$ , respectively, as shown in Figure 4.18). However, the numerical method to determine the DHC velocity has to be improved.

### 4.5.3 Misfit effect on $K_{I_{DHC}}$

The same specimen as in the previous section is simulated with a load of 7.6 N, with and without considering swelling due to precipitated hydrogen.

Figure 4.19 compares the evolution of precipitated hydrogen concentration and the stress  $\sigma_{\theta\theta}$  in the ligament when  $P_2$  is reached (Fig. 4.19a and 4.19b) and after 23 minutes (Fig. 4.19c and 4.19d), without swelling on the left, and with it on the right.

When the load is applied, the concentration and maximum stress in the ligament are higher when the swelling induced by the precipitated hydrogen is not taken into account (2400 wppm and 791 MPa compared to 1240 wppm and 755 MPa). After 23 minutes the crack begins to propagate. As observed earlier, considering the swelling induced by hydrides results in a decrease in the maximum stress value in the ligament and a reduction in the stress gradient. Without the

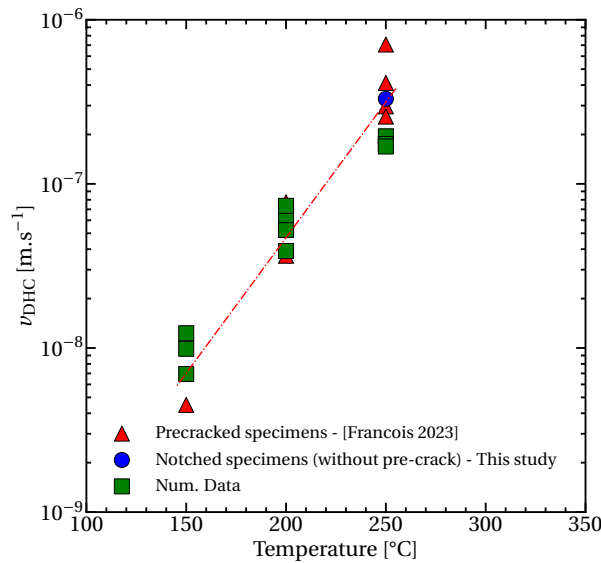


Figure 4.18: Comparison of the evolution of  $v_{\text{DHC}}$  obtained numerically and experimentally as a function of the temperature.

swelling, fracture strength are reached, the cohesive zone opens up, the stress peak moves away from the crack tip, and it continues to exceed fracture criteria, promoting the opening of the cohesive zone and crack propagation. When the swelling is considered, no crack propagation is observed in this simulation ( $t_{\text{end}} = 24$  hours).

## 4.6 Conclusions

The results presented in this paper can be summarized as follows:

1. A numerical model incorporating hydrogen diffusion, nucleation, growth, and dissolution of hydrides, coupled with a mechanical constitutive equations and a crack propagation model, has been developed based on experimental results obtained from notched C-ring specimens (with and without pre-crack).
2. The numerical model successfully reproduces the experimental results and determines the DHC parameters ( $K_{I_{\text{DHC}}}$ ,  $v_{\text{DHC}}$ , and incubation time) at 150 °C and 200 °C for precracked specimens and 250 °C for both precracked and notched (without pre-crack) specimens.
3. The testing procedure coupled with the numerical model allows to determine the hydrides fracture strength. A value is obtained at 250 °C equal to 660 MPa.
4. The swelling due to hydrogen and hydride has a significant impact on the fracture of the material in case of delayed hydride cracking because it reduces the stress within the material. For example, if the swelling is not considered, the difference in stress at the crack tip reaches 250 MPa after approximately twenty minutes at  $P_2 = 7.6$  N, with a pre-crack length of 220  $\mu\text{m}$ .

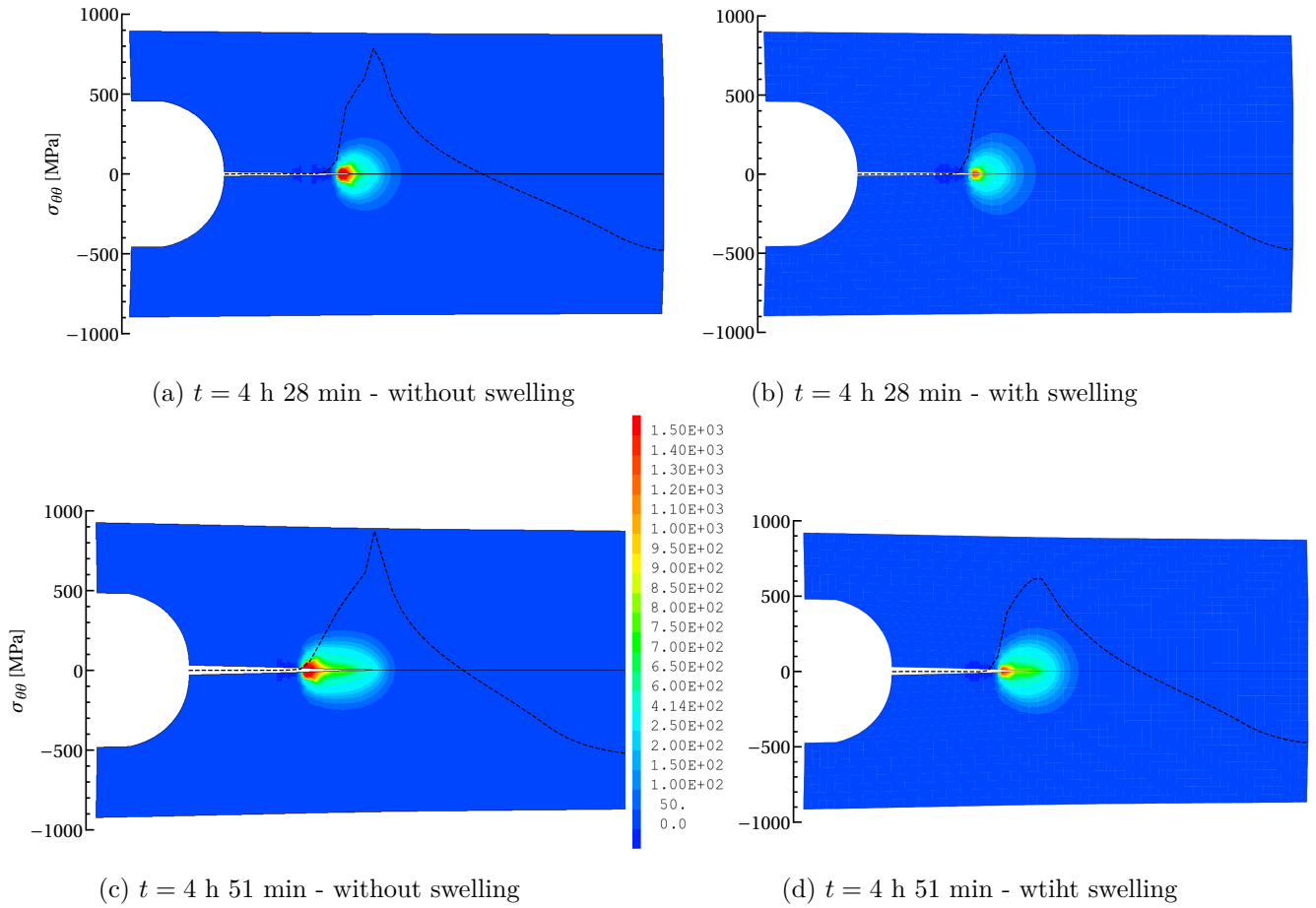


Figure 4.19: Comparison of the evolution of precipitated hydrogen concentration (color map is in wppm) and  $\sigma_{\theta\theta}$  in the ligament taking into account the swelling induced by hydrides (on the right) or without taking it into account (on the left), once the load is reached and after 23 minutes.

## Annexes de l'article

### Experimental data for precracked specimens

Table 4.9 presents the parameters of each specimen tested in Chapter 3, *i.e.* the notch dimensions ( $D_n$  and  $a_n$ ), the precrack length ( $a_0$ ), the hydrogen content, the imposed load  $P_2$ , the initially applied SIF  $K_I$  associated and the load temperature ( $T_{\text{Load}}$ ). Table 4.10 presents results from tests analyses ( $a_{\text{DHC}}$ , the DHC crack length, the incubation time and the hydride length at the crack tip).

Specimen	$D_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	[H] [wppm]	$P_2$ [N]	$K_I$ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	$T_{\text{Load}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
P <sub>F1</sub>	120	100	230	100	11	11.0	250
P <sub>F2</sub>	179	74	198	121	12	10.5	
P <sub>F3</sub>	126	121	255	98	8.5	9.0	
P <sub>F4</sub>	152	89	200	122	9.6	8.5	
P <sub>U1</sub>	125	119	254	93	7	7.9	250
P <sub>U2</sub>	130	109	212	135	7.5	7.0	
P <sub>U5</sub>	178	106	223	77	6.0	5.8	
P <sub>F5</sub>	180	91	215	119	10.5	9.9	200
P <sub>F6</sub>	171	120	278	110	7.7	9.8	
P <sub>F7</sub>	172	98	219	125	9	8.6	
P <sub>U3</sub>	191	92	238	125	8	8.4	200
P <sub>U4</sub>	165	89	185	134	7.5	6.2	
P <sub>F8</sub> (062)	176	92	215	107	9	8.4	150
P <sub>U6</sub> (091)	174	103	206	121	8.8	8.0	150
I <sub>0h</sub>	168	91	181	119	0	0	250
I <sub>1h</sub>	197	100	220	109	7.5	7.2	
I <sub>3h</sub>	184	85	188	101	8.5	7.1	
I <sub>6h</sub>	180	96	213	130	7.8	7.2	

Table 4.9: List of specimens tested under DHC conditions: the notch diameter ( $D_n$ ), the notch length ( $a_n$ ), the initial crack length ( $a_0 = a_n + \text{precrack length}$ ), the hydrogen content, the applied load during DHC test ( $P_2$ ) and the initially applied SIF ( $K_I$ ).

Specimen	$a_{\text{DHC}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	DHC crack length [ $\mu\text{m}$ ]	Incubation time (IT) [min]	Hydride length [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{\text{Load}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
P <sub>F1</sub>	341	111	2	/	250
P <sub>F2</sub>	333	135	3.5	/	
P <sub>F3</sub>	377	137	5	/	
P <sub>F4</sub>	354	165	5	/	
P <sub>U1</sub>	/	/	/	116	250
P <sub>U2</sub>	/	/	/	90	
P <sub>U5</sub>	/	/	/	76	
P <sub>F5</sub>	331	116	15	/	200
P <sub>F6</sub>	396	118	15.5	/	
P <sub>F7</sub>	348	130	30	/	
P <sub>U3</sub>	/	/	/	86	200
P <sub>U4</sub>	/	/	/	50	
P <sub>F8</sub> (062)	348	133	812	/	150
P <sub>U6</sub> (091)	/	/	/	49	150
I <sub>0h</sub>	/	/	/	0	250
I <sub>1h</sub>	/	/	/	60	
I <sub>3h</sub>	/	/	/	63	
I <sub>6h</sub>	/	/	/	63	

Table 4.10: Measure of the crack length at the end of DHC ( $a_{\text{DHC}}$ ), of the DHC crack length, of the incubation time and of the hydride length at the crack tip.

### Expression of the parameters of the equivalent viscoplastic strain rate

The equivalent plastic strain is expressed as follows:

$$\dot{p} = \dot{p}_0 \left( \frac{\sigma_H}{K(T, C_{ss}, C_{pp}) L(p, T, C_{pp})} \right)^{1/m(T)} \quad (4.43)$$

$m$  is the strain rate sensitivity coefficient defined as a function of temperature:

$$m(T) = \frac{1}{77.68 M(T) + 4.11 (1 - M(T))} \quad \text{where} \quad M(T) = \frac{1}{1 + \exp(10.2 (T/692 - 1))}$$

Based on the experimental results presented in [213], the resistance coefficient  $K$  depends on temperature  $T$ ,  $C_{ss}$  and  $C_{pp}$  as follows:

$$K(T, C_{ss}, C_{pp}) = \left( 1 - 1.175 \times 10^{-4} C_{ss} + (6.15 \times 10^{-5} - 4.38 \times 10^{-8} T) C_{pp} \right) \left( (1.409 \times 10^9 - 8.952 \times 10^5 T) K_T + 4.05 \times 10^7 (1 - K_T) \right) \quad (4.44)$$

where  $K_T = \frac{1}{1 + \exp(1.77 (T/1007 - 1))}$

$L(p, T, C_{pp})$  is a hardening coefficient that depends on the cumulative plastic strain  $p$ , temperature, and hydride content  $C_{pp}$ :

$$\left[ \begin{array}{l} L(p, T, C_{pp}) = \left[ (p + 1 \times 10^{-4})^{n_0} \exp(-\alpha_n p) + (1 - \exp(-\alpha_n p)) \right] \\ n_0 = (1 + 1.45e^{-4} C_{pp}) (4.86 \times 10^{-2} N_{0T} + 2.35 \times 10^{-2} (1 - N_{0T})) \\ \alpha_n = (53.16 + 1.27 \times 10^{-2} C_{pp}) (1 + \exp(11.1 (T/738 - 1))) \\ N_{0T} = \frac{1}{1 + \exp(12 (T/(810 - 9.19e^{-2} C_{pp}) - 1))} \end{array} \right.$$



# 5.

## Effets de l'irradiation sur la fissuration différée par hydruration

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>118</b>
<b>5.1 Bibliographie</b> . . . . .	<b>118</b>
5.1.1 Effets de l'irradiation sur les alliages de zirconium . . . . .	118
5.1.2 Effets de l'irradiation sur les paramètres caractéristiques de la DHC . . . . .	120
<b>5.2 Estimation des effets de l'irradiation dans le modèle numérique</b> . . . . .	<b>121</b>
5.2.1 Comportement mécanique du Zircaloy-4 sous irradiation . . . . .	123
5.2.2 Comparaison des résultats avant et après irradiation . . . . .	127
5.2.3 Effet de l'irradiation sur $K_{I_{DHC}}$ . . . . .	129
5.2.4 Effet de l'irradiation sur $\nu_{DHC}$ . . . . .	130
<b>Conclusions</b> . . . . .	<b>130</b>

---

## Introduction

Les chapitres précédents s'intéressaient au comportement en DHC de matériaux non irradiés. L'entreposage à sec des gaines de combustible ayant lieu après passage au sein du réacteur, certaines de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques sont modifiées. Cette partie s'intéresse donc aux effets de l'irradiation sur le comportement en DHC des alliages de zirconium. Dans la première partie, une revue bibliographique est réalisée. La deuxième partie présente les modifications apportées au modèle numérique développé dans le Chapitre 4 et compare le comportement en DHC avec et sans irradiation.

## 5.1 Bibliographie

### 5.1.1 Effets de l'irradiation sur les alliages de zirconium

L'objectif de cette partie n'est pas de synthétiser de façon exhaustive les effets de l'irradiation sur les alliages de zirconium, mais de mettre en évidence ceux qui pourraient influencer au premier ordre le phénomène de DHC.

#### 5.1.1.1 Effets de l'irradiation sur le comportement mécanique des alliages de zirconium

Les effets de l'irradiation sur le comportement mécanique des alliages de zirconium constituent un sujet important dans la littérature internationale. Onimus et al. [214] en proposent une revue. Le bombardement neutronique des alliages de zirconium génère des déplacements d'atomes dans la structure cristalline et provoque la formation de défauts ponctuels. Ces défauts se regroupent et forment des boucles de dislocations. La présence de ces boucles dans la microstructure modifie la réponse mécanique macroscopique du matériau, se traduisant par un durcissement et une perte de ductilité. Ces deux effets (la formation de boucles de dislocations et le durcissement macroscopique) pouvant influencer le comportement en DHC du matériau, une revue plus détaillée est proposée :

**Boucles de dislocations :** pour des fluences inférieures à  $5 \times 10^{25}$  n.m<sup>-2</sup> des boucles de dislocations de vecteur de Burgers  $\langle a \rangle$  ( $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) de nature interstitielle ou lacunaire sont observées dans les plans prismatiques. La densité de chaque type de dislocation dépend de la température d'irradiation [215]–[217]. Pour des fluences plus importantes, des boucles  $\langle c \rangle$  localisées dans le plan basal avec un vecteur de Burgers  $\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$  sont observées. La stabilité de ces boucles dépend de la présence d'éléments en solution permettant de diminuer l'énergie de défaut d'empilement [218], [219]. Par exemple, les atomes d'hydrogène favorisent la transition d'un amas de lacunes 2D à des boucles de dislocations  $\langle c \rangle$  [220], [221].

**Durcissement macroscopique :** ce durcissement s'explique par la création de défauts ponctuels et des boucles de dislocations agissant comme des obstacles lors du glissement des dislocations. Il se traduit par plusieurs phénomènes :

- **L'augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte à rupture.** Pour une température entre 320 °C et 360 °C, un effet de saturation est observé lorsque la fluence atteint  $1 \times 10^{24}$  n.m<sup>-2</sup>. A partir de 400 °C le durcissement diminue du fait de la restauration de certains défauts ponctuels. Il est observé que l'effet de la composition chimique a moins d'influence que l'état métallurgique (recristallisé ou détendu) sur

le durcissement induit par l'irradiation. En effet, la limite d'élasticité des alliages de zirconium détendus est plus élevée que celle des alliages recristallisés avant irradiation, néanmoins, ils sont similaires après irradiation ; le durcissement est donc plus important pour les alliages recristallisés [222]–[224].

- **La diminution de la ductilité.** Tout d'abord, la capacité d'écroûissage du matériau diminue lorsque la fluence augmente, ce qui se traduit par une proximité entre les valeurs de contrainte à rupture et de limite d'élasticité. Ensuite, l'allongement réparti diminue très fortement et passe, par exemple sur un alliage de zirconium recristallisé, de 10 % à moins de 1 % avec à nouveau une saturation de cette diminution à partir d'une fluence de  $1 \times 10^{24}$  n.m<sup>-2</sup>. L'allongement minimum est atteint entre 300 et 400 °C du fait du piégeage supplémentaire des atomes d'oxygène dans les défauts d'irradiation . Enfin, la réduction d'aire à rupture à 250 °C du Zircaloy-2 recristallisé passe de 77,6 % avant irradiation à 47,6 % à une fluence de  $1,33 \times 10^{25}$  n.m<sup>-2</sup>. Le mécanisme de rupture est toujours ductile mais les faciès de rupture présentent une déformation plastique très localisée dans les éprouvettes. Au-dessus de 400 °C la ductilité est progressivement retrouvée (restauration des défauts d'irradiation) [225]–[227].
- Une diminution de l'anisotropie plastique [214].

Dans le cas des alliages biphasés Zr-2.5%Nb, l'irradiation provoque une diminution de la concentration de nobium en solution solide dans la phase  $\beta$ , ce qui accélère la diffusion de l'hydrogène [228].

#### Effets attendus sur les propriétés en DHC

Dans le cas des alliages de zirconium non irradiés, le facteur d'intensité des contraintes seuil en DHC augmente très fortement aux alentours de 300 °C car la contrainte principale maximale atteignable avant le déclenchement de la plasticité devient inférieure à la contrainte à rupture des hydrures. L'augmentation de la limite d'élasticité lors du durcissement par irradiation du matériau devrait décaler cet effet vers les plus hautes températures en diminuant la plasticité observée en pointe de fissure à 300 °C. Pour les températures inférieures à 300 °C, les valeurs de ténacité en DHC devraient diminuer très légèrement avec le durcissement du matériau (faible dépendance à la valeur de la limite d'élasticité).

Quant à la vitesse de propagation de la fissure en DHC  $v_{\text{DHC}}$ , elle dépend fortement de la valeur de la limite d'élasticité [162], [170]. Ainsi, l'augmentation de celle-ci devrait produire une augmentation de la vitesse de propagation dans les matériaux irradiés.

#### 5.1.1.2 Effets de l'irradiation sur le comportement de l'hydrogène et des hydrures dans les alliages de zirconium

Les atomes d'hydrogène en solution solide interagissent avec les défauts ponctuels d'irradiation et peuvent rester piégés dans ces derniers. Ainsi, une augmentation de la limite de solubilité apparente de l'hydrogène dans les alliages de zirconium est observée. Par exemple dans Vizcaino et al. [85], la valeur de  $C_{\text{TSSD}}$  obtenue sur du Zircaloy-4 recristallisé est 100 °C plus basse après irradiation (entre  $0.05$  et  $1 \times 10^{26}$  n.m<sup>-2</sup> à des températures comprises entre 250 et 400 °C). Au contraire, Une et al. [229] ne trouvent pas de différence avant et après irradiation sur du Zircaloy-2 testé entre 200 et 450 °C et une fluence allant de 5 à  $13 \times 10^{25}$  n.m<sup>-2</sup>.

Néanmoins, l'hydrogène piégé n'est pas disponible pour la diffusion et la précipitation [83], [85], [230], [231]. La relation entre l'augmentation de la limite de solubilité et les défauts d'irradiation est

prouvée en réalisant plusieurs recuits : la température de la limite de solubilité ré-augmente avec le nombre de cycles thermiques du fait de la restauration des défauts d'irradiation permettant de dépiéger l'hydrogène [58] et tend vers celle du matériau non irradié. Le piégeage de l'hydrogène dans les boucles de dislocations pourrait aussi être à l'origine de la formation d'hydrures circulaires [232].

La précipitation des hydrures est favorisée autour des boucles de dislocations [232], [233] et l'irradiation n'a pas d'effet sur la direction de croissance des hydrures [233]. Jang et al. [234] ont étudié l'effet de l'irradiation sur la réorientation des hydrures et les propriétés mécaniques des alliages d'un alliage de zirconium détendu (Zr-Nb). Les résultats montrent une diminution de la fraction d'hydure radiaux sous l'effet de l'irradiation ( $7,5 \times 10^{24}$  n.m<sup>-2</sup>). Auzoux et al. [108] n'observent pas d'effet d'irradiation sur la contrainte seuil de réorientation dans le Zircaloy-4 détendu et le Zirlo détendu. Dans le cas du Zircaloy-2 recristallisé, cette contrainte diminue (inférieure à 40 MPa contre 40 – 80 MPa sans irradiation) [110]. D'un point de vue mécanique, Oono et al. [235] expliquent qu'un durcissement des hydrures  $\delta$  est observé sous l'effet de l'irradiation d'un facteur 1,7 par rapport à la valeur à l'état non irradié (3 – 4 GPa). Cette augmentation est aussi observée par Cherubin et al. [236] avec une dureté d'environ 4,31 GPa à 0,8 dpa. Il n'y a pas d'information sur le comportement à rupture des hydrures  $\delta$  à l'état irradié mais Oono et al. [235] expliquent que le mode de déformation ne change pas sous l'effet de l'irradiation.

#### Effets attendus sur les paramètres de DHC

L'augmentation de la solubilité apparente de l'hydrogène dans le matériau irradié ne devrait pas avoir d'impact sur la ténacité et la vitesse de propagation en DHC car elle ne se traduit pas par une modification de la concentration d'hydrogène en solution solide disponible pour la diffusion.

Les hydrures qui précipiteraient en fond d'une potentielle fissure pendant l'entreposage ne seraient pas soumis au bombardement neutronique, ils auraient donc le même comportement mécanique que les hydrures formés dans le matériau non irradié et il ne devrait pas y avoir d'influence sur le phénomène de DHC.

### 5.1.2 Effets de l'irradiation sur les paramètres caractéristiques de la DHC

Des campagnes expérimentales sur des alliages de zirconium irradiés ont été réalisées. La plupart d'entre elles concernent le Zr-2.5%Nb. Cette partie répertorie les résultats obtenus dans la littérature et les effets observés de l'irradiation sur la valeur de la ténacité en DHC  $K_{I_{DHC}}$  et la vitesse de propagation de la fissure  $v_{DHC}$ .

#### 5.1.2.1 La ténacité en cas de DHC $K_{I_{DHC}}$

Sagat et al. [154] ont étudié l'évolution du facteur d'intensité des contraintes seuil en fonction de la fluence : ils observent une légère diminution de  $K_{I_{DHC}}$  (environ  $7 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$  à  $6,3 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ) jusqu'à un seuil atteint pour une fluence de  $1 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>. La Figure 5.1 confirme cette tendance en comparant l'évolution des valeurs du facteur d'intensité des contraintes seuil  $K_{I_{DHC}}$  en fonction de la température à l'état irradié et non irradié du Zr-2.5%Nb, Zircaloy-2, et Zircaloy-4. Deux résultats sont observables :

- Dans le cas du Zr-2.5%Nb et du Zircaloy-4, une légère diminution des valeurs de  $K_{I_{DHC}}$  induite par l'irradiation est observée entre 150 °C et 300 °C. Les auteurs expliquent cette diminution par l'augmentation de la limite d'élasticité avec l'irradiation [154], [165], [195].

Néanmoins, les études sur matériau non irradié ont montré une faible dépendance à la limite d'élasticité [58] ce qui explique que la diminution ne soit pas plus importante.

- La température de transition entre la rupture par DHC et la rupture ductile du zirconium augmente à l'état irradié (autour de 350 °C contre 300 °C à l'état non irradié pour le Zircaloy-4). Ce décalage peut s'expliquer par l'augmentation de la limite d'élasticité puisqu'avec cette augmentation, la contrainte à rupture des hydrures peut être atteinte pour des températures plus élevées [165]. Cependant, Levi et Puls [58], [195] expliquent que le facteur limitant de la DHC, dans le cas des tubes de force des réacteurs CANDU en Zr-2.5%Nb à l'état irradié, est la concentration d'hydrogène disponible en solution solide et non le fait que la contrainte critique des hydrures ne soit pas atteinte.

### 5.1.2.2 La vitesse de propagation de la fissure $v_{DHC}$

La Figure 5.2 compare l'évolution des valeurs de la vitesse de propagation d'une fissure en DHC  $v_{DHC}$  en fonction de la température à l'état irradié et non irradié. Les données utilisées proviennent d'études sur le Zr-2.5%Nb [154], [160], [195], [238], très peu de données sont disponibles sur les autres alliages de zirconium. La vitesse de propagation d'une fissure en DHC est plus rapide à l'état irradié qu'à l'état non irradié. Cette augmentation de vitesse est expliquée par le durcissement du matériau. En effet, à l'état non irradié l'évolution de la vitesse de propagation en DHC est exprimée en fonction de la limite d'élasticité par la formule suivante (Zr-2.5%Nb) [180]:

$$\ln(v_{DHC}) = 0,008\sigma_y[\text{MPa}] - 2,8974 [\text{m.s}^{-1}] \quad (5.1)$$

Sagat et al. [154] donne l'évolution de la vitesse de propagation en fonction de la fluence à 130 °C et montre qu'une valeur seuil de vitesse de propagation est atteinte à la même fluence que celle où la valeur de la limite d'élasticité se stabilise ( $1 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup>). Dans l'étude de Pan et al. [228] ce plateau est atteint pour une fluence de  $5 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup> à 240 °C.

Ding et al. [239] ont développé un modèle numérique de DHC prenant en compte les effets de l'irradiation sur le Zr-2.5%Nb leur permettant d'arriver à trois conclusions : une diminution de la longueur d'hydrure critique nécessaire à initier la rupture fragile locale ; une diminution du temps d'incubation du fait de l'augmentation du coefficient de diffusion dans ce matériau sous l'effet de l'irradiation et une augmentation de la vitesse de propagation en DHC. Les effets pris en compte dans le modèle sont l'augmentation de la limite d'élasticité et l'augmentation du coefficient de diffusion (propre au matériau de l'étude). Il s'appuie sur le modèle de Xia et al. [66] qui ne prend pas en compte l'hystérésis.

#### Effets observés de l'irradiation sur les valeurs de $v_{DHC}$ et $K_{I_{DHC}}$

L'augmentation de la limite d'élasticité semble être la cause principale des différences de valeurs de ténacité et de vitesse de propagation en DHC entre les états irradiés et non irradiés : une augmentation de la vitesse  $v_{DHC}$  (par un facteur compris entre 2 et 10) est observée ainsi qu'une diminution de 1-2 MPa $\sqrt{\text{m}}$  de la ténacité et une augmentation de la température de transition entre la rupture par DHC et la rupture ductile (300 °C à 350 °C).

## 5.2 Estimation des effets de l'irradiation dans le modèle numérique

La loi de comportement mécanique présentée dans le Chapitre 4, développée par Le Saux et al. [203], ne prend pas en compte les effets de l'irradiation. Une autre loi de comportement, développée par

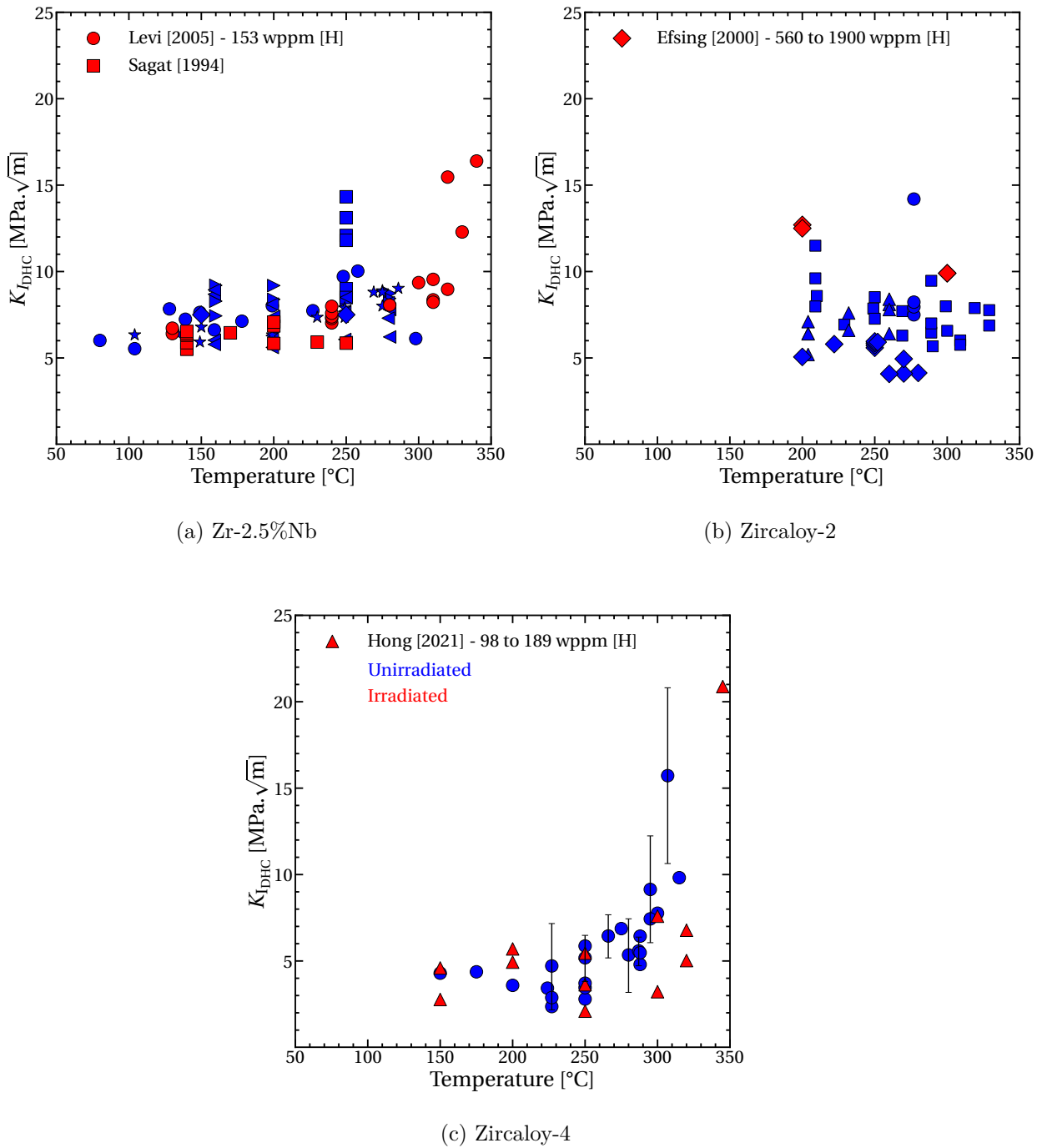


Figure 5.1: Comparaison de l'évolution de la valeur du facteur d'intensité des contraintes seuil en fonction de la température à l'état irradié et non irradié pour : (a) le Zr-2.5%Nb [154], [195], (b) le Zircaloy-2 [237], et (c) le Zircaloy-4 [165].

les mêmes auteurs [211], le fait. Afin de réaliser une première estimation des effets de l'irradiation sur la réponse du modèle numérique, l'expression des paramètres de la loi de 2015 est remplacée par celle de la loi de 2008 [211].

Dans une première partie, l'expression de ces paramètres est présentée ainsi que leur évolution avec la température et la fluence. La comparaison des résultats obtenus numériquement avec ces nouvelles expressions aux résultats du modèle du matériau non irradié est réalisée dans une

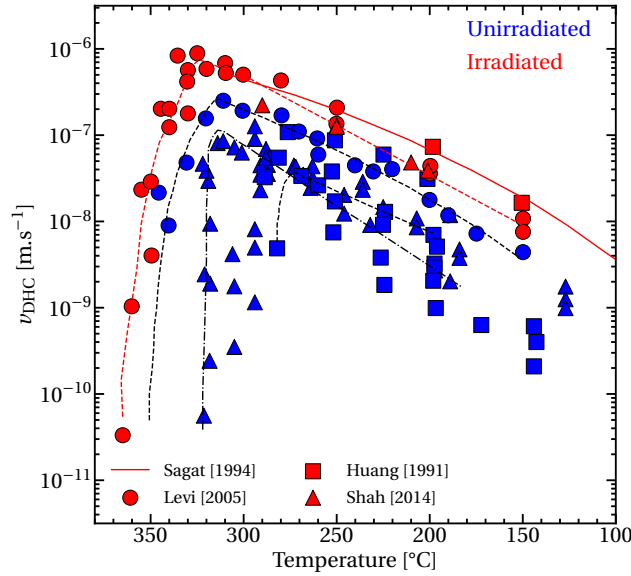


Figure 5.2: Comparaison de l'évolution de la vitesse de propagation de fissure en DHC  $v_{\text{DHC}}$  en fonction de la température à l'état irradié (en rouge) et non irradié (en bleu) [154], [160], [195], [238]. Les données de la littérature à l'état irradié concernent toutes le Zr-2.5%Nb.

deuxième partie.

### 5.2.1 Comportement mécanique du Zircaloy-4 sous irradiation

Le Saux et al.[211] ont analysé la base de données PROMETRA pour déterminer la loi de comportement du Zircaloy-4 détendu irradié de 1 à 5 cycles en REP. Cette base de données contient deux types d'essais uni-axiaux, les essais AT (axial tensile) réalisés entre 20 et 1100 °C, et les essais HT (hoop tensile) réalisés entre 20 et 600 °C, et des essais biaxiaux de pression interne IP (internal pressurization) réalisés entre 20 et 350 °C. Dans la loi de comportement, les effets de l'irradiation sont pris en compte par la modification de la vitesse de déformation visco-plastique équivalente, exprimée en fonction de la fluence comme suit :

$$\dot{p} = \dot{p}_0 \left( \frac{\sigma_H(T, \phi_t)}{K(T, \phi_t, \xi) \times L(p, T, \phi_t)} \right)^{1/m(T, \phi_t)} \quad (5.2)$$

où  $T$  est la température en K,  $\phi_t$  est la fluence en  $10^{25}$  n.m<sup>-2</sup>,  $p$  est la déformation plastique équivalente, et  $\xi$  la position de l'éprouvette dans la gaine en m/m.

L'effet de l'irradiation sur la contrainte équivalente de Hill  $\sigma_H$  est pris en compte via les coefficients d'anisotropie tels que [211] :

$$H_{rr}(T, \phi_t) = 0.485 + 9.5 \times 10^{-2}(1 - \Phi(\phi_t))/[1 + \exp(12(T/740 - 1))] + 0.32\Phi(\phi_t)/[1 + \exp(10(T/660 - 1))] \quad (5.3)$$

$$H_{zz}(T, \phi_t) = 0.52 + (-0.23 + 4 \times 10^{-4}T)(1 - \Phi(\phi_t))/[1 + \exp(15(T/550 - 1))] - 0.16\Phi(\phi_t)/[1 + \exp(20(T/920 - 1))] \quad (5.4)$$

où  $\Phi(\phi_t) = 1 - \exp(-0.3\phi_t)$ . La Figure 5.3 présente l'évolution de ces paramètres en fonction de la fluence aux trois températures d'intérêt (150 °C, 200 °C, et 250 °C). L'anisotropie augmente avec l'augmentation de la fluence ( $H_{rr}$  augmente et  $H_{zz}$  diminue). L'effet de la température est très faible : entre 150 et 250°C, l'écart le plus important est de 9 % et de 3 % pour  $H_{zz}$  à  $\phi = 10 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$  et  $H_{rr}$  à  $\phi = 0 \text{ n.m}^{-2}$ , respectivement.

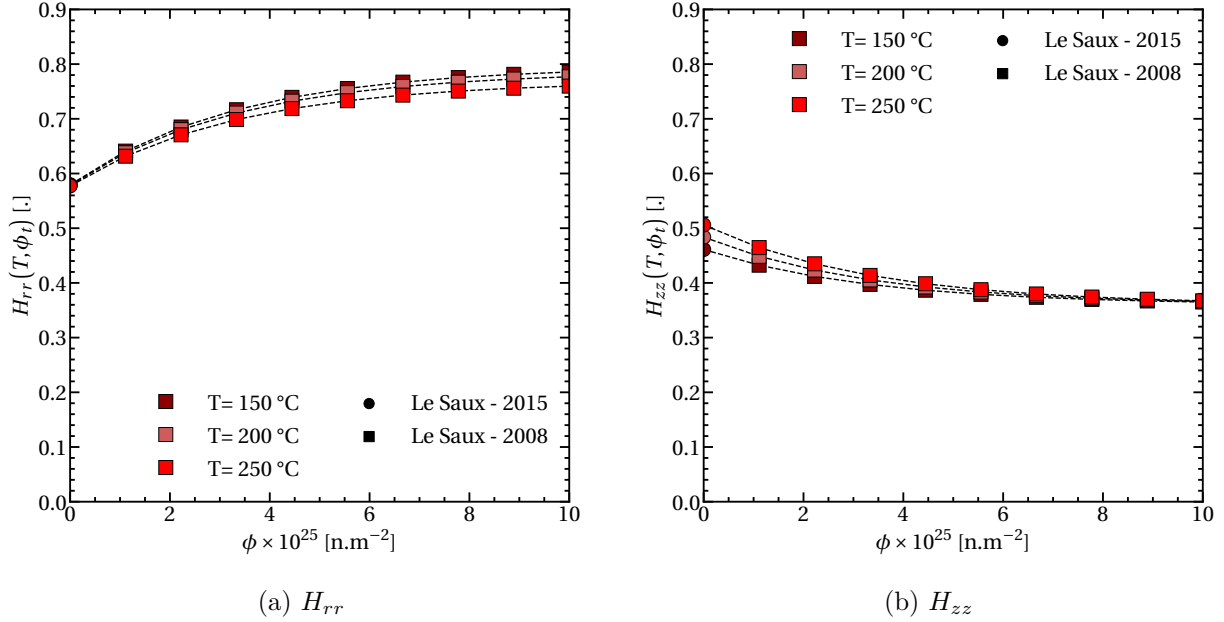


Figure 5.3: Évolution de  $H_{rr}$  et  $H_{zz}$  en fonction de la fluence à partir de l'expression donnée dans le modèle de Le Saux et al. [211], pour trois températures, 150, 200 et 250 °C.

La sensibilité à la vitesse de déformation est modifiée par l'ajout d'un terme au dénominateur de la formule présentée dans le Chapitre 4, tel que [211] :

$$m(T, \phi_t) = 1 / [m_0(T)(1 - m_\phi(T, \phi_t))] \quad (5.5)$$

$$m_\phi(T, \phi_t) = 0,46 \times \Phi(\phi_t) / [1 + \exp(102(T/692 - 1))] \quad (5.6)$$

La Figure 5.4 présente l'évolution de  $m(T, \phi)$  en fonction de la fluence à 150, 200 et 250 °C. Une augmentation de la sensibilité à la vitesse de déformation est observée sous l'effet de l'irradiation. La résistance  $K(T, \phi, \xi)$  est exprimée comme suit [211]:

$$K(T, \phi_t, \xi) = K_0(T)(1 + K_\phi(T, \phi_t, \xi)) \quad (5.7)$$

$$K_0(T) = (1,409 \times 10^9 - 1,1558 \times 10^6 T)K_{0T}(T) + 4,05 \times 10^7(1 - K_{0T}(T)) \quad (5.8)$$

$$K_{0T}(T) = 1 / [1 + \exp(6,62(T/1007 - 1))] \quad (5.9)$$

$$K_\phi(T, \phi_t, \xi) = 0,42(1 - 6,44 \times 10^{-2} \phi_t \xi) \Phi(\phi_t) / [1 + \exp(19(T/768 - 1))] \quad (5.10)$$

Lorsque  $\xi = 0$  l'effet de la fluence est maximal. La Figure 5.5 présente l'évolution de la résistance en fonction de la fluence avec cette valeur de  $\xi$  à 150, 200 et 250 °C. La résistance augmente avec la fluence et diminue avec la température, lorsque  $\phi = 10^{26} \text{ n.m}^{-2}$ , elle est de 1262 MPa à 150 °C contre 1083 MPa à 250 °C. L'écoulement  $L(p, T, \phi_t)$  est exprimé comme suit [211] :

$$L(p, T, \phi_t) = (p + 1 \times 10^{-4})^{n_0(T, \phi_t)} \exp(-\alpha_n(T)p) + (p + 1 \times 10^{-4})^{n_\infty(T, \phi_t)} (1 - \exp(-\alpha_n(T)p)) \quad (5.11)$$

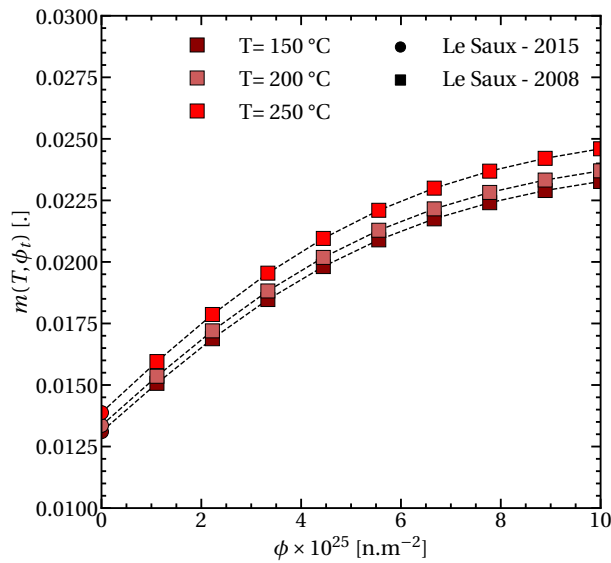


Figure 5.4: Évolution de la sensibilité à la vitesse de déformation  $m(T, \phi)$  en fonction de la fluence à 150 °C, 200 °C et 250 °C.

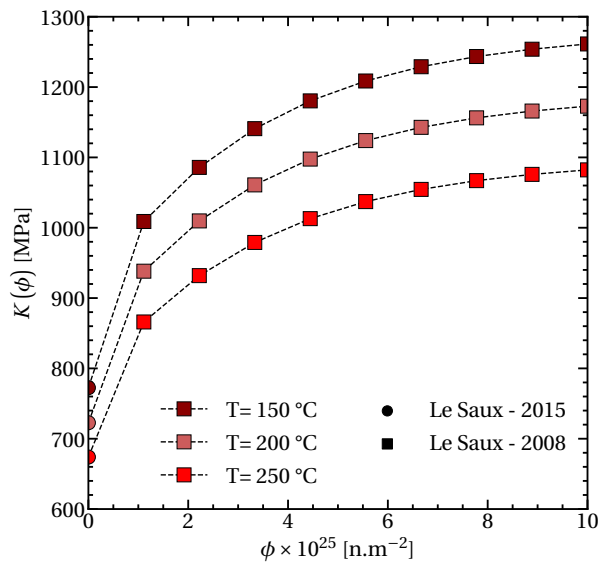


Figure 5.5: Évolution de la résistance  $K(T, \phi)$  en fonction de la fluence à 150, 200 et 250 °C.

Les paramètres  $n_0(T, \phi_t)$ ,  $\alpha_n(T)$  et  $n_\infty(T, \phi_t)$  ne sont pas rappelés dans ce document.

Finalement, la Figure 5.7a présente l'évolution de la contrainte  $\sigma_{\theta\theta}$  obtenue avec et sans modification de la loi de comportement mécanique du matériau lors d'un essai de traction sur un élément de surface, en fonction de la déformation plastique cumulée, à  $T = 250$  °C. Comme attendu, on observe un fort durcissement, se traduisant par une augmentation de plus de 50 % de la limite d'élasticité et des niveaux de contrainte. La Figure 5.7b compare l'évolution de la force obtenue avec et sans modification de la loi de comportement mécanique du matériau lors de la simulation d'un essai à vitesse de déplacement constante ( $v = 0,002$  mm/s) d'une éprouvette C-Ring entaillée

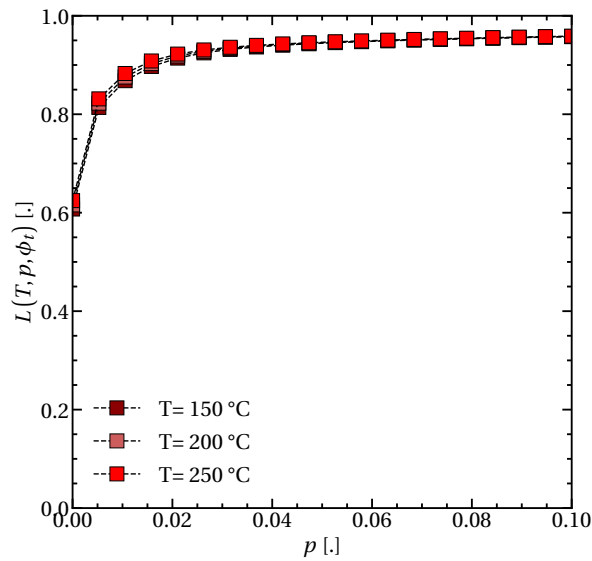


Figure 5.6: Évolution du paramètre d'écroûissage  $L(T, p, \phi_t)$  en fonction de la déformation plastique équivalente  $p$  pour  $\phi = 10^{26}$  n.m<sup>-2</sup> à 150, 200 et 250 °C.

( $a_n = 100$   $\mu\text{m}$  et  $D_n = 150$   $\mu\text{m}$ ) non chargée en hydrogène à  $T = 150$  et 250 °C. Du fait du durcissement du matériau sous l'effet de l'irradiation, à partir d'une valeur de déplacement égale à 1,5 mm, la force nécessaire pour ouvrir l'éprouvette est plus importante que dans le matériau non irradié.

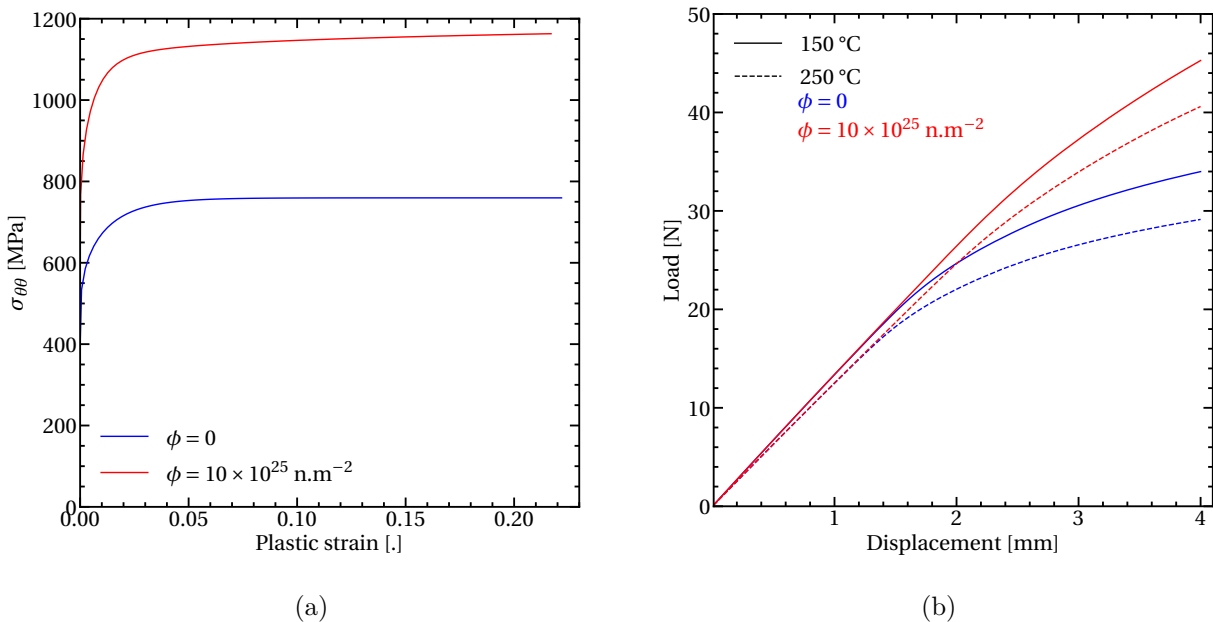


Figure 5.7: Évolution de : (a) la contrainte  $\sigma_{\theta\theta}$  obtenue avec et sans irradiation en fonction de la déformation plastique à  $T = 250$  °C lors d'un essai de traction sur un élément de surface et (b) la force obtenue avec et sans irradiation en fonction du déplacement à  $T = 150$  et 250 °C lors de la simulation d'un essai à vitesse de déplacement constante d'une éprouvette C-ring entaillée non chargée en hydrogène.

## 5.2.2 Comparaison des résultats avant et après irradiation

Des essais de DHC sont simulés à 150, 200 et 250 °C en considérant une fluence égale à  $\phi = 10 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$  correspondant à la valeur atteinte par les assemblages après 3-4 années passées en réacteur. Les paramètres à rupture de DHC restent inchangés : les hydrures précipitant dans la gaine après son exposition aux neutrons, leur comportement à rupture est considéré inchangé. La même éprouvette que dans la discussion du Chapitre 4 est simulée.

### 5.2.2.1 Éprouvettes non-rompues

La Figure 5.8 compare l'évolution du déplacement de l'éprouvette irradiée et celle non irradiée, en fonction du temps à  $P_2 = 7.4 \text{ N}$  et  $T_{\text{Load}} = 200 \text{ °C}$ . Les deux résultats sont quasiment identiques. La contrainte  $\sigma_{\theta\theta}$  maximale dans le ligament est très légèrement supérieure dans le cas du matériau irradié (10 MPa après 24 heures). La teneur en hydrogène maximale est, elle, 250 wppm plus faible tout au long de l'essai (2950 wppm contre 2710 wppm après 24 heures).

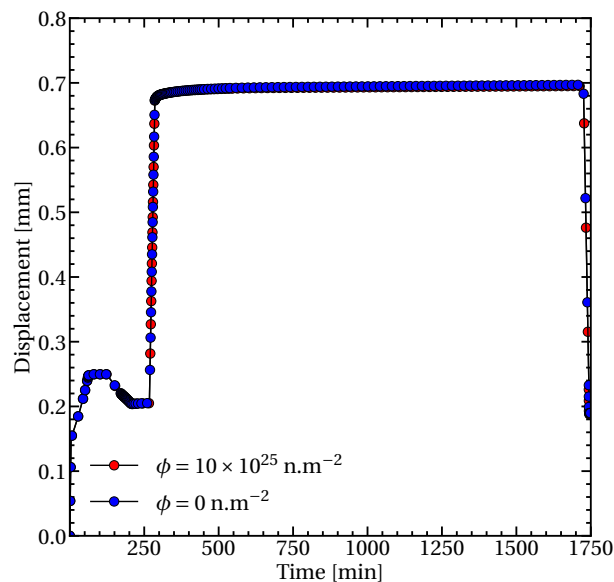


Figure 5.8: Comparaison de l'évolution du déplacement d'une éprouvette non rompue avec et sans prise en compte de l'effet de l'irradiation, en fonction du temps à  $T_{\text{Load}} = 200 \text{ °C}$  et  $P_2 = 7,4 \text{ N}$ .

### 5.2.2.2 Éprouvettes rompues

La Figure 5.9 compare l'évolution de la valeur du déplacement de deux éprouvettes simulées avec  $\phi = 0$  et  $\phi = 10 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$  en fonction du temps, à  $T_{\text{Load}} = 200 \text{ °C}$  et  $P_2 = 8.4 \text{ N}$ . Comme vu précédemment, pour un chargement équivalent le déplacement de l'éprouvette est plus faible lorsque les effets mécanique de l'irradiation sont pris en compte. A l'état irradié, le temps d'incubation est inférieur à celui de l'éprouvette non irradié (la fissure se propage 5 minutes plus tôt), cela se traduit par le croisement des deux courbes, observable sur le zoom disponible à droite de la Figure 5.9. Du fait du durcissement induit par l'irradiation, La contrainte critique est atteinte plus rapidement, diminuant ainsi le temps d'incubation.

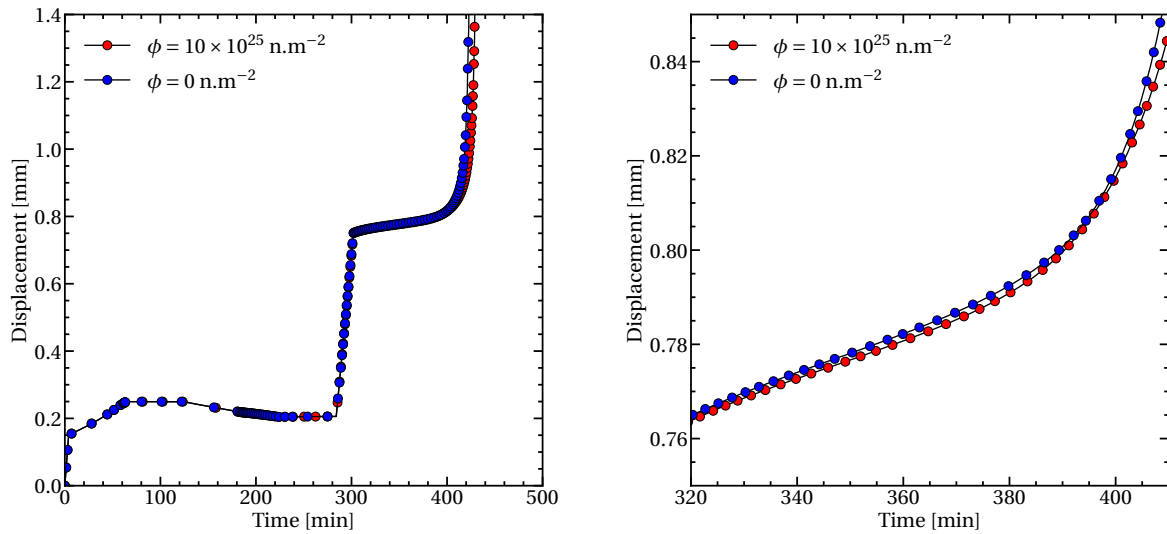


Figure 5.9: Comparaison de l'évolution du déplacement d'une éprouvette rompue irradiée à  $\phi = 10 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$  et non irradiée en fonction du temps, à  $T_{\text{Load}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P_2 = 8.4 \text{ N}$ .

La Figure 5.10 compare le champ de concentration d'hydrogène précipité dans l'éprouvette et l'évolution de la contrainte  $\sigma_{\theta\theta}$  dans le ligament lorsque  $a = 272 \text{ } \mu\text{m}$ , et  $\phi = 0$  à gauche et  $\phi = 10 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$  à droite. A l'état irradié la fissure se propage en DHC sur une plus longue distance (environ  $50 \text{ } \mu\text{m}$ ). La Figure 5.11 donne l'évolution du profil de concentration d'hydrogène précipité dans le ligament dans les deux cas. La concentration d'hydrogène précipitée maximale est plus basse dans l'éprouvette irradiée que dans celle qui ne l'est pas ( $1900 \text{ wppm}$  contre  $2100 \text{ wppm}$ ). Lors de la propagation de la fissure dans le matériau irradié, la concentration d'hydrogène précipité en pointe de fissure reste constante tandis qu'elle diminue dans le cas du matériau non irradié. La diffusion de l'hydrogène est favorisée par l'augmentation du gradient de contrainte dans l'éprouvette lié au durcissement du matériau.

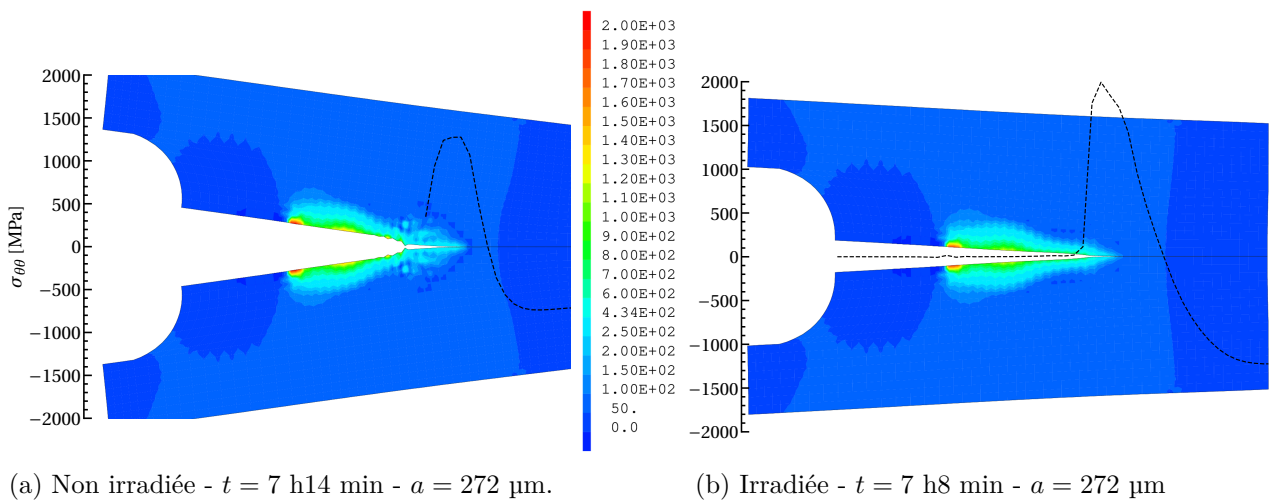


Figure 5.10: Comparaison de cartographies de l'hydrogène précipité (échelle en couleur) en wppm et de l'évolution de la contrainte  $\sigma_{\theta\theta}$  dans le ligament lorsque la fissure atteint  $272 \text{ } \mu\text{m}$ , pour (a)  $\phi = 0$  et (b)  $\phi = 10 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$ .  $T_{\text{Load}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P_2 = 8.4 \text{ N}$ .

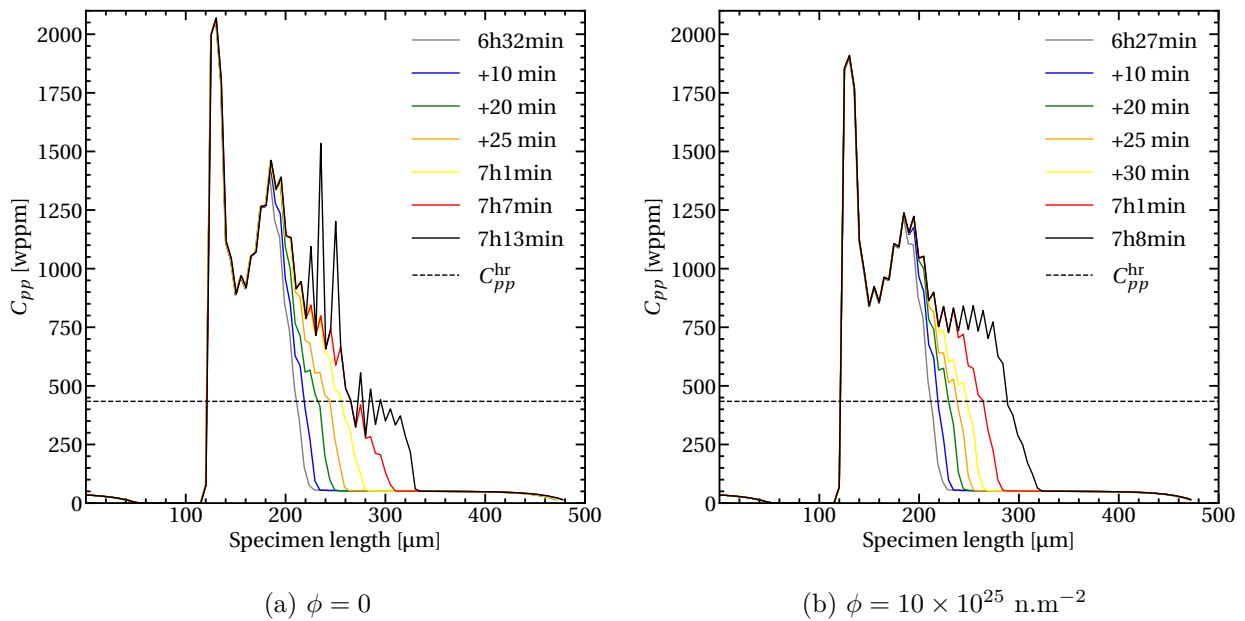


Figure 5.11: Évolution du profil de concentration d'hydrogène précipité dans le ligament pour une longueur de fissure comprise entre 125  $\mu\text{m}$  et 272  $\mu\text{m}$ , dans le matériau (a) non irradié et (b) irradié.

### 5.2.3 Effet de l'irradiation sur $K_{I_{DHC}}$

Le modèle ne prédit pas d'effet sur la valeur de la ténacité du matériau en DHC comme le montre la Figure 5.12 comparant l'évolution des valeurs obtenues à celles des Chapitre 3 et 4. Ce résultat est cohérent avec la littérature.

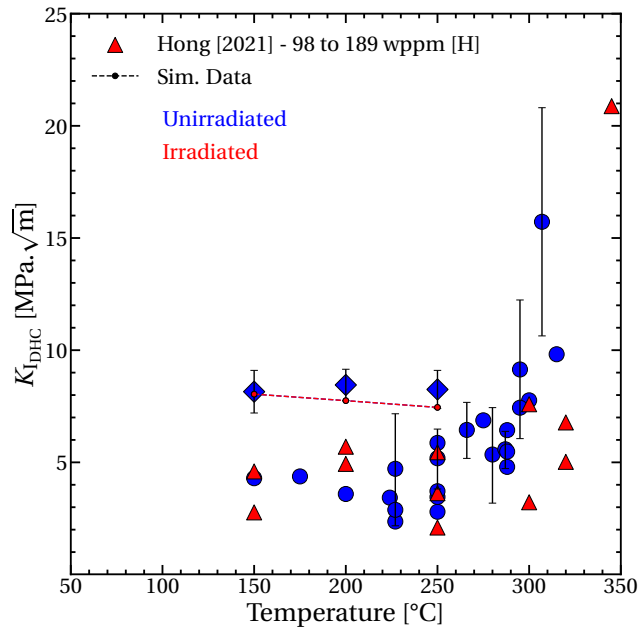


Figure 5.12: Comparaison de l'évolution de la valeur de  $K_{I_{DHC}}$  obtenue numériquement et expérimentalement avec et sans irradiation.

### 5.2.4 Effet de l'irradiation sur $v_{\text{DHC}}$

La Figure 5.13 compare la vitesse moyenne  $v_{\text{DHC}}$  de la propagation de la fissure en DHC obtenue avec et sans effet de l'irradiation sur le comportement mécanique du matériau. La fissure se propage légèrement plus rapidement en DHC dans le matériau irradié ( $8,5 \times 10^{-9}$ ,  $5,9 \times 10^{-8}$  et  $2,2 \times 10^{-7}$   $\text{m.s}^{-1}$  à 150, 200 et 250 °C, respectivement, contre  $8,5 \times 10^{-9}$ ,  $6,2 \times 10^{-8}$  et  $2,5 \times 10^{-8}$   $\text{m.s}^{-1}$ ). Cette différence est conforme aux observations expérimentales disponibles dans la littérature. Dans le modèle, le durcissement du matériau favorise la diffusion de l'hydrogène en pointe de fissure et le maintien d'une zone hydrurée plus grande que dans le matériau non irradié.

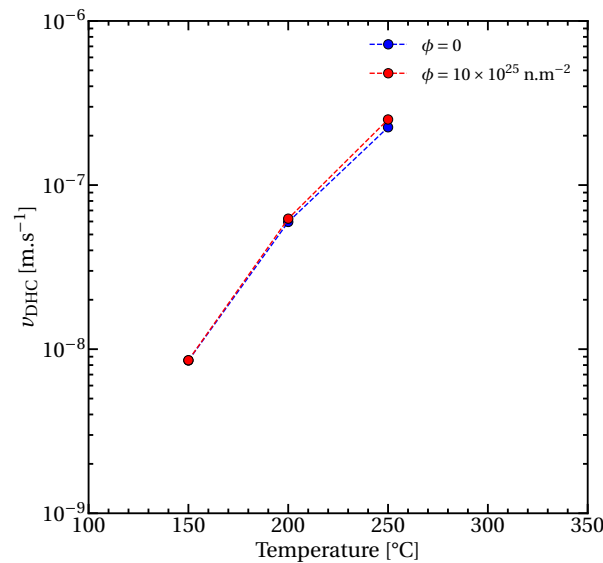


Figure 5.13: Comparaison de l'évolution de la vitesse moyenne de propagation de la fissure en DHC  $v_{\text{DHC}}$  avec et sans effet de l'irradiation, en fonction de la température.

## Conclusions

La synthèse bibliographique a permis d'identifier l'augmentation de la limite d'élasticité comme principal facteur d'influence de l'irradiation sur les paramètres de la DHC. Une augmentation de la vitesse de propagation de la fissure en DHC et une très légère diminution de la ténacité en DHC sont observées.

Le modèle numérique, et plus précisément la loi de comportement mécanique du Zircaloy-4, présenté dans le Chapitre 4, a été modifié afin de prendre en compte les effets de l'irradiation. La comparaison des résultats numériques entre le matériau non irradié et celui irradié ( $\phi = 10 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$ ) montre une augmentation de la vitesse de DHC, une diminution du temps d'incubation et pas d'influence sur la valeur de la ténacité en DHC. Du fait du durcissement du matériau, la contrainte à rupture des hydrures est atteinte plus tôt. L'augmentation du gradient de contrainte dans le matériau permet un apport d'hydrogène en pointe de fissure plus rapide et favorise son avancée.

# 6.

## Conclusions et perspectives

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Conclusions générales de la thèse</b>	<b>131</b>
6.1.1	Développement d'une procédure d'essai de ténacité dans l'épaisseur de gaines de combustible	131
6.1.2	Modèle physico-chimique du comportement des gaines de combustible	132
6.1.3	Effet de l'irradiation sur le comportement en DHC	133
<b>6.2</b>	<b>Perspectives</b>	<b>134</b>
6.2.1	Base expérimentale	134
6.2.2	Modèle numérique	134
6.2.3	Essais in-situ	135
6.2.4	Nucléarisation de l'essai de DHC	135
6.2.5	Modélisations de la DHC à l'échelle de la microstructure	135
6.2.6	Autres domaines d'application du modèle développé au cours de cette thèse	135

---

### 6.1 Conclusions générales de la thèse

Un travail de synthèse des données expérimentales de la littérature a été réalisé, permettant d'étoffer les bases de données disponibles et d'investiguer les effets conjoints du type d'alliage, de la température, de l'irradiation, ou encore de la quantité d'hydrogène sur le phénomène de DHC. Il apparaît que peu d'études de la fissuration différée par hydruration concernant le Zircaloy-4 sont disponibles dans la littérature. Cette thèse a permis de développer plusieurs outils, expérimentaux et numériques, permettant de reproduire ce phénomène en laboratoire et de quantifier les critères de fissuration de gaines de combustible en Zircaloy-4 détendu. Ces essais ont été modélisés par éléments finis afin d'améliorer la compréhension du phénomène de DHC. Les principales conclusions de cette thèse sont décrites ci-dessous.

#### 6.1.1 Développement d'une procédure d'essai de ténacité dans l'épaisseur de gaines de combustible

Une nouvelle procédure expérimentale a été développée permettant la propagation d'une fissure dans l'épaisseur de la gaine à partir d'éprouvettes C-ring entaillées pré-fissurées. Une nouvelle méthode de pré-fissuration de ce matériau a été développée permettant l'obtention de pré-fissures aiguës, comparables à celles obtenues par fatigue, utilisant la diffusion de l'hydrogène sous l'effet du gradient de contrainte et la formation d'une zone hydrurée en fond d'entaille. Ces éprouvettes ont ensuite été utilisées pour quantifier la ténacité critique du Zircaloy-4 détendu chargé à 100

wppm d'hydrogène, notée  $K_{I_c}$ , et celle du même matériau dans le cas de la fissuration différée par hydruration, notée  $K_{I_{DHC}}$ . Le facteur d'intensité des contraintes a été calculé numériquement à l'aide de la méthode  $G(\Theta)$  (à partir d'un modèle éléments finis et une loi de comportement mécanique élastique) et exprimé en fonction de la longueur de la fissure et de la force appliquée pendant l'essai.

#### 6.1.1.1 Quantification de $K_{I_{DHC}}$

La ténacité en DHC a été déterminée à partir d'essais à force constante après un cycle thermique pour maximiser la concentration d'hydrogène en solution solide disponible. Ces essais ont été réalisés à 150, 200 et 250 °C. La valeur de  $K_{I_{DHC}}$  obtenue est comprise entre 7,2 MPa $\sqrt{m}$  et 9,2 MPa $\sqrt{m}$  et ne varie pas dans cet intervalle de température.

Deux autres paramètres de la DHC varient avec la température. Le premier, le temps d'incubation, c'est à dire le temps avant propagation de la fissure, diminue lorsque le chargement mécanique et la température augmentent. Il est inférieur à 10 minutes à 250 °C et atteint 16 heures à 150 °C (pour un chargement d'environ 8,5 MPa $\sqrt{m}$ ). Le deuxième, la vitesse moyenne de propagation de la fissure  $v_{DHC}$ , a pu être déterminé à partir de la mesure du temps d'incubation, de la longueur de propagation de la fissure en DHC et du temps nécessaire à cette propagation. Cette vitesse  $v_{DHC}$  augmente avec la température, elle passe de  $4,4 \times 10^{-9}$  m.s $^{-1}$  à 150 °C à  $3,7 \times 10^{-7}$  m.s $^{-1}$  à 250 °C.

#### 6.1.1.2 Quantification de $K_{I_c}$

Des essais à vitesse de déplacement constante ont été réalisés à 25, 200 et 250 °C. La valeur de ténacité du matériau a été déterminée égale à 17,9 MPa $\sqrt{m}$  à 25 °C, 17,0 MPa $\sqrt{m}$  à 200 °C et 16,3 MPa $\sqrt{m}$  à 250 °C. La valeur de ténacité  $K_{I_c}$  a aussi pu être calculée à partir des essais de DHC. Une transition de rupture fragile-ductile est observée sur les faciès de rupture, permettant de mesurer la longueur de la fissure à l'initiation de la rupture ductile. Les valeurs obtenues sont similaires à celles des essais à vitesse de déplacement constante (16,9 MPa $\sqrt{m}$  à 150 °C, 18,4 MPa $\sqrt{m}$  à 200 °C et 19,7 MPa $\sqrt{m}$  à 250 °C). Les valeurs de  $K_{I_c}$  sont deux fois plus importantes que celles de  $K_{I_{DHC}}$  mettant en évidence la fragilisation du Zircaloy-4 détendu hydruré à 100 wppm sous l'effet de la DHC.

### 6.1.2 Modèle physico-chimique du comportement des gaines de combustible

Un modèle éléments finis couplant le comportement de l'hydrogène (diffusion), celui des hydrures (cinétique de germination, croissance et dissolution) à une loi de comportement mécanique (élasto-visco-plastique) prenant en compte les déformations liées au gonflement induit par la précipitation des hydrures et la présence d'hydrogène en solution solide, a été développé dans Cast3M. Afin de modéliser la propagation de la fissure en DHC, un modèle de zones cohésives a été implémenté. Les paramètres à rupture de ce modèle ont été recalés sur la base de données expérimentales décrite plus haut. Le modèle permet de retrouver les résultats expérimentaux (essais rompus/non-rompus, la vitesse de propagation en DHC et les temps d'incubation).

### 6.1.2.1 $K_{I_{DHC}}$ numérique

Pour une géométrie d'éprouvette et une longueur de fissure donnée, plusieurs simulations ont été lancées avec un chargement différent. Le modèle prédit une légère influence de la température sur la ténacité du matériau en DHC ( $8.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  et diminue jusqu'à  $7,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ces valeurs sont comprises dans la barre d'erreur des résultats expérimentaux. Le modèle rend bien compte de l'effet de seuil de la ténacité en DHC.

### 6.1.2.2 Détermination de la contrainte à rupture des hydrures

Des essais de DHC ont aussi été réalisés sur des éprouvettes entaillées non préfissurées à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . La simulation de ces essais a permis de déterminer une contrainte à rupture des hydrures égale à  $660 \text{ MPa}$  à cette température.

### 6.1.2.3 Effet de la déformation d'accommodation induite par la précipitation des hydrures

Le modèle met en évidence l'importance de la prise en compte du gonflement du matériau induit par la présence d'hydrures dans les calculs afin de reproduire les résultats expérimentaux. Expérimentalement, ce gonflement a une influence considérable sur la rupture des éprouvettes en cas de DHC parce qu'il implique une réduction de la contrainte maximale dans les éprouvettes.

### 6.1.3 Effet de l'irradiation sur le comportement en DHC

Les études disponibles dans la littérature sur des matériaux irradiés montrent une très faible diminution du seuil de ténacité en DHC sous l'effet de l'irradiation ( $1\text{-}2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) et une augmentation de la vitesse de DHC attribués à l'augmentation de la limite d'élasticité. Cette augmentation a aussi pour effet de décaler vers les hautes températures la transition fragile-ductile. En effet, lorsque la limite d'élasticité augmente, la contrainte critique de rupture des hydrures peut être atteinte avant la limite d'élasticité à des températures plus élevées.

Numériquement, les équations de la loi de comportement mécanique du matériau ont été modifiées pour prendre en compte les effets de l'irradiation. La comparaison des résultats numériques avec et sans irradiation sont en adéquation avec les tendances observées expérimentalement.

## 6.2 Perspectives

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées à la suite de cette thèse, en lien direct avec les développements réalisés et à partir de nouveaux développements.

### 6.2.1 Base expérimentale

Plusieurs essais peuvent être réalisés à partir de la procédure expérimentale développée durant cette thèse dans le but de compléter la base de données expérimentales et d'élargir le domaine de validité du modèle :

- Lancer des essais de DHC à d'autres températures et notamment à des températures plus élevées (300-350 °C) afin d'observer la transition fragile-ductile du matériau et augmenter l'intervalle de température utilisable pour la simulation de la propagation de la fissure avec le modèle numérique.
- Compléter la base de données avec des essais à des teneurs en hydrogène différentes afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la DHC. Des essais à plus faible teneur pourront être réalisés afin de déterminer si une valeur minimale de concentration est nécessaire à l'apparition du phénomène de DHC.
- Appliquer la procédure d'essais sur d'autres matériaux (par exemple le M5 recristallisé) ou d'autres états métallurgiques pour évaluer l'influence de la texture (morphologique et cristallographique) sur la DHC.
- Lancer des essais sur éprouvettes entaillées non-préfissurées à d'autres températures afin de quantifier la contrainte à rupture des hydrures et évaluer l'influence de la température sur ce paramètre. Une démarche couplée avec le modèle déjà développé pourra être mise en place afin de limiter le nombre d'essais.
- Mesurer l'évolution de la vitesse de propagation de la fissure  $v_{\text{DHC}}$  au cours de la propagation à partir de l'expression de la longueur de la fissure en fonction de la complaisance, afin d'améliorer la précision de la mesure de cette valeur.
- Réaliser des essais interrompus à différentes températures et chargements pendant la propagation de la fissure en DHC afin d'améliorer le recalage des paramètres de la vitesse d'ouverture de la zone cohésive.

### 6.2.2 Modèle numérique

Concernant le modèle numérique développé pendant cette thèse, une première perspective consisterait à ajouter l'effet de la contrainte sur la limite de solubilité et l'hystérésis. De plus, il pourrait être intéressant de réaliser une étude de sensibilité. Elle permettrait d'identifier les paramètres à déterminer avec une grande précision expérimentale. La discussion de l'article présenté dans le Chapitre 4 va être agrémentée d'au moins deux parties avant que l'article soit soumis au journal : les longueurs de propagation de fissure en DHC obtenues numériquement seront comparées à celles des observations MEB, et des simulations à des chargements légèrement inférieurs à  $K_{I_{\text{DHC}}}$  seront réalisées à des durées plus importantes.

Enfin, afin de comparer les valeurs de ténacité sans DHC obtenues à partir des essais monotones à celles disponibles dans la littérature, la prise en compte de l'aire plastique sous la courbe pourra être ajoutée au calcul du facteur d'intensité des contraintes.

### 6.2.3 Essais in-situ

Des essais de traction in-situ au MEB permettraient d'observer la propagation de la fissure, ainsi que, la précipitation des hydrures dans le matériau. La longueur critique de la zone hydrurée pourrait être mesurée et comparée sur des éprouvettes entaillées avec et sans préfissure à différentes températures et chargements, lors de l'amorçage et au cours de la propagation de la fissure. Ces observations serviraient à améliorer la compréhension de cet amorçage de la fissure en DHC et du comportement à rupture des hydrures dans les alliages de zirconium. Des essais à plus haute température (suffisamment pour que la limite d'élasticité du matériau soit inférieure à la contrainte de rupture des hydrures) pourraient aussi être envisagées afin de caractériser le ou les modes de rupture observés. Des outils de quantification de la teneur en hydrogène précipité pourraient être développés à partir des images MEB des éprouvettes non-rompues (par exemple par analyse des niveaux de gris, de façon similaire aux observations par neutron-radiographie).

Une autre perspective consiste en l'utilisation de la diffraction par rayons X synchrotron pour suivre la précipitation des hydrures et ajuster le modèle de cinétique de germination, croissance et dissolution des hydrures.

### 6.2.4 Nucléarisation de l'essai de DHC

La suite logique de cette étude consiste à réaliser des essais sur de la matière irradiée afin d'identifier les paramètres de DHC dans ces conditions. Pour cela, le montage expérimental doit être adapté pour être utilisé en enceinte blindée. En effet, les dimensions de l'éprouvette rendent sa mise en place dans le montage avec des télémanipulateurs délicat. Il faudra concevoir des outillages facilitant cette étape. Un autre challenge concerne la préfissuration des éprouvettes entaillées.

### 6.2.5 Modélisations de la DHC à l'échelle de la microstructure

La modélisation de la fissuration différée par hydruration à l'échelle de la microstructure permettrait d'améliorer la compréhension des mécanismes microstructuraux mis en jeu lors de la propagation de la fissure. Deux solutions pourraient être envisagées : l'utilisation d'un logiciel développé au CEA (AMITEX-FFTP) basé sur la transformation de Fourier rapide et l'utilisation de la méthode des champs de phase.

### 6.2.6 Autres domaines d'application du modèle développé au cours de cette thèse

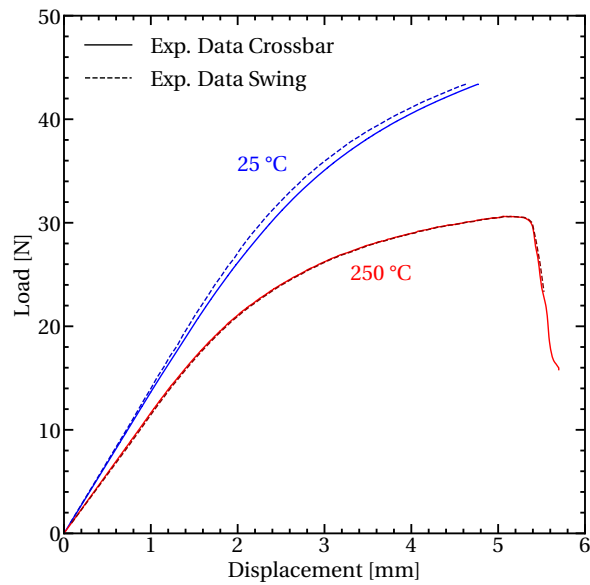
Le modèle numérique développé dans cette thèse pourrait être utilisé dans d'autres contextes que celui de son objectif initial, et dans d'autres conditions et éprouvettes. Par exemple, pour simuler la formation de rims ou de blisters en imposant un flux d'hydrogène sur la surface externe de la gaine et un gradient de température, ou le fluage du Zircaloy-4 hydruré. Ce modèle est aussi adaptable à d'autres formes d'éprouvettes. Il pourrait notamment être intéressant de modéliser des essais de DHC de type PLT.



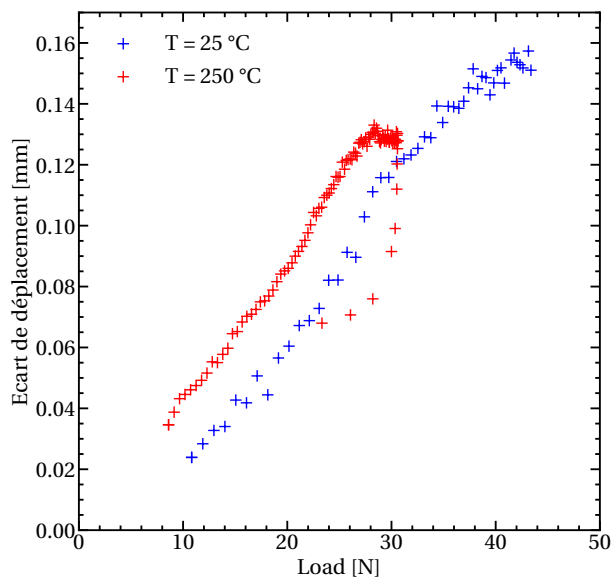
# A.

## Comparaison du déplacement de la traverse et des balançoires

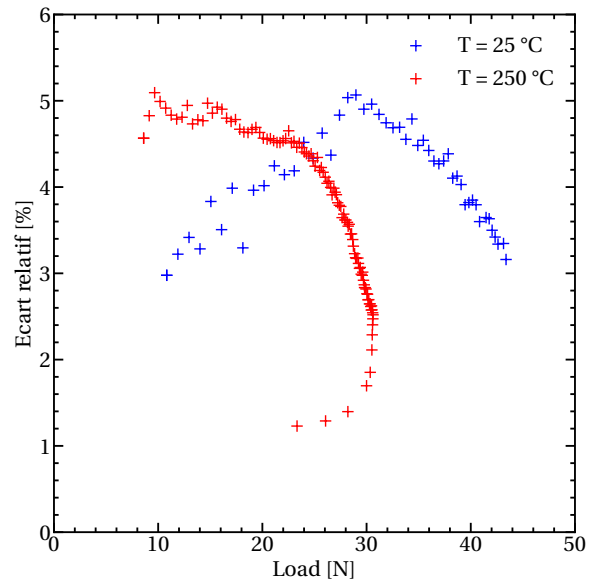
L'utilisation d'un extensomètre pour suivre l'ouverture des éprouvettes C-ring entaillées n'est pas envisageable du fait de la souplesse de ces éprouvettes. En effet, le retour élastique de l'extensomètre suffit à imposer un déplacement aux éprouvettes. Deux essais de traction ont donc été mis en place (à 25 °C et à 250 °C) avec un suivi optique afin de comparer le déplacement mesuré au niveau de la zone d'attache des éprouvettes sur les balançoires par corrélation d'image et le déplacement de la traverse. Les deux essais ont été réalisés à une vitesse de déplacement de 0,005 mm/s. La Figure A.1a compare l'évolution de la force en fonction du déplacement mesuré par la traverse et par corrélation d'images au niveau de la balançoire à 20 °C et 250 °C. Pour les deux températures les courbes sont quasiment superposées. La Figure A.1b donne l'évolution de l'écart de déplacement obtenu et la Figure A.1c l'écart relatif en fonction de la force. A 25 °C l'écart relatif est compris entre 3 % et 5 % et entre 1 % et 5 % à 250 °C. Cela peut s'expliquer par la différence importante de rigidité entre le montage et l'éprouvette (212 N/mm contre 12 N/mm, respectivement). Au vu de ces résultats, le déplacement de la balançoire et de l'éprouvette sont considérés égaux au déplacement de la traverse.



(a)



(b)



(c)

Figure A.1: Comparaison de l'évolution de (a) la force en fonction du déplacement mesuré par la traverse et par corrélation d'images au niveau de la balançoire à 20 et 250 °C, (b) évolution de l'écart de déplacement mesurée, et (c) de l'écart relatif entre les deux en fonction du chargement.

# B.

## Études complémentaires sur l'identification du facteur d'intensité des contraintes

### B.1 Méthode de la complaisance

Il est possible de déterminer la fonction  $f_k(a_0/W)$  à partir de l'expression de la complaisance  $f_c$  de l'éprouvette en fonction de la longueur de la fissure, comme suit :

$$2f_k^2(a_0/W) = \frac{df_c}{d(a_0/W)} \quad (\text{B.1})$$

Pour cela, l'inverse de la complaisance (c-a-d la raideur) a été déterminée numériquement à partir de la pente des courbes force-déplacement pour des éprouvettes non entaillées. La Figure B.1a présente l'évolution de la raideur en fonction de la longueur de la fissure. La norme ASTM-E399-08 [240] propose une expression de  $f_c(a_0/W)$  :

$$C = \frac{1}{EB} \times f_c(a_0/W) \quad (\text{B.2})$$

où :

$$f_c(a/W) = \left[ \frac{1 + \frac{a}{W}}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^2} \right] \times \left[ c_1 \left(1 - \frac{a_0}{W}\right) + c_2 \left(1 - \frac{a}{W}\right)^2 + c_3 \left(1 - \frac{a}{W}\right)^3 + c_4 \left(1 - \frac{a}{W}\right)^4 \right] \quad (\text{B.3})$$

avec  $c_1, \dots, c_4$  des paramètres à recalculer. Les valeurs recalculées sont égales à  $c_1 = 10652$ ,  $c_2 = 0$ ,  $c_3 = 12695$ , et  $c_4 = 16108$ ). La Figure B.1b compare l'évolution de  $f_k(a/W)$  obtenue avec la méthode de la complaisance, avec la méthode  $G(\Theta)$  en fonction de la longueur de la fissure. La méthode de la complaisance ne permet pas d'estimer correctement la valeur de  $f_k$  lorsque la longueur de la pré-fissure est inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Entre  $a = 100 \mu\text{m}$  et  $a = 450 \mu\text{m}$  les deux méthodes donnent des valeurs similaires.

### B.2 Evolution de $G$ dans l'épaisseur de l'éprouvette

La méthode  $G(\Theta)$  donne une valeur de  $G$  à chaque nœud du maillage de l'épaisseur de l'éprouvette. La valeur utilisée dans le Chapitre 3 correspond à une moyenne pondérée de ces valeurs. La Figure B.2a présente l'évolution de la valeur du taux de restitution en fonction de la position dans l'épaisseur d'une éprouvette entaillée ( $a_n = 105 \mu\text{m}$  et  $D_n = 85 \mu\text{m}$ ) chargée à 10 N pour trois longueurs de fissures différentes. La valeur aux bords de l'éprouvette ne représente que 44 % de celle au centre (1400 J/m<sup>2</sup> contre 621 J/m<sup>2</sup>, 1097 J/m<sup>2</sup> contre 476 J/m<sup>2</sup>, et 926 J/m<sup>2</sup> contre 393 J/m<sup>2</sup>, pour une longueur de fissure de 247  $\mu\text{m}$ , 222  $\mu\text{m}$  et 197  $\mu\text{m}$ , respectivement). La Figure B.2b présente l'évolution de la contrainte principale dans le sens de sollicitation  $\sigma_{\theta\theta}$  et de  $\sigma_{zz}$ , aux points de

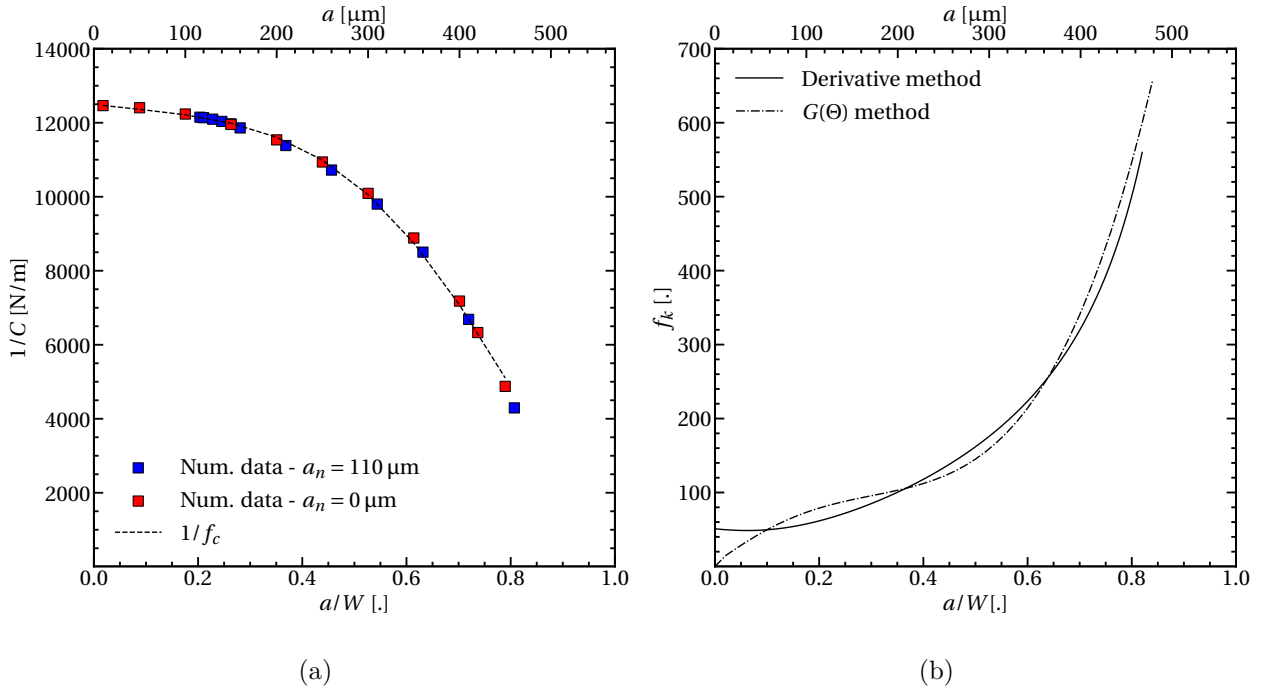


Figure B.1: (a) Évolution de la raideur en fonction de la longueur de la fissure dans une éprouvette avec et sans entaille ; (b) comparaison de l'évolution de  $f_k$  obtenue avec la méthode de la complaisance et la méthode  $G(\Theta)$  en fonction de la longueur de la fissure.

Gauss, dans l'épaisseur de l'éprouvette, dans le cas d'une éprouvette avec et sans préfissure. Dans le cas de l'éprouvette préfissurée, la valeur est prise dans le deuxième élément en partant du front de fissure. Comme attendu, les valeurs des contraintes observées dans l'éprouvette préfissurée sont plus importantes que celles dans l'éprouvette entaillée non préfissurée. Le gradient de contrainte est d'environ 33 % pour  $\sigma_{\theta\theta}$ , et le profil de  $\sigma_{\theta\theta}$  est homogène à part très près des bords.

### B.3 Calcul du facteur d'intensité des contraintes pour un front de fissure penché

Des difficultés ont été rencontrées lors de l'usinage par électro-érosion de l'entaille de certaines éprouvettes C-ring. Une différence de longueur atteignant 50 μm entre les deux bords de l'éprouvette a pu être observée. Des observations au profilomètre ont permis de vérifier que l'évolution entre les deux bords était linéaire. Le front de fissure obtenue après préfissuration de ces éprouvettes était lui aussi penché. Afin de choisir la valeur de longueur de la fissure utilisée pour le calcul du FIC, l'éprouvette de la partie précédente a été modélisée avec un front de fissure penché, d'une longueur allant de 197 μm à 247 μm. La Figure B.3 compare l'évolution du taux de restitution  $G$  obtenu sur cette éprouvette aux résultats précédemment présentés, dans l'épaisseur de l'éprouvette. Les valeurs de  $G$  sont proches de celles obtenues avec une préfissure parallèle à l'axe  $z$  de l'éprouvette, d'une longueur de 222 μm. Cette valeur correspond à la moyenne de la longueur de la fissure de l'éprouvette au front penché. Ainsi, pour ces éprouvettes, la valeur moyenne de la longueur de la fissure pourra être utilisée pour calculer le facteur d'intensité des contraintes.

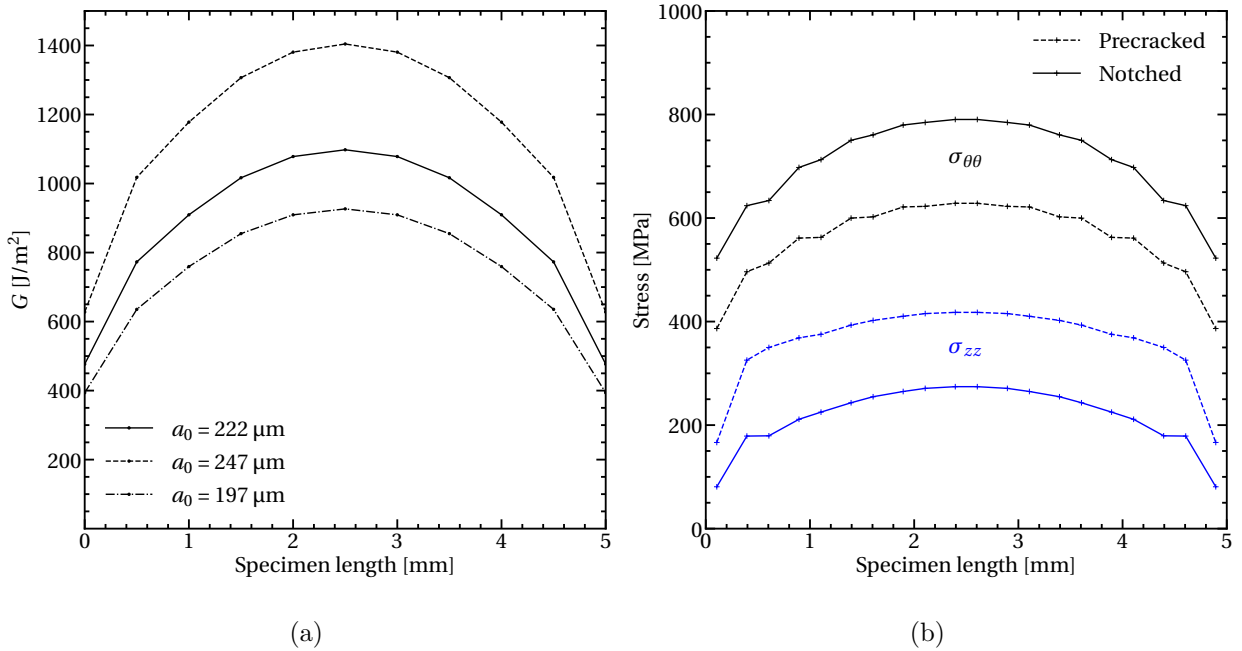


Figure B.2: (a) Evolution du taux de restitution  $G$  obtenue par la méthode  $G(\Theta)$  dans l'épaisseur d'une éprouvette chargée à 10 N, pour trois longueurs de fissure ; (b) Evolution des contraintes  $\sigma_{\theta\theta}$  et  $\sigma_{zz}$  dans l'épaisseur de l'éprouvette dans le cas d'une éprouvette chargée à 10 N avec et sans préfissure.

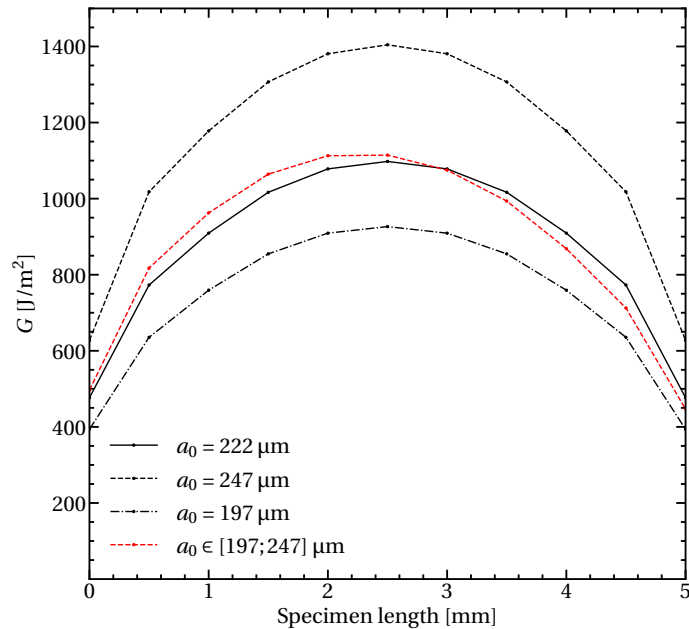


Figure B.3: Comparaison de l'évolution du taux de restitution  $G$  obtenu sur une éprouvette C-ring entaillée avec un front de fissure penché (en rouge) et un front de fissure parallèle à l'axe  $z$  de l'éprouvette (en noir), dans l'épaisseur de l'éprouvette.





## Résultats expérimentaux sur éprouvettes entaillées chargées à 300 wppm [H]

Six éprouvettes provenant d'un tronçon de gaine chargé en hydrogène préalablement à la thèse par AREVA (Framatome) à une concentration nominale de 300 wppm par voie gazeuse à 400 °C (refroidissement pendant trois heures à 2 °C/min sous flux gazeux jusqu'à 350 °C puis sans flux) ont été testées. La procédure d'essai présentée dans le Chapitre 3 a été utilisée sans l'étape de préfissuration. Pour chaque éprouvette, le Tableau C.1 présente les dimensions de l'entaille ( $a_n$  et  $D_n$ ), la teneur en hydrogène et le chargement  $P_2$ . Toutes ces éprouvettes ont été testées à  $T_{\text{Load}} = 250$  °C et une précharge égale à  $P_1 = 4$  N. Les éprouvettes rompues sont notées  $N_{F_i}$ , tandis que les non-rompues sont notées  $N_{U_i}$ . L'évolution de la force en fonction du déplacement et celle du déplacement une fois le chargement  $P_2$  atteint en fonction du temps, sont comparables à celles présentées dans le Chapitre 4.

Specimen	$a_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	[H] [wppm]	$P_2$ [N]
$N_{U4}$	130	128	317	7
$N_{U5}$	130	124	321	11.6
$N_{U6}$	122	126	319	13.6
$N_{U7}$	104	126	300	15
$N_{F3}$	122	126	321	15
$N_{F4}$	110	125	301	15

Table C.1: Liste des éprouvettes entaillées (sans préfissure) testées en DHC : la profondeur de l'entaille ( $a_n$ ), le diamètre de l'entaille ( $D_n$ ), la teneur en hydrogène et le chargement appliqué  $P_2$ .

Dans le cas des éprouvettes non-rompues, la longueur de la zone hydrurée en fond d'entaille est mesurée sur une coupe polie attaquée chimiquement pour révéler les hydrures. La longueur de cette zone augmente avec le chargement (25  $\mu\text{m}$ , 68  $\mu\text{m}$ , 77  $\mu\text{m}$  et 85  $\mu\text{m}$ , pour un chargement de 7 N, 11,6 N, 13,6 N et 15 N, respectivement). A même chargement, ces valeurs sont similaires à celles obtenues sur les éprouvettes chargées à 100 wppm. Le faciès de rupture de l'éprouvette  $N_{F3}$  a été observé permettant de mesurer la longueur de fissure avant propagation ductile et de déterminer une valeur de  $K_{Ic}$  et de  $v_{\text{DHC}}$  égale à 21,6  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  et  $12,0 \times 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivement. Toutes ces valeurs sont reportées dans le Tableau C.2. La valeur de ténacité du Zircaloy-4 est similaire à celles obtenues sur les éprouvettes chargées à 100 wppm d'hydrogène ( $19,7_{-1,3}^{+1,7} \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  at 250 °C). Néanmoins, la vitesse moyenne de propagation de la fissure en DHC est plus rapide. La Figure C.1 présente deux coupes polies attaquées chimiquement et observées au microscope optique d'une

éprouvette chargée à 100 wppm (à gauche) et à 300 wppm (à droite), toutes les deux chargées à 13,6 N. La différence de vitesse de propagation peut s'expliquer par la présence plus importante d'hydrures circonférentiels dans le matériau. Après amorçage de la fissure, sa propagation est favorisée par ces hydrures.

Specimen	$a_{\text{DHC}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Hydrided area length [ $\mu\text{m}$ ]	$v_{\text{DHC}}$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$\text{N}_{\text{U}4}$	/	25	/
$\text{N}_{\text{U}5}$	/	68	/
$\text{N}_{\text{U}6}$	/	77	/
$\text{N}_{\text{U}7}$	/	85	/
$\text{N}_{\text{F}3}$	303	/	$12,0 \times 10^{-7}$
$\text{N}_{\text{F}4}$	/	/	/

Table C.2: Mesure de la longueur de la fissure à la fin de la DHC ( $a_{\text{DHC}}$ ), du temps d'incubation (IT), de la longueur de la zone hydrurée en fond d'entaille et la vitesse moyenne de propagation en DHC  $v_{\text{DHC}}$ .

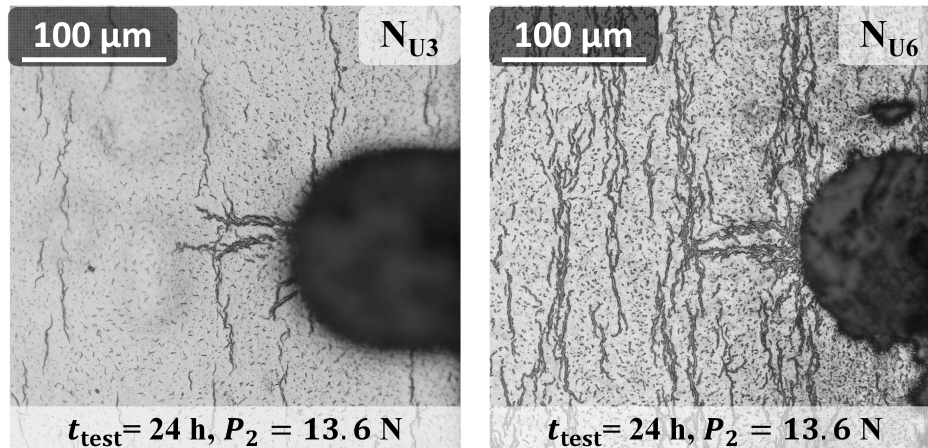


Figure C.1: Observations au microscope optique d'une coupe polie après attaque chimique pour révéler les hydrures d'une éprouvette chargée à 100 wppm (à gauche) et une chargée à 300 wppm (à droite) d'hydrogène et  $P_2 = 13,6$  N.

# D.

## Vérification de l'hypothèse des déformations planes

Afin de faciliter le développement du modèle de DHC les simulations sont lancées en 2D. L'analyse des champs mécaniques dans le ligament de l'éprouvette est réalisée pour décider de l'hypothèse prise en compte dans la suite de la modélisation (déformations ou contraintes planes). Pour cela, le maillage présenté dans le Chapitre 3 est utilisé. La Figure D.1 rappelle les conditions aux limites du modèle. La loi de comportement utilisée correspond à celle de Le Saux [7], de la même façon que dans le Chapitre 4.

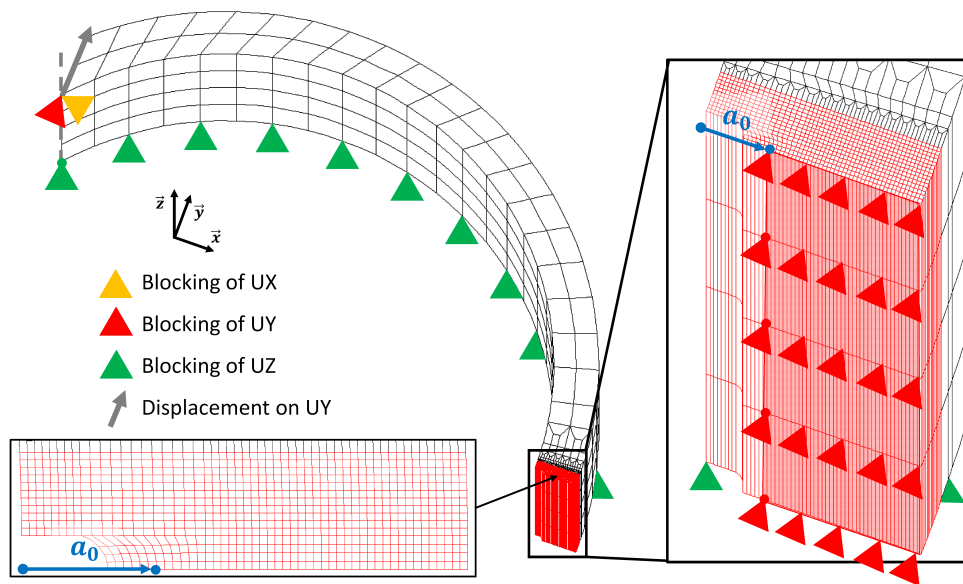
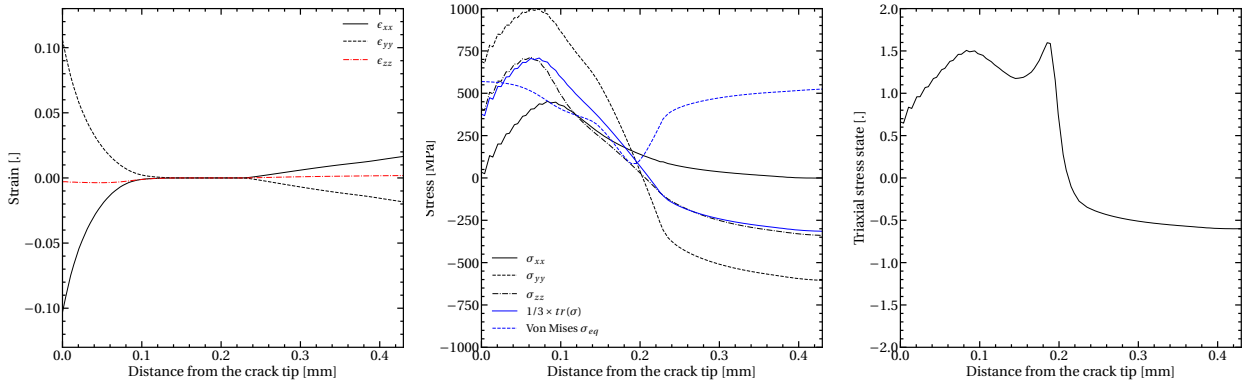


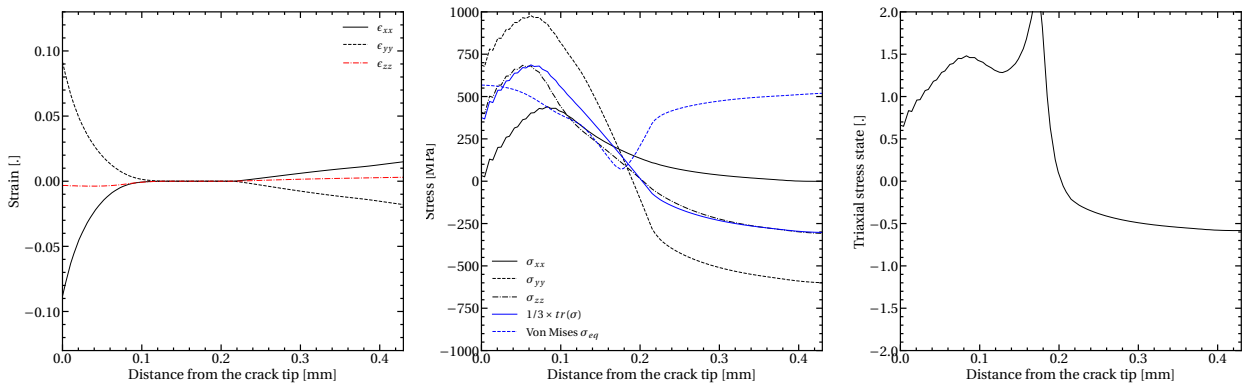
Figure D.1: Schéma du maillage 3D d'une éprouvette C-ring entaillée, présenté dans le Chapitre 3.

Les dimensions de l'entaille sont  $a_n = 134 \mu\text{m}$  et  $D_n = 121 \mu\text{m}$ , la longueur de la préfissure est  $a_0 = 234 \mu\text{m}$ . Un essai à chargement constant  $P_2 = 10 \text{ N}$  est réalisé, ce qui donne  $K_I = 10,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , une valeur représentative de celles appliquées lors des essais expérimentaux en DHC. Le chargement est maintenu pendant 24 heures à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figure D.2 présente l'évolution des déformations, des contraintes et de la triaxialité obtenue aux points de Gauss dans le ligament à cœur et à un quart de l'éprouvette lorsque le chargement vient d'être atteint. La Figure D.3 présente ces résultats après 24 heures sous chargement. Ces deux figures montrent que lorsque le chargement est atteint ou après 24 heures d'essai, à cœur comme dans le reste de l'épaisseur de l'éprouvette, la valeur de  $\epsilon_{zz}$  dans le ligament est négligeable devant celles des deux autres directions, contrairement à la valeur de  $\sigma_{zz}$ . L'hypothèse de déformations planes est donc retenue pour la modélisation 2D. De plus, la triaxialité des contraintes est élevée dans l'éprouvette (environ 1,5).

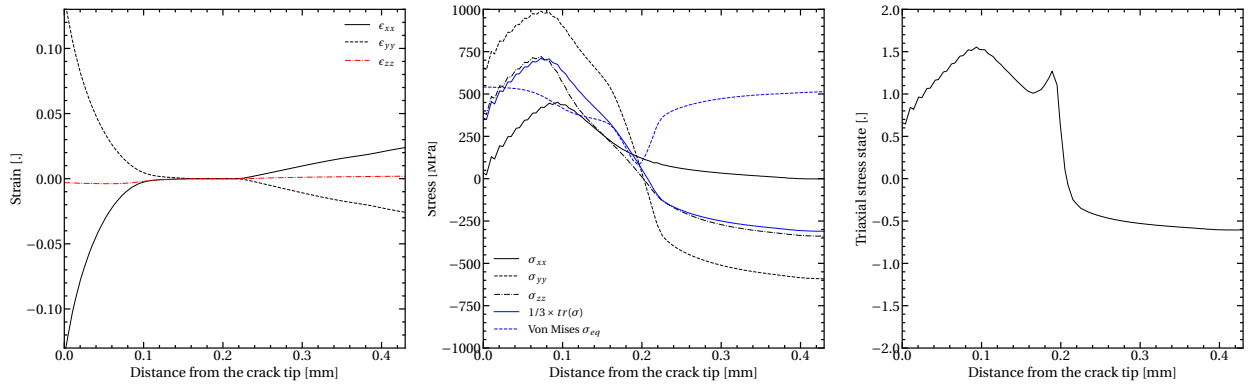


(a) Résultats à cœur de l'éprouvette.

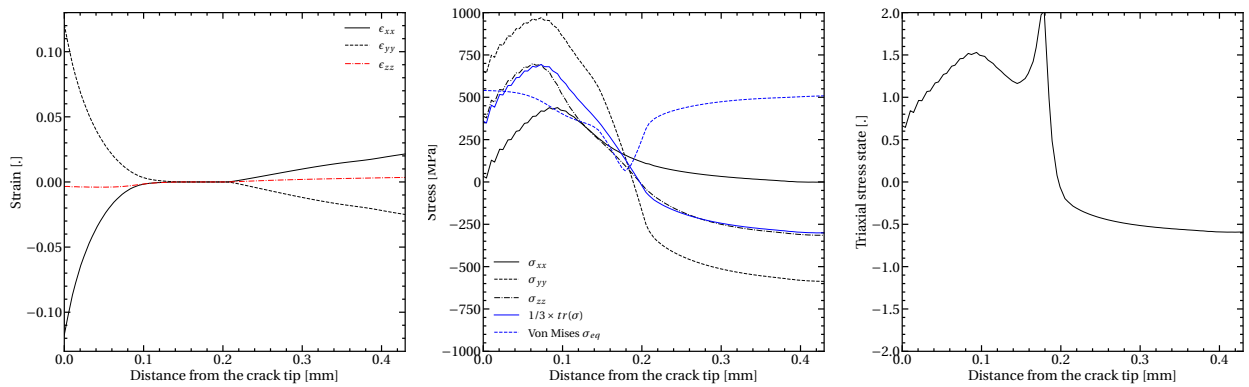


(b) Résultats au niveau du quart de l'épaisseur de l'éprouvette.

Figure D.2: Évolution des valeurs de déformations, de contraintes et de la triaxialité de gauche à droite, respectivement, aux points de Gauss dans le ligament, (a) à cœur, et (b) à un quart de l'épaisseur, lorsque le chargement vient d'être atteint.



(a) Résultats à cœur de l'éprouvette.



(b) Résultats au niveau du quart de l'épaisseur de l'éprouvette.

Figure D.3: Evolution des valeurs de déformations, de contraintes et de la triaxialité de gauche à droite, respectivement, aux points de Gauss dans le ligament, (a) à cœur, et (b) à un quart de l'épaisseur, après 24 heures sous chargement.



# E.

## Comparaison des modèles PLTS et PSTS

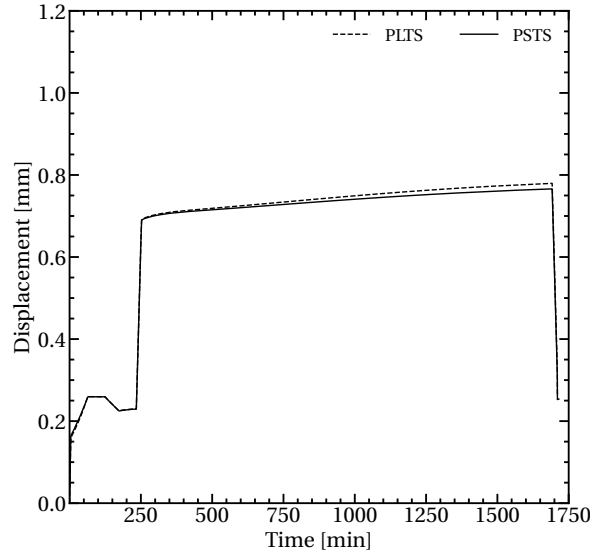
Both models are introduced by Hellouin de Menibus et al. [100]. The PLTS model corresponds to the one explained in the Chapter 4. In the PSTS model, the swelling induced by the presence of hydrides is expressed in a similar manner, but it considers  $\epsilon_{\perp}^{\text{hydride}} = 0.1823$  and  $\epsilon_{\parallel}^{\text{hydride}} = 0$ , resulting in the accommodation of the swelling solely perpendicular to the hydride habit plane. Table E.1 presents values from both PLTS and PSTS models.

	Expression	Ref.
Misfit strain perpendicular to the hydride habit plane $\epsilon_{\perp}^{\text{hydrides}}$	PLTS model : $\epsilon_{\perp}^{\text{hydrides}} = 0.0747$	[102]
	PSTS model : $\epsilon_{\perp}^{\text{hydrides}} = 0.1823$	[100]
Misfit strain parallel to the hydride habit plane $\epsilon_{\parallel}^{\text{hydrides}}$	PLTS model : $\epsilon_{\parallel}^{\text{hydrides}} = 0.0491$	[102]
	PSTS model : $\epsilon_{\parallel}^{\text{hydrides}} = 0$ .	[100]
Kearns factor to express the misfit strain in the specimen references $f_i$	$f_r = 0.6$ $f_{\theta} = 0.3$ $f_z = 0.1$	[100]

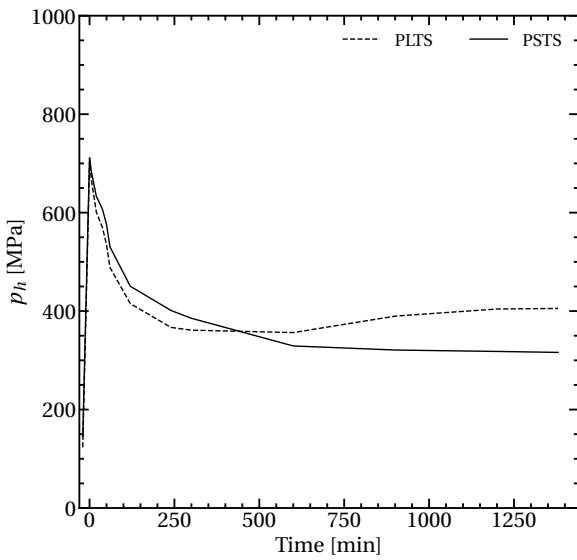
Table E.1: Parameters corresponding to the swelling induced by hydrided in both PLTS and PSTS models.

Figure E.1 shows a comparison of the temporal evolution of (a) time; (b) hydrostatic stress, derived from the maximum stresses within the ligament; and (c) the maximum concentration of precipitated hydrogen within the ligament, considering the chosen misfit strain model (PSTS or PLTS). As a result, the macroscopic displacement of the specimen is more pronounced when utilizing the PLTS model after 24 hours. Figure E.1b demonstrates that using the PSTS model, the stress gradient is higher within the ligament up to approximately 442 minutes. Consequently, this leads to an augmentation in the quantity of precipitated hydrogen within the ligament, accompanied by a reduction in the difference of values obtained between the two models after the 442-minute mark.

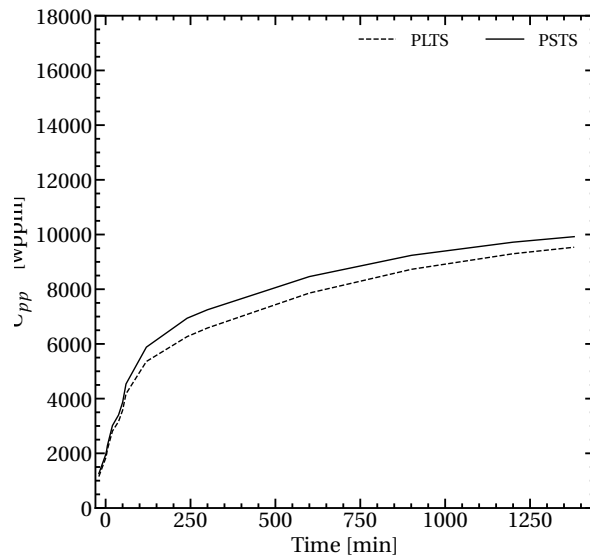
To continue, Figure E.2 show the hydride volumic fraction mapping of the specimen at the end of the testing procedure for both PSTS and PLTS models. The hydrided region obtained with the PSTS model is wider but less extensive compared to that obtained with the PLTS model. The hydrided area predicted by the PLTS model appears to be in closer agreement with the experimental results.



(a) Comparison of the evolution of the displacement during a DHC test.



(b) Comparison of the evolution of the maximum hydrostatic stress  $p_h$  within the ligament.



(c) Comparison of the evolution of the maximum hydrogen precipitated content  $C_{pp}$  within the ligament.

Figure E.1: Numerical results considering the swelling induced by the presence of hydrogen in precipitated form in a pre-cracked specimen using PLTS ou PSTS method.

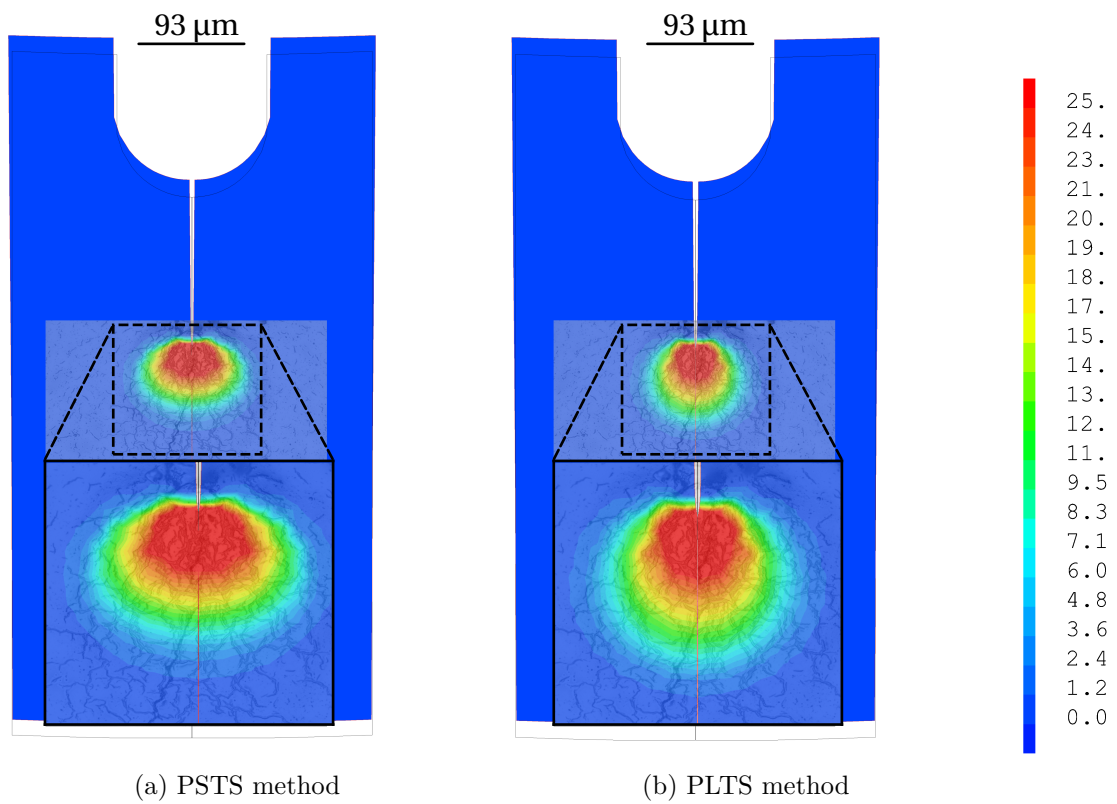


Figure E.2: Hydride volumic fraction (color map in %) mapping of the specimen  $P_{U1}$  obtained with (a) the PSTS method and (b) the PLTS method.



# Bibliographie

- [1] S. Merkel, *Physique de la déformation : Les polycristaux*, Université de Lille. [Online]. Available: <http://merkel.texture.rocks/Cours/Plasticite/polycristaux-7-Hexagonaux-Condense.pdf>.
- [2] A. Racine, “Influence de l’orientation des hydrures sur les modes de déformation, d’endommagement et de rupture du Zircaloy-4 hydruré.,” Ph.D. dissertation, Ecole Polytechnique X, Sep. 2005.
- [3] A. Hellouin de Menibus, *Formation de blisters d’hydrures et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 en conditions d’accident d’injection de réactivité*. Paris, ENMP, Dec. 2012.
- [4] R. Limon, S. Lehmann, R. Maury, and J. Pelchat, “Mesure des coefficients d’élasticité et d’anisotropie plastique des tubes de gainage en Zircaloy-4 X1 1ère phase,” Tech. Rep. N.T. SRMA 95-2135.
- [5] T. Le Hong, “Effets de l’oxygène et de l’hydrogène sur la microstructure et le comportement mécanique d’alliages de zirconium après incursion à haute température,” Ph.D. dissertation, Université Paris sciences et lettres, ENSMP MAT. Centre des matériaux (Evry, Essonne), 2020.
- [6] C. Juillet, “Mécanismes et cinétiques de perméation de l’hydrogène dans les alliages de zirconium oxydés,” Ph.D. dissertation, Université Paris-Saclay, 2020.
- [7] M. Le Saux, *Comportement et rupture de gaines en zircaloy-4 détendu vierges, hydrurées ou irradiées en situation accidentelle de type RIA - TEL - Thèses en ligne*, 2008. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00395361>.
- [8] R. Beck, “Zirconium-hydrogen phase system,” *Trans. ASM*, no. 55, p. 542, 1962.
- [9] D. O. Northwood and U. Kosasih, “Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys,” *International Metals Reviews*, vol. 28, no. 1, pp. 92–121, Jan. 1983, ISSN: 0308-4590. DOI: 10.1179/imtr.1983.28.1.92. [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/imtr.1983.28.1.92>.
- [10] Z. Zhao, J.-P. Morniroli, A. Legris, *et al.*, “Identification and characterization of a new zirconium hydride,” *Journal of Microscopy*, vol. 232, no. 3, pp. 410–421, Dec. 2008, ISSN: 00222720, 13652818. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2008.02136.x. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2818.2008.02136.x>.
- [11] K. Colas, “Fundamental experiments on hydride reorientation in Zircaloy,” Ph.D. dissertation, Pennsylvania State University, 2012. [Online]. Available: <https://etda.libraries.psu.edu/catalog/15214>.
- [12] O. V. Shiman and M. R. Daymond, “Phase transformation and microstructural changes during the hydriding and aging processes in dual phase Zr alloy,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 231, pp. 48–59, Jun. 2019, ISSN: 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.058. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058419301531>.
- [13] C. Ells, “Hydride precipitates in zirconium alloys (A review),” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 28, no. 2, pp. 129–151, Nov. 1968, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(68)90021-4. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311568900214>.

- [14] M. Veleva, S. Arsene, M.-C. Record, J. L. Bechade, and J. Bai, “Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of pressurized water reactor (PWR) and boiling-water reactor (BWR) ZIRCALOY cladding tubes: Part II. Morphology of hydrides investigated at different magnifications and their interaction with the processes of plastic deformation,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, no. 3, pp. 567–578, Mar. 2003, ISSN: 1543-1940. DOI: [10.1007/s11661-003-0092-2](https://doi.org/10.1007/s11661-003-0092-2). [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-003-0092-2>.
- [15] H. Chung, R. Daum, J. Hiller, and M. Billone, “Characteristics of Hydride Precipitation and Reorientation in Spent-Fuel Cladding,” in *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*, G. Moan and P. Rudling, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 2002, pp. 561–561–22, ISBN: 978-0-8031-2895-8. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP11406S>.
- [16] C. Ells, “The stress orientation of hydride in zirconium alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, no. 3, pp. 306–315, Jun. 1970, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/0022-3115\(70\)90214-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(70)90214-X). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002231157090214X>.
- [17] V. Perovic, G. Weatherly, S. MacEwen, and M. Leger, “The influence of prior deformation on hydride precipitation in zircaloy,” *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 40, no. 2, pp. 363–372, Feb. 1992, ISSN: 09567151. DOI: [10.1016/0956-7151\(92\)90310-B](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90310-B). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/095671519290310B>.
- [18] B. Kammenzind, D. Franklin, H. Peters, and W. Duffin, “Hydrogen Pickup and Redistribution in Alpha-Annealed Zircaloy-4,” in *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*, E. Bradley and G. Sabol, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 1996, pp. 338–338–33, ISBN: 978-0-8031-2406-6. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP16180S>.
- [19] K. Une and S. Ishimoto, “EBSP measurements of hydrogenated Zircaloy-2 claddings with stress-relieved and recrystallized annealing conditions,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 357, no. 1-3, pp. 147–155, Oct. 2006, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2006.06.004](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.06.004). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311506003394>.
- [20] IAEA, “Review of Fuel Failures in Water Cooled Reactors,” Tech. Rep. NF-T-2.1, 2010. [Online]. Available: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1445\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1445_web.pdf).
- [21] S. Kass, “Hydrogen Pickup in Various Zirconium Alloys during Corrosion Exposure in High-Temperature Water and Steam,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 107, no. 7, p. 594, 1960, ISSN: 00134651. DOI: [10.1149/1.2427781](https://doi.org/10.1149/1.2427781).
- [22] B. Cox, “Pellet-clad interaction (PCI) failures of zirconium alloy fuel cladding — A review,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 172, no. 3, pp. 249–292, Aug. 1990, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/0022-3115\(90\)90282-R](https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90282-R). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002231159090282R>.
- [23] C. Ciszak, “Etude de l’accrochage pastille/gaine des crayons combustibles des réacteurs à eau pressurisée,” PhD Thesis, 2017. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2017UBFCK045/document>.
- [24] V. Busser, “Mécanismes d’endommagement de la couche d’oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA,” Ph.D. dissertation, INSA, Lyon, 2009. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2009ISAL0027/document>.
- [25] I. Report, “Entreposage du combustible nucléaire utilisé : Concepts et enjeux de sûreté,” Tech. Rep. 2018-00003, Jun. 2018.

- 
- [26] A. Arkoma, R. Huhtanen, J. Leppänen, J. Peltola, and T. Pättikangas, “Calculation chain for the analysis of spent nuclear fuel in long-term interim dry storage,” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 119, pp. 129–138, Sep. 2018, ISSN: 03064549. DOI: 10.1016/j.anucene.2018.04.037. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306454918302226>.
- [27] F. Feraia, L. Herranz, and J. Penalva, “On the way to enabling FRAPCON-3 to model spent fuel under dry storage conditions: The thermal evolution,” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 85, pp. 995–1002, Nov. 2015, ISSN: 03064549. DOI: 10.1016/j.anucene.2015.07.017. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030645491500376X>.
- [28] F. Feraia and L. Herranz, “Creep assessment of Zry-4 clad high burnup fuel under dry storage,” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 53, no. 4, pp. 395–400, May 2011, ISSN: 01491970. DOI: 10.1016/j.pnucene.2011.01.012. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0149197011000205>.
- [29] C. Cappelaere, R. Limon, C. Duguay, *et al.*, “Thermal creep model for CWSR Zircaloy-4 cladding taking into account the annealing of the irradiation hardening,” *Materials for Nuclear Systems*, vol. 177, pp. 257–272, 2017. DOI: <https://doi.org/10.13182/NT12-A13370>.
- [30] A. Machiels, “Creep as the limiting mechanism for spent fuel dry storage.” Tech. Rep. EPRI-1001207, 2000.
- [31] U.S.NRC, “Standard Review plan for spent fuel dry storage systems at a general license facility.” Tech. Rep. NUREG-1536, 2010.
- [32] C. Ferry, C. Poinssot, P. Lovera, and J.-M. Gras, “Key issues from the French R&D project on the long term evolution of the spent nuclear fuel in conditions of interim dry storage.” Vienna, Austria, Jun. 2003. [Online]. Available: <http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/publications.asp>.
- [33] X. Heng, G. Zuying, and Z. Zhiwei, “A numerical investigation of natural convection heat transfer in horizontal spent-fuel storage cask,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 213, no. 1, pp. 59–65, Apr. 2002, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/S0029-5493(01)00454-X. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002954930100454X>.
- [34] J. Lee, W. Choi, K. Bang, K. Seo, and S. Yoo, “Thermal-fluid flow analysis and demonstration test of a spent fuel storage system,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 239, no. 3, pp. 551–558, Mar. 2009, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2008.12.015. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0029549308006274>.
- [35] Y.-S. Tseng, J.-R. Wang, F. P. Tsai, Y.-H. Cheng, and C. Shih, “Thermal design investigation of a new tube-type dry-storage system through CFD simulations,” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 1088–1097, May 2011, ISSN: 03064549. DOI: 10.1016/j.anucene.2011.01.001. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306454911000028>.
- [36] L. E. Herranz, J. Penalva, and F. Feraia, “CFD analysis of a cask for spent fuel dry storage: Model fundamentals and sensitivity studies,” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 76, pp. 54–62, Feb. 2015, ISSN: 03064549. DOI: 10.1016/j.anucene.2014.09.032. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306454914005118>.
- [37] J.-D. Hong, Y.-S. Yang, and D. Kook, “Improvement of delayed hydride cracking assessment of PWR spent fuel during dry storage,” *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 614–620, Mar. 2020, ISSN: 17385733. DOI: 10.1016/j.net.2019.07.036. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1738573319303705>.

- [38] P. Konarski, C. Cozzo, G. Khvostov, and H. Ferroukhi, "Spent nuclear fuel in dry storage conditions – current trends in fuel performance modeling," *Journal of Nuclear Materials*, p. 153 138, Jun. 2021, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153138. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311521003615>.
- [39] EPRI, "Delayed Hydride Cracking Considerations Relevant to Spent Nuclear Fuel Storage," Tech. Rep., 2011.
- [40] P. A. Raynaud and R. E. Einziger, "Cladding stress during extended storage of high burnup spent nuclear fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 464, pp. 304–312, Sep. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.05.008. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002231151500272X>.
- [41] G. Rossiter, "Development of the enigma fuel performance code for whole core analysis and dry storage assessments," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 43, no. 6, pp. 489–498, Dec. 2011, ISSN: 1738-5733. DOI: 10.5516/NET.2011.43.6.489. [Online]. Available: <http://koreascience.or.kr/article/JAKO201108636394109.page>.
- [42] P. Narang, G. Paul, and K. Taylor, "Location of hydrogen in alpha-zirconium," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 56, no. 1, pp. 125–128, Nov. 1977, ISSN: 00225088. DOI: 10.1016/0022-5088(77)90225-9.
- [43] G. McRae, C. Coleman, and B. Leitch, "The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 396, no. 1, pp. 130–143, Jan. 2010, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.08.019.
- [44] A. T. Motta, L. Capolungo, L.-Q. Chen, *et al.*, "Hydrogen in zirconium alloys: A review," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 518, pp. 440–460, May 2019, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.02.042.
- [45] P. Bouffieux and N. Rupa, "Impact of Hydrogen on Plasticity and Creep of Unirradiated Zircaloy-4 Cladding Tubes," in *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*, G. Sabol and G. Moan, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 2000, pp. 399–399–24, ISBN: 978-0-8031-2499-8. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP14310S>.
- [46] E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, "Diffusion of Hydrogen and Deuterium in High Purity Zirconium," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 101, no. 11, p. 560, 1954, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2781154.
- [47] M. W. Mallett and W. M. Albrecht, "Low-Pressure Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 104, no. 3, p. 142, 1957, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2428522.
- [48] A. Sawatzky, "The diffusion and solubility of hydrogen in the alpha phase of zircaloy-2," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 2, no. 1, pp. 62–68, Mar. 1960, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(60)90025-8.
- [49] J. Kearns, "Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 43, no. 3, pp. 330–338, Jun. 1972, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(72)90065-7.
- [50] K. C. Shrivastava, A. Kulkarni, P. Ramanjaneyulu, *et al.*, "Determination of diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in Zr–2.5%Nb pressure tube material using hot vacuum extraction-quadrupole mass spectrometry," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 461, pp. 151–156, Jun. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.03.021. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311515001671>.

- [51] A. A. Shmakov, E. A. Smirnov, and H. Bruchertseifer, "Distribution and diffusion of hydrogen in zirconium-based oxidized alloys," *Atomic Energy*, vol. 85, no. 3, pp. 675–678, Sep. 1998, ISSN: 1063-4258, 1573-8205. DOI: [10.1007/BF02359343](https://doi.org/10.1007/BF02359343). [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF02359343>.
- [52] C.-S. Zhang, B. Li, and P. Norton, "The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(1010) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work function, Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 231, no. 1-2, pp. 354–363, Dec. 1995, ISSN: 09258388. DOI: [10.1016/0925-8388\(95\)01847-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01847-6). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0925838895018476>.
- [53] C. Domain, R. Besson, and A. Legris, "Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties," *Acta Materialia*, vol. 50, no. 13, pp. 3513–3526, Aug. 2002, ISSN: 13596454. DOI: [10.1016/S1359-6454\(02\)00173-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00173-8). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645402001738>.
- [54] G. McRae, C. Coleman, H. Nordin, B. Leitch, and S. Hanlon, "Diffusivity of hydrogen isotopes in the alpha phase of zirconium alloys interpreted with the Einstein flux equation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 510, pp. 337–347, Nov. 2018, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2018.08.002](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.002). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311518305348>.
- [55] M. Liyanage, R. Miller, and R. Rajapakse, "Multiscale approach for determining hydrogen diffusivity in zirconium," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 26, no. 8, p. 085002, Dec. 2018, ISSN: 0965-0393, 1361-651X. DOI: [10.1088/1361-651X/aae2c8](https://doi.org/10.1088/1361-651X/aae2c8). [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-651X/aae2c8>.
- [56] M. P. Puls, "Effects of crack tip stress states and hydride-matrix interaction stresses on delayed hydride cracking," *Metallurgical Transactions A*, vol. 21, no. 11, pp. 2905–2917, Nov. 1990, ISSN: 1543-1940. DOI: [10.1007/BF02647211](https://doi.org/10.1007/BF02647211). [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02647211>.
- [57] M. P. Puls, "Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 393, no. 2, pp. 350–367, Sep. 2009, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2009.06.022](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.06.022). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311509006837>.
- [58] M. P. Puls, *The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components* (Engineering Materials). London: Springer London, 2012, ISBN: 978-1-4471-4194-5 978-1-4471-4195-2. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-4195-2>.
- [59] A. A. Shmakov, B. A. Kalin, Y. G. Matvienko, R. N. Singh, and P. K. De, "Diffusion Model of Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys," *Materials Science*, vol. 40, no. 6, pp. 764–771, Nov. 2004, ISSN: 1573-885X. DOI: [10.1007/s11003-005-0113-y](https://doi.org/10.1007/s11003-005-0113-y). [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11003-005-0113-y>.
- [60] A. A. Shmakov, B. A. Kalin, and A. G. Ioltukhovskii, "A Theoretical Study of the Kinetics of Hydride Cracking in Zirconium Alloys," *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 45, no. 7, pp. 315–320, Jul. 2003, ISSN: 1573-8973. DOI: [10.1023/A:1027348922492](https://doi.org/10.1023/A:1027348922492). [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1027348922492>.
- [61] A. Varias and A. Massih, "Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 279, no. 2-3, pp. 273–285, Jun. 2000, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/S0022-3115\(99\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00286-X). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002231159900286X>.

- [62] A. Varias, "Hydride-induced embrittlement and fracture in metals—effect of stress and temperature distribution," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 50, no. 7, pp. 1469–1510, Jul. 2002, ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/S0022-5096(01)00117-X. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002250960100117X>.
- [63] J. Lufrano, P. Sofronis, and H. Birnbaum, "Elastoplastically accommodated hydride formation and embrittlement," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 46, no. 9, pp. 1497–1520, Sep. 1998, ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/S0022-5096(98)00054-4. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509698000544>.
- [64] J. Lufrano, P. Sofronis, and H. Birnbaum, "Modeling of hydrogen transport and elastically accommodated hydride formation near a crack tip," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 44, no. 2, pp. 179–205, Feb. 1996, ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/0022-5096(95)00075-5. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022509695000755>.
- [65] L. Jernkvist and A. Massih, "Multi-field modelling of hydride forming metals. Part I: Model formulation and validation," *Computational Materials Science*, vol. 85, pp. 363–382, Apr. 2014, ISSN: 09270256. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.11.034. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025613007179>.
- [66] Z. Xia, J. Zhang, Q. Tong, and S. Ding, "Multi-physics modeling of delayed hydride cracking in zirconium alloys," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 132, p. 103677, Nov. 2019, ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/j.jmps.2019.07.020. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509619304387>.
- [67] M. Veshchunov, V. Shestak, and V. OZRIN, "A new model of hydrogen redistribution in Zr alloy claddings during waterside corrosion in a temperature gradient," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 472, pp. 65–75, Apr. 2016, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.01.032. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311516300344>.
- [68] O. Courty, A. T. Motta, and J. D. Hales, "Modeling and simulation of hydrogen behavior in Zircaloy-4 fuel cladding," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 452, no. 1-3, pp. 311–320, Sep. 2014, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.05.013. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311514002803>.
- [69] O. Zanellato, M. Preuss, J.-Y. Buffiere, F. Ribeiro, A. Steuwer, and B. Krebs, "Synchrotron diffraction study of dissolution and precipitation kinetics of hydrides in Zircaloy-4," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, no. 1-3, pp. 537–547, Jan. 2012, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.11.009. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311511009615>.
- [70] S. MacEwen, C. Coleman, C. Ells, and J. Faber, "Dilation of h.c.p. zirconium by interstitial deuterium," *Acta Metallurgica*, vol. 33, no. 5, pp. 753–757, May 1985, ISSN: 00016160. DOI: 10.1016/0001-6160(85)90098-7. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616085900987>.
- [71] R. Eadie, K. Tashiro, D. Harrington, and M. Léger, "The determination of the partial molar volume of hydrogen in zirconium in a simple stress gradient using comparative microcalorimetry," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 26, no. 2, pp. 231–236, Jan. 1992, ISSN: 0956716X. DOI: 10.1016/0956-716X(92)90178-H. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0956716X9290178H>.
- [72] A. Barrow, C. Toffolon-Masclat, J. Almer, and M. Daymond, "The role of chemical free energy and elastic strain in the nucleation of zirconium hydride," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, no. 1-3, pp. 395–401, Oct. 2013, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.06.013. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311513008362>.

- [73] J. Zhang, J. Zhu, and S. Ding, "A theoretical model for delayed hydride cracking velocity considering the temperature history and temperature gradients," *Nuclear Materials and Energy*, vol. 16, pp. 95–107, Aug. 2018, ISSN: 23521791. DOI: 10.1016/j.nme.2018.06.009. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352179118300292>.
- [74] K. Une, K. Nogita, S. Ishimoto, and K. Ogata, "Crystallography of Zirconium Hydrides in Recrystallized Zircaloy-2 Fuel Cladding by Electron Backscatter Diffraction," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 41, no. 7, pp. 731–740, Jul. 2004, ISSN: 0022-3131, 1881-1248. DOI: 10.1080/18811248.2004.9715540. [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/18811248.2004.9715540>.
- [75] S. Wang, F. Giuliani, and T. B. Britton, "Microstructure and formation mechanisms of -hydrides in variable grain size Zircaloy-4 studied by electron backscatter diffraction," *Acta Materialia*, vol. 169, pp. 76–87, May 2019, ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.02.042. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645419301284>.
- [76] N. Kiran Kumar and J. Szpunar, "EBSD studies on microstructure and crystallographic orientation of -hydrides in Zircaloy-4, Zr-1% Nb and Zr-2.5% Nb," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 21, pp. 6366–6374, Aug. 2011, ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2011.05.022. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509311005594>.
- [77] K. Colas, A. Motta, J. Almer, *et al.*, "In situ study of hydride precipitation kinetics and re-orientation in Zircaloy using synchrotron radiation," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 20, pp. 6575–6583, Dec. 2010, ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.07.018. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645410004520>.
- [78] Z. Pan, I. Ritchie, and M. Puls, "The terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 228, no. 2, pp. 227–237, Mar. 1996, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/S0022-3115(95)00217-0. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311595002170>.
- [79] J. Kearns, "Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 292–303, Jun. 1967, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(67)90047-5.
- [80] M. Kolesnik, T. Aliev, and V. Likhanskii, "The modeling of the hydrogen solid solubility hysteresis in zirconium alloys," *Acta Materialia*, vol. 177, pp. 131–140, Sep. 2019, ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.07.044. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645419304926>.
- [81] E. Lacroix, A. Motta, and J. Almer, "Experimental determination of zirconium hydride precipitation and dissolution in zirconium alloy," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 509, pp. 162–167, Oct. 2018, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.06.038. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311517317798>.
- [82] K. Une and S. Ishimoto, "Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 322, no. 1, pp. 66–72, Oct. 2003, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/S0022-3115(03)00320-9. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311503003209>.
- [83] A. McMinn, E. Darby, and J. Schofield, "The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys," in *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*, G. Sabol and G. Moan, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 2000, pp. 173–173–23, ISBN: 978-0-8031-2499-8. DOI: 10.1520/STP14300S. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP14300S>.

- [84] R. Tang and X. Yang, "Dissolution and precipitation behaviors of hydrides in N18, Zry-4 and M5 alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 17, pp. 7269–7274, Sep. 2009, ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.07.018. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319909010349>.
- [85] P. Vizcaino, A. Banchik, and J. Abriata, "Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: Irradiation induced increase and thermal recovery," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 304, no. 2-3, pp. 96–106, Aug. 2002, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/S0022-3115(02)00883-8. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311502008838>.
- [86] M. Puls, "Elastic and plastic accommodation effects on metal-hydride solubility," *Acta Metallurgica*, vol. 32, no. 8, pp. 1259–1269, Aug. 1984, ISSN: 00016160. DOI: 10.1016/0001-6160(84)90133-0. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616084901330>.
- [87] P. Vizcaíno, J. Santisteban, M. Vicente Alvarez, A. Banchik, and J. Almer, "Effect of crystallite orientation and external stress on hydride precipitation and dissolution in Zr2.5%Nb," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 447, no. 1-3, pp. 82–93, Apr. 2014, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.025. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311513013111>.
- [88] R. Eadie and C. Coleman, "Effect of stress on hydride precipitation in zirconium-2.5% niobium and on delayed hydride cracking," *Scripta Metallurgica*, vol. 23, no. 11, pp. 1865–1870, Nov. 1989, ISSN: 00369748. DOI: 10.1016/0036-9748(89)90473-0. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0036974889904730>.
- [89] B. Kammenzind, B. Berquist, R. Bajaj, P. Kreyms, and D. Franklin, "The long range migration of hydrogen through Zircaloy in response to tensile and compressive stress gradients," en, Tech. Rep. WAPD-T-3197, CONF-9806141–, 290949, Nov. 1998.
- [90] G. Marino, "Hydrogen supercharging in Zircaloy," *Materials Science and Engineering*, vol. 7, no. 6, pp. 335–341, Jun. 1971, ISSN: 00255416. DOI: 10.1016/0025-5416(71)90016-4. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025541671900164>.
- [91] O. F. Courty, A. T. Motta, C. J. Piotrowski, and J. D. Almer, "Hydride precipitation kinetics in Zircaloy-4 studied using synchrotron X-ray diffraction," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 461, pp. 180–185, Jun. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.02.035. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311515001300>.
- [92] B. Kammenzind, D. Franklin, H. Peters, and W. Duffin, "Hydrogen Pickup and Redistribution in Alpha-Annealed Zircaloy-4," in *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*, E. Bradley and G. Sabol, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 1996, pp. 338–338–33, ISBN: 978-0-8031-2406-6. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP16180S>.
- [93] D. Stafford, "Multidimensional simulations of hydrides during fuel rod lifecycle," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 466, pp. 362–372, Nov. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.06.037. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311515300623>.
- [94] "Chapter 8 - Interstitial Ordering," in *Phase Transformations*, ser. Pergamon Materials Series, S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, Eds., vol. 12, ISSN: 1470-1804, Pergamon, 2007, pp. 717–781. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(07\)80061-7](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(07)80061-7). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470180407800617>.

- 
- [95] E. Lacroix, P.-C. A. Simon, A. T. Motta, and J. D. Almer, “Zirconium Hydride Precipitation and Dissolution Kinetics in Zirconium Alloys,” in *Zirconium in the Nuclear Industry: 19th International Symposium*, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jul. 2021, pp. 67–91, ISBN: 978-0-8031-7690-4. DOI: 10.1520/STP162220190035. [Online]. Available: <https://www.astm.org/doiLink.cgi?STP162220190035>.
- [96] E. Lacroix, P.-C. A. Simon, A. T. Motta, and J. D. Almer, “Zirconium Hydride Precipitation and Dissolution Kinetics in Zirconium Alloys,” in *Zirconium in the Nuclear Industry: 19th International Symposium*, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jul. 2021, pp. 67–91, ISBN: 978-0-8031-7690-4. DOI: 10.1520/STP162220190035. [Online]. Available: <https://www.astm.org/doiLink.cgi?STP162220190035>.
- [97] F. Passelaigue, E. Lacroix, G. Pastore, and A. T. Motta, “Implementation and Validation of the Hydride Nucleation-Growth-Dissolution (HNGD) model in BISON,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 544, p. 152683, Feb. 2021, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152683. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311520312915>.
- [98] F. Passelaigue, P.-C. A. Simon, and A. T. Motta, “Predicting the hydride rim by improving the solubility limits in the Hydride Nucleation-Growth-Dissolution (HNGD) model,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 558, p. 153363, Jan. 2022, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153363. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311521005869>.
- [99] S. B. Seo, E. M. Duchnowski, M. O’Neal, *et al.*, “Sensitivity analysis of BISON model for characterization of impact of experimental parameters on hydrogen migration and redistribution in zirconium-based alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 550, p. 152941, Jul. 2021, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.152941. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311521001641>.
- [100] A. Hellouin de Menibus, T. Guilbert, Q. Auzoux, C. Toffolon, J.-C. Brachet, and J.-L. Bechade, “Hydrogen contribution to the thermal expansion of hydrided Zircaloy-4 cladding tubes,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 440, no. 1-3, pp. 169–177, Sep. 2013, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.04.039. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311513006478>.
- [101] Y.-J. Jia and W.-Z. Han, “Mechanisms of Hydride Nucleation, Growth, Reorientation, and Embrittlement in Zirconium: A Review,” *Materials*, vol. 16, no. 6, p. 2419, Mar. 2023, ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma16062419. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/6/2419>.
- [102] G. Carpenter, “The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 48, no. 3, pp. 264–266, Oct. 1973, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(73)90022-6. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311573900226>.
- [103] S. Goldthorpe, “Analysis of Hydride Effects in Zr-2.5Nb Micro Pressure Tubes,” thesis, Oct. 2010. [Online]. Available: <https://qspace.library.queensu.ca/handle/1974/6124>.
- [104] H. Chu, S. Wu, and R. Kuo, “Hydride reorientation in Zircaloy-4 cladding,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, no. 1-3, pp. 319–327, Feb. 2008, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.06.012. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311507008380>.

- [105] R. S. Daum, S. Majumdar, Y. Liu, and M. C. Billone, “Radial-hydride Embrittlement of High-burnup Zircaloy-4 Fuel Cladding,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 43, no. 9, pp. 1054–1067, Sep. 2006, ISSN: 0022-3131, 1881-1248. DOI: [10.1080/18811248.2006.9711195](https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711195). [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/18811248.2006.9711195>.
- [106] J.-S. Kim, Y.-J. Kim, D.-H. Kook, and Y.-S. Kim, “A study on hydride reorientation of Zircaloy-4 cladding tube under stress,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 456, pp. 246–252, Jan. 2015, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2014.09.032](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.032). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311514006229>.
- [107] A. Grybėnas, V. Makarevičius, T. Kaliatka, G. Dundulis, and R. Kriūkienė, “Stress-induced Hydride Reorientation and Cracking in Fuel Cladding Tube,” *Materials Science*, vol. 20, no. 4, pp. 403–408, Dec. 2014, ISSN: 2029-7289, 1392-1320. DOI: [10.5755/j01.ms.20.4.5477](https://doi.org/10.5755/j01.ms.20.4.5477). [Online]. Available: <http://matsc.ktu.lt/index.php/MatSc/article/view/5477>.
- [108] Q. Auzoux, P. Bouffieux, A. Machiels, *et al.*, “Hydride reorientation and its impact on mechanical properties of high burn-up and unirradiated cold-worked stress-relieved Zircaloy-4 and Zirlo™ fuel cladding,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 568, p. 153 893, Sep. 2022, ISSN: 0022-3115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2022.153893](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153893). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311522003798>.
- [109] K. B. Colas, A. T. Motta, M. R. Daymond, and J. D. Almer, “Effect of thermo-mechanical cycling on zirconium hydride reorientation studied in situ with synchrotron X-ray diffraction,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 440, no. 1-3, pp. 586–595, Sep. 2013, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2013.04.047](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.047). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311513006557>.
- [110] Q. Auzoux, P. Bouffieux, A. Machiels, *et al.*, “Hydride reorientation and its impact on ambient temperature mechanical properties of high burn-up irradiated and unirradiated recrystallized Zircaloy-2 nuclear fuel cladding with an inner liner,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 494, pp. 114–126, Oct. 2017, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2017.07.022](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.022). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002231151730209X>.
- [111] K. Sakamoto and M. Nakatsuka, “Stress Reorientation of Hydrides in Recrystallized Zircaloy-2 Sheet,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 43, no. 9, pp. 1136–1141, Sep. 2006, ISSN: 0022-3131, 1881-1248. DOI: [10.1080/18811248.2006.9711205](https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711205). [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/18811248.2006.9711205>.
- [112] P. Bouffieux, A. Ambard, A. Miquet, *et al.*, “HYDRIDE REORIENTATION IN M5® CLADDING AND ITS IMPACT ON MECHANICAL PROPERTIES,” Charlotte, North Carolina, 2013.
- [113] M. N. Cinbiz, A. T. Motta, D. Koss, and M. Billone, “Hydride Reorientation in Zircaloy-4 under Different States of Stress as Studied with In Situ X-Ray Diffraction,” in *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium*, R. J. Comstock and A. T. Motta, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 2018, pp. 1252–1285, ISBN: 978-0-8031-7641-6. [Online]. Available: <https://www.astm.org/doiLink.cgi?STP159720160052>.
- [114] S.-J. Min, J.-J. Won, and K.-T. Kim, “Terminal cool-down temperature-dependent hydride reorientations in Zr–Nb Alloy claddings under dry storage conditions,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, no. 1-3, pp. 172–183, May 2014, ISSN: 00223115. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2014.02.007](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.007). [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311514000695>.

- [115] J.-S. Kim, T.-H. Kim, D.-H. Kook, and Y.-S. Kim, "Effects of hydride morphology on the embrittlement of Zircaloy-4 cladding," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 456, pp. 235–245, Jan. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.09.025. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311514006151>.
- [116] K.-N. Jang, H.-J. Cha, and K.-T. Kim, "Allowable peak heat-up cladding temperature for spent fuel integrity during interim-dry storage," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 49, no. 8, pp. 1740–1747, Dec. 2017, ISSN: 17385733. DOI: 10.1016/j.net.2017.08.012. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1738573317300505>.
- [117] H.-J. Cha, J.-J. Won, K.-N. Jang, J.-H. An, and K.-T. Kim, "Tensile hoop stress-, hydrogen content- and cooling rate-dependent hydride reorientation behaviors of Zr alloy cladding tubes," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 464, pp. 53–60, Sep. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.04.027. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311515002378>.
- [118] R. Daum, S. Majumdar, D. Bates, A. Motta, D. Koss, and M. Billone, "On the Embrittlement of Zircaloy-4 Under RIA-Relevant Conditions," in *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*, G. Moan and P. Rudling, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 2002, pp. 702–702–18, ISBN: 978-0-8031-2895-8. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP11412S>.
- [119] H. Chu, S. Wu, K. Chien, and R. Kuo, "Effect of radial hydrides on the axial and hoop mechanical properties of Zircaloy-4 cladding," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 362, no. 1, pp. 93–103, May 2007, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.11.008. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311506005927>.
- [120] A. R. Massih and L. O. Jernkvist, "Stress orientation of second-phase in alloys: Hydrides in zirconium alloys," *arXiv.org*, Jul. 2009. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/0907.0131v1>.
- [121] R. Singh, P. Stähle, A. Massih, and A. Shmakov, "Temperature dependence of misfit strains of -hydrides of zirconium," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, no. 1-2, pp. 150–154, Jun. 2007, ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.07.049. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806009029>.
- [122] S.-Q. Shi and M. Puls, "Criteria for fracture initiation at hydrides in zirconium alloys I. Sharp crack tip," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 208, no. 3, pp. 232–242, Feb. 1994, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(94)90332-8. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311594903328>.
- [123] V. Perovic, G. Weatherly, and C. Simpson, "Hydride precipitation in / zirconium alloys," *Acta Metallurgica*, vol. 31, no. 9, pp. 1381–1391, Sep. 1983, ISSN: 00016160. DOI: 10.1016/0001-6160(83)90008-1. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616083900081>.
- [124] G. Weatherly, "The precipitation of gamma-hydride plates in zirconium," *Acta Metallurgica*, vol. 29, no. 3, pp. 501–512, Mar. 1981, ISSN: 00016160. DOI: 10.1016/0001-6160(81)90074-2. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616081900742>.
- [125] W. Gong, P. Trtik, S. Valance, and J. Bertsch, "Hydrogen diffusion under stress in Zircaloy: High-resolution neutron radiography and finite element modeling," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 508, pp. 459–464, Sep. 2018, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.05.079. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311517317361>.

- [126] J.-l. Lin, K. An, A. D. Stoica, and B. J. Heuser, "Effect of external stress on deuteride (hydride) precipitation in Zircaloy-4 using in situ neutron diffraction," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 487, pp. 396–405, Apr. 2017, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.01.042. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311516306730>.
- [127] M. Blackmur, J. Robson, M. Preuss, *et al.*, "Zirconium hydride precipitation kinetics in Zircaloy-4 observed with synchrotron X-ray diffraction," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 464, pp. 160–169, Sep. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.04.025. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311515002354>.
- [128] J. Kearns, "Thermal expansion and preferred orientation in Zircaloy," 1965. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/4568610>.
- [129] A. J. Anderson, R. B. Thompson, and C. S. Cook, "Ultrasonic measurement of the kearns texture factors in zircaloy, zirconium, and titanium," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30, no. 8, pp. 1981–1988, Aug. 1999, ISSN: 1073-5623, 1543-1940. DOI: 10.1007/s11661-999-0008-x. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s11661-999-0008-x>.
- [130] J. Gruber, S. Brown, and G. Lucadamo, "Generalized Kearns texture factors and orientation texture measurement," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 408, no. 2, pp. 176–182, Jan. 2011, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.11.031. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311510007336>.
- [131] P. Tempest, "Preferred orientation and its effect on bulk physical properties of hexagonal polycrystalline materials," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 92, no. 2-3, pp. 191–200, Sep. 1980, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(80)90102-6. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311580901026>.
- [132] S. Arsene, J. B. Bai, and P. Bompard, "Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of pressurized water reactor (PWR) and boiling-water reactor (BWR) ZIRCALOY cladding tubes: Part I. Hydride embrittlement in stress-relieved, annealed, and recrystallized ZIRCALOYs at 20 °C and 300 °C," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, no. 3, pp. 553–566, Mar. 2003, ISSN: 1543-1940. DOI: 10.1007/s11661-003-0091-3. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-003-0091-3>.
- [133] M. Kuroda, S. Yamanaka, D. Setoyama, *et al.*, "Tensile test of hydrided Zircaloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 330-332, pp. 404–407, Jan. 2002, ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01493-1. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838801014931>.
- [134] G. Bertolino, G. Meyer, and J. Perez Ipiña, "In situ crack growth observation and fracture toughness measurement of hydrogen charged Zircaloy-4," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 322, no. 1, pp. 57–65, Oct. 2003, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/S0022-3115(03)00305-2. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311503003052>.
- [135] M. Louthan and R. Marshall, "Control of hydride orientation in zircaloy," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 9, no. 2, pp. 170–184, Jul. 1963, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(63)90132-6. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311563901326>.
- [136] L. A. Simpson, "Criteria for Fracture Initiation at Hydrides in Zirconium-2.5 Pct Niobium Alloy," *Metallurgical Transactions A*, vol. 12, no. 12, pp. 2113–2124, Dec. 1981, ISSN: 1543-1940. DOI: 10.1007/BF02644181. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/BF02644181>.

- 
- [137] R. Choubey and M. P. Puls, "Crack initiation at long radial hydrides in Zr-2.5Nb pressure tube material at elevated temperatures," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25, no. 5, pp. 993–1004, May 1994, ISSN: 1073-5623, 1543-1940. DOI: 10.1007/BF02652274. [Online]. Available: <https://link.springer.com/10.1007/BF02652274>.
- [138] S. Q. Shi and M. P. Puls, "Fracture strength of hydride precipitates in Zr–2.5Nb alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 275, no. 3, pp. 312–317, Nov. 1999, ISSN: 0022-3115. DOI: 10.1016/S0022-3115(99)00132-4. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311599001324>.
- [139] T. Kubo, Y. Kobayashi, and H. Uchikoshi, "Determination of fracture strength of delta-zirconium hydrides embedded in zirconium matrix at high temperatures," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 435, no. 1-3, pp. 222–230, Apr. 2013, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.12.045. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311513000020>.
- [140] M. Kerr, M. Daymond, R. Holt, and J. Almer, "Strain evolution of zirconium hydride embedded in a Zircaloy-2 matrix," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 380, no. 1-3, pp. 70–75, Oct. 2008, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.07.004. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311508003802>.
- [141] S.-Q. Shi and M. P. Puls, "Dependence of the threshold stress intensity factor on hydrogen concentration during delayed hydride cracking in zirconium alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 218, no. 1, pp. 30–36, Jan. 1995, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(94)00368-8. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311594003688>.
- [142] L. Simpson and C. Cann, "Fracture toughness of zirconium hydride and its influence on the crack resistance of zirconium alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 87, no. 2-3, pp. 303–316, Dec. 1979, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(79)90567-1.
- [143] L. Jernkvist, "Multi-field modelling of hydride forming metals Part II: Application to fracture," *Computational Materials Science*, vol. 85, pp. 383–401, Apr. 2014, ISSN: 09270256. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.11.035. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025613007180>.
- [144] K. G. Barraclough and C. J. Beevers, "Some observations on the deformation characteristics of bulk polycrystalline zirconium hydrides: Part 1 The deformation and fracture of hydrides based on the  $\delta$ -phase," *Journal of Materials Science*, vol. 4, no. 6, pp. 518–525, Jun. 1969, ISSN: 0022-2461, 1573-4803. DOI: 10.1007/BF00550212. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF00550212>.
- [145] R. Dutton, K. Nuttall, M. P. Puls, and L. A. Simpson, "Mechanisms of hydrogen induced delayed cracking in hydride forming materials," *Metallurgical Transactions A*, vol. 8, no. 10, pp. 1553–1562, Oct. 1977, ISSN: 1543-1940. DOI: 10.1007/BF02644858. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02644858>.
- [146] R. Dutton and M. P. Puls, "A Theoretical Model for Hydrogen Induced Sub-Critical Crack Growth," Jackson Lake Lodge, 1975.
- [147] Y. S. Kim, "Kinetics of crack growth in zirconium alloys (II): Stress dependence of the crack growth rate," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 11, p. 113 520, Jun. 2010, ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/1.3374556. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3374556>.
- [148] Y. S. Kim, S. B. Ahn, and Y. M. Cheong, "Precipitation of crack tip hydrides in zirconium alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 429, no. 1-2, pp. 221–226, Feb. 2007, ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.09.034. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583880614459>.

- [149] Y. S. Kim, "Temperature dependency of delayed hydride cracking velocity in Zr-2.5Nb tubes," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 468-470, pp. 281-287, Nov. 2007, ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2006.09.123. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509307003152>.
- [150] Y. S. Kim and Y. M. Cheong, "Anisotropic delayed hydride cracking velocity of CANDU Zr-2.5Nb pressure tubes," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, no. 1-3, pp. 179-185, Feb. 2008, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.05.047. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311507008185>.
- [151] Y. S. Kim, S. J. Kim, and K. S. Im, "Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb tube with the cooling rate and the notch tip shape," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 335, no. 3, pp. 387-396, Dec. 2004, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.07.046. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311504006518>.
- [152] Y. S. Kim, "Comments on the Dutton-Puls model: Temperature and yield stress dependences of crack growth rate in zirconium alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 29-30, pp. 7480-7483, Nov. 2010, ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2010.07.100. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150931000852X>.
- [153] D. Yan and R. L. Eadie, "The critical length of the hydride cluster in delayed hydride cracking of Zr-2.5wt% Nb," *Journal of Materials Science*, vol. 35, no. 22, pp. 5667-5672, Nov. 2000, ISSN: 1573-4803. DOI: 10.1023/A:1004898222387. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004898222387>.
- [154] S. Sagat, C. Coleman, M. Griffiths, and B. Wilkins, "The Effect of Fluence and Irradiation Temperature on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb," in *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*, A. Garde and E. Bradley, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 1994, pp. 35-35-27, ISBN: 978-0-8031-2011-2. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP15183S>.
- [155] Y. S. Kim, S. S. Park, and S. I. Kwun, "Threshold stress intensity factor, K<sub>IH</sub> for delayed hydride cracking of a Zr-2.5%Nb tube with loading mode," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 462, no. 1-2, pp. 367-375, Aug. 2008, ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.08.045. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838807017252>.
- [156] M. De Las Heras, S. Parodi, L. Ponzoni, *et al.*, "Effect of thermal cycles on delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb alloy," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 509, pp. 600-612, Oct. 2018, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.07.037. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311517316410>.
- [157] R. Singh, N. Kumar, R. Kishore, S. Roychaudhury, T. Sinha, and B. Kashyap, "Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 304, no. 2-3, pp. 189-203, Aug. 2002, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/S0022-3115(02)00880-2.
- [158] S. Sunil, A. Bind, H. Khandelwal, R. Singh, and J. Chakravartty, "Delayed hydride cracking behavior of Zr-2.5Nb alloy pressure tubes for PHWR700," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 466, pp. 208-219, Nov. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.08.002. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311515301422>.
- [159] C. Coleman, V. Grigoriev, V. Inozemtsev, *et al.*, "The Effect of Microstructure on Delayed Hydride Cracking Behavior of Zircaloy-4 Fuel Cladding—An International Atomic Energy Agency Coordinated Research Program," *Journal of ASTM International*, vol. 7, no. 5, p. 103 008, 2010, ISSN: 1546962X. DOI: 10.1520/JAI103008. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?JAI103008>.

- [160] F. H. Huang and W. J. Mills, “Delayed hydride cracking behavior for Zircaloy-2 tubing,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 22, no. 9, pp. 2049–2060, Sep. 1991, ISSN: 0360-2133, 1543-1940. DOI: 10.1007/BF02669872. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF02669872>.
- [161] G. Shek, “The effect of material properties, thermal and loading history on delayed hydride cracking in Zr-2.5%Nb alloys,” Ph.D. dissertation, University of Manchester, 1998. [Online]. Available: <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.629567>.
- [162] T. Kubo, Y. Kobayashi, and H. Uchikoshi, “Measurements of delayed hydride cracking propagation rate in the radial direction of Zircaloy-2 cladding tubes,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 427, no. 1-3, pp. 18–29, Aug. 2012, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.04.012. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311512001833>.
- [163] J. Ruiz-Hervias, K. Simbruner, M. Cristobal-Beneyto, D. Perez-Gallego, and U. Zencker, “Failure mechanisms in unirradiated ZIRLO® cladding with radial hydrides,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 544, p. 152 668, Feb. 2021, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152668. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311520312769>.
- [164] A.-M. Alvarez Holston and J. Stjärnsäter, “On the effect of temperature on the threshold stress intensity factor of delayed hydride cracking in light water reactor fuel cladding,” *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 49, no. 4, pp. 663–667, Jun. 2017, ISSN: 17385733. DOI: 10.1016/j.net.2017.04.002. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1738573317302255>.
- [165] J.-D. Hong, M. Park, A.-M. A. Holston, J. Stjärnsäter, and D. Kook, “Threshold stress intensity factor of delayed hydride cracking in irradiated and unirradiated zircaloy-4 cladding,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 543, p. 152 596, Jan. 2021, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152596. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311520312046>.
- [166] V Grigoriev and R Jakobsson, “Delayed Hydrogen Cracking Velocity and J-Integral Measurements on Irradiated BWR Cladding,” in *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium*, P Rudling and B Kammenzind, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 2005, pp. 711–711–18, ISBN: 978-0-8031-3493-5. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP37532S>.
- [167] A. W. Colldewei and J. Bertsch, “Effect of temperature and hydrogen concentration on the threshold stress intensity factor of radial delayed hydride cracking in fuel cladding,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 565, p. 153 737, Jul. 2022, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153737. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311522002252>.
- [168] Y. S. Kim, S. S. Kim, S. C. Kwon, K. S. Im, and Y. M. Cheong, “Anisotropic threshold stress intensity factor, KIH and crack growth rate in delayed hydride cracking of Zr-2.5Nb pressure tubes,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, no. 13, pp. 919–925, Mar. 2002, ISSN: 1073-5623, 1543-1940. DOI: 10.1007/s11661-002-1024-2. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s11661-002-1024-2>.
- [169] M. Jovanovic, G. Shek, H. Seahra, and R. Eadie, “Metallographic and Fractographic Observations of Hydrides during Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5% Nb Alloy,” *Materials Characterization*, vol. 40, no. 1, pp. 15–25, Jan. 1998, ISSN: 10445803. DOI: 10.1016/S1044-5803(97)00091-0. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580397000910>.

- [170] K. Sakamoto, M. Nakatsuka, and T. Higuchi, "Simulation of Cracking during Outside-in Type Failure of High Burn-up Fuel Cladding Tubes," Seoul, Korea, 2008. [Online]. Available: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:44050178](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:44050178).
- [171] IAEA, "Evaluation of Conditions for Hydrogen Induced Degradation of Zirconium Alloys during Fuel Operation and Storage," Text TECDOC-1781, Jul. 2016. [Online]. Available: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TE-1781\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TE-1781_web.pdf).
- [172] K. Pettersson, K. Kese, and P. Efsing, "Studies on Delayed Hydride Cracking of Zircaloy Cladding," in *Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, S. Bruemmer, P. Ford, and G. Was, Eds., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., Oct. 2013, pp. 1201–1209, ISBN: 978-1-118-78761-8 978-0-87339-475-8. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118787618.ch127>.
- [173] S. S. Kim, S. C. Kwon, and Y. Suk Kim, "The effect of texture variation on delayed hydride cracking behavior of Zr–2.5%Nb plate," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 273, no. 1, pp. 52–59, Jun. 1999, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/S0022-3115(99)00017-3. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311599000173>.
- [174] C. Coleman, S. Sagat, and K. Amouzouvi, "CONTROL OF MICROSTRUCTURE TO INCREASE THE TOLERANCE OF ZIRCONIUM ALLOYS TO HYDRIDE CRACKING," in *Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, Elsevier, 1988, pp. 293–304, ISBN: 978-0-08-035764-5. DOI: 10.1016/B978-0-08-035764-5.50028-6. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080357645500286>.
- [175] J. Mills and F. Huang, "Delayed hydride cracking behavior for zircaloy-2 plate," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 39, no. 2, pp. 241–257, Jan. 1991, ISSN: 00137944. DOI: 10.1016/0013-7944(91)90040-8. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013794491900408>.
- [176] S. S. Kim and Y. S. Kim, "KIH in radial textured Zr–2.5%Nb pressure tube," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 279, no. 2-3, pp. 286–292, Jun. 2000, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/S0022-3115(99)00284-6. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311599002846>.
- [177] S. Kim, "The texture dependence of KIH in Zr–2.5%Nb pressure tube materials," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 349, no. 1-2, pp. 83–95, Feb. 2006, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.09.027. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311505004666>.
- [178] C. Coleman, "Effect of Texture on Hydride Reorientation and Delayed Hydrogen Cracking in Cold-Worked Zr-2.5Nb," in *Zirconium in the Nuclear Industry*, D. Franklin, Ed., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 1982, pp. 393–393–19, ISBN: 978-0-8031-0754-0. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP37439S>.
- [179] Y. S. Kim, S. C. Kwon, and S. S. Kim, "Crack growth pattern and threshold stress intensity factor, KIH, of Zr–2.5Nb alloy with the notch direction," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 280, no. 3, pp. 304–311, Aug. 2000, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/S0022-3115(00)00054-4. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311500000544>.
- [180] I. Report, "Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys in Pressure Tube Nuclear Reactors," en, Tech. Rep. TECDOC-1410, 2004.

- [181] G. Shek, M. Jovanović, H. Seahra, Y. Ma, D. Li, and R. Eadie, “Hydride morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2.5% Nb,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 231, no. 3, pp. 221–230, Aug. 1996, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(96)00370-4. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311596003704>.
- [182] S.-Q. Shi, M. Puls, and S. Sagat, “Criteria of fracture initiation at hydrides in zirconium alloys II. Shallow notch,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 208, no. 3, pp. 243–250, Feb. 1994, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(94)90333-6. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311594903336>.
- [183] J.-D. Hong, H.-C. Kim, J.-S. Kim, Y.-S. Yang, and D.-H. Kook, “Delayed hydride cracking assessment of PWR spent fuel during dry storage,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 322, pp. 324–330, Oct. 2017, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2017.07.015. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0029549317303473>.
- [184] H. Zhao, X. Zeng, L. Chen, H. Pang, and H. Kou, “Weight function solution of stress intensity factors for delayed hydride cracking of zirconium alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 539, p. 152 206, Oct. 2020, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152206. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311519314710>.
- [185] D. Dugdale, “Yielding of steel sheets containing slits,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 8, no. 2, pp. 100–104, May 1960, ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/0022-5096(60)90013-2. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022509660900132>.
- [186] G. Barenblatt, “The Mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture,” in *Advances in Applied Mechanics*, vol. 7, Elsevier, 1962, pp. 55–129, ISBN: 978-0-12-002007-2. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065215608701212>.
- [187] R. M. McMEEKING and A. Evans, “Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 65, no. 5, pp. 242–246, May 1982, ISSN: 0002-7820, 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10426.x. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10426.x>.
- [188] L. A. Simpson and M. P. Puls, “The effects of stress, temperature and hydrogen content on hydride-induced crack growth in Zr-2.5 Pct Nb,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 10, no. 8, pp. 1093–1105, Aug. 1979, ISSN: 0360-2133, 1543-1940. DOI: 10.1007/BF02811655. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF02811655>.
- [189] Y. Huang and R. Rajapakse, “An improved theoretical process-zone model for delayed hydride cracking initiation at a blunt V-notch,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 192, pp. 262–275, Apr. 2018, ISSN: 00137944. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2018.01.005. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013794417309529>.
- [190] D. A. Scarth and T. Smith, “Developments in Flaw Evaluation for CANDU Reactor Zr-Nb Pressure Tubes,” *Journal of Pressure Vessel Technology*, vol. 123, no. 1, pp. 41–48, Feb. 2001, ISSN: 0094-9930, 1528-8978. DOI: 10.1115/1.1339978. [Online]. Available: <https://asmedigitalcollection.asme.org/pressurevesseltech/article/123/1/41/461641/Developments-in-Flaw-Evaluation-for-CANDU-Reactor>.
- [191] D. Yan and R. L. Eadie, “Calculation of the delayed hydride cracking velocity vs. KI curve for Zr-2.5%Nb by critical hydride cluster length,” *Journal of Materials Science*, vol. 37, no. 24, pp. 5299–5303, Dec. 2002, ISSN: 1573-4803. DOI: 10.1023/A:1021020923437. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1021020923437>.
- [192] W. W. Gerberich, Y. T. Chen, and C. S. John, “A short-time diffusion correlation for hydrogen-induced crack growth kinetics,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 6, no. 8, pp. 1485–1498, Aug. 1975, ISSN: 0360-2133, 1543-1940. DOI: 10.1007/BF02641960. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF02641960>.

- [193] G. Shek and D. Graham, "Effects of Loading and Thermal Maneuvers on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5 Nb Alloys," in *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*, C. Eucken and L. Van Swam, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 1989, pp. 89–89–22, ISBN: 978-0-8031-1199-8. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP18859S>.
- [194] IAEA, "International Atomic Energy Agency, Delayed Hydride Cracking of Zirconium alloy fuel cladding," Vienna, Tech. Rep. IAEA-TECDOC-1649, 2010.
- [195] L. M.R. and P. M.P., "DHC behaviour of Irradiated Zr-2.5Nb Pressure Tubes Up to 365 °C," vol. 1, Beijing, 2005.
- [196] S. Sunil, A. Gopalan, A. Bind, R. Sharma, T. Murty, and R. Singh, "Effect of radial hydride on delayed hydride cracking behaviour of Zr-2.5Nb pressure tube material," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 542, p. 152 457, Dec. 2020, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152457. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311520310655>.
- [197] V. A. Markelov, A. Y. Gusev, P. V. Kotov, V. V. Novikov, and N. S. Saburov, "Temperature dependences of the delayed hydride cracking rate of fuel claddings made of zirconium alloys of various compositions," *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2014, no. 4, pp. 341–346, Apr. 2014, ISSN: 0036-0295, 1555-6255. DOI: 10.1134/S0036029514040077. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1134/S0036029514040077>.
- [198] P Efsing and K Pettersson, "The Influence of Temperature and Yield Strength on Delayed Hydride Cracking in Hydrided Zircaloy-2," in *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*, E. Bradley and G. Sabol, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 1996, pp. 394–394–11, ISBN: 978-0-8031-2406-6. DOI: 10.1520/STP16182S. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP16182S>.
- [199] C. Coleman, "Acoustic emission from zirconium alloys during mechanical and fracture testing," Canada, Tech. Rep. AECL-9111, 1986. [Online]. Available: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:20007763](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:20007763).
- [200] P. A. Raynaud, D. A. Koss, and A. T. Motta, "Crack growth in the through-thickness direction of hydrided thin-wall Zircaloy sheet," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, no. 1-3, pp. 69–82, Jan. 2012, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.09.005. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311511008385>.
- [201] P. Kreyens, W. Bourgeois, C. White, P. Charpentier, B. Kammenzind, and D. Franklin, "Lifetime embrittlement of reactor core materials," United States, Tech. Rep. WAPD-T-3046, 1994.
- [202] P. A. Raynaud, D. A. Koss, A. T. Motta, *et al.*, "Fracture Toughness of Hydrided Zircaloy-4 Sheet Under Through-Thickness Crack Growth Conditions," *Journal of ASTM International*, vol. 5, no. 1, p. 101 183, 2008, ISSN: 1546962X. DOI: 10.1520/JAI101183. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?JAI101183>.
- [203] M. Le Saux, J. Besson, and S. Carassou, "A model to describe the mechanical behavior and the ductile failure of hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25 °C and 480 °C," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 466, pp. 43–55, Nov. 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.026. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311515301124>.
- [204] X.-Z. Suo and A. Combescure, "On the application of G() method and its comparison with De Lorenzi's approach," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 135, no. 2, pp. 207–224, Jun. 1992, ISSN: 00295493. DOI: 10.1016/0029-5493(92)90223-I. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002954939290223I>.

- [205] S. Allegre, L. Sachot, and O. Rabouille, "Method of analyzing an image of hydrides in a metal alloy, notably in a nuclear fuel cladding alloy.," pat., 2011. [Online]. Available: <https://www.freepatentsonline.com/y2011/0116680.html>.
- [206] B. Rais, J. Garnier, E. Pons, B. Marini, and J. Besson, "Determination of the fracture toughness of a 9Cr ODS steel fuel cladding using the pin loading Tension test," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 290, p. 109499, Sep. 2023, ISSN: 00137944. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2023.109499. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013794423004575>.
- [207] C. Coleman, V. Grigoriev, V. Inozemtsev, *et al.*, "The Effect of Microstructure on Delayed Hydride Cracking Behavior of Zircaloy-4 Fuel Cladding—An International Atomic Energy Agency Coordinated Research Program," in *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium*, M. Limbäck and P. Barbéris, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Apr. 2012, pp. 544–574, ISBN: 978-0-8031-7515-0.
- [208] C. Simpson and C. Ells, "Delayed hydrogen embrittlement in Zr-2.5 wt % Nb," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 52, no. 2, pp. 289–295, Oct. 1974, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(74)90174-3. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311574901743>.
- [209] M. Puls, "On the consequences of hydrogen supersaturation effects in Zr alloys to hydrogen ingress and delayed hydride cracking," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 165, no. 2, pp. 128–141, May 1989, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(89)90241-9. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311589902419>.
- [210] E. Lacroix, "Hydrogen Distribution in Zircaloy under a temperature gradient: A benchmark study," Ph.D. dissertation.
- [211] M. Le Saux, J. Besson, S. Carassou, C. Poussard, and X. Averty, "A model to describe the anisotropic viscoplastic mechanical behavior of fresh and irradiated Zircaloy-4 fuel claddings under RIA loading conditions," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 378, no. 1, pp. 60–69, Aug. 2008, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.04.017. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311508002481>.
- [212] J. Rice, "The mechanics of earthquake rupture," *Physic of the Earth's Interior*, 1980.
- [213] M. Le Saux, J. Besson, S. Carassou, C. Poussard, and X. Averty, "Behavior and failure of uniformly hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25°C and 480°C under various stress states, including RIA loading conditions," *Engineering Failure Analysis*, vol. 17, pp. 683–700, Apr. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2009.07.001>.
- [214] F. Onimus, S. Doriot, and J.-L. Béchade, "Radiation Effects in Zirconium Alloys," in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, 2020, pp. 1–56, ISBN: 978-0-08-102866-7. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11759-X. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012803581811759X>.
- [215] M. Griffiths, R. Gilbert, V. Fidleris, R. Tucker, and R. Adamson, "Neutron damage in zirconium alloys irradiated at 644 to 710 k," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 150, no. 2, pp. 159–168, Oct. 1987, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(87)90071-7. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311587900717>.
- [216] A. Jostsons, P. Kelly, and R. Blake, "The nature of dislocation loops in neutron irradiated zirconium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 66, no. 3, pp. 236–256, May 1977, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(77)90113-1. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311577901131>.

- [217] D. Northwood, R. Gilbert, L. Bahen, *et al.*, “Characterization of neutron irradiation damage in zirconium alloys — an international “round-robin” experiment,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 79, no. 2, pp. 379–394, Feb. 1979, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(79)90103-X. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002231157990103X>.
- [218] M. Griffiths and R. Gilbert, “The formation of c-component defects in zirconium alloys during neutron irradiation,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 150, no. 2, pp. 169–181, Oct. 1987, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(87)90072-9. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311587900729>.
- [219] R. Holt and R. Gilbert, “C-Component dislocations in neutron irradiated zircaloy-2,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 116, no. 1, pp. 127–130, May 1983, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(83)90301-X. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002231158390301X>.
- [220] S.-M. Liu, I. J. Beyerlein, and W.-Z. Han, “Two-dimensional vacancy platelets as precursors for basal dislocation loops in hexagonal zirconium,” *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, p. 5766, Nov. 2020, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-020-19629-5. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-19629-5>.
- [221] L. Tournadre, F. Onimus, J.-L. Béchade, *et al.*, “Toward a better understanding of the hydrogen impact on the radiation induced growth of zirconium alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, no. 1-3, pp. 222–231, Oct. 2013, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.045. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311513007903>.
- [222] L. Howe and W. Thomas, “The effect of neutron irradiation on the tensile properties of zircaloy-2,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 2, no. 3, pp. 248–260, Sep. 1960, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(60)90059-3. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311560900593>.
- [223] B. Bourdilliau, F. Onimus, C. Cappelaere, *et al.*, “Impact of Irradiation Damage Recovery During Transportation on the Subsequent Room Temperature Tensile Behavior of Irradiated Zirconium Alloys,” *Journal of ASTM International*, vol. 7, no. 9, p. 103006, 2010, ISSN: 1546962X. DOI: 10.1520/JAI103006. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?JAI103006>.
- [224] H. Higgy and F. Hammad, “Effect of neutron irradiation on the tensile properties of zircaloy-2 and zircaloy-4,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 44, no. 2, pp. 215–227, Aug. 1972, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(72)90099-2. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311572900992>.
- [225] S Sagat, C. Coleman, M Griffiths, and B. Wilkins, “The Effect of Fluence and Irradiation Temperature on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb,” in *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*, A. Garde and E. Bradley, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 1994, pp. 35–35–27, ISBN: 978-0-8031-2011-2. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP15183S>.
- [226] T. Onchi, H. Kayano, and Y. Higashiguchi, “The inhomogeneous deformation behaviour of neutron irradiated Zircaloy-2,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 88, no. 2-3, pp. 226–235, Feb. 1980, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/0022-3115(80)90278-0. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022311580902780>.
- [227] J. Schemel and H. Rosenbaum, Eds., *Zirconium in Nuclear Applications*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 1974, ISBN: 978-0-8031-0757-1. DOI: 10.1520/STP551-EB. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP551-EB>.

- [228] Z. Pan, S St Lawrence, P. Davies, M Griffiths, and S Sagat, “Effect of Irradiation on the Fracture Properties of Zr-2.5Nb Pressure Tubes at the End of Design Life,” *Journal of ASTM International*, vol. 2, no. 9, p. 12436, 2005, ISSN: 1546962X. DOI: 10.1520/JAI12436. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?JAI12436>.
- [229] K. Une, S. Ishimoto, Y. Etoh, *et al.*, “The terminal solid solubility of hydrogen in irradiated Zircaloy-2 and microscopic modeling of hydride behavior,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 389, no. 1, pp. 127–136, May 2009, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.017. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311509000282>.
- [230] P. Vizcaino, A. Banchik, and J. Abriata, “Hydride phase dissolution enthalpy in neutron irradiated Zircaloy-4,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 336, no. 1, pp. 54–64, Jan. 2005, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.08.013. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311504006919>.
- [231] P. Vizcaíno, A. V. Flores, P. B. Bozzano, *et al.*, “Hydrogen Solubility and Microstructural Changes in Zircaloy-4 Due to Neutron Irradiation,” *Journal of ASTM International*, vol. 8, no. 1, p. 102949, 2011, ISSN: 1546962X. DOI: 10.1520/JAI102949. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?JAI102949>.
- [232] F. Li, S. Li, G. Liu, X. Chen, and Y. Wang, “Formation and characterization of circular -hydride in Zircaloy-4 under ion irradiation,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 513, pp. 1–7, Jan. 2019, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.10.042. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311518304860>.
- [233] Y. Shinohara, H. Abe, T. Iwai, *et al.*, “*In Situ* TEM Observation of Growth Process of Zirconium Hydride in Zircaloy-4 during Hydrogen Ion Implantation,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 46, no. 6, pp. 564–571, Jun. 2009, ISSN: 0022-3131, 1881-1248. DOI: 10.1080/18811248.2007.9711563. [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/18811248.2007.9711563>.
- [234] K.-N. Jang and K.-T. Kim, “The effect of neutron irradiation on hydride reorientation and mechanical property degradation of zirconium alloy cladding,” *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 49, no. 7, pp. 1472–1482, Oct. 2017, ISSN: 17385733. DOI: 10.1016/j.net.2017.05.006. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1738573317303327>.
- [235] N. Oono, R. Kasada, T. Higuchi, *et al.*, “Comparison of irradiation hardening and microstructure evolution in ion-irradiated delta and epsilon hydrides,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, no. 1-3, S826–S829, Nov. 2013, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.013. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311513004972>.
- [236] I. J. Cherubin, M. Topping, and M. R. Daymond, “Evaluation of irradiation hardening in proton-irradiated -zirconium hydride and Zr2.5Nb,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 562, p. 153600, Apr. 2022, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153600. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311522000964>.
- [237] P. Efsing and K. Pettersson, “Delayed Hydride Cracking in Irradiated Zircaloy Cladding,” in *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*, G. Sabol and G. Moan, Eds., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, Jan. 2000, pp. 340–340–16, ISBN: 978-0-8031-2499-8. [Online]. Available: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?STP14307S>.
- [238] P. K. Shah, J. Dubey, A. Kumar, *et al.*, “Delayed hydride crack growth study on irradiated Zr–2.5Nb pressure tube,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 460, pp. 1–4, May 2015, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.01.046. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311515000616>.

- [239] G. Ding, Z. Xia, J. Zhang, *et al.*, “Effects of irradiation on the multi-field coupling delayed hydride cracking behavior of zirconium alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 563, p. 153 605, May 2022, ISSN: 00223115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153605. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311522001015>.
- [240] E08 Committee, “Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K<sub>Ic</sub> of Metallic Materials,” ASTM International, Tech. Rep., 2010. DOI: 10.1520/E0399-08. [Online]. Available: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E399-08>.



## RÉSUMÉ

---

Après leur utilisation dans les réacteurs nucléaires, les crayons combustibles gainés en alliage de zirconium doivent être entreposés. Au vu du taux de remplissage important des piscines d'entreposage, l'entreposage à sec est envisagé comme solution alternative. Suivant les conditions associées, un phénomène mécano-chimique appelé fissuration différée par hydruration (DHC pour *delayed hydride cracking*) pourrait se manifester. Ce phénomène se déroule en trois étapes itératives : (i) la diffusion de l'hydrogène en solution vers une potentielle fissure préexistante sous l'effet du gradient de contrainte ; (ii) l'augmentation de la concentration d'hydrogène en pointe de fissure jusqu'à la limite de solubilité, provoquant la précipitation de cet hydrogène sous la forme d'hydrides et la croissance de ceux-ci ; (iii) la rupture de la zone fragilisée par les hydrides une fois que le facteur d'intensité des contraintes atteint une valeur seuil de ténacité notée  $K_{I_{DHC}}$ . La répétition de ces trois étapes peut mener à la propagation fragile progressive de la fissure. L'objectif de cette thèse est de quantifier la ténacité des gaines combustibles en Zircaloy-4 détendu hydruré en cas de DHC, et de fournir un modèle prédictif de propagation de fissure dans l'épaisseur de la gaine. La synthèse bibliographique a permis de quantifier l'influence de plusieurs paramètres (matériau, température, concentration en hydrogène) sur la valeur de  $K_{I_{DHC}}$ , et de mettre en évidence qu'aucune donnée dans la littérature n'est disponible sur ce matériau dans cette direction de propagation. Afin de pallier ce manque, une procédure expérimentale utilisant des éprouvettes de type C-ring entaillées, pré-fissurées a été développée. Cette procédure, couplée à une modélisation par éléments finis, a permis de déterminer la ténacité en cas de DHC et la vitesse de propagation de la fissure  $v_{DHC}$  à trois températures (150, 200 et 250 °C). Dans cet intervalle de température, la valeur de  $K_{I_{DHC}}$  reste constante, environ égale à  $8.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , et la vitesse augmente, passant de  $4.4 \times 10^{-9}$  (à 150 °C) à  $3.7 \times 10^{-7}$  m/s (à 250 °C). De plus, le dispositif expérimental permet de réaliser des essais de ténacité sans DHC. Les valeurs de ténacité  $K_{I_c}$  ont été déterminées à 25, 200 et 250 °C. La fragilisation des gaines par la DHC, réduisant de moitié la valeur de ténacité est ainsi mise en évidence. En se basant sur ces expériences, un modèle éléments finis a été développé afin de reproduire numériquement le phénomène de DHC. Ce modèle permet de coupler le comportement mécanique du matériau à la présence d'hydrogène et d'hydrides en prenant en compte les cinétiques de diffusion de l'hydrogène, et de germination, croissance et dissolution des hydrides. La propagation de la fissure a été modélisée à l'aide d'un modèle de zone cohésive. Le couplage de tous ces éléments permet de retrouver les valeurs expérimentales de  $K_{I_{DHC}}$ , de  $v_{DHC}$  et du temps d'incubation, c'est-à-dire du temps nécessaire avant amorçage de la fissure. Afin de prédire qualitativement le comportement des gaines irradiées vis-à-vis de la DHC, l'effet de l'irradiation est discuté sur la base de cette modélisation et des données de la littérature.

## MOTS CLÉS

---

Fissuration différée par hydruration, Ténacité, Zircaloy-4, Eléments finis, Zone cohésive

## ABSTRACT

---

After being used in nuclear reactors, fuel rods are stored. Given the occupancy of storage pools, dry storage is considered as an alternative solution. Depending on the associated conditions, a mechanico-chemical phenomenon called Delayed Hydride Cracking (DHC) may occur in the zirconium alloy cladding tubes. This phenomenon unfolds in three iterative steps: (i) the diffusion of hydrogen in solution towards a potential pre-existing crack under the influence of the stress gradient; (ii) the increase in hydrogen concentration at the crack tip to the solubility limit, causing the precipitation of hydrogen in the form of hydrides and their growth; (iii) the fracture of the zone that is embrittled by hydrides once the stress intensity factor reaches a threshold toughness value noted  $K_{I_{DHC}}$ . The repetition of these three steps can lead to the progressive brittle propagation of the crack. The objective of this thesis is to quantify the toughness of cold-worked stress-relieved Zircaloy-4 hydrided fuel cladding in the case of DHC and to provide a predictive model of crack propagation within the cladding thickness. A literature review has quantified the influence of several parameters (material, temperature, hydrogen concentration) on the value of  $K_{I_{DHC}}$ , highlighting that no data in the literature are available on this material in this propagation direction. To address this lack of data, an experimental procedure using pre-cracked notched C-ring specimens has been developed. Coupling this procedure with finite element modeling, provided the toughness in the case of DHC and the crack propagation velocity  $v_{DHC}$  at three temperatures (150, 200 and 250 °C). In this temperature range, the value of  $K_{I_{DHC}}$  remains constant, approximately equal to  $8.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , and the velocity increases from  $4.4 \times 10^{-9}$  (at 150 °C) to  $3.7 \times 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (at 250 °C). Furthermore, the experimental setup allows for toughness tests without DHC. Toughness values  $K_{I_c}$  were determined at 25, 200 and 250 °C, revealing embrittlement of the cladding due to DHC, halving the measured toughness value without DHC. Based on these experiments, a finite element model was developed to numerically reproduce the DHC phenomenon. This model couples the mechanical behavior of the material with the presence of hydrogen and hydrides, considering the kinetics of hydrogen diffusion, and the germination, growth, and dissolution of hydrides. Crack propagation was modeled using a cohesive zone model. The obtained numerical results are consistent with the experimental values of  $K_{I_{DHC}}$ ,  $v_{DHC}$ , and incubation time, i.e., the time required before the crack initiation. To qualitatively predict the behavior of irradiated cladding with respect to DHC, the effect of irradiation is discussed based on this modeling and literature data.

## KEYWORDS

---

Delayed hydride cracking, Fracture toughness, Zircaloy-4, Finite element, Cohesive zone model