

# THÈSE

## Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA

présentée devant  
**L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

pour obtenir  
**le grade de docteur**

École Doctorale : Mécanique, Énergétique, Génie Civil, Acoustique  
Spécialité : Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil

par  
**Vincent BUSSER**

Soutenue publiquement le 27 Mars 2009 devant la Commission d'Examen

### JURY

---

E. ANDRIEU	Professeur	Président
V. DOQUET	Directrice de recherche	Rapporteur
C. LEMAIGNAN	Professeur	Examineur
A. MOTTA	Professeur	Rapporteur
M.-C. BAIETTO	Directrice de recherche	Directrice de thèse
J. DESQUINES	Ingénieur-Chercheur	Co-encadrant
J.-P. MARDON	Expert International AREVA	Invité
C. DURIEZ	Ingénieur-Chercheur	Invité

LaMCoS - UMR CNRS 5259 - INSA de Lyon  
20 avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne Cedex (France)

*Cette thèse a été préparée à l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) -  
Direction de Prévention des Accidents Majeurs*



**INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quadriennal  
2007-2010**

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://sakura.cpe.fr/ED206">http://sakura.cpe.fr/ED206</a>  M. Jean Marc LANCELIN  Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://www.insa-lyon.fr/eea">http://www.insa-lyon.fr/eea</a> M. Alain NICOLAS Insa : D. BARBIER ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2">http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</a>  M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
<b>EDIIS</b>	<b>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</b> <a href="http://ediis.univ-lyon1.fr">http://ediis.univ-lyon1.fr</a>  M. Alain MILLE  Secrétariat : I. BUISSON	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - EDIIS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 44 80 53 <a href="mailto:ediis@liris.cnrs.fr">ediis@liris.cnrs.fr</a> - alain.mille@liris.cnrs.fr
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</b>  Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
<b>Matériaux</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b>  M. Jean Marc PELLETIER  Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
<b>Math IF</b>	<b>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</b>  M. Pascal KOIRAN  Insa : G. BAYADA	M.Pascal KOIRAN Ecole Normale Supérieure de Lyon 46 allée d'Italie 69364 LYON Cédex 07 Tél : 04.72.72 84 81 Fax : 04 72 72 89 69 <a href="mailto:Pascal.koiran@ens-lyon.fr">Pascal.koiran@ens-lyon.fr</a> Secrétariat : Fatine Latif - latif@math.univ-lyon1.fr
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b>  M. Jean Louis GUYADER  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 18 87 12 mega@lva.insa-lyon.fr
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b>  M. BRAVARD Jean Paul  Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. BRAVARD Jean Paul Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Jean-paul.bravard@univ-lyon2.fr">Jean-paul.bravard@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



# Remerciements

Je remercie en premier lieu, Jean Desquines, mon tuteur IRSN, qui a été à l'origine de cette thèse et qui l'a encadrée. Je te remercie de m'avoir fait confiance. Ta constante disponibilité et ton soutien permanent ont été déterminants dans l'aboutissement de ce travail. Je tiens également à remercier Marie-Christine Baietto, ma directrice de thèse pour m'avoir soutenu et encadré durant ces trois années. Je te remercie de tes nombreux conseils et de ta disponibilité permanente.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Eric Andrieu pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury, ainsi qu'à Véronique Doquet et Arthur Motta pour avoir accepté la tâche souvent longue et difficile de rapporteur de ce mémoire de thèse. Leurs remarques ont permis d'améliorer la qualité de ce mémoire. Je remercie également Clément Lemaignan pour sa participation au jury et pour les suggestions d'amélioration du mémoire.

Je remercie également AREVA-NP pour le cofinancement de ce travail et, en particulier, Jean-Paul Mardon et Jean-Jérôme Vermoyal. Ils ont toujours été attentifs à ce travail et ils nous ont permis d'avancer significativement sur certains points en nous offrant la possibilité de réaliser certains essais déterminants dans leurs laboratoires.

Je remercie Philippe Legrand, Bernard Guérin et Christophe Lorjoux de CEZUS/Paimboeuf pour leur aide dans la réalisation d'essais de pressurisation interne de tronçons de gaine.

Je remercie également Pierre Barberis et Jean-Paul Vassault de CEZUS/Ugine pour la réalisation de dosage azote et de révélations de grains sur nos échantillons.

Je ne manquerai pas de remercier également l'ensemble du personnel du IRSN/DPAM/SEREA/LEA pour leur gentillesse et pour m'avoir fait profiter de leur expérience. Merci à Stéphanie Fouquet et Christian Duriez pour avoir toujours été à l'écoute de mes problématiques et pour avoir collaboré à l'encadrement de ma thèse. Merci également à Gaëlle Montigny pour toute son aide apportée dans la réalisation de mes essais.

J'ai effectué ma thèse au sein de Laboratoire d'Etude du Combustible. Je remercie chaleureusement tous les membres de ce laboratoire pour m'avoir accueilli, aidé et soutenu durant la thèse. Je remercie particulièrement François Barré, chef de service, et Marc Petit, chef de mon laboratoire jusqu'aux derniers mois de cette thèse, pour m'avoir donné les moyens de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles. Je remercie également Olivier Marchand, chef du LEC durant les six derniers mois de thèse, de m'avoir fait suffisamment confiance pour donner une suite à cette collaboration.

Je remercie Marc Petit, Stéphanie Graf (IRSN/DSR) et Pauline Lepasant d'avoir accepté de procéder à une relecture attentive du mémoire.

Un merci particulier à Viviane Jegou, la secrétaire du LEC, pour son aide indispensable dans les tâches administratives et dans l'organisation de la finalisation de la thèse (mémoire et soutenance).

Merci à tous les doctorants et post-doctorants que j'ai rencontrés durant ces trois dernières

---

années : Fred, Pierre-Guy (dit PGV), Céline *de Marseille*, André, Céline, Laura, Julien, Florence, Guillaume...

Un merci très spécial à Jérôme pour le soutien permanent dans l'avancée de nos thèses respectives et surtout pour l'organisation sans faille du foot du vendredi soir. Merci à tous ceux qui ont participé à l'aventure de notre équipe lors des tournois inter-service de Cadarache.

Un grand merci à ma famille et plus particulièrement à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé malgré les nombreux kilomètres qui nous séparent. Merci également à eux d'avoir fait le déplacement depuis la Réunion spécialement pour ma soutenance.

Je ne peux finir cette liste sans remercier Virginie, qui me supporte au quotidien depuis de longues années. Elle a su me soutenir, m'encourager et m'aider grandement à mener à bien cette thèse.

# Résumé

En cas d'accident de réactivité, le comportement thermomécanique des gaines de crayons de combustible est fortement influencé par la présence de la couche d'oxyde formée sur les gaines en alliage de zirconium durant son irradiation en réacteur. L'initiation de fissures radiales dans la zircone, suivie de la desquamation de fragments ont un impact important sur la tenue mécanique de la gaine. L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes susceptibles de conduire à la desquamation de la couche d'oxyde sous l'effet de sollicitations mécaniques.

Des tronçons de gaines en Zircaloy-4 ont été oxydés artificiellement en air à 470°C. Des observations métallographiques de tronçons de gaine ayant subi l'oxydation artificielle ont révélé la présence de nombreuses fissures au sein de la zircone. Un code de modélisation mécanique de la croissance de la couche d'oxyde a été développé. Il permet la prédiction des profils de contraintes dans l'oxyde et la profondeur des fissures radiales initiées dans l'oxyde. Le modèle a été validé sur des essais de la littérature et sur les essais réalisés au cours de cette étude.

La fissuration-desquamation de la couche d'oxyde a été étudiée à partir d'examen métallographiques d'anneaux ayant subi un essai de compression d'anneau. L'analyse des données expérimentales a révélé une succession de plusieurs mécanismes : initiation de fissures radiales dans la couche d'oxyde, puis propagation radiale de ces fissures jusqu'à l'interface métal-oxyde et, enfin, bifurcation et propagation de la fissure le long de l'interface conduisant à la desquamation de fragments. Ces mécanismes ont été identifiés et caractérisés sur la couche d'oxyde formée dans les conditions de laboratoire de l'étude.

Une étude numérique a été initiée afin de simuler le comportement des gaines oxydées sous sollicitation mécanique. Le rôle-clé joué par les porosités circonférentielles sur la tenue mécanique des fragments d'oxyde a été démontré. Les résultats, bien que qualitatifs, sont plutôt cohérents avec une zircone de porosité circonférentielle importante, conformément aux examens métallographiques, et de faible contrainte à rupture.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Étude bibliographique</b>	<b>15</b>
2.1	Généralités sur les alliages de Zirconium . . . . .	16
2.1.1	Structure cristalline du zirconium . . . . .	16
2.1.2	Éléments d'addition d'alliages de zirconium . . . . .	17
2.1.3	Procédé d'élaboration des gaines de crayon de combustible . . . . .	18
2.1.4	Propriétés mécaniques et thermiques du Zircaloy-4 . . . . .	20
2.1.5	Recristallisation du Zircaloy-4 détendu . . . . .	22
2.2	Étude de l'oxydation des alliages de Zirconium . . . . .	23
2.2.1	Oxydation anodique . . . . .	23
2.2.2	Propriétés mécaniques de la zircone . . . . .	24
2.2.3	Cinétique d'oxydation et mécanismes de croissance de la couche d'oxyde . . . . .	24
2.2.4	Oxydation en condition de laboratoire . . . . .	30
2.2.5	Oxydation en condition de fonctionnement en réacteur . . . . .	41
2.2.6	Synthèse des mécanismes d'oxydation . . . . .	46
2.3	Endommagement de la zircone lors d'essais thermomécaniques . . . . .	47
2.3.1	Essais intégraux de type RIA . . . . .	47
2.3.2	Essais de fluage . . . . .	50
2.3.3	Essais d'éclatement . . . . .	52
2.3.4	Essais de traction uniaxiale . . . . .	53
2.3.5	Essais de flexion trois ou quatre points . . . . .	56
2.4	Modèles d'endommagement de films minces . . . . .	58
2.4.1	Transfert de sollicitation . . . . .	58
2.4.2	Modèle d'évolution de la fissuration dans le film . . . . .	59
2.4.3	Modélisation par éléments finis de la multifissuration du film . . . . .	62
2.5	Synthèse de l'étude bibliographique . . . . .	63
<b>3</b>	<b>Matériaux et techniques d'essais</b>	<b>67</b>

3.1	Description des matériaux de l'étude . . . . .	68
3.1.1	Matériaux vierges . . . . .	68
3.1.2	Oxydation de laboratoire . . . . .	68
3.2	Essais mécaniques de compression d'anneaux . . . . .	76
3.2.1	État de l'art de l'essai de compression d'anneau . . . . .	76
3.2.2	Étude préliminaire de dimensionnement et de caractérisation de l'essai . . . . .	77
3.2.3	Préparation des anneaux oxydés . . . . .	83
3.2.4	Dispositif de sollicitation mécanique . . . . .	83
3.2.5	Matrice d'essais mécaniques . . . . .	85
3.3	Essais mécaniques de pressurisation interne . . . . .	87
3.3.1	Dispositif de pressurisation interne . . . . .	87
3.3.2	Matrice d'essais . . . . .	87
3.4	Examen de la zircone au MEB . . . . .	89
3.4.1	Préparation des échantillons . . . . .	89
3.4.2	MEB . . . . .	89
3.4.3	Analyse des métallographies . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Essais et modélisation mécanique de l'oxydation des gaines</b>	<b>93</b>
4.1	Oxydation des gaines en air à 470°C . . . . .	94
4.1.1	État du matériau de gainage après oxydation . . . . .	94
4.1.2	Cinétique d'oxydation . . . . .	96
4.1.3	Mesures des déformations induites par l'oxydation . . . . .	97
4.1.4	Morphologie de la couche d'oxyde formée . . . . .	97
4.1.5	Caractérisation de l'oxyde sans sollicitation mécanique . . . . .	101
4.2	Modélisation du couplage mécanique-oxydation . . . . .	105
4.2.1	Bilan des déformations dans le métal et l'oxyde . . . . .	105
4.2.2	Identification de la déformation de croissance . . . . .	107
4.2.3	Interprétation analytique d'essais de déflexion . . . . .	109
4.2.4	Modélisation mécanique de l'oxydation : Modèle 1D . . . . .	115
4.2.5	Modélisation mécanique de l'oxydation : extension en 2D . . . . .	119
4.3	Comparaison des résultats du modèle avec des essais d'oxydation . . . . .	121
4.3.1	Essais de la littérature . . . . .	121
4.3.2	Essai de l'étude . . . . .	124
4.3.3	Déformations et contraintes dans l'oxyde et dans la gaine . . . . .	125
4.4	Discussions . . . . .	128
4.5	Synthèse . . . . .	135
<b>5</b>	<b>Étude expérimentale de l'endommagement de la zircone</b>	<b>137</b>

5.1	Méthodologie de dépouillement des essais . . . . .	138
5.1.1	Essai de compression d'anneau non oxydé . . . . .	138
5.1.2	Modélisation d'un essai de compression d'anneau oxydé . . . . .	146
5.2	Caractérisation de la fissuration d'oxyde après sollicitation mécanique . . . . .	152
5.2.1	Modélisation par éléments finis de l'essai RCT . . . . .	152
5.2.2	Métallographies post-essai . . . . .	152
5.2.3	Grandeurs expérimentales mesurées . . . . .	155
5.2.4	Corrélation des grandeurs expérimentales et des déformations locales . . . . .	156
5.2.5	Validation de la méthodologie de dépouillement . . . . .	157
5.3	Multifissuration de la zircone . . . . .	159
5.4	Propagation des fissures radiales . . . . .	166
5.5	Desquamation de la zircone . . . . .	170
5.6	Synthèse . . . . .	176
5.7	Discussions sur les mécanismes d'endommagement d'une couche d'oxyde formée en vapeur à 400°C . . . . .	177
<b>6</b>	<b>Modélisation de la multifissuration de la zircone</b>	<b>181</b>
6.1	Modélisation de la zircone dense . . . . .	182
6.1.1	Mesures d'ouvertures de fissures . . . . .	182
6.1.2	Hypothèses de modélisation . . . . .	183
6.1.3	Calcul des ouvertures de fissures . . . . .	184
6.1.4	Profil de contraintes dans l'oxyde . . . . .	184
6.2	Modélisation de la zircone poreuse . . . . .	186
6.2.1	Mécanisme de fragmentation de l'oxyde lors de l'oxydation . . . . .	186
6.2.2	Mécanisme de fragmentation de l'oxyde sous sollicitation mécanique . . . . .	194
6.3	Synthèse . . . . .	200
<b>7</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>201</b>
<b>A</b>	<b>Déformations circonférentielles d'une plaque en flexion</b>	<b>205</b>
<b>B</b>	<b>Rappels sur les grandeurs rationnelles et conventionnelles</b>	<b>207</b>
<b>C</b>	<b>Caractéristiques principales des essais</b>	<b>209</b>
C.1	Tronçon RX30 . . . . .	210
C.2	Tronçon RX40 . . . . .	211
C.3	Tronçon RX60 . . . . .	213
C.4	Tronçon RX80 . . . . .	215
C.5	Tronçon RX110 . . . . .	217

C.6	Tronçon SR40 . . . . .	219
C.7	Tronçon SR60 . . . . .	221
C.8	Tronçon RX70 . . . . .	222
C.9	Tronçon RX90 . . . . .	223
<b>Bibliographie</b>		<b>224</b>

# Chapitre 1

## Introduction

Le cœur d'un Réacteur à Eau sous Pression (REP) est constitué d'assemblages combustibles (au nombre de 157 pour un réacteur de puissance 900 MWe) (cf. FIG. 1.1). Ces assemblages sont disposés verticalement dans la cuve du réacteur dans laquelle l'eau du circuit primaire circule. Chaque assemblage combustible est composé de crayons combustibles, de tubes guides servant au passage des barres de contrôle et d'un tube d'instrumentation. Un crayon combustible est constitué d'une gaine de combustible contenant 256 pastilles cylindriques d'oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) ou d'oxyde mixte d'uranium et plutonium (MOX).

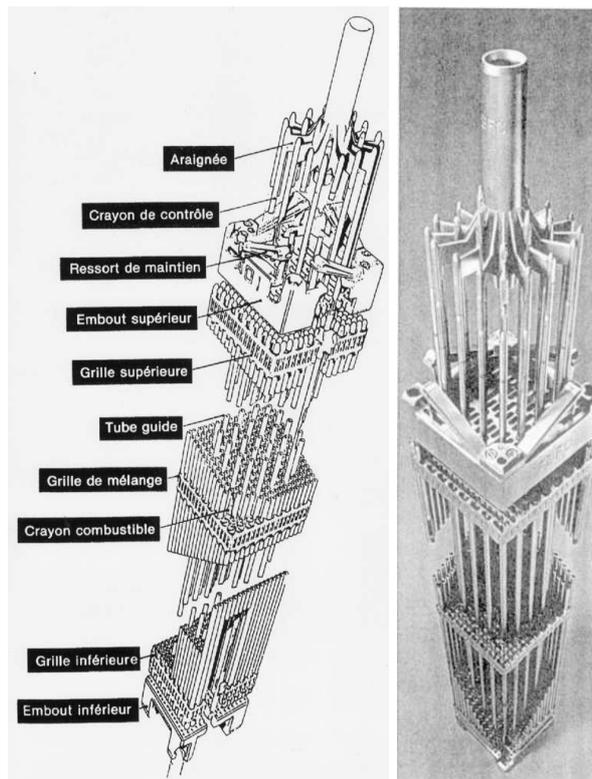


FIG. 1.1 – Assemblage combustible

Dans un réacteur, le contrôle permanent de la réaction en chaîne est assuré grâce à des barres de contrôle qui absorbent les neutrons. Ces barres sont mobiles dans le cœur du réacteur : elles peuvent être remontées ou extraites en fonction du nombre de neutrons à absorber. Elles permettent ainsi de piloter le réacteur. De plus, en cas d'incident, l'enfoncement complet de ces barres au sein du combustible stoppe presque instantanément la réaction en chaîne.

Depuis plus de 20 ans, la politique énergétique française est marquée par la prépondérance du secteur nucléaire, qui représente aujourd'hui plus de 80% de la production totale d'électricité. La France, en raison de sa pauvreté en ressources énergétiques fossiles, se doit de garantir l'approvisionnement énergétique à long terme et dans les meilleures conditions économiques possibles.

Un des enjeux de la Recherche et Développement relative aux combustibles relève principalement du domaine économique. La possibilité d'accroître d'un an le temps de séjour du combustible en réacteur, générerait des économies considérables pour l'exploitant. A l'heure actuelle, le taux maximum de combustion des crayons de combustible, en oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  est de  $52 \text{ GWj/tU}^1$  depuis 1998. Dans le cadre de la gestion des cœurs de réacteurs, la volonté d'EDF est de consommer le combustible  $\text{UO}_2$  jusqu'à des taux de combustion supérieurs. Cependant, si la hausse du taux de combustion a une incidence économique très importante pour EDF, elle impose de s'assurer de la bonne résistance du crayon à haut taux de combustion en cas de scénario accidentel.

L'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) réalise des recherches et des expertises scientifiques dans les domaines de la sûreté nucléaire et de la radioprotection. Dans le cadre de la sûreté des installations, le Service d'Etude et de Modélisation du Combustible en situation Accidentelle (SEMCA) de l'IRSN effectue des recherches sur la modélisation du comportement thermomécanique du combustible des réacteurs nucléaires en dehors des conditions nominales de fonctionnement.

Le type d'accident, envisagé dans cette étude, est un accident de réactivité (*RIA Reactivity Initiated Accident*) lié à l'éjection d'une grappe de contrôle, qui sert à piloter le réacteur, suite à la dépressurisation du système de maintien des barres de contrôle. Cet accident entraîne une augmentation rapide (de l'ordre de quelques millisecondes à une seconde) de la réactivité du cœur et un dépôt d'énergie significatif dans le combustible. Ce dépôt d'énergie peut conduire le combustible jusqu'à la fusion et la gaine jusqu'à la rupture.

L'un des principes majeurs de la sûreté des installations nucléaires est de maîtriser en toutes circonstances le confinement de la radioactivité. Pour cela, la méthode consiste à surveiller très étroitement les trois barrières qui, en fonctionnement normal, s'interposent entre ces produits dangereux et l'atmosphère.

- La première barrière est constituée par **la gaine** qui enveloppe les crayons de combustible. Les produits radioactifs générés dans les pastilles de combustible sont retenus à l'intérieur du gainage.
- Les crayons combustibles baignent dans l'eau primaire qui circule en circuit fermé entre le cœur et les boucles des générateurs de vapeur. **Le circuit primaire** constitue une deuxième enveloppe capable de retenir la dispersion des produits radioactifs contenus dans le combustible si les gaines étaient défaillantes.
- **L'enceinte de confinement** est constituée par le grand bâtiment cylindrique (environ 50 m de diamètre et 60 m de hauteur) qui est placé en dépression afin d'assurer la meilleure étanchéité possible.

---

<sup>1</sup>Le taux de combustion mesure la durée de vie d'un combustible et s'exprime par l'énergie totale libérée au cours de la vie du combustible par unité de masse de celui-ci en considérant la masse de métal lourd d'uranium. L'unité est donc le  $\text{GWj/tU}$

---

## Objectifs de l'étude

Ce travail, réalisé au sein du SEMCA et cofinancé par AREVA-NP, s'inscrit dans le cadre de programmes de recherche visant à la compréhension et la simulation du comportement de crayons combustibles lors de transitoire accidentels de type RIA dans les REP.

Lors de son fonctionnement nominal, une réaction d'oxydation de la gaine de combustible par le caloporteur (eau) se produit. Il en résulte la formation d'une couche d'oxyde pouvant atteindre des épaisseurs de 100  $\mu\text{m}$ . Sous l'effet du chargement thermomécanique de type RIA du combustible, cette couche d'oxyde se fissure radialement. Ces fissures s'initient au niveau de la peau externe de la couche d'oxyde et se propagent en direction de l'interface métal-oxyde. On observe parfois, à l'approche de l'interface métal-oxyde, la bifurcation puis la propagation de la fissure suivant la direction circonférentielle de la gaine, donnant naissance à des zones desquamées. Cette desquamation entraîne des modifications de comportement thermomécanique de la gaine. Par exemple, elle a pour conséquence d'améliorer les échanges gaine-réfrigérant. La gaine est ainsi plus froide au voisinage de la zone desquamée. Une partie de l'hydrogène libérée lors de la réaction d'oxydation induit la précipitation d'hydrures. Ces hydrures ont un effet fragilisant sur la tenue mécanique de la gaine sous sollicitation mécanique. Ces hydrures diffusent dans les zones les plus froides. Par conséquent, les zones desquamées deviennent relativement plus fragile. La desquamation peut donc conduire à la rupture de la première barrière de protection.

Cette étude a pour but la compréhension et la caractérisation des mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde sur des gaines fortement oxydées soumises à des déformations mécaniques représentatives du chargement de type RIA. L'identification des mécanismes sera approfondie par des modélisations mécaniques du comportement de la couche d'oxyde.

## Démarche de l'étude

Une première réflexion consiste en la définition d'un programme expérimental permettant l'observation de la fissuration-desquamation de la couche d'oxyde. Compte tenu des coûts et des difficultés de mise en œuvre, les essais ne sont pas réalisés sur des matériaux irradiés à fort taux de combustion mais plutôt sur des matériaux simulants (hors irradiation).

Des oxydations en laboratoire sont nécessaires pour l'obtention d'épaisseurs d'oxyde représentatives de crayons irradiés à fort taux de combustion. Ces oxydations conduisent à la formation d'une couche d'oxyde dont la représentativité par rapport aux conditions d'oxydation en réacteur est discutée. La couche d'oxyde est notamment caractérisée par des distributions de fissures circonférentielles et radiales dont l'origine est attribuée au mécanisme de croissance de la zircone. Un effort particulier est donc fait pour interpréter la formation de ces fissures afin que le matériau simulant soit bien appréhendé. Une modélisation mécanique de la phase d'oxydation est proposée afin d'évaluer les niveaux de contraintes dans la couche d'oxyde puisque ceux-ci sont souvent évoqués comme des facteurs influençant l'état de fissuration de la zircone.

La deuxième étape est le choix d'un essai permettant l'endommagement de la couche d'oxyde sous sollicitation mécanique. Un état de l'art des essais habituellement mis en œuvre sur les gaines oxydées (essais de fluage, essais de pressurisation interne, essais de traction) est accompagné d'une analyse critique de chacun de ces essais. De tels essais répondent en partie à la problématique posée. Néanmoins, des essais de compression d'anneaux semblent plus adaptés à cette étude en raison de leur faible consommation en matière et de la large gamme de déformations mécaniques balayées au cours d'un seul essai. Les essais de compression d'anneaux n'étant pas normalisés, des

simulations par éléments finis sont réalisées en parallèle et permettent l'évaluation des contraintes et des déformations locales.

La troisième partie du programme expérimental concerne l'analyse des métallographies post-essais. Celles-ci ont mis en évidence un endommagement significatif de la zircone sous sollicitation mécanique. Trois mécanismes d'endommagement sont identifiés : la multifissuration de l'oxyde, la propagation de ces fissures radiales, la desquamation de fragment d'oxyde. Des critères pour chacun de ces mécanismes sont établis au moyen de la base de données générée par le dépouillement des métallographies.

Enfin, une démarche de modélisation du comportement de la couche d'oxyde est entreprise afin d'estimer une contrainte à rupture de la zircone. Les observations métallographiques de la couche d'oxyde révèlent une porosité importante dans la direction circonférentielle. L'influence de ces porosités circonférentielles est étudiée au moyen de modélisations par éléments finis sur une zircone dense et poreuse.

## Plan de l'étude

Ce document s'organise en six chapitres.

A la suite de ce premier chapitre d'introduction, le chapitre 2 concerne l'étude bibliographique de l'oxydation des matériaux de gainage et des essais mécaniques pouvant être utilisés pour étudier l'endommagement de la zircone. Des modèles d'endommagement de film mince sur substrat ductile seront brièvement exposés.

Le chapitre 3 présente l'ensemble des techniques d'essais mises en œuvre dans ce travail. Une étude préliminaire concernant le dimensionnement et la caractérisation de l'essai de compression d'anneau est notamment exposée.

Les résultats expérimentaux de l'oxydation sont présentés au chapitre 4. La cinétique d'oxydation, le gonflement de la gaine induit par l'oxydation et la distribution des fissures radiales et circonférentielles sont analysés. Ces observations mettent clairement en évidence l'interaction mécanique-oxydation. Une modélisation mécanique de l'oxydation est donc proposée et elle est ensuite validée sur des essais de la littérature et les essais réalisés au cours de la thèse. Le modèle couplant oxydation et mécanique s'avère être un outil adapté de prédiction de la fissuration radiale de la couche d'oxyde.

Dans le chapitre 5, les résultats des essais de compression sur matériaux non oxydé et oxydé sont détaillés. La méthodologie de calcul des déformations locales est précisée. La méthode d'analyse des métallographies post-essais et notamment la corrélation entre les grandeurs mesurées et les déformations mécaniques locales calculées est détaillée. Les trois mécanismes d'endommagement de la zircone sont ensuite caractérisés.

Le chapitre 6 est consacré à la modélisation du mécanisme de multifissuration de la couche d'oxyde lorsque celle-ci est sollicitée en traction. Des simulations par éléments finis de fragment d'oxyde avec une zircone dense et une zircone relativement poreuse dans la direction circonférentielle permettent d'évaluer l'influence de la porosité sur ce mécanisme. Cette partie fournit des outils indispensables à une extension future des critères obtenus sur matériau simulant vers un matériau représentatif.

# Chapitre 2

## Étude bibliographique

Il convient dans ce travail de réaliser, en premier lieu, une oxydation importante (jusqu'à 110  $\mu\text{m}$ ) des gaines. Les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde sur les alliages de zirconium sont présentés par la suite. Une attention particulière est portée à la description de l'état de fissuration de la couche d'oxyde, à l'issue d'une phase d'oxydation, afin de disposer d'un état de fissuration de référence de la zircone. Des essais mécaniques ayant déjà mis en évidence un endommagement mécanique de la couche d'oxyde sont recensés dans l'optique de la réalisation d'essais de sollicitation mécanique de la zircone. Une analyse critique des essais de la littérature est proposée et motivera par la suite le choix d'un essai mécanique pour le présent travail. Le système étudié étant analogue à un film mince sur substrat ductile sollicité en traction, une bibliographie des principes de modélisations de la fissuration de couches minces est présentée. Ces modèles pourront éventuellement être mis en œuvre pour la simulation des essais réalisés dans ce travail.

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Généralités sur les alliages de Zirconium</b>	<b>16</b>
2.1.1	Structure cristalline du zirconium	16
2.1.2	Éléments d'addition d'alliages de zirconium	17
2.1.3	Procédé d'élaboration des gaines de crayon de combustible	18
2.1.4	Propriétés mécaniques et thermiques du Zircaloy-4	20
2.1.5	Recristallisation du Zircaloy-4 détendu	22
<b>2.2</b>	<b>Étude de l'oxydation des alliages de Zirconium</b>	<b>23</b>
2.2.1	Oxydation anodique	23
2.2.2	Propriétés mécaniques de la zircone	24
2.2.3	Cinétique d'oxydation et mécanismes de croissance de la couche d'oxyde	24
2.2.4	Oxydation en condition de laboratoire	30
2.2.5	Oxydation en condition de fonctionnement en réacteur	41
2.2.6	Synthèse des mécanismes d'oxydation	46
<b>2.3</b>	<b>Endommagement de la zircone lors d'essais thermomécaniques</b>	<b>47</b>
2.3.1	Essais intégraux de type RIA	47
2.3.2	Essais de fluage	50
2.3.3	Essais d'éclatement	52
2.3.4	Essais de traction uniaxiale	53
2.3.5	Essais de flexion trois ou quatre points	56
<b>2.4</b>	<b>Modèles d'endommagement de films minces</b>	<b>58</b>
2.4.1	Transfert de sollicitation	58
2.4.2	Modèle d'évolution de la fissuration dans le film	59
2.4.3	Modélisation par éléments finis de la multifissuration du film	62
<b>2.5</b>	<b>Synthèse de l'étude bibliographique</b>	<b>63</b>

---

## 2.1 Généralités sur les alliages de Zirconium

Un assemblage combustible est composé de 264 crayons combustibles, de 24 tubes guides servant au passage des barres de contrôle (constituées d'un matériau permettant de capturer les neutrons) et d'un tube d'instrumentation. Cet assemblage est rigidifié par des grilles de maintien liées aux tubes guides. Un crayon combustible est constitué d'une gaine métallique contenant des pastilles de combustible cylindriques. La gaine de combustible est un tube en alliage de zirconium, d'une longueur d'environ 4 m, d'un diamètre externe de 9,52 mm et d'épaisseur 0,57 mm. L'un des alliages le plus fréquemment utilisé est le Zircaloy-4 bas-étain à l'état métallurgique détendu. Le choix du zirconium permet de combiner plusieurs propriétés :

1. une très faible absorption de neutrons. La gaine peut donc servir de barrière entre le combustible et le réfrigérant sans modifier le rendement neutronique du réacteur ;
2. une excellente tenue à la corrosion dans l'eau aux températures de fonctionnement (280°C à 400°C) ;
3. de très bonnes propriétés mécaniques à ces températures associées à une bonne stabilité de ses caractéristiques sous irradiation.

Les deux dernières propriétés sont déterminantes car d'autres métaux possèdent une faible section de capture neutronique, comme l'aluminium par exemple. Cependant, leur résistance à la corrosion en présence d'eau se dégrade nettement lorsque la température augmente.

### 2.1.1 Structure cristalline du zirconium

Le diagramme de phase du Zirconium-Oxygène (Zr-O) est présenté en FIG. 2.1.

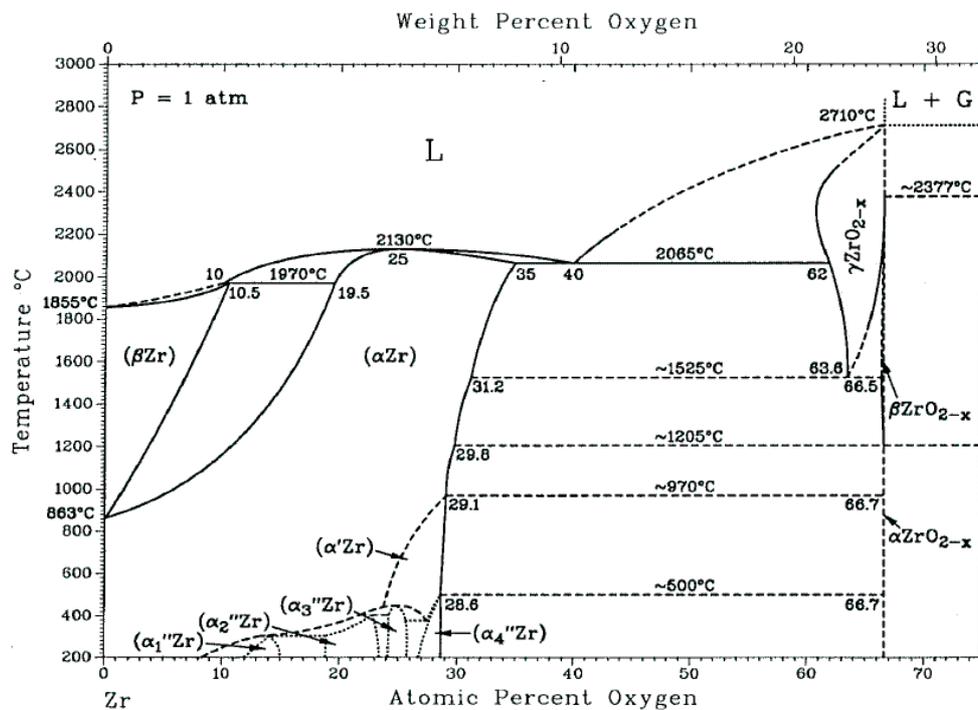


FIG. 2.1 – Diagramme de phase Zr-O, d'après [Abriata 86]

Il existe deux phases allotropiques du zirconium (cf. FIG. 2.1) :

- phase  $\alpha$ -Zr de structure hexagonale compacte. A température ambiante, cette phase est présente dans les alliages de Zirconium,
- phase  $\beta$ -Zr de structure cubique centrée pour des températures supérieures à  $863^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ .

La température de fusion du zirconium est relativement élevée (environ  $1855^{\circ}\text{C}$ ). Les caractéristiques de la structure cristalline du zirconium sont données au TAB. 2.1.

Phase	Structure cristalline	Paramètres de maille
$\alpha$ -Zr	Hexagonale compacte	$a = 3,232 \text{ \AA}$ $c = 5,147 \text{ \AA}$ $c/a = 1,593$
$\beta$ -Zr	Cubique centrée	$a = 3,609 \text{ \AA}$

TAB. 2.1 – Structure cristallographique des phases du Zirconium

### 2.1.2 Éléments d'addition d'alliages de zirconium

Dans l'industrie nucléaire, le zirconium n'est pas utilisé à l'état pur mais sous forme d'alliage. En effet, l'addition de certains éléments chimiques permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau. Les principaux éléments d'addition sont les suivants :

- **L'étain**, présent en solution solide. Il améliore la limite élastique du zirconium et la résistance au fluage mais, en contrepartie, il diminue la résistance à la corrosion de l'alliage. D'ailleurs, l'évolution du Zircaloy-4 standard vers le Zircaloy-4 *bas étain* résulte d'un compromis entre ces deux propriétés.
- **Le fer et le chrome**, présents sous forme de précipités du type  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ . Ils ont été ajoutés dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion. Ils limitent aussi la croissance des grains lors des traitements de recristallisation ([Grange 98]) et, par conséquent, améliorent la tenue mécanique des gaines.
- **L'oxygène**, présent sous forme de site interstitiel dans la matrice de zirconium. Il améliore les propriétés mécaniques de l'alliage. En effet, une addition de 0,1% conduit à une augmentation de la limite d'élasticité de 130 MPa ([Racine 05]).
- **Le nickel** améliore la résistance à la corrosion mais il augmente la prise d'hydrogène (et ainsi contribue à la fragilisation du matériau).

Les alliages Zircaloy-4 (**Zy-4**) et Zircaloy-2 (**Zy-2**) sont parmi les plus utilisés dans l'industrie nucléaire. Leur composition chimique est donnée au TAB. 2.2.

Élément chimique (% massique)	Zircaloy-2	Zircaloy-4 standard	Zircaloy-4 bas étain
Étain	1,2 - 1,7	1,38 - 1,52	1,25 - 1,27
Fer	0,07 - 0,2	0,20 - 0,23	0,20 - 0,21
Chrome	0,05 - 0,15	0,10 - 0,12	0,11
Nickel	0,03 - 0,08	—	—
Zirconium	Complément	Complément	Complément

TAB. 2.2 – Composition chimique des différents alliages de zirconium

### 2.1.3 Procédé d'élaboration des gaines de crayon de combustible

L'élaboration des alliages de zirconium est relativement complexe ([Lemaignan 04]) :

1. La chloration : à partir du minerai (zircon  $ZrSiO_4$ ), le chlorure de zirconium  $ZrCl_4$  est produit par une attaque à l'acide chlorhydrique ;
2. Ensuite, le chlorure de zirconium est distillé pour séparer le zirconium du hafnium. En effet, le hafnium n'est pas souhaitable pour les applications nucléaires dans la mesure où il a une très forte section efficace de capture de neutrons ;
3. Le chlorure de zirconium est réduit par le magnésium liquide, selon le procédé Kroll, afin d'obtenir ce que l'on appelle *l'éponge de zirconium* ;
4. On réalise alors des compactations des éponges en incorporant les éléments d'addition ;
5. Les compacts sont ensuite fondus plusieurs fois dans le but d'obtenir un lingot final d'alliage.

Pour obtenir des gaines de combustible, il faut ajouter quelques étapes de mise en forme comme le forgeage à chaud, l'extrusion à chaud, le laminage (à pas de pélerin).

Les différents traitements thermomécaniques liés à la mise en œuvre du matériau ont une influence sur la microstructure des tubes. Généralement, le dernier traitement thermique des alliages en Zircaloy-4 diffère selon l'utilisation souhaitée des tubes d'alliage de zirconium :

- les gaines sont à **l'état détendu**, obtenu par un traitement thermique vers  $475^\circ\text{C}$ ,
- les tubes guides sont à **l'état recristallisé**, obtenu à des températures supérieures à  $550^\circ\text{C}$ .

La microstructure des deux alliages est très distincte (cf. FIG. 2.2) :

- le Zircaloy-4 détendu est caractérisé par des grains très allongés présentant une orientation préférentielle,
- le Zircaloy-4 recristallisé est caractérisé par des grains équiaxes de petites dimensions.

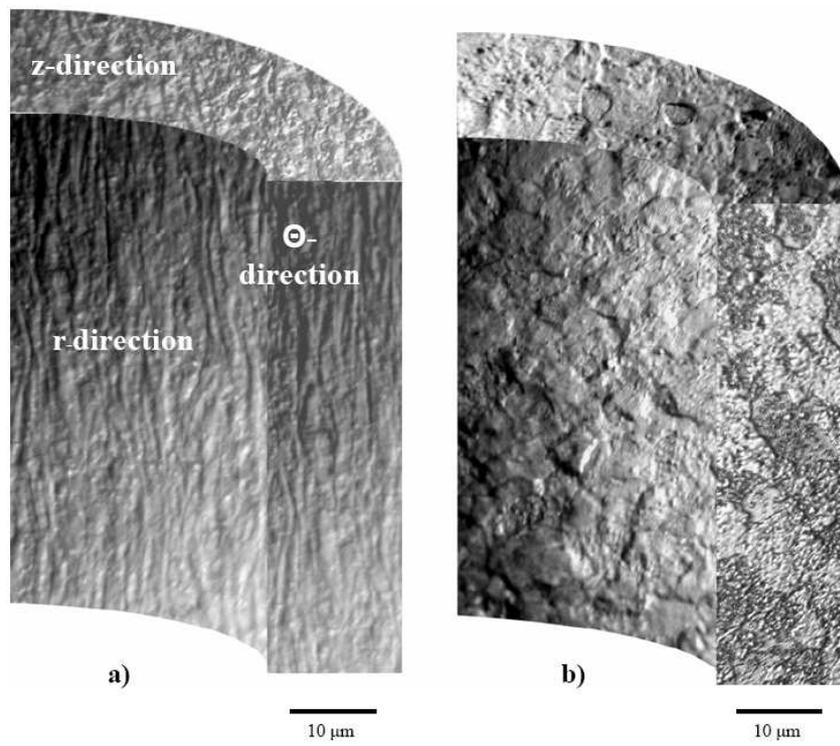


FIG. 2.2 – Aspect métallographique du Zircaloy-4 détendu (a) et recristallisé (b), d'après [Marple 05]

### 2.1.4 Propriétés mécaniques et thermiques du Zircaloy-4

Les propriétés mécaniques et thermiques des gaines en Zircaloy-4 détendu ou recristallisé sont répertoriées au TAB. 2.3 et intègrent l'effet de la température  $T$ .

	Zircaloy-4	Référence
Module d'Young (MPa)	$116116 - 59 \cdot T(K)$	
Coefficient de Poisson	0,325	
Coefficient de dilatation thermique	$5,34 \cdot 10^{-6} + 1,46 \cdot 10^{-9} \cdot T(K)$	[Guérin 98]

TAB. 2.3 – *Caractéristiques mécaniques et thermiques du Zircaloy-4*

#### Modèle de fluage du Zircaloy-4 recristallisé

[Marple 05] et [Yan 05] ont réalisé de nombreux essais de fluage sur des tronçons de gainage en Zircaloy-4 recristallisé, permettant la mise au vide et le chargement en argon ultra-pur à l'intérieur du tube. Les tronçons ont été disposés dans un four. Un chargement mécanique de traction uniaxial était imposé aux extrémités du tube. Les allongements axiaux et circonférentiels des tubes ont été mesurés. Les résultats de ces essais ont été utilisés pour la détermination d'une loi de fluage aux températures comprises entre 300°C à 500°C. [Marple 05] a également réalisé des essais d'éclatement sur des tubes en Zircaloy-4 recristallisé de 12,5 cm de longueur. Les tubes étaient chargés en argon à une pression fixée. Leur allongement circonférentiel a été mesuré.

Les résultats d'essais ont été utilisés pour identifier une loi de fluage pour le Zircaloy-4 recristallisé ([Desquines 07]). Le choix de la forme de cette loi s'inspire des travaux de [Matsuo 87] :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{A_1 \cdot E}{T} \sinh\left(\alpha_1 \frac{\sigma}{E}\right) \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) + \frac{A_2 \cdot E}{T} \sinh\left(\alpha_2 \frac{\sigma}{E}\right) \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \quad (2.1)$$

où :

- $T$  est la température en Kelvins
- $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R \approx 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),
- $\frac{d\varepsilon}{dt}$  est la vitesse de déformations en ( $s^{-1}$ ),
- le module d'Young  $E$ , la contrainte  $\sigma$  sont en MPa,
- $Q_1$  et  $Q_2$  sont en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $A_1$  et  $A_2$  sont en  $\text{K} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ,
- $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont sans dimension.

Les coefficients  $A$ ,  $\alpha$  et  $Q$  ont été déterminés de telle sorte que les lois à 300°C, 400°C et 500°C soient représentatives des essais menés à ces mêmes températures. Il est à noter que le second terme de la loi de fluage est négligeable à basses contraintes.

$A_1$	$2,5 \cdot 10^4$	$A_2$	$2 \cdot 10^{-16}$
$\alpha_1$	6000	$\alpha_2$	16000
$Q_1$	230000	$Q_2$	150000

TAB. 2.4 – *Valeurs numériques des constantes de la loi de fluage sur Zircaloy-4 recristallisé, d'après [Desquines 07]*

Le domaine de validité de la loi de fluage est déduit des essais sur lesquels repose l'identification

des paramètres. Il peut être schématisé sous la forme d'un graphe température-contrainte (cf. FIG. 2.3).

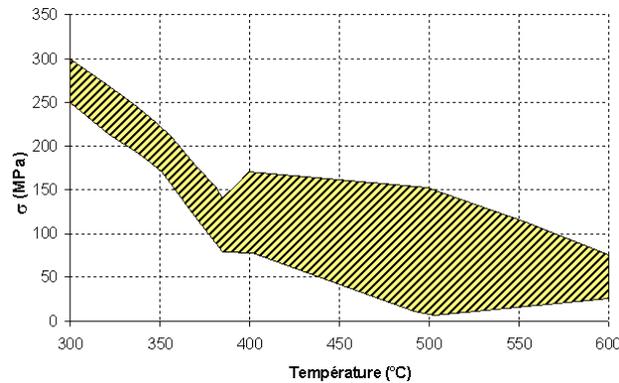


FIG. 2.3 – *Domaine de validité (zone hachurée) en contraintes et en température de la loi de fluage pour matériau Zircaloy-4 recristallisé, d'après [Desquines 07]*

### Modèle de fluage du Zircaloy-4 détendu

[Robert-Bérat 01] a présenté une bibliographie des modèles de fluage du Zircaloy-4 détendu vierge et irradié qui ont été publiés dans la littérature. Un modèle de fluage du Zircaloy-4 détendu, dont le domaine de validité en contraintes et en températures est relativement large, est plus particulièrement détaillé.

[Mayuzumi 90a] et [Mayuzumi 90b] ont identifié des lois de fluage pour du Zircaloy-4 détendu vierge sur des domaines de définition en température qui ne se recouvrent pas (304-420°C et 454-584°C). La forme de ces lois n'est pas adaptée aux très basses contraintes ([Matsuo 87]). Leur domaine de validité en contraintes est plutôt de l'ordre de 50 MPa à 120 MPa.

Variables	Unité
$E$	MPa
$T$	K
$t$	s
$R$	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\dot{\epsilon}_s$	$\text{s}^{-1}$

TAB. 2.5 – Unités des variables des lois de fluage

#### Fluage entre 304°C et 420°C

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_t^s \left[ 1 - \exp \left( -D (\dot{\epsilon}_s \cdot t)^{0,63} \right) \right] + \dot{\epsilon}_s \cdot t \\ \text{où } \dot{\epsilon}_s &= 7,16 \cdot 10^4 \frac{E}{T} \cdot \exp \left( \frac{2320 \cdot \sigma}{E} \right) \cdot \exp \left( -\frac{215000}{RT} \right) \\ \epsilon_t^s &= \exp(-0,0866 \cdot T + 64,1) \cdot (\dot{\epsilon}_s)^{-0,00336 \cdot T + 2,81} \\ D &= 9,28 \cdot 10^7 \cdot \exp(-0,0212 \cdot T) \\ E &= 114800 - 59,9 \cdot T \\ R &= 8,314 \end{aligned}$$

### Fluage entre 454°C et 584°C

$$\varepsilon_2 = 0,05 \left[ 1 - \exp \left( -10 (\dot{\varepsilon}_s \cdot t)^{0,51} \right) \right] + \dot{\varepsilon}_s \cdot t \quad (2.2)$$

où :

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_s &= 0,102 \cdot 10^5 \frac{E}{T} \exp \left( \frac{4060 \cdot \sigma}{E} \right) \exp \left( -\frac{233000}{RT} \right) \\ E &= 114800 - 59,9 \cdot T \\ R &= 8,314 \end{aligned}$$

### Fluage entre 420°C et 454°C

Une interpolation a été réalisée entre les deux lois de fluage disponibles compte tenu du fait que le domaine d'interpolation est très réduit en variation de température ([Desquines 07]) :

$$\ln [\varepsilon_3] = \frac{727 - T}{34} \ln [\varepsilon_1 (T = 693K)] + \frac{T - 693}{34} \ln [\varepsilon_2 (T = 727K)] \quad (2.3)$$

### 2.1.5 Recristallisation du Zircaloy-4 détendu

On appelle recristallisation le fait que, lors d'une élévation de température, les grains habituellement très allongés dans la direction de laminage sur Zircaloy-4 initialement détendu reprennent une forme plus régulière dans les trois directions principales de la gaine. Un séjour prolongé en température du gainage en Zircaloy-4 détendu vierge conduit à une recristallisation partielle ou totale de celui-ci (cf. FIG. 2.4). A une température d'oxydation de 470°C, le matériau initialement détendu est totalement recristallisé au bout d'environ 200 heures (soit environ 8 jours) d'exposition ([Bouffieux 00]).

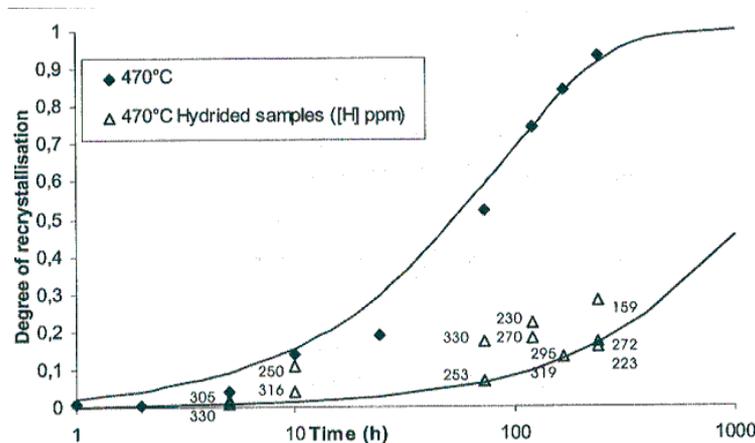


FIG. 2.4 – Recristallisation d'une gaine en Zircaloy-4 détendu vierge à 470°C, d'après [Bouffieux 00]

## 2.2 Étude de l'oxydation des alliages de Zirconium

Dans ce mémoire, on s'intéresse principalement à l'oxydation des alliages de zirconium pour des températures inférieures à 500°C.

### 2.2.1 Oxydation anodique

L'oxygène présente une grande affinité avec le zirconium. Il est donc très difficile d'éviter qu'une fine couche d'oxyde ne se forme à la surface d'un alliage de zirconium, même à la température ambiante ([IAEA 98]). L'oxygène étant plus stable en solution solide que sous forme d'oxyde, les premières réactions entre l'oxygène et le zirconium conduisent à la mise en solution solide de l'oxygène jusqu'à ce que la plupart des sites interstitiels à la surface du métal soient occupés. Dès lors, une fine couche d'oxyde (en anglais, *air-formed oxide*) se forme à la surface. La couche d'oxyde formée est la zircone ( $ZrO_2$ ). Ce processus d'oxydation naturelle se poursuit jusqu'à ce que la diffusion des espèces oxydantes ne soit plus cinétiquement possible. A ce stade, l'épaisseur de la couche d'oxyde atteint 2 à 5 nm ([Tapping 82], [Amsel 69]).

Lorsque la gaine se trouve en milieu oxydant (eau, vapeur d'eau, air ; aux hautes températures en général), l'oxydation se fait par diffusion en phase solide de l'oxygène à travers la couche de zircone vers l'interface métal-oxyde. Ce processus d'oxydation, appelé oxydation anodique, a été mis en évidence par [Davies 65], qui ont incorporé initialement des traceurs à la surface du métal révélant que seul l'oxygène a diffusé lors de l'oxydation et que la réaction d'oxydation a eu lieu à l'interface métal-oxyde. Une étude récente a confirmé que la mobilité de l'oxygène était beaucoup plus importante que celle des espèces métalliques à hautes températures ([Grandjean 99]).

Les différentes étapes de l'oxydation du zirconium en eau à haute température ont été synthétisées par [Döbler 94] et [Parise 96] (cf. FIG. 2.5) :

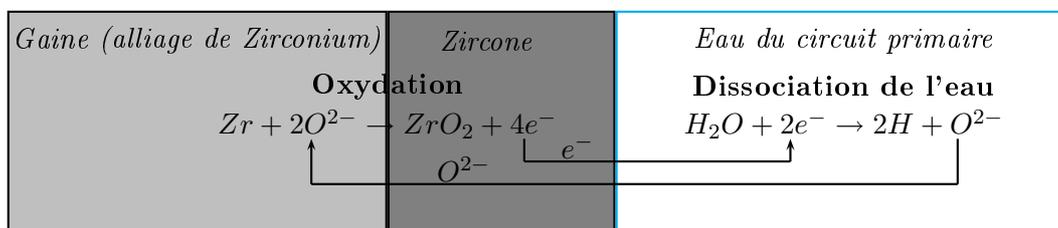
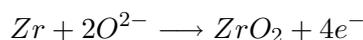


FIG. 2.5 – *Mobilité des espèces oxydantes pour une oxydation en milieu eau, d'après [Parise 96]*

- Il y a adsorption et dissociation des molécules d'eau à la surface externe de l'oxyde :



- Ensuite, il y a diffusion de  $O^{2-}$  dans la couche de zircone vers l'interface métal-oxyde.
- Dès que la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium est atteinte pour la phase  $\alpha$ -Zr (environ 29% atomique à des températures inférieures à 1000°C), l'oxygène est alors disponible pour la croissance de la couche d'oxyde. Il y a alors création d'une couche compacte de zircone.



- Le processus se poursuit ensuite par diffusion de  $O^{2-}$  à travers la couche d'oxyde vers l'interface métal/oxyde où il se produit à nouveau une compétition entre formation d'oxyde et diffusion dans la matrice métallique.

La diffusion de l'oxygène à travers la zircone se fait préférentiellement le long des joints de grains. [Cox 68] a réalisé des mesures de coefficients de diffusion à travers la zircone sur des échantillons oxydés à 400-500°C en oxygène. La valeur de ce coefficient de diffusion est  $10^4$  fois plus grande que le coefficient de diffusion volumique, calculé théoriquement. [Cox 68] en a donc conclu que la diffusion était essentiellement de nature surfacique (joints de grains).

[Godlewski 90] a lui observé que la diffusion se faisait par les deux voies mais d'importance différente :

- la diffusion volumique, dont la vitesse est relativement faible. Elle n'est observée que sur une faible épaisseur sur la peau externe de l'oxyde,
- la diffusion par joints de grains, très rapide, de la peau externe de l'oxyde jusqu'à l'interface métal-oxyde.

### Bilan

L'oxyde de zirconium se forme à l'interface métal-oxyde grâce à la diffusion de  $O^{2-}$  principalement par les joints de grains dans la zircone.

## 2.2.2 Propriétés mécaniques de la zircone

Les propriétés mécaniques et thermiques de la zircone (non stabilisée par des éléments dopants tels l'Yttrium) sont l'objet de peu de publications. Dans sa bibliographie, [Robert-Bérat 01] référence quelques valeurs de module d'Young de la zircone, supposée élastique isotrope : 168 GPa à 20°C, 128 GPa à 500°C. Les moyens expérimentaux de détermination de ces propriétés ne sont pas précisés. En l'absence de données plus précises, on utilisera par la suite la valeur 168 GPa pour une température inférieure à 500°C.

	Zircone
Module d'Young (MPa)	168000
Coefficient de Poisson	0,255

TAB. 2.6 – *Caractéristiques mécaniques de la zircone*

## 2.2.3 Cinétique d'oxydation et mécanismes de croissance de la couche d'oxyde

### 2.2.3.1 Prise de masse par unité de surface et relations

La croissance de la couche d'oxyde est souvent corrélée à une grandeur physique, appelée prise de masse par unité de surface (unité usuelle :  $mg.dm^{-2}$ ). L'utilisation de la prise de masse pour mesurer la cinétique d'oxydation de la gaine suppose notamment que :

- la couche d'oxyde a la densité théorique de la zircone  $ZrO_2$ ,
- tout l'oxygène réagit pour former la couche d'oxyde (la dissolution de l'oxygène dans le métal est négligée),
- il n'y a pas de perte d'oxyde comme la desquamation notamment,
- la surface oxydée reste constante lors de l'oxydation,
- l'incorporation de l'hydrogène dans le zirconium est négligée.

**Notations :**

- $e_{ZrO_2}$  : épaisseur de zircone formée,
- $e_{Zr}$  : épaisseur de métal consommé,
- $\rho_{ZrO_2}$  : masse volumique théorique de la zircone,
- $\rho_{Zr}$  : masse volumique théorique du zirconium,
- $M_{O_2}$ ,  $M_{Zr}$ ,  $M_{ZrO_2}$  : masses molaires de l'oxygène, du zirconium et de la zircone respectivement,
- $\Delta m$  : prise de masse de l'échantillon pendant l'oxydation,
- $S$  : surface oxydée de l'échantillon.

Les valeurs de certaines de ces grandeurs sont les suivantes :

Grandeur	Valeur
$\rho_{ZrO_2}$	$5,63.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
$M_{ZrO_2}$	$123,22 \text{ g.mol}^{-1}$
$\rho_{Zr}$	$6,55.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
$M_{Zr}$	$91,22 \text{ g.mol}^{-1}$
$M_{O_2}$	$32 \text{ g.mol}^{-1}$

TAB. 2.7 – Valeurs numériques

L'épaisseur de zircone formée peut être évaluée de la façon suivante :

$$e_{ZrO_2} = \frac{1}{\rho_{ZrO_2}} \frac{M_{O_2} + M_{Zr}}{M_{O_2}} \frac{\Delta m}{S} \quad (2.4)$$

$$e_{ZrO_2}(\mu m) \approx 6,8.10^{-2} \frac{\Delta m}{S} (mg.dm^{-2}) \quad (2.5)$$

La valeur du coefficient de calage ( $6,8.10^{-2}$ ) dépend des unités des autres termes de l'équation. Les unités précisées entre parenthèses sont donc celles qui sont cohérentes avec la valeur du coefficient. Ce type de notation sera adopté dans tout le mémoire.

En pratique, on utilise :

$$\frac{\Delta m}{S} (mg.dm^{-2}) \approx 15 \times e_{ZrO_2}(\mu m) \quad (2.6)$$

De la même façon on peut déterminer l'épaisseur de zirconium consommé :

$$e_{Zr} = \frac{1}{\rho_{Zr}} \frac{M_{Zr}}{M_{O_2}} \frac{\Delta m}{S} \quad (2.7)$$

On peut donc aisément relier l'épaisseur de métal consommé à l'épaisseur de zircone formée :

$$e_{Zr} = \frac{\rho_{ZrO_2}}{\rho_{Zr}} \frac{M_{Zr}}{M_{Zr} + M_{O_2}} e_{ZrO_2} \quad (2.8)$$

$$e_{Zr}(\mu m) \approx 0,65 \cdot e_{ZrO_2}(\mu m) \quad (2.9)$$

### 2.2.3.2 Courbes de cinétique

Les cinétiques d'oxydation sont caractérisées par les courbes de prise de masse par unité de surface en fonction du temps. Quel que soit le mode d'oxydation - hors irradiation - (air, vapeur d'eau, eau), ces courbes présentent deux régimes distincts : pré-transition et post-transition ([IAEA 98]).

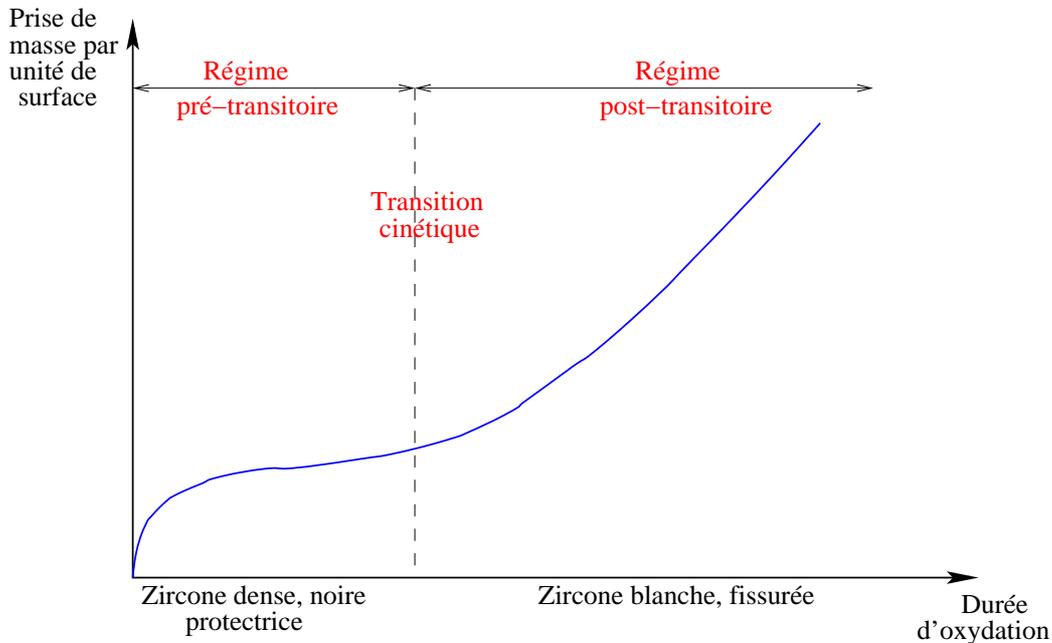


FIG. 2.6 – Courbe "type" de cinétique d'oxydation d'un alliage de zirconium

- Le premier régime, dit pré-transitoire, observé au début de l'oxydation, est caractérisé par une prise de masse rapide puis une saturation (décroissance de la vitesse d'oxydation). Ce premier régime est généralement modélisé par une loi parabolique ou cubique.
- Il se produit ensuite une accélération de la croissance d'oxyde. On parle alors de transition cinétique.
- Le deuxième régime, dit post-transitoire, est caractérisé par une cinétique d'oxydation quasi linéaire.

La cinétique d'oxydation est généralement modélisée par une loi du type :

$$\frac{\Delta m}{S} = k \times t^{1/n} \quad (2.10)$$

où :

- $\frac{\Delta m}{S}$  est la prise de masse par unité de surface de l'échantillon,
- $t$  est la durée d'oxydation,
- $k$  est la constante cinétique,
- $n$  définit le régime de la loi cinétique (linéaire  $n = 1$ , parabolique  $n = 2$ , cubique  $n = 3$ ;  $n$  peut prendre d'autres valeurs, même décimales).

### 2.2.3.3 Régimes et transition cinétique

#### Régime pré-transitoire

De nombreux articles concernent l'étude du régime pré-transitoire. Tous ne s'accordent pas sur la valeur de  $n$  pour la modélisation de ce premier régime.  $n$  varie, suivant les auteurs, de 2 (parabolique) à 3 (cubique).

Une approche théorique de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde a été abordée par [Smith 65]. Dans le cas d'une diffusion anodique à travers une couche d'oxyde protectrice, et dans le cadre des hypothèses suivantes :

- la couche d'oxyde est considérée homogène,
- la diffusion de l'oxygène dans le métal et dans l'oxyde est modélisée par la seconde loi de Fick,
- les concentrations en oxygène aux interfaces milieu-oxyde et oxyde-métal sont indépendantes du temps,
- les coefficients de diffusion dans l'oxyde ( $D_{oxyde}$ ) et dans le métal sont constants,
- la concentration initiale en oxygène est homogène dans tout le métal,

alors,  $e_{ZrO_2} = 2\alpha\sqrt{D_{oxyde} \times t}$ , où  $\alpha$  est une constante voisine de 1. La cinétique d'oxydation dans le régime pré-transitoire serait donc parabolique selon cette approche théorique.

En réalité, les mesures expérimentales de cinétique d'oxydation ne mènent pas toutes à des cinétiques paraboliques (cf. TAB. 2.8).

Régime cinétique	Auteur	Matériau	Température	Milieu
<b>Parabolique</b> <b>n=2</b>	[Pemsler 66]	Zr	550-650°C	
	[Douglass 67]	Zr	450-900°C	Oxygène
	[Godlewski 90]	Zy-4	400°C	Vapeur
	[Roy 70a]	Zy-2	500°C	Oxygène
<b>Cubique</b> <b>n=3</b>	[Ploc 80]	Zr	350°C	Oxygène
	[Kass 69]	Zy-2, Zy-4	232-316°C	Autoclave
	[Bryner 79]	Zy-4	360°C	Eau
	[Argelès 93]	Zy-4	300°C	Eau
	[Donaldson 91]	Zy-4	350-450°C	Air
<b>n=4</b>	[Motta 08]	Zy-4	360°C	Eau
<b>n=2,2</b>	[Motta 08]	Zy-Nb	360°C	Eau

TAB. 2.8 – Synthèses bibliographiques des modèles de cinétique pré-transitoire, d'après [Parise 96]

Deux types d'hypothèses ont été formulés dans le but d'expliquer l'origine de la tendance cubique de la cinétique pré-transitoire sur la base de l'infirmité d'hypothèses du modèle théorique.

1. **Variation des chemins de diffusion.** Une première explication est basée sur le fait que la diffusion de l'oxygène se fait préférentiellement via les joints de grains ([Sabol 75]). La taille des grains augmente au cours de la croissance de la couche de zircone : une croissance de 2  $\mu\text{m}$  de la couche d'oxyde entraînerait une croissance de la taille des grains de 50Å à 500Å. Cela aurait pour conséquence la réduction du nombre de chemins potentiels de diffusion de l'oxygène, et ainsi un ralentissement de la cinétique (cf. FIG. 2.7). Cependant, [Bryner 79] a étudié la microstructure du Zircaloy-4 oxydé en eau à 360°C. Il a observé des grains d'environ 1  $\mu\text{m}$  et il a remarqué que ces grains contiennent de fines structures granulaires colonnaires de

500Å environ, qu'il a qualifié de *subgrains*. [Dollins 83] trouve donc l'hypothèse de [Sabot 75] discutable dans la mesure où il resterait suffisamment de dislocations et de trajets le long de ces *subgrains* pour maintenir la densité de trajets constante.

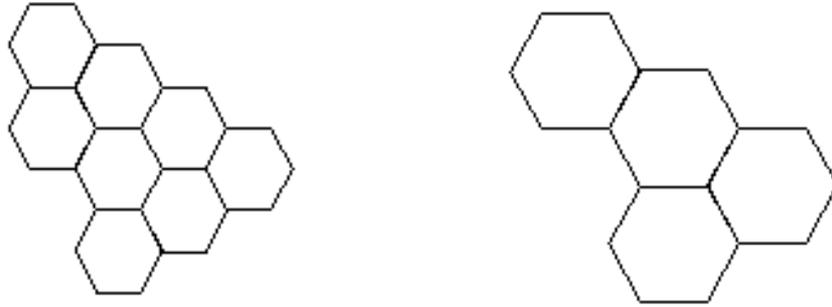


FIG. 2.7 – Variation des chemins de diffusion avec la taille de grains

2. **État des contraintes.** [Dollins 83] a établi un modèle cinétique dans lequel le coefficient de diffusion est modifié d'un facteur dépendant de l'état de contraintes de la couche de zircon. La loi cubique résulterait donc de contraintes de compression assez importantes dans la couche d'oxyde, qui diminueraient la cinétique d'oxydation. Cette hypothèse est la plus fréquemment retenue ([Evans 78], [Bryner 79]). Il semblerait donc que les fortes contraintes de compression dans la zircon, induites lors de la phase pré-transitoire contribuent au ralentissement de la cinétique d'oxydation. A titre d'exemple, [Roy 70a] a évalué des contraintes de compression d'environ 1,5 GPa dans une couche d'oxyde de 2 µm de Zircaloy-2 oxydé à 500°C. Dans une couche de 2 µm, [Dollins 83] estime à 1,98 GPa les contraintes maximales présentes dans la couche de zircon.

### Transition cinétique

La transition d'un régime parabolique ou cubique vers un régime linéaire ne peut se faire sans une accélération de la vitesse de corrosion. La transition cinétique apparaît pour des épaisseurs de zircon de l'ordre de 2 à 3 µm à des températures d'oxydation inférieures à 500°C.

Durant la phase pré-transitoire, l'oxyde est noir, dense et protecteur. La caractéristique principale de cette couche est que plus l'épaisseur de zircon augmente, plus la diffusion d'oxygène alimentant la réaction diminue. Par conséquent, une augmentation de la cinétique de corrosion ne peut s'expliquer que par une perte du caractère protecteur de la couche de zircon. Il en résulterait une diffusion plus rapide des espèces oxydantes vers l'interface métal-oxyde.

[Maroto 96] a observé en microscopie optique la présence de pores et de microfissures dans la couche d'oxyde (post-transitoire) d'un alliage Zircaloy-4 oxydé à 435°C en vapeur d'eau. Lorsque la couche d'oxyde se forme, il existe une différence de volume entre le métal qui va être consommé et l'oxyde qui se forme (rapport de Pilling et Bedworth, qui vaut 1,56 dans le cas de l'oxydation du zirconium). Cette différence de volume induit un fort état de compression de la couche d'oxyde. [Bradhurst 70] a évalué le niveau de contraintes de la zircon au moment de la transition cinétique. La compression moyenne dans la zircon augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale, et décroît ensuite (cf. FIG. 2.8). Cette explication est cohérente avec l'hypothèse, évoquée précédemment, de la diminution de la cinétique d'oxydation par le niveau de contraintes.

[Bradhurst 70] a ainsi corrélé la valeur de contraintes moyennes à l'épaisseur de transition cinétique à une température donnée (cf. TAB. 2.9). La microfissuration de la zircon en strates parallèles

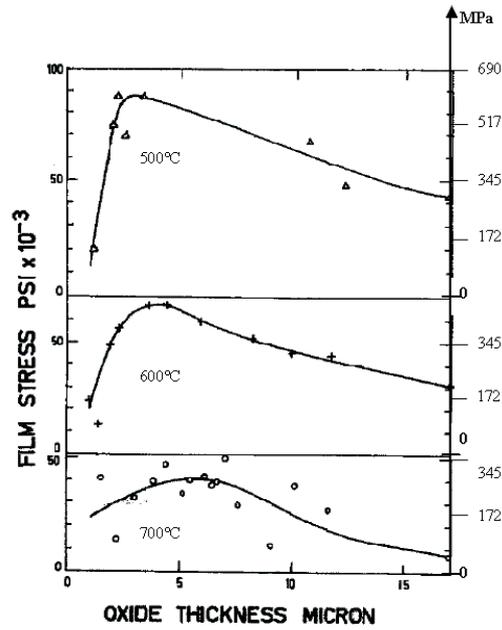


FIG. 2.8 – Contraintes de compression dans la couche d'oxyde d'un échantillon en Zircaloy-2, d'après [Bradhurst 70]

à l'interface métal-oxyde serait la conséquence de contraintes de compression très importantes dans l'oxyde. La zircone n'accommoderait plus mécaniquement les déformations, ce qui causerait sa rupture par flambement. Cette initiation de fissures circonférentielles résulterait alors, d'un point de vue mécanique, en une diminution des contraintes de compression de la couche d'oxyde. [Bryner 79] a également observé une disposition sous forme de strates parallèles à l'interface sur des éprouvettes en Zircaloy-4 oxydé à 360°C en eau.

Température (°C)	Épaisseur critique (suivi cinétique) ( $\mu\text{m}$ )	Épaisseur critique (contraintes) ( $\mu\text{m}$ )
500	$2,43 \pm 0,54$	$3,0 \pm 0,5$
600	$4,89 \pm 1,3$	$4,2 \pm 0,5$
700	$7,30 \pm 1,0$	$6,2 \pm 1,0$

TAB. 2.9 – Épaisseurs critiques de zircone à la transition cinétique sur Zy-2, d'après [Bradhurst 70]

D'autre part, d'un point de vue cinétique, les fissures donnent naissance à une zircone beaucoup plus poreuse qui permet plus facilement la diffusion des espèces chimiques vers l'interface métal-oxyde, ce qui conduit à une vitesse d'oxydation supérieure à celle du régime pré-transitoire.

Un autre mécanisme d'initiation des porosités circonférentielles est évoqué dans la littérature. Il s'agit de la transformation monoclinique/quadratique. Lors de la phase pré-transitoire, la zircone est présente sous deux phases (monoclinique et quadratique). Les contraintes de compression très importantes à l'interface métal-oxyde contribueraient à stabiliser la phase quadratique. Dès que ces contraintes seraient insuffisantes, la zircone quadratique se transformerait en zircone monoclinique, induisant la formation de porosités. [Godlewski 91] a attribué la transition cinétique à la déstabilisation de la zircone quadratique. Cependant, cette hypothèse a été remise en question par

les travaux de [Barberis 95] et [Pétigny 00], qui n'ont pas observé de diminution significative de la fraction de phase quadratique lors de la transition cinétique.

### Régime post-transitoire

Le caractère linéaire de la cinétique post-transitoire est communément admis dans la littérature. On citera par exemple les travaux de [Donaldson 91] sur le Zircaloy-4, oxydé en air pour des températures de 350°C à 450°C.

L'oxyde, produit durant ce régime, forme une succession de strates se détachant de l'interface métal/oxyde sous l'effet des fortes contraintes de compression, comme évoqué dans [Maroto 96] (cf. FIG. 2.9).

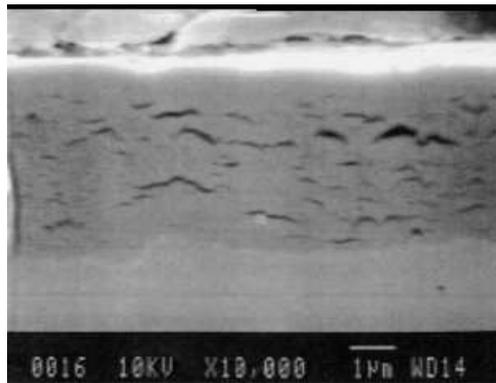


FIG. 2.9 – Couche de Zircane sur échantillon en Zircaloy-4 standard, oxydé 30 jours en autoclave vapeur à 400°C, 10,3 MPa, d'après [Parise 96]

En ce qui concerne le Zircaloy-4, la cinétique caractéristique présente une allure cyclique dans le régime post-transitoire ([Cox 05; Hillner 00; IAEA 98]), comme le montre la figure 2.10. Même si l'allure globale de la cinétique reste linéaire, la courbe est caractérisée par une succession de plusieurs régimes cycliques de croissance. La croissance de la zircone dans le régime post-transitoire serait alors pilotée par une succession de relaxation de contraintes dans l'oxyde par création de fissures circonférentielles. Cela s'apparente à une succession de régimes pré-transitoires conduisant à un aspect linéaire global de la cinétique ([Cox 05; Bryner 79]) (cf. FIG. 2.10). Cela expliquerait la stratification des fissures circonférentielles de la couche d'oxyde dont la longueur caractéristique correspondrait à l'épaisseur de transition cinétique (2-3 µm). La correspondance cycles cinétiques/stratification a été clairement établie par des mesures en thermobalance pour une oxydation sur Zircaloy-4 sous air à 600°C et 700°C ([Duriez 08]). Ce mécanisme de croissance implique que la zircone soit particulièrement poreuse ([Cox 87]) et serait cohérent avec les résultats d'analyse d'image de [Parise 96] et [Bossis 00] sur la base de métallographies MEB.

## 2.2.4 Oxydation en condition de laboratoire

### 2.2.4.1 Modèle de cinétique d'oxydation

#### Oxydation en autoclave eau

De nombreuses études ont été publiées sur la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium en milieu eau. Notamment, [Hillner 00] a réalisé de tels essais dans un autoclave statique isotherme à plusieurs températures comprises entre 270°C et 360°C (cf. FIG. 2.11).

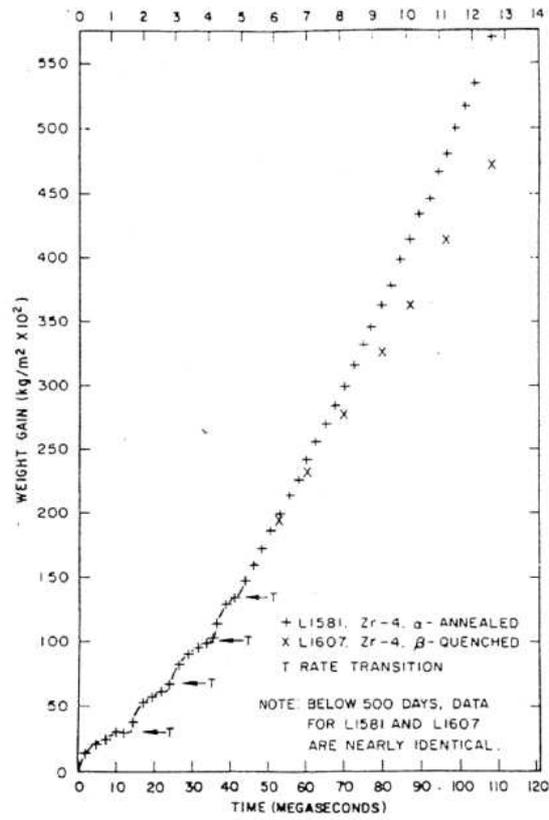


FIG. 2.10 – Cinétique d'oxydation cyclique post-transitoire du Zircaloy-4 en eau à 360°C, d'après [Hillner 00]

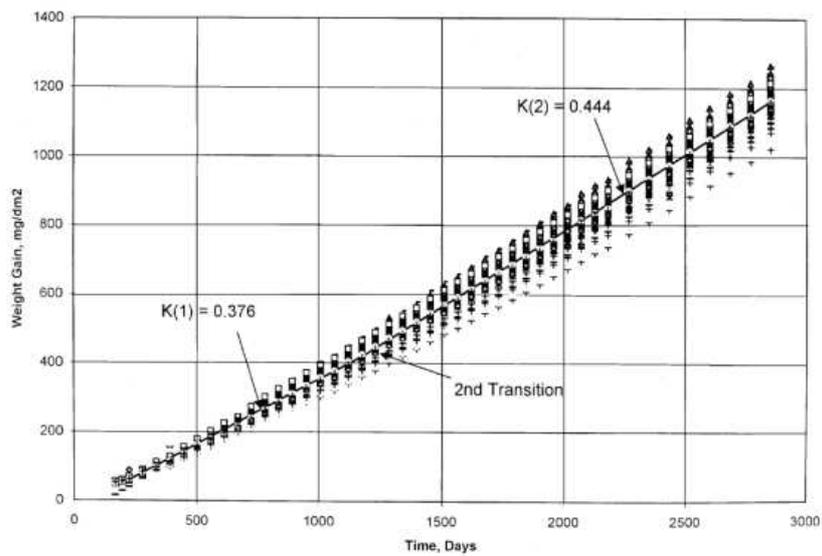


FIG. 2.11 – Évolution de la prise de masse en fonction du temps d'oxydation en milieu eau à 360°C, d'après [Hillner 00]

Une loi de cinétique d'oxydation a été identifiée sur la base de nombreux essais :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta m}{S} \right) (mg/dm^2/jours) = 3,47 \cdot 10^7 \exp \left( -\frac{11452}{T(K)} \right) \quad (2.11)$$

Cette loi est valable pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 114  $\mu m$  et pour des températures comprises entre 270°C et 360°C. D'autres lois ont été proposées dans la littérature mais leur domaine de validité est souvent moins étendu.

### Oxydation en autoclave vapeur

[Maroto 96] a réalisé des oxydations de gaine en Zircaloy-4 en vapeur à 10,5 MPa à 435°C. Une couche d'oxyde d'épaisseur 20  $\mu m$  a été formée après 240 jours.

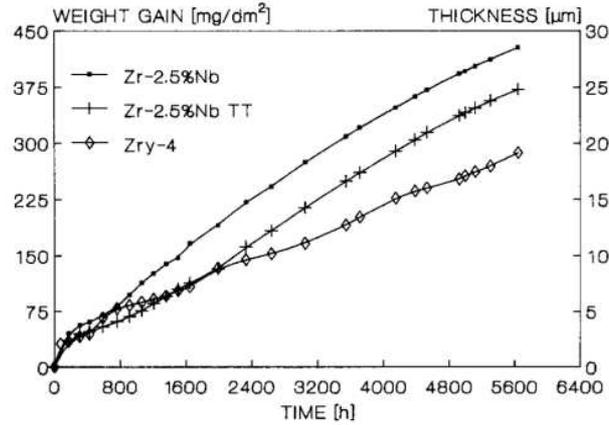


FIG. 2.12 – Cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 (losanges) à 435°C en vapeur à 10,5 MPa, d'après [Maroto 96]

Argonne National Laboratory (ANL) a proposé des lois de vitesse d'oxydation en vapeur, valables pour des températures comprises entre 300°C et 600°C ([Natesan 04]). Le domaine de validité en épaisseur d'oxyde n'est pas précisé. Cependant, il semblerait que ces lois soient identifiées sur des essais dont la durée est inférieure à 12 jours. Leur extrapolation à des essais d'oxydation de durées supérieures est alors incertaine.

En régime pré-transitoire :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2 (kg^2/m^4.s) = 505 \cdot \exp \left( -\frac{22005}{T(K)} \right) \quad (2.12)$$

En régime post-transitoire :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta m}{S} \right) (kg^2/m^4.s) = 3,7 \cdot 10^6 \cdot \exp \left( -\frac{27860}{T(K)} \right) \quad (2.13)$$

L'utilisation de la loi de cinétique d'oxydation ANL est cohérente avec les épaisseurs d'oxyde obtenues lors des essais de [Maroto 96] à 435°C pendant 240 jours.

### Oxydation en air

La figure 2.13 est issue des essais d'oxydation en air sur Zircaloy-4 de [Donaldson 91]. Elle met en évidence les régimes pré-transitoire (cubique) et post-transitoire (linéaire). L'épaisseur d'oxyde à la transition cinétique vaut environ 1,5  $\mu m$  à 350°C et 2,5  $\mu m$  à 450°C.

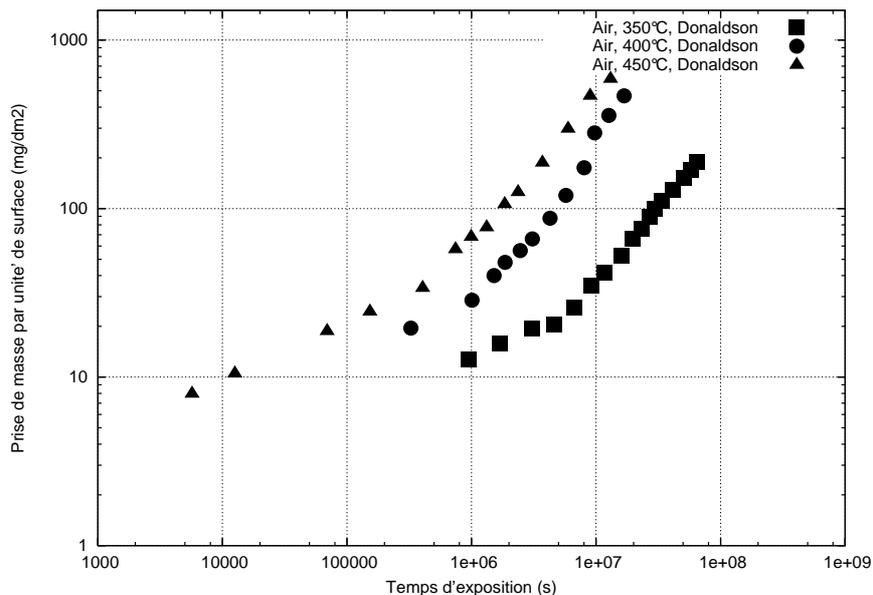


FIG. 2.13 – Cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 en air à 350°C, 400°C, 450°C, d'après [Donaldson 91]

En 2004, ANL a publié une étude sur la cinétique d'oxydation par l'air de gaines, préalablement oxydées sous vapeur ou non ([Natesan 04]). Les variations de masse de l'échantillon ont été mesurées périodiquement pour établir une cinétique en fonction de la température. Des corrélations ont notamment été développées dans la gamme de température 400°C-600°C pour des durées maximales de l'ordre de :

- 26 jours à 400°C,
- 16 jours à 500°C,
- 10 jours à 600°C.

En régime pré-transitoire :

$$\frac{\Delta m}{S} (mg/dm^2) = 10^4 \times \sqrt{1,12 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{23950}{T(K)}\right) \times t(s)} \quad (2.14)$$

En régime post-transitoire :

$$\frac{\Delta m}{S} (mg/dm^2) = 10^4 \times \sqrt{7,6 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{24040}{T(K)}\right) \times (t(s) - t_t(s))} \quad (2.15)$$

$$+ 10^4 \times \sqrt{1,12 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{23950}{T(K)}\right) \times t_t(s)} \quad (2.16)$$

où  $t_t$  correspond à l'instant de la transition cinétique.

[Natesan 04] a choisi de modéliser la dépendance avec la température des cinétiques d'oxydation par des lois de type Arrhénius. A 400°C, la modélisation pré-transitoire est valable pour une large gamme d'épaisseur d'oxyde (0  $\mu\text{m}$  - 7  $\mu\text{m}$ ). On rappellera ici que l'épaisseur à transition cinétique est généralement de l'ordre 2-3  $\mu\text{m}$ .

L'étude de [Suzuki 86] porte sur une série d'essais réalisés sur des échantillons en Zircaloy-2 et Zircaloy-4 détendu sous air. Les températures d'oxydation ont été 350°C, 400°C, 450°C, 500°C (cf. FIG. 2.14).

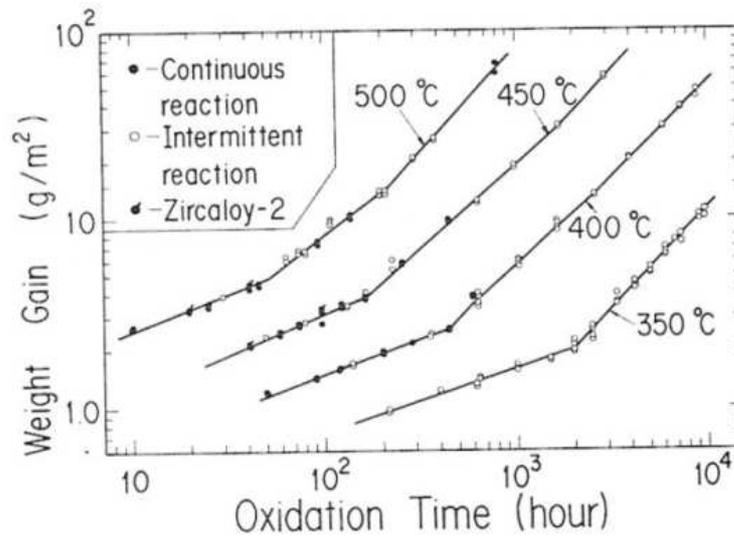


FIG. 2.14 – Cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 détendu en air (les symboles avec un prime concernant le Zircaloy-2), d'après [Suzuki 86]

#### 2.2.4.2 Morphologie de l'oxyde formé

Beaucoup de travaux sont consacrés à l'étude de la morphologie de la couche d'oxyde. On présentera dans la suite une synthèse de ces publications. Plusieurs phénomènes ont été mis en évidence notamment par observations métallographiques et analyses des phases en présence dans la zircone : l'ondulation de l'interface métal-oxyde, l'apparition de fissures circonférentielles et radiales, l'existence de zones vierges de fissures (veines) dans la zircone. En premier lieu, les différentes phases de la zircone et les conditions d'observabilité associées sont décrites.

##### Quelle explication pour la présence de la zircone quadratique ?

La Zircone possède trois formes allotropiques stables dans des domaines de température et de pression différents (cf. FIG.2.1) :

- de 20°C à environ 1 200°C, la phase monoclinique (notée  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>),
- d'environ 1 200°C à 2 380°C la phase quadratique (notée  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>),
- de 2 380°C à la température de fusion (2 680°C), la phase cubique.

Selon le diagramme de phase du système Zirconium-Oxygène, l'oxydation des alliages de zirconium devrait conduire à la présence quasi-exclusive de zircone en phase monoclinique. Beaucoup d'études ont mis en évidence la présence de zircone quadratique dans la couche d'oxyde. On citera par exemple les travaux de [Pemslar 66], [Roy 70b], [Godlewski 94]. Dans le cas de l'oxydation des alliages de zirconium, il a été montré qu'une faible taille de grains ([Barberis 95; Parise 96]) et, surtout, que des contraintes de compression élevées dans l'oxyde pouvaient contribuer à la stabilisation de la phase quadratique de la zircone. Dans ce cas, la présence de zircone quadratique apparaît justifiée pour des températures de 500°C et des contraintes de compression de 3-4 GPa (cf. FIG. 2.15) ([Arashi 82], [Godlewski 91], [Godlewski 94]).

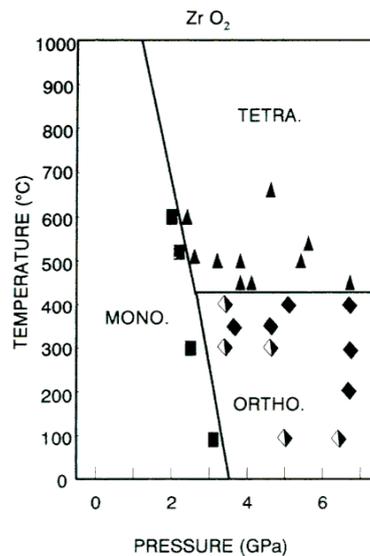


FIG. 2.15 – Diagramme de phase Pression-Température de la Zircone, d'après [Arashi 82]

[Robert-Bérat 01] a recensé les résultats expérimentaux de mesures des contraintes moyennes dans la zircone. Les valeurs sont assez dispersées compte tenu de la diversité des techniques de mesures mises en œuvre (déflexion d'une fibre de quartz fixée sur la face protégée d'un échantillon oxydé en four [Roy 70b], déflexion après décollement d'une plaque sur un support [Bradhurst 70]) évolution de la texture par diffraction des rayons X et des matériaux étudiés. Les contraintes de compression sont particulièrement élevées dans la couche de zircone (cf. TAB. 2.10). Ces contraintes sont déterminés après retour à température ambiante.

Auteur	Matériau	Milieu oxydant	$e_{ZrO_2}$ ( $\mu m$ )	Contrainte moyenne (MPa)
[Roy 70b]	Zy-2	O <sub>2</sub> à 500°C	1,9 37	-1170 -690
[Roy 70a]	Zy-2	O <sub>2</sub> à 500°C	2 4	-900 à -1100 -1400 à -1650
[Bradhurst 70]	Zy-2	O <sub>2</sub> à 500°C	3 16	-610 -275
[Parise 96]	Zy-4	H <sub>2</sub> O à 340°C	2,8	-2000
[Antoni-Le Guyadec 90]	Zy-4	O <sub>2</sub> à 450°C	5	-3000

TAB. 2.10 – Valeur des contraintes moyennes dans la couche de zircone, d'après [Robert-Bérat 01]

### Bilan

La zircone quadratique semble ainsi être principalement stabilisée par des niveaux de contraintes très importants. D'autres phénomènes contribuent également à cette stabilisation : la faible taille de grains, l'éventuelle présence d'éléments dopants. On étudiera ultérieurement l'origine de telles contraintes. On va donc maintenant s'attacher à mieux comprendre leurs conséquences, à savoir les mécanismes de formation de la couche de zircone qui vont impacter la morphologie de la couche d'oxyde.

### Caractérisation de la couche d'oxyde dans la direction radiale

Des observations de fissures parallèles à l'interface métal-oxyde sont très souvent évoquées dans la littérature. [Cox 95] a attribué ces fissures circonférentielles à des artefacts de préparation métallographique d'échantillons. Cependant, une forte corrélation entre la distribution de ces fissures et les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde est mise en évidence. Comme nous allons le voir, de nombreux travaux relient l'apparition de ces fissures à la transition cinétique.

[Bossis 00] a étudié la distribution des fissures circonférentielles dans la zircone formée sur une plaque de Zircaloy-4 recristallisé et a proposé un scénario décrivant le développement de cette distribution dans le temps. La figure 2.16 nous renseigne sur l'historique de formation des fissures. Il s'agit d'un histogramme décrivant les distances entre la surface extérieure de la zircone et les fissures. On peut observer plusieurs populations de fissures :

1. Les premières fissures formées (au début de l'oxydation) sont celles qui se situent au plus proche de la surface extérieure de l'oxyde. Elles sont localisées à  $0,5 \mu\text{m}$  (après 3 jours). Ces fissures sont attribuées à une première transition dans la cinétique.
2. La deuxième population (comprenant beaucoup plus de fissures que la première) se situe à  $1,8 \mu\text{m}$  (10 jours). Elle correspond à la transition cinétique principale (les deux premières populations sont schématisées sur la figure 2.17),
3. Deux autres populations ( $3,7 \mu\text{m}$ ,  $5,4 \mu\text{m}$ ) correspondent à une succession locale de transition cinétique sur quelques jours. Ces fissures distantes d'environ  $2 \mu\text{m}$  auront ainsi tendance à se répéter périodiquement. Mais, globalement, la cinétique d'oxydation resterait linéaire.

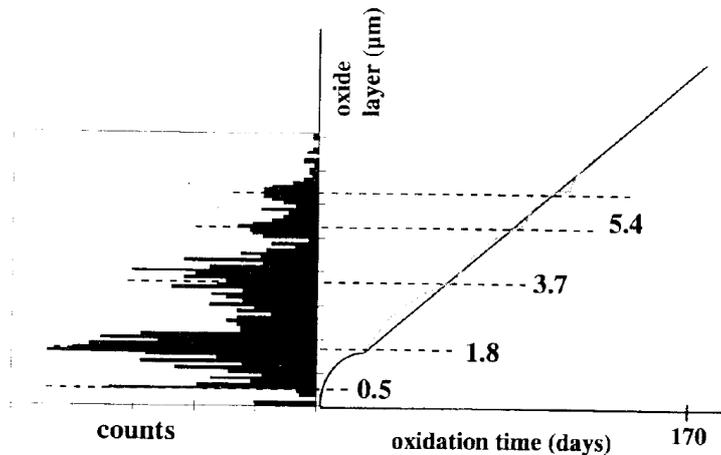


FIG. 2.16 – Histogramme de fréquence des distances entre la surface extérieure de l'oxyde et la première fissure sur un tronçon oxydé en Zircaloy-4 pendant 170 jours en vapeur d'eau à  $415^{\circ}\text{C}$  et sa cinétique associée, d'après [Bossis 00]

Il est important de noter que les fissures ne se forment pas rigoureusement à l'interface métal-oxyde, mais à une distance très proche de celle-ci dans la zircone, à une distance inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$  selon [Bossis 00].

Ces observations métallographiques de la morphologie renseignent sur les mécanismes de formation de la couche d'oxyde ([Bossis 00]) :

1. Formation d'une fine couche de zircone très dense, qui constitue une barrière de diffusion des espèces oxydantes et cause un ralentissement de la cinétique ;

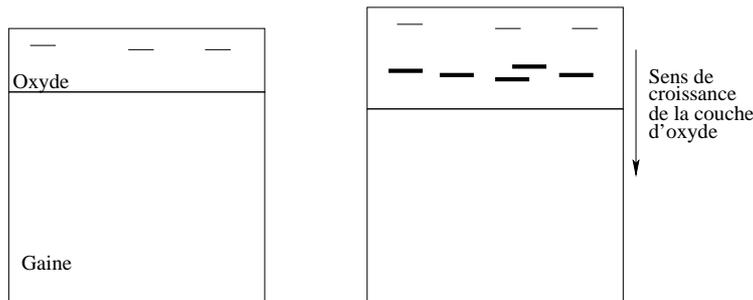


FIG. 2.17 – Schématisation des populations de fissures 1 et 2 de la couche d'oxyde selon l'interprétation de [Bossis 00]

2. Augmentation des contraintes de compression jusqu'à des valeurs très élevées (plusieurs centaines de MPa, voire quelques GPa) ;
3. Fissuration circonférentielle de la zircone. Cette étape marque le plus souvent la transition cinétique ;
4. Formation d'un oxyde stratifié. La zircone produite après la transition cinétique serait une succession de cycles (1, 2, 3) qui conduirait à la création de strates d'oxyde d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

[Godlewski 94] a étudié la présence de la phase quadratique dans la couche d'oxyde par spectroscopie Raman sur des échantillons de Zircaloy-4 oxydé en vapeur à 400°C. Le spectre Raman permet de révéler les phases en présence à la surface de l'échantillon analysé. Le pic correspondant à la phase quadratique est localisé à une longueur d'onde de 280  $\text{cm}^{-1}$ . Deux spectres sont particulièrement intéressants :

- Un spectre Raman a été établi pour un même matériau, ayant subi une oxydation durant 65 jours, à différentes profondeurs (cf. FIG. 2.18a). La proportion de zircone quadratique est beaucoup plus importante à l'interface métal-oxyde qu'à la surface extérieure de l'oxyde. La décroissance de la proportion de zircone quadratique n'est pas linéaire en fonction de la position dans l'épaisseur puisqu'il y a très peu de différence entre les pics observés à l'interface et au milieu de l'oxyde.
- [Godlewski 94] a enregistré un premier spectre pour un même matériau (Zircaloy-4) en fonction de la durée d'oxydation (de 1 à 65 jours). Lors la phase pré-transitoire de l'oxydation (durée d'oxydation inférieure à 50 jours), la surface de l'oxyde est composée de zircone monoclinique (60%) et de zircone quadratique (40%) (cf. FIG. 2.18b). Après la transition cinétique, la couche d'oxyde comporte une faible proportion de zircone quadratique. Dans une publication antérieure, [Godlewski 91] a observé une nouvelle augmentation de la teneur de phase quadratique après la transition cinétique. Ces résultats sont en désaccord avec les résultats expérimentaux de [Barberis 95; Pétigny 00; Yilmazbayhan 06].

D'autres auteurs ont confirmé l'observation de zircone quadratique, notamment à partir d'oxydations effectuées dans d'autres milieux oxydants :

- [Garzarolli 91] a observé que la couche d'oxyde est généralement subdivisée en deux parties relativement distinctes. La couche externe de l'oxyde, qui représente la majeure partie de l'oxyde formé, est constituée de zircone monoclinique dont les grains ont une structure colonnaire. Ces colonnes ont un diamètre d'environ 40 nm et une hauteur de 200 nm, pour des échantillons de Zircaloy-4 détendu oxydés en eau à 350°C. À proximité de l'interface métal-oxyde, la morphologie de l'oxyde est beaucoup plus complexe. Des observations en mi-

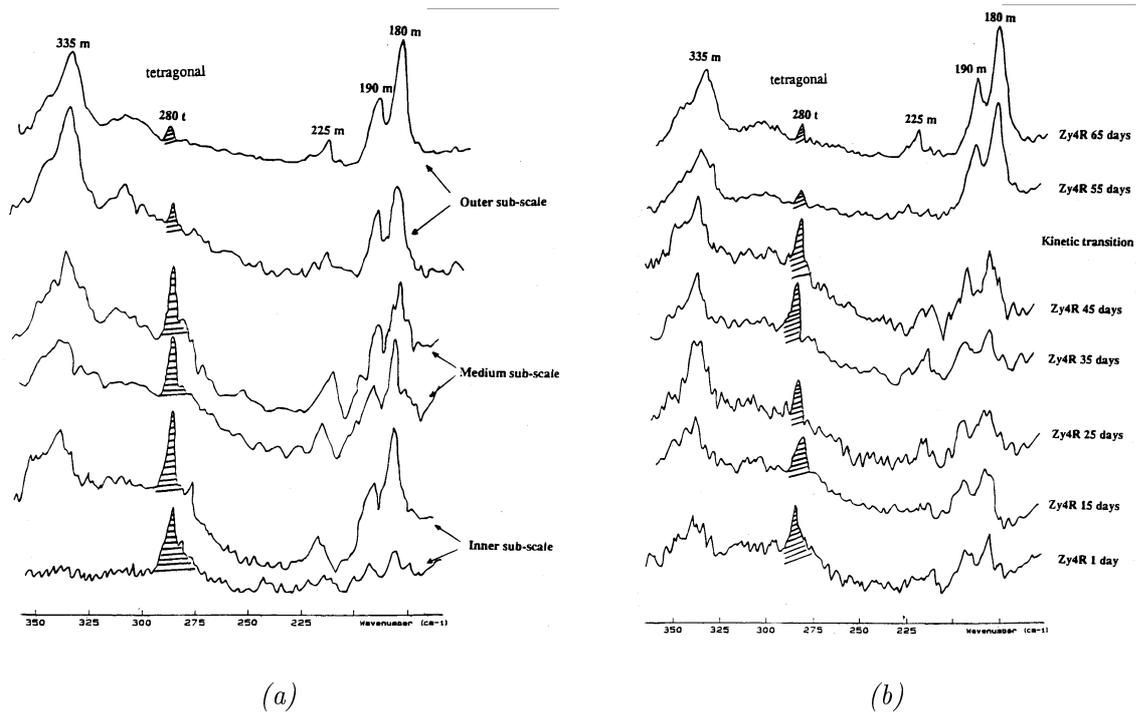


FIG. 2.18 - (a) Spectre Raman enregistré à différentes profondeurs sur des échantillons en Zircaloy-4 recristallisé oxydé 65 jours en vapeur à 400°C ( $t$ =tétraogonal,  $m$ =monoclinique), d'après [Godlewski 94]. (b) Spectre Raman enregistré à la surface d'échantillons en Zircaloy-4 recristallisé oxydé en vapeur à 400°C en fonction de la durée d'oxydation ( $t$ =tétraogonal,  $m$ =monoclinique)

croscopie électronique en transmission (MET), effectuées par [Garzarolli 91], montrent que la couche contient de petits grains équiaxes de zircone quadratique, dont la taille est d'environ 30 nm.

- [Anada 96] a réalisé des examens en MET sur des échantillons de Zircaloy-4 oxydés en vapeur à 400°C et a observé successivement trois couches, en partant de la surface externe de l'oxyde :
  - une couche de zircone monoclinique colonnaire,
  - des grains équiaxes dont la taille varie de 10 à 50 nm constitués de zircone monoclinique et de zircone quadratique,
  - et une couche de sous-oxyde non réellement identifié. [Favergeon 01] suggère que cette phase pourrait être interprétée comme la phase  $\omega$  du zirconium enrichi en oxygène. Pour des couches d'oxyde protectives, une forte proportion de sous-oxyde  $ZrO_3$  est observée à l'interface métal-oxyde côté métal (sur 2-3  $\mu\text{m}$  de profondeur [A.T. 07]) et pourrait être corrélée à la présence de zircone tétragonale [Motta 08].

En résumé, il est communément admis qu'en régime pré-transitoire, la couche d'oxyde est constituée de zircone monoclinique et quadratique. Près de l'interface interne, la phase quadratique se trouve en grande proportion. Après la transition cinétique, la zircone quadratique est essentiellement présente à l'interface métal-oxyde et il existe un fort gradient décroissant de teneur en phase quadratique dans l'épaisseur de zircone.

#### Caractérisation de la couche d'oxyde dans la direction circonférentielle

Des observations métallographiques de l'interface métal-oxyde ont permis de montrer que celle-ci était plutôt de nature ondulée ([Bossis 00], [Gebhardt 96], [Hutchinson 94]).

[Gebhardt 96] a réalisé des métallographies de l'interface, qui révèlent, à partir d'un certain grossissement, une topographie sous forme de *montagnes* et de *vallées* (cf. FIG. 2.19). La longueur d'onde  $L_1$  des *montagnes* varie entre 5  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ . De plus l'amplitude de ces oscillations (sommet *montagne* - fond *vallée*) varie entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, ces auteurs ont observé des dimensions caractéristiques équivalentes sur des oxydes produits en irradiation et hors irradiation.

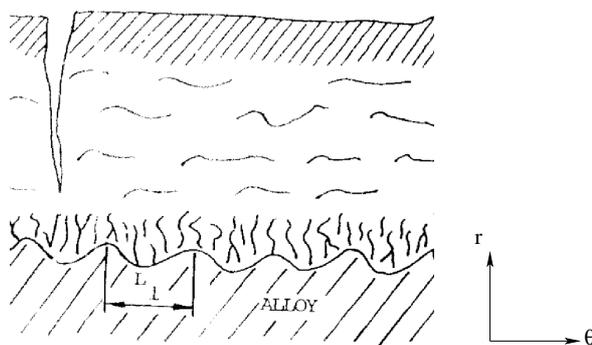


FIG. 2.19 - Représentation schématique de la morphologie de la couche d'oxyde, d'après [Gebhardt 96]

[Bossis 99] a mis en évidence une corrélation systématique entre l'ondulation de l'interface métal-oxyde et la localisation des fissures circonférentielles. Celles-ci semblent majoritairement être situées au droit des retards du front d'oxydation pour des oxydes formés en autoclave dont l'épaisseur est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . Ces observations ont été confirmées par [Parise 96] en autoclave

vapeur à 400°C. Cependant, pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 10  $\mu\text{m}$ , cette corrélation est plus contestable. Les fissures circonférentielles ne se situent alors plus forcément au droit des retards du front d'ondulation. Il persiste quelques fissures circonférentielles de faible longueur au niveau de ces retards d'oxydation mais leur proportion est très nettement réduite (cf. FIG. 2.20).

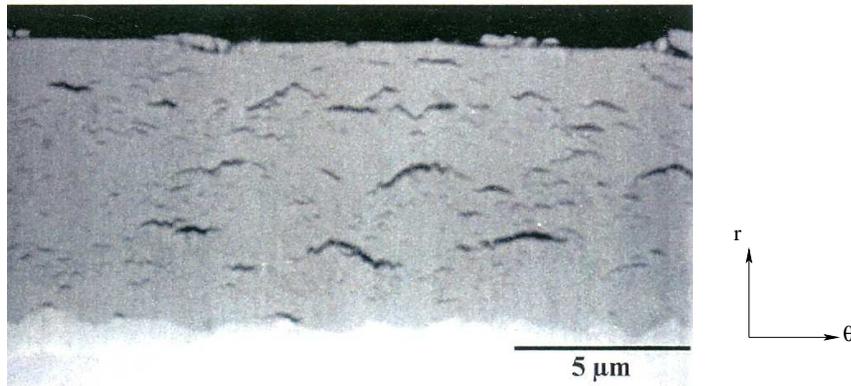


FIG. 2.20 – Section transversale de la couche d'oxyde formée sur l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé en autoclave pendant 170 jours, d'après [Bossis 99]

Des fissures radiales s'initient également dans la couche d'oxyde. Elles apparaissent dans la zircone lorsque l'épaisseur d'oxyde atteint quelques micromètres. Elles sont notamment mises en évidence dans les résultats du programme expérimental d'études de l'oxydation des alliages de Zirconium à 600°C-1200°C. Ce programme a été réalisé par l'IRSN et est dénommé MOZART ([Duriez 08]). A des températures d'oxydation inférieures à 500°C, ces fissures radiales ne sont observées que pour des oxydes d'épaisseur supérieure à 30  $\mu\text{m}$  (cf. FIG. 2.21). Comme ces fissures radiales sont rarement évoquées dans la littérature, leur mécanisme de formation est encore mal connu. Cependant, leur présence indique que des contraintes circonférentielles de traction s'exercent en peau externe de la gaine.

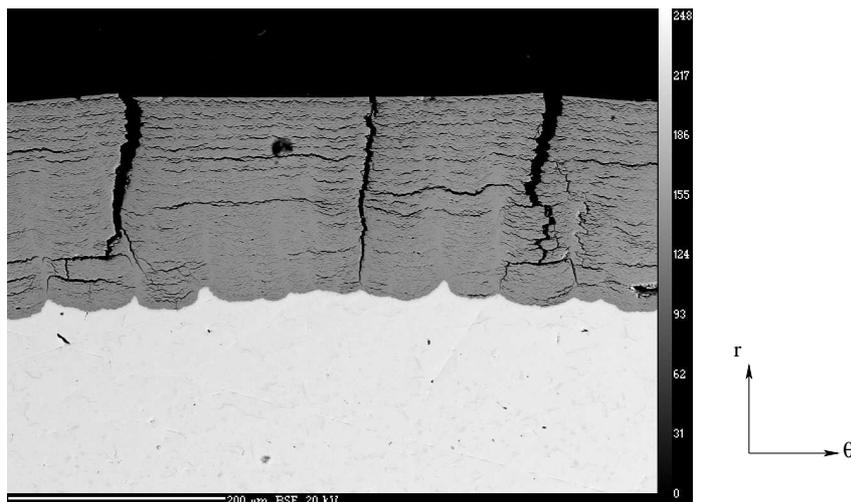


FIG. 2.21 – Métallographie d'un oxyde formé en air à 600°C sur une gaine en Zircaloy-4, d'après [Duriez 08]

## 2.2.5 Oxydation en condition de fonctionnement en réacteur

### 2.2.5.1 Modèle de cinétique d'oxydation

Des couches d'oxyde de zirconium se forment à l'extérieur comme à l'intérieur des gaines pendant leur séjour en réacteur. Le métal voit donc son épaisseur diminuer au profit de la formation d'oxyde. L'épaisseur de la couche d'oxyde d'une gaine en Zircaloy-4 ayant subi 5 cycles d'irradiation peut atteindre 100-120  $\mu\text{m}$  en face externe. En ce qui concerne la face interne, l'épaisseur atteinte, lorsque le jeu gaine-combustible est refermé, est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  quel que soit le taux de combustion. La température d'un crayon de combustible étant plus importante dans sa partie haute, il est donc normal que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente globalement avec la cote le long du crayon (cf. FIG. 2.22). Un assemblage est constitué de 7 étages. Les étages les plus élevés (5 ou 6) sont donc les plus chauds, et donc les plus oxydés. Les intergrilles sont des lieux où l'oxydation est ralentie par l'amélioration des échanges thermiques due à la turbulence du caloporteur (diminution importante de l'épaisseur d'oxyde tous les 50 centimètres environ).

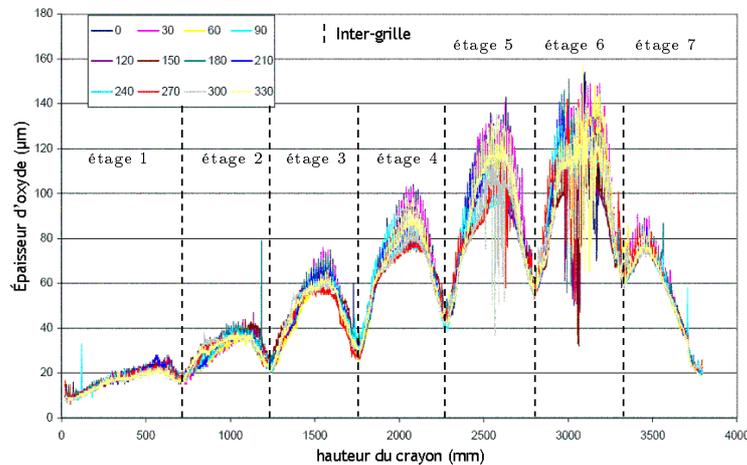


FIG. 2.22 – Épaisseur de la couche de zircone le long d'un crayon Zircaloy-4 standard irradié, ayant subi 5 cycles, suivant plusieurs génératrices (de  $0^\circ$  à  $330^\circ$ )

En condition réacteur, l'épaisseur d'oxyde croît exponentiellement en fonction du taux de combustion (cf. FIG. 2.23). [Bernaudat 05] propose une loi cinétique enveloppe pour le Zy-4 :  $e_{ZrO_2}(\mu\text{m}) = 5,0151 \cdot \exp(0,0575 \times BU)$  où BU correspond au taux de combustion ( $\text{GWj.tU}^{-1}$ ).

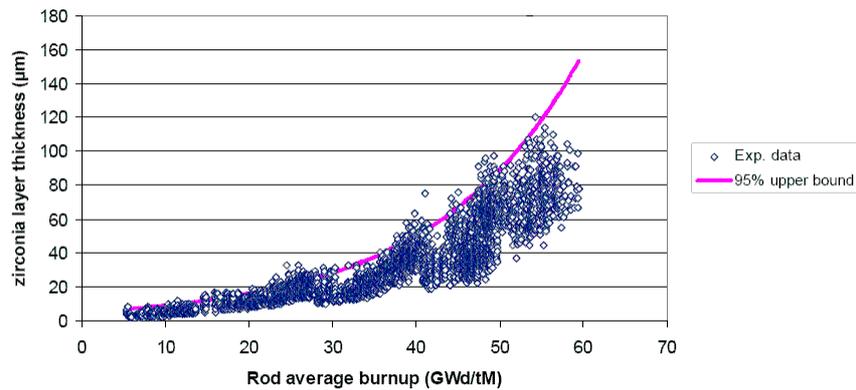


FIG. 2.23 – Épaisseur de la couche de zircone d'un crayon en Zircaloy-4 standard irradié en fonction du taux de combustion, d'après [Bernaudat 05] ( $10 \text{ GWj.t}^{-1} \approx 1 \text{ an}$ )

### 2.2.5.2 Morphologie de l'oxyde formé en irradiation

L'oxyde formé en condition de fonctionnement réacteur présente principalement quatre caractéristiques :

- une interface métal-oxyde peu ondulée. Pour des fortes épaisseurs d'oxyde, elle apparaît même relativement rectiligne par rapport à des couches d'oxyde de mêmes épaisseurs formées en conditions de laboratoire (cf. FIG. 2.24).
- la présence de nombreuses fissures circonférentielles quelle que soit l'épaisseur d'oxyde étudiée. La distance moyenne entre deux fissures circonférentielles sur la figure 2.24a a été estimée à  $1,8 \mu\text{m}$  sur un oxyde d'épaisseur de l'ordre de  $30 \mu\text{m}$ . Pour un oxyde d'épaisseur de l'ordre de  $90 \mu\text{m}$  (cf. FIG. 2.24b), les fissures circonférentielles apparaissent nettement. Les porosités sont moins ouvertes près de l'interface métal-oxyde. Sur la base de ces observations, on ne peut pas conclure sur un éventuel gradient de densité de fissures dans la direction radiale de l'échantillon.
- pour des épaisseurs d'oxyde de l'ordre de  $90 \mu\text{m}$ , des fissures radiales sont observées (cf. FIG. 2.25). Ces fissures se propagent dans la zircone en direction de l'interface métal-oxyde. L'apparition tardive de ces fissures radiales en irradiation est liée à l'historique de déformation circonférentielle de la gaine, qui est caractérisée par trois phases (cf. FIG. 2.26). Tout d'abord, à faible taux de combustion, la déformation de la gaine décroît fortement par fluage, cette phase correspond à la fermeture du jeu initial entre la pastille de combustible et la gaine. Ensuite, pour des taux de combustion supérieurs à  $20 \text{ GWj/tU}$ , la déformation est relativement stable en raison de la relocalisation du combustible qui n'induit pas de modification marquée du chargement mécanique sur la gaine. Enfin, à des taux de combustion supérieurs à  $40 \text{ GWj/tU}$ , le contact entre la gaine et la pastille est établi. Le gonflement de la pastille sous irradiation induit un chargement mécanique sur la gaine. La déformation circonférentielle de la gaine va atteindre à nouveau la déformation initiale à des taux de combustion de l'ordre de  $60$  à  $80 \text{ GWj/tU}$ . La fissuration radiale de la couche d'oxyde, sollicitée en compression jusqu'à ce stade, ne pourra intervenir qu'à forts taux de combustion, ce qui explique le fait que les fissures radiales ne sont observées que pour des très fortes épaisseurs d'oxyde.

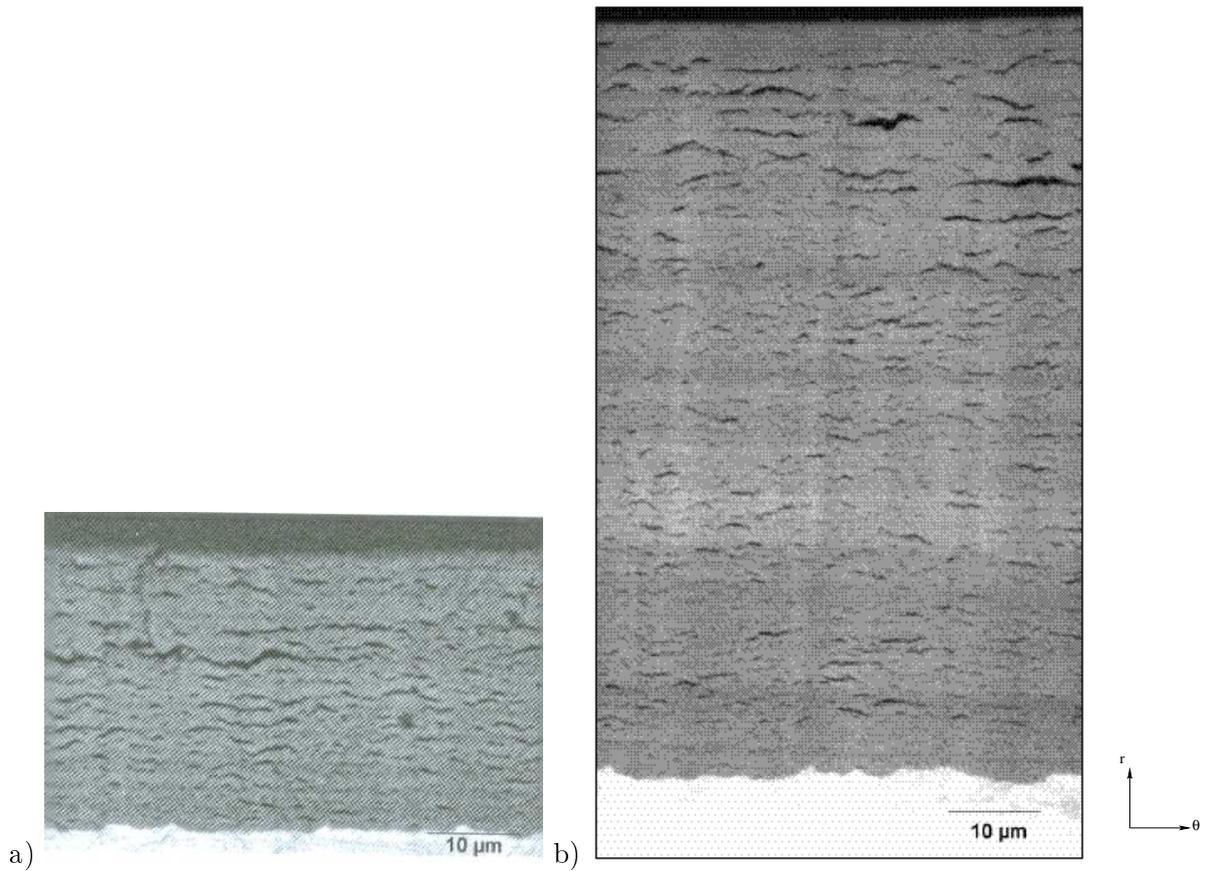


FIG. 2.24 – Métallographie de la couche d'oxyde formé sur une gaine en Zircaloy-4 après 5 cycles en REP, a) étage 3, b) étage 6, d'après [Bossis 06]

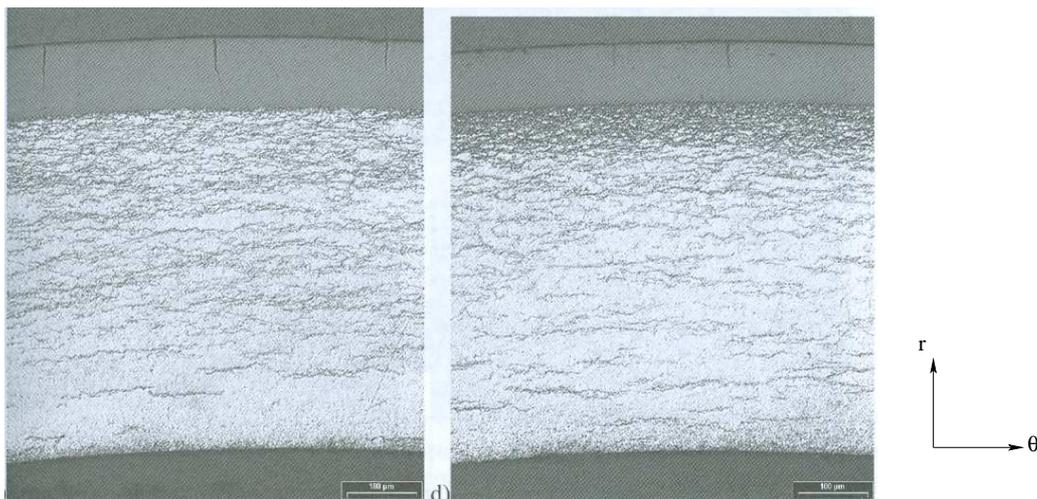


FIG. 2.25 – Observation métallographique de la couche d'oxyde d'une gaine en Zircaloy-4 après 6 cycles (étage 6) en REP, d'après [Bossis 06]

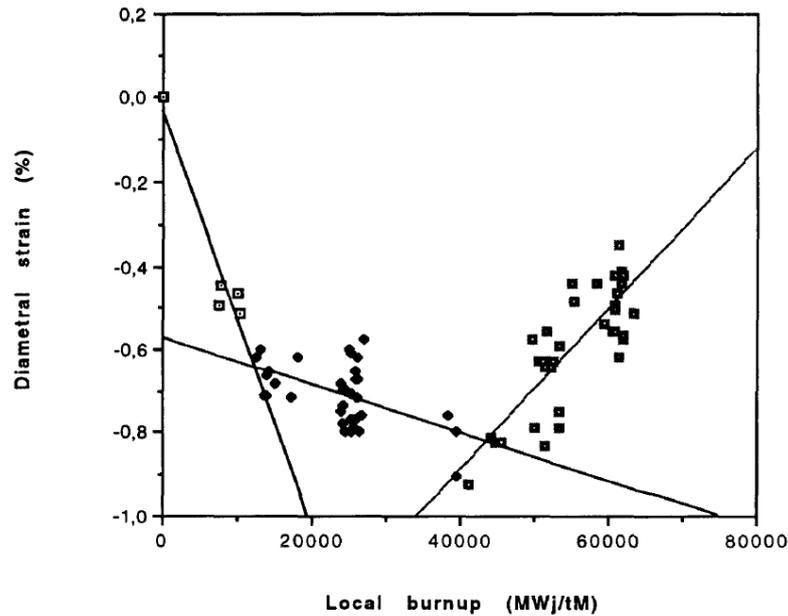


FIG. 2.26 – Évolution de la déformation de gaine en fonction du taux de combustion d'un crayon irradié pour des réacteurs REP en France, d'après [Bernaudat 95]

– l'observation de la couche d'oxyde perpendiculairement sur des coupes  $(r, \theta)$  laisse quelquefois apparaître des veines, comme le montrent les métallographies sur échantillons de Zircaloy-2 oxydé en autoclave à 400°C de [Hutchinson 94]. L'interface métal-oxyde est ondulée avec des *montagnes* et des *vallées*. De plus, des zones plus claires et très fines, s'étendant dans la direction de croissance de l'oxyde, sont vierges de fissures circonférentielles. Les auteurs qualifient ces zones de *veines*. Une étude au Microscope Électronique à Transmission (MET) des échantillons démontre la présence de zircone quadratique dans les veines. Sur la base de ces observations, [Hutchinson 94] a proposé une explication sur la présence de ces veines :

1. l'interface métal-oxyde s'ondule sous l'effet de fortes contraintes de compression,
2. des fissures parallèles à l'interface métal-oxyde se forment et se propagent dans la direction circonférentielle,
3. les auteurs pensent que, dès qu'une fissure approche une veine, une transformation martensitique (tétragonal  $\rightarrow$  monoclinique) se produit alors dans la veine. Or, cette transformation confère une plus grande ténacité à l'endroit où elle se produit. La fissure s'en trouverait alors stoppée.

Ce point de vue a été contesté par [Cox 95] qui reproche notamment un manque de représentativité de l'oxyde formé sur les échantillons de [Hutchinson 94]. Cependant, la présence de veines paraît particulièrement intéressante dans la mesure où certaines métallographies de matériaux irradiés révèlent quelquefois des zones s'apparentant à des veines, comme on peut le voir sur la figure 2.27 ([Bossis 06]).

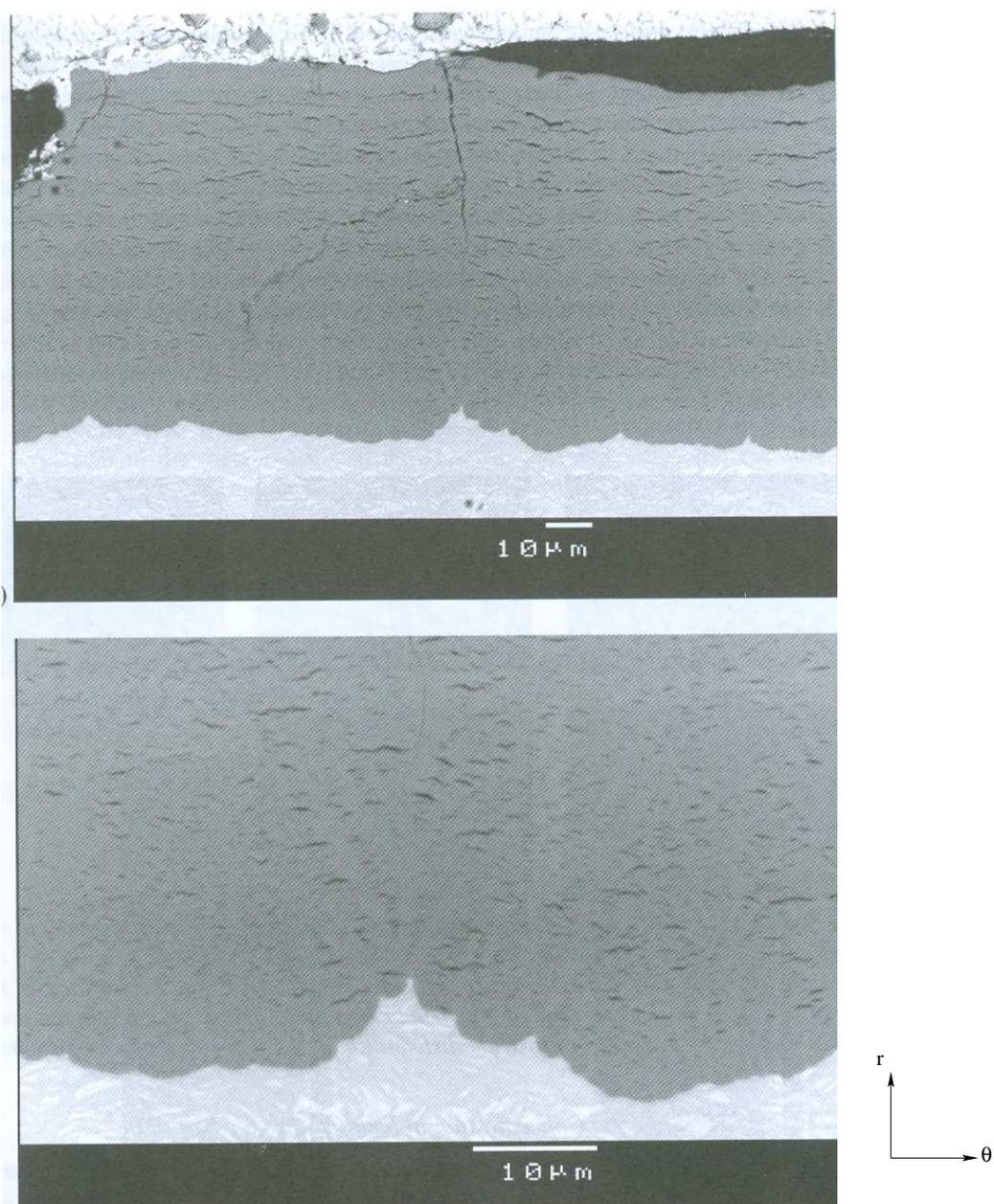


FIG. 2.27 – Métallographie de la couche d'oxyde formée sur une gaine en Zircaloy-4 après 6 cycles (étage 6) en REP, d'après [Bossis 06]. En bas : zoom de l'aplomb de la fissure radiale vue sur la figure du haut

### 2.2.6 Synthèse des mécanismes d'oxydation

La morphologie de l'oxyde en condition de laboratoire ou en irradiation se dessinerait à partir de quatre principaux mécanismes (cf. FIG. 2.28), qui ont été décrits précédemment dans cette partie :

- a) Une fine couche d'oxyde se forme à la surface du métal. L'interface est plane. La zircone est principalement constituée de zircone monoclinique (80%) et de zircone quadratique (20%), induite par l'effet des contraintes de compression et l'effet des faibles tailles de grains.
- b) A partir d'une épaisseur d'oxyde de quelques centaines de nanomètres, les contraintes deviennent importantes dans l'épaisseur de la zircone. Des phénomènes d'instabilité se produisent à l'interface. Celle-ci s'ondule.
- c) Pour des épaisseurs de zircone de quelques micromètres, les contraintes sont suffisamment importantes dans l'oxyde. Des phénomènes d'instabilité de type micro-flambement se produisent localement et vont mener à l'apparition de fissures parallèles à l'interface métal-oxyde. L'initiation de ces premières fissures circonférentielles correspond à la transition cinétique.
- d) Pour des épaisseurs supérieures à quelques dizaines de micromètres, des fissures radiales en peau externe de la zircone peuvent être observées : celles-ci sont significatives de contraintes de traction en peau externe.

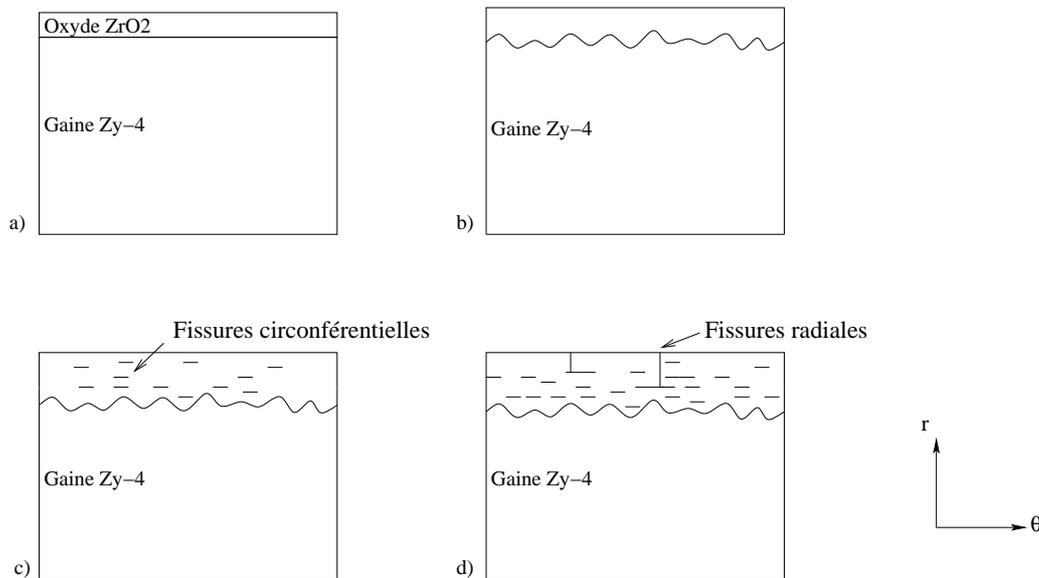


FIG. 2.28 – Mécanismes de formation de la couche de zircone : a) Création d'une fine couche de zircone, b) Ondulation de l'interface sous l'effet des contraintes, c) Apparition de fissures circonférentielles à l'interface, d) Apparition de fissures radiales en peau externe de la gaine

*L'état de fissuration de la couche d'oxyde en oxydation de laboratoire ou en irradiation a été qualitativement caractérisé. Des oxydations de laboratoire induisent la formation d'une couche d'oxyde représentative au moins du point de vue des mécanismes de formation. Les oxydations de laboratoire permettent d'accéder à des cinétiques d'oxydation plus rapides, ce qui est un point intéressant vis-à-vis de la problématique de ce travail. Un couplage fort mécanique-oxydation est mis en évidence au travers des contraintes résiduelles de compression dans l'oxyde. Il sera par la suite intéressant de détailler cette interaction. Disposant d'informations sur l'état de fissuration de la couche d'oxyde après une phase d'oxydation, il est intéressant de s'interroger sur une méthode expérimentale de sollicitation mécanique de la couche d'oxyde pour l'étude de son endommagement.*

## 2.3 Endommagement de la zircone lors d'essais thermomécaniques

Plusieurs types d'essais ont révélé un endommagement significatif de la couche d'oxyde sous sollicitation mécanique. Ils présentent une complexité de mise en œuvre très différente. On cite les essais intégraux d'étude des RIA, les essais de fluage, d'éclatement sur gaine oxydée, ou de traction sur plaque oxydée.

### 2.3.1 Essais intégraux de type RIA

#### 2.3.1.1 Essais CABRI REP-Na

Un programme expérimental, nommé CABRI REP-Na, a été lancé dès 1992 par EdF et l'IRSN afin d'étendre les critères de tenue des crayons de combustible de type REP  $17 \times 17$  fortement irradiés lors d'un accident d'injection de réactivité de type RIA. Dans ce cadre, huit essais avec combustible  $UO_2$  et quatre essais avec combustible MOX ont été réalisés dans la boucle CABRI, refroidie au sodium, à partir de crayons industriels reconditionnés. Le matériau de gainage étudié est du Zircaloy-4 standard à l'exception des essais REP-Na 3 et REP-Na 11. L'influence de différents paramètres a ainsi pu être étudiée, en particulier le taux de combustion, le matériau du gainage et l'énergie injectée. Une synthèse de ces essais est proposée dans [Papin 07].

Plus particulièrement, lors de l'essai CABRI REP-Na 8 sur un crayon fortement irradié ( $60 \text{ GWj.tU}^{-1}$ ), la gaine s'est rompue pour des déformations circonférentielles particulièrement faibles (significativement inférieures à 1%). L'épaisseur d'oxyde du crayon testé, après irradiation en REP, est comprise entre  $80 \mu\text{m}$  et  $120 \mu\text{m}$ . Une desquamation localisée a été observée consécutivement à son irradiation en REP. On parle dans ce cas de **desquamation en réacteur**, qui peut notamment conduire à l'accumulation d'hydrures dans les zones où des fragments d'oxyde se sont détachés de la gaine. Ces accumulations d'hydrures, appelées *blisters*, contribuent à la fragilisation de la gaine et sont ainsi susceptibles de conduire à une rupture précoce lors d'un transitoire accidentel d'injection de réactivité. Sous l'effet du chargement thermomécanique induit par le transitoire RIA, le blister se fissure radialement et cela peut conduire à la rupture de la gaine dans ces zones (cf. FIG. 2.29).

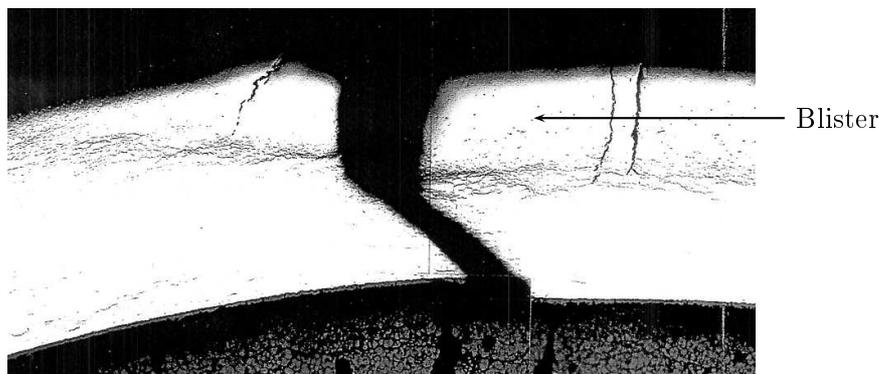


FIG. 2.29 – Observation en coupe d'un tronçon de gaine, desquamé en réacteur, après l'essai REP-Na8, d'après [Lespiaux 98]

L'analyse de métallographies en coupe de crayons après un transitoire RIA a révélé l'existence de nombreuses fissures radiales ayant été initiées dans la couche de zirconium d'épaisseur initiale 120  $\mu\text{m}$  (cf. FIG. 2.30). De plus, des zones très étendues font apparaître une desquamation transitoire très significative de la couche d'oxyde. La desquamation en réacteur ne procède pas des mêmes mécanismes que la **desquamation dite transitoire**, induite par un chargement thermomécanique accidentel, particulièrement étudiée dans le cadre de cette thèse. Lors d'un transitoire accidentel de type RIA, le gonflement du combustible induit des fortes déformations de traction de la gaine. Ces déformations mécaniques de traction entraînent un endommagement significatif de la zirconium. Les régions desquamées après un transitoire accidentel sont localement mieux refroidies par le caloporteur et fragilisent ainsi localement la gaine. L'initiation de fissures dans ces zones fragilisées de la gaine peuvent également conduire à la rupture de la première barrière de protection en cas de sollicitation mécanique prolongée.

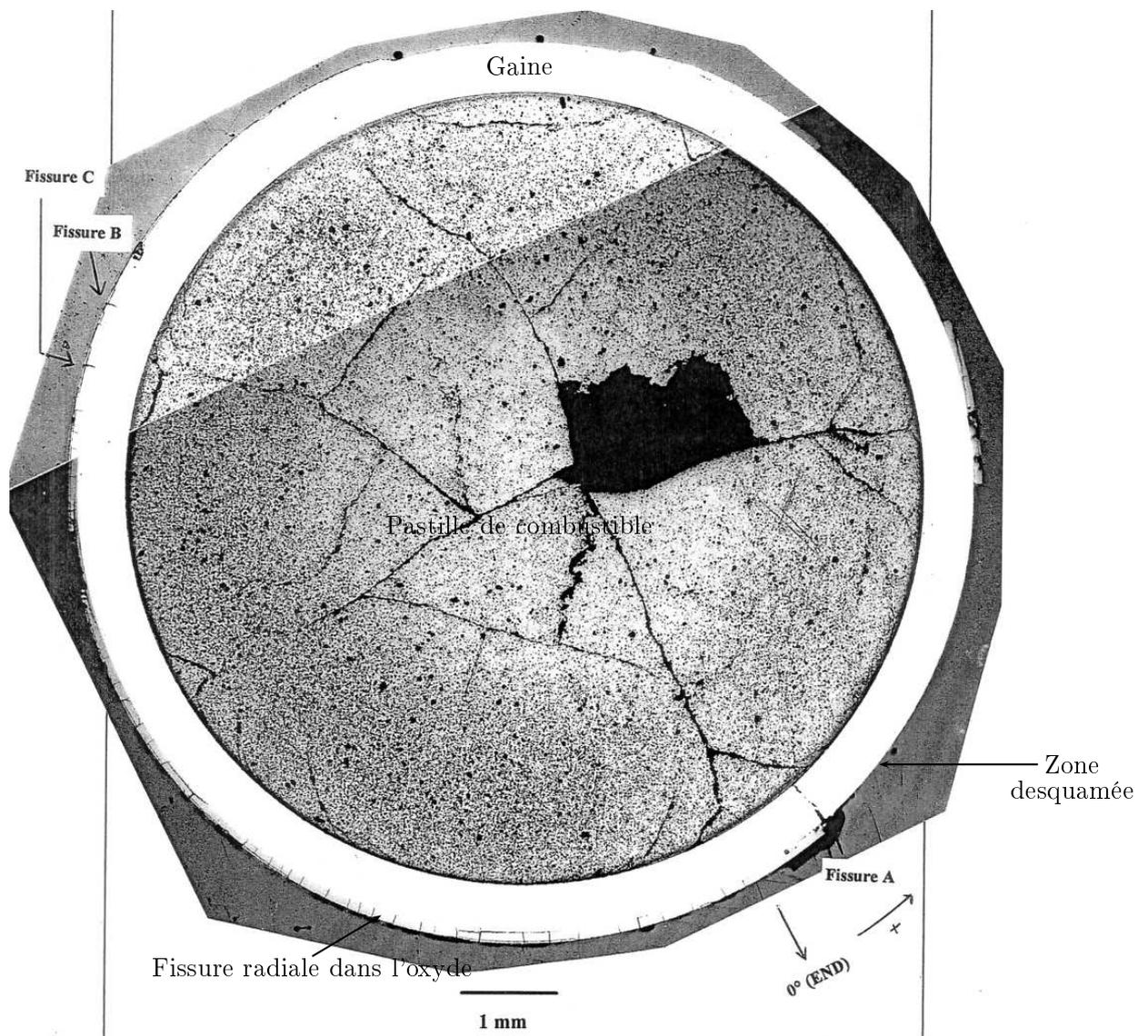


FIG. 2.30 – Observation en coupe d'un tronçon de gainage après l'essai REP-Na8, d'après [Lespiaux 98]

Une évaluation de la fragmentation de la zircone sous l'effet du chargement thermomécanique de type RIA a été proposée par [Desquines 05] et [Georgenthum 06]. La grandeur étudiée est la taille de fragment moyenne pour une déformation mécanique du crayon (cf. FIG. 2.31). Cette évaluation a mis en évidence l'initiation des fissures radiales dès le début de la plastification du métal, suivie d'une phase de densification des fissures radiales. Enfin, une phase de stabilisation de la multifissuration est clairement identifiée pour des déformations résiduelles supérieures à 3%. Le présent travail a notamment pour but d'évaluer plus en détail ce mécanisme de multifissuration.

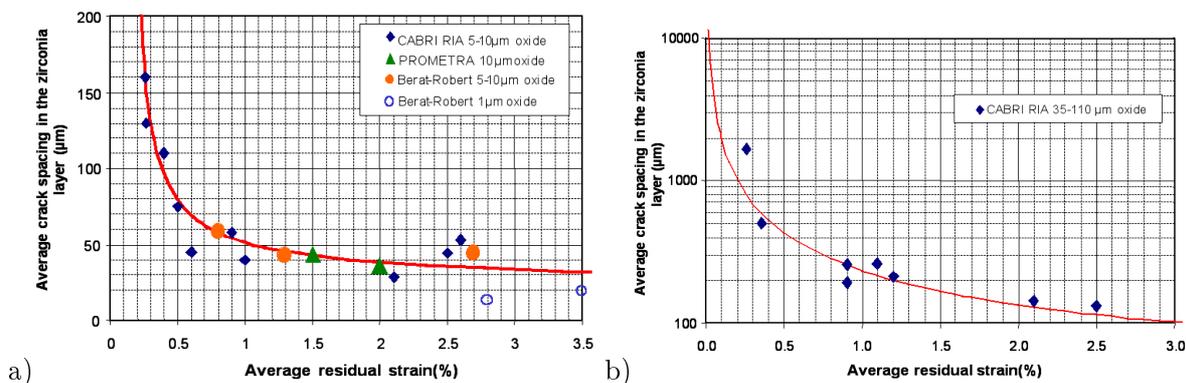


FIG. 2.31 – Évolution de la taille de fragment moyenne en fonction des déformations résiduelles mesurées sur des oxydes d'épaisseur inférieure à 10 μm (a) et d'épaisseurs comprises entre 35 μm et 110 (b), d'après [Desquines 05] et [Georgenthum 06]

### 2.3.1.2 Essais NSRR

De nombreux essais de transitoire RIA ont été conduits par *Japan Atomic Energy Agency* (JAEA) dans le réacteur expérimental NSRR au Japon. Les essais concernant des crayons à fort taux de combustion utilisent une capsule contenant de l'eau stagnante à pression atmosphérique et température ambiante. Les crayons étudiés, d'une longueur limitée de 120 mm, sont des crayons reconditionnés à partir de crayons issus d'un usage en fonctionnement nominal. L'analyse des métallographies post-essais de deux essais OI10 et OI11 ([Sugiyama 05]) a révélé l'endommagement de la couche d'oxyde. De nombreuses fissures radiales se sont initiées dans la zircone (cf. FIG. 2.32). De plus, une observation de la surface de la couche d'oxyde montre clairement l'aspect très fissuré et craquelé de la zircone (cf. FIG. 2.33). Cependant, la desquamation transitoire de la couche d'oxyde n'est que très rarement observée dans les conditions d'utilisation du réacteur NSRR.

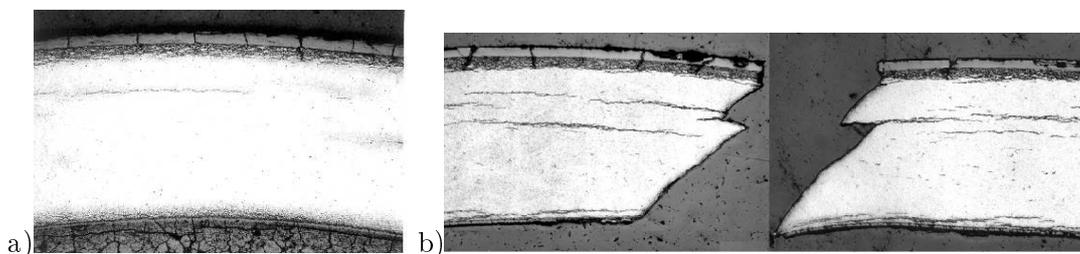


FIG. 2.32 – Essai OI10 (a) et Essai OI11 (b), d'après [Sugiyama 05]

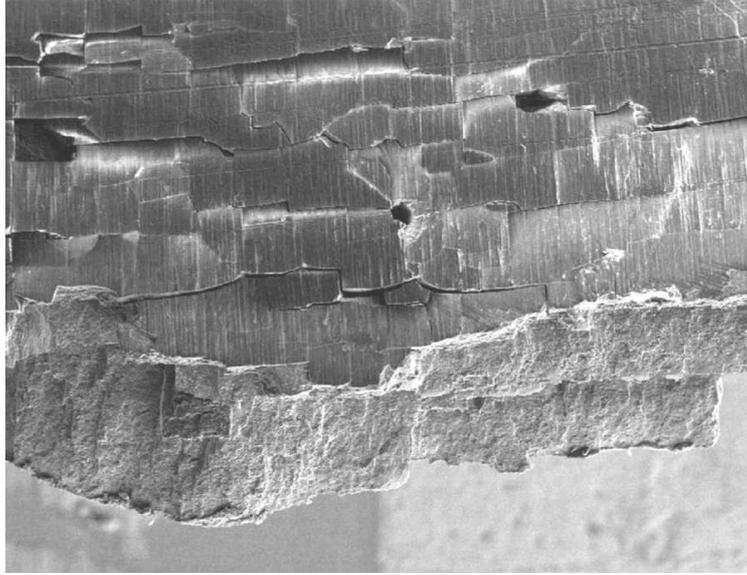


FIG. 2.33 – Observation de la surface de la couche d'oxyde après essai OI11, d'après [Sugiyama 05]

### 2.3.2 Essais de fluage

[Robert-Bérat 01] a réalisé une étude de l'endommagement de la couche de zircon (d'épaisseur inférieure à  $30\ \mu\text{m}$ ) à partir de plusieurs types d'essais mécaniques :

- des essais de traction uniaxiale sur éprouvette tubulaire de 85 mm de longueur utile,
- des essais de fluage uniaxial sur un tube de 82 mm de longueur utile,
- des essais de fluage en pressurisation interne sur éprouvette de 125 mm de longueur. Une pression constante d'huile est appliquée à l'intérieur du tube. Les températures d'essais sont comprises entre  $20^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ .

Des tronçons de gainage ont été préalablement oxydés sous oxygène ou sous dioxyde de carbone à  $475^\circ\text{C}$ . Les épaisseurs d'oxyde étudiées sont comprises entre 1 et  $30\ \mu\text{m}$ . Des observations métallographiques après oxydation ont mis en évidence des fissures circonférentielles dont la densité augmente avec l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Cette étude a montré que l'influence de la couche de zircon sur le comportement mécanique de la gaine varie suivant le type de sollicitation appliquée.

- En pressurisation interne, [Robert-Bérat 01] a conclu que la zircon ne participe pas ou participe peu à la résistance du tube. Pour cette étude, la consommation de métal due à l'oxydation a été prise en compte. Ce n'est visiblement pas le cas pour les essais de sollicitation uniaxiale pour lesquels l'épaisseur finale de métal est assimilée à l'épaisseur initiale de métal.
- Dans le cas d'une sollicitation en traction uniaxiale, [Robert-Bérat 01] a montré que la zircon a un effet de renfort sur la résistance mécanique du tube. On peut douter de la prise en compte de l'épaisseur de métal portante dans le cas des essais de traction uniaxiale. La thèse n'explique pas clairement ce point. On propose donc de retenir avec précaution cette conclusion visant à un effet de renfort de la zircon puisque celui-ci pourrait être induit par l'amincissement non négligeable de l'épaisseur de métal lors de l'oxydation.
- Pour des essais de fluage uniaxial, une diminution des déformations mécaniques mesurées est observée sur des échantillons de plus en plus oxydés. Cet effet pourrait être dû à une recristallisation avancée du matériau initialement détendu de son étude (cf. chapitre 2.1.5).

La recristallisation de son matériau lors de l'oxydation préalable (à 475°C) aux essais de fluage n'a pas été clarifiée.

Une caractérisation locale des couches d'oxyde après essai mécanique par microscopie électronique à balayage a montré que la déformation du tube était étroitement corrélée à la fissuration de la couche d'oxyde. Des observations métallographiques de la surface et en coupe des tronçons après essai mettent en évidence l'initiation de fissures radiales dans l'oxyde sous l'effet des sollicitations mécaniques (cf. FIG. 2.34 et 2.35). L'augmentation de la contrainte appliquée entraîne une augmentation des ouvertures de fissures et une diminution des distances inter-fissures.

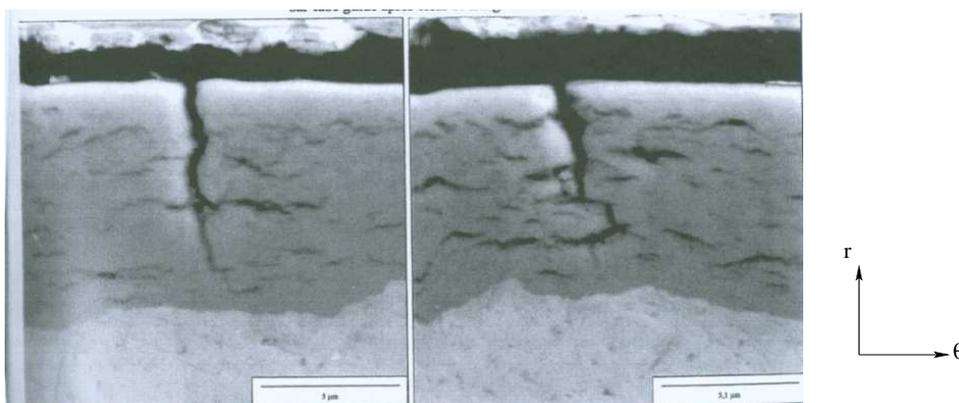


FIG. 2.34 – Observation en coupe de la zircone (10 µm pour les deux photos) après essai de fluage uniaxial  $\sigma_z=112,5$  MPa,  $T=400^\circ\text{C}$  pendant 240 heures, d'après [Robert-Bérat 01]

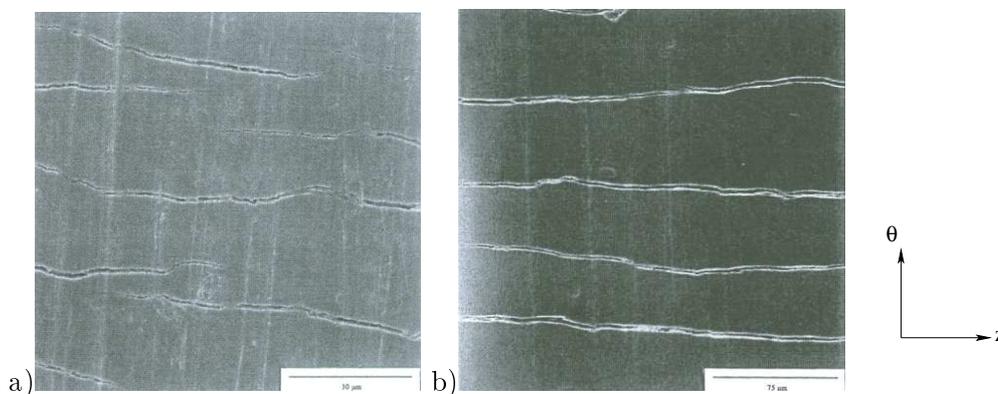


FIG. 2.35 – Observation de la surface extérieure de la zircone (10 µm) après un essai de fluage en pressurisation interne a)  $\sigma_\theta - \sigma_r=140$ MPa,  $T=400^\circ\text{C}$  pendant 240 heures b)  $\dot{\epsilon}_\theta = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $T=400^\circ\text{C}$  d'après [Robert-Bérat 01]

[El Tahhan 03] a également analysé l'endommagement de la couche d'oxyde sous sollicitation mécanique au moyen d'essais de fluage en traction. Des éprouvettes planes de traction ont été oxydées pendant 4 heures sous oxygène à 500°C, puis en fluage pendant 3 heures à différents niveaux de contraintes compris entre 10 et 50 MPa. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée lors de la phase d'oxydation est relativement faible (1-2 µm). Des observations métallographiques de la surface de l'oxyde montrent que la sollicitation mécanique a induit la création d'un réseau de fissures perpendiculaires à l'axe de traction (cf. FIG. 2.36).

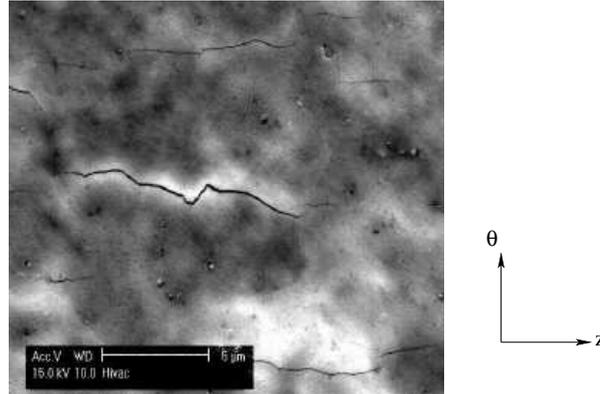


FIG. 2.36 – Observation de la surface de la couche d'oxyde après essai de fluage, d'après [El Tahhan 03]

### 2.3.3 Essais d'éclatement

En partenariat avec EdF et le CEA, l'IRSN a lancé un programme de recherche, nommé PROMETRA, dont l'objectif est l'étude du comportement mécanique des gaines de combustible fortement irradiées sous différentes vitesses de sollicitation mécanique (de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  à  $5 \text{ s}^{-1}$ ) ([Cazalis 07]). Quelques essais d'éclatement ont, en particulier, été réalisés sur gaines irradiées et oxydées. La figure 2.37 présente une photographie prise après un essai d'éclatement sur un tronçon de gainage fortement irradié et présentant une couche d'oxyde d'épaisseur  $90 \mu\text{m}$ . Cette figure met en évidence une large zone desquamée de la zircone au voisinage de la fissure. De faibles déformations plastiques résiduelles circonférentielles moyennes ont été mesurées lors d'exams post-mortem de part et d'autre de la fissure. Elles ont été évaluées à 2,7% par mesures de périmètres. Dans la zone de la fissure axiale, les déformations plastiques résiduelles sont de l'ordre de 5 à 10%. Cet essai d'éclatement permet d'identifier une déformation à desquamation supérieure à 2,7%, et probablement de l'ordre de 5-10%, dans les conditions de l'essai.

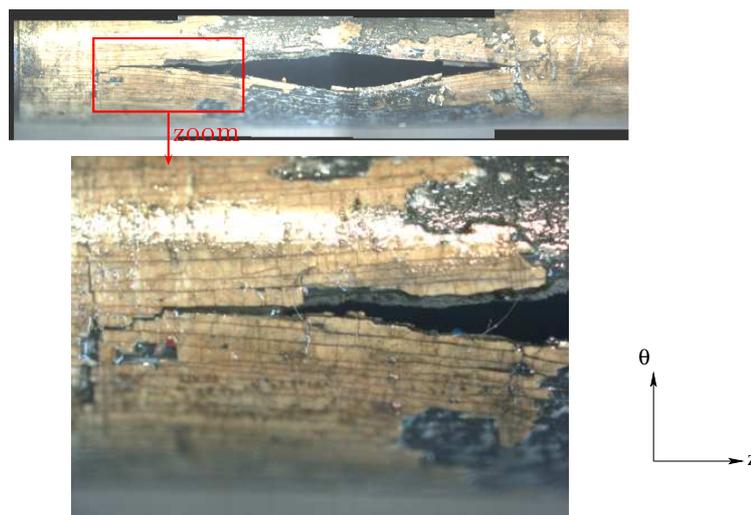


FIG. 2.37 – Essai d'éclatement sur gaine ZIRLO oxydée réalisé dans le cadre du programme PROMETRA, d'après [Cazalis 07]

### 2.3.4 Essais de traction uniaxiale

Les films minces fragiles sur substrats ductiles ont fait l'objet de nombreuses études publiées, dont le but est souvent l'évaluation de la contrainte à rupture et des propriétés adhésives du film mince. Plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées : les essais de traction, les flexions 3 ou 4 points, les essais de pelage (peel-tests)... Seuls les deux premiers types d'essais cités sont détaillés dans la suite.

L'essai normalisé de traction uniaxiale est généralement utilisé dans le but de déterminer les propriétés mécaniques des matériaux à partir de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation mécanique appliquée. Ce type d'essai est utilisé, à plus petite échelle, sur des systèmes constitués d'un substrat ductile revêtu d'un film mince fragile afin d'étudier en particulier l'endommagement du dépôt.

Un essai de traction uniaxiale produit un réseau de fissures parallèles dans le revêtement que l'on peut observer in-situ avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Il est donc possible de caractériser la densité de fissures au cours de l'essai. De nombreuses études publiées tirent profit de ce type d'essais [Xie 05; Chen 99; Harry 98]. Par exemple, les travaux de [Xie 05] sur la fissuration de l'oxyde  $Al_2O_3$  sont illustrés en figure 2.38. Sur la dernière visualisation, une décohésion de l'interface apparaît assez nettement sous la forme d'un flambement de plaquettes d'oxyde.

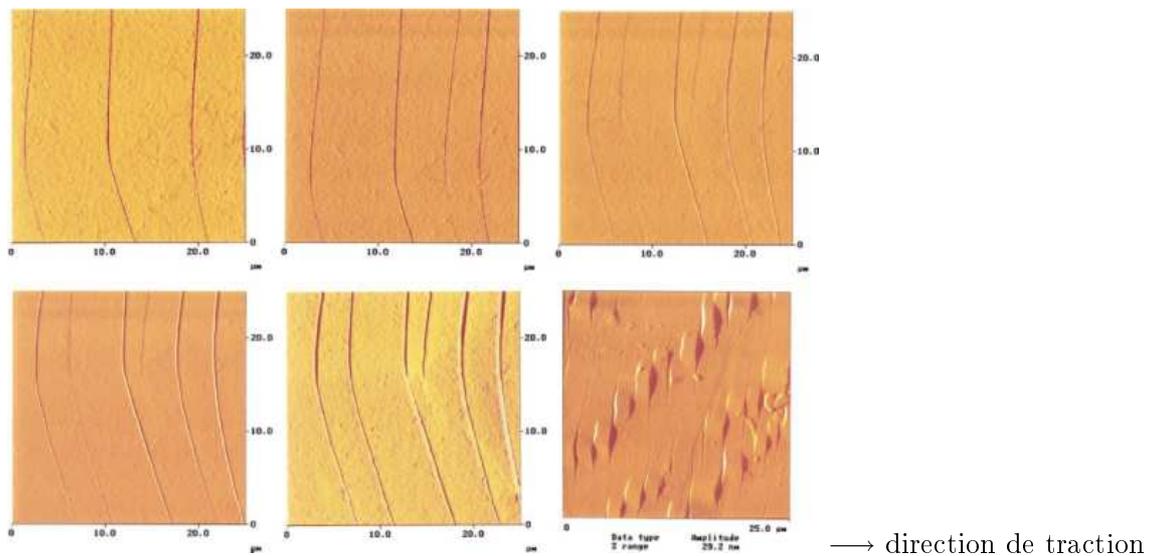


FIG. 2.38 – Observation au microscope de la fissuration de l'oxyde  $Al_2O_3$ . Les images (de gauche à droite et de haut en bas) sont associées à des déformations croissantes (de 3% à 12%), d'après [Xie 05]

Les travaux de [Chen 99] sont particulièrement intéressants dans la mesure où ils mettent en évidence différents mécanismes de fissuration du film fragile en fonction du niveau de déformation atteint dans le substrat ductile. [Chen 99] a étudié un système composé d'un substrat ductile (feuille d'acier inoxydable de 0,8 mm d'épaisseur) et d'un revêtement fragile TiN d'épaisseur 1,3  $\mu m$ . Le substrat est sollicité en traction avec une vitesse de déplacement de la traverse de 0,6 mm/min. La densité de fissuration (soit l'inverse de la distance moyenne entre deux fissures) est mesurée à différents niveaux de déformations à partir d'examen optique in-situ (cf. FIG. 2.39).

Au cours de la sollicitation mécanique de traction, on distingue plusieurs phases :

- Multiplication et stabilisation de la fissuration (cf. FIG. 2.39a, b, c). Des fissures transverses apparaissent au sein du film dès les premiers stades de la déformation. Pour une déformation relativement faible (2%), il existe déjà de nombreuses fissures parallèles, perpendiculaires à la direction de chargement et régulièrement espacées. Elles sont souvent nommées fissures transversales primaires. Il s'en suit une phase de multiplication du nombre de fissures dans le revêtement. A partir d'une élongation de 8%, la vitesse d'apparition des fissures est nettement réduite, c'est la phase de stabilisation.
- Cross-linking et desquamation. A la suite de la phase de stabilisation, on observe l'apparition de nouvelles fissures avec une orientation différente (45° par rapport aux fissures transverses déjà créées). On les nomme « cross linking » ou fissures secondaires. Leur nombre augmente très lentement avec la déformation longitudinale. Ces fissures sont dues à la localisation de la déformation et à la création de bandes de glissement (cf. FIG. 2.39d).

Enfin, pour des déformations plus importantes, la fissuration sature. La limite de fissuration admissible est atteinte, la taille de fragment est trop petite pour supporter les contraintes de cisaillement à l'interface métal-revêtement. On observe alors un flambement et décollement de certains fragments, c'est la phase de desquamation (cf. FIG. 2.39e). Cette desquamation ne procède pas des mécanismes de desquamation transitoire que l'on étudie dans ce mémoire.

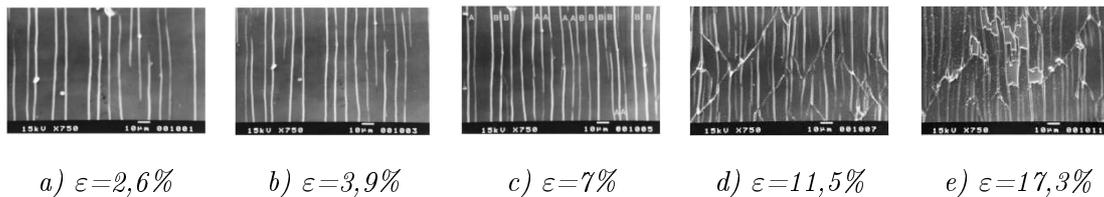


FIG. 2.39 – Évolution *in-situ* de la densité de fissuration au cours d'un essai de traction uniaxiale, d'après [Chen 99]

[Antunes 02] a proposé un essai de traction pour étudier un revêtement TiAl au moyen d'une éprouvette usinée avec une section non constante. L'avantage de ce type d'essai est qu'il permet de quantifier, à un même instant, la densité locale de fissuration pour plusieurs niveaux de déformation (cf. FIG. 2.40). Il n'est donc pas nécessaire d'assurer un suivi *in-situ* de l'essai pour disposer de plusieurs quantifications du nombre de fissures en fonction de la déformation, ce qui facilite la mise en œuvre d'un tel essai.

[Grange 98] a réalisé des essais de traction sur des éprouvettes planes oxydées. Ces éprouvettes ont été usinées dans des tôles en alliage Zircaloy-4 recristallisé et oxydées 100 heures à 550°C. L'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi étudiée est de 20  $\mu\text{m}$  sur les deux faces de la plaque. La vitesse de sollicitation est égale à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Après quelques % de déformation, l'oxyde se desquame dans les zones de fortes déformations, mises en évidence par un fort phénomène de striction. La desquamation se généralise ensuite à la zone utile de l'éprouvette (cf. FIG. 2.41).

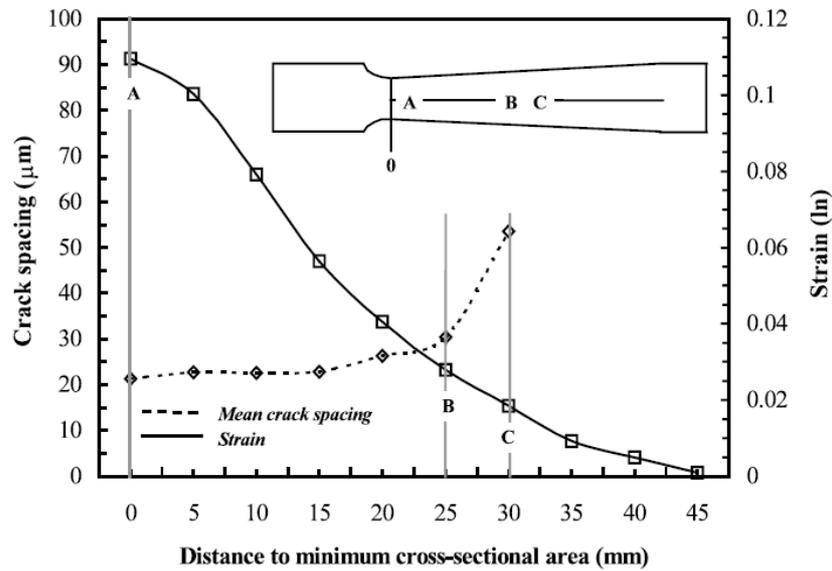


FIG. 2.40 – Évolution de la déformation et de la densité de fissuration le long de l'éprouvette à section non constante lors d'un essai de traction uniaxiale, d'après [Antunes 02]

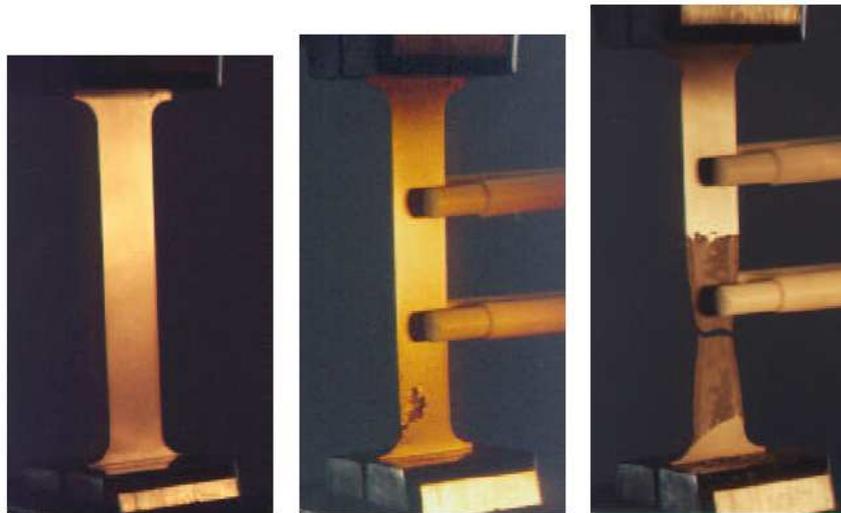


FIG. 2.41 – Photographies prises au cours d'un essai de traction sur éprouvette oxydée ( $20 \mu\text{m}$  d'épaisseur), d'après [Grange 98]

Des observations post-essais au MEB ont été réalisées. De longues fissures transverses peuvent ainsi être observées (zone 1 de la FIG. 2.42a). La desquamation a été entraînée par la création du réseau de fissures parallèles à la direction de traction (zone 2 de la FIG. 2.42a). De plus, les fissures radiales pré-existantes (induites par l'oxydation) dans la couche d'oxyde se sont propagées dans la couche d'oxyde, et même localement dans le métal (cf. FIG. 2.42b). En effet, dans les conditions d'oxydation de l'étude, une couche fragile de métal enrichi en oxygène d'épaisseur non négligeable se forme à l'interface métal-oxyde côté métal. La propagation de la fissure radiale dans le revêtement ne s'arrête alors pas à l'interface.

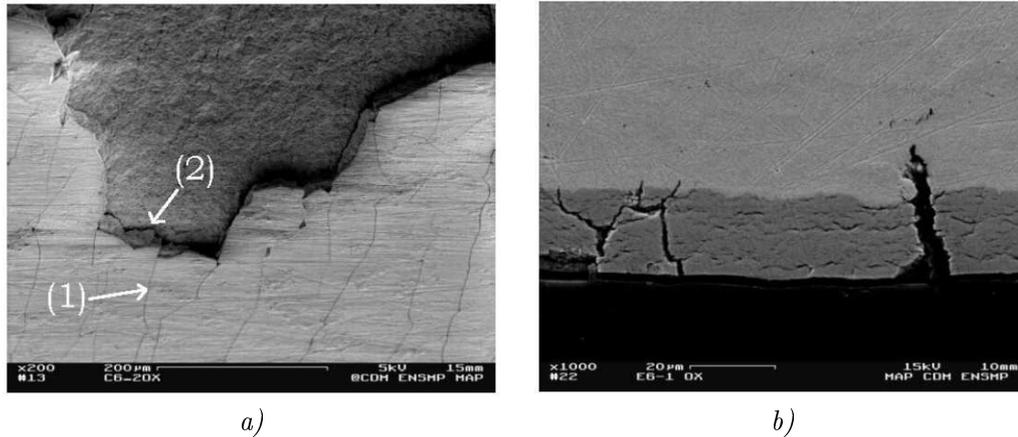


FIG. 2.42 – a) Coupe longitudinale d'une éprouvette après essai de traction observée au MEB b) Observation de la surface après essai de traction, d'après [Grange 98]

### 2.3.5 Essais de flexion trois ou quatre points

L'essai de flexion trois points a été utilisé récemment pour l'étude des revêtements NiO ([Huntz 06a; Bernard 02]), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([Bernard 02]) ou d'autres matériaux ([Gille 83; Harry 98]). La réponse mécanique type d'un essai de flexion trois points peut être décrite par la succession de trois étapes :

- Pour une déformation critique, une première fissure perpendiculaire à l'axe définissant le chargement apparaît,
- Progressivement, un réseau de fissures perpendiculaires se développe pour atteindre un état de saturation. A ce stade, les distances inter-fissures n'évoluent plus.
- Finalement, il se produit le phénomène de desquamation en raison de la contraction du substrat ductile.

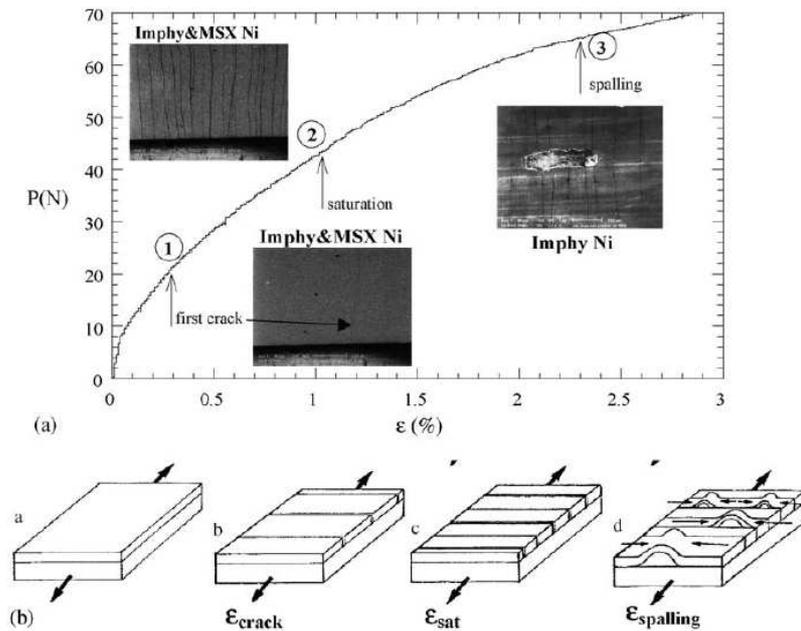


FIG. 2.43 – (a) Courbe expérimentale Force-déplacement de l'essai de flexion trois points. Quelques visualisations sont présentées pour différents états de déformations locales. (b) Représentation schématique des étapes de fissuration de la couche d'oxyde, d'après [Huntz 06a]

Différents mécanismes d'endommagement ont été mis en évidence : densification des fissures radiales, saturation de cette densification puis desquamation de fragments. Ces différents mécanismes devraient être rencontrés lors de la sollicitation mécanique de la couche d'oxyde formée sur les gaines. Différents types d'essais conduisant à un endommagement de la couche d'oxyde ont été détaillés. Une analyse critique de chacun de ces essais motivera le choix du type d'essai dans ce travail.

A ce stade, il est intéressant de réaliser un état de l'art sur la modélisation de la fissuration de la couche d'oxyde. Le système étudié s'apparentant à un film mince fragile sur substrat ductile, quelques modèles sont disponibles dans la littérature.

## 2.4 Modèles d'endommagement de films minces

Le principe de base des modèles de fissuration de film mince fragile sur substrat ductile est présenté. Il repose essentiellement sur le transfert des sollicitations dans l'oxyde au cours d'un chargement mécanique. Des modèles analytiques de description de l'endommagement sont cités dans la littérature. Ils pourront éventuellement être utilisés pour l'analyse des données expérimentales qui seront générées dans ce travail.

### 2.4.1 Transfert de sollicitation

Considérons un système composé d'un substrat ductile et d'un film mince fragile d'épaisseur  $e$  tel que présenté à la figure 2.44. La modélisation est extraite des travaux de [Scafidi 95], [Harry 98], [Malcles 06].

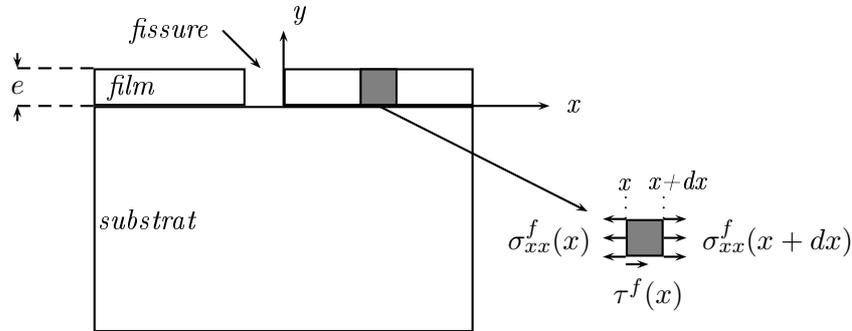


FIG. 2.44 – Modélisation des contraintes dans un film mince fissuré

On suppose que le film fragile est homogène et élastique. L'équation d'équilibre appliquée à un élément de volume du film de longueur  $dx$  conduit à l'expression analytique de la contrainte de traction dans le film  $\sigma_{xx}^f$  en fonction du cisaillement  $\tau^f$  à l'interface des deux matériaux :

$$\int_0^e \sigma_{xx}^f(x+dx, y) dy - \int_0^e \sigma_{xx}^f(x, y) dy = \tau^f(x) dx \quad (2.17)$$

D'où :

$$\frac{d}{dx} \int_0^e \sigma_{xx}^f(x, y) dy = \tau^f(x) \quad (2.18)$$

On intègre l'équation précédente :

$$\int_0^e \sigma_{xx}^f(x, y) dy = \int_0^x \tau^f(u) du \quad (2.19)$$

Au cours d'un essai de fissuration d'un film mince fragile, le substrat est généralement beaucoup plus épais que la couche de revêtement fragile. Sous l'hypothèse d'un film mince, on peut supposer que la contrainte  $\sigma_{xx}^f$  est indépendante de la direction  $y$ . D'où :

$$e \sigma_{xx}^f(x) = \int_0^x \tau^f(u) du \quad (2.20)$$

On en déduit la contrainte maximale au centre du fragment de longueur  $\lambda$  :

$$\sigma_{max}^f = \sigma_{xx}^f \left( \frac{\lambda}{2} \right) = \frac{1}{e} \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \tau^f(x) dx \quad (2.21)$$

Le cisaillement à l'interface est donc à l'origine de la contrainte de traction dans les fragments du film mince.

## 2.4.2 Modèle d'évolution de la fissuration dans le film

### 2.4.2.1 Principe des modèles

La déformation appliquée augmente, ce qui provoque une augmentation du cisaillement à l'interface substrat-film mince et donc une augmentation de la contrainte dans le film (cf. FIG. 2.45a). Lorsque la contrainte dans le film  $\sigma_{xx}^f$  excède la valeur critique de fissuration, notée  $\sigma_c^f$ , celui-ci se fissure dans son épaisseur et perpendiculairement à l'axe de sollicitation (cf. FIG. 2.45b).

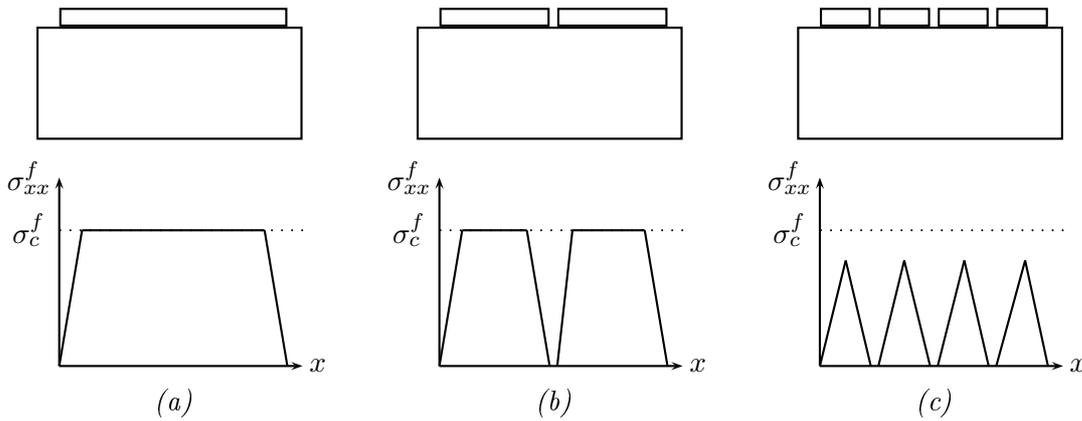


FIG. 2.45 – Modélisation de la fissuration d'un film mince sur substrat ductile

L'apparition de surfaces libres dans le film par fissuration de fragments entraîne une redistribution des contraintes dans les fragments. La contrainte  $\sigma_{xx}^f$  est nulle au niveau des surfaces libres des fissures et augmente lorsque l'on s'éloigne de la fissure. Quand la contrainte atteint la valeur critique de fissuration,  $\sigma_c^f$ , la couche va à nouveau se fissurer perpendiculairement à la direction de traction. Dans le cas idéal, la redistribution des contraintes dans un fragment de film fragile non fissuré est symétrique et les nouvelles fissures sont supposées apparaître au milieu du fragment considéré. Ainsi, deux fragments ont été créés à partir du fragment initialement considéré. Cette fissuration conduit ainsi à une diminution des tailles de fragments avec la déformation.

Ce processus de fissuration associé à une redistribution des contraintes va se poursuivre tant que les contraintes  $\sigma_{xx}^f$  excèdent la valeur critique  $\sigma_c^f$ . Lorsque la zone d'interaction génère une redistribution des contraintes telle que la contrainte du film reste toujours inférieure à la contrainte critique de fissuration  $\sigma_c^f$ , il n'y a plus de création de nouvelles fissures : c'est la saturation (cf. FIG. 2.45c).

Différents modèles analytiques ont été élaborés pour décrire la distribution des contraintes  $\sigma_{xx}^f$  dans le film.

### 2.4.2.2 Modèle de [Agrawal 89]

[Agrawal 89] a proposé un modèle permettant de déterminer la valeur maximale de cisaillement à l'interface d'un système substrat métallique - céramique. Cette approche suppose deux évaluations préalables : la contrainte à rupture  $\sigma_c^f$  de la céramique et la distance maximale observée entre deux fissures consécutives  $\lambda_{max}$  lorsque la fissuration transversale a atteint l'état de saturation.

La contrainte à rupture  $\sigma_c^f$  est obtenue à partir de la déformation  $\varepsilon_c^f$  à partir de laquelle les premières fissures s'initient dans la céramique :

$$\sigma_c^f = E^f \varepsilon_c^f \quad (2.22)$$

Deux fissures A et B distantes d'une longueur  $L$  sont schématiquement représentées en figure 2.46 (i).

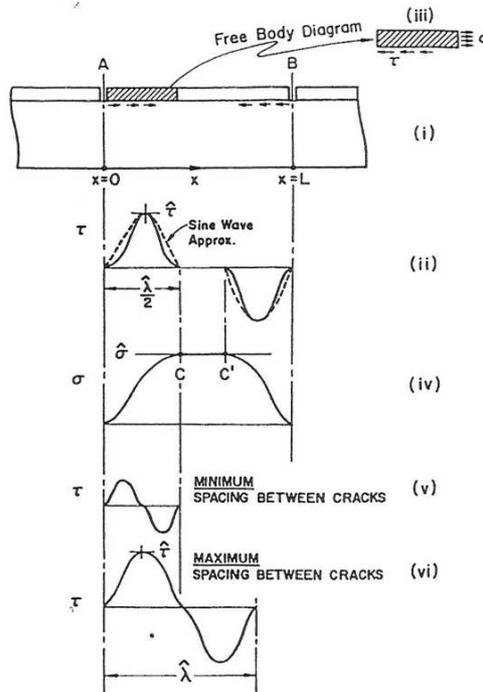


FIG. 2.46 – Principe du modèle de [Agrawal 89]

Les conditions de bord libre appliquées en A et B imposent que l'intégrale du cisaillement interfacial soit nul dans le fragment. [Agrawal 89] postule un cisaillement interfacial de forme sinusoïdale :

$$\tau^f(x) = \tau_c^f \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_{max}}\right) \quad (2.23)$$

où  $\tau_c^f$  est la valeur maximale au cisaillement.

De plus, la contrainte de traction est définie par (cf. équation 2.20) :

$$\sigma_{xx}^f(x) = \frac{1}{e} \int_0^x \tau^f(u) du \quad (2.24)$$

On en déduit que :

$$\sigma_{xx}^f(x) = \sigma_c^f \sin^2\left(\frac{\pi x}{\lambda_{max}}\right) \quad (2.25)$$

où  $\sigma_c^f$  est la contrainte à rupture du fragment.

Les distributions des contraintes de traction  $\sigma_{xx}^f$  et des contraintes de cisaillement  $\tau^f$  sont données en FIG. 2.46(ii) et (iv). On peut donc s'attendre à ce qu'une prochaine fissure apparaisse entre les points C et C', définis sur le diagramme (iv).

Supposons alors que cette fissure s'initie au point C, la distribution des contraintes de cisaillement est alors illustrée en FIG. 2.46(v). Dans ce cas, la valeur maximale de contrainte de cisaillement n'excède plus  $\tau_c^f$ . On peut alors considérer que la longueur minimale entre deux fissures correspond à la distance AC, notée  $\lambda_{min}$ .

Au terme d'un essai de multifissuration, lorsque l'on connaît la dimension du plus petit fragment à saturation, il est possible de déterminer la dimension du plus petit fragment fissurable  $\lambda_{max}$ , qui est donc le double de  $\lambda_{min}$ . Par conséquent, un fragment dont la taille est supérieure à  $\lambda_{max}$  devra se fissurer à nouveau. Par contre, il ne sera plus possible d'atteindre la contrainte à rupture du film dans un fragment de taille inférieure à  $\lambda_{max}$ . La fissuration s'arrêtera alors au profit d'une augmentation du cisaillement à l'interface.

L'effort de cisaillement interfacial maximum, noté  $\tau_c^f$ , est lié à la résistance en traction de la céramique par l'équation suivante :

$$\tau_c^f = \frac{\pi e \sigma_c^f}{\lambda_{max}} \quad (2.26)$$

En conclusion, le modèle prédit qu'à la phase de saturation de la fissuration, toutes les tailles de fragment sont comprises entre  $\lambda_{min}$  et  $\lambda_{max}$ . Ce modèle a également été utilisé et validé pour l'analyse d'essais de traction sur des systèmes film de silice sur substrat de cuivre ([Agrawal 89]). D'autres observations expérimentales ont permis de valider ce résultat ([Shieu 90; Antunes 02]).

Le modèle de [Agrawal 89] est couramment cité dans la littérature. Cependant, d'autres modèles reposent sur des distributions différentes de cisaillements interfaciaux (non sinusoïdales). L'expression finale de l'effort de cisaillement maximal est généralement de la forme :

$$\tau_c^f = \frac{k e \sigma_c^f}{\lambda_{max}} \quad (2.27)$$

On citera par exemple les travaux de [Tyson 65] ( $k = 6$ ). Rappelons que, dans ce cadre, le modèle de [Agrawal 89] conduit à  $k = \pi$ .

D'autres travaux ont permis d'améliorer le domaine d'application de ces modèles. Il s'agit notamment de ceux permettant la prise en compte des contraintes résiduelles dans le film mince. Si l'on considère un film mince avec des contraintes résiduelles  $\sigma_R^f$ , la contrainte effective  $\sigma_e^f$  qui provoque la fissuration du film est égale à  $\sigma_e^f = E^f \varepsilon_c^f + \sigma_R^f$  ([Chen 99]). La contrainte interfaciale critique devient alors :

$$\tau_c^f = \frac{k e \sigma_e^f}{\lambda_{max}} \quad (2.28)$$

Dans le cas d'un revêtement fragile élastique sur un substrat ductile, on peut estimer la valeur maximale de cisaillement à l'interface par [McGuigan 03] :

$$\tau_c^f = \frac{\sigma_Y^m}{\sqrt{3}} \quad (2.29)$$

où  $\sigma_Y^m$  est la limite élastique du métal de base (supposée connue).

Sous cette hypothèse, la taille de fragment maximale peut ainsi être estimée par :

$$\lambda_{max} = \frac{\sqrt{3}k\epsilon\sigma_c^f}{\sigma_Y^m} \quad (2.30)$$

### 2.4.3 Modélisation par éléments finis de la multifissuration du film

[Malcles 06] s'est intéressé à la multifissuration de films minces et plus particulièrement aux tailles de fragments à saturation. Des essais de traction uniaxiale in-situ ont été réalisées sur des éprouvettes revêtues en CrN et en TiN. L'évolution de la densité de fissuration a été mesurée à différents instants du chargement mécanique.

Des modélisations basées sur la méthode des éléments finis en trois dimensions ont été réalisées sur des éprouvettes planes de traction. Une hypothèse de comportement élastoplastique du substrat ductile a notamment été retenue. Le film mince est supposé dense et élastique.

Les distances inter-fissures déterminées numériquement par la méthode de [Dalmas 03], basée sur la distribution des contraintes en fonction du nombre de fragments du film mince (cf. FIG. 2.47), sont relativement cohérentes avec les résultats expérimentaux. Ces modélisations offrent des applications intéressantes pour les films minces fragiles du même type que les revêtements CrN et TiN.

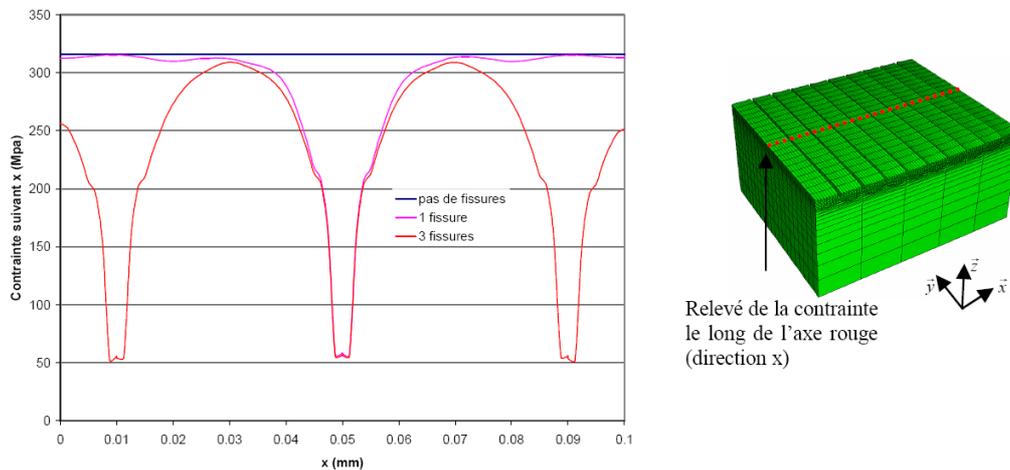


FIG. 2.47 – Contraintes  $\sigma_{xx}$  en fonction de la position en peau externe du revêtement TiN multifissuré, correspondant à un déplacement imposé de  $303 \mu\text{m}$ , d'après [Malcles 06]

## 2.5 Synthèse de l'étude bibliographique

### Mécanismes d'oxydation et état de fissuration de la zirconite

L'oxydation des alliages de zirconium est caractérisée par deux régimes successifs (pré-transitoire et post-transitoire). Le régime pré-transitoire est observable pour des faibles épaisseurs d'oxyde (inférieures à 2-3  $\mu\text{m}$ ), la croissance de la couche d'oxyde est parabolique ou cubique selon les conditions d'oxydation analysées. Après cette épaisseur d'oxyde critique, il se produit la transition cinétique, observable grâce à un changement de couleur de l'oxyde. L'oxyde dense initialement perd son caractère protecteur de manière concomitante avec la création de fissures circonférentielles. La cinétique d'oxydation dans le régime post-transitoire (pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 3  $\mu\text{m}$ ) est globalement linéaire.

Cette partie a également présenté sommairement des lois de cinétique d'oxydation dans différents milieux oxydants (eau, vapeur, air) pour des températures comprises entre 300°C et 500°C. Ces cinétiques sont relativement lentes aux températures représentatives de conditions réacteurs : en autoclave eau à 360°C en conditions représentatives REP, 2850 jours sont nécessaires à la formation d'une couche d'oxyde de 80  $\mu\text{m}$  en peau externe de gaine en Zircaloy-4. L'augmentation de la température d'oxydation entraîne une forte diminution du temps d'oxydation.

De nombreuses études ont mis en évidence la présence de la phase quadratique de la zirconite. Celle-ci n'est thermodynamiquement pas stable aux conditions de températures considérées. Cependant, il a été montré que la zirconite quadratique peut être stabilisée par des niveaux de contraintes de compression très importants dans l'oxyde ou par une faible taille de grains. Une forte proportion de zirconite quadratique peut être observée à l'interface métal-oxyde, que l'on sait être soumise à de fortes contraintes de compression.

La croissance de l'oxyde sur des alliages de zirconium pourrait se résumer par l'enchaînement de trois mécanismes :

- les fortes contraintes de compression à l'interface métal-oxyde conduisent à des phénomènes d'instabilité. Pour des épaisseurs très faibles, l'interface s'ondule.
- Pour des épaisseurs de l'ordre de 2-5  $\mu\text{m}$ , les contraintes sont importantes dans l'oxyde. Des phénomènes d'instabilité de type micro-flambement vont se produire dans la zirconite et vont conduire à la formation de porosités circonférentielles.
- Pour des épaisseurs d'oxyde de quelques micromètres (ce seuil varie suivant la température d'oxydation), la peau externe de la zirconite sera soumise à des contraintes de traction, ce qui entraînera l'apparition de fissures radiales lorsque la contrainte à rupture de la zirconite sera atteinte.

### Essais donnant lieu à l'endommagement de la couche d'oxyde sous sollicitation mécanique

Plusieurs types d'essais de caractérisation de l'endommagement ont été présentés. On citera les essais intégraux de transitoire RIA, des essais de fluage sur tube oxydé, des essais de pressurisation interne sur gaine oxydée, des essais de traction ou de flexion sur éprouvettes planes. Ces essais, qui n'ont pas tous été mis en œuvre sur des gaines de combustible, mettent en évidence l'évolution de la fissuration de la couche d'oxyde en fonction de la sollicitation mécanique : initiation et multiplication des fissures primaires (perpendiculaires au chargement) puis stabilisation et apparition d'un réseau de fissures secondaires qui vont conduire à la desquamation de fragments.

Une analyse critique des avantages et des inconvénients des essais est proposée au TAB. 2.11.

Essais	Avantages	Inconvénients
Essais de fluage	- Facilité de mise en œuvre	- Faibles contraintes
Essai de pressurisation interne (éclatement)	- Déformation homogène de la circonférence du tube	- Déformation maximale explorée inférieure à 3%
Essais sur plaques (traction/flexion)	- Facilité de mise en œuvre	- Représentativité matériau - Localisation des déformations dans la zone utile

TAB. 2.11 – *Essais de mise en évidence de l'endommagement de la couche d'oxyde*

### Modèles analytiques d'étude de l'endommagement

Des modèles de fissuration des matériaux sont présentés dans ce chapitre et ils reposent sur l'étude mécanique d'un système substrat ductile-film mince fragile. Le film mince est supposé fissuré suivant la direction perpendiculaire au chargement. Les contraintes dans les fragments d'oxyde sont donc induites par le cisaillement à l'interface métal-oxyde. Les principales hypothèses des modèles de fissuration des films minces sont notamment :

- Comportement élastique du film mince,
- Film mince homogène et isotrope.

Des modèles décrivent le processus de génération de nouvelles fissures par le dépassement local d'une contrainte seuil (contrainte à rupture du film) ou d'une contrainte de cisaillement interfacial à rupture (processus de desquamation). On citera par exemple le cas de :

- l'approche analytique du modèle de [Agrawal 89] qui, par la description de la distribution des contraintes, permet d'évaluer la contrainte à rupture et la contrainte maximale de cisaillement interfacial à partir de données expérimentales sur l'évolution de la taille de fragment en fonction de l'élongation.
- l'approche numérique de [Malcles 06], basée sur des simulations par éléments finis en trois dimensions. Cette approche permet de retrouver les distances inter-fissures mesurées expérimentalement sur des revêtements minces en considérant un comportement élastoplastique du substrat de base.

### Problématique de ce travail et apport de la bibliographie

Cette partie bibliographique a permis de souligner l'importance de plusieurs aspects dans le cadre de la problématique de ce travail.

- Un fort **couplage entre la mécanique et l'oxydation** est mis en évidence. En effet, les effets des fortes contraintes résiduelles de compression dans la couche d'oxyde sont souvent évoqués pour l'interprétation des mécanismes de croissance de la zirconie. L'importance des contraintes résiduelles et la corrélation avec l'état de fissuration de la zirconie devront être précisées dans la suite.
- Il a été montré que les **conditions d'oxydation** influent particulièrement sur l'état de fissuration de la couche d'oxyde. Une attention particulière devra être portée aux choix des conditions d'oxydation de laboratoire. L'état de fissuration de la couche d'oxyde formée devra se rapprocher au maximum de l'état de fissuration de référence, à savoir celui d'une couche d'oxyde formée en condition de fonctionnement en réacteur.

- En ce qui concerne **le choix de l'essai de sollicitation mécanique** de la couche d'oxyde, une analyse critique des avantages et des inconvénients des essais référencés dans la littérature ne permet pas de statuer sur le choix d'un essai en particulier. Dans le cadre de ce travail, une nouvelle application d'essais de compression d'anneaux (détaillée au chapitre suivant) apparaît comme une solution intéressante pour la problématique puisqu'elle réunit les principaux avantages et ne possède pas les inconvénients des essais exposés dans ce chapitre.
- Enfin, des **modélisations de la multifissuration de la couche d'oxyde sous sollicitation mécanique** pourront être envisagées dans le cas où le comportement de la zircone peut être assimilé à celui d'un matériau élastique et dense.



# Chapitre 3

## Matériaux et techniques d'essais

Dans ce chapitre, les matériaux et techniques expérimentales mis en œuvre dans le présent travail sont présentés.

L'étude de l'endommagement de la zircone sous sollicitation mécanique est réalisée sur un matériau simulant (non irradié). Une phase d'oxydation en laboratoire est nécessaire pour l'obtention d'épaisseurs d'oxyde importantes. Le choix de ces conditions d'oxydation est développé.

De plus, les essais de compression d'anneaux oxydés ont été retenus pour étudier l'endommagement de l'oxyde. Une étude préliminaire de dimensionnement des anneaux est nécessaire pour une meilleure interprétation des essais. Deux essais complémentaires de pressurisation interne ont été réalisés.

Enfin, une méthodologie d'analyse des métallographies post-essais a été développée afin de permettre l'interprétation et la caractérisation de l'endommagement de la couche d'oxyde en fonction des niveaux de déformations atteints localement.

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Description des matériaux de l'étude</b>	<b>68</b>
3.1.1	Matériaux vierges	68
3.1.2	Oxydation de laboratoire	68
<b>3.2</b>	<b>Essais mécaniques de compression d'anneaux</b>	<b>76</b>
3.2.1	État de l'art de l'essai de compression d'anneau	76
3.2.2	Étude préliminaire de dimensionnement et de caractérisation de l'essai	77
3.2.3	Préparation des anneaux oxydés	83
3.2.4	Dispositif de sollicitation mécanique	83
3.2.5	Matrice d'essais mécaniques	85
<b>3.3</b>	<b>Essais mécaniques de pressurisation interne</b>	<b>87</b>
3.3.1	Dispositif de pressurisation interne	87
3.3.2	Matrice d'essais	87
<b>3.4</b>	<b>Examen de la zircone au MEB</b>	<b>89</b>
3.4.1	Préparation des échantillons	89
3.4.2	MEB	89
3.4.3	Analyse des métallographies	91

---

### 3.1 Description des matériaux de l'étude

Dans cette partie, le matériau d'étude à l'état de réception est brièvement décrit. Une phase d'oxydation de laboratoire est nécessaire pour la formation de couche d'oxyde d'épaisseur pouvant atteindre 100  $\mu\text{m}$ . Un suivi des oxydations a été mis en place afin d'étudier la cinétique d'oxydation et l'influence de l'oxydation sur la mécanique de la gaine.

#### 3.1.1 Matériaux vierges

Cette étude a été réalisée sur des tronçons de gaine en Zircaloy-4 bas étain. Deux états métallurgiques ont été étudiés : l'état détendu (SRA pour *Stress Relieved Annealed*) et l'état recristallisé (RXA pour *Recrystallised Annealed*) (cf. TAB. 3.1).

Matériau	Fournisseur	Identification	Dimension des tubes	État métallurgique
Zy-4 RXA	CEZUS	Lingot 263038 Lot 7413	Diamètre externe : 9,5 mm Épaisseur : 570 $\mu\text{m}$	recristallisé
Zy-4 SRA	CEZUS	Lingot 809973 Lot 31672	Diamètre externe : 9,5 mm Épaisseur : 570 $\mu\text{m}$	détendu

TAB. 3.1 – Description des matériaux de gainage utilisés

Les deux matériaux ont été élaborés par AREVA CEZUS. Ils ont la même composition chimique en première approximation (cf. TAB. 3.2). On rappellera que la différenciation de ces deux nuances de matériaux a lieu lors de la dernière phase de traitement thermique du procédé de mise en forme. Il en résulte que le matériau détendu est composé de grains allongés dont la longueur peut atteindre 50 à 100  $\mu\text{m}$ . Le matériau recristallisé est caractérisé par des grains équiaxes dont la taille est de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ .

	Sn	Fe	Cr	O	Zr
RXA Zy-4	1.29	0.21	0.10	0.128	complément
SRA Zy-4	1.32	0.21	0.11	0.141	complément

TAB. 3.2 – Composition chimique des alliages de zirconium étudiés (% massique)

Les tubes de gainage ont été fournis à l'état final de fabrication, c'est-à-dire à l'état neuf (**état de réception**). La phase d'oxydation de laboratoire pour former une couche d'oxyde d'épaisseur importante est décrite ci-après.

#### 3.1.2 Oxydation de laboratoire

##### Choix des milieux oxydants

D'après l'étude bibliographique, les crayons de combustible fortement irradiés en Zircaloy-4 sont recouverts d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur peut atteindre 100  $\mu\text{m}$ . Les épaisseurs d'oxyde dont on souhaite étudier l'endommagement en fonction de la déformation appliquée à la gaine doivent donc être importantes. Une phase d'oxydation est prévue pour la formation d'oxyde d'épaisseur 30  $\mu\text{m}$  à 110  $\mu\text{m}$ . Plusieurs modes d'oxydation sont possibles :

- **Oxydation en autoclave sous eau.** De nombreuses études ont été publiées sur la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium en eau. Notamment, [Hillner 00] a réalisé de telles oxydations dans un autoclave statique isotherme à 360°C. Une épaisseur de zircone de 85 µm se forme en environ 2850 jours. Cela correspond en première approximation à la formation de 10 µm d'oxyde par an. Cette vitesse d'oxydation est également confirmée par les résultats expérimentaux de [Bryner 79] (38 µm en 1260 jours à 360°C).
- **Oxydation en autoclave sous vapeur.** Les oxydations réalisées en vapeur d'eau, à des températures plus élevées, sont menées dans le but d'accéder à des cinétiques plus rapides. Des oxydations en vapeur à 400°C et 10,3 MPa ont conduit à une vitesse de corrosion de 15 µm par an ([Mardon 94]). La vitesse de corrosion des essais de [Maroto 96] (vapeur à 435°C et 10,5 MPa) est de 30 µm par an environ.
- **Oxydation de laboratoire en air.** Une autre possibilité consiste à choisir l'air comme milieu oxydant. Il est établi que les cinétiques ainsi que les mécanismes d'oxydation en milieu air et en milieu vapeur sont sensiblement équivalents aux températures considérées dans cette étude ([Sulistijono 93]). [Parise 96] et [Robert-Bérat 01] ont utilisé ce moyen d'oxydation pour leurs travaux de thèse.

Nous avons fait le choix de réaliser nos oxydations de laboratoire en air pour la cinétique d'oxydation relativement élevée. Une température d'oxydation doit donc être déterminée. Le critère principal de décision est le temps nécessaire à la formation d'une couche d'oxyde de 100 µm la plus représentative possible. Pour cela, une loi de cinétique d'oxydation a été développée sur la base des résultats d'essais et de modélisations de [Suzuki 86] pour permettre une comparaison des cinétiques à différentes températures.

#### Cinétique d'oxydation en air pour des températures comprises entre 350°C et 500°C

[Suzuki 86] a déterminé des lois cinétiques sous forme puissance à partir de paramètres  $K_{pre}$ ,  $n_{pre}$ ,  $K_{post}$ ,  $n_{post}$ ,  $t_t$  (définis dans les équations 3.1 et 3.2) aux températures de 350°C, 400°C, 450°C et 500°C. Dans le présent travail, une extension à toutes les températures comprises entre 350°C et 500°C est proposée : ce nouveau modèle est, par la suite, dénommé le modèle de Suzuki-Kawasaki étendu.

#### Modèle de Suzuki-Kawasaki étendu

##### En régime pré-transitoire

$$\frac{\Delta m}{S}(mg/dm^2) = (K_{pre} \times t(s))^{1/n_{pre}} \quad (3.1)$$

##### En régime post-transitoire

$$\frac{\Delta m}{S}(mg/dm^2) = (K_{pre} \times t_t(s))^{1/n_{pre}} + (K_{post} \times (t(s) - t_t(s)))^{1/n_{post}} \quad (3.2)$$

où :

$$K_{pre} = 1,43 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{14500}{T_K}\right) \quad (3.3)$$

$$n_{pre} = 4,14 - 0,0032 \cdot (T_K - 273) \quad (3.4)$$

$$K_{post} = 5,39 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{16200}{T_K}\right) \quad (3.5)$$

$$n_{post} = 0,655 + 0,00095.(T_K - 273) \quad (3.6)$$

$$t_t(s) = 2,94.10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{12000}{T_K}\right) \quad (3.7)$$

### Validité de la loi

Ces corrélations sont valables pour des températures comprises entre 350°C et 500°C. Les durées maximales d'oxydation réalisées pour ces essais sont de 420 jours à 350°C et 400°C, 83 jours à 450°C, 38 jours à 500°C.  $n_{pre}$  est compris entre 2,5 et 3 dans la gamme de validité de la loi cinétique (350-500°C). Compte tenu de la linéarité du régime post-transitoire ( $n_{post}$  est voisin de 1), l'extrapolation pour des durées supérieures permettra d'obtenir des estimations relativement réalistes de l'épaisseur de la couche de zirconium formée.

### Comparaison avec des lois et des données expérimentales publiées

Pour des fortes épaisseurs d'oxyde aux températures de 350°C et de 450°C, le modèle de Suzuki-Kawasaki étendu est plus cohérent avec les résultats expérimentaux qu'avec les résultats du modèle de [Suzuki 86] (cf. FIG. 3.1). Par contre, à 400°C, les résultats du modèle sont de moindre cohérence avec les résultats d'essais de [Donaldson 91]. Il est possible que le biais provienne des essais de Donaldson ou des essais d'identification du modèle de [Suzuki 86].

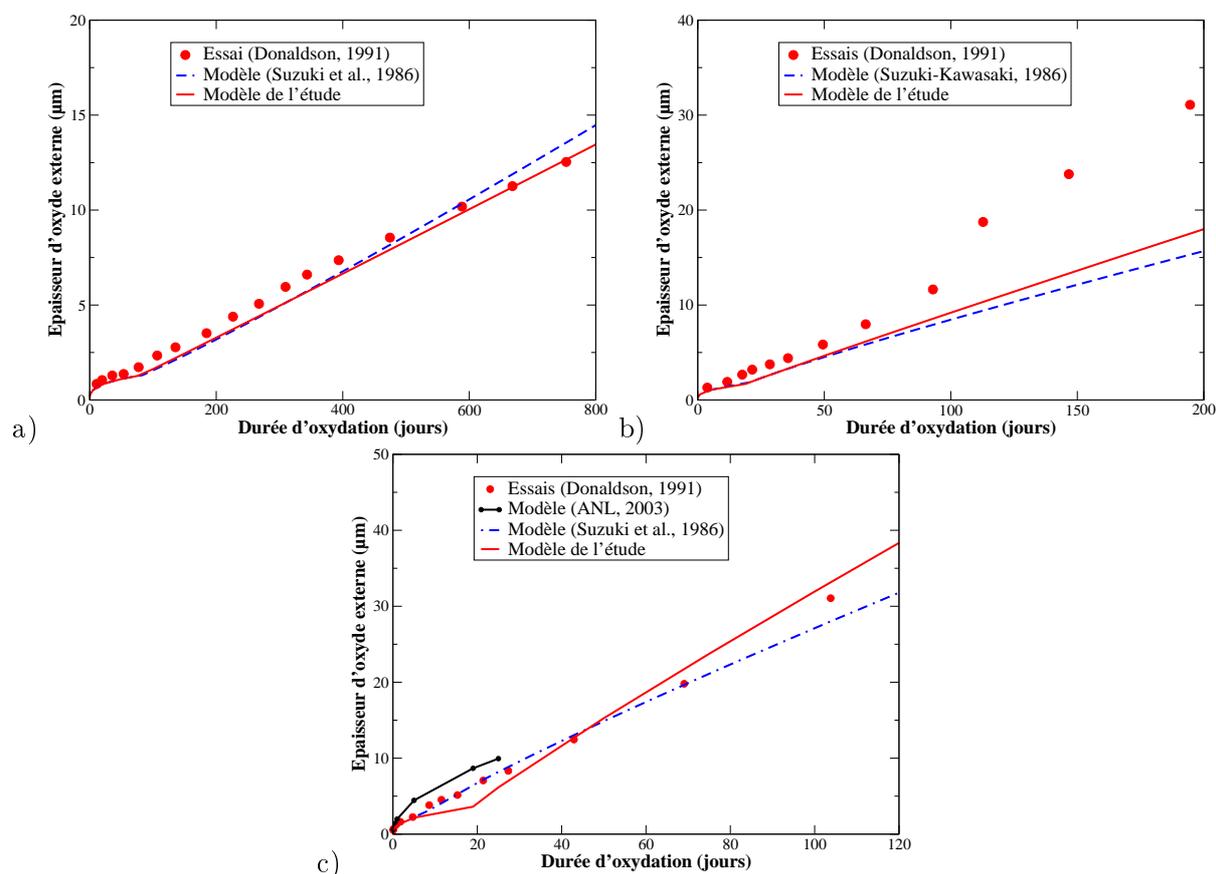


FIG. 3.1 – Comparaison des lois de cinétiques d'oxydation en air à 350°C (a), 400°C (b), 450°C (c)

*Choix de la température d'oxydation*

Les travaux de [Grange 98] ont montré qu'une oxydation sous air à 550°C induisait la formation d'une couche fragile de métal enrichie en oxygène à l'interface métal-oxyde côté métal. Les fissures radiales initiées dans la zircone se propagent dans le métal. Cet aspect est non représentatif de l'endommagement de la zircone formée en condition réacteur, comme on peut le voir sur les métallographies post-essais RIA ([Lespiaux 98]). En effet, pour des oxydes formés en réacteur, les fissures radiales bifurquent à l'interface, voire même avant l'interface dans la couche d'oxyde et elles ne pénètrent jamais le métal. L'apparition de cette couche fragile n'est donc pas souhaitée et cela limite par conséquent la température d'oxydation à une température inférieure à 550°C.

Un domaine de températures d'oxydation paraît particulièrement intéressant pour notre étude : de 400°C à 500°C. La comparaison des cinétiques d'oxydation à ces températures est présentée en figure 3.2. Les durées d'oxydation pour obtenir 80  $\mu\text{m}$  sont très importantes pour des températures inférieures à 450°C. Ces températures ont donc été exclues.

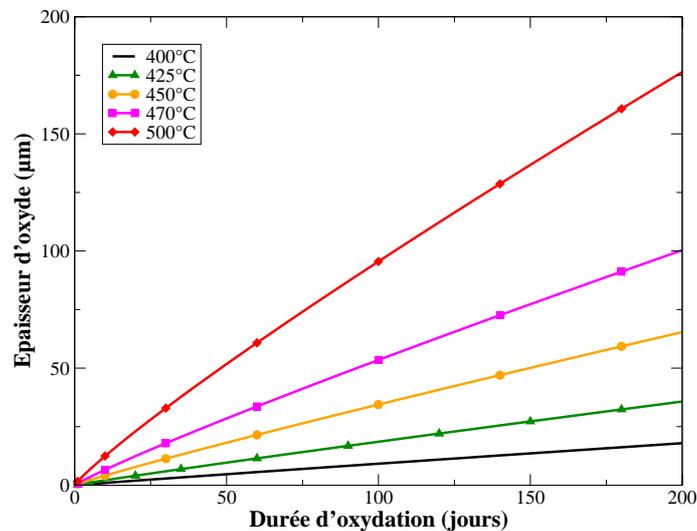


FIG. 3.2 – Cinétique de croissance de la couche d'oxyde en air avec la température

Les deux températures à considérer sont soit 470°C soit 500°C. La température la plus basse (donc 470°C) a été retenue car elle résulte d'un compromis entre la durée d'oxydation et la représentativité de l'oxyde formé. En effet, il est souhaitable de limiter autant que possible les transformations du métal (recristallisation...) susceptibles d'influencer la structure de l'oxyde formé. La durée estimée nécessaire à l'obtention de 100  $\mu\text{m}$  d'oxyde est d'environ 200 jours.

Dispositif d'oxydation

Les oxydations se sont déroulées dans un four résistif tubulaire ouvert de 60 mm de diamètre. La température est homogène au centre du four sur une longueur de 150 mm. Un porte-échantillon permettant l'oxydation simultanée de quatre tronçons de 120 mm de longueur a été conçu (cf. FIG. 3.3). Il est constitué de deux disques distants de 150 mm avec quatre logements circulaires de diamètre 25 mm. Des vis de renfort permettent la rigidification de l'ensemble. Les tubes sont libres de contraintes dans ce dispositif.



FIG. 3.3 – Photographies du porte-échantillon

Deux bouchons de type *Swagelok* ont été disposés à chaque extrémité des tronçons de gaine afin de limiter autant que possible l'oxydation interne des gaines pour perturber le moins possible l'essai de compression d'anneau par un éventuel effet de l'oxyde interne. Par conséquent, la longueur utile de chaque tronçon est réduite à 100 mm maximum et les tronçons de gaine reposent sur le porte-échantillon par l'intermédiaire des bouchons.

Avant de débiter les campagnes d'oxydation, la température de consigne du four a été validée à l'aide d'un thermocouple. L'incertitude sur la température du four est de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . De plus, les échantillons ont été nettoyés dans un bain d'acétone puis d'alcool.

Le protocole d'oxydation est le suivant :

1. Introduction de quatre tronçons dans le four à température ambiante,
2. Montée en température du four ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$  environ) jusqu'à  $470^\circ\text{C}$ ,
3. Arrêt du four (et retour à température ambiante) dès que la durée d'oxydation correspond à une estimation (d'après la loi cinétique en air) de l'épaisseur d'oxyde voulue,
4. – Si l'épaisseur voulue est atteinte, remplacement du tronçon oxydé par un tronçon neuf,  
– Sinon, redémarrage du four avec le même tronçon oxydé.

Dans la suite, nous négligerons les éventuelles modifications des mécanismes d'oxydation des tronçons ayant subi des arrêts-démarrages et ouvertures du four.

Les épaisseurs d'oxyde sont mesurées sur la totalité des échantillons à l'aide d'un permascopie lors de chaque arrêt de four. Le principe des mesures de l'épaisseur d'oxyde est basé sur les courants de Foucault. Une dizaine de mesures a été effectuée à différents endroits du tube. La valeur moyenne des mesures a été retenue, l'écart-type est de l'ordre de  $4\ \mu\text{m}$  quelle que soit l'épaisseur d'oxyde considérée. Par ailleurs, quelques coupes métallographiques ont été réalisées pour mesurer des épaisseurs en microscopie. La précision des mesures au moyen d'un permascopie a été évaluée à  $\pm 3\ \mu\text{m}$ .

Matrice d'essais d'oxydation

Quinze tronçons de gaine des deux matériaux ont été oxydés. Des épaisseurs d'oxyde de 10  $\mu\text{m}$  à 110  $\mu\text{m}$  ont été obtenues et ont ainsi été étudiées par la suite (cf. TAB. 3.3).

Echantillon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durées (jours)	$e_{\text{ZrO}_2}^{\text{ext}}$ ( $\mu\text{m}$ )
SR10	Zy-4 SRA	470	13	7
SR30	Zy-4 SRA	470	65	30
SR40	Zy-4 SRA	470	71	33
SR60	Zy-4 SRA	470	103	58
SR70	Zy-4 SRA	470	135	70
SR80	Zy-4 SRA	470	147	87
RX10	Zy-4 RXA	470	13	9
RX30	Zy-4 RXA	470	42	26
RX40	Zy-4 RXA	470	56	36
RX60	Zy-4 RXA	470	88	57
RX70	Zy-4 RXA	470	109	73
RX80	Zy-4 RXA	470	115	77
RX90	Zy-4 RXA	470	142	93
RX100	Zy-4 RXA	470	147	98
RX110	Zy-4 RXA	470	157	108

TAB. 3.3 – Matrice des oxydations de laboratoire en air

Des échantillons de 30 mm de longueur en Zircaloy-4 détendu (de composition chimique comparable à celle de notre étude) oxydés en autoclave vapeur à 400°C ont été fournis par AREVA-NP (cf. TAB. 3.4). Ces tronçons sont oxydés en double face.

Echantillon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durées (jours)	$e_{\text{ZrO}_2}^{\text{ext}}$ ( $\mu\text{m}$ )
U485	Zy-4 détendu	400	900	40
U486	Zy-4 détendu	400	900	40

TAB. 3.4 – Matrice des oxydations de laboratoire en vapeur. Les épaisseurs d'oxyde indiquées ont été mesurées par métallographies MEB

Mesures de déformations durant l'oxydation

Une série de mesures du diamètre de chaque tronçon a été effectuée au pied à coulisse. Une évaluation de la déformation circonférentielle de la gaine peut être déduite de ces mesures. Une difficulté d'interprétation est liée à la croissance de la couche d'oxyde au cours du temps, ce qui réduit l'épaisseur de la gaine.

- On mesure l'épaisseur initiale de la gaine  $e_{\text{gaine}}^0$ , c'est-à-dire à la réception du matériau.
- On effectue une série de mesures de diamètre externe avec un pied à coulisse sur un tronçon avant oxydation. La moyenne arithmétique de cette série de mesures est notée  $\bar{D}_{\text{mes}}^0$ . Il est ainsi possible de calculer le diamètre moyen initial  $D_{\text{moy}}^0$  (équivalent au diamètre de la fibre médiane de la gaine) par :

$$D_{\text{moy}}^0 = \bar{D}_{\text{mes}}^0 - e_{\text{gaine}}^0 \quad (3.8)$$

- On effectue une série de mesures de diamètres avec un pied à coulisse sur un tronçon oxydé à un instant  $t$ . La moyenne arithmétique de cette série de mesures est notée  $\bar{D}_{mes}(t)$ .
- On utilise la valeur de l'épaisseur externe de couche d'oxyde du tronçon considéré (moyenne des valeurs relevées au permascopie). Cette valeur est notée  $e_{ZrO_2}^{ext}(t)$ .

L'objectif est de calculer la déformation circonférentielle du tube  $\varepsilon_\theta(t)$ , définie par :

$$\varepsilon_\theta(t) = \frac{D_{moy}(t) - D_{moy}^0}{D_{moy}^0} \quad (3.9)$$

Dans l'équation 3.9, le diamètre moyen de la gaine  $D_{moy}(t)$  est inconnu à tout instant de l'oxydation.

### Calcul de $D_{moy}(t)$

La mécanique, en particulier le fluage, et l'oxydation induisent un gonflement de la gaine. On tâchera de dissocier ces deux mécanismes. On va considérer que le diamètre externe  $D_{ext}(t)$  est le diamètre externe mesurable dans le cas où on n'aurait pas de phénomènes d'oxydation, c'est-à-dire de consommation de métal (cf. FIG. 3.4(b)). Ensuite, on suppose qu'un mécanisme d'oxydation (sans déformation mécanique) induit la création d'une couche d'oxyde d'épaisseur  $e_{ZrO_2}^{ext}(t)$  et une consommation de métal  $e_{metal,conso}(t)$  (cf. FIG. 3.4(c)). On notera que la frontière définie par  $D_{ext}(t)$  est une frontière fictive.

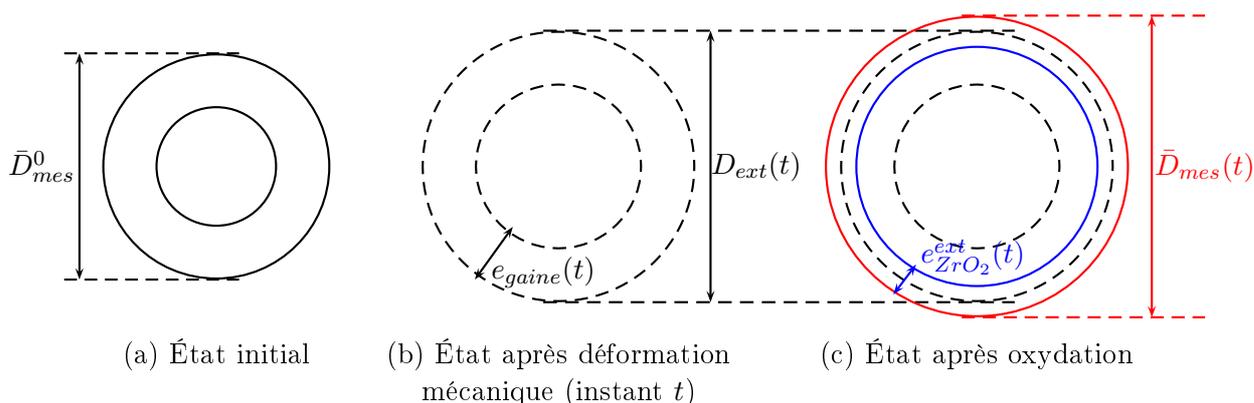


FIG. 3.4 – Modèle considéré pour le calcul du diamètre externe de la gaine à chaque instant

Il est donc possible de calculer le diamètre moyen  $D_{moy}(t)$  à un instant  $t$  par :

$$D_{moy}(t) = \frac{D_{ext}(t) + D_{int}(t)}{2} \quad (3.10)$$

où  $D_{ext}(t)$  et  $D_{int}(t)$  sont les diamètres externe et interne respectivement de la gaine s'il n'y avait pas eu de consommation de métal lors de l'oxydation.

Le diamètre extérieur de la gaine est donné par :

$$D_{ext}(t) = \bar{D}_{mes}(t) - 2(e_{ZrO_2}^{ext}(t) - e_{metal,conso}(t)) \quad (3.11)$$

On suppose que ([Robert-Bérat 01]) :

$$e_{metal,conso}(t) = 0,65.e_{ZrO_2}^{ext}(t) \quad (3.12)$$

D'où :

$$D_{ext}(t) = \bar{D}_{mes}(t) - 0,7 \cdot e_{ZrO_2}^{ext}(t) \quad (3.13)$$

Par ailleurs, on sait que :

$$D_{moy}(t) = \frac{D_{ext}(t) + D_{int}(t)}{2} \quad \text{et} \quad D_{int}(t) = D_{ext}(t) - 2 \cdot e_{gain}(t) \quad (3.14)$$

On peut donc en conclure que :

$$\boxed{D_{moy}(t) = \bar{D}_{mes}(t) - 0,7 \cdot e_{ZrO_2}^{ext}(t) - e_{gain}(t)} \quad (3.15)$$

A ce stade du calcul, il faut déterminer ce que vaut  $e_{gain}(t)$ . Pour cela, on applique l'hypothèse de conservation du volume de métal :

$$\frac{\pi}{4} h(t) (D_{ext}^2(t) - D_{int}^2(t)) = \frac{\pi}{4} h^0 \left( (D_{ext}^0)^2 - (D_{int}^0)^2 \right) \quad (3.16)$$

où  $h(t)$  est la longueur axiale de la gaine à l'instant  $t$  (et  $h^0$  sa valeur initiale).

Les déformations axiales  $\varepsilon_z(t)$  et circonférentielles  $\varepsilon_\theta(t)$  de la gaine sont données par les relations :

$$h(t) = h^0 (1 + \varepsilon_z(t)) \quad \text{et} \quad e_{gain}(t) = e_{gain}^0 (1 + \varepsilon_\theta(t)) \quad (3.17)$$

En combinant les équations 3.16 et 3.17, on peut donc écrire que :

$$e_{gain}(t) D_{moy}(t) (1 + \varepsilon_z(t)) = e_{gain}^0 D_{moy}^0 \quad (3.18)$$

En utilisant l'équation 3.9, on en conclut que :

$$\boxed{e_{gain}(t) = \frac{e_{gain}^0}{(1 + \varepsilon_z(t)) (1 + \varepsilon_\theta(t))}} \quad (3.19)$$

### Calcul de $\varepsilon_\theta(t)$

Ainsi, on peut calculer  $\varepsilon_\theta(t)$  :

$$\varepsilon_\theta(t) = \frac{D_{moy}(t) - D_{moy}^0}{D_{moy}^0} \quad (3.20)$$

Compte tenu des équations précédentes pour le calcul de  $D_{moy}(t)$ , on a :

$$(1 + \varepsilon_\theta(t)) D_{moy}^0 = \bar{D}_{mes}(t) - 0,7 e_{ZrO_2}^{ext}(t) - \frac{e_{gain}^0}{(1 + \varepsilon_z(t)) (1 + \varepsilon_\theta(t))} \quad (3.21)$$

Nous ferons ici l'hypothèse que :  $\varepsilon_\theta(t) = \varepsilon_z(t)$  lors d'une oxydation. La détermination de la déformation circonférentielle aboutit alors à une équation de degré 3 à résoudre :

$$\boxed{D_{moy}^0 (1 + \varepsilon_\theta(t))^3 - (\bar{D}_{mes}(t) - 0,7 e_{ZrO_2}^{ext}(t)) (1 + \varepsilon_\theta(t))^2 + e_{gain}^0 = 0} \quad (3.22)$$

Les déformations circonférentielles de gaine ont donc été évaluées pour chaque tronçon oxydé du programme expérimental.

Il est intéressant de remarquer que la déformation circonférentielle du tronçon ne dépend pas de l'épaisseur d'oxyde interne. Cette méthode de résolution est très pratique dans la mesure où la détermination expérimentale de l'épaisseur d'oxyde interne nécessite des observations métallographiques, qui imposait un examen destructif de l'échantillon. La technique de mesure du gonflement proposé permet ainsi de redispenser l'échantillon en four.

## 3.2 Essais mécaniques de compression d'anneaux

Des essais de compression d'anneaux sont envisagés dans cette étude. Dans un premier temps, une bibliographie des travaux publiés sur ce type de d'essai est présentée. Il s'avère que cet essai présente des caractéristiques très intéressantes pour notre étude, en particulier un fort gradient des déformations le long de la circonférence. Par contre, l'analyse d'un tel essai suppose que l'on maîtrise l'évolution des déformations locales. Par conséquent, un travail de modélisation préliminaire a été entrepris afin de dimensionner l'échantillon et de caractériser la zone d'intérêt de l'anneau au cours de l'essai. Enfin, le protocole expérimental de ces essais est détaillé.

### 3.2.1 État de l'art de l'essai de compression d'anneau

Des travaux présentant des résultats d'essais de compression d'anneaux (abrégé RCT pour *Ring Compression Test*) en aluminium ont été publiés au début des années 1980. L'objectif de ces études était essentiellement la prédiction des déformations circonférentielles ou de la courbe force-déplacement de l'essai ([Reid 78], [Yella Reddy 79], [Yella Reddy 80]). Les auteurs ont introduit des modèles analytiques permettant l'évaluation de la contrainte maximale ou de la déformation à rupture. Cependant, l'identification des propriétés mécaniques de matériaux tubulaires par une approche analytique apparaissait limitée. Des essais de compression d'anneaux ont récemment été interprétés au moyen de simulations basées sur la méthode des éléments finis. Il a notamment été montré qu'il était possible d'identifier les propriétés mécaniques du matériau par méthode inverse ([Nemat-Alla 03]) et que des déformations importantes (de l'ordre de 40%), localisées en peau externe et à l'azimut équatorial de l'anneau, pouvaient être atteintes. De plus, ces déformations en peau externe de l'anneau ont été mesurées et corrélées aux calculs ([Avalle 97]). Un fort gradient de déformations le long de la circonférence de l'échantillon a également été mis en évidence lors d'essais de compression d'anneaux en matériau composite ([Calme 05]).

Ce type d'essai présente un intérêt particulier pour les matériaux de gainage. En effet, dans le cadre des études sur les accidents de perte de réfrigérant primaire (APRP, LOCA en anglais), des essais RCT sont généralement utilisés sur des anneaux, oxydés à haute température puis trempés, afin d'évaluer leur fragilisation ([Yan 03]). Le matériau considéré est fortement hétérogène car il présente une microstructure stratifiée. Les essais sont plutôt utilisés comme évaluation empirique de la ductilité résiduelle des gaines à l'issue d'une simulation d'accident de type APRP. La modélisation d'un tel essai est complexe mais de récentes simulations basées sur la méthode des éléments finis ont abouti à des résultats intéressants ([Stern 08]).

L'essai de compression d'anneau présente deux caractéristiques intéressantes pour l'étude de la fissuration-desquamation de la couche d'oxyde : un fort gradient de déformation dans l'échantillon et des niveaux élevés de déformations peuvent être explorés. L'analyse des mécanismes d'endommagement en fonction des déformations mécaniques appliquées à la gaine nécessite un nombre limité d'échantillons. Le choix d'un tel essai est pertinent dans la mesure où un essai de pressurisation interne ou de fluage induirait des déformations homogènes le long de la circonférence de l'anneau et nécessiterait un nombre conséquent d'essais (et donc des volumes importants de matière) pour couvrir une gamme étendue des déformations. D'autre part, les essais de traction sur plaques ne paraissent pas opportuns en raison de leur manque de représentativité vis-à-vis du matériau tubulaire.

En conclusion, nous retiendrons l'essai RCT comme essai de base pour l'étude de l'endommagement de la zircone sous sollicitation mécanique. Une première étape consiste à dimensionner l'échantillon et à construire une démarche de détermination des déformations locales en chaque point de l'anneau pour une meilleure interprétation des essais de compression d'anneaux oxydés.

### 3.2.2 Étude préliminaire de dimensionnement et de caractérisation de l'essai

L'objectif est de déterminer une longueur d'anneau qui sera compatible avec l'observation de l'endommagement de la zircone. En effet, il est souhaitable que l'anneau en totalité ou en partie soit proche d'un état de déformations planes. Les déformations circonférentielles, notamment, seraient alors uniformes le long de chaque génératrice de l'anneau. D'un point de vue expérimental, cela garantit que les phénomènes de fissuration observés sur une métallographie en coupe radiale ne dépendent pas de la position de la coupe en  $z$ . Dans un premier temps, on s'intéressera à caractériser la structure réelle vis-à-vis d'une hypothèse de déformations planes dans l'anneau. Ensuite, les zones d'intérêt d'un tel essai seront décrites.

#### Définitions et notations

L'équateur ( $\theta = 0^\circ$  ou  $\theta = 180^\circ$ ) et les pôles ( $\theta = 90^\circ$  ou  $\theta = 270^\circ$ ) sont des régions particulièrement intéressantes pour l'interprétation (cf. FIG. 3.5).

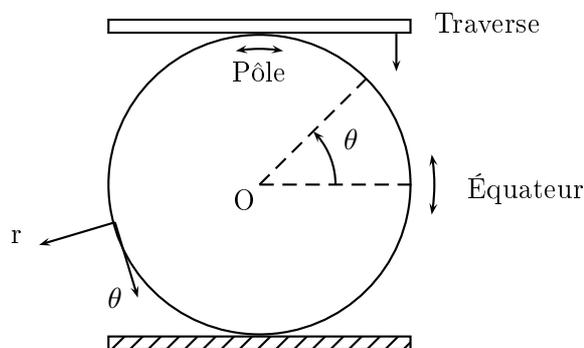


FIG. 3.5 – Définition des régions équatoriales et polaires (vue en coupe suivant l'axe  $z$  de l'anneau)

Le tenseur des déformations dans l'anneau est noté, dans un repère cylindrique local :

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{rr} & \epsilon_{r\theta} & \epsilon_{rz} \\ \epsilon_{r\theta} & \epsilon_{\theta\theta} & \epsilon_{\theta z} \\ \epsilon_{rz} & \epsilon_{\theta z} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}_{(r,\theta,z)} \quad (3.23)$$

Sous l'hypothèse des déformations planes, on suppose que le champ des déplacements n'est fonction que des coordonnées du plan (ici : le plan de coupe radiale de la gaine défini par les coordonnées  $r$  et  $\theta$ ) et la composante de déplacement suivant  $z$  est nulle. Dans ces conditions, le tenseur des déformations s'écrit :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_{DP} = \begin{pmatrix} \epsilon_{rr} & \epsilon_{r\theta} & 0 \\ \epsilon_{r\theta} & \epsilon_{\theta\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(r,\theta,z)} \quad (3.24)$$

Une structure tubulaire est en déformations planes lorsque les déformations  $\bar{\bar{\epsilon}}$  de la structure se rapprochent d'un état où seules les déformations du plan ne sont pas nulles (cas de  $\bar{\bar{\epsilon}}_{DP}$ ). En pratique, la nullité des déformations axiales n'est jamais observée. Il est donc nécessaire de définir

un critère définissant si la structure ou une partie de celle-ci se trouve en déformations planes. Un critère  $\eta$  sous forme de rapport de déformations peut être introduit :

$$\eta = \frac{\|\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_{DP}\|}{\|\bar{\varepsilon}\|} \quad (3.25)$$

Le critère peut s'exprimer en fonction des composantes tensorielles de déformation (en choisissant une norme 2) :

$$\eta = \sqrt{\frac{\varepsilon_{zz}^2 + 2\varepsilon_{\theta z}^2 + 2\varepsilon_{rz}^2}{\varepsilon_{rr}^2 + \varepsilon_{\theta\theta}^2 + \varepsilon_{zz}^2 + 2(\varepsilon_{r\theta}^2 + \varepsilon_{rz}^2 + \varepsilon_{\theta z}^2)}} \quad (3.26)$$

Ainsi, l'anneau est en déformations planes à  $\xi$  près si :

$$\eta < \xi \quad \text{où } \xi \text{ est une précision choisie} \quad (3.27)$$

### Modèles pour les simulations éléments finis

Des simulations éléments finis en 3D de l'essai de compression d'anneau ont été effectuées dans le logiciel Cast3m<sup>1</sup>, développé par le CEA. Compte tenu des symétries géométriques de la structure et du chargement, il est possible de ne modéliser que 1/8<sup>ème</sup> d'un anneau. Le plateau de compression lié à la traverse (que l'on appellera *traverse* dans la suite du mémoire par souci de simplification) est modélisé par une plaque épaisse. Le diamètre extérieur, l'épaisseur et la longueur de l'anneau sont respectivement 9,52 mm, 0,57 mm et 10 mm. L'anneau est maillé au moyen de 22 500 éléments cubiques à 8 nœuds à interpolation linéaire.

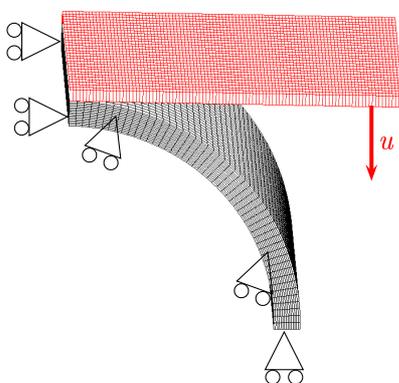


FIG. 3.6 – Modélisation éléments finis 3D d'un essai de compression d'anneau

Dans le cadre de cette étude préliminaire, nous considérons deux matériaux-modèles dont le comportement est élasto-plastique isotrope. La loi de comportement à écrouissage isotrope est modélisée par une loi de type Norton ou puissance :  $\sigma = K (\varepsilon_p)^n$ , où  $\sigma$  et  $\varepsilon_p$  sont respectivement la contrainte équivalente de Von Mises et la déformation plastique équivalente correspondante,  $K$  et  $n$  sont deux paramètres matériaux. On considérera deux matériaux dont les propriétés mécaniques sont arbitraires (à ce stade de l'étude, mais elles trouveront leur motivation ultérieurement) (cf. tableau 3.5).

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

La rigidité de la traverse est beaucoup plus importante que celle de l'échantillon (dont l'épaisseur est égale à 570  $\mu\text{m}$ ). Par conséquent, la traverse est supposée indéformable. Le chargement de déplacement imposé appliqué à la traverse induira des déformations sur l'échantillon uniquement. Le contact entre l'échantillon et la traverse est supposé parfait, sans frottement. Les calculs sont effectués dans le cadre des grands déplacements, grandes déformations, sans remaillage de la structure au cours de la modélisation.

	Matériau #1	Matériau #2	Traverse
Module d'Young (MPa)	98000	98000	500000
Coefficient de Poisson	0,325	0,325	0,325
$K$	640	1040	
$n$	0,03	0,03	

TAB. 3.5 – Propriétés mécaniques des deux matériaux étudiés et de la traverse

#### Identification d'une zone d'intérêt

L'objectif de cette partie est de déterminer la longueur de l'anneau induisant en première approximation un état de déformations planes dans l'anneau. Pour cela, l'évolution du critère  $\eta$ , défini précédemment, a été calculée en chaque nœud d'un anneau de 10 mm de longueur. Une représentation des isovaleurs de  $\eta$  est donnée en figure 3.7. L'équateur en peau externe est marqué par une zone dans laquelle la valeur du critère est très faible (zone bleue sur la figure 3.7). Par contre,  $\eta$  prend des valeurs importantes aux pôles de l'anneau. L'analyse de l'évolution des valeurs de  $\eta$  induit la définition d'une zone d'intérêt pour l'essai de compression d'anneau : il s'agit de la région équatoriale en peau externe. Dans cette région, les déformations circonférentielles sont prépondérantes par rapport à toutes les autres composantes de déformations.

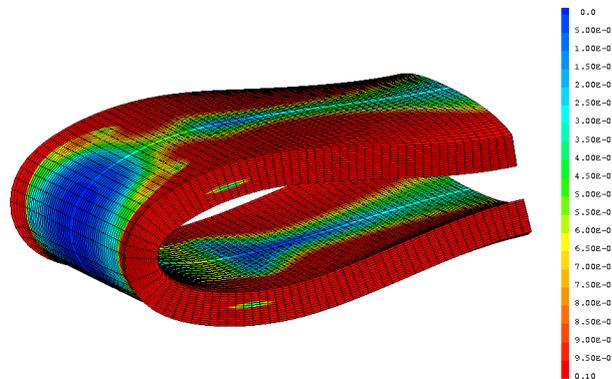


FIG. 3.7 – Visualisation des isovaleurs du critère de déformations planes  $\eta$  pour un essai de compression d'anneau en matériau #1 de 10 mm de longueur. Le déplacement de la traverse correspondant est de 7 mm

#### Évolution de la zone d'intérêt au cours du chargement

L'évolution de  $\eta$  le long de la génératrice définissant l'équateur en peau externe est illustrée en figure 3.8 pour deux déplacements de la traverse : 3,7 mm et 7 mm. En choisissant une précision  $\xi$  de 5%, l'éprouvette ainsi simulée possède, à l'azimut équateur, une zone proche d'un état de déformations planes correspondant à environ 75% de la longueur de l'anneau. Cela met donc en évidence un phénomène d'effet de bord de l'éprouvette.

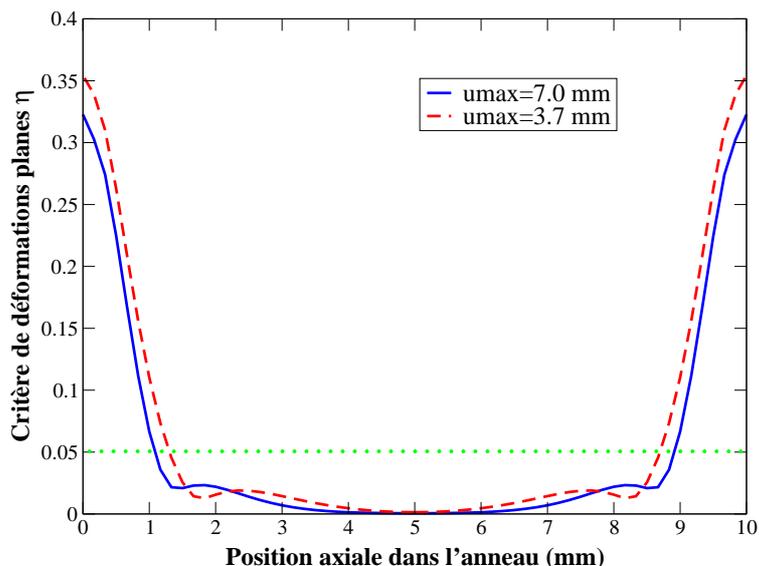


FIG. 3.8 – Évolution du critère de déformations planes  $\eta$  à l'azimut équateur en fonction de la position axiale pour un essai de compression d'anneau en matériau#1 de 10 mm de longueur. Les déplacements de la traverse étudiés sont 3,7 mm et 7 mm

La longueur de la zone d'intérêt par rapport à la longueur totale de l'anneau a été évaluée à différents instants du chargement (cf. FIG. 3.9). Elle s'étend légèrement au cours du chargement. De plus, celle-ci dépend peu des propriétés mécaniques du matériau constitutif de l'anneau. Ces deux aspects sont réellement intéressants car ils garantissent que les déformations circonférentielles sont concentrées et homogènes dans la zone d'intérêt (cf. FIG. 3.10) quel que soit le matériau étudié. On retrouve les résultats de [Nemat-Alla 03] sur l'amplitude importante de déformation accessible avec les essais RCT (jusqu'à 50% en peau externe dans la région équatoriale de l'anneau).

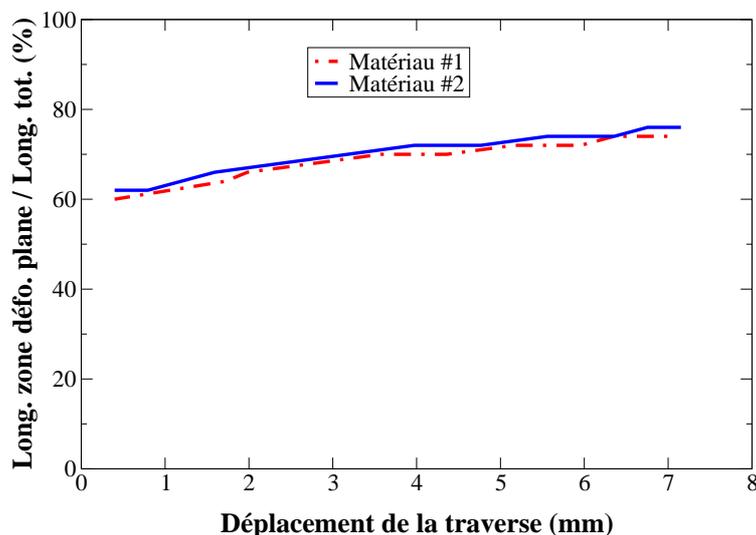


FIG. 3.9 – Évolution de la fraction de longueur de la zone d'intérêt par rapport à la longueur totale en fonction du déplacement de la traverse pour des essais de compression d'anneau en matériau#1 de 10 mm de longueur

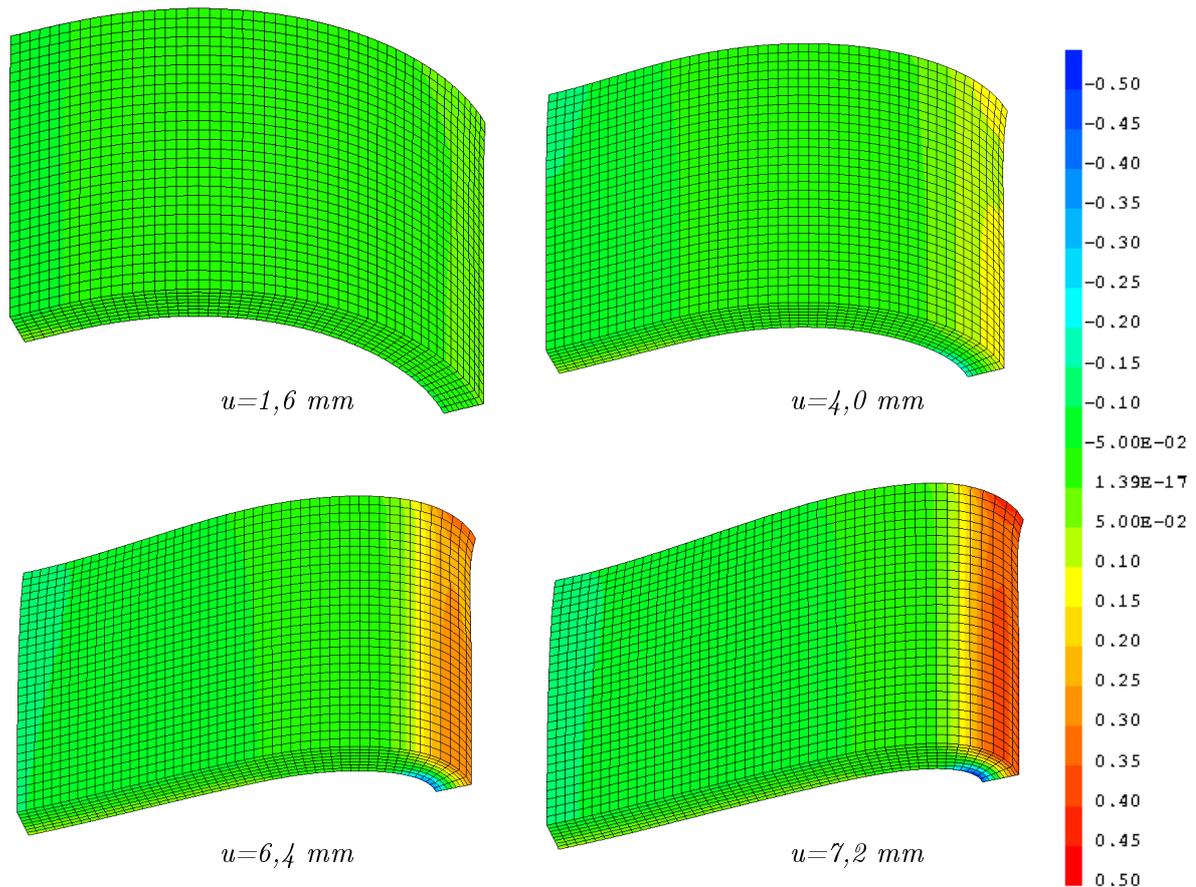


FIG. 3.10 – Évolution des isovalues de déformations circonférentielles d'un anneau en matériau#2 en fonction du déplacement  $u$  de la traverse

### Pilotage de l'essai

L'essai de compression d'anneau présente une autre particularité intéressante vis-à-vis de son interprétation. Le déplacement de la traverse peut être relié aux déformations circonférentielles dans la zone utile, et cette corrélation dépend peu des propriétés mécaniques (cf. FIG. 3.11). Ainsi, à chaque instant de l'essai, il est possible de connaître les déformations circonférentielles en peau externe de la gaine à partir de la seule donnée du déplacement de la traverse. Par exemple, imposer une déformation circonférentielle maximale de 20% à l'équateur revient à imposer un déplacement maximal de la traverse de 5,5 mm environ.

La vitesse de déformation circonférentielle de la zone utile peut ainsi être évaluée à partir des données de la figure 3.11. Il suffit en effet de dériver la courbe déformation circonférentielle-déplacement et de considérer la vitesse de la traverse (choisie expérimentalement égale à 1 mm/min). L'évolution de la vitesse de déformation au cours de l'essai est présentée en figure 3.12. Cette vitesse est de l'ordre de  $5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour une bonne partie de la durée de l'essai (jusqu'à une déformation de 30%). Elle a tendance à augmenter linéairement jusqu'à la fin de l'essai pour atteindre des valeurs de l'ordre de  $3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

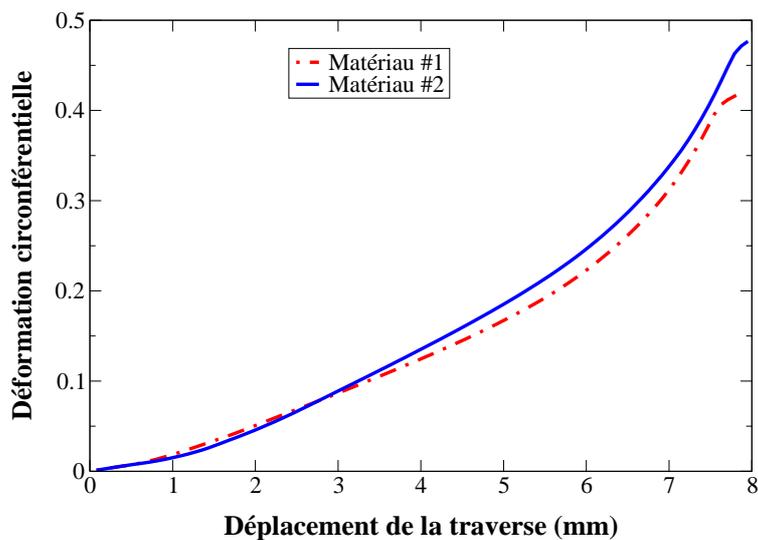


FIG. 3.11 – Évolution des déformations circonférentielles de la zone utile (calculées à l'équateur en peau externe de l'anneau) en fonction du déplacement de la traverse

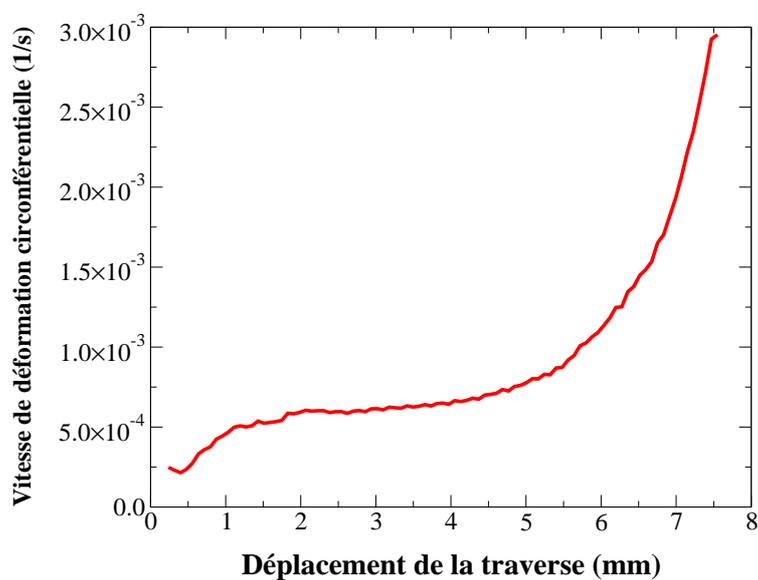


FIG. 3.12 – Évolution de la vitesse de déformation circonférentielle (calculée à l'équateur en peau externe) au cours d'un essai de compression d'anneau. La vitesse de la traverse est de 1 mm/min.

### Synthèse de l'étude préliminaire

Cette étude préliminaire sur les essais de compression d'anneau met en évidence un certain nombre de caractéristiques pratiques :

- un anneau de 10 mm présente une zone en déformations planes, s'étendant sur au moins les  $2/3$  de la longueur de l'anneau pendant toute la durée de l'essai.
- cette zone utile se trouve en peau externe de gaine autour de la génératrice contenant l'équateur. Les déformations circonférentielles sont uniformes dans cette région.
- les déformations circonférentielles en chaque point de l'anneau peuvent être corrélées au déplacement de la traverse. En pratique, il est possible de maîtriser l'évolution des déformations de la gaine à partir de la connaissance du déplacement de la traverse.
- enfin, le choix d'une vitesse de déplacement de la traverse induit une vitesse de déformation circonférentielle dans la gaine que l'on a estimée. Rien n'empêche donc de procéder par démarche inverse et de déterminer la vitesse de déplacement de traverse correspondant à une vitesse de déformation choisie.

### 3.2.3 Préparation des anneaux oxydés

Conformément à l'étude préliminaire sur les essais de compression d'anneau, des anneaux oxydés de  $9,8 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$  de longueur ont été prélevés sur les tronçons de gaine. La méthode de découpe se doit d'être soigneuse pour éviter un endommagement de la zircone par le trait de scie. Les anneaux ont été découpés au moyen d'une scie à fil diamanté ESCIL W3032 (diamètre du fil  $60 \text{ }\mu\text{m}$ ) (cf. FIG. 3.13). La découpe n'entraîne l'endommagement de la couche d'oxyde par décollement de petits fragments qu'au voisinage du trait de coupe sur une distance de  $500 \text{ }\mu\text{m}$ . Neuf anneaux d'environ 10 mm de longueur peuvent être obtenus à partir de chaque tronçon oxydé.

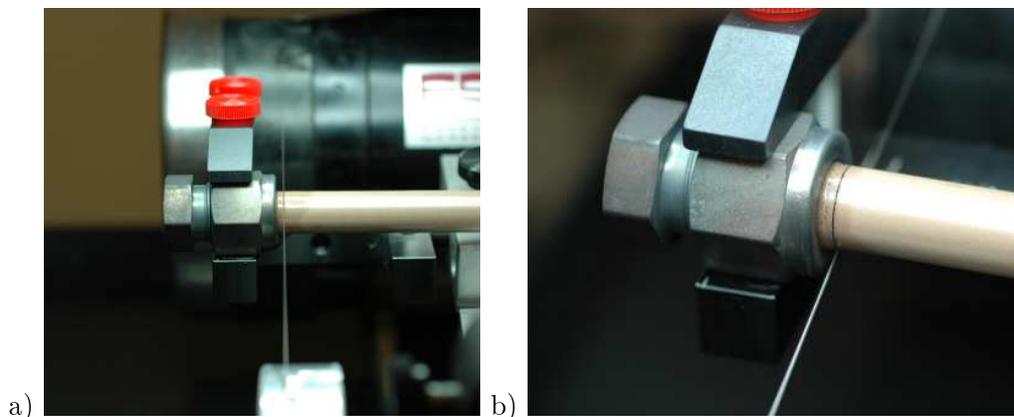


FIG. 3.13 – Scie à fil diamanté. a) vue globale et b) zoom sur le trait de coupe

### 3.2.4 Dispositif de sollicitation mécanique

Les essais de compression sur anneaux ont été réalisés au moyen de la machine d'essais mécaniques INSTRON 5566 (cf. FIG. 3.14). Celle-ci peut fonctionner en traction ou en compression et elle est équipée d'une enceinte thermique INSTRON 3119 permettant la réalisation d'essais sous air à une température comprise entre l'ambiante et  $600^\circ\text{C}$ .

La vitesse maximale de la traverse est de  $2500 \text{ mm/min}$  pour une cellule de charge de  $5\text{kN}$ . La



FIG. 3.14 – Machine d'essais mécaniques INSTRON 5566

vitesse minimale est de 0,001 mm/min. Des plateaux de compression parfaitement plans de 50 mm de diamètre sont adaptables sur la machine pour les essais de compression. La charge exercée sur l'éprouvette et le déplacement de la traverse sont mesurés en continu. L'installation est couplée à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel de pilotage de la machine et de traitement des données.

Un protocole a été défini pour la réalisation des essais de compression. La vitesse de déplacement de la traverse a été choisie relativement faible (cf. TAB. 3.6) : 1 mm/min.

<b>Température de l'essai (°C)</b>	20
<b>Cellule de charge maximale utilisée (kN)</b>	5
<b>Vitesse de déplacement de la traverse (mm/min)</b>	1

TAB. 3.6 – Principaux paramètres du protocole des essais de compression sur anneaux à 20°C

Il est possible de filmer les éprouvettes afin d'observer les conséquences du chargement mécanique sur les anneaux à la température ambiante. La caméra numérique utilisée est une caméra Sony DCR standard disposant d'un mode « macro ». Quelques essais de compression d'anneaux non oxydés ont été réalisés à haute température (350°C). Le début de chargement mécanique est précédé d'une montée en température de l'enceinte thermique. Le protocole de ces essais est défini au tableau 3.7.

<b>Température de l'essai (°C)</b>	350
<b>Vitesse de montée en température (°C/min)</b>	10
<b>Temps de maintien avant essai RCT (min)</b>	15
<b>Cellule de charge maximale utilisée (kN)</b>	5
<b>Vitesse de déplacement de la traverse (mm/min)</b>	1

TAB. 3.7 – Principaux paramètres du protocole des essais de compression sur anneaux à 350°C

### 3.2.5 Matrice d'essais mécaniques

Dix essais de compression d'anneaux non oxydés ont été réalisés afin d'étudier le comportement mécanique du matériau vierge à différentes températures (20°C et 350°C) (cf. TAB. 3.8).

Echantillon	Matériau	Temp. essai RCT (°C)	Déplacement max. traverse (mm)
SR00_1	Zy-4 SRA	20	8,0
SR00_2		20	8,0
SR00_3		20	6,3
SR00_5		350	8,0
RX00_1	Zy-4 RXA	20	8,0
RX00_2		20	8,0
RX00_3		20	8,0
RX00_4		350	8,0

TAB. 3.8 – Matrice des essais mécaniques de compression d'anneaux non oxydés

De plus, neuf tronçons oxydés en air à 470°C ont été sélectionnés pour les essais de compression d'anneau. Les épaisseurs étudiées couvrent une large gamme, à savoir de 30 µm à 110 µm. Le Zircaloy-4 recristallisé a été majoritairement étudié. Le Zircaloy-4 détendu (initialement) a subi une recristallisation partielle due au chargement thermique d'oxydation (cet aspect sera développé au chapitre 4.1.1). Vingt deux essais de compression sur anneaux oxydés en air à 470°C ont donc été réalisés à 20°C pour étudier d'une part l'influence de la couche d'oxyde sur le comportement mécanique de la gaine, et d'autre part, les mécanismes d'endommagement de la zircone (cf. TAB. 3.9). Enfin, deux anneaux issus des tronçons oxydés en vapeur à 400°C, fournis par AREVA, ont subi un essai de compression d'anneau.

Echantillon	Tronçon oxydé	Temp. essai RCT (°C)	Déplacement max. traverse (mm)
SR40_2	SR40	20	5,7
SR40_3		20	7,1
SR40_4		20	4,3
SR40_6		20	4,8
SR60_1	SR60	20	5,0
SR60_3		20	6,1
SR60_4		20	7,2
SR60_6		20	8,0
SR60_7		20	7,1
RX30_2	RX30	20	5,0
RX40_2	RX40	20	4,8
RX60_2	RX60	20	3,7
RX60_3		20	5,0
RX60_4		20	1,5
RX60_6		20	2,5
RX80_1	RX80	20	5,0
RX80_2		20	3,5
RX80_3		20	7,4
RX80_6		20	2,4
RX80_7		20	2,0
RX110_1	RX110	20	2,0
RX110_2		20	1,8
U486_2	U486	20	1,4
U485_3	U485	350	4,5

TAB. 3.9 – Matrice des essais mécaniques de compression d'anneaux oxydés

### 3.3 Essais mécaniques de pressurisation interne

Un autre type d'essai a été utilisé pour mettre en évidence l'endommagement de la couche d'oxyde et évaluer la cohérence des résultats. Il s'agit d'essais de pressurisation interne. L'objectif est de générer un chargement de pression hydrostatique dans la gaine afin de soumettre la gaine sous une déformation mécanique homogène sur l'ensemble de la circonférence du tube. Le protocole expérimental de ces essais est détaillé dans la suite.

#### 3.3.1 Dispositif de pressurisation interne

Des essais de pressurisation interne (en abrégé dans cette étude : essais PI) sur deux tronçons oxydés ont été réalisés grâce aux moyens expérimentaux de AREVA CEZUS/Paimbœuf. Une pression d'huile est injectée à l'intérieur du tube testé. Le chargement de pression interne est appliqué par paliers de 15 bars toutes les minutes. L'augmentation de la pression de l'huile à l'intérieur du tube va induire des déformations circonférentielles dans le tronçon de gaine. La variation de diamètre extérieur est mesurée en continu par quatre capteurs de déplacements disposés à 90° autour du tube, mesurant les déformations du milieu (de la direction axiale) du tube. La courbe pression-gonflement de la gaine est enregistrée continûment à l'aide d'une table traçante.

Les tronçons de gaine ont été préparés de la façon suivante :

- On garde un bouchon d'étanchéité (mis en place préalablement à la phase d'oxydation) à une extrémité,
- En ce qui concerne l'autre extrémité, on élimine par découpe le bouchon disposé pour la phase d'oxydation. On dispose un système de raccord permettant la circulation d'un fluide.
- Au final, la longueur du tube entre les deux embouts se trouve réduite à 75 mm.

#### 3.3.2 Matrice d'essais

Deux tronçons, recouverts par 70  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$  d'oxyde externe, ont été soumis à un essai PI. Ces essais ont été réalisés à la température ambiante. Les déformations finales ont été estimées à partir des mesures de diamètres au pied à coulisse en différentes positions axiales de la gaine avant et après l'essai (cf. TAB. 3.10).

Tronçon	Temp. essai PI (°C)	Diamètre ext. initial (mm)	Diamètre ext. final moyen (mm)	$\varepsilon_{\theta}$
RX70	20	9,611 $\pm$ 0,015	9,90 $\pm$ 0,015	3% $\pm$ 0,2%
RX90	20	9,669 $\pm$ 0,015	9,81 $\pm$ 0,015	1,5% $\pm$ 0,2%

TAB. 3.10 – Matrice des essais mécaniques de pressurisation interne de tronçons de gaine oxydés

Il est également possible d'évaluer les déformations circonférentielles à partir des courbes expérimentales pression-gonflement de la gaine (cf. FIG. 3.15). Il suffit pour cela de considérer le point de plus haute pression, qui correspond à la fin de l'essai, et de mesurer le gonflement irréversible subi par la gaine. Les valeurs déduites par la mesure au centre de la gaine sont cohérentes avec les mesures effectuées au micromètre.

Un anneau de 10 mm de longueur a été découpé à la scie à fil diamanté sur chaque tronçon après chaque essai afin de réaliser une observation métallographique de l'échantillon. Lors de la découpe à la scie à fil diamanté, de nombreux fragments d'oxyde se sont desquamés malgré la

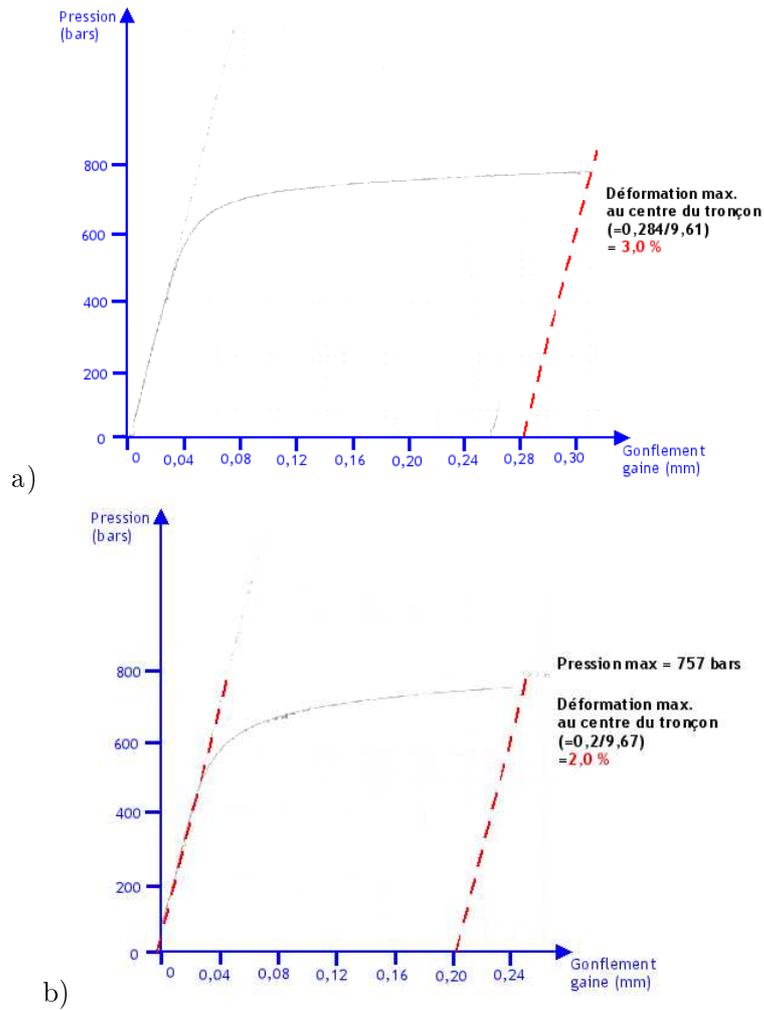


FIG. 3.15 – Courbe pression gonflement des essais de pressurisation interne sur les tronçons RX70 (a) et RX90 (b)

légère pression du fil sur l'échantillon (cf. FIG. 3.16). Des régions assez étendues sont, en effet, complètement écaillées. Quelques photos ont été prises pour illustrer ce phénomène. Un anneau oxydé de 10 mm de longueur par tronçon a pu être obtenu sans endommagement significatif de la zircone par la découpe.

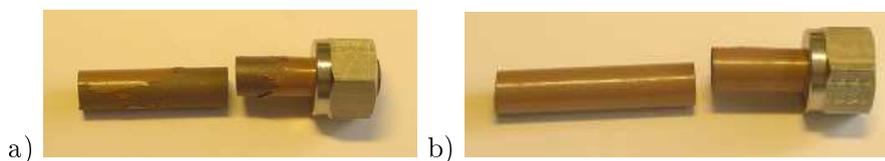


FIG. 3.16 – Photographies du tronçon RX70 (a) et RX90 (b), après découpe à la scie à fil diamanté

### 3.4 Examen de la zircone au MEB

L'analyse de l'endommagement de la couche d'oxyde passe nécessairement par des analyses post-essais de la morphologie de la zircone. On détaillera le protocole de métallographie des anneaux.

#### 3.4.1 Préparation des échantillons

Après les essais mécaniques (RCT ou PI), les anneaux de 10 mm de longueur ont été enrobés dans une résine Epoxy. Ils ont ensuite été polis suivant le protocole suivant :

- Pré-polissage mécanique avec papiers SiC 220, puis SiC 500, puis feutre Largo (Struers) avec suspension 6  $\mu\text{m}$ ,
- Polissage sur feutre MD-Dur (Struers) avec suspension 3  $\mu\text{m}$ , puis OP-S (Struers),
- Protocole de nettoyage des échantillons enrobés : RBS, eau, alcool.

Le protocole de polissage a été défini à partir de plusieurs passes de pré-polissages afin de garantir que l'observation en coupe (section transversale) se fasse dans la zone utile de l'éprouvette et non dans la zone concernée par les effets de bords. Autrement dit, 2 mm de résine ont été éliminés par pré-polissage.

Du fait de la faible conductivité de la zircone, les échantillons enrobés ont été métallisés au carbone avant d'être observés au MEB.

#### 3.4.2 MEB

Une microsonde électronique CAMECA SX100 a été utilisée pour l'observation métallographique des échantillons. La microsonde électronique utilise à la fois la technique du microscope électronique à balayage (MEB) pour visualiser les surfaces et l'analyse par dispersion de longueur d'onde des RX (WDS) pour l'étude qualitative et quantitative de la composition élémentaire des matériaux. Dans le cadre de la thèse, on n'utilisera que les capacités en imagerie MEB.

Le principe du MEB consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires (SE) et des électrons rétrodiffusés (BSE), entre autres, sont émis par la cible et recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran synchronisé sur le balayage du faisceau.

Les électrons secondaires, de plus faible énergie, proviennent d'une région proche de la surface et fournissent des informations d'ordre topographique tandis que la détection des électrons rétrodiffusés, qui sont émis à des couches plus profondes, met en évidence les contrastes chimiques de l'échantillon. Les observations sont toutes effectuées en mode BSE sous vide classique avec une faible tension d'accélération de 20 kV. En effet, les fissures dans l'oxyde, perçues comme des pièges à électrons, apparaîtront très nettement sur les prises de vue.

Les anneaux enrobés ont été observés sur l'ensemble de leur circonférence. Compte tenu de la résolution choisie pour l'observation de la zircone, cela représente plus de 70 photos avec recollement. Quelques échantillons ont donc été métallographiés et serviront de support à l'analyse de l'endommagement de la zircone (cf. TAB. 3.11).

Essai	Echantillon
<b>Après oxydation</b>	RX30_5
	RX40_5
	RX60_5
	RX80_5
	RX110_5
	SR60_5
	U485_2
<b>Après essai RCT</b>	RX40_2
	RX60_2
	RX60_4
	RX60_6
	RX80_6
	RX80_7
	RX110_1
	RX110_2
	SR40_4
	SR40_6
	U485_3
<b>Après essai PI</b>	RX70
	RX90

TAB. 3.11 – Matrice des échantillons observés au MEB sur leur circonférence

### 3.4.3 Analyse des métallographies

#### Analyse de la fissuration de l'oxyde après phase d'oxydation

Afin de caractériser l'état de l'oxyde après oxydation et avant sollicitation mécanique, les tailles de fragments (définies par les distances entre deux fissures radiales consécutives) et les tailles de ligaments (définies par les distances non fissurées de la zircone dans la direction radiale) ont été mesurées sur les métallographies (cf. FIG. 3.18). Pour ce faire, l'ensemble de la circonférence a été examiné pour chaque échantillon en s'assurant d'un recollement entre chaque prise de vue.

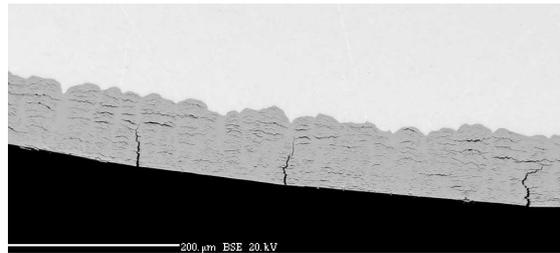


FIG. 3.17 – *Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon RX80\_5*

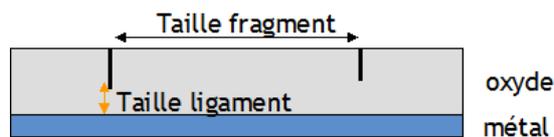


FIG. 3.18 – *Grandeurs expérimentales mesurées sur chaque tronçon*

#### Analyse de la fissuration de l'oxyde après essai RCT

Une métallographie post-essai est présentée en figure 3.19.

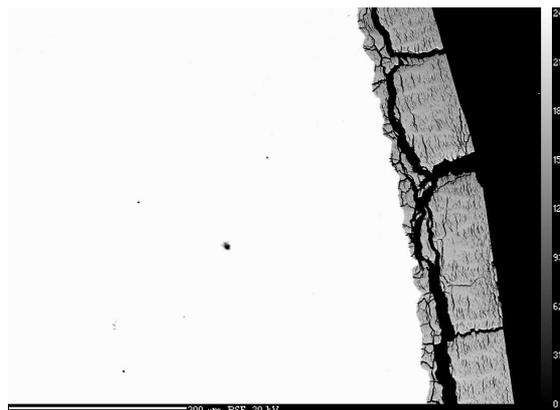


FIG. 3.19 – *Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon RX80\_6, prise de vue localisée proche de la zone de plus forte déformation*

Plusieurs grandeurs expérimentales ont été définies afin de quantifier les trois mécanismes d'endommagement de la zircone sous sollicitation mécanique (cf. FIG. 3.20).

- Dans la direction radiale, l'épaisseur d'oxyde, la profondeur totale de la fissure radiale, la profondeur de bifurcation en « Y » et la taille de ligament (correspondant à la longueur non fissurée de l'oxyde dans la direction radiale) sont particulièrement intéressantes pour l'analyse des essais. Ces grandeurs sont mesurées pour chaque fissure radiale repérée sur les métallographies par son abscisse curviligne en peau externe de gaine. Par convention, il a été décidé que l'origine de l'abscisse curviligne se situe à l'équateur de l'anneau.
- Dans la direction circonférentielle, la taille de fragment correspond à la distance entre deux fissures radiales consécutives. La taille de fragment adhérent est définie par la longueur non fissurée à l'interface du fragment d'oxyde. Ces deux grandeurs sont mesurées pour chaque fragment. Chaque fragment est repéré par la fissure de plus faible abscisse curviligne.

Les mesures ont été effectuées sur la totalité de la circonférence. Cependant, en raison des symétries de l'anneau, les mesures d'abscisses curvilignes ont été projetées sur un unique quart d'anneau afin de disposer d'un volume conséquent de données pour une même déformation.

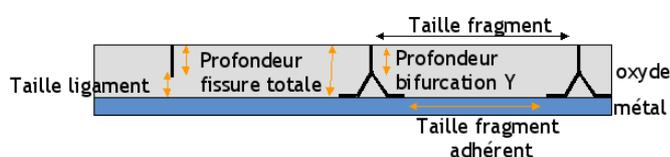


FIG. 3.20 – Grandeurs expérimentales mesurées pour l'analyse de la fissuration de l'oxyde après sollicitation mécanique

Il existe également une part de subjectivité dans le choix des fissures radiales qui servent de base aux mesures expérimentales. En effet, certaines fissures sont visuellement de taille nettement inférieure par rapport à la grande majorité des fissures. Elles n'ont pas été prises en compte. Une certaine homogénéité dans l'exclusion de fissures radiales peu importantes a été conservée d'un échantillon à un autre afin de ne pas introduire de biais au niveau des résultats.

## Chapitre 4

# Essais et modélisation mécanique de l'oxydation des gaines

Dans ce chapitre, l'état des gaines oxydées à l'issue de la phase d'oxydation en air à 470°C est plus particulièrement étudié. Une attention particulière est portée à l'état de fissuration de la couche d'oxyde, en comparaison à celui d'un oxyde formé dans des conditions de fonctionnement d'un réacteur REP.

Le chapitre est divisé en quatre parties. Tout d'abord, les résultats d'oxydation (cinétiques, déformations circonférentielles de la gaine, métallographies) sont exposés et discutés. Un lien fort oxydation-mécanique peut être établi sur la base de ces observations expérimentales. Pour cette raison, une modélisation de la mécanique de l'oxydation est entreprise dans une seconde partie. En troisième partie, les résultats du modèle sont validés sur des essais d'oxydation. L'apport du modèle y est notamment discuté. Enfin, une synthèse de la mécanique d'oxydation est proposée.

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Oxydation des gaines en air à 470°C</b>	<b>94</b>
4.1.1	État du matériau de gainage après oxydation	94
4.1.2	Cinétique d'oxydation	96
4.1.3	Mesures des déformations induites par l'oxydation	97
4.1.4	Morphologie de la couche d'oxyde formée	97
4.1.5	Caractérisation de l'oxyde sans sollicitation mécanique	101
<b>4.2</b>	<b>Modélisation du couplage mécanique-oxydation</b>	<b>105</b>
4.2.1	Bilan des déformations dans le métal et l'oxyde	105
4.2.2	Identification de la déformation de croissance	107
4.2.3	Interprétation analytique d'essais de déflexion	109
4.2.4	Modélisation mécanique de l'oxydation : Modèle 1D	115
4.2.5	Modélisation mécanique de l'oxydation : extension en 2D	119
<b>4.3</b>	<b>Comparaison des résultats du modèle avec des essais d'oxydation</b>	<b>121</b>
4.3.1	Essais de la littérature	121
4.3.2	Essai de l'étude	124
4.3.3	Déformations et contraintes dans l'oxyde et dans la gaine	125
<b>4.4</b>	<b>Discussions</b>	<b>128</b>
<b>4.5</b>	<b>Synthèse</b>	<b>135</b>

---

## 4.1 Oxydation des gaines en air à 470°C

Avant d'examiner l'état de fissuration de la couche d'oxyde après l'oxydation, un point préliminaire est nécessaire sur les conséquences du traitement d'oxydation sur la gaine.

### 4.1.1 État du matériau de gainage après oxydation

L'oxydation en air à 470°C entraîne des changements dans la microstructure du matériau de gaine. On étudiera en particulier la recristallisation du matériau détendu, l'augmentation des teneurs en azote et en hydrogène.

#### Recristallisation du matériau détendu

Dans un premier temps, il est bien connu que le Zircaloy-4 détendu se recristallise en cas d'exposition supérieure à 100 heures à une oxydation à 470°C ([Bouffieux 00]). Des observations de grains sur les échantillons de cette étude en lumière polarisée ont été réalisées par AREVA CEZUS à UGINE ([Vassault 08]). L'échantillon étudié est un anneau de 10 mm de longueur, d'épaisseur d'oxyde externe 60  $\mu\text{m}$ . La durée d'oxydation de cet échantillon est 103 jours. L'échantillon présente une structure recristallisée dans le sens travers avec des grains équiaxes (cf. FIG. 4.1). La microstructure de la coupe en sens long de l'échantillon est légèrement différente. Les grains ne sont pas tous équiaxes et présentent une orientation préférentielle dans la direction axiale du tube. Le traitement d'oxydation de 103 jours à 470°C a donc bien conduit à une recristallisation avancée du matériau. Un examen au Microscope Electronique à Transmission serait nécessaire pour visualiser les dislocations et pour se prononcer sur la totalité de la recristallisation.

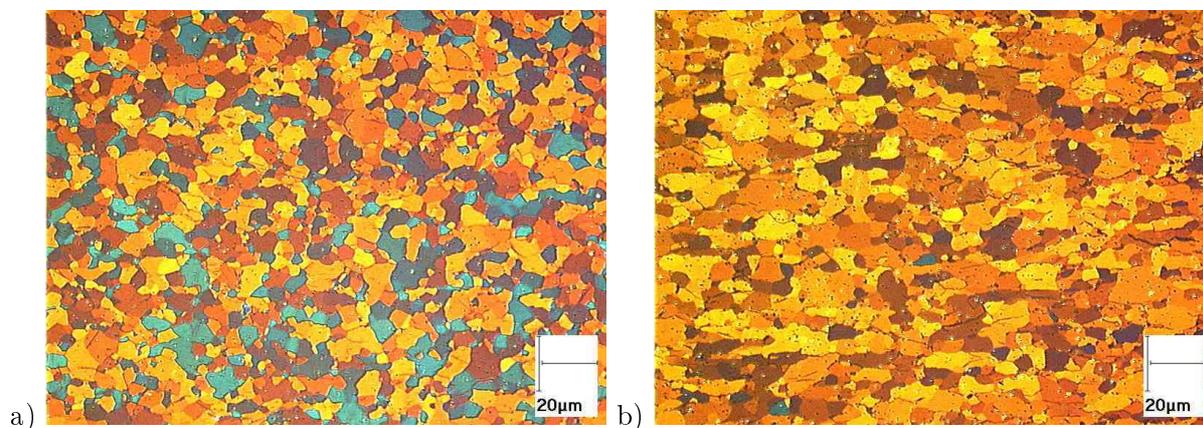


FIG. 4.1 – Observations en lumière polarisée de la microstructure des grains de l'échantillon SR60\_8, oxydation en air à 470°C pendant 103 jours. a) prélèvement dans le sens travers, b) prélèvement dans le sens long, d'après [Vassault 08]

#### Teneur en azote

L'oxydation en air peut contribuer à augmenter la teneur en azote du matériau de gainage. Des dosages de la teneur en azote par extraction à chaud ont été effectués pour quelques échantillons de l'étude. Ces dosages ont été réalisés par AREVA CEZUS UGINE. Les résultats montrent que la teneur en azote reste négligeable dans le métal.

Échantillon	Tronçon oxydé	Teneur en azote
SR40_10	SR40	155 ppm
SR60_6	SR60	151 ppm
RX80_3	RX80	106 ppm
RX80_4	RX80	119 ppm

TAB. 4.1 – Dosage en azote de quelques échantillons oxydés en air à 470°C. Dosage réalisé par AREVA CEZUS UGINE

#### Teneur en hydrogène

L'échantillon RX40\_5 a été observé au microscope optique après un protocole de révélation des hydrures. Les hydrures se présentent sous forme de plaquettes de  $ZrH_{1,66}$  ([Grange 98]). Dans le matériau recristallisé, ces plaquettes n'ont pas d'orientation préférentielle, ce que l'on peut voir sur la figure 4.2. L'orientation des hydrures est cohérente avec une recristallisation avancée ou une contrainte non négligeable dans la gaine. La teneur en hydrogène dans le matériau après plus de 50 jours d'oxydation à 470°C est négligeable. Elle est inférieure à 100 ppm.



FIG. 4.2 – Observations au microscope optique de l'échantillon RX40\_5, oxydation en air à 470°C pendant 56 jours

#### Bilan

En conclusion, la microstructure de l'alliage de Zirconium a été modifiée par le traitement d'oxydation. Ces phénomènes sont des facteurs de non représentativité du métal, auxquels on pourrait rajouter, entre autres, l'absence d'irradiation. Cette étude est plutôt orientée vers les mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde sous sollicitation mécanique. La représentativité du métal de base n'est pas impérativement recherchée. Au contraire, il est souhaitable que ce métal de base soit le plus ductile possible. En effet, en cas de rupture du métal de base à une déformation relativement faible, il deviendrait impossible de solliciter la couche d'oxyde à des déformations plus importantes et donc d'étudier des mécanismes de fissuration de l'oxyde pouvant intervenir à fortes déformations. Le métal de base est à considérer comme un substrat destiné à transmettre le chargement mécanique à la zircone. Des faibles teneurs en azote et en hydrures vont donc dans le sens d'un matériau plus ductile.

Cette volonté de conserver une bonne ductilité du matériau de base est un argument supplémentaire pour conduire une oxydation en milieu air. En effet, une oxydation en vapeur d'eau ou en autoclave entraîne une forte précipitation d'hydrures et il est fort possible qu'une rupture prématurée ait lieu, via les hydrures radiaux, lors d'un essai de compression d'anneau.

#### 4.1.2 Cinétique d'oxydation

Les mesures d'épaisseur d'oxyde ont été répertoriées et représentées en figure 4.3. Le modèle de Suzuki-Kawasaki étendu est pertinent pour décrire la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 détendu. Par contre, il est intéressant de remarquer que la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 recristallisé est plus rapide que celle du matériau à l'état détendu. Ce phénomène n'a, à notre connaissance, pas été mis en évidence dans la littérature. Nous proposons une modélisation de la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 recristallisé par le modèle de Suzuki-Kawasaki étendu accéléré de 20%.

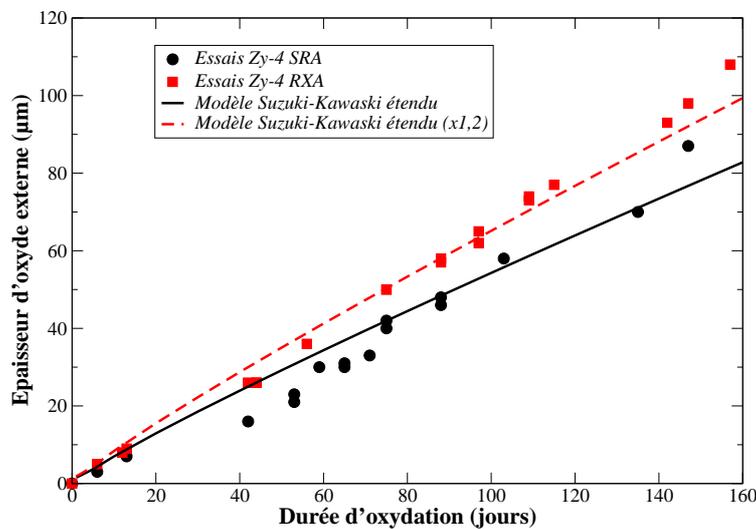


FIG. 4.3 – Cinétique d'oxydation mesurée et estimée

Lors des oxydations en air à 470°C, des tronçons de gaine ont été bouchés à leurs deux extrémités pour éviter une oxydation interne trop importante. Des échantillons ont été examinés au MEB afin d'évaluer précisément l'efficacité du bouchage. En ce qui concerne l'oxyde externe, une valeur moyenne a été calculée à partir d'une centaine de mesures sur les observations MEB à différents azimuts. Pour l'oxyde interne, il s'agit d'une moyenne sur une dizaine de mesures prises à des azimuts choisis aléatoirement. L'épaisseur d'oxyde interne est 2 à 3 fois plus faible que l'épaisseur d'oxyde externe (cf. FIG. 4.4). Cela confirme que les bouchons *Swagelok* utilisés ne sont pas totalement étanches vis-à-vis de l'air. Les oxydations de cette étude ne sont donc ni de type simple face, ni de type double face, mais plutôt intermédiaires entre ces deux états.

Les oxydations réalisées en vapeur à 400°C sont, quant à elles, de type double face. Les épaisseurs moyennes d'oxyde interne et externe sont égales à  $\pm 2$  µm près.

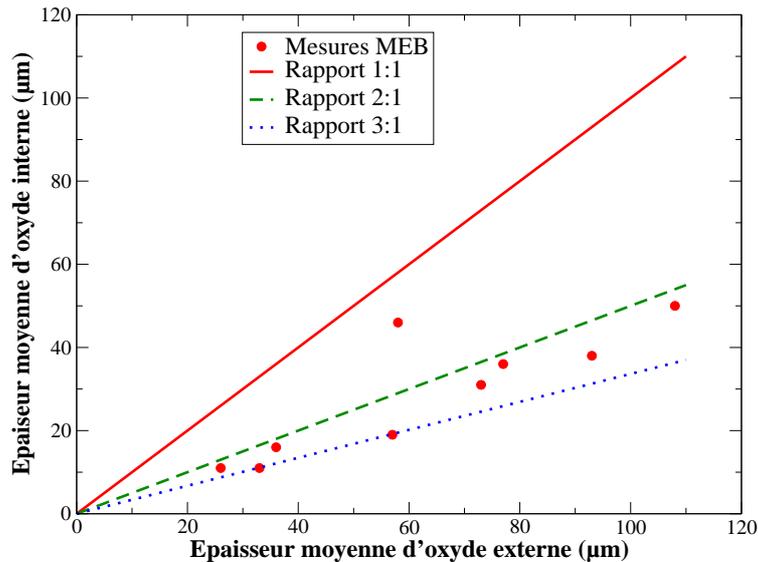


FIG. 4.4 – Épaisseurs moyennes des couches d'oxyde externe et interne des tronçons étudiés, mesurées au MEB. Concernant la légende des modèles, la signification du rapport 2 : 1 est la suivante : lorsqu'une couche d'oxyde externe d'épaisseur 2 µm s'est formée, l'épaisseur d'oxyde interne correspondante est de 1 µm

#### 4.1.3 Mesures des déformations induites par l'oxydation

Les déformations circonférentielles de chaque tronçon oxydé ont été évaluées grâce à des mesures au micromètre des diamètres externes. Les résultats sont présentés en figure 4.5. Un gonflement de la gaine a lieu lors du chargement thermique d'oxydation à 470°C. La déformation mesurée sur les tronçons les plus oxydés peut notamment atteindre 1,5%. La déformation présente une évolution temporelle linéaire en première approximation. Trois mesures ne suivent pas cette tendance. Le tronçon SR60 présente une déformation très importante par rapport aux autres mesures, alors que les tronçons SR80 et RX90 sont moins déformés. L'explication de cette différence sera exposée ultérieurement en partie 4.3.2.

Ces relevés expérimentaux mettent en évidence une forte interaction mécanique-oxydation lors de la phase d'oxydation. En effet, le fluage de la gaine contribue probablement pour une part importante au gonflement mesuré de la gaine. En l'absence de sollicitation mécanique appliquée aux tronçons lors de l'oxydation en four, il paraît intéressant de s'interroger sur la nature des contraintes mécaniques à l'origine de l'activation des mécanismes de fluage.

#### 4.1.4 Morphologie de la couche d'oxyde formée

Lors du défournement de certains tronçons, quelques photographies des tronçons oxydés ont été prises. Des changements de couleur d'oxyde peuvent être mis en évidence (cf. FIG. 4.6). Pour des faibles épaisseurs d'oxyde externe (9 µm, après 13 jours), on observe que l'oxyde est uniformément gris. Pour des épaisseurs d'oxyde plus importantes (26 µm, après 42 jours), l'oxyde adopte une couleur rose-gris. Cette étude n'étant pas dédiée à l'étude cinétique pour des faibles durées, cet aspect n'a pas été étudié par la suite. Cependant, des oxydations en thermobalance pour des faibles durées d'exposition permettraient d'identifier précisément la transition cinétique, mais elles n'ont pu être mises en œuvre dans le cadre de la thèse.

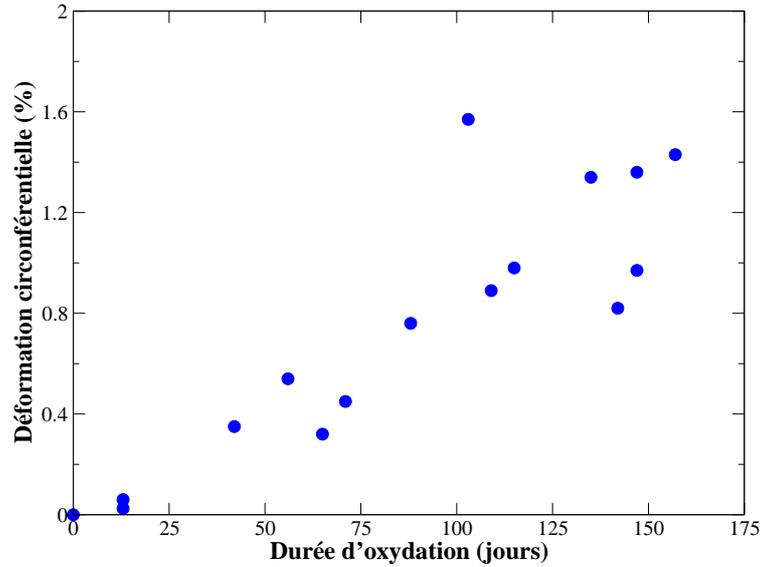


FIG. 4.5 – *Mesure de déformations circconférentielles en fonction de la durée d'oxydation*



FIG. 4.6 – *Photographies de tronçons de gaine (Zy-4 RXA) à différents temps de l'oxydation en air à 470°C*

Les échantillons oxydés ont été observés au MEB en mode BSE sur l'ensemble de leur circonférence. Les métallographies, présentées aux figures 4.7 à 4.12, révèlent une morphologie de la couche d'oxyde qui peut être caractérisée par :

- une interface métal-oxyde ondulée. La période d'ondulation de l'interface est très importante pour des oxydes de faible épaisseur - 30  $\mu\text{m}$  ou 40  $\mu\text{m}$  (cf. FIG. 4.7, 4.8 et 4.9) -. De tels phénomènes d'ondulation ont été étudiés par [Bossis 00] sur matériau oxydé en autoclave vapeur à 415°C sous une pression de 10,3 MPa et par [Bossis 02] sur Zircaloy-4 irradié en REP durant 4 cycles. Des périodes de 0,72  $\mu\text{m}$  de faibles amplitudes 0,13  $\mu\text{m}$  ont été mesurées sur matériau irradié. Cependant, cette notion de longueur d'onde dépend de la résolution choisie pour l'acquisition des métallographies.
- la présence de nombreuses fissures circconférentielles distribuées dans la couche d'oxyde. Ces observations sont cohérentes avec les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde en phase post-transitoire. De plus, pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 60  $\mu\text{m}$ , la répartition

de ces fissures tend vers une périodicité suivant la direction radiale de la gaine. On observe alors une stratification marquée de la couche d'oxyde. Ces fissures circonférentielles sont également décrites sur matériau irradié durant 5 cycles par [Bossis 06]. Cependant, d'un point de vue qualitatif, ces fissures paraissent moins ouvertes sur matériau irradié par rapport au matériau oxydé en air à 470°C. Sur la figure 4.10, on constate la présence d'une longue fissure circonférentielle proche de l'interface métal-oxyde. Ces fissures circonférentielles très étendues sont rarement observées sur les métallographies. Elles peuvent être induites par le polissage mécano-chimique.

- des fissures radiales, en forme de V, distribuées régulièrement dans la direction circonférentielle de la gaine. Celles-ci s'initient en peau externe lorsque l'épaisseur d'oxyde atteint environ 35  $\mu\text{m}$  (cf. FIG. 4.9) et se propagent en direction de l'interface métal-oxyde. De plus, ces fissures radiales n'atteignent pas l'interface quelle que soit l'épaisseur d'oxyde considérée. Cependant, en condition REP, ces fissures ne sont observées que pour des épaisseurs bien plus importantes. Par exemple, les travaux de [Bossis 06] montrent que les premières fissures radiales s'initient pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 80  $\mu\text{m}$  (6 cycles). Les conditions d'oxydation (eau pressurisée à 350°C) et la pression du caloporteur sur la gaine et la zircone peuvent avoir un fort impact sur la morphologie de l'oxyde formé en réacteur.
- des veines régulièrement réparties dans la zircone. Des veines apparaissent comme des zones plus claires sur les métallographies et sont des régions de zircone dense (absence de fissures radiales et/ou circonférentielles). Ces veines ont également été observées sur matériau irradié par [Bossis 06].

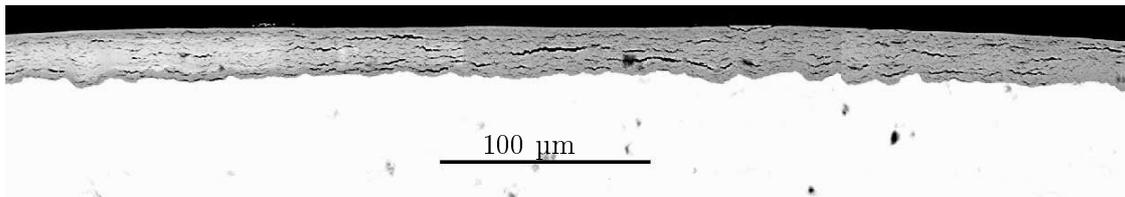


FIG. 4.7 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX30\_5, 26  $\mu\text{m}$

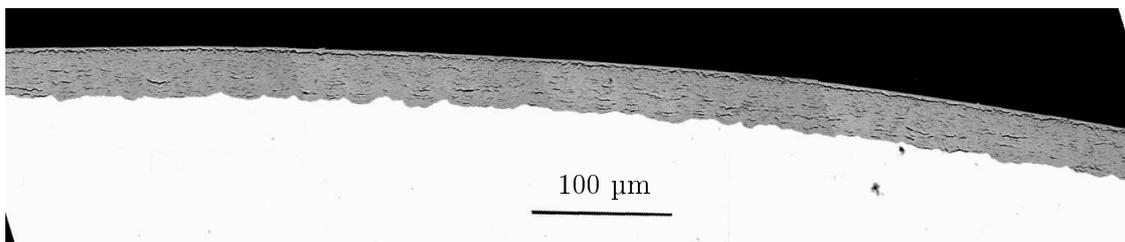


FIG. 4.8 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon SR40\_5, 33  $\mu\text{m}$

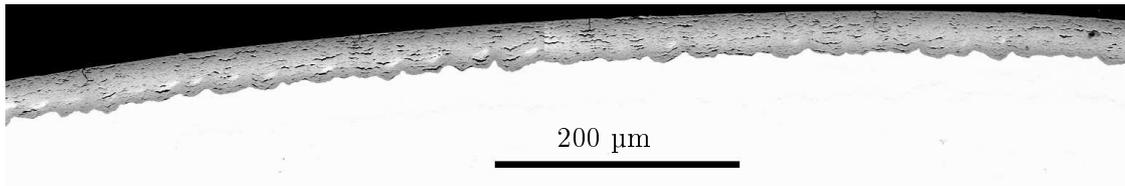


FIG. 4.9 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX40\_5, 36 μm

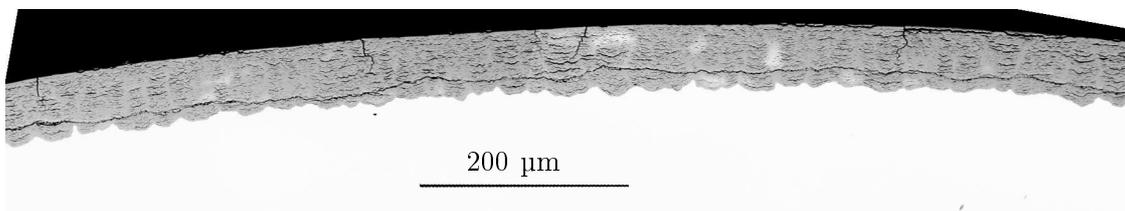


FIG. 4.10 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX60\_5, 57 μm

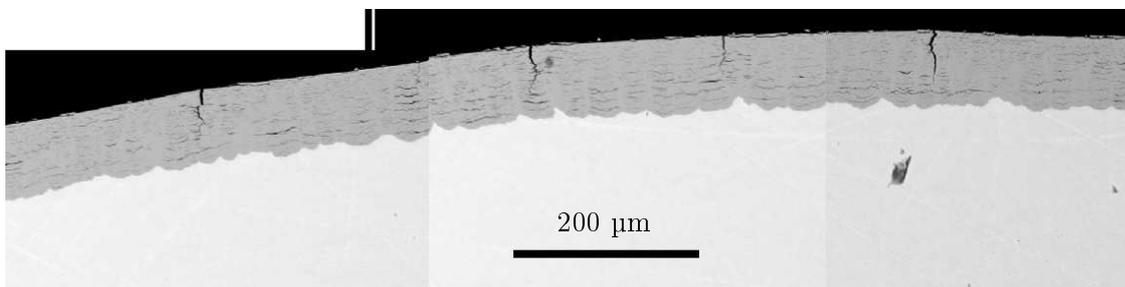


FIG. 4.11 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX80\_5, 77 μm

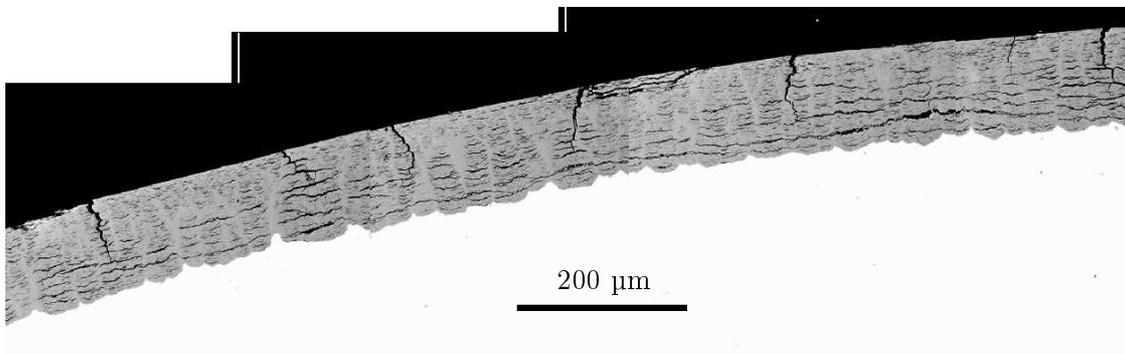


FIG. 4.12 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX110\_5, 108 μm

#### 4.1.5 Caractérisation de l'oxyde sans sollicitation mécanique

La méthodologie de dépouillement des métallographies après oxydation a été présentée au chapitre 3.4.3. On rappellera que deux grandeurs ont été mesurées (cf. FIG. 4.13). La taille de fragment et la taille de ligament ont été relevées sur la totalité de la circonférence des échantillons examinés.

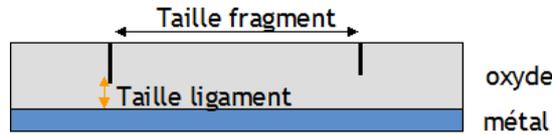


FIG. 4.13 – Grandeurs expérimentales mesurées sur chaque tronçon

De plus, une centaine de mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde a été effectuée sur une métallographie, celle de l'échantillon RX60\_5 (cf. FIG. 4.14). On rappellera que l'épaisseur mesurée au permascopie a conduit à évaluer l'épaisseur d'oxyde de ce tronçon à 57  $\mu\text{m}$ . Cette mesure s'avère donc très pertinente pour l'évaluation de l'épaisseur d'oxyde des tronçons examinés. De plus, l'épaisseur d'oxyde est uniforme sur toute la circonférence de l'anneau. Ces conclusions sont également valables pour les autres tronçons oxydés étudiés.

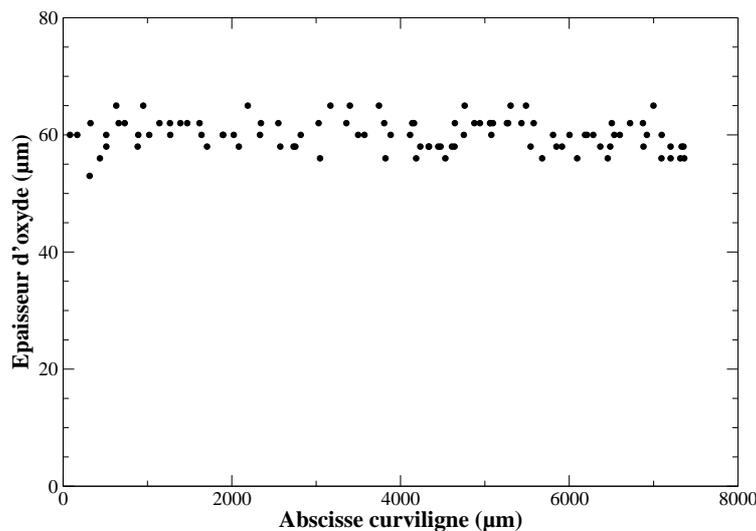


FIG. 4.14 – Épaisseur d'oxyde externe, mesurée sur métallographies, en fonction de l'abscisse curviligne en peau externe de gaine, échantillon RX60\_5

Dans un premier temps, il est intéressant de comparer les tailles de fragments mesurées pour chaque épaisseur d'oxyde. La figure 4.15 représente la probabilité cumulée de chaque taille de fragment mesurée. Cela signifie par exemple que, pour le tronçon en Zircaloy-4 RXA oxydé à 60  $\mu\text{m}$  (RX60\_5), 20% des fragments sont de taille inférieure à 200  $\mu\text{m}$ . Les observations métallographiques ont permis de conclure que les fissures radiales s'initient dans la zircone lorsque l'épaisseur d'oxyde est inférieure à 36  $\mu\text{m}$  mais supérieure à 26  $\mu\text{m}$  sans autre indication sur l'épaisseur de leur initiation (cf. FIG. 4.7 et 4.9). Les distributions de fragment des tronçons oxydés à 60  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  et 110  $\mu\text{m}$  sont quasiment identiques (cf. FIG. 4.15). Il n'y a donc pas eu de création de nouvelle fissure

radiale dans l'oxyde après 60  $\mu\text{m}$ . Cela correspond à la saturation de la fissuration correspondant aux sollicitations thermomécaniques de la phase d'oxydation.

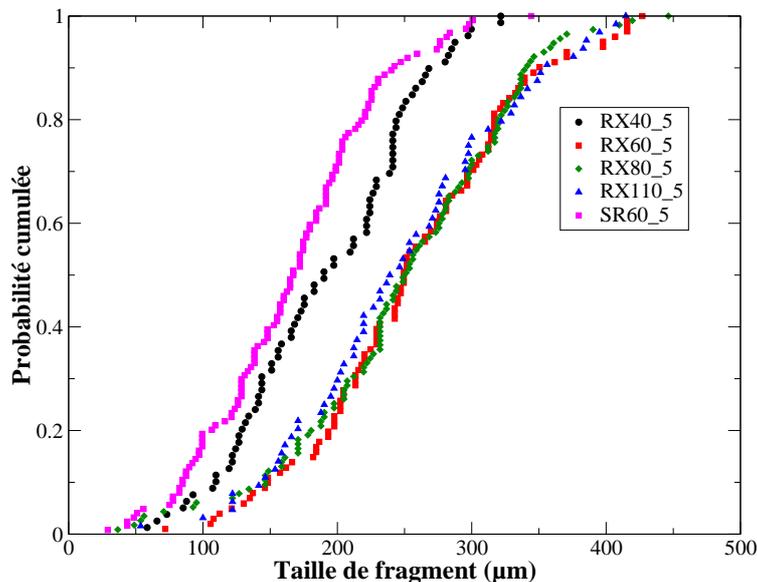


FIG. 4.15 – *Distribution des tailles de fragments des échantillons consécutivement à la phase d'oxydation en air à 470°C*

En outre, les tailles de fragments sont significativement plus petites pour le tronçon en Zircaloy-4 RXA oxydé à 40  $\mu\text{m}$  (RX40\_5). Cela peut sembler en contradiction avec un mécanisme de densification des fissures radiales dans l'oxyde à partir de 36  $\mu\text{m}$ . Si le pas de fissuration est plus petit à 40  $\mu\text{m}$  qu'à 60  $\mu\text{m}$ , cela signifierait que certaines fissures se referment. Cette explication est bien entendu irréaliste. Une analyse plus attentive des tronçons oxydés à plus de 40  $\mu\text{m}$  montre qu'il existe un réseau de fissures secondaires dont la taille caractéristique (de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ) est nettement inférieure à celle des fissures prises en compte (de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ ) pour les relevés (cf. FIG. 4.16). Ces fissures radiales secondaires ne se développeront pas lors de la croissance de la couche d'oxyde et n'ont pas été comptabilisées pour les fortes épaisseurs. Par contre, elles sont comptabilisées lors de l'analyse de l'échantillon RX40\_5 et contribuent à diminuer significativement la distribution de taille de fragment.

Enfin, pour une même épaisseur d'oxyde, un matériau initialement détendu et un matériau recristallisé ne conduisent pas à une même répartition des distances inter-fissures. Il a été montré que le matériau détendu se recristallise presque totalement après 100 heures d'exposition à l'oxydation de laboratoire. Il est possible que le fait que ce tronçon soit oxydé en double face soit responsable de cet état de fissuration radiale plus dense. Cet argument sera développé ultérieurement au chapitre 4.4.

Dans un second temps, la profondeur de propagation des fissures radiales lors de l'oxydation a été examinée indirectement grâce aux relevés de taille de ligament. En ce qui concerne la couche d'oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ , les tailles de ligament sont relativement dispersées (cf. FIG. 4.17). Une moyenne arithmétique des tailles de ligaments relevées conduit à retenir la valeur de 30  $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ .

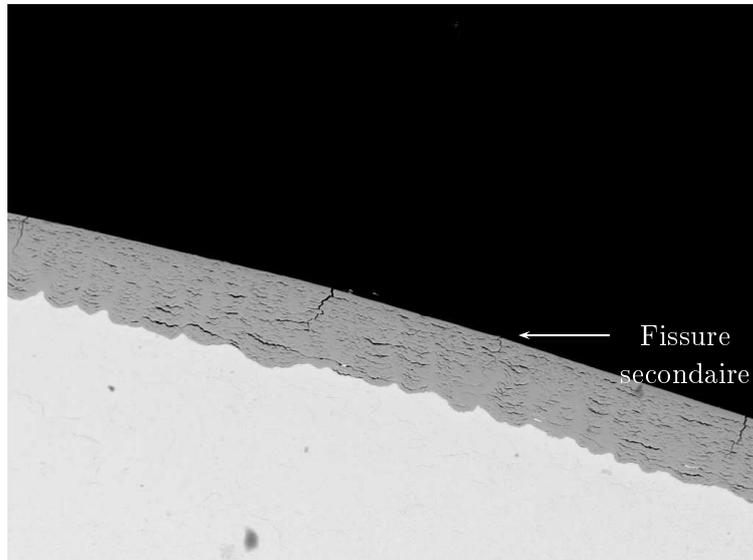


FIG. 4.16 – Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon RX60\_5

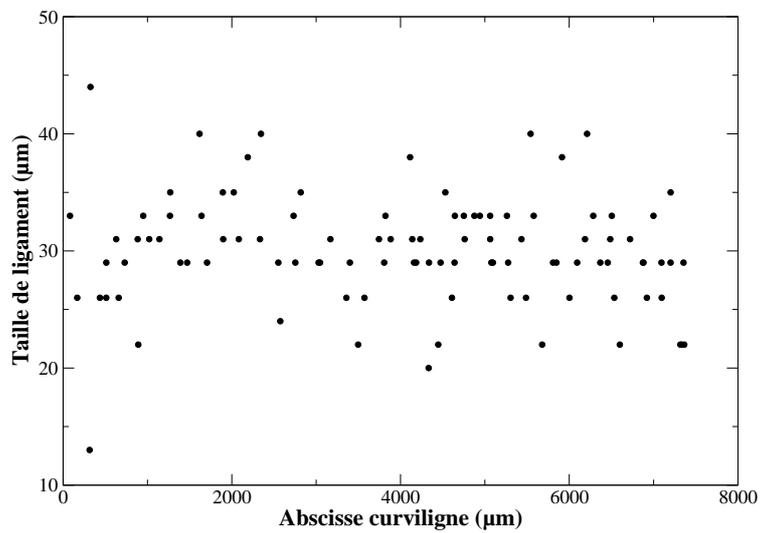


FIG. 4.17 – Taille de ligament des fissures radiales de l'échantillon RX60\_5

### **Bilan**

La couche d'oxyde formée en air à 470°C est qualitativement représentative d'une couche d'oxyde formée en réacteur du point de vue de l'épaisseur, de la présence de fissures circonférentielles, de l'ondulation de l'interface, des veines. Cependant, la présence des fissures radiales et la forte porosité de l'oxyde due à la présence de nombreuses fissures circonférentielles constituent des facteurs de non-représentativité de l'oxyde. Bien qu'imparfait, le matériau de l'étude permettra une étude de la phénoménologie des mécanismes de fissuration et de desquamation.

## 4.2 Modélisation du couplage mécanique-oxydation

L'étude bibliographique (chapitre 2) a souligné la corrélation entre les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde (interface ondulée, apparition fissures circonférentielles, initiation de fissures radiales) et l'état des contraintes dans la couche d'oxyde et dans le métal sous-jacent. Des contraintes résiduelles élevées sont souvent évoquées dans la littérature. L'existence d'un tel couplage est l'objet de cette partie.

### 4.2.1 Bilan des déformations dans le métal et l'oxyde

Lors d'une oxydation sans sollicitation mécanique, les déformations dans le métal sont le résultat de quatre contributions : l'élasticité, la dilatation thermique, la plasticité et le fluage.

$$\varepsilon_{tot}^m = \varepsilon_{el}^m + \varepsilon_{th}^m + \varepsilon_p^m + \varepsilon_{creep}^m \quad (4.1)$$

En outre, les déformations au sein de la zircone peuvent avoir plusieurs origines, qui sont régulièrement citées dans la littérature ([Steiner 06]) :

- **les déformations élastiques** de la zircone  $\varepsilon_{el}^{ox}$  ;
- **les déformations d'origine thermique**  $\varepsilon_{th}^{ox}$  dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le métal et l'oxyde ([Schütze 01]) ;
- **les déformations dites de croissance**  $\varepsilon_{growth}^{ox}$  sont généralement décrites comme étant le résultat de deux contributions :
  - **les déformations géométrique induites par la croissance de la couche d'oxyde**  $\varepsilon_{geo}^{ox}$  sont dues au Rapport de Pilling-Bedworth (RPB), qui vaut 1,56 dans le cas du zirconium ([Parise 96]). Ce rapport entre le volume molaire de l'oxyde et celui du métal traduit le fait que l'oxyde tendra à occuper un volume plus important que le métal lors de sa création.
  - **les déformations intrinsèques de croissance de la couche d'oxyde**  $\varepsilon_{int}^{ox}$  prennent en compte d'éventuelles variations de volume dans la couche d'oxyde ([Schütze 01]) : par exemple, lors de la transformation de phase quadratique  $\rightarrow$  monoclinique dans la couche d'oxyde. Ces déformations sont relativement mal connues ;
- **l'épitaixie entre le métal et l'oxyde**. L'interface métal/oxyde est le siège de déformations d'origine cristallographique, ce qui conduit à des orientations particulières des cristaux de l'oxyde. Il semblerait cependant que ces phénomènes soient locaux (quelques centaines de nanomètres au maximum) ([Favergeon 01]).

Pour une modélisation plus réaliste de l'oxydation des alliages de zirconium, nous proposons, dans [Busser 08b], que :

- Une contribution dans les déformations totales due à la fissuration radiale  $\varepsilon_{crack}^{ox}$  de la couche d'oxyde est à ajouter et va prendre en compte l'ouverture d'une fissure radiale.
- Une meilleure évaluation des déformations de croissance est possible. Cet aspect est détaillé ci-après.

Il paraît intéressant de préciser le terme de déformations de croissance. Pour visualiser l'influence du rapport de Pilling-Bedworth, on définit la longueur libre d'une couche d'oxyde par sa longueur à 20°C sans sollicitation mécanique au moment de sa croissance. Cette grandeur ne se mesure pas directement mais elle est pratique pour l'illustration du RPB. On ne s'intéresse, ici, qu'à l'oxyde formé pendant un court incrément de temps  $\Delta t$ , que l'on appellera incrément d'oxyde (cf. FIG. 4.18). Sur le schéma, on ignore l'oxyde préalablement formé. L'oxyde tend à occuper un volume plus important que le métal sur lequel il s'est formé, sa longueur libre est donc plus importante.

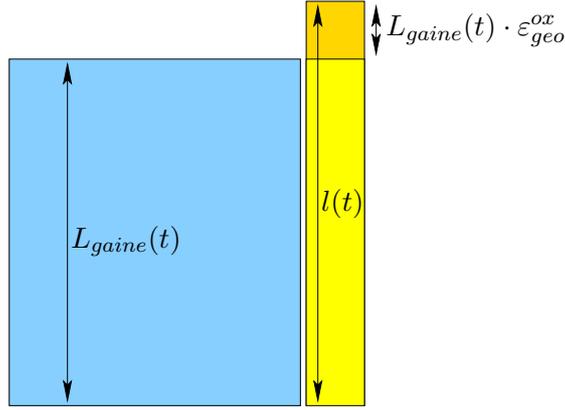


FIG. 4.18 – Schématisation des longueurs libres lors de la croissance d'un incrément de couche d'oxyde. Mise en évidence du rapport de Pilling-Bedworth

A un instant  $t_-^j$ , la longueur libre  $l$  d'un incrément d'oxyde est fonction de la déformation  $\varepsilon_{geo}^{ox}$  due à la croissance de l'oxyde :

$$l(t_-^j) = L_{gaine}(t_-^j) (1 + \varepsilon_{geo}^{ox}) \quad \text{où } L_{gaine}(t_-^j) \text{ est la longueur libre de la gaine à } t_-^j \quad (4.2)$$

Les déformations irréversibles modifient le nombre de mailles cristallines dans le métal de base le long de l'interface. Dans notre cas, ce nombre augmente puisque la gaine est soumise à un chargement de traction. On définit ce nombre de mailles cristallines comme le nombre de sites de nucléation de l'oxyde à former. Il est indispensable de rendre compte de l'augmentation du nombre de sites de nucléation  $n$  dans le métal induite par les déformations mécaniques irréversibles  $\varepsilon_{meca,irreversible}^m$  :  $n = n_0 (1 + \varepsilon_{meca,irreversible}^m)$  où  $n_0$  est le nombre de sites de nucléation initialement, c'est-à-dire avant croissance de la couche d'oxyde. Les déformations mécaniques réversibles (élastiques, dilatation thermique) n'auront pas de conséquence sur les déformations induites par la croissance de la zircone. Dans le cas d'une oxydation, les déformations mécaniques irréversibles sont le fluage  $\varepsilon_{creep}^m$  et la plasticité  $\varepsilon_p^m$  du métal :  $\varepsilon_{meca,irreversible}^m = \varepsilon_{creep}^m + \varepsilon_p^m$ . Le fluage et la plasticité contribueront à augmenter la surface d'oxydation et compenseront en partie les déformations géométriques. Ainsi, la longueur libre d'un incrément d'oxyde nouvellement formé à la date  $t_-^j$  est donnée par :

$$l(t_-^j) = L_{gaine}^0 (1 + \varepsilon_{geo}^{ox}) \left( 1 + \varepsilon_{meca,irreversible}^m(t_-^j) \right) \quad (4.3)$$

où  $L_{gaine}^0$  est la longueur libre de la gaine à l'instant  $t = 0$ .

D'où, dans le cadre de l'hypothèse des petites déformations :

$$l(t_-^j) = L_{gaine}^0 \left( 1 + \varepsilon_{geo}^{ox} + \varepsilon_{meca,irreversible}^m(t_-^j) \right) \quad (4.4)$$

Donc :

$$\boxed{\varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) = \varepsilon_{geo}^{ox} + \varepsilon_{creep}^m(t_-^j) + \varepsilon_p^m(t_-^j)} \quad (4.5)$$

On insiste sur le fait que ce terme de déformation de croissance doit être calculé à l'instant de formation de l'incrément de zircone considéré. Cette déformation est constante dans toute la

durée postérieure à la formation de cet incrément. La déformation de croissance de ce nouvel incrément d'oxyde est différente du précédent incrément puisque la surface d'oxydation est susceptible d'augmenter entre ces deux incréments considérés.

### Hypothèses

Dans la suite, si l'on considère des épaisseurs d'oxyde significativement supérieures à 1-2  $\mu\text{m}$ , on peut alors négliger les contraintes locales, à savoir les contraintes d'épitaxie et les contraintes intrinsèques.

### Bilan

Les déformations totales d'un incrément d'oxyde, formé à un instant  $t_-^j$ , peuvent s'écrire, à un instant quelconque  $t$ , sous la forme :

$$\varepsilon_{tot}^{ox}(t) = \varepsilon_{el}^{ox}(t) + \varepsilon_{th}^{ox}(t) + \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) + \varepsilon_{crack}^{ox}(t) \quad (4.6)$$

$$\text{où :} \quad \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) = \varepsilon_{geo}^{ox} + \varepsilon_{creep}^m(t_-^j) + \varepsilon_p^m(t_-^j)$$

### 4.2.2 Identification de la déformation de croissance

L'existence de contraintes de compression dans la couche d'oxyde est due au rapport de Pilling-Bedworth. Ce rapport implique une déformation géométrique induite par l'oxydation dans chaque direction :

$$\bar{\varepsilon}_{geo}^{ox} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{geo,r}^{ox} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{geo,\theta}^{ox} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{geo,z}^{ox} \end{pmatrix}_{(r,\theta,z)} \quad (4.7)$$

Le rapport de Pilling-Bedworth (RPB) est défini par :  $(1 + \varepsilon_{geo,r}^{ox}) (1 + \varepsilon_{geo,\theta}^{ox}) (1 + \varepsilon_{geo,z}^{ox}) = RPB$ . [Bradhurst 70] a précisé que les dilatations induites par le RPB ne pouvaient se faire de manière isotrope. En effet, dans ce cas, la contrainte résultante dans la couche d'oxyde serait égale à -33 GPa. Les composantes du tenseur  $\bar{\varepsilon}_{geo}^{ox}$  ne peuvent donc pas être supposées égales. Quelques travaux de la littérature sont consacrés à la détermination des différentes dilatations induites par l'oxydation. On citera notamment les travaux de [Antoni-Le Guyadec 90], [Huntz 02] ayant pour but l'évaluation des contraintes résiduelles à partir d'essais de déflexion in-situ (cf. FIG. 4.19).

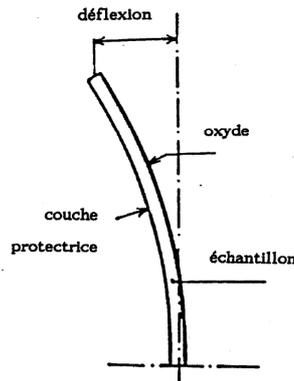


FIG. 4.19 – Schématisation de la méthode de déflexion, d'après [Antoni-Le Guyadec 90]

[Antoni-Le Guyadec 90] a utilisé une méthode de déflexion pour la mesure des contraintes produites lors de l'oxydation d'éprouvettes prélevées sur une feuille de Zircaloy-4 ( $L=45$  mm,  $l=5$  mm,

$e_{gaine}=0,4$  mm). Préalablement, l'une des faces de la feuille a été recouverte d'un revêtement (dépôt de chrome dopé à 1,1% au carbone d'épaisseur  $0,5 \mu m$ ), ce qui empêche l'oxydation de cette face. Ce revêtement particulier ne modifie pas le champ de contrainte dans la feuille. Cet échantillon a ensuite été disposé dans un four en atmosphère oxygène pur en prenant soin de fixer une extrémité de la feuille au bâti du four et de laisser l'autre extrémité libre. La courbure de l'échantillon a alors été mesurée in-situ, ce qui a permis la réalisation des courbes de déflexion en fonction de l'avancement de la réaction d'oxydation. Ces essais ont été réalisés pour des températures comprises entre  $400^\circ C$  et  $500^\circ C$ .

Les résultats expérimentaux de [Antoni-Le Guyadec 90] sont donnés par la courbe déflexion en fonction de l'épaisseur d'oxyde (cf. FIG. 4.20) :

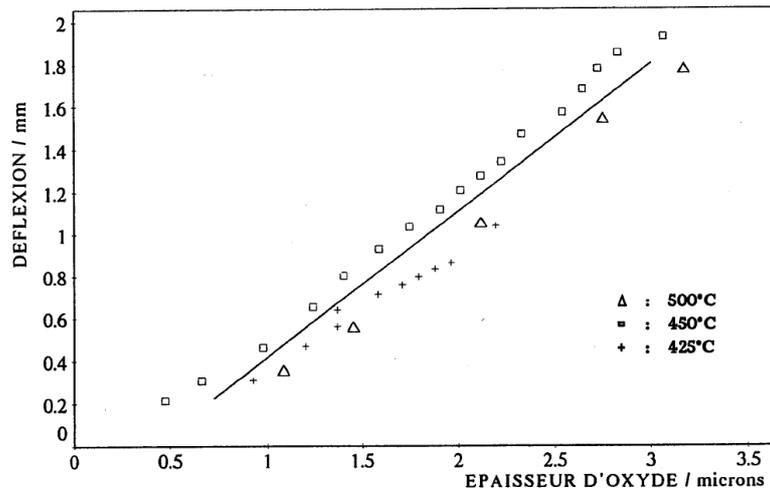


FIG. 4.20 – Évolution de la déflexion en fonction de l'épaisseur d'oxyde formé pour des températures comprises entre  $425^\circ C$  et  $500^\circ C$ , d'après [Antoni-Le Guyadec 90]

Par ailleurs, [Parise 96] a évalué les trois composantes de dilatation induites par le RPB à l'aide de simulations basées sur la méthode des éléments finis d'essais de déflexion réalisés par [Antoni-Le Guyadec 90]. Le tenseur de déformation  $\bar{\varepsilon}_{geo}^{ox}$  déduit de ce travail est le suivant :

$$\bar{\varepsilon}_{geo}^{ox} = \begin{pmatrix} 0,54 & 0 & 0 \\ 0 & 0,005 & 0 \\ 0 & 0 & 0,005 \end{pmatrix}_{(r,\theta,z)} \quad (4.8)$$

[Bouineau 07] a également réalisé des essais de déflexion sur des plaques de Zircaloy-4. Les auteurs ont montré que le tenseur des déformations induites par le RPB dépend du matériau de l'étude (Zircaloy-4 RXA et SRA). Cependant, ces essais ont été réalisés jusqu'à obtention d'une couche d'oxyde d'épaisseur très faible ( $2 \mu m$  maximum). Cette épaisseur est proche des dimensions pour lesquelles les contraintes d'épitaxie et les contraintes intrinsèques ne sont pas négligeables ([Favergeon 01]). L'analyse proposée dans cette étude n'est pas adaptée à l'étude de ces phénomènes.

[Bradhurst 70] a utilisé une autre méthode de détermination des contraintes dans la couche d'oxyde de Zircaloy-2 basée sur la mesure de déflexion. Les échantillons ont été préparés de la façon suivante :

- (1) La plaque a été oxydée sous flux d'oxygène ;

- (2) Après une durée d'oxydation prédéterminée, la plaque a été refroidie jusqu'à la température ambiante ;
- (3) et (4) L'une des faces est alors recouverte de résine alors que l'autre face subit un polissage dans le but d'éliminer la couche d'oxyde,
- (5) La résine est dissoute et la plaque est nettoyée à l'acétone.

La conséquence de cette préparation est la flexion de la plaque sous l'effet des contraintes résiduelles de l'oxyde. Les contraintes dans la couche d'oxyde ont donc été calculées par l'intermédiaire de mesures du rayon de courbure de l'échantillon obtenu. Les contraintes dans la zircone semblent diminuer à partir d'un maximum estimé à 620 MPa sur Zircaloy-2 à 500°C (cf. FIG. 4.21).

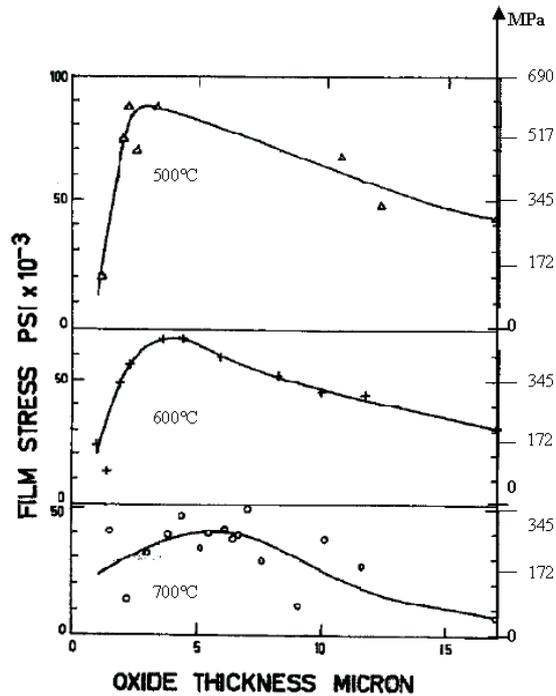


FIG. 4.21 – Contraintes dans l'oxyde en fonction de l'épaisseur d'oxyde par une méthode de déflexion, d'après [Bradhurst 70]

### 4.2.3 Interprétation analytique d'essais de déflexion

L'essai de déflexion fournit une base de données constituée des mesures de la déflexion et de l'épaisseur de la couche d'oxyde associée. L'objectif est de calculer, à partir de ces données, la déformation due à l'oxydation du feuillard en Zircaloy-4. La modélisation de l'essai de déflexion est représentée en figure 4.22.

Dans le cadre d'un essai de déflexion, les contraintes dans le plan de l'oxyde (cf. FIG. 4.22) sont le résultat de deux principales contributions ([Schütze 01]).

- les contraintes thermiques  $\sigma_{th}^{ox}$  dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le métal et l'oxyde,
- les contraintes de croissance induites par la géométrie  $\sigma_{growth}^{ox}$ , qui résultent des variations de volume qui accompagnent la transformation du métal en oxyde,



FIG. 4.22 – Schéma de la modélisation de l'essai de déflexion

En ce qui concerne la déformation induite par l'oxydation à un instant  $t$ , on a montré que, pour un incrément d'oxyde formé à un instant  $t_-^j$  :

$$\varepsilon_{tot}^{ox}(t) = \varepsilon_{el}^{ox}(t) + \varepsilon_{th}^{ox}(t) + \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) + \varepsilon_{crack}^{ox}(t) \quad (4.9)$$

Lors d'un essai de déflexion, la feuille en Zircaloy-4 est de faible épaisseur et elle est relativement souple. On suppose qu'aucune plasticité du métal n'est attendue dans les essais de [Antoni-Le Guyadec 90]. On suppose également que les contraintes sont faibles et qu'ainsi le fluage est négligeable. Cette dernière hypothèse reste valable jusqu'à des épaisseurs d'oxyde importantes en raison de la souplesse de la plaque. Par conséquent, la déformation de croissance se résume en la contribution de la déformation géométrique, qui est constante au cours du temps :

$$\varepsilon_{growth}^{ox} = \varepsilon_{geo}^{ox} \quad (4.10)$$

Les contraintes totales de l'oxyde sont données par ([Schütze 01]) :

$$\sigma_{tot}^{ox} = \sigma_{th}^{ox} + \sigma_{geo}^{ox} \quad (4.11)$$

Les contraintes thermiques dans la couche d'oxyde, sous l'hypothèse des déformations planes, sont données par la relation suivante ([Huntz 94], [Bull 98]) :

$$d\sigma_{th}^{ox} = - \frac{\frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} (\alpha_{ox} - \alpha_m)}{1 + \frac{e_{ox}}{e_m} \frac{E_{ox}}{E_m} \left( \frac{1 - \nu_m}{1 - \nu_{ox}} \right)} dT \quad (4.12)$$

L'équation précédente est généralement simplifiée lorsque  $e_{ox} \ll e_m$  (ce qui est le cas ici) :

$$\sigma_{th}^{ox} = - \frac{E_{ox} (\alpha_{ox} - \alpha_m)}{1 - \nu_{ox}} \Delta T \quad (4.13)$$

En outre, les contraintes dues à la croissance de la zircone s'écrivent :

$$\sigma_{geo}^{ox} = - \frac{E_{ox} \varepsilon_{geo}^{ox}}{1 - \nu_{ox}} \quad (4.14)$$

Les contraintes dans le plan de l'oxyde, lors de l'essai de déflexion, sont données par [Huntz 06b], sous l'hypothèse d'un film mince élastique adhérent à un substrat métallique :

$$\sigma_{tot}^{ox} = D \frac{E_m}{1 - \nu_m^2} \frac{e_m^2}{3e_{ox}L^2} \quad (4.15)$$

où :

- $D$  est la déflexion,
- $E_m$  et  $\nu_m$  sont les constantes élastiques du matériau,
- $e_m$  est l'épaisseur de la feuille de métal,
- $e_{ox}$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde.

On obtient donc :

$$D \frac{E_m}{1 - \nu_m^2} \frac{e_m^2}{3e_{ox}L^2} = - \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} (\varepsilon_{geo}^{ox} + (\alpha_{ox} - \alpha_m) \Delta T) \quad (4.16)$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{\varepsilon_{geo}^{ox} = -D \frac{E_m}{E_{ox}} \frac{1 - \nu_{ox}}{1 - \nu_m^2} \frac{e_m^2}{3e_{ox}L^2} - (\alpha_{ox} - \alpha_m) \Delta T} \quad (4.17)$$

Les résultats expérimentaux de [Antoni-Le Guyadec 90] (déflexion en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde) ont ainsi été réinterprétés. En effet, il est possible de tracer la déformation due à la croissance  $\varepsilon_{geo}$  de la couche d'oxyde en fonction de l'épaisseur de zircon  $e_{ox}$  pour chacune des températures expérimentales (cf. FIG. 4.23).

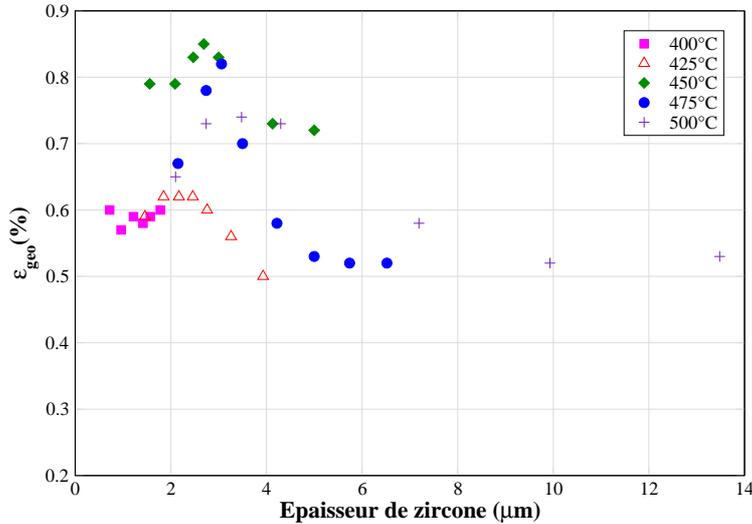


FIG. 4.23 – Déformation de croissance induite par la géométrie en fonction de l'épaisseur de zircon

On constate alors que la déformation due à la croissance de la couche d'oxyde présente un pic pour les faibles épaisseurs de zircon de l'ordre de 2 à 4  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur correspond en général à l'épaisseur de transition cinétique. Une évaluation de la déformation géométrique  $\varepsilon_{geo}^{ox}$  dans cette gamme d'épaisseurs d'oxyde paraît dangereuse. On souligne que les résultats de [Bouineau 07] indiquent plutôt une valeur inférieure à 0,5% à faibles épaisseurs, alors que l'interprétation analytique de l'essai semble indiquer l'inverse. Par contre, pour de plus fortes épaisseurs d'oxyde, cette

déformation  $\varepsilon_{geo}^{ox}$  semble se stabiliser vers **0,5%**, c'est cette valeur que l'on retiendra puisque l'on s'intéresse exclusivement à des oxydes d'épaisseurs supérieures à 10  $\mu\text{m}$ .

Si l'on considère un tube en Zircaloy-4, les déformations sont identiques pour la direction circconférentielle et axiale de la gaine. Par rapport aux notations du tenseur des déformations induites par l'oxydation, les termes de dilatation  $\varepsilon_{geo,\theta}^{ox}$  et  $\varepsilon_{geo,z}^{ox}$  sont égaux à 0,5%. En ce qui concerne la déformation radiale  $\varepsilon_{geo,r}^{ox}$ , sa détermination peut se faire au moyen de la définition du rapport de Pilling-Bedworth. En effet,

$$RPB = (1 + \varepsilon_{geo,r}^{ox})(1 + \varepsilon_{geo,\theta}^{ox})(1 + \varepsilon_{geo,z}^{ox}) \quad (4.18)$$

Dans le cadre des alliages de zirconium ( $RPB=1,56$ ), la déformation radiale  $\varepsilon_{geo,r}^{ox}$  vaut donc 54%. Le tenseur de déformation induite par l'oxydation peut ainsi s'écrire sous la forme d'un tenseur, exprimé dans un repère cylindrique :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_{geo}^{ox} = \begin{pmatrix} 0,54 & 0 & 0 \\ 0 & 0,005 & 0 \\ 0 & 0 & 0,005 \end{pmatrix}_{(r,\theta,z)} \quad (4.19)$$

Le fluage de la gaine est-il réellement négligeable lors des essais de déflexion ?

Il a été montré que la déformation de croissance de l'oxyde est la somme de trois contributions : géométrique liée au rapport de Pilling-Bedworth, fluage du métal, et la plasticité du métal.

$$\varepsilon_{growth}^{ox} = \varepsilon_{geo}^{ox} + \varepsilon_{creep}^m + \varepsilon_p^m \quad (4.20)$$

Dans l'interprétation analytique de l'essai de déflexion, le terme de plasticité est négligé, ceci ne paraît pas être une hypothèse forte compte tenu de la souplesse de la plaque. Par contre, le terme de fluage est également négligé. En raison des durées d'exposition importantes à fortes températures, il est important d'estimer la déformation de fluage du métal afin de vérifier cette hypothèse.

La modélisation de l'essai de déflexion est illustrée en figure 4.24.

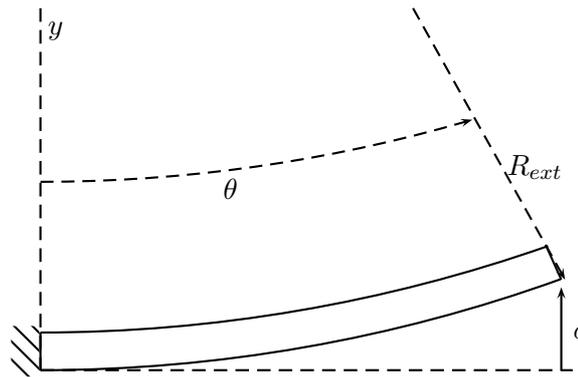


FIG. 4.24 – Modélisation d'un essai de déflexion

Soient  $R_{ext}$  et  $R_{int}$  les rayons de courbure respectifs de la poutre en peau externe et interne ;  $\theta$  est l'angle formé par rapport à l'axe  $y$ . Dans ces conditions, pour une poutre de longueur  $L$  et d'épaisseur  $e$ , on a :

$$R_{ext} \cdot \theta = L \quad (4.21)$$

La déflexion  $\delta$  est donnée par :

$$R_{ext} \cdot (1 - \cos \theta) = \delta \quad (4.22)$$

D'où :

$$R_{ext} \cdot \left(1 - \cos \frac{L}{R_{ext}}\right) = \delta \quad (4.23)$$

En considérant que  $L \ll R_{ext}$  :

$$R_{ext} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{L}{R_{ext}}\right)^2 \approx \delta \quad (4.24)$$

Soit :

$$R_{ext} \approx \frac{1}{2} \frac{L^2}{\delta} \quad (4.25)$$

La déformation orthoradiale  $\varepsilon_{\theta}^{ext}$  de la peau externe de la gaine est donnée par (cf. annexe A) :

$$\varepsilon_{\theta}^{ext} = \frac{R_{ext} - R_{int}}{R_{ext} + R_{int}} \quad (4.26)$$

Soit, en supposant que  $e \ll R_{int}$ ,

$$\varepsilon_{\theta}^{ext} = \frac{e}{2R_{ext}} \quad (4.27)$$

Finalement :

$$\boxed{\varepsilon_{\theta}^{ext} \approx \frac{e\delta}{L^2}} \quad (4.28)$$

Les déformations mécaniques du métal sont la somme des contributions de l'élasticité, du fluage et de la plasticité :

$$\varepsilon_{meca}^m = \varepsilon_{el}^m + \varepsilon_{creep}^m + \varepsilon_p^m \quad (4.29)$$

On peut ainsi établir un lien entre les déformations mécaniques maximales du métal et la déflexion maximale de la plaque :

$$\varepsilon_{meca,max}^m = \frac{e\delta_{max}}{L^2} \quad (4.30)$$

Cette relation est appliquée aux essais de déflexion de [Antoni-Le Guyadec 90] où  $e = 0,4$  mm,  $\delta_{max} = 2$  mm et  $L = 45$  mm. On obtient :  $\varepsilon_{meca,max}^m = 0,04\%$ . L'évaluation de  $\varepsilon_{meca,max}^m$  montre que la valeur maximale de la déformation de fluage, qui est une contribution des déformations mécaniques totales, est nettement négligeable devant la déformation géométrique estimée à  $0,5\%$ . Par conséquent, cela conforte l'hypothèse suivant laquelle le fluage est négligeable au cours d'un tel essai de déflexion. Cependant, si l'on s'intéressait à des déflexions plus importantes, les déformations mécaniques (et donc le fluage) seraient plus importantes et donc non négligeables dans l'équation de compatibilité des déformations. Une telle résolution analytique pour la détermination de la déformation géométrique n'est plus pertinente. Une modélisation prenant notamment en compte le fluage du métal devient indispensable pour l'interprétation des essais de déflexion.

## Bilan

L'interprétation analytique des essais de déflexion réalisés par [Antoni-Le Guyadec 90] mène donc au même résultat que celui de [Parise 96] grâce à des simulations éléments finis.

$$\bar{\varepsilon}_{geo}^{ox} = \begin{pmatrix} 0,54 & 0 & 0 \\ 0 & 0,005 & 0 \\ 0 & 0 & 0,005 \end{pmatrix}_{(r,\theta,z)} \quad (4.31)$$

Comme il a été mentionné précédemment, les contraintes intrinsèques sont encore difficilement identifiables. Il est donc à noter que, dans le cas où leur influence ne serait pas négligeable, la contribution des contraintes intrinsèques serait prise en compte dans les contraintes dues à la croissance de l'oxyde, identifiées à partir des essais de déflexion.

---

*Le modèle, prenant en compte différentes contributions de déformations dans le métal et l'oxyde, sera présenté dans un premier temps en 1D suivant la direction circonférentielle de la gaine, ce qui facilite la compréhension des mécanismes. Dans un deuxième temps, le modèle bidimensionnel (direction circonférentielle-axiale de la gaine) sera exposé. Les résultats du modèle seront enfin confrontés aux résultats expérimentaux publiés et à ceux issus du programme d'oxydation de la thèse.*

#### 4.2.4 Modélisation mécanique de l'oxydation : Modèle 1D

##### Principe de base, mise en équation

Considérons maintenant un ensemble de  $i$  incréments d'oxyde d'épaisseur  $e_j$  ( $j$  varie de 1 à  $i$  et traduit la chronologie de leur formation) qui constitue la couche d'oxyde. On rappelle que l'oxyde se forme à l'interface métal-oxyde. L'incrément d'oxyde  $e_i$  se situe au niveau de l'interface métal-oxyde, alors que l'incrément  $e_1$  se situe sur le bord libre de la zircone. L'incrément d'oxyde  $e_j$  est formé à l'instant  $t_j^-$ .

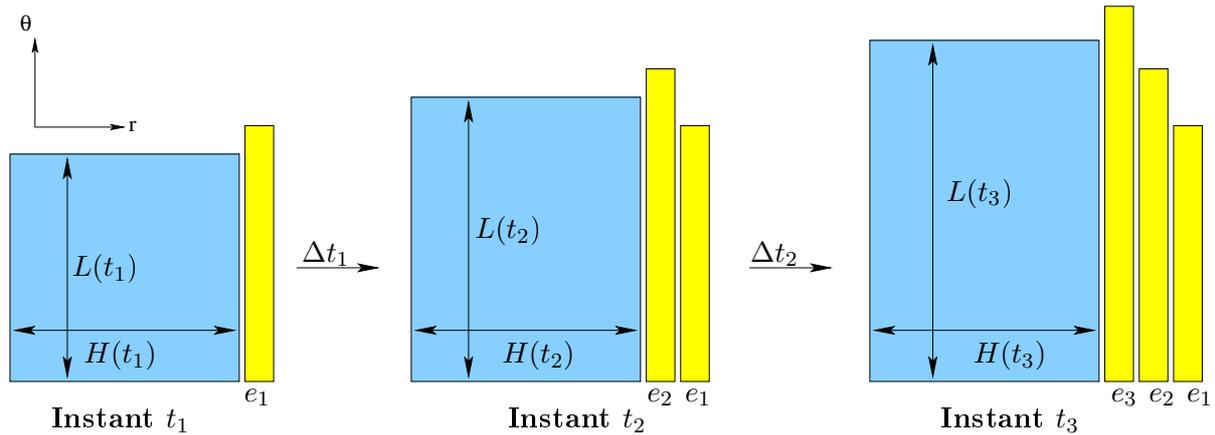


FIG. 4.25 – Évolution des longueurs libres de la gaine et de l'oxyde lors de la croissance de l'oxyde (exemple avec  $i = 3$ )

Dans la suite, on considérera les notations suivantes :

Contraintes dans la gaine	$\sigma^m(t)$
Contraintes dans chaque incrément d'oxyde $e_j$	$\sigma^{ox}(e_j, t)$
Contraintes à rupture de la zircone	$\sigma_r^{ox}$
Contraintes mécaniques externes	$\sigma^{ext}(t)$
Épaisseur de la gaine à un instant $t$	$H(t)$

TAB. 4.2 – Notations

##### Hypothèses

- Les déformations sont supposées uniformes dans chaque incrément d'oxyde  $e_j$ ,
- La déformation de la gaine est uniforme dans son épaisseur,
- La zircone a un comportement élastique,
- On négligera le fluage primaire de la gaine (les données à basses contraintes ne sont, dans tous les cas, pas fiables),
- On supposera que les températures de gaine et de la zircone sont uniformes et égales à la température du milieu d'oxydation.

### Équilibre mécanique du système gaine-oxyde

L'équilibre mécanique du système gaine-oxyde à un instant  $t$  s'écrit :

$$\sigma^m(t).H(t) + \sum_{j=1}^i \sigma^{ox}(e_j, t)\delta_j(t)e_j = \sigma^{ext}(t) \left( H(t) + \sum_{j=1}^i \delta_j(t)e_j \right) \quad (4.32)$$

$$\text{où : } \delta_j(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma^{ox}(e_j, t) \geq \sigma_r^{ox} \\ 1 & \text{si } \sigma^{ox}(e_j, t) < \sigma_r^{ox} \end{cases} \quad (4.33)$$

Un incrément d'oxyde nouvellement formé est en compression. Cependant, les incréments formés au début du chargement thermique peuvent se trouver en traction (cf. FIG. 4.26). La zircone se trouve alors soumise à un fort gradient de contraintes pour des épaisseurs d'oxyde suffisamment grandes. La fonction  $\delta_j(t)$  a été introduite afin de prendre en compte d'éventuelles fissures radiales s'initiant dans la partie en traction excessive de la zircone. L'incrément d'oxyde qui serait fissuré radialement ne serait plus mécaniquement portant vis-à-vis de la structure globale.

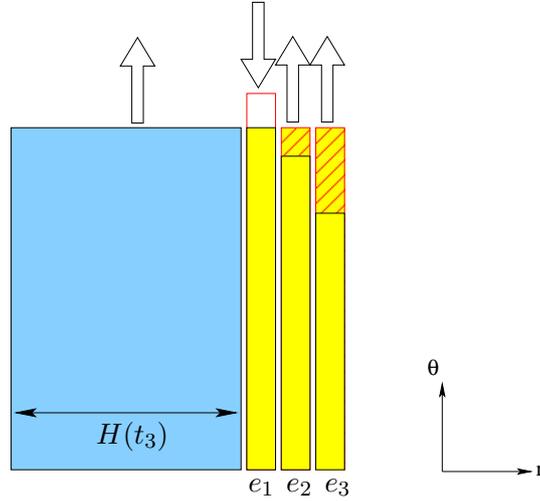


FIG. 4.26 – Équilibre mécanique lors de la croissance de la couche d'oxyde (exemple à l'instant  $t_3$ )

L'équation (4.32) s'écrit aussi :

$$E^m(t)\varepsilon_{el}^m(t).H(t) + \sum_{j=1}^i E^{ox}(t)\varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t)\delta_j(t)e_j = \sigma^{ext}(t) \left( H(t) + \sum_{j=1}^i \delta_j(t)e_j \right) \quad (4.34)$$

Ce qui nous donne :

$$\boxed{\varepsilon_{el}^m(t) = -\frac{E^{ox}(t)}{E^m(t)} \sum_{j=1}^i \varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t)\delta_j(t)\frac{e_j}{H(t)} + \frac{\sigma^{ext}(t)}{E^m(t) \left( 1 + \sum_{j=1}^i \delta_j(t)\frac{e_j}{H(t)} \right)} \quad (4.35)}$$

**Compatibilité des déformations totales de chaque incrément d'oxyde  $e_j$  (formé à l'instant  $t_-^j$ ) avec la déformation totale du métal**

$$\boxed{\varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t) + \varepsilon_{th}^{ox}(e_j, t) + \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) + \varepsilon_{crack}^{ox}(e_j, t) = \varepsilon_{el}^m(t) + \varepsilon_{th}^m(t) + \varepsilon_p^m(t) + \varepsilon_{creep}^m(t)} \quad (4.36)$$

avec

$$\varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) = \varepsilon_{geo}^{ox} + \varepsilon_p^m(t_-^j) + \varepsilon_{creep}^m(t_-^j) \quad (4.37)$$

Ces équations peuvent être simplifiées suivant la valeur de  $\delta_j(t)$ . Cela donne :

– Si  $\delta_j(t) = 1$ , alors la zircone n'est pas fissurée radialement :  $\varepsilon_{crack}^{ox}(e_j, t) = 0$ . Et donc :

$$\varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t) = \varepsilon_{el}^m(t) + \varepsilon_{th}^m(t) + \varepsilon_p^m(t) + \varepsilon_{creep}^m(t) - \varepsilon_{th}^{ox}(e_j, t) - \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) \quad (4.38)$$

– Si  $\delta_j(t) = 0$ , alors la zircone est fissurée radialement :  $\varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t) = 0$ . Et donc :

$$\varepsilon_{crack}^{ox}(e_j, t) = \varepsilon_{el}^m(t) + \varepsilon_{th}^m(t) + \varepsilon_p^m(t) + \varepsilon_{creep}^m(t) - \varepsilon_{th}^{ox}(e_j, t) - \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) \quad (4.39)$$

### Bilan

Les inconnues sont les déformations élastiques  $\varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t)$  ou de fissuration  $\varepsilon_{crack}^{ox}(e_j, t)$  dans chacune des couches et la déformation élastique  $\varepsilon_{el}^m(e_j, t)$  dans la gaine. Il s'agit d'un problème à  $i + 1$  inconnues, dont les équations associées sont :

Trouver  $\varepsilon_{el}^m(t)$  telle que :

$$\triangleright \varepsilon_{el}^m(t) = -\frac{E^{ox}(t)}{E^m(t)} \sum_{j=1}^i \varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t) \delta_j(t) \frac{e_j}{H(t)} + \frac{\sigma^{ext}(t)}{E^m(t)} \left( 1 + \sum_{j=1}^i \delta_j(t) \frac{e_j}{H(t)} \right)$$

$$\triangleright \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) = \varepsilon_{geo}^{ox} + \varepsilon_p^m(t_-^j) + \varepsilon_{creep}^m(t_-^j)$$

$$\triangleright \varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t) + \varepsilon_{th}^{ox}(e_j, t) + \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) + \varepsilon_{crack}^{ox}(e_j, t) = \varepsilon_{el}^m(t) + \varepsilon_{th}^m(t) + \varepsilon_p^m(t) + \varepsilon_{creep}^m(t)$$

sachant que :

$$\diamond \text{ si } \delta_j(t) = 1 \text{ alors } \varepsilon_{crack}^{ox}(e_j, t) = 0$$

$$\diamond \text{ si } \delta_j(t) = 0 \text{ alors } \varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t) = 0$$

La formulation du problème en 1D est proche de ce qu'avait entrepris [Panicaud 04] dans sa thèse : les différences avec MECOX1D résident dans l'écriture des compatibilités en taux de déformations, la prise en compte des contributions induites par l'oxydation et l'introduction de la fissuration radiale.

### Résolution du problème

Le calcul de  $\varepsilon_{el}^g(t)$  ne pose de souci que dans le cas où  $\delta_j(t) = 1$  (zircone non fissurée). L'équilibre mécanique et les équations de compatibilité des déformations permettent d'en déduire que :

$$\varepsilon_{el}^m(t) = \frac{1}{H_{eq}} \left[ \sum_{j=1}^i \left( \varepsilon_{th}^{ox}(e_j, t) + \varepsilon_{growth}^{ox}(t_-^j) \right) \delta_j e_j - \left( \varepsilon_{th}^m(t) + \varepsilon_p^m(t) + \varepsilon_{creep}^m(t) \right) \sum_{j=1}^i \delta_j e_j \right] + \frac{\sigma^{ext}(t)}{E^{ox}(t)H_{eq}} \left( H(t) + \sum_{j=1}^i \delta_j e_j \right) \quad (4.40)$$

avec

$$\frac{1}{H_{eq}} = \frac{E^{ox}(t)}{E^m(t)H(t) + E^{ox}(t) \sum_{j=1}^i \delta_j e_j} \quad (4.41)$$

L'étape suivante consiste à calculer la déformation élastique dans la zircone  $\varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t)$  dans chaque incrément d'oxyde au moyen de l'équation de compatibilité des déformations. Il est ensuite aisé de calculer les contraintes dans la zircone, puisque  $\sigma^{ox}(e_j, t) = E^{ox}(t)\varepsilon_{el}^{ox}(e_j, t)$

Le nombre d'incrément d'oxyde est fixé arbitrairement à 1000 entre deux pas de temps du jeu de données.

Le problème est résolu en formulation explicite en fortran 77. Avant chaque calcul, l'utilisateur impose les données d'entrée :

- le chargement thermique subi par la gaine,
- l'épaisseur initiale de la gaine  $H(t = 0)$ ,
- la cinétique d'oxydation pour la description de l'évolution de  $H(t)$  et des incréments d'oxyde,
- le mode d'oxydation : oxydation double-face ou simple-face,
- le type de matériau : Zircaloy-4 recristallisé ou détendu pour le choix de la loi de fluage,
- la valeur de la contrainte à rupture de la zircone  $\sigma_r^{ox}$ ,
- la valeur de la contrainte externe  $\sigma^{ext}$  appliquée au système gaine-oxyde.

### 4.2.5 Modélisation mécanique de l'oxydation : extension en 2D

Le modèle 2D permet de gérer deux réseaux de fissuration indépendants qui se développent suivant deux directions perpendiculaires. Dans le cas qui nous intéresse, il s'agit des directions circonférentielle et axiale.

#### Notations

On définit le tenseur identité d'ordre 2 par :

$$\bar{\mathbb{I}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{(\theta,z)} \quad (4.42)$$

Le modèle MECOX1D a été étendu en deux dimensions. Pour cela, on suppose que le système est composé d'une succession de plaques minces parallèles, ce qui revient à négliger les termes de cisaillement des tenseurs de déformations et de contraintes.

Le tenseur des déformations comporte deux composantes, que l'on écrira sous forme vectorielle :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\theta\theta} \\ \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}_{(\theta,z)} \quad (4.43)$$

Le tenseur des contraintes s'écrira sous la forme :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{\theta\theta} \\ \sigma_{zz} \end{pmatrix}_{(\theta,z)} \quad (4.44)$$

La loi de Hooke, supposée isotrope, s'écrit pour un matériau de module d'Young  $E$ , de coefficient de Poisson  $\nu$  et de coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  :

$$\bar{\sigma} = \bar{E} \cdot \bar{\varepsilon}_{el} \quad \text{ou} \quad \bar{\varepsilon}_{el} = \bar{S} \cdot \bar{\sigma} \quad (4.45)$$

où

$$\bar{E} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda \\ \lambda & \lambda + 2\mu \end{pmatrix}_{(\theta,z)} \quad (4.46)$$

$$\bar{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} \end{pmatrix}_{(\theta,z)} \quad (4.47)$$

On définit le tenseur  $\bar{\delta}_j(t)$  :

$$\bar{\delta}_j(t) = \begin{pmatrix} \delta_j^\theta(t) & 0 \\ 0 & \delta_j^z(t) \end{pmatrix}_{(\theta,z)} \quad (4.48)$$

Les composantes diagonales de ce tenseur valent 0 lorsque l'oxyde est fissuré dans la direction considérée, 1 sinon.

#### Équation d'équilibre mécanique

Les notations permettent l'extension du modèle 1D en 2D sans difficulté majeure. L'équation d'équilibre s'exprime ainsi :

$$H(t)\bar{\sigma}^m + \sum_{j=1}^i e_j \bar{\delta}_j(t) \cdot \bar{\sigma}^{ox}(e_j, t) = \left( H(t)\bar{\mathbb{I}} + \sum_{j=1}^i e_j \bar{\delta}_j(t) \right) \cdot \bar{\sigma}_{ext}(t) \quad (4.49)$$

L'équation d'équilibre peut s'exprimer en fonction des déformations du métal et de l'oxyde :

$$\bar{\varepsilon}_{el}^m = \bar{S}^m \cdot \left( \bar{\mathbb{I}} + \sum_{j=1}^i \frac{e_j}{H(t)} \bar{\delta}_j(t) \right) \cdot \bar{\sigma}_{ext}(t) - \bar{S}^m \cdot \bar{E}^{ox} \cdot \sum_{j=1}^i \frac{e_j}{H(t)} \bar{\delta}_j(t) \cdot \bar{\varepsilon}_{el}^{ox} \quad (4.50)$$

### Équations de compatibilité des déformations

Les équations de compatibilité des déformations entre le métal et les incréments d'oxyde  $e_j$  s'écrivent en notation vectorielle :

$$\bar{\varepsilon}_{el}^{ox}(e_j, t) + \bar{\varepsilon}_{th}^{ox}(e_j, t) + \bar{\varepsilon}_{growth}^{ox}(t_-^j) + \bar{\varepsilon}_{crack}^{ox}(e_j, t) = \bar{\varepsilon}_{el}^m(t) + \bar{\varepsilon}_{th}^m(t) + \bar{\varepsilon}_p^m(t) + \bar{\varepsilon}_{creep}^m(t) \quad (4.51)$$

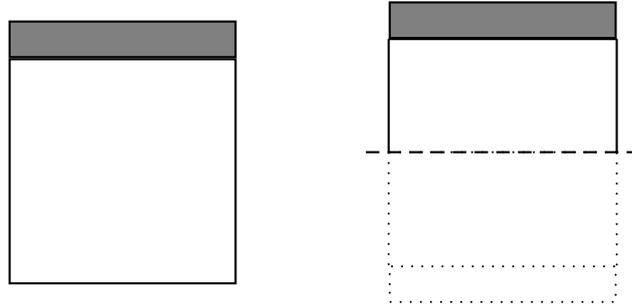
$$\bar{\varepsilon}_{growth}^{ox}(t_-^j) = \bar{\varepsilon}_{geo}^{ox} + \bar{\varepsilon}_p^m(t_-^j) + \bar{\varepsilon}_{creep}^m(t_-^j) \quad (4.52)$$

### Résolution

La résolution du problème suit le même schéma décrit dans le modèle 1D.

### Oxydation simple face, double face

Il est possible de réaliser des calculs d'oxydation simple face ou double face avec le modèle (cf. FIG. 4.27). L'oxydation simple face (**SF**) considère l'épaisseur totale initiale de gaine (570  $\mu\text{m}$ ) sur laquelle une couche d'oxyde croît sur une des faces. D'autre part, il est possible de modéliser des oxydations double face (**DF**) relativement simplement en considérant une symétrie par rapport à la fibre médiane de la gaine. Dans ce cas, on considère une demi-épaisseur de gaine (285  $\mu\text{m}$ ) avec croissance de la couche d'oxyde sur une face.



Modèle Simple Face (SF) Modèle Double Face (DF)

FIG. 4.27 – Gestion des oxydations simple face, double face

## 4.3 Comparaison des résultats du modèle avec des essais d'oxydation

### 4.3.1 Essais de la littérature

#### Essais de [Donaldson 91]

[Donaldson 91] a réalisé une série d'essais d'oxydation sur des tronçons de gainage en Zircaloy-4 à l'état détendu dans la gamme de températures de 350°C à 450°C. Il a testé des tubes d'épaisseurs différentes : 580  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ . Les tubes ont été disposés dans un four et sortis régulièrement afin de les peser et de mesurer leur allongement axial. Les résultats expérimentaux de [Donaldson 91] sont comparés aux résultats de MECOX1D et MECOX2D. Dans un premier temps, on présentera en détail un cas de validation particulièrement proche des conditions d'oxydation du programme expérimental de cette étude. Ensuite, on étudiera l'ensemble de la matrice des essais d'oxydation.

Les conditions de l'essai considéré sont précisées au tableau 4.3. L'épaisseur d'oxyde formé en 152 jours d'oxydation atteint environ 51  $\mu\text{m}$ .

Paramètres	Valeur
Température d'oxydation	450°C
Durée maximale d'oxydation	152 jours
Oxydation simple/double face	Double face
Épaisseur initiale de gaine	580 $\mu\text{m}$
Type de matériau	Zy-4 SRA

TAB. 4.3 – Conditions d'essais

Les conditions expérimentales ont été reproduites en entrée du code MECOX. Cependant, des hypothèses supplémentaires ont été nécessaires en ce qui concerne la description de la cinétique d'oxydation et la valeur de la contrainte à rupture de l'oxyde (cf. TAB. 4.4).

Cinétique d'oxydation	Modèle de Suzuki-Kawasaki étendu
Contrainte à rupture de l'oxyde	0 MPa

TAB. 4.4 – Hypothèses de calculs de MECOX

Les mesures de déformations n'ont pas été réalisées in-situ mais elles ont été réalisées à température ambiante. Du point de vue de la modélisation, il est nécessaire d'utiliser un profil thermique avec des refroidissements jusqu'à 20°C avant chaque mesure et des remontées en température après celle-ci (cf. FIG. 4.28). La vitesse de refroidissement et de chauffe auront peu d'influence sur les résultats du modèle. L'état de l'oxyde n'est pas rigoureusement identique à température ambiante et à température élevée, il est ainsi nécessaire de simuler les périodes de refroidissement. Cependant, les durées totales d'un cycle refroidissement-chauffe sont négligeables devant la durée totale de l'oxydation. Par conséquent, les modélisations prennent en compte des refroidissements et des élévations de température quasi-instantanés. Les mesures de déformations calculées à 20°C sont retenues pour la comparaison avec les données expérimentales.

La figure 4.29 renseigne sur l'évolution de la déformation axiale en fonction de la durée d'oxydation. Pour les faibles durées d'oxydation, les mesures de Donaldson laissent apparaître des déformations axiales pouvant être négatives. [Donaldson 91] qualifie ces faibles durées d'oxydation

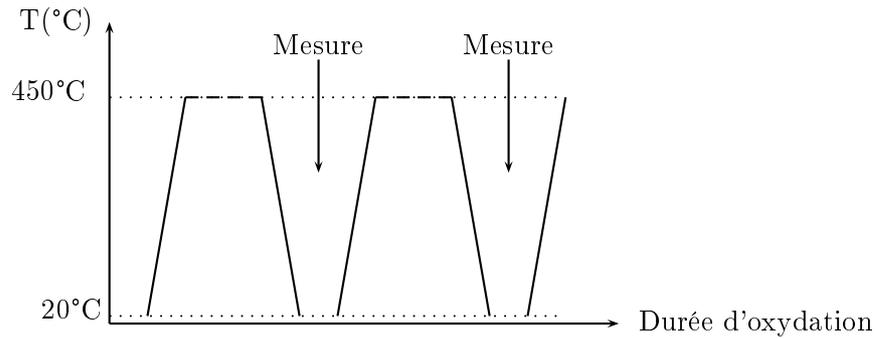


FIG. 4.28 – Schématisation du profil thermique utilisé pour la modélisation des déformations lors des essais de [Donaldson 91]

de période d'incubation et il précise que celles-ci pourraient être dues à l'imprécision des mesures de l'allongement du tube. Deux modélisations ont été réalisées : l'une avec MECOX1D, l'autre avec MECOX2D. Les deux modèles conduisent à des résultats cohérents avec les résultats expérimentaux, en sachant que le modèle 2D conduit tout de même à une meilleure cohérence avec les résultats expérimentaux. Ce cas contribue à valider le modèle développé.

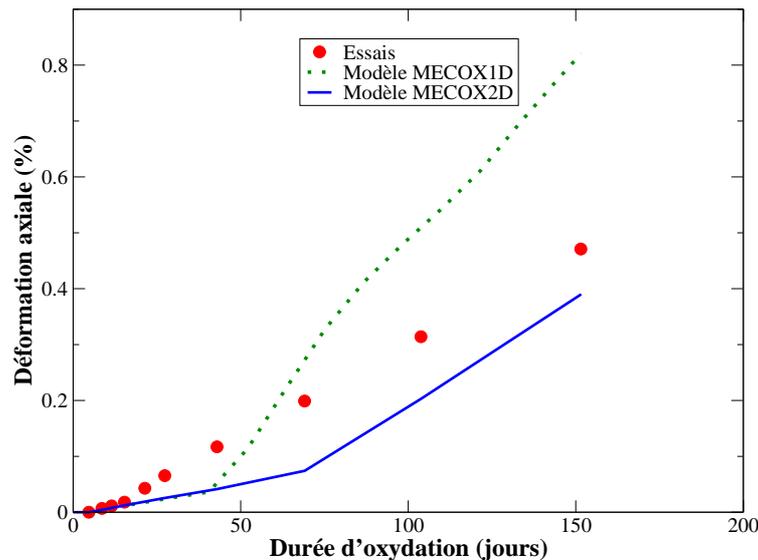


FIG. 4.29 – Déformation axiale, mesurée par [Donaldson 91] et calculée par MECOX, en fonction de la durée d'oxydation pour une oxydation (DF) en air à 450°C sur une gaine en matériau détendu d'épaisseur 580 µm

L'ensemble des mesures de déformations de [Donaldson 91] a été recalculé avec le code MECOX2D (cf. FIG. 4.30). On précisera que les cinétiques d'oxydation à 450°C ont été modélisées par le modèle cinétique de Suzuki-Kawasaki étendu (comme pour l'exemple précédent). Cependant, à 400°C, la cinétique est moins cohérente avec les résultats expérimentaux (cf. FIG. 3.1b). Il a été décidé d'utiliser la cinétique expérimentale de [Donaldson 91] pour les modélisations à cette température. Si l'on excepte les résultats aux faibles valeurs de déformation (qui sont pour la plupart dues aux imprécisions des mesures expérimentales), le code MECOX permet de prédire l'évolution

des déformations avec une précision acceptable.

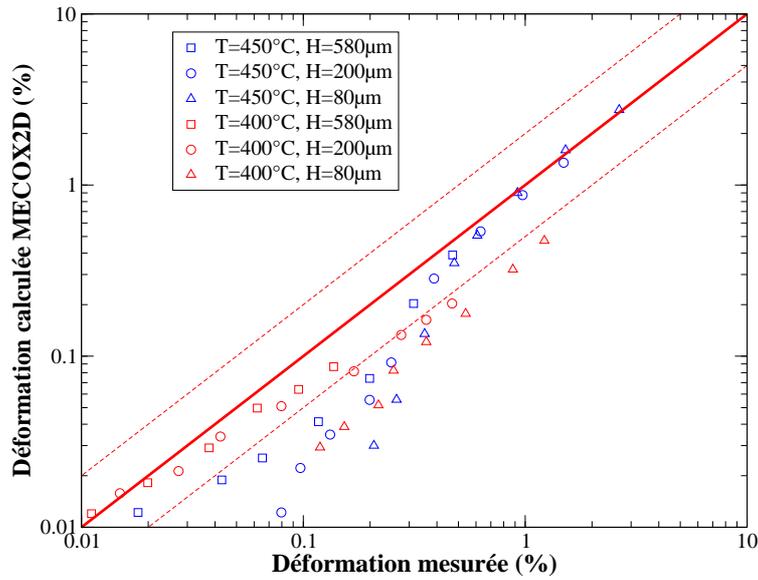


FIG. 4.30 – Comparaison entre les déformations axiales mesurées par [Donaldson 91] et les déformations axiales calculées par MECOX2D. Les courbes en pointillés indiquent un écart de 100% par rapport à la correspondance idéale essai-modèle

### Essais de [Robert-Bérat 01]

Une autre source de validation provient des travaux de [Robert-Bérat 01]. En effet, Robert-Bérat a oxydé des tubes de gainage à 475°C sous balayage d'oxygène. Pour chacun des tronçons étudiés, elle a mesuré les diamètres moyens avant et après oxydation. Elle a ainsi pu déterminer la déformation circonférentielle des tubes soumis à un chargement thermique d'oxydation.

Les conditions de l'essai sont précisées au tableau 4.5.

Paramètres	Valeur
Température d'oxydation	475°C
Durée maximale d'oxydation	92 jours
Oxydation simple/double face	Double face
Épaisseur initiale de gaine	570 µm
Type de matériau	Zy-4 SRA

TAB. 4.5 – Conditions d'essais de [Robert-Bérat 01]

Les conditions expérimentales ont été reproduites en entrée du code MECOX. Cependant, des hypothèses supplémentaires ont été nécessaires en ce qui concerne la description de la cinétique d'oxydation et la valeur de la contrainte à rupture de l'oxyde (cf. TAB. 4.6). Des cycles de refroidissement-chauffe sont modélisés pour prendre en compte le fait que les mesures ont été réalisées à température ambiante.

Deux modélisations 2D ont été réalisées. L'une avec les propriétés mécaniques du Zircaloy-4 détendu et l'autre avec celles du Zircaloy-4 recristallisé. Le matériau utilisé par [Robert-Bérat 01] est détendu initialement avant le début de l'oxydation. Or, [Bouffieux 00] a montré qu'à la température

Cinétique d'oxydation	Modèle de Suzuki-Kawasaki étendu
Contrainte à rupture de l'oxyde	0 MPa

TAB. 4.6 – Hypothèses de calculs de MECOX

de 475°C, le matériau peut être considéré comme étant 100% recristallisé après 100 heures d'oxydation. Cette recristallisation totale rend de ce fait la modélisation avec les propriétés mécaniques du Zircaloy-4 RXA plus cohérente avec les résultats expérimentaux (cf. FIG. 4.31). De plus, les essais de fluage de [Robert-Bérat 01], réalisés sur tronçons oxydés, montrent une diminution significative de la vitesse de fluage, qui semble cohérente avec une recristallisation avancée du matériau oxydé.

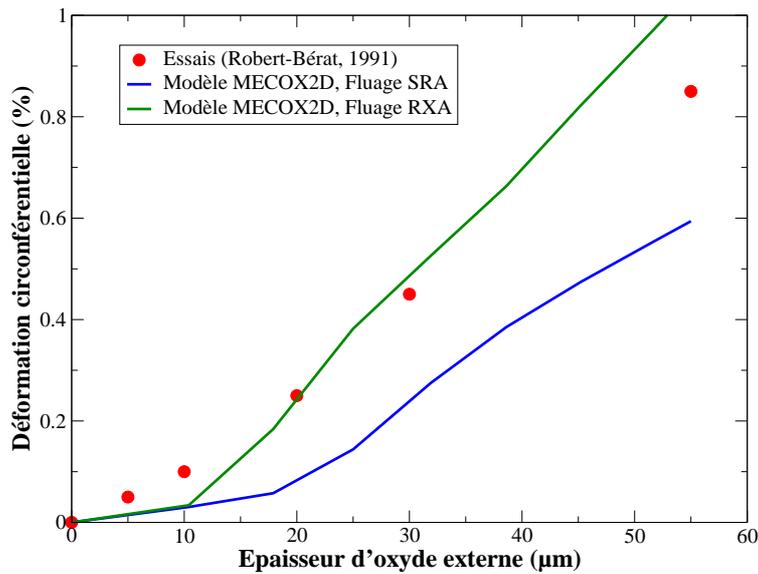


FIG. 4.31 – Comparaison des déformations circconférentielles obtenues selon MECOX2D avec les valeurs expérimentales de [Robert-Bérat 01]

### 4.3.2 Essai de l'étude

Le code MECOX2D a été utilisé afin de simuler l'évolution de la déformation circconférentielle des tronçons oxydés à 470°C en air dans notre cas. Les paramètres retenus pour les calculs sont décrits au tableau 4.7.

Épaisseur initiale de gaine	570 µm
Matériau	Zy-4 RXA
Cinétique d'oxydation	Modèle de Suzuki-Kawasaki étendu
Température d'oxydation	470°C
Contrainte à rupture de l'oxyde	0 MPa

TAB. 4.7 – Hypothèses de calculs de MECOX

Deux modélisations ont été réalisées :

- oxydation double face de la gaine,
- oxydation simple face de la gaine.

Les résultats numériques encadrent rigoureusement les résultats expérimentaux de gonflement de la gaine (cf. FIG. 4.32). On rappellera, à ce stade, que l'oxydation de laboratoire obtenue au cours de nos essais est intermédiaire entre double face et simple face, puisque le rapport entre l'oxyde externe et l'oxyde interne est de l'ordre de 2-3. Cependant, un point se distingue nettement de la tendance définie par les autres résultats expérimentaux : le tronçon SR60 (point d'abscisse 103 jours) est quasiment oxydé en double face en raison d'une forte inétanchéité des bouchons Swageloks. Il est donc cohérent que l'évaluation de la déformation circonférentielle soit plutôt compatible avec un modèle d'oxydation double face. Ces résultats constituent donc une nouvelle validation du modèle MECOX2D.

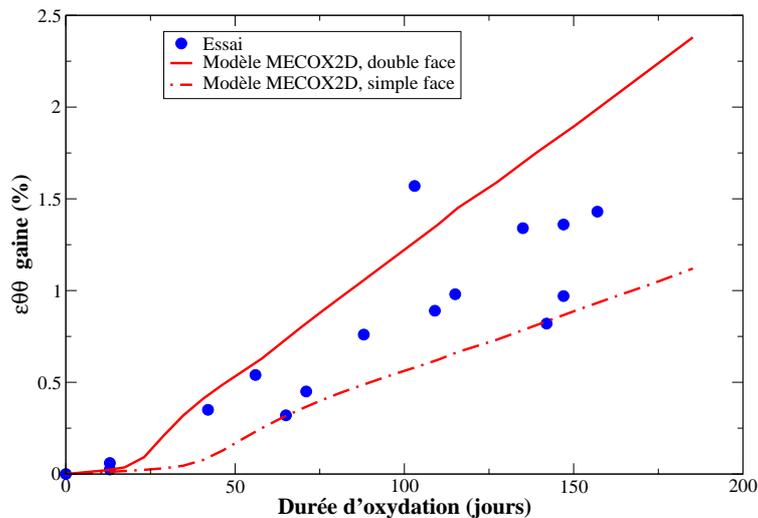


FIG. 4.32 – Comparaison des déformations circonférentielles calculées selon MECOX2D avec les valeurs expérimentales de cette étude

### 4.3.3 Déformations et contraintes dans l'oxyde et dans la gaine

Le modèle a donc été validé en comparant les résultats obtenus avec des résultats expérimentaux d'oxydation en air publiés dans la littérature et nos propres essais. Il est alors intéressant d'étudier l'évolution des contraintes et des déformations dans l'oxyde au cours du transitoire thermique (cf. FIG. 4.33). Les contraintes générées par la croissance d'oxyde augmentent fortement dès le début de l'oxydation. Après 25 jours (équivalent à environ 20  $\mu\text{m}$ ), ces contraintes avoisinent 100 MPa. Pour des durées d'oxydation plus importantes, les contraintes se stabilisent autour d'une valeur évaluée à environ 80 MPa dans les gaines. Les conditions d'oxydation de l'étude induisent donc des niveaux de contraintes résiduelles non négligeables dans la gaine.

En ce qui concerne la couche d'oxyde, les contraintes circonférentielles calculées sont très importantes à l'interface métal-oxyde (de l'ordre de 1,3 GPa). La figure 4.34 montre le profil de contraintes dans l'oxyde pour une zircone d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de contraintes sont cohérentes avec les mesures expérimentales de la littérature ([Roy 70a], [Roy 70b], [Parise 96]). Un fort gradient de contraintes est observé dans les 20 premiers micromètres de couche d'oxyde les plus proches de l'interface métal-oxyde. Puis les contraintes sont totalement relaxées dans les 40  $\mu\text{m}$  suivants. Avec

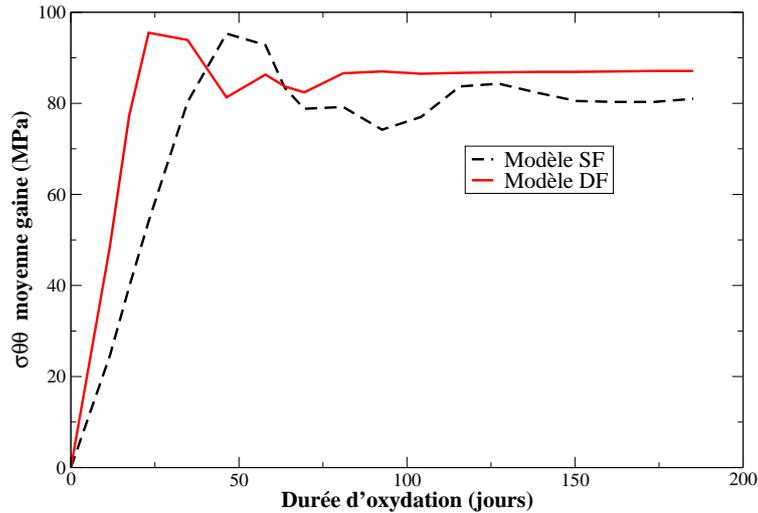


FIG. 4.33 – Évolution des contraintes circonférentielles moyennes de la gaine, calculées par MECOX2D, en fonction de la durée d'oxydation (en air à 470°C), soit en simple face (SF), soit en double face (DF)

une contrainte à rupture de la zirconite de 0 MPa, le profil de contraintes dans la couche d'oxyde conduit à une évaluation de la profondeur de fissures radiales, via l'hypothèse d'un mécanisme de rupture fragile en tension. En effet, pour toute valeur de contraintes circonférentielles, supérieure ou égale à 0 MPa, est associée la prédiction d'une fissuration radiale par le code MECOX2D. Dans le cas d'une modélisation double face, on prédit une profondeur de pénétration de fissure radiale de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ . Cette profondeur est plus faible dans le cas d'une oxydation simple face (environ 25  $\mu\text{m}$ ). Cette évaluation est cohérente avec les observations qualitatives de caractérisation des fissures radiales, présentées au chapitre 4.1.5 : la moyenne arithmétique des profondeurs de fissures radiales relevées sur les métallographies MEB est de l'ordre 30  $\mu\text{m}$ .

Le profil de contraintes dans l'oxyde a été représenté pour toutes les épaisseurs d'oxyde étudiées (cf. FIG. 4.35). Une couche d'oxyde d'épaisseur 30  $\mu\text{m}$  est soumise à des contraintes de compression dans toute son épaisseur : aucune fissure radiale n'est donc attendue. L'initiation des fissures radiales, prédite par MECOX2D, a ainsi lieu pour une épaisseur d'oxyde comprise entre 30  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$ , ce qui est très cohérent avec les observations au MEB des couches d'oxyde (cf. FIG. 4.7 et 4.9). Les valeurs de contraintes maximales à l'interface sont de l'ordre de -1200 MPa quelle que soit l'épaisseur d'oxyde considérée. Pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 30  $\mu\text{m}$ , les mécanismes de croissance n'induisent des contraintes de compression que dans une région limitée à une vingtaine de micromètres à l'interface métal-oxyde.

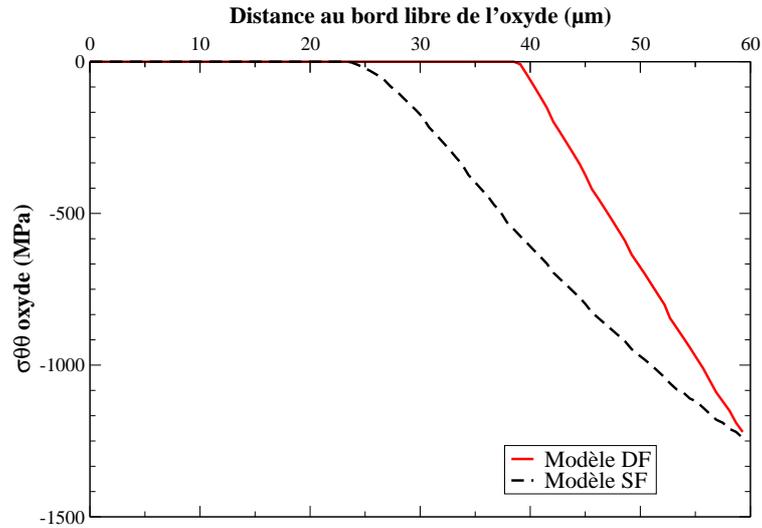


FIG. 4.34 – Évolution des contraintes circonférentielles dans la couche d'oxyde, calculées par ME-COX2D, en fonction de la distance au bord libre de l'oxyde (couche d'oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$  formée en air à 470°C)

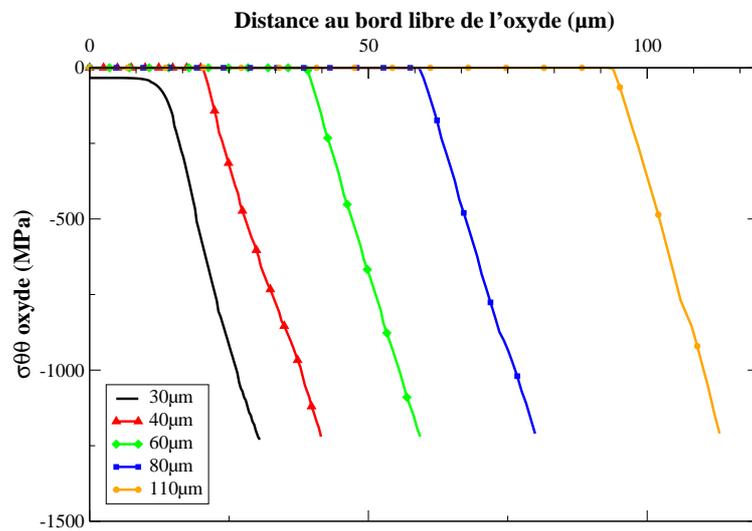


FIG. 4.35 – Évolution des contraintes circonférentielles dans la couche d'oxyde, calculées par ME-COX2D, en fonction de la distance au bord libre de l'oxyde pour une couche d'oxyde formée en air à 470°C en double face, à différents instants de l'oxydation

## 4.4 Discussions

La prise en compte du fluage du métal dans les déformations induites par l'oxydation est la contribution principale pour l'obtention de profils de contraintes dans la couche d'oxyde cohérents avec les résultats expérimentaux. En effet, les contraintes de compression sont constantes dans l'épaisseur de la couche d'oxyde lorsque le fluage de la gaine lors de l'oxydation est négligé. La déformation induite par l'oxydation est alors réduite à la déformation géométrique, valant 0,5%, à chaque instant de création d'un incrément de couche d'oxyde. Le fluage, responsable de déformations relatives et donc de différences de contraintes entre les incréments d'oxyde successifs induit un fort gradient de contraintes dans la zirconie.

Le gradient de contraintes est comparable pour une épaisseur d'oxyde variant entre 30  $\mu\text{m}$  et 110  $\mu\text{m}$  (cf. FIG. 4.36). En effet, l'interface métal-oxyde est soumise à de fortes contraintes compressives de l'ordre du GPa. De plus, un fort gradient de contraintes est localisé dans l'oxyde au niveau de l'interface : à partir d'une distance de 20  $\mu\text{m}$ , le code prévoit une fissuration radiale. Le gradient de contraintes est indépendant de l'épaisseur d'oxyde et est une condition nécessaire pour disposer d'une loi de cinétique d'oxydation linéaire en fonction du temps. Il a été montré que les contraintes de compression limitent la cinétique d'oxydation : une augmentation du champ de contraintes agirait sur la vitesse de transport des lacunes en contractant les chemins de diffusion, ce qui diminuerait la vitesse d'oxydation ([Evans 78; Bossis 99]). Les résultats du modèle mécanique d'oxydation abondent dans le sens d'un régime post-transitoire dont la cinétique est linéaire.

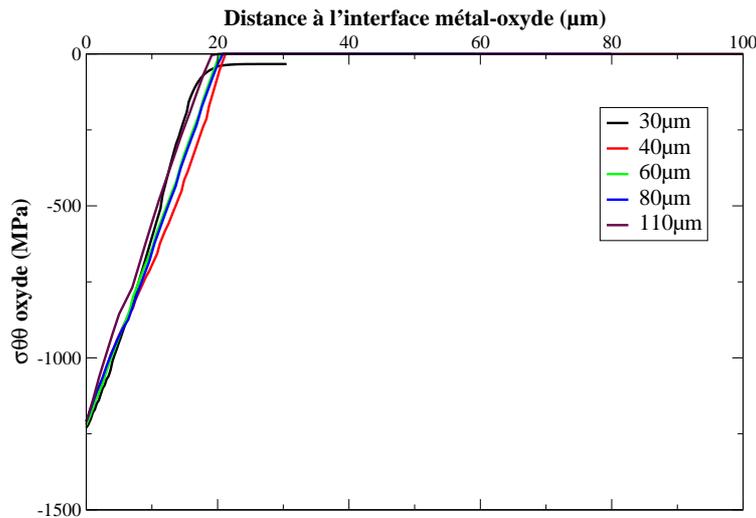


FIG. 4.36 – Évolution des contraintes circonférentielles dans la couche d'oxyde, calculées par ME-COX2D, en fonction de la distance à l'interface métal-oxyde. Couche d'oxyde formée en air à 470°C en double face. Épaisseurs de zirconie variant de 30  $\mu\text{m}$  à 110  $\mu\text{m}$

Étant donné l'initiation de fissures radiales dans l'oxyde à partir d'une épaisseur de 30 à 40  $\mu\text{m}$ , on peut s'attendre à ce que la cinétique d'oxydation s'accélère localement en aplomb de la pointe de fissure radiale puisqu'une telle fissure favoriserait la diffusion des espèces oxydantes vers l'interface métal-oxyde. Or, il n'est pas observé de variation importante de l'épaisseur de la zirconie en aplomb de ces fissures. On a même tendance à observer un retard d'oxydation en aplomb de la pointe de fissure radiale. Deux métallographies de tronçons présentant une couche d'oxyde externe de 60  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ , présentées en figure 4.37, sont caractéristiques des fissures observées sur la circonférence de chaque tronçon. On peut donc en déduire que les zones présentant des fissures radiales ne

sont pas limitatives vis-à-vis de l'oxydation. Une explication pourrait résider dans le fait que les fissures circonférentielles, nettement visibles sur les métallographies de la figure 4.37, ne sont pas un obstacle à la diffusion des espèces oxydantes. Elles ont été identifiées et caractérisées par [Bossis 99] sur des gaines oxydées en Zircaloy-4. De plus, à une échelle plus fine que celle des photos MEB, des porosités de taille caractéristique inférieure (de l'ordre de 10 nm) ont été mises en évidence par porosimétrie au mercure sous pression sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde ([Cox 69]). Par conséquent, la zone limitative vis-à-vis de la cinétique d'oxydation se situe plutôt entre la pointe de fissure radiale et l'interface métal-oxyde. Comme la densité de fissures circonférentielles dans la zone sous la pointe de fissure radiale n'est pas sensiblement différente à la zone de la fissure radiale, la dernière strate pourrait avoir un rôle prépondérant dans les mécanismes de diffusion de l'oxygène.

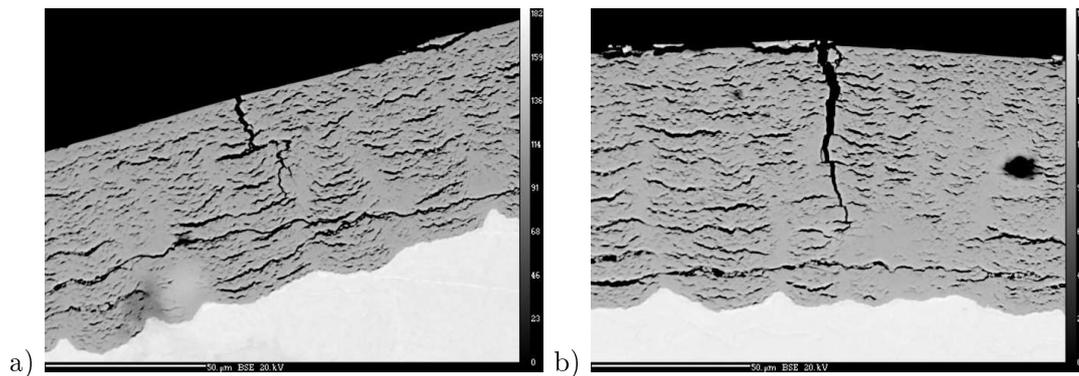


FIG. 4.37 – Métallographies MEB en mode BSE de l'échantillon RX60\_5 (a) et RX80\_5 (b)

Les résultats du code MECOX sont très voisins de ceux du code CASTA DIVA™ ([Barberis 08]), qui a été développé indépendamment de ce travail. D'autres contributions de déformations du métal ont été prises en compte dans ce modèle : déformation induite par l'hydruration qui s'oppose à la poussée de l'oxyde et induit une diminution des contraintes dans le métal, déformation induite par l'irradiation (croissance libre) qui contribue au gonflement de la gaine en réacteur. En ce qui concerne les déformations induites par la croissance de l'oxyde, la contribution simultanée des déformations géométriques et du fluage est également prise en compte. Les domaines d'application des deux modèles se recoupent dans le cas des oxydations de l'étude : hors irradiation et en air (milieu dans lequel la précipitation d'hydrogène peut être considérée comme particulièrement faible). Le modèle conduit aux mêmes conclusions, à savoir :

- de fortes contraintes de compression dans l'oxyde à l'interface métal-oxyde,
- un fort gradient de contraintes dans l'oxyde,
- des niveaux de contraintes dans l'oxyde tendant vers 0 MPa après une certaine durée d'exposition au niveau du bord libre de la couche d'oxyde,
- des contraintes résiduelles dans la gaine non négligeables : 50 MPa après une oxydation 5 cycles en REP à 325°C pour le Zy-4 RXA.

La contrainte à rupture a été supposée avoir une valeur nulle jusqu'ici. Cette hypothèse, limitative, est à nuancer : la contrainte à rupture de la zircone est en réalité faible, hypothèse également retenue dans le modèle CASTA DIVA™. Il paraît plus réaliste que cette valeur soit plutôt de l'ordre de grandeur de 150 MPa, valeur souvent évoquée pour des matériaux céramiques de la littérature. Une étude de sensibilité de l'influence de la contrainte à rupture sur les résultats du modèle a donc été entreprise (cf. FIG. 4.38). A la différence des profils observés lorsque la contrainte à rupture est nulle, un pic de contrainte de traction est observé localement en pointe de la fissure radiale. Mais

la taille de cette zone en traction est faible devant l'épaisseur d'oxyde. De plus, l'augmentation de la contrainte à rupture (de 0 à 100 MPa) de la zircone conduit à une légère diminution de la profondeur de propagation des fissures radiales (de 38  $\mu\text{m}$  à 35  $\mu\text{m}$ ). Compte tenu du faible écart de prédiction, les mesures de profondeur de propagation des fissures radiales sur des observations au MEB ne permettront pas de déterminer de façon indiscutable une valeur de contrainte à rupture.

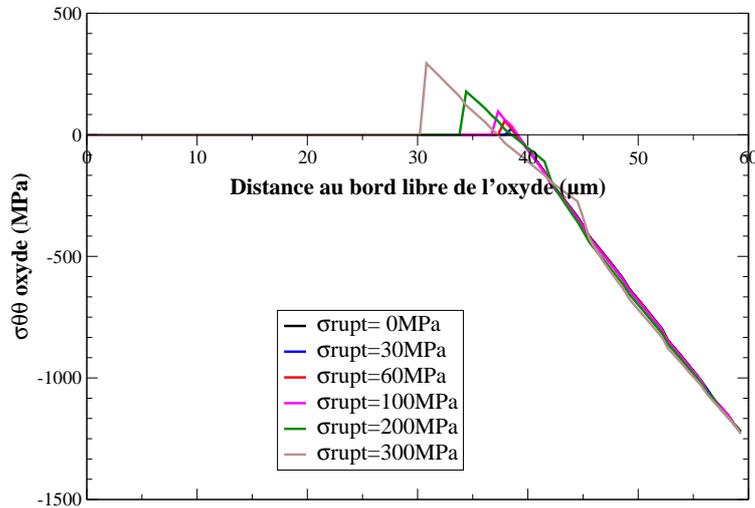


FIG. 4.38 – Évolution des contraintes circonférentielles dans la couche d'oxyde, calculées par MECOX2D, en fonction de la distance au bord libre de l'oxyde pour une couche d'oxyde de 60  $\mu\text{m}$  formée en air à 470°C en double face, pour différentes contraintes à rupture de l'oxyde

Une étude complémentaire a été réalisée afin de préciser la comparaison entre la prédiction et les observations de la profondeur de propagation des fissures radiales. Il a déjà été fait mention que l'oxydation de l'étude n'était ni simple face ni double face. La réalité est plutôt intermédiaire à ces deux modèles : un rapport 2 voire 3 est observé entre les épaisseurs de couche d'oxyde externe et interne. Une modélisation peut être simplement développée afin de prendre en compte cette oxydation asymétrique des surfaces de la gaine. A un instant donné, la longueur libre de la zircone en cours de sa formation dans la direction circonférentielle est identique en face interne et en face externe. Seule l'épaisseur de l'incrément d'oxyde considéré est différente (d'un rapport  $x$  égal à 2 ou 3). Par conséquent, dès que la contrainte à rupture est atteinte dans un incrément d'oxyde en face externe, celui-ci se fissurera radialement aussi bien en face externe qu'en face interne, en vertu de la compatibilité des déformations entre la gaine et les couches d'oxyde. Le modèle retenu pour la modélisation des essais d'oxydation est un modèle simple face avec une cinétique plus rapide qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur valant la somme des épaisseurs d'oxyde externe et interne. Par exemple, un tronçon de gaine oxydée, dont les épaisseurs d'oxyde externe et interne sont respectivement 60  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ , est modélisé par une oxydation simple face d'une gaine d'épaisseur initiale 570  $\mu\text{m}$  sur lequel se dépose une couche d'oxyde de 80  $\mu\text{m}$  en face externe.

Ce modèle d'oxydation  $(1+x)$ -faces, simple mais rigoureux, permet d'étudier de façon plus précise la profondeur de pénétration des fissures radiales dans le cas d'une oxydation asymétrique. La profondeur calculée par le code sur une couche d'oxyde plus grande n'a pas de sens physique. Par contre, il est possible d'en déduire une utilisation plus pertinente.

Soit  $x$  le rapport des épaisseurs d'oxyde interne sur externe ( $x$  est inférieur ou égal à 1). Consi-

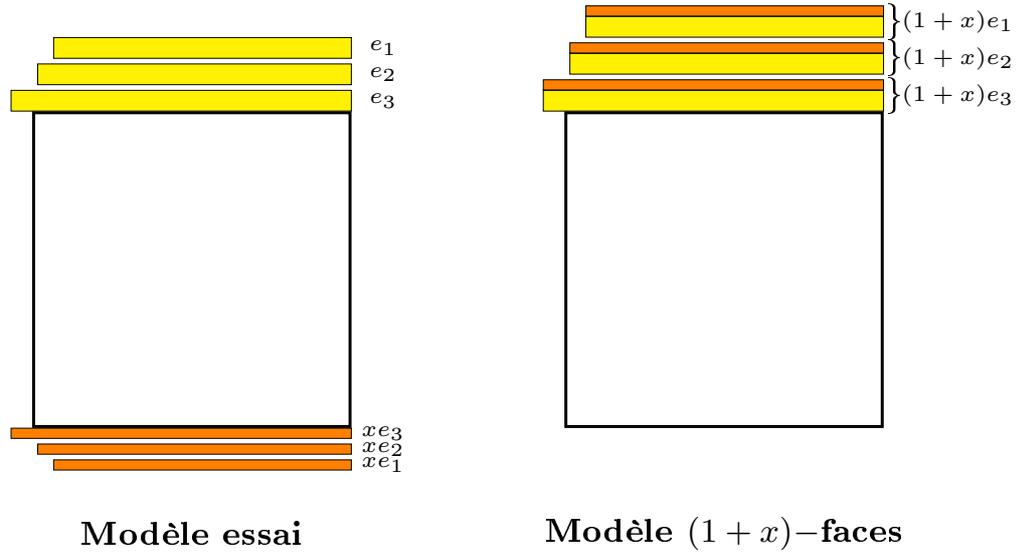


FIG. 4.39 – Modélisation des oxydations (1+x)-face avec MECOX

dérons que les couches d'oxyde interne et externe se fissurent d'une longueur  $p_{int}$  et  $p_{ext}$  respectivement. La profondeur de fissures calculée  $p_{calc}$  pour une modélisation (1+x)-faces vaut :

$$p_{calc} = p_{ext} + p_{int} \quad (4.53)$$

La compatibilité des déformations entre la gaine et les couches d'oxyde permet d'établir un lien entre les profondeurs de fissure radiale et le rapport des épaisseurs :

$$p_{int} = x \cdot p_{ext} \quad (4.54)$$

d'où :

$$p_{ext} = \frac{1}{1+x} p_{calc} \quad (4.55)$$

et

$$p_{int} = \frac{x}{1+x} p_{calc} \quad (4.56)$$

Ce modèle (1+x)-faces peut être projeté sur les deux modèles théoriques simple face ( $x = 0$ ) et double face ( $x = 1$ ). Une telle transposition conduit aux résultats de chacun des deux modèles considérés précédemment. L'approche est ainsi validée. En outre, la figure 4.40 présente les résultats de profondeur de fissures radiales pour les modèles d'oxydation étudiés : simple face, double face et (1+x)-faces (avec  $x = \frac{1}{2}$  ou  $x = \frac{1}{3}$ ). Comme il a été mentionné précédemment, l'augmentation de la contrainte à rupture entraîne une plus faible pénétration de la fissure radiale dans l'oxyde. Les résultats numériques indiquent que, sous l'hypothèse d'une contrainte à rupture de la zirconie supérieure à 50 MPa, aucune fissure radiale ne serait observée sur un tronçon oxydé en simple face. Le gradient de contrainte dans l'oxyde n'est alors plus suffisant pour atteindre des contraintes de traction supérieures à 50 MPa en peau externe de la zirconie. Enfin, les deux modèles d'oxydation (1+x)-faces, plus réalistes, prédisent une profondeur de fissure de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  pour des contraintes à rupture faibles (inférieures à 100 MPa). Cette évaluation est très cohérente avec

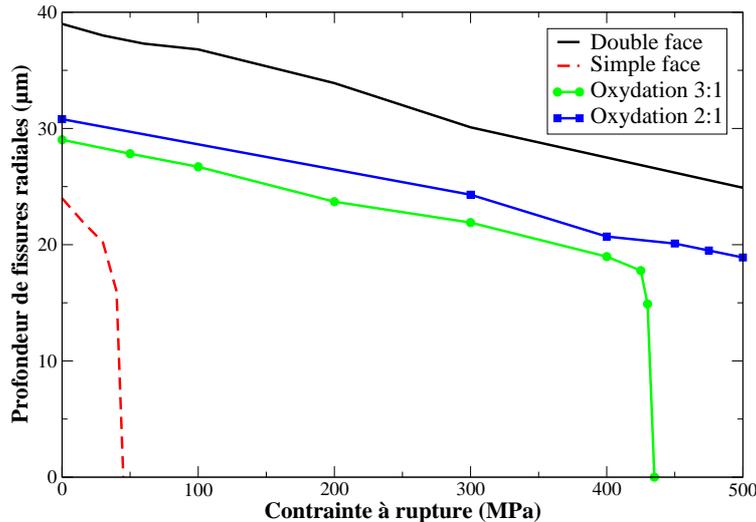


FIG. 4.40 – Évolution de la profondeur des fissures radiales initiées dans l'oxyde, calculées par *MECOX2D*, en fonction de la contrainte à rupture de la zircone choisie

les mesures expérimentales sur plus d'une centaine de fissures radiales dans une couche d'oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ . En effet, les profondeurs mesurées sont en moyenne de 30  $\mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$ .

Des modélisations  $(1+x)$ -faces ont été effectuées sur les échantillons issus de ce travail. Elles ont conduit à une très bonne prédictibilité de la profondeur de fissures radiales sous l'hypothèse d'une contrainte à rupture égale à 0 MPa (cf. FIG. 4.41). Une imprécision de prédiction du modèle existe notamment pour le tronçon oxydé à 110  $\mu\text{m}$ .

En conclusion, la valeur de contrainte à rupture semble être particulièrement faible (notamment inférieure à 100 MPa). Il n'est pas possible d'obtenir une évaluation plus précise sur la base de cette étude uniquement. Cependant, la valeur de 0 MPa convient très bien à la simulation d'oxydations compatibles avec les mesures expérimentales.

#### Oxydation des gaines en vapeur à 400°C

L'étude présentée jusqu'à présent concerne les échantillons oxydés en air à 470°C. Un autre matériau oxydé a été étudié : il s'agit de tronçon en Zircaloy-4 oxydé en vapeur d'eau à 400°C pendant 900 jours (échantillon U485). Les conditions d'oxydation sont supposées être plus représentatives des conditions de fonctionnement en réacteur : oxydation en présence d'eau (sous forme vapeur), oxydation à une température plus faible que les oxydations de l'étude (à 470°C). Compte tenu du faible nombre d'échantillons testés, on évaluera qualitativement les différences de fissuration entre un oxyde formé en vapeur à 400°C et celui formé en air à 470°C.

A l'issue de la phase d'oxydation de laboratoire en double face, les échantillons ont été métallographiés suivant le protocole défini au chapitre 3. De nombreuses fissures radiales sont visibles dans la couche d'oxyde, à l'image de ce que l'on observait sur les échantillons oxydés en air à 470°C.

Les tailles de fragments et les tailles de ligaments ont été relevés pour chaque fissure radiale de cet échantillon. Plus de 150 fragments ont ainsi été examinés. La distribution de taille de fragment est présentée en figure 4.43. Le pas de fissuration de cet échantillon oxydé en vapeur est bien inférieur à celui des échantillons oxydés en air. La moyenne arithmétique de taille de fragment est de l'ordre de 80  $\mu\text{m}$ . Cette distribution peut s'expliquer par le fait que l'oxydation en vapeur est double face. En effet, sur la figure 4.43, il avait déjà été fait mention que l'échantillon SR60\_5 (proche

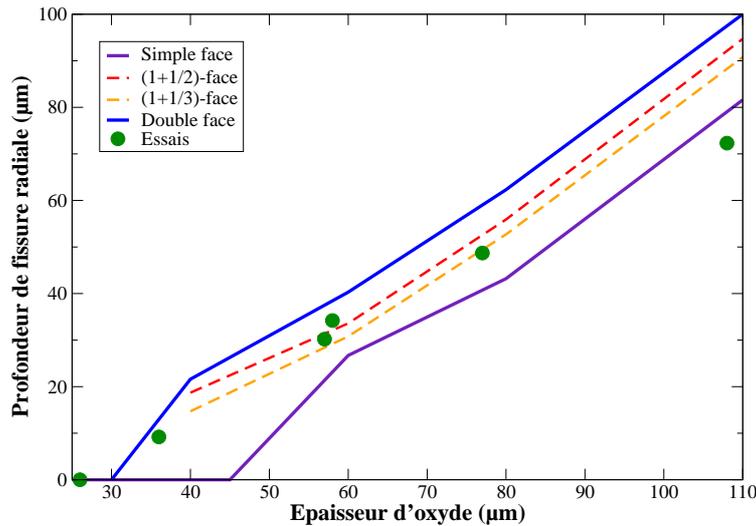


FIG. 4.41 – Évolution de la profondeur des fissures radiales initiées dans l'oxyde, calculées par MECOX2D pour différents modèles d'oxydation : simple face, double face,  $(1+x)$ -faces avec  $x = \frac{1}{2}$  ou  $x = \frac{1}{3}$ . La valeur de contrainte à rupture de la zircone retenue est 0 MPa

d'une oxydation double face en raison de l'inétanchéité particulièrement marquée des bouchons de ce tronçon) possédait un réseau de fissures radiales plus denses car le gonflement la gaine est plus important dans le cas d'une oxydation double face. De plus, pour une contrainte à rupture faible de la zircone, on a montré qu'une oxydation double face générerait des fissures plus profondes qu'en simple face. Les tailles de fissures radiales sont de  $10 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  pour l'échantillon RX40\_5 (proche d'une oxydation simple face) et  $21 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  pour l'échantillon U485\_2 (oxydé en double face). Ces deux conclusions sont cohérentes avec les observations faites sur l'échantillon oxydé en vapeur. L'oxydation double face pourrait ainsi être principalement responsable de l'état de fissuration avancée de la couche d'oxyde. Une oxydation simple face en vapeur aurait conduit à des pas de fissuration plus faibles et à des fissures plus petites en taille. Du point de vue de la fissuration radiale, l'échantillon U485\_2 n'est pas notablement plus représentatif que le matériau irradié de référence (cf. chapitre 2.2.5.2).

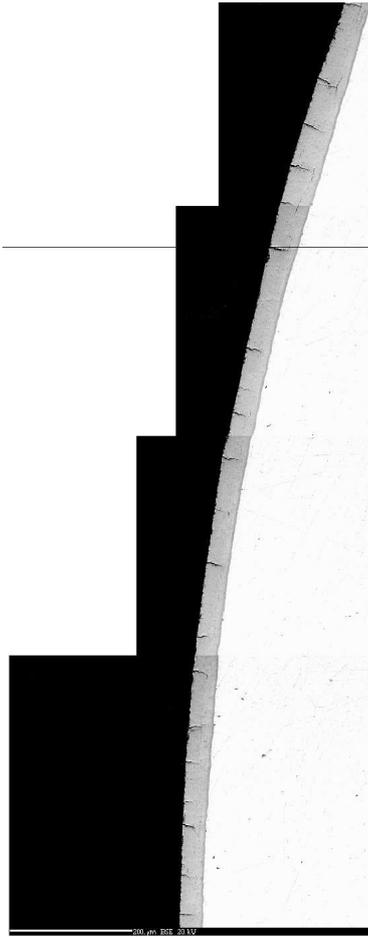


FIG. 4.42 – Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon U485\_2

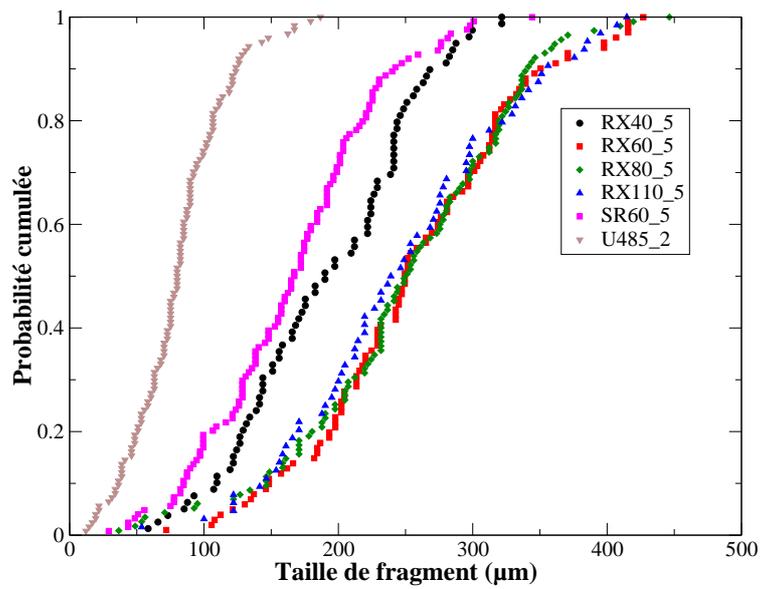


FIG. 4.43 – Distribution des tailles de fragments de l'échantillon U485\_2

## 4.5 Synthèse

Afin d'étudier l'endommagement de la couche d'oxyde lorsqu'elle est soumise à des sollicitations mécaniques, une phase d'oxydation a été nécessaire. Pour des raisons de durée d'oxydation, il a été entrepris des oxydations en air à 470°C. Ces conditions diffèrent des conditions d'oxydation représentatives du fonctionnement en réacteur.

La cinétique d'oxydation a été analysée. Elle est cohérente avec les données publiées dans la littérature pour des oxydations dans des conditions similaires. Les déformations circonférentielles des tronçons oxydés ont été mesurées et elles mettent en évidence un fort couplage oxydation-mécanique. Les métallographies réalisées sur les tronçons oxydés abondent également dans le sens de ce couplage. Elles présentent une morphologie similaire à celles décrites dans la littérature : ondulation de l'interface, présence de porosités ou fissures circonférentielles, présence de fissures radiales dans l'oxyde. Une origine mécanique de chacun de ces mécanismes peut être avancée : contraintes de compression très importantes à l'interface induisant l'ondulation de l'interface, mais également très importantes localement provoquant un micro-flambement de la couche d'oxyde et créant des porosités circonférentielles, et enfin des contraintes de traction en peau externe de l'oxyde à l'origine de l'initiation de fissures radiales dès que la contrainte à rupture de la zircone est atteinte.

Une modélisation mécanique de l'oxydation (MECOX2D) a été proposée afin d'évaluer les niveaux de contraintes et/ou de déformations dans l'oxyde et dans la gaine à l'issue d'une oxydation. L'apport principal de la modélisation réside dans la formulation du terme des déformations induites par l'oxydation, qui est la somme de trois contributions :

- la contribution géométrique, la seule évoquée jusqu'à présent dans la littérature,
- les contributions indirectes de la plasticité et surtout du fluage du métal, qui nous permettent d'expliquer quantitativement bon nombre d'observations expérimentales.

Des essais de déflexion ont été utilisés pour évaluer le terme de déformation géométrique par une méthode analytique. MECOX2D repose sur la résolution des équations de compatibilité des déformations et d'équilibre mécanique. Les résultats obtenus ont été validés par comparaison avec des essais de la littérature et avec des mesures de déformations des tronçons oxydés. Le modèle MECOX2D confirme la présence de fortes contraintes de compression à l'interface ainsi que la présence d'un fort gradient de contraintes dans la couche d'oxyde. Une prédiction précise de la profondeur des fissures radiales, facteur principal de non-représentativité de la morphologie de la couche d'oxyde formée dans les conditions expérimentales de la thèse, est possible au moyen de cette modélisation. Ces fissures s'initient en raison d'un fort gradient de contraintes dans l'épaisseur de la zircone conduisant à des contraintes de traction en peau externe de l'oxyde. Ce gradient est totalement conditionné par le fluage de la gaine.

Pour des conditions de température et de pression représentatives du fonctionnement en réacteur, une cinétique d'oxydation plus lente ainsi qu'un fluage de gaine notablement plus lent sont attendus. La compétition entre ces phénomènes conduit à l'apparition de fissures radiales à une épaisseur d'oxyde bien plus importante que lors d'une oxydation en air à 470°C. MECOX2D constitue donc un outil particulièrement utile permettant à la fois d'analyser la couche d'oxyde créée en laboratoire mais également de la comparer à celle obtenue en irradiation de base.



## Chapitre 5

# Étude expérimentale de l'endommagement de la zircone

L'état initial de fissuration de la zircone a été étudié au chapitre précédent. L'objectif de ce chapitre est d'analyser les métallographies post-essais des essais de compression d'anneaux oxydés afin de caractériser l'endommagement sous sollicitation mécanique de la couche d'oxyde.

Les essais de compression d'anneaux ont été interprétés afin que les observations métallographiques puissent être corrélées aux déformations locales de la gaine.

Trois mécanismes d'endommagement ont été identifiés : il s'agit de la multifissuration, de la propagation radiale de fissure et de la desquamation de fragments d'oxyde. Ces trois mécanismes ont été caractérisés par la définition de critères.

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Méthodologie de dépouillement des essais . . . . .</b>	<b>138</b>
5.1.1	Essai de compression d'anneau non oxydé . . . . .	138
5.1.2	Modélisation d'un essai de compression d'anneau oxydé . . . . .	146
<b>5.2</b>	<b>Caractérisation de la fissuration d'oxyde après sollicitation mécanique</b>	<b>152</b>
5.2.1	Modélisation par éléments finis de l'essai RCT . . . . .	152
5.2.2	Métallographies post-essai . . . . .	152
5.2.3	Grandeurs expérimentales mesurées . . . . .	155
5.2.4	Corrélation des grandeurs expérimentales et des déformations locales . . .	156
5.2.5	Validation de la méthodologie de dépouillement . . . . .	157
<b>5.3</b>	<b>Multifissuration de la zircone . . . . .</b>	<b>159</b>
<b>5.4</b>	<b>Propagation des fissures radiales . . . . .</b>	<b>166</b>
<b>5.5</b>	<b>Desquamation de la zircone . . . . .</b>	<b>170</b>
<b>5.6</b>	<b>Synthèse . . . . .</b>	<b>176</b>
<b>5.7</b>	<b>Discussions sur les mécanismes d'endommagement d'une couche d'oxyde formée en vapeur à 400°C . . . . .</b>	<b>177</b>

---

## 5.1 Méthodologie de dépouillement des essais

### 5.1.1 Essai de compression d'anneau non oxydé

#### *Résultats expérimentaux*

On rappelle les définitions et les notations déjà définies au chapitre 3. L'équateur ( $\theta = 0^\circ$  ou  $\theta = 180^\circ$ ) et les pôles ( $\theta = 90^\circ$  ou  $\theta = 270^\circ$ ) sont des régions particulièrement intéressantes pour l'interprétation des essais RCT (cf. FIG. 5.1.1).

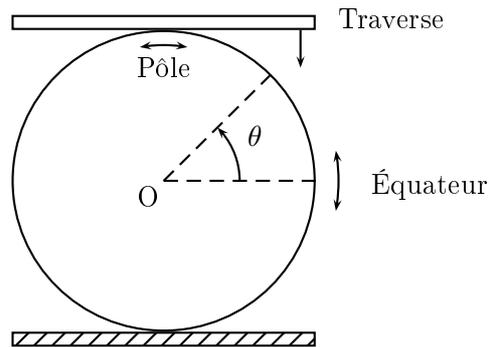


FIG. 5.1 – Définition des régions équatoriales et polaires (vue en coupe de l'anneau)

Des essais de compression sur anneaux à l'état de réception ont été réalisés sur des anneaux de 10 mm de longueur découpés sur les gaines des deux matériaux de l'étude, à savoir le Zircaloy-4 recristallisé (RXA) et le Zircaloy-4 détendu (SRA). Dès les premiers stades du chargement, la déformée de l'anneau devient elliptique (cf. FIG. 5.2). La surface de contact est régulière et plane. Puis, l'anneau prend la forme d'une "cacahuète", c'est-à-dire que la surface de contact se divise en deux bandes localisées de part et d'autre de l'axe de chargement. Ce type de comportement a été observé par [Yella Reddy 80].

La courbe Force-déplacement des essais est représentée en figure 5.3. Pour les essais réalisés à 20°C, une perte de rigidité significative a lieu pour des déplacements importants de la traverse : environ 5,5 mm pour le Zy-4 SRA et 7,5 mm pour le Zy-4 RXA. Les photographies prises au cours de l'essai (cf. FIG. 5.2) et les métallographies post-essais (cf. FIG. 5.4) confirment la fissuration de l'échantillon au cours de l'essai. De profondes fissures radiales se sont développées à l'équateur en peau externe de la gaine, puis elles se sont propagées vers la surface interne. Les déformations mécaniques de cette zone sont les plus importantes d'après les simulations par éléments finis de l'étude préliminaire des essais RCT (cf. Chapitre 3.2.2), à l'exception de celles qui se produisent en face interne au pôle. La fissuration de l'échantillon n'est pas observée pour les essais réalisés à 350°C. Les déformations mécaniques atteintes dans la région équatoriale ne sont pas donc pas suffisantes pour l'initiation d'une fissure.

#### *Hypothèse de modélisation*

[Nemat-Alla 03] a montré qu'il était possible de déduire les propriétés matériaux en réalisant des modélisations par éléments finis de l'essai RCT. La courbe force-déplacement expérimentale sert ainsi de base à une méthode inverse de détermination de ces propriétés. L'objectif de cette partie est d'évaluer la pertinence des propriétés matériaux déduites de ce type d'essai, peu utilisé dans notre contexte.

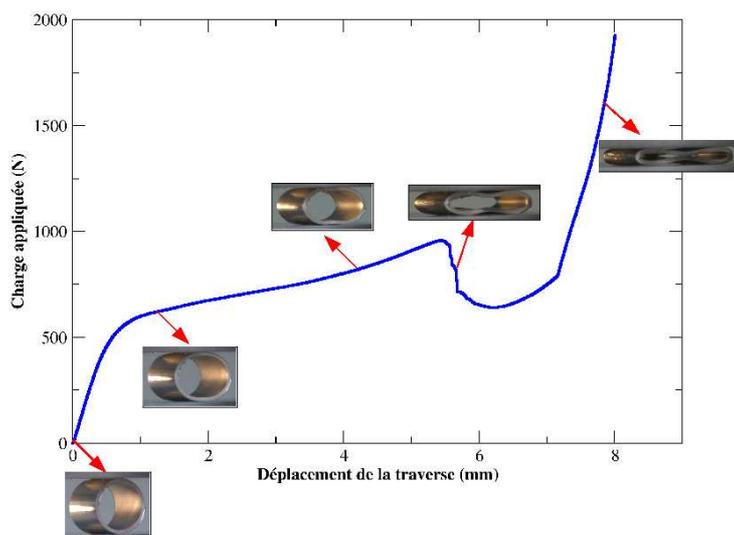


FIG. 5.2 – Courbe force-déplacement d'un essai RCT sur anneau vierge en Zircaloy-4 SRA et déformées de l'anneau au cours de l'essai

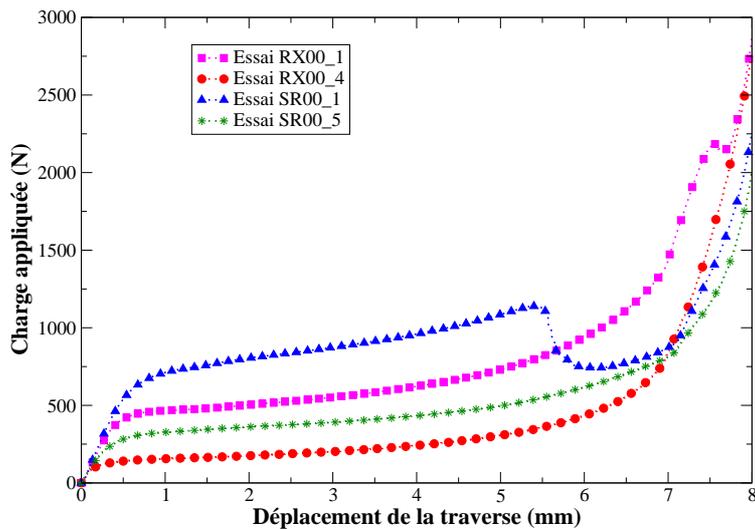


FIG. 5.3 – Courbe force-déplacement d'essai de compression d'anneaux non oxydés en Zircaloy-4 à 20°C (RX00\_1 et SR00\_1) et à 350°C (RX00\_4 et SR00\_5)



FIG. 5.4 – Observation au microscope d'un anneau en Zy-4 SRA non oxydé après un essai RCT à 20°C

Des modélisations par éléments finis des essais de compression d'anneaux vierges ont été réalisés. L'étude préliminaire de dimensionnement des échantillons a permis de s'assurer qu'un anneau de 10 mm de longueur se trouvait proche d'un état de déformations planes dans son plan de symétrie. Les modélisations sont donc bidimensionnelles avec l'hypothèse des déformations planes, en grands déplacements et grandes déformations sans réactualisation du maillage.

On rappellera qu'une étude préliminaire des essais de compression d'anneaux a été réalisée sur deux matériaux aux propriétés mécaniques quelconques (cf. chapitre 3.2.2). La zone d'intérêt de l'échantillon a été définie et des modélisations basées sur la méthode des éléments finis sont suffisantes pour la simulation du comportement de l'anneau. Dans ce qui suit, nous prenons en compte les propriétés mécaniques du Zircaloy-4. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans [Busser 08a].

Le comportement mécanique de la gaine est supposé élasto-plastique isotrope. Les propriétés élastiques sont précisées au TAB. 5.1. La plasticité est prise en compte par une loi contrainte-déformation de type puissance :  $\sigma = K \cdot (\varepsilon_p)^n$ , où  $\sigma$  et  $\varepsilon_p$  sont respectivement la contrainte équivalente de Von-Mises et la déformation plastique équivalente correspondante.  $K$  et  $n$  sont deux paramètres matériaux à identifier. Ces deux paramètres seront ensuite utilisés pour simuler un essai plus standard afin d'en déduire les propriétés mécaniques usuelles comme la contrainte maximale de traction ( $R_m$ ), la limite élastique (définie par la contrainte-seuil de plasticité à 0,2% de déformation plastique  $R_{02}$ ), l'allongement réparti (AR) et la déformation à rupture ( $\varepsilon_R$ ).

	<b>Zircaloy-4</b>
Module d'Young (MPa)	116116 - 59T(K)
Coefficient de Poisson	0,325
Coefficient de dilatation thermique	$5,34 \cdot 10^{-6} + 1,46 \cdot 10^{-9}T(K)$

TAB. 5.1 – *Caractéristiques mécaniques et thermiques du Zircaloy-4 RXA et SRA*

Le maillage considéré consiste en un quart d'anneau (compte tenu des symétries) maillé par 1125 éléments à 4 nœuds à interpolation linéaire. La traverse est modélisée comme une plaque épaisse élastique rigide (de module d'Young 500 GPa et de coefficient de Poisson 0,325), de telle sorte que seul l'échantillon se déforme sous l'effet du chargement de compression.

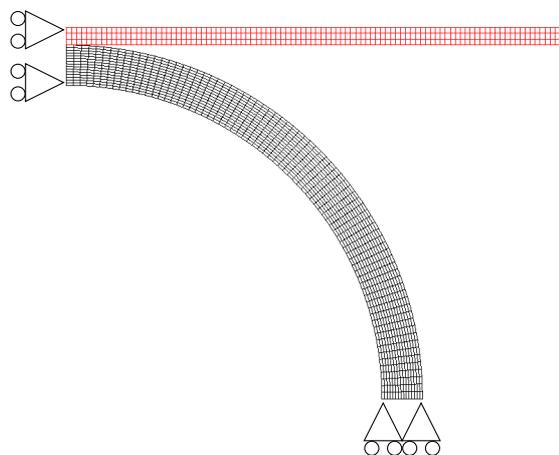


FIG. 5.5 – *Maillage éléments finis en deux dimensions d'un essai RCT*

*Identification des propriétés mécaniques des gaines*

[Yella Reddy 79] et [Nemat-Alla 03] ont montré qu'il était possible d'évaluer la contrainte maximale de traction, en supposant un comportement élastique parfaitement plastique du matériau, au moyen de la relation :

$$R_m = \frac{\alpha P_0 R_0}{t_0^2 l} \quad (5.1)$$

où  $\alpha$  est égal à  $\frac{\sqrt{3}}{2}$  pour des anneaux (dont la longueur est supérieure à un diamètre),  $R_0$ ,  $t_0$ ,  $l$  sont respectivement le rayon externe initial, l'épaisseur initiale du tube et la longueur initiale de l'anneau.  $P_0$  la force définie par l'intersection entre l'extrapolation de la partie élastique et de la partie plastique de la courbe force-déplacement. La détermination de ce paramètre est illustrée en figure 5.6.

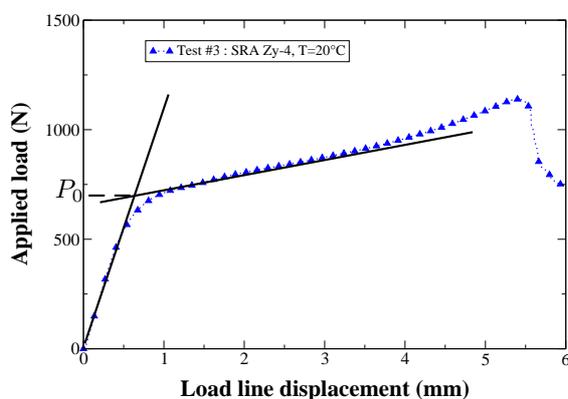


FIG. 5.6 – Définition de  $P_0$ , d'après [Busser 08a]

Le paramètre  $R_m$  a ainsi été déterminé à partir des courbes force-déplacement expérimentales. La loi plastique, de type puissance, doit respecter dans le cas d'une sollicitation mécanique de traction le fait que la contrainte de traction maximale est égale à la valeur déduite expérimentalement. Une relation phénoménologique entre  $K$  et  $n$  a alors été déterminée :

$$K = (3034,2 \cdot n^2 + 2476,7 \cdot n + 590,1) \frac{R_m}{576} \quad (5.2)$$

Des simulations numériques avec différents paramètres  $K$  et  $n$  de la loi de comportement plastique ont été réalisées. Dès que la courbe force-déplacement calculée est cohérente avec la courbe expérimentale, la limite élastique et l'allongement réparti sont identifiés à partir du couple de paramètres  $(K, n)$  retenu. Les courbes force-déplacement numériques et expérimentales sont présentées en figure 5.7. Les modélisations sont très cohérentes avec les essais jusqu'à éventuelle initiation de fissure dans l'échantillon.

La courbe contrainte-déformation plastique rationnelle est définie à partir des deux paramètres  $K$  et  $n$ . Pour obtenir les propriétés mécaniques usuelles, il est nécessaire de convertir cette courbe en grandeurs conventionnelles afin d'identifier  $A_R$  et  $R_{02}$ . Les équations sont décrites en annexe B.

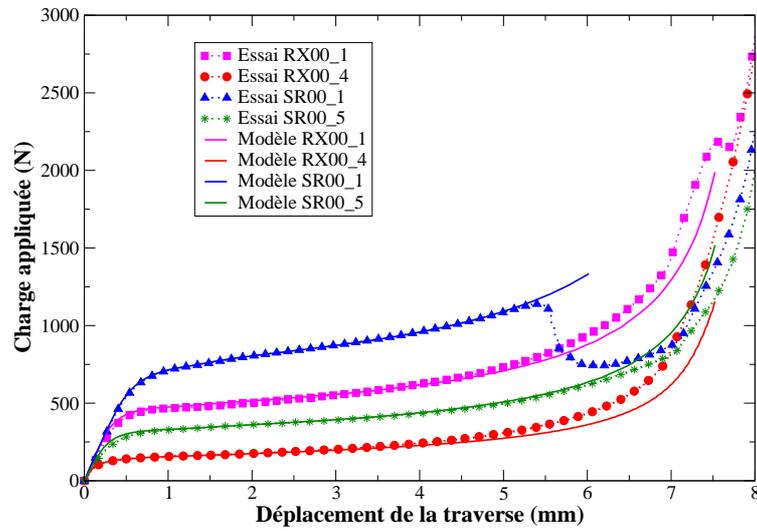


FIG. 5.7 – Courbe force-déplacement expérimentale et numérique d'essais de compression d'anneaux non oxydés

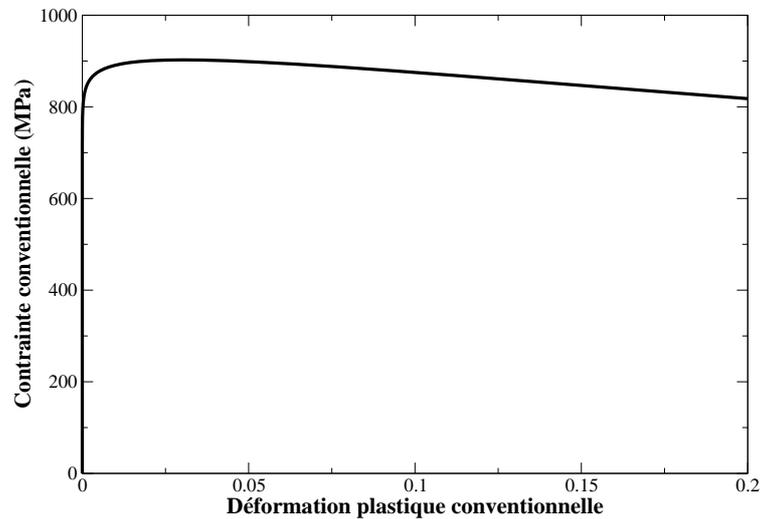


FIG. 5.8 – Courbe contrainte-déformation plastique conventionnelle pour le Zircaloy-4 détendu à 20°C

Un dernier paramètre peut également être obtenu par la confrontation des résultats expérimentaux et numériques : la déformation à rupture du matériau ( $\varepsilon_R$ ). La perte significative de rigidité sur la courbe force-déplacement a été corrélée à la fissuration de l'échantillon à l'équateur pour les essais à 20°C. La déformation à rupture du matériau est estimée grâce aux calculs des déformations circonférentielles dans cette zone. Par exemple, concernant les essais réalisés sur Zircaloy-4 SRA à 20°C, la rupture a lieu pour un déplacement de la traverse de 5 mm (cf. FIG. 5.7) et la déformation plastique rationnelle correspondante est évaluée à 26% (cf. FIG. 5.9). Cela conduit à une déformation plastique conventionnelle à rupture de 30%.

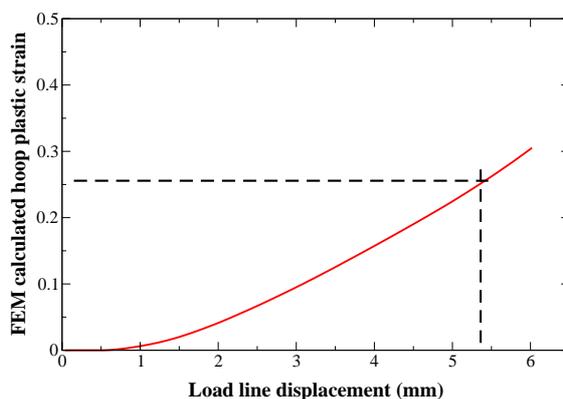


FIG. 5.9 – Évolution de la déformation plastique circonférentielle en peau externe de l'équateur lors d'un essai RCT, d'après [Busser 08a]

Les paramètres matériaux déduits d'essai de compression sont résumés au tableau 5.2. Les matériaux quelconques #1 et #2, présentés au chapitre 3, sont respectivement le Zircaloy-4 RXA et SRA à 20°C. Les études préliminaires de dimensionnement de l'anneau et de caractérisation de la zone d'intérêt de l'anneau au cours d'un essai RCT sont bien directement applicables aux matériaux de l'étude.

	RXA Zy-4		SRA Zy-4	
T (°C)	20	350	20	350
Module d'Young (MPa)	98830	79360	98830	79360
Coefficient de Poisson	0,325	0,325	0,325	0,325
$K$ (MPa)	640	312	1040	475
$n$	0,03	0,14	0,03	0,047
$R_{02}$ (MPa)	530	130	855	350
$R_m$ (MPa)	560	205	905	390
AR (%)	3	14	3	4,7
Déformation à rupture (%)	52	NA*	30	NA*

TAB. 5.2 – Propriétés mécaniques déduites d'essais RCT pour le Zircaloy-4 à l'état de réception (\*NA signifie qu'il n'a pas été possible de déterminer cette valeur)

La vitesse de déformation circonférentielle a été calculée dans la zone dans laquelle la fissuration est attendue. Pour cela, la courbe déformation circonférentielle en fonction du déplacement de la traverse a été dérivée. Il est ensuite nécessaire de considérer que la vitesse de la traverse est de 1 mm/min. La vitesse de déformation circonférentielle est proche de  $5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$  lorsque les déforma-

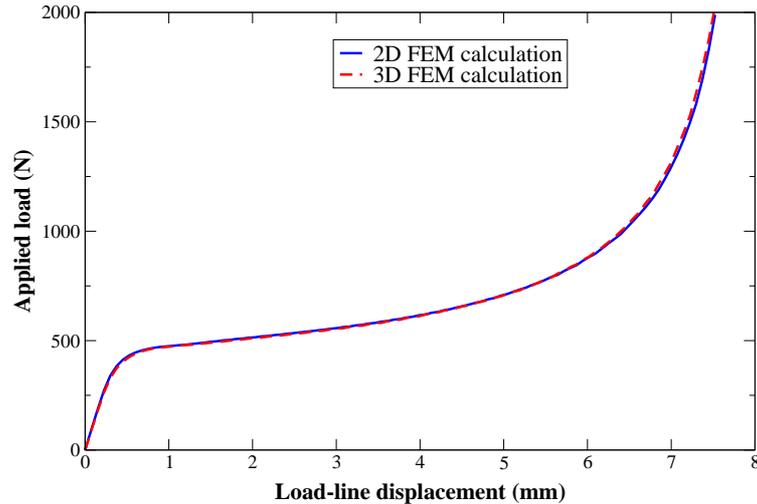


FIG. 5.10 – Comparaison de la courbe force-déplacement d'un essai de compression d'anneau non oxydé calculée par éléments finis avec un modèle 2D ou 3D, d'après [Busser 08a]

tions sont faibles (cf. FIG. 5.11). Au cours des derniers instants de l'essai, le contact entre les deux côtés opposés du diamètre intérieur de l'anneau s'établit. Cela provoque une augmentation brutale de la vitesse de déformation. Une étude de sensibilité de l'influence de la vitesse de déformation, dans la gamme  $5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$  -  $5 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ , a été entreprise sur quelques essais à température ambiante. Un léger durcissement des matériaux testés avec l'augmentation de la vitesse de déformation est constaté.

### Discussions

Les valeurs des paramètres matériaux déduits des essais de compression d'anneau peuvent être comparées aux résultats d'essais de caractérisation mécanique plus classiques issus du programme PROMETRA. Dans ce cadre, des essais de traction sur anneaux ont été réalisés par le CEA ([Cazalis 07]).

Les valeurs d'allongement total de gaines en Zircaloy-4 à température ambiante sont de l'ordre de 16% dans des conditions d'essais proches de celles des essais RCT. La déformation à rupture calculée dans notre étude (de l'ordre de 26%) est supérieure à la valeur de l'allongement total (cf. FIG. 5.12). Les éprouvettes PROMETRA comportent une zone utile d'assez grande largeur dans laquelle les déformations sont fortement uniformes tandis que les éprouvettes RCT n'ont pas de zone utile définie et les déformations sont très locales. Cela peut expliquer les différences entre les deux valeurs de déformations considérées. En tout état de cause, il n'est donc pas possible de conclure que la déformation à rupture déduite par RCT est égale à l'allongement total de gaine en Zircaloy-4 non oxydé. En ce qui concerne les autres paramètres ( $R_{02}$ ,  $R_m$  et AR), les valeurs déduites des essais de compression d'anneaux sont voisines des valeurs obtenues à partir des essais de traction sur anneaux.

Une étude numérique paramétrique de l'influence du frottement entre l'échantillon et le plateau de compression a été réalisée. Les coefficients de frottement étudiés varient entre 0 et 1. Il en résulte une influence négligeable sur la réponse mécanique de l'essai. Cela peut être relié aux observations expérimentales de [Yella Reddy 80] et [Avalle 97], qui ont mis en évidence que le contact est très localisé au cours de l'essai. La surface frottante n'est alors pas suffisamment importante pour influencer sur la réponse mécanique de l'essai RCT.

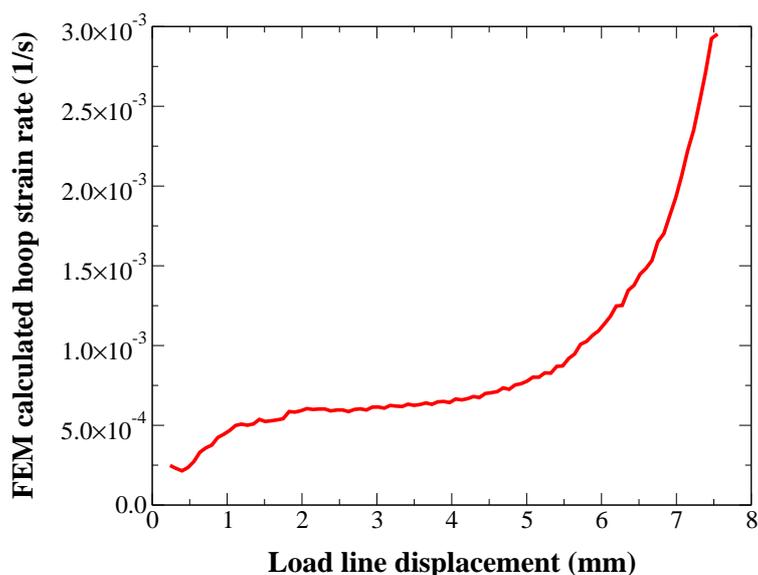


FIG. 5.11 – Évolution de la vitesse de déformation circonférentielle calculée en peau externe à l'équateur au cours d'un essai RCT, d'après [Busser 08a]

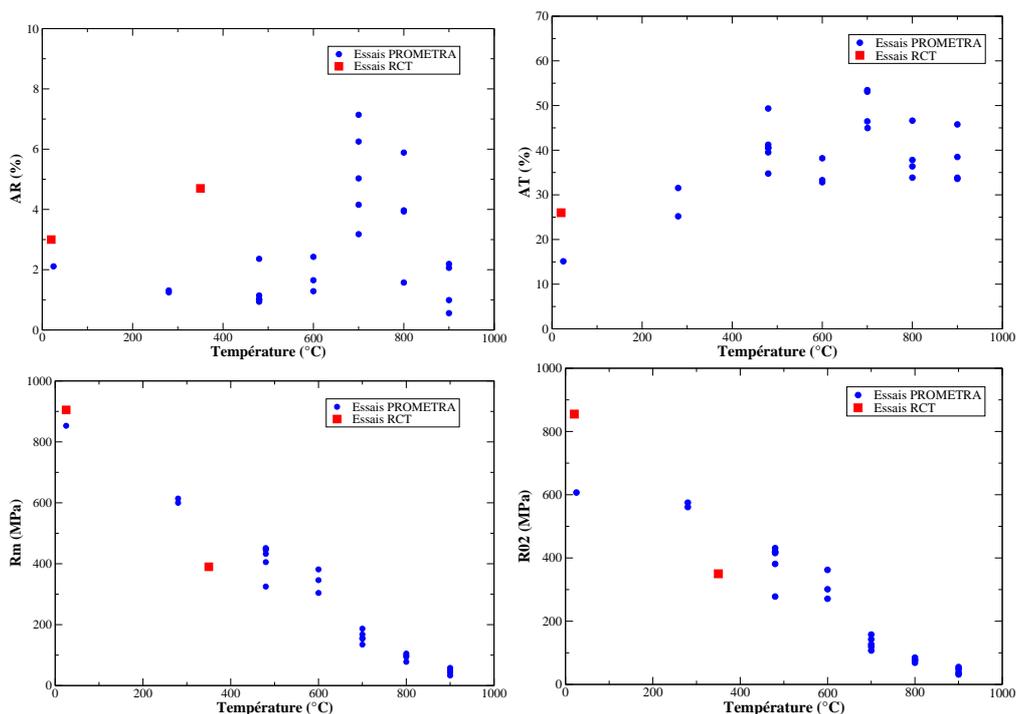


FIG. 5.12 – Comparaison des propriétés mécaniques déduites d'essais de traction sur anneaux (programme PROMETRA, [Cazalis 07]) et d'essais de compression d'anneaux (cette étude). L'allongement total déduit d'essai RCT est superposé à la déformation à rupture dans le graphe AT(%) - T(°C) (en haut à droite)

### 5.1.2 Modélisation d'un essai de compression d'anneau oxydé

#### Résultats expérimentaux

Des essais de compression d'anneaux oxydés de 10 mm de longueur ont été réalisés à 20°C afin d'étudier l'endommagement de la couche d'oxyde. Dans un premier temps, les essais ont été utilisés pour caractériser l'influence de la couche d'oxyde sur le comportement mécanique de l'anneau lors d'un essai RCT. Les anneaux, découpés sur le tronçon SR60, ont, pour la plupart, subi un traitement de polissage/décapage de la couche d'oxyde interne et/ou externe avant sollicitation mécanique sous forme d'essai de compression d'anneau. Le détail des polissages est présenté au tableau 5.3. Les courbes force-déplacement des essais des échantillons SR60 sont présentées en figure 5.13. Elles sont représentatives des autres échantillons oxydés (de différentes épaisseurs d'oxyde) testés.

Échantillon	Couche d'oxyde externe polie	Couche d'oxyde interne polie
SR60_1	non	non
SR60_3	non	Totalement polie
SR60_4	$\theta=90^\circ \pm 20^\circ$	Totalement polie
SR60_6	Totalement polie	Totalement polie
SR60_7	$\theta=0^\circ \pm 45^\circ$	Totalement polie

TAB. 5.3 – Détail sur le polissage des couches d'oxyde d'un tronçon dont l'épaisseur de la couche d'oxyde externe est de 60  $\mu\text{m}$

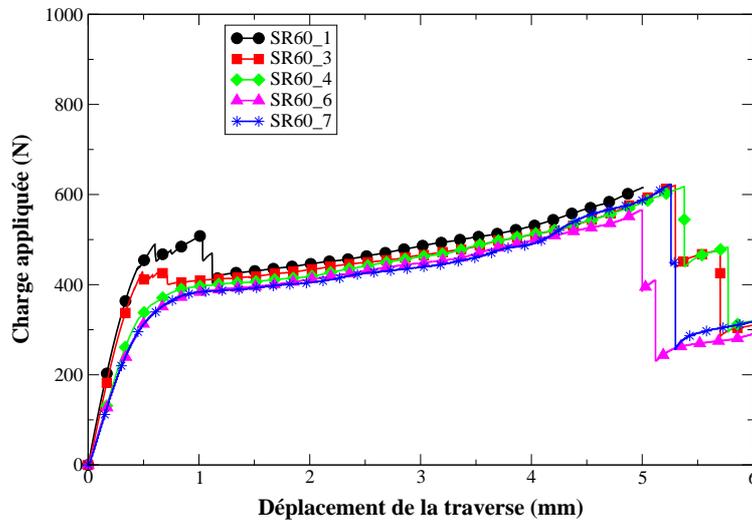


FIG. 5.13 – Courbe force-déplacement d'essais RCT à 20°C d'anneaux prélevés sur le tronçon SR60

La réponse-type d'un anneau oxydé en face externe et en face interne est caractérisée par trois évènements correspondant à une perte significative de rigidité (cf. FIG. 5.14).

1. Un premier évènement apparaît à l'entrée du domaine plastique. En effet, pour un déplacement de la traverse d'environ 0,25 mm, un décrochage est observé sur la courbe force-déplacement. Les observations au moyen de la caméra numérique ont permis d'attribuer cette perte de charge à la fissuration de la couche d'oxyde externe dans la région du contact entre le plateau de compression et l'échantillon. En effet, les images de la caméra numérique font

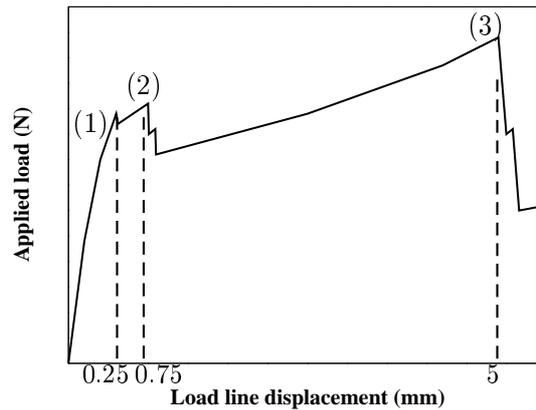


FIG. 5.14 – Courbe force-déplacement type d'un essai RCT sur anneau oxydé. Les valeurs mentionnées concernent les résultats d'essais sur anneaux SR60, d'après [Busser 08a]

apparaître des petites paillettes d'oxyde qui se détachent de l'anneau et retombent sur le plateau de compression inférieur. La fissuration de l'oxyde externe au pôle est confirmée par l'essai SR60\_4, pour lequel l'oxyde externe a été poli aux deux pôles. L'oxyde externe au pôle induit donc un surplus de rigidité dans le haut du domaine élastique de l'essai jusqu'à fissuration de cette zone.

2. Le deuxième évènement est identifié pour des déplacements de l'ordre de 0,75 mm. Il est lié à la fissuration par flambement de la couche d'oxyde interne dans la région de l'équateur de l'anneau (cf. FIG. 5.15). Le chargement de l'essai mécanique induit, en effet, de fortes contraintes de compression de la peau interne de la gaine à l'équateur. Le flambement localisé de la couche d'oxyde n'apparaît pas simultanément pour les deux équateurs de l'anneau. Il n'est donc pas rare d'observer deux pertes de charges très rapprochées et d'amplitudes comparables sur la réponse de l'essai. L'éprouvette SR60\_3 a été polie entièrement le long de la circonférence interne afin d'examiner l'influence de l'oxyde externe. Aucune perte significative de rigidité n'est observée ni pour un déplacement de 0,25 mm (ce qui confirme à nouveau l'origine du premier évènement), ni pour un déplacement de 0,75 mm (ce qui confirme l'origine du deuxième évènement).
3. Enfin, une troisième perte de rigidité significative a lieu pour un déplacement de la traverse de l'ordre de 4,5 à 5 mm. Cet évènement peut être corrélé aux essais sur anneaux non oxydés qui conduisaient à la rupture de la gaine à l'équateur. A ce stade de déformation, des fissures s'initient dans le métal et conduisent à la ruine presque complète de l'anneau sous l'effet de la sollicitation mécanique. La rupture des échantillons SR60 s'opère à des niveaux de déformation sensiblement équivalents. A l'issue de cet évènement, deux moitiés d'anneaux subsistent.

Les couches d'oxyde interne et externe contribuent à augmenter significativement la rigidité de l'éprouvette, jusqu'à ce que leur rupture ait lieu. Après les évènements associés à la fissuration de la couche d'oxyde, le comportement mécanique de l'anneau oxydé est le même pour tous les anneaux SR60 étudiés. En particulier, la réponse mécanique de l'essai SR60\_1 est superposable à celle de l'essai SR60\_6 à partir d'un déplacement de la traverse de 1 mm environ. Cela signifie qu'à partir d'un déplacement de traverse de 1 mm, la réponse mécanique de l'anneau est identique à celle d'un anneau non oxydé. De plus, la comparaison des essais SR60\_6 et SR60\_7 souligne le fait qu'une large région d'oxyde externe (équateur  $\pm 45^\circ$ ), caractérisée par des sollicitations de traction, n'a aucune influence sur la courbe force-déplacement. En conclusion, les couches d'oxyde interne et/ou

externe soumises à des contraintes de compression contribuent à une augmentation significative de la rigidité de l'anneau oxydé, alors que les couches d'oxyde soumises à des sollicitations de traction ne modifient quasiment pas la rigidité globale des échantillons oxydés.

L'oxyde externe en région équatoriale (en traction) est clairement endommagé, comme en témoignent la présence de nombreuses fissures axiales-radiales relativement ouvertes (cf. FIG. 5.15).

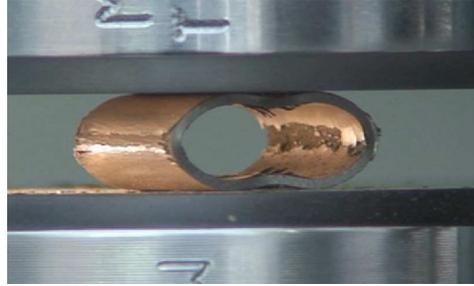


FIG. 5.15 – Photographie de l'échantillon SR60\_1 prise au cours de l'essai RCT à un déplacement de la traverse d'environ 4 mm

### Modélisations

Les hypothèses de modélisation de la gaine sont les mêmes que dans le cas d'une gaine non oxydée (cf. 5.1.1). Les propriétés mécaniques plastiques retenues pour la gaine sont celles obtenues sur les essais RCT d'anneaux non oxydés. De plus, l'oxydation des gaines entraîne une diminution de l'épaisseur du métal  $e_m$ . Ce phénomène est modélisé par la corrélation suivante ([Robert-Bérat 01]) :

$$e_m = e_m^0 - 0,636 (e_{ox}^{ext} + e_{ox}^{int}) \quad (5.3)$$

où  $e_m^0$  (ici  $570 \mu m$ ),  $e_{ox}^{ext}$ ,  $e_{ox}^{int}$  sont respectivement les épaisseurs initiale de gaine, de couche d'oxyde externe et de couche d'oxyde interne.

L'oxydation en air à  $470^\circ C$  a induit un changement de microstructure des échantillons en matériau Zircaloy-4 détendu initialement. En effet, le Zircaloy-4 détendu atteint un état de recristallisation total après 10 jours à  $470^\circ C$ . Cette observation est renforcée par le fait que le modèle de comportement du métal conduisant à une simulation pertinente de l'essai RCT est celui du Zircaloy-4 recristallisé, alors que le matériau était initialement détendu (cf. FIG. 5.16).

Les résultats des essais RCT ont montré que l'oxyde en traction n'avait que peu d'influence sur la réponse mécanique de l'essai. Des modélisations par éléments finis ont permis d'identifier plus précisément les zones dans lesquelles la couche d'oxyde est en traction :

- la couche d'oxyde externe à l'équateur comprise entre les azimuts  $-45^\circ$  et  $45^\circ$ ,
- la couche d'oxyde interne aux pôles comprise entre les azimuts  $45^\circ$  et  $135^\circ$ .

Ces deux régions ne seront donc pas modélisées dans le calcul par éléments finis. L'oxyde se trouve en compression dans les régions complémentaires

La couche d'oxyde est maillée par des éléments à 4 nœuds à interpolation linéaire. Le comportement de la zircone est supposé élastique, dont les propriétés sont rappelées au tableau 5.4.

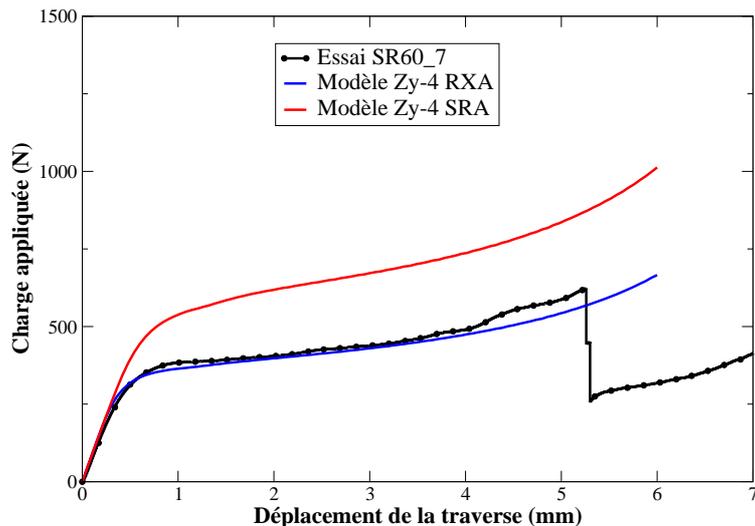


FIG. 5.16 – Modélisation par éléments finis de l'essai SR60\_7 avec deux modèles de comportement de la gaine (Zy-4 SRA et Zy-4 RXA)

	Zircone
Module d'Young (MPa)	168000
Coefficient de Poisson	0,255

TAB. 5.4 – Caractéristiques thermomécaniques de la zircone

La réponse mécanique d'un anneau oxydé soumis à un essai RCT est caractérisée par trois principaux événements caractérisant les ruptures de la couche d'oxyde externe aux pôles, de la couche d'oxyde interne à l'équateur et enfin de la gaine. Trois modélisations éléments finis sont proposées pour décrire le processus d'endommagement de l'anneau au cours de l'essai (cf. FIG. 5.17) :

- Modèle #1 : les couches d'oxyde externe et interne sont modélisées,
- Modèle #2 : la couche d'oxyde interne est modélisée,
- Modèle #3 : Absence de couche d'oxyde modélisée. Ce calcul s'apparente à la modélisation d'un anneau non oxydé mais avec l'épaisseur de la gaine réduite par l'oxydation.

Les résultats numériques prédisent assez fidèlement les courbes expérimentales. En effet, le modèle #1 est adapté aux très faibles déplacements de traverse lorsque l'oxyde externe aux pôles est encore sain. La modélisation du modèle est cohérente avec la courbe SR60\_1 jusqu'à la première perte de charge. Le modèle #2 reproduit bien la courbe SR60\_1 jusqu'à la deuxième perte de rigidité associée à la rupture par flambement de l'oxyde interne à l'équateur. Et enfin, pour des déplacements de la traverse supérieurs à 1 mm, le modèle #3 simule de manière réaliste le comportement de l'anneau oxydé. Il apparaît cependant que les modèles #2 et #3 sous-estiment la rigidité de l'échantillon observée lors des essais. La couche d'oxyde ne passe pas d'un état de traction à un état de compression rigoureusement à l'azimut 45°. En effet, à l'exception des régions voisines des zones de contact plateau-échantillon, l'oxyde apparaît peu endommagé même dans des zones où des contraintes de compression sont attendues. Cette présence de couche d'oxyde en compression contribue à l'augmentation de la rigidité de l'anneau.

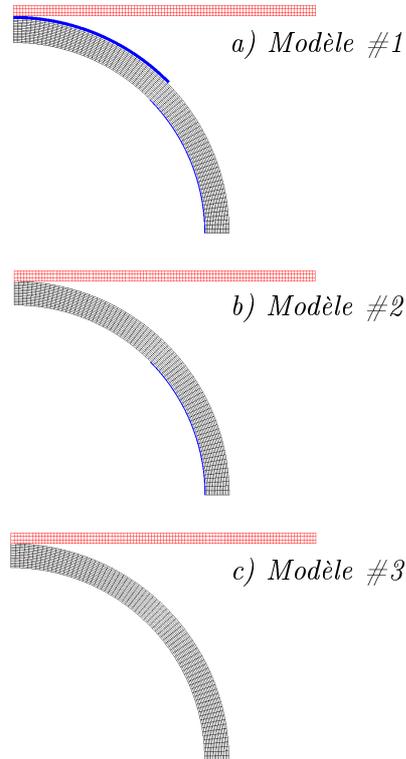


FIG. 5.17 – Modélisations éléments finis d'essais de compression d'anneaux oxydés à  $60\ \mu\text{m}$  en externe et  $15\ \mu\text{m}$  en interne

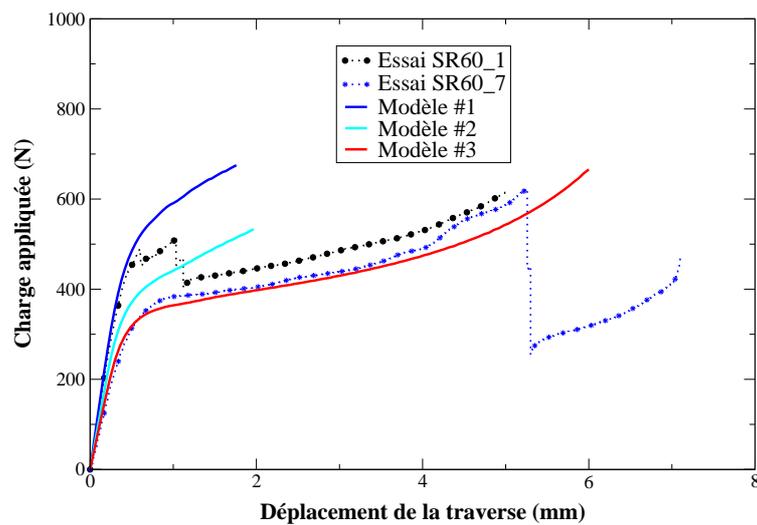


FIG. 5.18 – Courbe force-déplacement expérimentale et calculée par éléments finis pour chaque modèle retenu

### **Bilan**

Des essais de compression d'anneaux non oxydés ont été utilisés pour déterminer les propriétés mécaniques du matériau de réception. Des essais de compression d'anneaux, dont le but est d'induire un endommagement de l'oxyde dans les zones en traction, ont été réalisés. L'étendue des zones sur lesquelles les couches d'oxyde externe et interne sont soumises à des contraintes de traction a été soulignée. Trois modélisations éléments finis permettent de reproduire le comportement de l'anneau oxydé lors d'un essai RCT. Les résultats numériques et expérimentaux sont cohérents.

Les essais de compression d'anneaux sont maintenant caractérisés et modélisés par éléments finis. Il est ainsi possible de disposer des contraintes et des déformations circonférentielles en tout point de la peau externe de la gaine. Cette déformation sera intégrée à l'interprétation des observations métallographiques d'endommagement de la couche d'oxyde. L'analyse des métallographies mettant en évidence l'endommagement de l'oxyde soumis à des déformations mécaniques est l'étape suivante.

## 5.2 Caractérisation de la fissuration d'oxyde après sollicitation mécanique

Dans cette partie, une méthodologie de caractérisation de la fissuration de l'oxyde en quatre étapes sera présentée et illustrée sur l'échantillon RX60\_2. Cette méthode est identique pour tous les échantillons ayant subi un essai RCT.

### 5.2.1 Modélisation par éléments finis de l'essai RCT

L'essai de compression d'anneaux RX60\_2 a été réalisé jusqu'à un déplacement de la traverse égal à 3,7 mm. Les trois modélisations par éléments finis sont présentées en figure 5.19. Les conclusions de la partie précédente sont identiques en ce qui concerne les trois modèles. On retiendra que la modélisation numérique de l'essai par le modèle #3 est satisfaisante (cf. FIG. 5.19) pour la prédiction de l'état de déformation de l'échantillon en fin d'essai RCT. La modélisation par éléments finis permet de visualiser les déformations circonférentielles mécaniques dans l'anneau (cf. FIG. 5.20). Les déformations de traction sont localisées en peau externe à l'équateur et un fort gradient de déformation en peau externe de gaine est visible. La déformation maximale atteinte est de 13% à l'équateur.

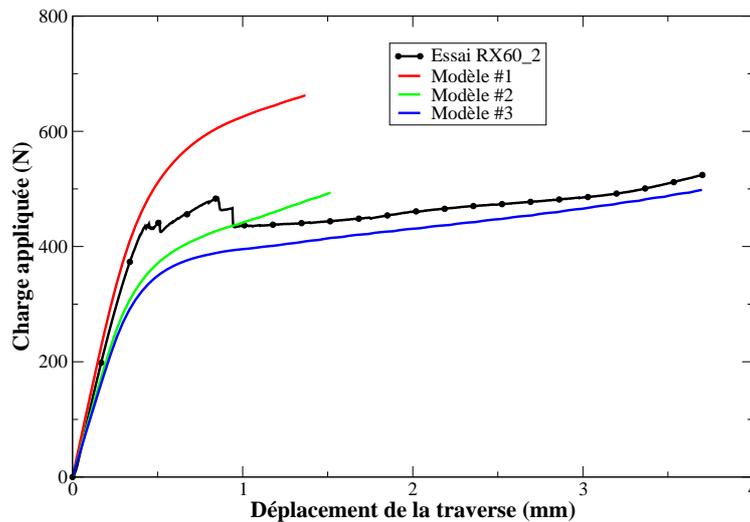


FIG. 5.19 – Comparaison des courbes force-déplacement expérimentale et numérique pour l'essai RX60\_2

### 5.2.2 Métallographies post-essai

Après l'essai, l'échantillon a été enrobé puis métallographié au MEB en mode BSE afin d'observer l'endommagement de l'oxyde. Les photographies sont prises avec une bonne résolution à même grossissement en s'assurant du recollement entre chaque prise. La circonférence de l'anneau est balayée en environ 70 clichés de même résolution. Elles sont ensuite recollées manuellement après impression sur papier A4. La figure 5.21, montrant seulement une moitié de l'échantillon RX60\_2, fait clairement apparaître l'endommagement de la couche d'oxyde à l'équateur en peau externe. On notera que deux autres régions de la gaine oxydée sont très endommagées voire desquamées :

il s'agit des pôles en peau externe et de l'équateur en peau interne. Cette observation confirme les deux événements identifiés dès le début de l'essai RCT. La région principalement intéressante pour la problématique de ce travail sont les régions dans lesquelles la gaine est soumise à une sollicitation de traction. La peau externe de la gaine a donc été analysée. Une autre région (aux pôles en peau interne) est également intéressante dans cette perspective puisqu'elle se trouve en traction (cf. FIG. 5.20), mais elle n'a pu être analysée quantitativement car les épaisseurs d'oxyde en peau interne sont moins bien contrôlées lors de l'oxydation.

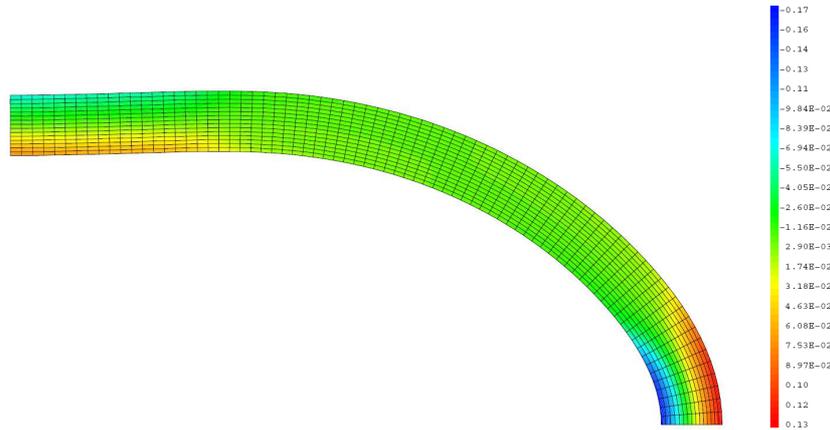


FIG. 5.20 – Isovaleurs de déformations mécaniques circonférentielles calculées par éléments finis pour l'échantillon RX60\_2, le déplacement de la traverse correspondant est de 3,7 mm

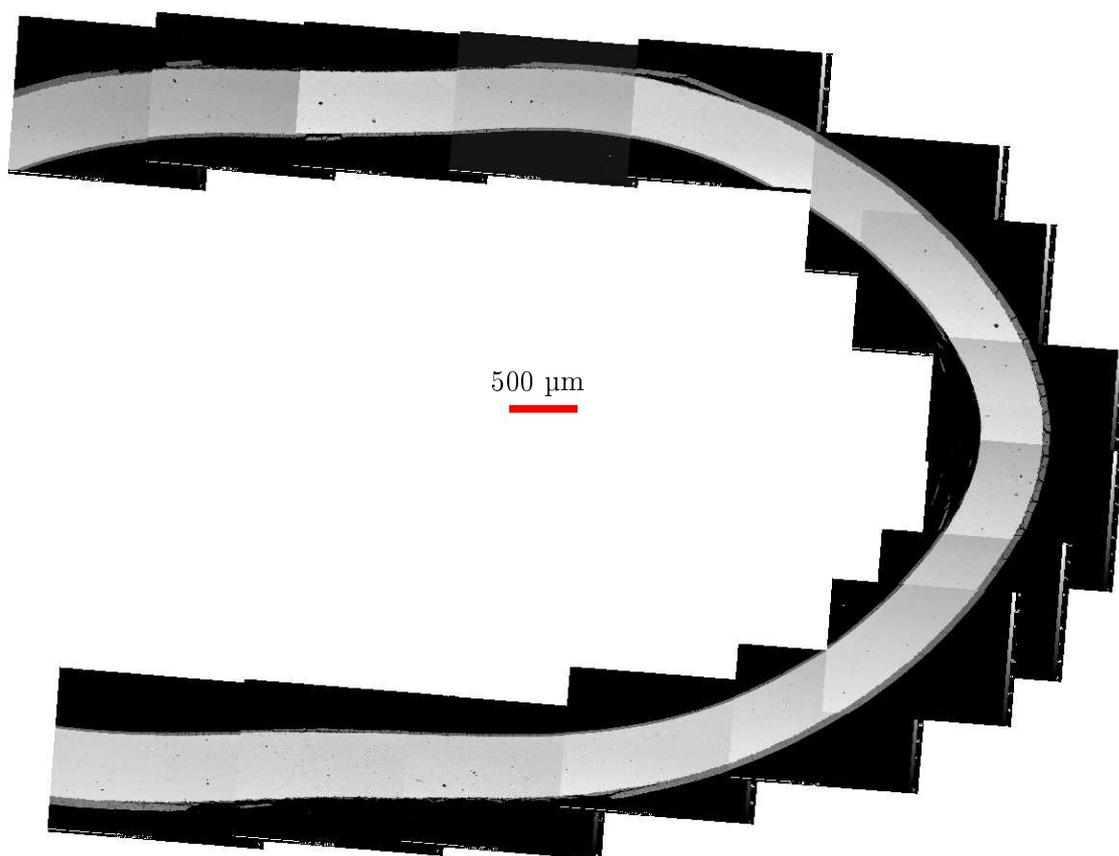


FIG. 5.21 – Métallographies MEB en mode BSE, en coupe au milieu de l'anneau, après essai RCT de l'échantillon RX60\_2

### 5.2.3 Grandeurs expérimentales mesurées

L'observation de l'endommagement dans les zones les plus déformées permet qualitativement d'identifier des mécanismes d'endommagement lors de la sollicitation mécanique (cf. FIG. 5.22) :

- le pas de fissuration radiale dans la couche d'oxyde est sensiblement plus faible sous sollicitation mécanique. Il y a initiation de nouvelles fissures radiales. Ce mécanisme est cohérent avec la densification des fissures, généralement observée lors d'essais de traction uniaxiale sur des substrats ductiles recouvert de couches minces fragiles ([Chen 99]). Par la suite, ce mécanisme sera appelé **multifissuration** de la zircone.
- les fissures radiales se sont propagées vers l'interface métal-oxyde. Dans la région équatoriale, toutes les fissures ont même généralement atteint l'interface métal-oxyde. Ce mécanisme correspond à la **propagation des fissures radiales**. Certaines fissures radiales bifurquent avant d'atteindre l'interface. En effet, certaines fissures ont une forme de « Y ».
- Enfin, la fissure se propage le long de l'interface métal-oxyde, ou plus précisément au niveau de la première strate d'oxyde. La distance de propagation de la fissure de cette direction dépend du niveau de déformations locales. Lorsque les déformations sont importantes, il est possible de voir que deux fissures radiales sont connectées par une longue fissure circonférentielle le long de l'interface. Cela génère donc un fragment voué à desquamer si l'on augmente la sollicitation mécanique. Ce mécanisme de propagation circonférentielle induit la **desquamation de fragments de zircone**.

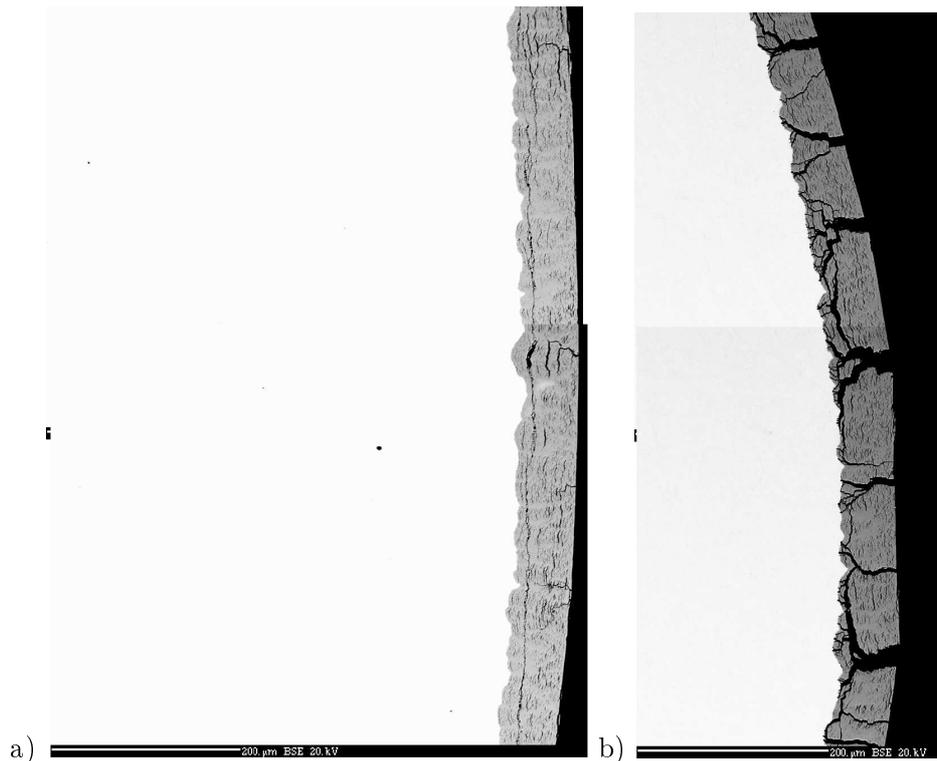


FIG. 5.22 – Métallographies MEB en mode BSE, en coupe au milieu de l'anneau : a) après oxydation, échantillon RX60\_5 et b) après essai RCT, zoom dans la région équatoriale de l'échantillon RX60\_2 (13% de déformation maximale)

La méthode de dépouillement a été exposée au chapitre 3.4.3. On rappellera que plusieurs grandeurs expérimentales ont été définies afin de quantifier les trois mécanismes d'endommagement

de la zircone (cf. FIG. 5.23) : profondeur de fissure totale, profondeur de bifurcation en « Y », taille de ligament, taille de fragment.

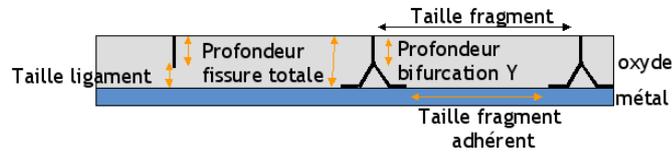


FIG. 5.23 – Grandeurs expérimentales mesurées pour l'analyse de la fissuration de l'oxyde après sollicitation mécanique

#### 5.2.4 Corrélation des grandeurs expérimentales et des déformations locales

Chaque fissure et chaque fragment sont repérés par une abscisse curviligne. Grâce à la modélisation par éléments finis, une corrélation peut être établie entre l'abscisse curviligne et la déformation circonférentielle mécanique de la gaine en peau externe (cf. FIG. 5.24). Dans le cas de l'échantillon RX60\_2, les déformations sont maximales à l'équateur et valent 13%. Puis, les déformations diminuent rapidement sur une zone qui s'étend sur 2 mm de part et d'autre de l'équateur. Les déformations sont particulièrement faibles sur une grande zone de 3 mm puis deviennent négatives en se rapprochant des pôles de l'anneau.

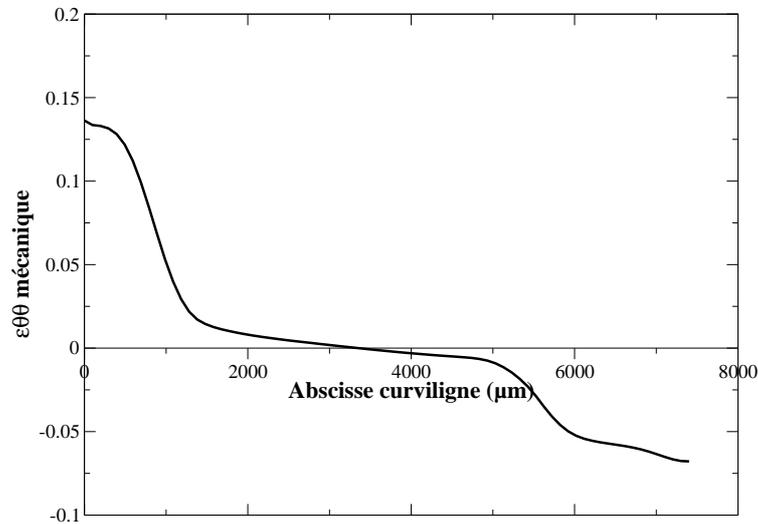


FIG. 5.24 – Calcul des déformations circonférentielles mécaniques en peau externe de l'échantillon RX60\_2

En conclusion, chaque grandeur mesurée (épaisseur d'oxyde, profondeur totale de la fissure radiale, profondeur de bifurcation en « Y », taille du ligament, taille de fragment, taille de fragment adhérent) est donc associée à une déformation mécanique locale, ce qui permet d'associer des phénomènes d'endommagement observés au MEB à des déformations.

### 5.2.5 Validation de la méthodologie de dépouillement

La méthodologie de dépouillement des métallographies et leur corrélation en termes de déformations comporte intrinsèquement quelques sources d'imprécisions :

- la modélisation par éléments finis de l'essai de compression d'anneau oxydé surestime légèrement l'essai puisque la déformation mécanique d'un fragment est supposée constante sur toute sa longueur. Cela peut induire un léger biais dans le calcul des déformations locales.
- le recollement manuel des métallographies après impression sur papier A4 entraîne des imprécisions estimées à 5  $\mu\text{m}$  maximum sur les mesures dans la direction circonférentielle.

Une hypothèse est inhérente à cette méthode, à savoir que les fissures radiales vues sur une coupe métallographique doivent se reproduire selon une distribution identique à un autre endroit de coupe (dans la zone d'intérêt de l'échantillon, i.e. dans les 60% de la longueur de l'anneau). Compte tenu des différentes observations de la couche d'oxyde externe après essai de compression d'anneau, cette hypothèse semble être réaliste. En effet, sur la figure 5.15, les fissures radiales initiées dans l'oxyde externe suivent en première approximation les génératrices de l'anneau. Les fissures vues en coupe sont donc des fissures radiales-axiales.

Une démarche de validation de la méthode de dépouillement a été proposée dans le but d'évaluer la pertinence de cette méthode. Pour cela, les ouvertures de chacune des fissures radiales ont été mesurées sur les tronçons après oxydation. Elles serviront de base à l'évaluation locale de la déformation. En effet, si l'on suppose que la déformation mécanique du fragment de zircon est négligeable, on peut supposer que la déformation de la peau externe de la gaine se traduit par une augmentation de l'ouverture de fissure (cf. FIG. 5.25).

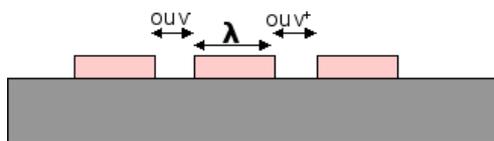


FIG. 5.25 – *Mesure de déformation locale au moyen des ouvertures de fissures*

Avec les notations définies en figure 5.25, la déformation locale est estimée par :

$$\varepsilon_{\theta,mes} = \frac{ouv^+ + ouv^-}{2\lambda} - \varepsilon_{ox}^{t_0} \quad (5.4)$$

où  $ouv^+$ ,  $ouv^-$ ,  $\varepsilon_{ox}^{t_0}$  sont respectivement les ouvertures des fissures encadrant le fragment de taille  $\lambda$  et la déformation mécanique induite par l'oxydation uniquement (calculée par MECOX2D).

Les déformations locales de la gaine calculées par éléments finis sont statistiquement cohérentes avec les déformations locales estimées par la mesure des ouvertures de fissures pour des déformations supérieures à 4% (cf. FIG. 5.26). Lorsque les déformations sont plus faibles, il est en effet difficile de mesurer précisément une ouverture de fissure qui est alors généralement inférieure au micromètre. Les mesures sont de moindre précision. Il n'est donc pas possible d'évaluer la pertinence des résultats de calculs par éléments finis pour des faibles déformations. La bonne cohérence de principe pour des déformations supérieures à 4% tend à valider la méthodologie de dépouillement adoptée.

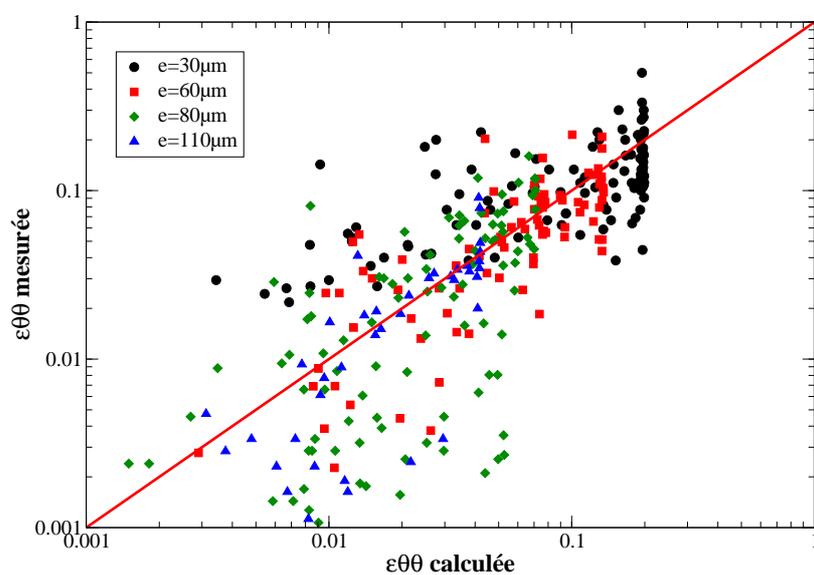


FIG. 5.26 – Comparaison des déformations circonférentielles calculées par éléments finis et mesurées grâce aux ouvertures de fissures

### 5.3 Multifissuration de la zirconé

Cette partie a pour but, d'une part, de mettre en évidence une multifissuration de l'oxyde sous sollicitation mécanique et, d'autre part, de la caractériser. Pour cela, une seule grandeur expérimentale, la taille de fragment, est utilisée pour cette étude. Ce mécanisme est essentiellement illustré sur les mesures issues des échantillons en Zircaloy-4 RXA dont l'épaisseur d'oxyde externe est de 60  $\mu\text{m}$ .

L'évolution de la taille de fragments en fonction de la déformation locale de la gaine est représentée en figure 5.27. La taille de fragment diminue de façon significative sous l'effet des déformations mécaniques. Initialement, pour  $\varepsilon_{\theta\theta} = 0\%$ , la taille de fragment est comprise entre 50  $\mu\text{m}$  et 450  $\mu\text{m}$  et elle est de 250  $\mu\text{m}$  en moyenne. Après 8% de déformation, la taille de fragment moyenne se situe plutôt vers 100  $\mu\text{m}$ . La diminution de la taille de fragment est directement corrélée à l'initiation de nouvelles fissures radiales (par rapport à l'état final d'oxydation). Cette évolution est en accord avec les étapes de l'endommagement de films minces sur substrat ductile, décrites par [Chen 99], [Antunes 02].

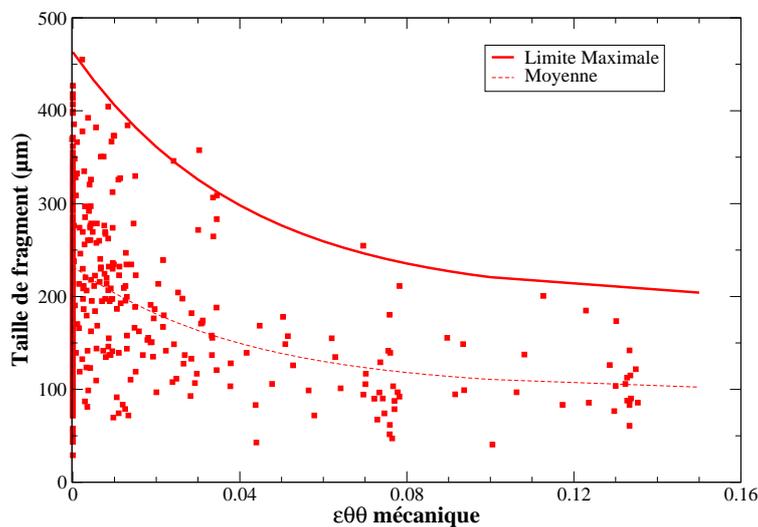


FIG. 5.27 – Évolution de la taille de fragment en fonction de la déformation circonférentielle mécanique. Les mesures ont été effectuées sur les tronçons RX60\_2, RX60\_4, RX60\_6

L'ensemble des données expérimentales dessine une frontière maximale représentée par une courbe sur le graphe 5.27. En effet, à une déformation donnée, aucune mesure de taille de fragment supérieure à la valeur définie par la courbe n'est observée. Cette frontière définit ainsi une **taille de fragment maximale**. Cette limite est également visible sur les autres épaisseurs d'oxyde étudiées : 40  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ , 110  $\mu\text{m}$  (cf. FIG. 5.28).

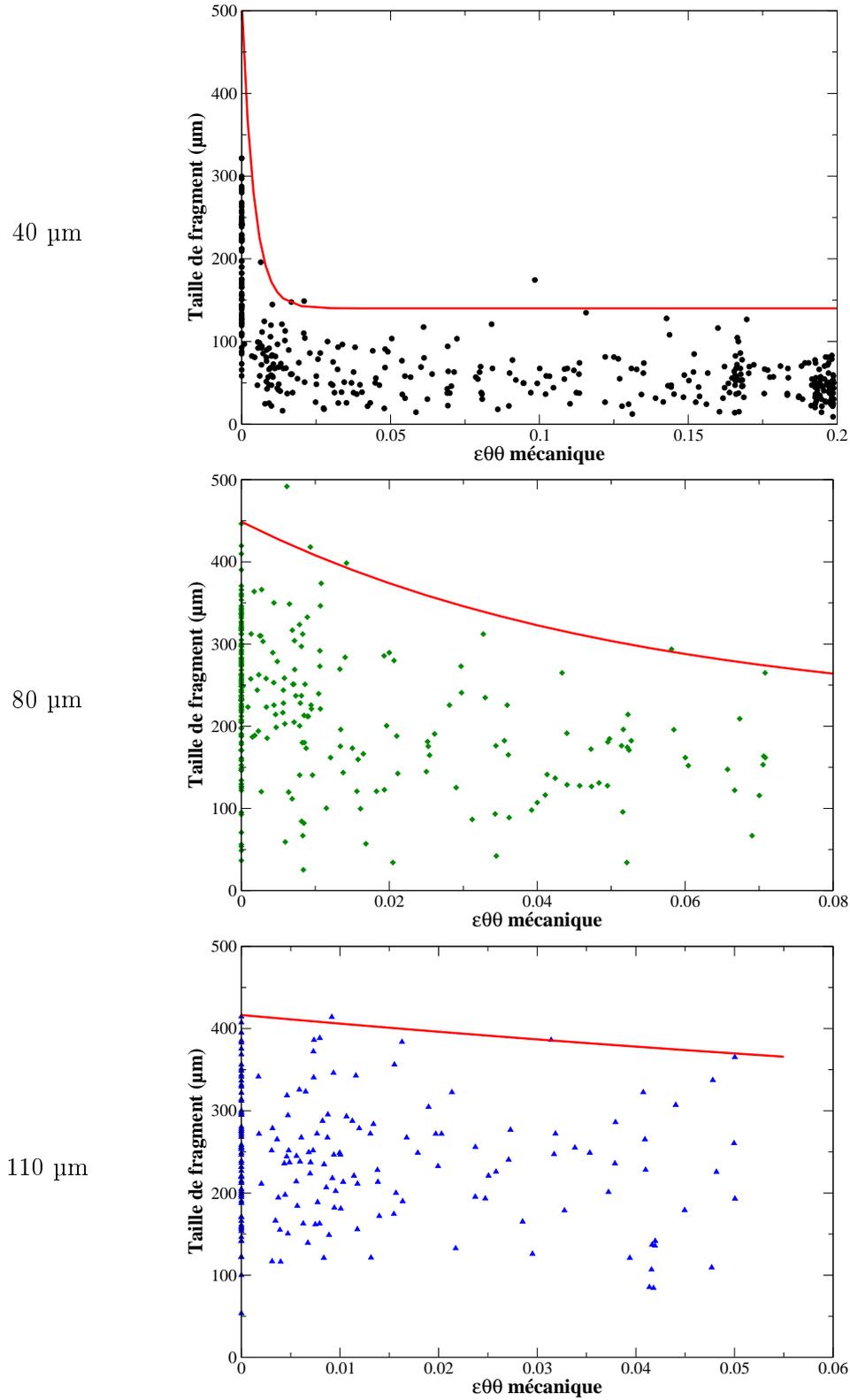


FIG. 5.28 – Évolution de la taille de fragment en fonction de la déformation circonférentielle mécanique pour les autres épaisseurs d'oxyde (40 µm, 80 µm, 110 µm). Les courbes en trait plein constituent les limites maximales de taille de fragment

Les tailles de fragment critique  $\lambda_{max}$  sont modélisées par une loi de même type quelle que soit l'épaisseur d'oxyde.

$$\lambda_{max} = \lambda_{\infty} - (\lambda_{\infty} - \lambda_0) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\theta\theta}}{\varepsilon_0}\right) \quad (5.5)$$

où  $\lambda_{\infty}$ ,  $\lambda_0$  et  $\varepsilon_0$  représentent respectivement la déformation mécanique maximale à saturation de fissuration, la déformation mécanique maximale sans sollicitation mécanique et un paramètre de déformation rendant compte de la vitesse de fissuration au début du chargement mécanique. Ces trois paramètres ont été déterminés par interpolation (cf. TAB. 5.5).

Épaisseur d'oxyde ( $\mu m$ )	40	60	80	110
$\lambda_{\infty}$ ( $\mu m$ )	140,0	197,1	212,6	233,1
$\lambda_0$ ( $\mu m$ )	463,4	463,2	448,9	416,5
$\varepsilon_0$	0,0044	0,0413	0,0525	0,1700

TAB. 5.5 – Paramètres du modèle de taille de fragment critique en fonction de la déformation mécanique

La comparaison des frontières pour les épaisseurs d'oxyde indique notamment que la taille de fragment à saturation augmente avec l'épaisseur d'oxyde (cf. FIG. 5.29). En outre, pour des faibles déformations, la taille de fragment maximale semble diminuer avec l'épaisseur d'oxyde. Il n'y a aucun élément permettant de justifier cette observation a priori. A déformation mécanique nulle, la taille de fragment maximale pour chacune des épaisseurs d'oxyde considérées s'appuie sur un nombre très limité de fragments. Compte tenu de cette remarque, il persiste une incertitude sur le paramètre  $\lambda_0$ . On peut penser néanmoins que le  $\lambda_0$  peut être considéré comme peu influencé par l'épaisseur de zircone. De ce fait, cela renforce l'interprétation faite sur la formation de fragments lors de l'oxydation : les fragments se forment, une fois pour toutes, dans l'oxyde lorsque celui-ci atteint une épaisseur de l'ordre de 40  $\mu m$ . Lors de l'oxydation, il ne semble pas y avoir de fragmentation au-delà de cette épaisseur d'oxyde.

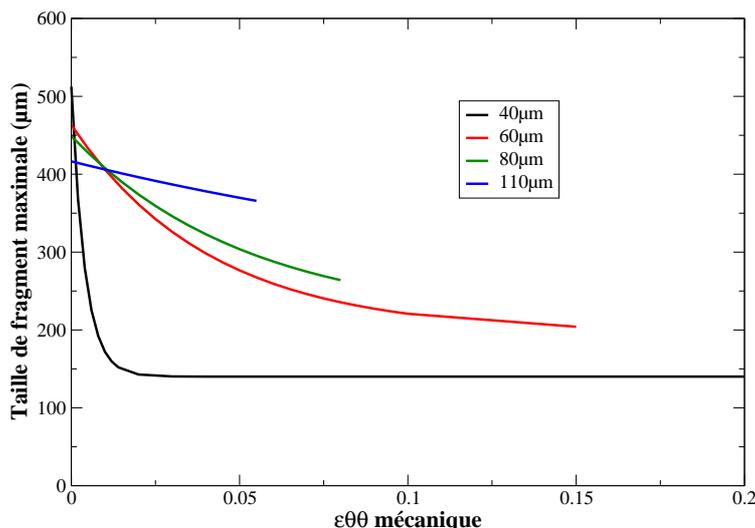


FIG. 5.29 – Évolution de la taille de fragment maximale en fonction de la déformation circonferentielle mécanique

L'avantage des essais de compression d'anneaux se voit très nettement sur ce paramètre. En effet, un seul essai RCT permet de balayer une large gamme de déformations mécaniques. Par exemple, la graphie 5.27 a été générée par l'analyse post-essai de trois essais de compression sur anneaux oxydés. Cela permet donc de disposer rapidement d'un volume conséquent de points expérimentaux. Cependant, compte tenu du fort gradient de déformation sur la circonférence de l'anneau, seulement quelques fragments sont recensés dans certaines plages de déformations. Par exemple, on dénombre uniquement 5 fragments pour une déformation comprise entre 8% et 10% (cf. FIG. 5.27). La limite maximale en termes de taille de fragment repose donc quelquefois sur un faible volume de données. Une étude complémentaire a été entreprise afin de vérifier la pertinence de cette limite. Les essais de pressurisation interne sur tronçons de gaine oxydés induisent des déformations homogènes sur la circonférence de l'anneau. Par conséquent, un relevé analogue des tailles de fragments permet de disposer d'un nombre conséquent de fragments à une déformation donnée. Deux essais de pressurisation interne ont été réalisés sur un tronçon de 70  $\mu\text{m}$  avec  $\varepsilon_{\theta\theta} = 3\%$  d'oxyde et un tronçon de 100  $\mu\text{m}$  avec  $\varepsilon_{\theta\theta} = 1,5\%$  (cf. FIG. 5.30).

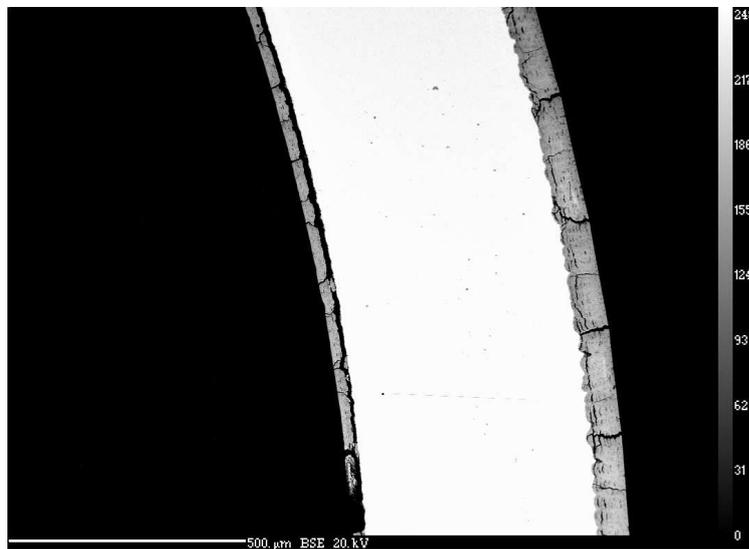


FIG. 5.30 – Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon RX70

La population de fragments de l'échantillon RX70 générée par le chargement de type pressurisation interne est constituée de 180 fragments à la déformation mécanique de 3%. La comparaison de ces résultats avec ceux des résultats sur essais RCT renforce le choix de la limite maximale de taille de fragment (cf. FIG. 5.31). L'essai de pressurisation interne confirme qu'il est un outil très intéressant pour examiner l'évolution de la fissuration de la couche d'oxyde à une déformation donnée. Ces deux types d'essais s'avèrent être au final très complémentaires.

La même démarche a été effectuée sur le tronçon RX90, testé en pressurisation interne à environ 1,5%. Les résultats de cet essai ont été confrontés aux tailles de fragments mesurées sur les échantillons oxydés à 110  $\mu\text{m}$  (cf. FIG. 5.32). Malgré la différence d'épaisseur d'oxyde, la bonne cohérence de prédiction de la limite de fragment est à retenir.

La conclusion de cette étude est que l'on dispose d'un critère de multifissuration de fragments sous sollicitation mécanique. Une réflexion complémentaire a été menée afin de valider et d'enrichir cette approche. Il apparaît évident que la population de fragments à déformation nulle (c'est-à-dire après oxydation) va évoluer. Une modélisation de l'évolution des populations de fragments avec

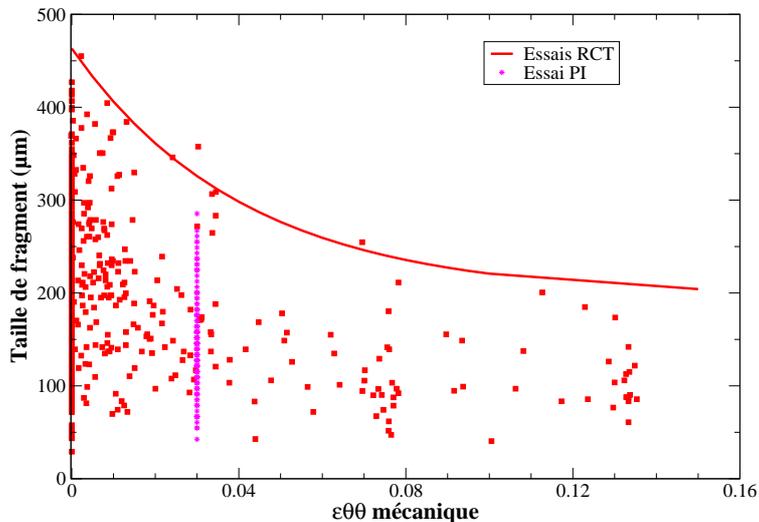


FIG. 5.31 – Taille de fragment en fonction de la déformation déduite d’essais de compression d’an-neau oxydé à 60 μm et d’un essai de pressurisation interne du tronçon oxydé à 70 μm

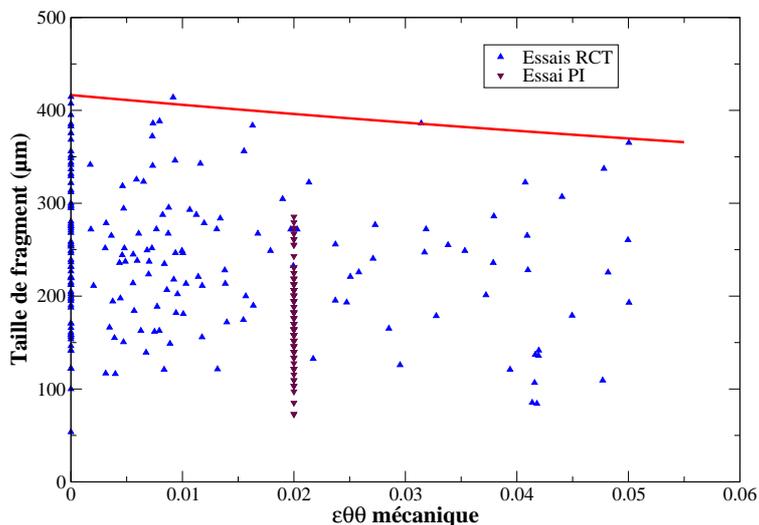


FIG. 5.32 – Taille de fragment en fonction de la déformation déduite d’essais de compression d’an-neau oxydé à 110 μm et d’un essai de pressurisation interne du tronçon oxydé à 90 μm

la déformation paraît intéressante à ce stade. Lorsqu'une déformation mécanique est appliquée à l'oxyde via la gaine, les grands fragments vont se fissurer radialement. On supposera qu'un fragment se fissure à la déformation mécanique maximale définie précédemment et la fissuration se fait au centre du fragment (cf. FIG. 5.33). Par exemple, un fragment de 400  $\mu\text{m}$  se fissure radialement dès 1% de déformation mécanique. Il donne naissance à deux fragments de 200  $\mu\text{m}$  de longueur.

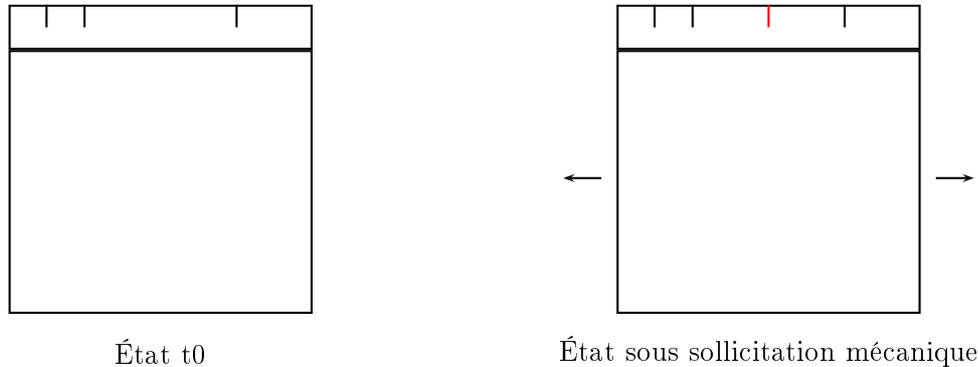


FIG. 5.33 – Modélisation de la multifissuration de la couche d'oxyde

Un modèle d'évolution des populations de fragments a été développé en Fortran 77. L'état initial de la modélisation est issu des relevés sur les tronçons après oxydation : les tailles de fragment sont comprises entre 50  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ , et la moyenne vaut environ 250  $\mu\text{m}$  pour un oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ . A chaque incrément de déformation, une nouvelle évaluation de la population est réalisée. Un calcul a été réalisé pour une déformation mécanique de 3%. Le résultat de la modélisation est présenté en figure 5.34. Les fragments de taille supérieure à 320  $\mu\text{m}$  ont tous été subdivisés en fragments de taille inférieure. On constate d'ailleurs une forte proportion de fragments de taille 200  $\mu\text{m}$ , où l'on retrouve de fragments de génération I (issus de l'oxydation) et des fragments de génération II (issus de la division de fragments de 400  $\mu\text{m}$ ). Une comparaison est alors possible avec les résultats de l'essai de pressurisation interne RX70 dont la déformation circonférentielle est justement de 3%. Une très bonne cohérence de principe avec la modélisation est constatée puisqu'aucun fragment de taille supérieure à 290  $\mu\text{m}$  n'est relevé. De plus, une forte proportion de fragments de taille 200  $\mu\text{m}$  est prédite aussi bien expérimentalement que numériquement. Les différences existant entre les résultats du modèle et ceux des essais peuvent s'expliquer par le fait qu'un fragment d'oxyde ne se fissure pas rigoureusement en son milieu. En outre, il existe une incertitude sur le choix de la courbe de taille de fragment maximal. Cette incertitude peut s'estimer généralement à 50  $\mu\text{m}$  au maximum quelle que soit l'épaisseur d'oxyde.

En conclusion, le mécanisme de fissuration est maintenant bien appréhendé :

- le principe de fissuration d'un fragment à partir d'une déformation critique semble acquis puisque des modélisations d'évolution de population sont cohérentes avec les relevés expérimentaux,
- la taille de fragment maximale est caractérisée en fonction de la déformation. Il semble persister une incertitude de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  sur cette limite.

Ces aspects s'appuient uniquement sur des analyses des données expérimentales. Un prolongement de cette étude sera présenté au chapitre 6. En effet, il est intéressant de déterminer non pas une déformation de gaine conduisant à la fragmentation de la zircone, mais plutôt une contrainte à rupture de la zircone.

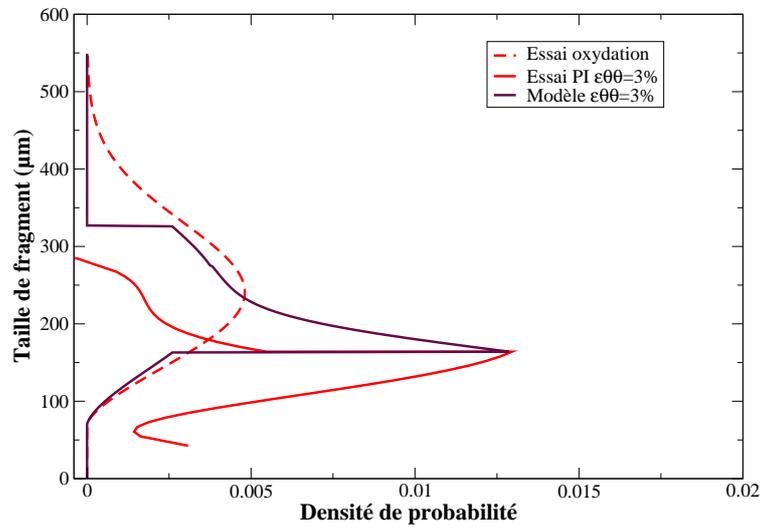


FIG. 5.34 – Évolution des populations des tailles de fragment initiales, puis soumises à une déformation mécanique de 3% (modèle et essai de pressurisation interne)

## 5.4 Propagation des fissures radiales

Un deuxième mécanisme d'endommagement de la zircone sous sollicitation mécanique est la propagation des fissures radiales initialement formées lors de l'oxydation. Les fissures créées lors de la multifissuration se propagent également vers l'interface. La taille de ligament des fissures a été relevée en fonction de la déformation mécanique (cf. FIG. 5.35). On rappelle que la taille de ligament correspond à la longueur non fissurée de la zircone suivant la direction radiale de l'échantillon. La taille de ligament initiale correspond à la taille de ligament mesurée sur les échantillons après oxydation. Elle est comprise entre 15  $\mu\text{m}$  et 45  $\mu\text{m}$ . La taille de ligament décroît très fortement dès les premières déformations mécaniques. Dès lors, il est intéressant de concentrer l'analyse sur les faibles déformations (cf. FIG. 5.36). A partir d'une déformation de 2%, toutes les fissures se sont totalement propagées jusqu'à l'interface métal-oxyde pour une couche d'oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ . Pour les autres épaisseurs d'oxyde étudiées dans ce travail, nous retrouvons le même résultat en terme de déformations mécaniques critiques (2%) (cf. FIG. 5.37).

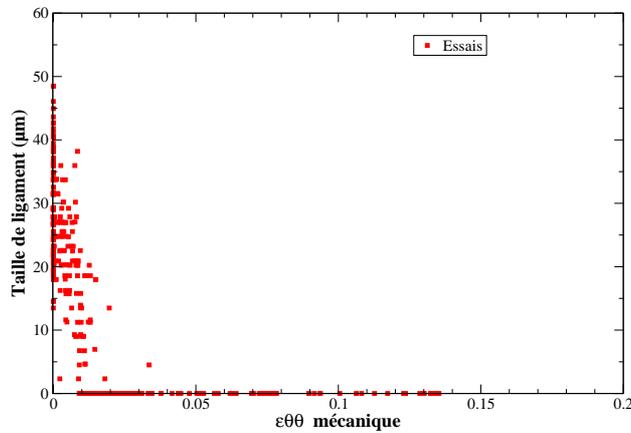


FIG. 5.35 – Taille de ligament en fonction de la déformation déduite d'essais de compression d'anneaux oxydés à 60  $\mu\text{m}$

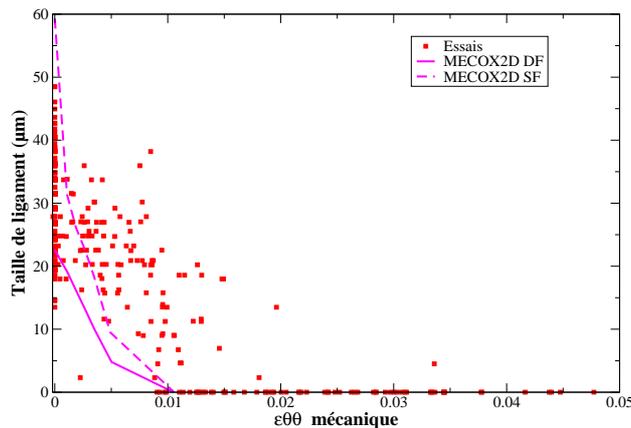


FIG. 5.36 – Taille de ligament en fonction de la déformation déduite d'essais de compression d'anneaux oxydés à 60  $\mu\text{m}$ , pour des déformations inférieures à 5%

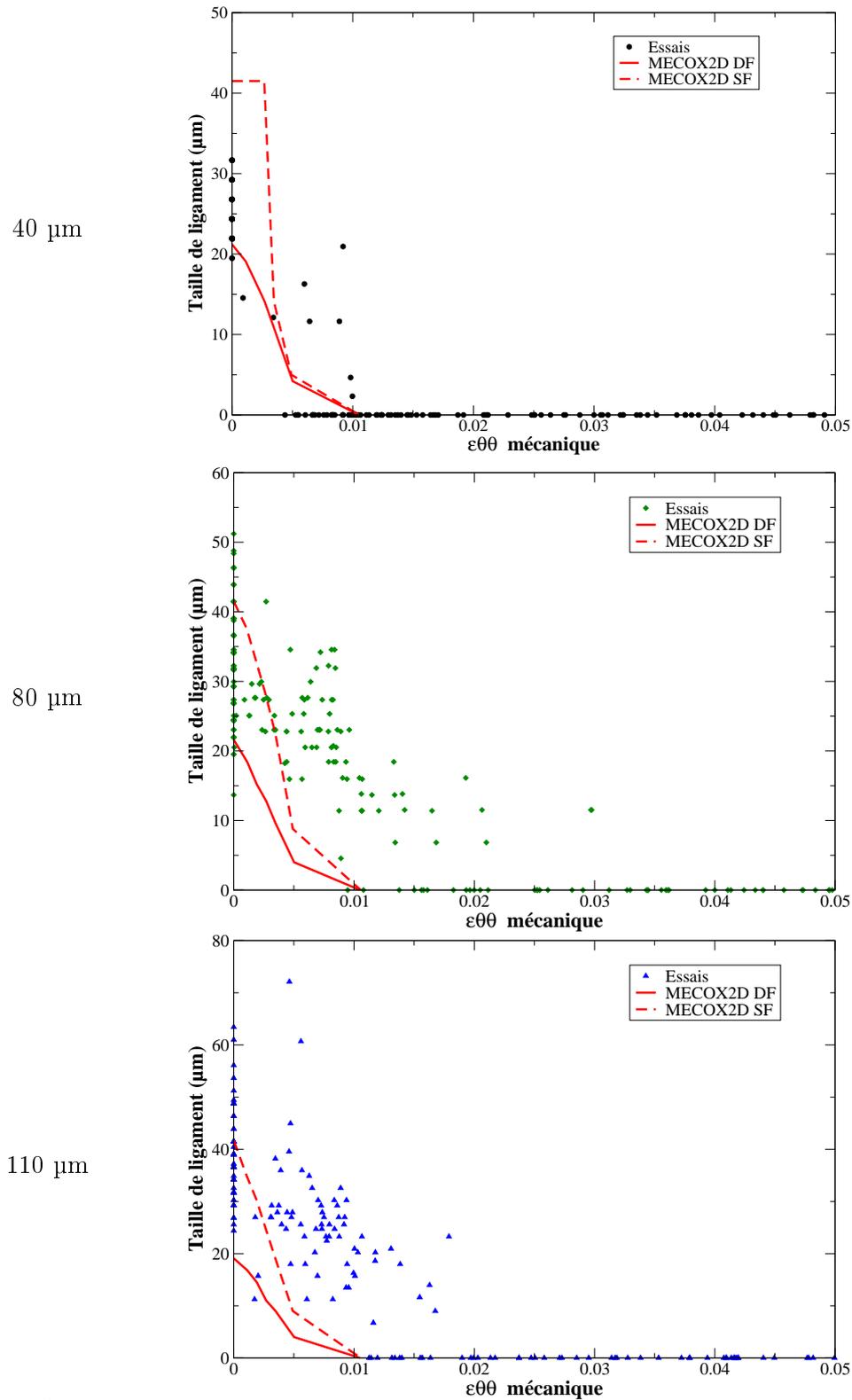


FIG. 5.37 – Évolution de la taille de ligament en fonction de la déformation circonférentielle mécanique pour les autres épaisseurs d'oxyde (40 µm, 80 µm, 110 µm), pour des déformations inférieures à 5%

Une modélisation de la propagation de ces fissures radiales est possible au moyen du code MECOX2D, développé pour la mécanique de l'oxydation. En effet, l'équation d'équilibre fait apparaître un terme de contrainte externe appliqué au système. Ce terme est donc utilisé pour solliciter mécaniquement l'oxyde après le transitoire thermique de l'oxydation. Le chargement thermomécanique simulé avec MECOX2D pour modéliser la propagation des fissures est illustré en figure 5.38. Ce chargement simule la période d'oxydation en four, puis le retour à température ambiante et finalement le chargement mécanique de l'essai RCT à température ambiante.

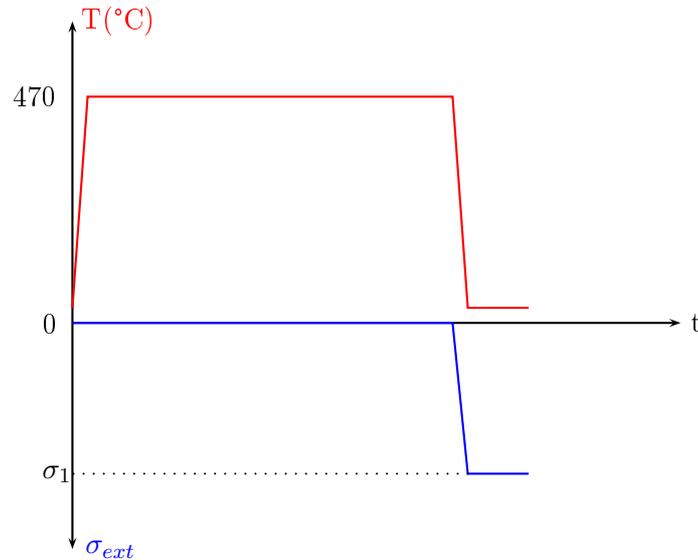


FIG. 5.38 – *Chargement thermomécanique pour la modélisation de la propagation de fissure avec MECOX2D*

Sous l'hypothèse des déformations planes, les composantes circonférentielles  $\sigma_{\theta\theta}^{ext}$  et axiales  $\sigma_{zz}^{ext}$  du vecteur des contraintes externes  $\bar{\sigma}^{ext}$  (cf. chapitre 4) sont liées, pour un comportement élastique du métal, par la relation :

$$\sigma_{\theta\theta}^{ext} \approx \nu^m \sigma_{zz}^{ext} \quad (5.6)$$

où  $\nu^m$  est le coefficient de Poisson du métal.

Dans le domaine élastique, le coefficient de Poisson vaut 0,325. Cependant, dans le domaine plastique, l'incompressibilité du matériau induit entraîne le fait que ce coefficient de Poisson est égal à 0,5. De manière à traiter simplement toute la gamme de déformations balayées au cours des essais RCT, on retiendra que la biaxialité des contraintes externes est donnée par la relation 5.6 avec  $\nu^m = 0,5$ . Ainsi, cette biaxialité est retenue pour les simulations de propagation radiale de fissures par MECOX2D.

Deux types de modélisations ont été effectuées avec MECOX2D : une phase d'oxydation en double face ou en simple face, suivie de la phase de chargement mécanique (via la contrainte externe). Pour une épaisseur d'oxyde de 60  $\mu\text{m}$ , formée en simple face sur une gaine, aucune fissure n'est attendue à l'issue de l'oxydation (cf. FIG. 5.36). Dès les premiers % de déformation, une fissure s'initie et se propage rapidement dans l'oxyde. A partir de 0,5% de déformation, le métal devient plastique et la propagation de la fissure s'accélère jusqu'à atteindre l'interface à 1% de déformation circonférentielle. Pour une modélisation en oxydation double face, une fissure existe à l'issue de la

phase d'oxydation et celle-ci se propage dans l'oxyde et atteint l'interface pour une déformation de 1% (identique au cas simple face). La propagation via le code MECOX2D est légèrement plus rapide que celle observée lors des essais mais l'accord reste satisfaisant. Ces conclusions sont également valables pour les autres épaisseurs d'oxyde (cf. FIG. 5.37).

Il a été mentionné que les fissures atteignent l'interface pour une déformation mécanique de 2%. Selon les zones en circonférence de l'anneau, les fissures ont un trajet de fissuration exclusivement radial ou en « Y ». Certaines fissures radiales bifurquent donc lorsqu'elles s'approchent de l'interface. La profondeur de bifurcation en « Y » a été mesurée pour chaque fissure repérée sur les métallographies post-essais des échantillons RX60 uniquement. Les fissures ont été classifiées en deux catégories :

- les fissures totalement radiales (de la peau externe jusqu'à l'interface),
- les fissures en forme de « Y ».

Des intervalles de déformation ont été considérés afin d'étudier la fraction de fissure en forme de « Y ». Chaque point de la figure 5.39 concerne une population totale de fissures d'au moins 25 éléments. Nous constatons que les fissures en forme de « Y » sont préférentiellement localisés dans les zones équatoriales, c'est-à-dire de très fortes déformations. Une zone de l'anneau sollicitée en déformation à 10% induit plus de 80% de fissures radiales dans l'oxyde.

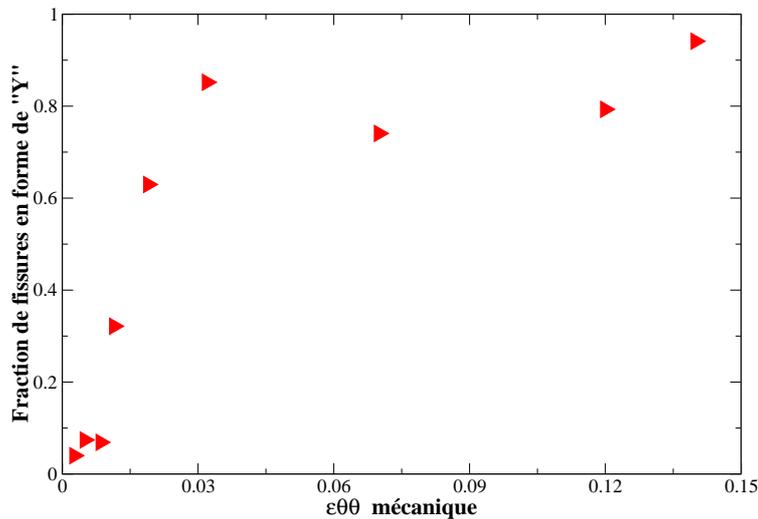


FIG. 5.39 – Fraction de fissures en forme de « Y » en fonction de la déformation mécanique pour un oxyde de 60 µm

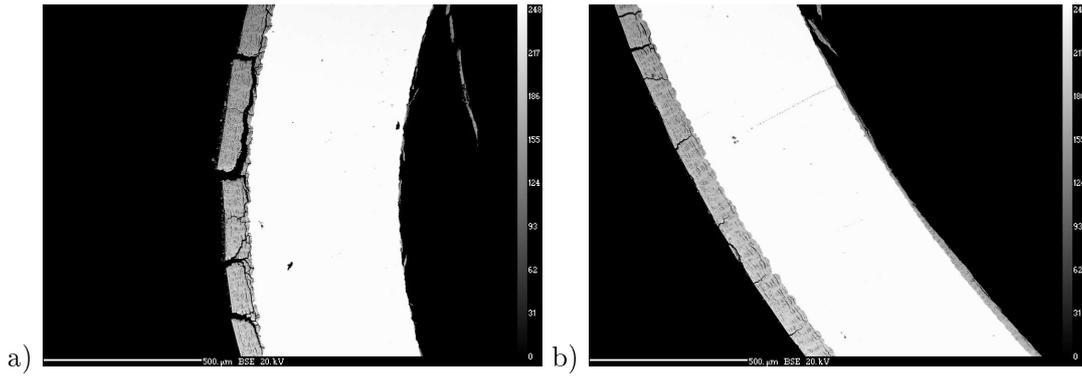


FIG. 5.40 – Métallographies MEB en mode BSE de l'échantillon RX80\_6 (région équatoriale de forte déformation (a), région de faible déformation (b))

## 5.5 Desquamation de la zircone

Un troisième mécanisme d'endommagement de la couche d'oxyde a été identifié, la desquamation de fragments d'oxyde. Pour la caractériser, on utilisera les relevés de taille de fragment et de taille de fragment adhérent (définie par la longueur non fissurée d'un fragment dans la direction circonférentielle) (cf. FIG. 5.41).

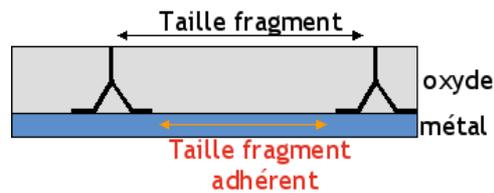


FIG. 5.41 – Grandeurs expérimentales mesurées pour l'évaluation de la desquamation de fragment d'oxyde

Sous l'effet du chargement mécanique, la fissure radiale bifurque à l'approche de l'interface métal-oxyde et se propage le long de l'interface. Dès que la distance de propagation de la fissure dans la direction circonférentielle atteint la taille de fragment, celui-ci n'est donc plus adhérent à la gaine. On peut donc considérer qu'un fragment fissuré radialement et circonférentiellement est desquamé. On définit donc une grandeur locale, appelée fraction de desquamation du fragment  $f_{desq}$ , permettant d'évaluer la propension d'un fragment à se desquamer.

$$f_{desq} = 1 - \frac{\lambda}{\lambda_{adherent}} \quad (5.7)$$

où  $\lambda$  et  $\lambda_{adherent}$  sont respectivement la taille de fragment et la longueur non fissurée du fragment.

Des illustrations de fraction de desquamation de fragment sont présentées en figure 5.42.

Dans un premier temps, l'étude de la desquamation est abordée dans l'optique de la détermination d'un critère mécanique de desquamation en déformation. L'évolution de la fraction de desquamation en fonction de la déformation mécanique appliquée au fragment paraît être intéressante. Cette évolution est représentée en figure 5.43 dans le cas d'un tronçon oxydé à 60 µm. Une

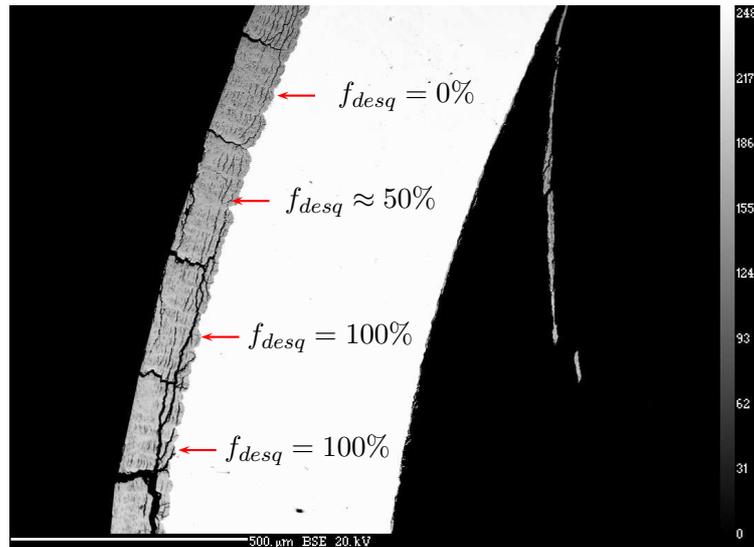


FIG. 5.42 – Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon RX110\_1 et illustration de la fraction de desquamation des fragments d'oxyde

tendance à l'augmentation de la fraction de desquamation avec la déformation est observée, mais les résultats restent très dispersés. Il est difficile de déduire un critère déterministe de desquamation à partir de ce graphe. En ce qui concerne les autres épaisseurs d'oxyde, la même indétermination persiste.

La dispersion des données expérimentales trouve une explication en figure 5.44. Les fragments ont été classés en trois catégories : non desquamés ( $f_{desq} < 0,1$ ), peu desquamés ( $0,1 < f_{desq} < 0,5$ ), fortement ou totalement desquamés ( $f_{desq} > 0,5$ ). On visualise pour chaque épaisseur la proportion de chacune de ces catégories dans une plage de déformation de 2% d'amplitude. Le nombre de fragments par plage de déformations est supérieur à 10, à l'exception des plages dans lesquelles figure une étoile. Tout d'abord, l'augmentation du nombre de fragments fortement desquamés avec la déformation est confirmée. Mais, cette représentation graphique confirme surtout qu'une approche déterministe de la desquamation n'est pas adaptée. En effet, pour un tronçon oxydé à 40 µm, il existe en permanence des fragments non desquamés et des fragments partiellement desquamés pour toutes les déformations explorées. Un critère déterministe en déformation serait donc très simpliste.

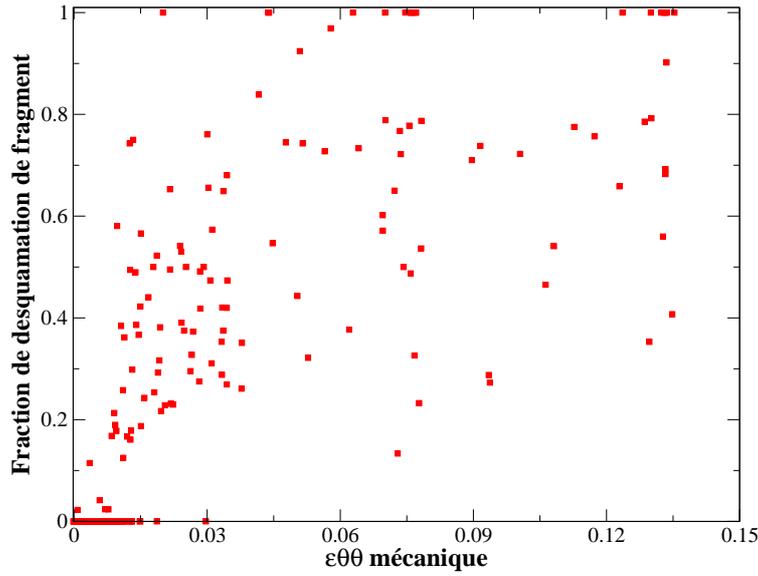


FIG. 5.43 – Évolution de la fraction de desquamation des fragments en fonction de la déformation mécanique, cas d'un tronçon oxydé à 60  $\mu\text{m}$

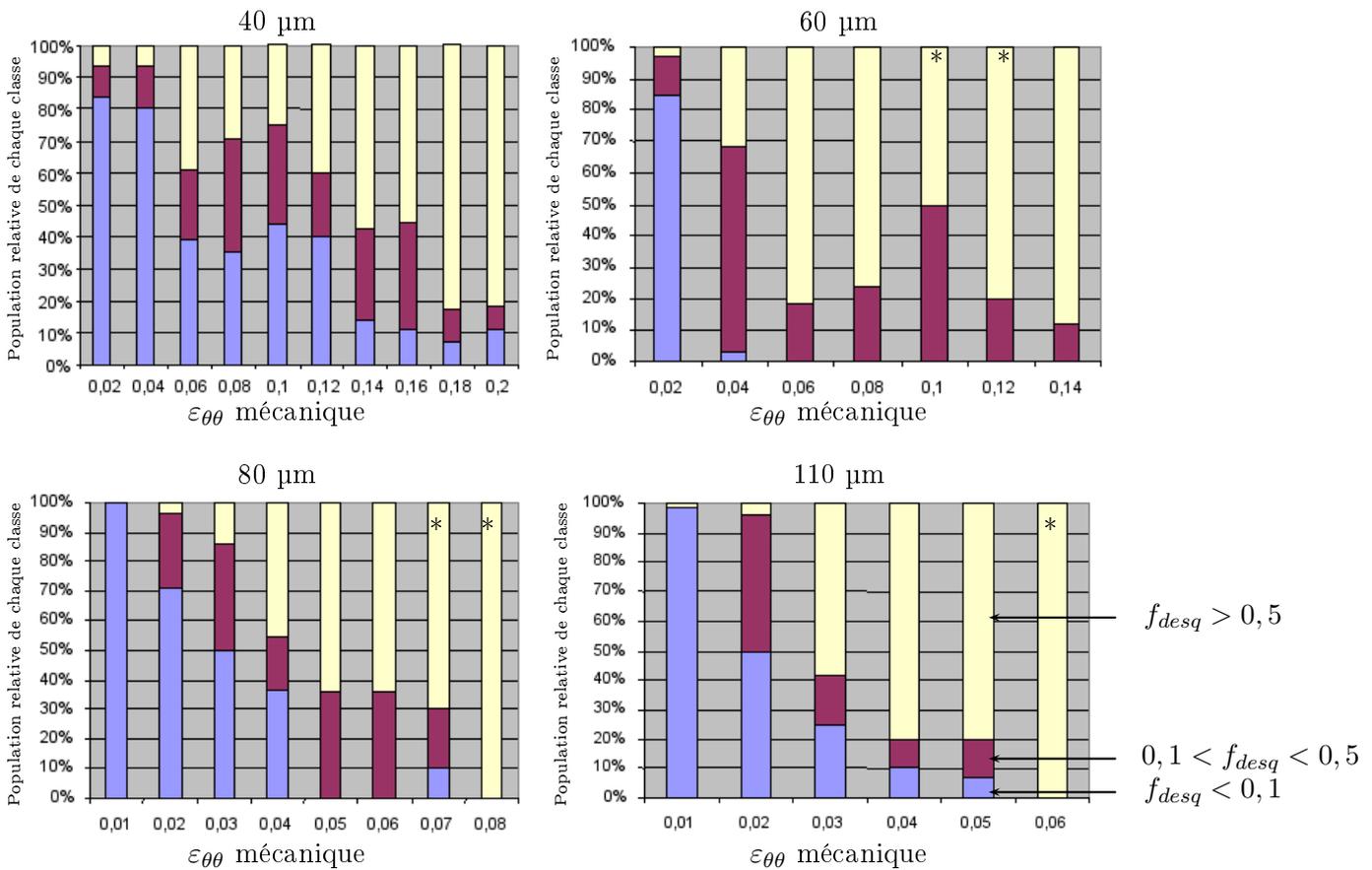


FIG. 5.44 – Répartition des populations de fragments non desquamés ( $f_{desq} < 0,1$ , en bleu), peu desquamés ( $0,1 < f_{desq} < 0,5$ , en bordeaux), partiellement ou totalement desquamés ( $f_{desq} > 0,5$ , en jaune) en fonction de la déformation. L'étoile \* signifie que le nombre de fragments dans la gamme de déformation considérée est faible (inférieur à 10)

Dans un deuxième temps, une approche probabiliste est envisagée. Ce qui rend l'approche déterministe difficilement exploitable, c'est l'usage de la fraction de desquamation du fragment. Cette grandeur est effectivement locale et ne rend pas compte de la réalité ou non de la desquamation d'un fragment. Autrement dit, un fragment dont la fraction de desquamation est égale à 100% est quelquefois présent sur les métallographies comme par exemple les deux fragments de la figure 5.42. En réalité, la desquamation se concrétise plus précisément par l'arrachement d'un fragment d'oxyde. La desquamation au sens propre est visible sur une métallographie par un trou entre deux fragments d'oxyde, comme sur la photo 5.45.

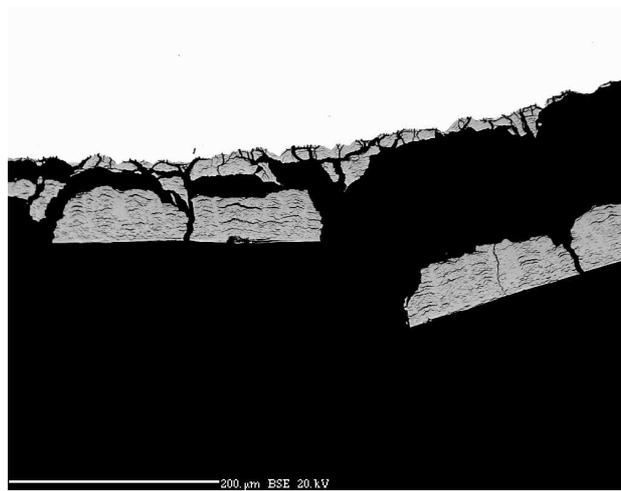


FIG. 5.45 – Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon RX60\_3 à l'équateur

Il paraît donc intéressant de distinguer deux notions que l'on introduit (cf. FIG. 5.46).

- la desquamation locale est décrite par la fraction de desquamation. Un fragment de  $f_{desq} = 1$  peut encore être visible sur la métallographie.
- la desquamation globale est identifiable par des « trous » dans la couche d'oxyde sur une métallographie. Elle va entraîner un refroidissement plus efficace de la gaine dans la zone desquamée.

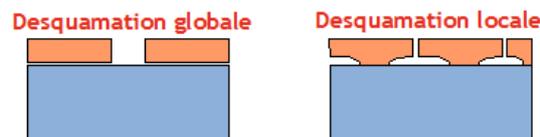


FIG. 5.46 – Distinction de la desquamation locale et globale

Sur la figure 5.47, trois catégories de desquamation ont été introduites : non desquamés ( $f_{desq} < 0,1$ ), partiellement desquamés ( $0,1 < f_{desq} < 0,9$ ), totalement desquamés ( $f_{desq} > 0,9$ ). Ce graphe confirme la difficulté d'un critère déterministe de desquamation. En effet, par exemple, pour un oxyde d'environ 40 µm et une déformation mécanique de 15%, les trois populations de fragments sont observables en proportion équivalente.

La limite de début de desquamation globale est définie comme étant la déformation à partir de laquelle un fragment atteint la desquamation totale  $f_{desq} > 0,9$ . Pour cela, la figure 5.48 ne montre que les fragments complètement desquamés. La déformation mécanique de début de desquamation

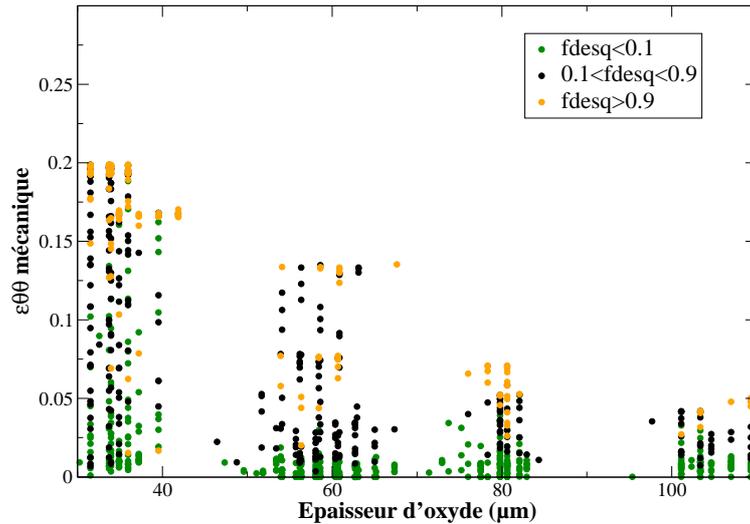


FIG. 5.47 – Visualisation des déformations mécaniques des fragments classifiés en trois catégories : non desquamés ( $f_{desq} < 0,1$ ), partiellement desquamés ( $0,1 < f_{desq} < 0,9$ ), totalement desquamés ( $f_{desq} > 0,9$ )

est évaluée à 2%. Cette limite est nécessairement conservative, compte tenu de la discussion de la figure 5.44. Il est important de noter que cette limite repose essentiellement sur trois fragments totalement desquamés. Une forte proportion de fragments totalement desquamés est localisée à des déformations plus importantes : pour un oxyde de 60  $\mu\text{m}$ , on recense quatre fragments complètement desquamés pour une déformation de 5%. La limite de début de desquamation, définie de manière très conservative, pourrait en réalité se situer à des déformations plus importantes (limite rouge représentée par des tirets).

Une autre frontière peut être définie : il s'agit de la limite de desquamation totale. En effet, à proximité de cette limite, les fragments partiellement desquamés sont quasiment inexistantes, laissant place à environ 100% de fragments desquamés. Autrement, pour une déformation supérieure à cette limite, il est acquis que la couche sera totalement desquamée (que ce soit d'un point de vue local ou global). Cette limite présente un intérêt limité pour les modélisations de la desquamation puisqu'il est important de disposer d'un critère de début de desquamation.

Un certain nombre d'essais de compression d'anneau oxydés complémentaires ont été réalisés à 20°C afin de valider ou non la limite de début de desquamation. Pour chacune des épaisseurs d'oxyde considérées, deux essais RCT ont été effectués jusqu'à une déformation mécanique maximale de l'ordre de la déformation limite de début de desquamation. Ces échantillons ont été enrobés, puis polis et observés au microscope optique. Ces essais n'ont pas été analysés comme ceux évoqués jusqu'à présent mais plutôt de façon binaire : dans la zone de plus forte déformation, on a simplement vérifié s'il y avait un début de desquamation globale ou non. Les résultats sont présentés en figure 5.49. La limite de début de desquamation est légèrement surestimée par l'approche globale. On rappellera que la limite de début de desquamation repose essentiellement sur trois fragments totalement desquamés. La frontière que semble dessiner l'analyse binaire des essais RCT est plutôt compatible avec la frontière en tirets. Celle-ci est également compatible avec l'approche globale décrite précédemment si l'on excepte les trois points dispersés. Par souci de conservatisme, la limite de début de desquamation est choisie comme étant la limite définie par l'approche globale.

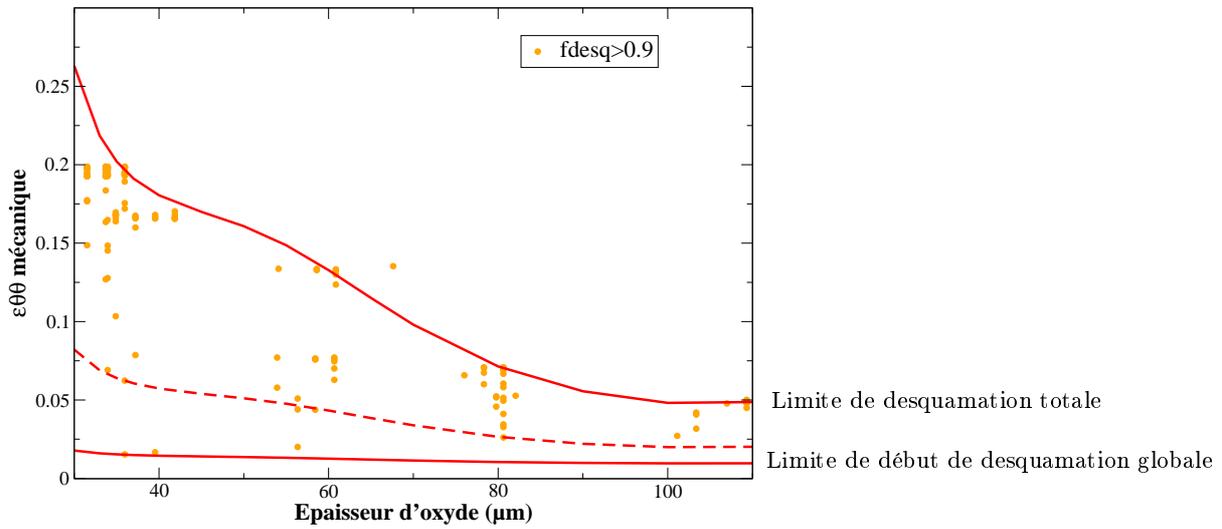


FIG. 5.48 – Visualisation des déformations mécaniques des fragments totalement desquamés ( $f_{desq} > 0,9$ )

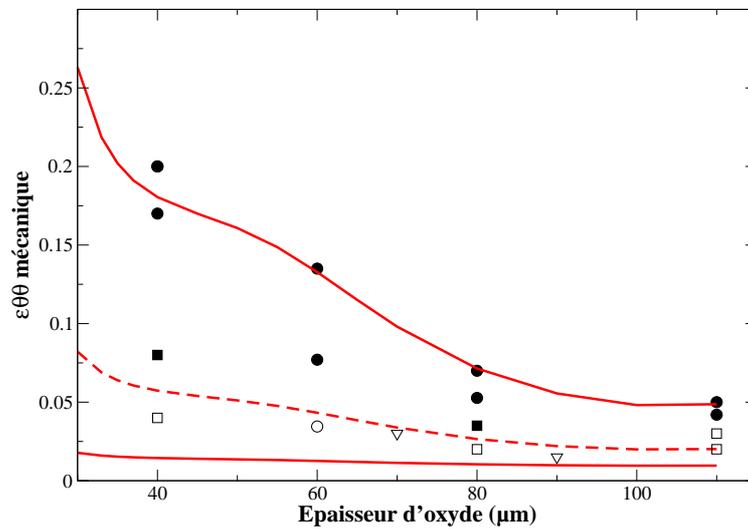


FIG. 5.49 – Approche « binaire » des essais complémentaires vis-à-vis de la limite de début de desquamation globale. Les motifs pleins indiquent de la desquamation globale. Les motifs vides signifient une absence de desquamation globale. Les ronds désignent les essais détaillés particulièrement dans ce travail, les carrés désignent les essais binaires complémentaires et les triangles concernent les essais de pressurisation interne

## 5.6 Synthèse

Dans ce chapitre, une méthodologie d'interprétation des essais de compression d'anneaux a été développée. Les essais de compression d'anneau non oxydés constituent un moyen de caractérisation expérimentale des propriétés mécaniques des matériaux de gainage. Cette technique présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en œuvre par comparaison, par exemple, aux essais de traction sur anneaux, qui nécessitent un usinage conséquent de l'éprouvette et une maîtrise des effets de frottement mors-éprouvette.

L'influence de la couche d'oxyde sur la réponse mécanique d'un essai de compression d'anneau oxydé a ensuite été démontrée. L'oxyde en traction n'a que peu d'influence sur le comportement mécanique de la gaine. À l'inverse, l'oxyde sollicité en compression induit une rigidification significative de la gaine.

Une méthodologie de dépouillement des observations métallographiques post-essais des échantillons ayant subi un essai RCT a été développée et validée. Des relevés de taille de fragments, de taille de ligaments et de fractions de desquamation ont ainsi été effectués et corrélés aux déformations mécaniques locales.

Trois mécanismes d'endommagement ont été identifiés grâce à l'analyse des données expérimentales et sont schématisés en figure 5.50 :

- la multifissuration de fragments sous sollicitation mécanique. Un critère en déformation de fissuration radiale des fragments a été identifié,
- la propagation radiale des fissures sous sollicitation mécanique. Il a notamment été démontré qu'une déformation de 2% entraîne la propagation quasi-complète des fissures radiales jusqu'à l'interface métal-oxyde.
- Un critère de desquamation globale a pu être mis en évidence : à partir de 2% de déformation mécanique, un fragment se détachera de l'interface métal-oxyde. Ce critère sous-estime la déformation de début de desquamation d'au maximum 2-3% mais il est donc de ce point de vue conservatif.

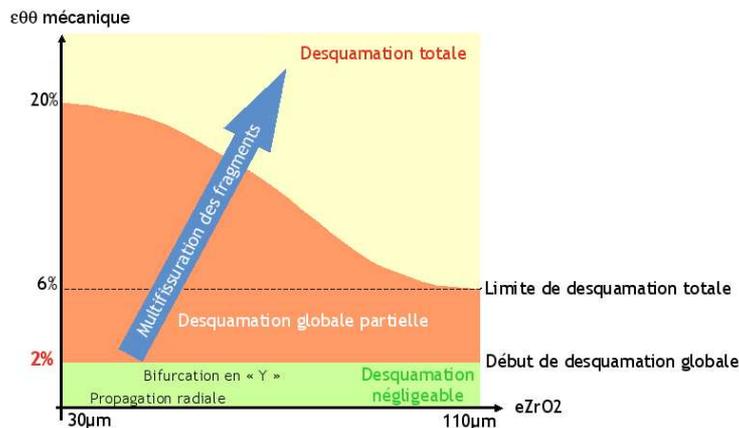


FIG. 5.50 – Synthèse des mécanismes d'endommagement sous sollicitation mécanique de la couche d'oxyde formée en air à 470°C

*Les mécanismes ont été caractérisés pour une couche d'oxyde formée en air à 470°C. Il a été montré que cet oxyde n'est pas parfaitement représentatif. Une discussion vis-à-vis du matériau oxydé en vapeur à 400°C, censé être plus représentatif, peut être engagée.*

## 5.7 Discussions sur les mécanismes d'endommagement d'une couche d'oxyde formée en vapeur à 400°C

Des essais mécaniques de compression ont été réalisés à 20°C sur un échantillon oxydé en vapeur à 400°C. La courbe force-déplacement de l'essai U486\_2 montre une rupture prématurée de l'anneau (cf. FIG. 5.51). Le déplacement maximal de la traverse a atteint 1,2 mm, et celui-ci n'est probablement pas suffisant pour mettre en évidence un endommagement significatif de la la couche d'oxyde. L'échantillon s'est même rompu aux deux pôles et aux deux équateurs, conduisant à réduire l'échantillon en quatre morceaux. Cette observation justifie, a posteriori, les conditions d'oxydation de l'étude. En effet, dans le cas d'une oxydation en vapeur, il est attendu que la teneur en hydrures de l'échantillon soit nettement plus importante que dans le cas d'une oxydation en air. L'effet fragilisant des hydrures sur les gaines a été mis en évidence à de nombreuses reprises dans la littérature (on citera notamment [Grange 98] et [Le Saux 08]). Une solution pour contourner cette difficulté a consisté à réaliser l'essai de compression d'anneau oxydé en vapeur à température plus importante, ce qui entraîne, d'une part la dissolution partielle des hydrures dans la matrice de zirconium ([Kearns 67], [Zhang 92]) et, d'autre part une ductilité accrue du métal de base. Leur effet fragilisant est ainsi atténué. Il est alors possible de réaliser un essai RCT à 350°C jusqu'à un déplacement maximal de la traverse d'au moins 4,5 mm (cas de l'échantillon U485\_3).

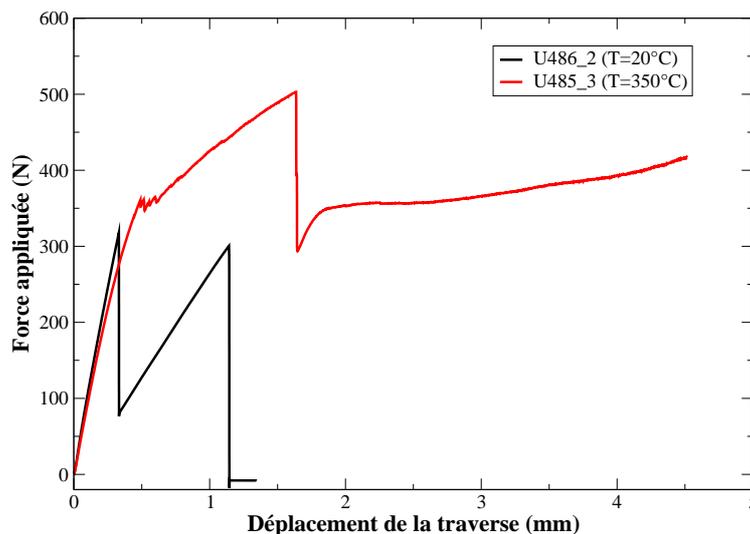


FIG. 5.51 – Courbe force-déplacement des échantillons U486\_2 (essai RCT à 20°C) et U485\_3 (essai RCT à 350°C)

Des métallographies post-essais ont été réalisées sur l'échantillon U485\_3. Les grandeurs expérimentales mesurées n'ont pu être corrélées aux déformations mécaniques locales car les propriétés mécaniques de l'échantillon (avant oxydation en vapeur à 400°C) ne sont pas suffisamment maîtrisées pour simuler la réponse mécanique de l'essai RCT. Une densification des fissures dans l'oxyde soumis à des déformations est tout de même observée : les tailles moyennes de fragments avant essai sont plutôt de l'ordre de 80  $\mu\text{m}$  (U485\_2) alors qu'elles sont plutôt de l'ordre de 60  $\mu\text{m}$  après essai RCT (U485\_3) (cf. FIG. 5.52). De plus, les fissures radiales ont un trajet de propagation exclusivement radial. De rares bifurcations « en Y » sont observées (cf. FIG. 5.53). Les fissures radiales ayant atteint l'interface métal-oxyde ne se propagent pas ensuite le long de l'interface métal-oxyde. Par conséquent, aucune desquamation sur cet échantillon n'est observée. Certaines

fissures radiales pénètrent même dans le métal, qui est localement fragilisé probablement soit par la présence d'hydrures radiaux, soit par la diffusion d'oxygène dans le métal.

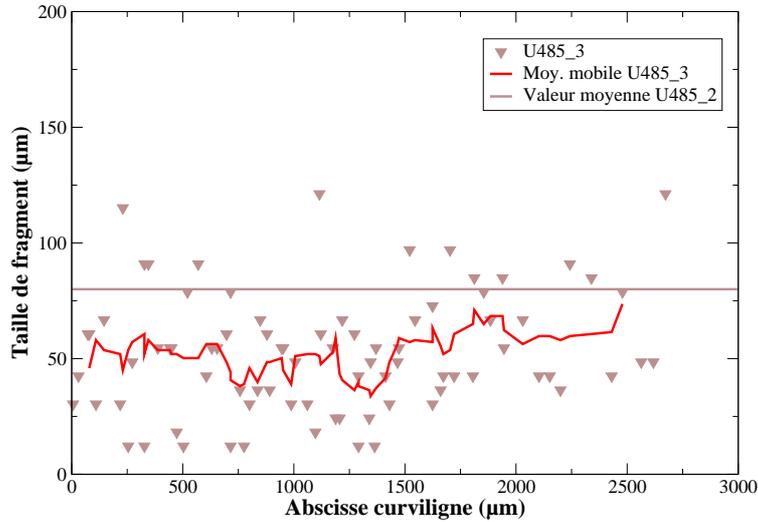


FIG. 5.52 – Taille de fragments en fonction de l'abscisse curviligne pour l'échantillon U485\_3. L'origine de l'abscisse curviligne est à l'équateur

L'absence constatée de desquamation semble être liée à la faible porosité linéique dans la direction circonférentielle de l'oxyde. Dans le cas d'une oxydation en air, ces fissures circonférentielles contribuent à la bifurcation de la fissure à l'interface et à sa propagation le long de l'interface induisant l'écaillage du fragment. La faible porosité linéique (cf. FIG. 5.54) semble induire la propagation rapide des fissures radiales jusqu'à l'interface.

*Les mécanismes d'endommagement de la zircone ont été caractérisés par la définition de critères. Un effet marqué de la porosité linéique circonférentielle de la couche d'oxyde semble apparaître. L'endommagement de la couche d'oxyde sous sollicitation mécanique sera donc modélisée et l'effet de la porosité pourra être discutée.*

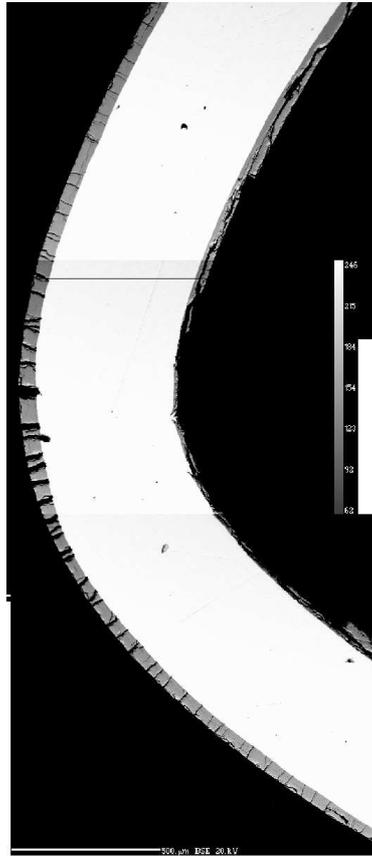


FIG. 5.53 – Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon U485\_3



FIG. 5.54 – Métallographie MEB en mode BSE de l'échantillon U485\_2



# Chapitre 6

## Modélisation de la multifissuration de la zircone

L'analyse des essais a permis d'identifier trois mécanismes d'endommagement de la zircone : multifissuration de la couche d'oxyde, propagation des fissures radiales, desquamation de fragment d'oxyde.

Il est attendu un effet conséquent des nombreuses fissures circonférentielles présentes dans la couche d'oxyde dans la mesure où celles-ci constituent une barrière à la transmission des efforts de cisaillement. De plus, pour décrire en détails le processus de desquamation, il est nécessaire de décrire l'interaction fissure radiale-fissures circonférentielles. Cette étude pourrait être menée au moyen d'outils de la mécanique linéaire de la rupture. L'étude complète, incluant la modélisation de la desquamation, n'a pu être menée dans le temps disponible de la thèse. On va cependant s'attacher dans ce chapitre à démontrer l'influence des porosités circonférentielles sur la multifissuration. Il s'agit d'une étape nécessaire mais non suffisante pour la description du processus complet d'endommagement de la zircone.

Le mécanisme de multifissuration de l'oxyde a été caractérisé par la définition d'une limite maximale de taille de fragments à une déformation donnée. Dans le cas présent, une formulation du critère en contrainte à rupture plutôt qu'en déformation à rupture paraît plus pertinente vis-à-vis des modélisations de ce type d'endommagement. Dans ce cadre, il est nécessaire de déterminer les distributions de contraintes dans le fragment d'oxyde. Des modélisations par éléments finis de zircone dense et de zircone poreuse sont envisagées pour mettre en évidence l'influence des fissures circonférentielles sur la distribution des contraintes et donc sur ce mécanisme de fragmentation.

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Modélisation de la zircone dense</b>	<b>182</b>
6.1.1	Mesures d'ouvertures de fissures	182
6.1.2	Hypothèses de modélisation	183
6.1.3	Calcul des ouvertures de fissures	184
6.1.4	Profil de contraintes dans l'oxyde	184
<b>6.2</b>	<b>Modélisation de la zircone poreuse</b>	<b>186</b>
6.2.1	Mécanisme de fragmentation de l'oxyde lors de l'oxydation	186
6.2.2	Mécanisme de fragmentation de l'oxyde sous sollicitation mécanique	194
<b>6.3</b>	<b>Synthèse</b>	<b>200</b>

---

## 6.1 Modélisation de la zircone dense

L'objectif de cette partie est d'identifier une contrainte à rupture de la zircone. Pour cela, des modélisations par éléments finis de fragment d'oxyde sont effectuées. Les modélisations porteront sur la fissuration de la couche d'oxyde à l'issue de l'oxydation artificielle (c'est-à-dire sans sollicitation mécanique).

### 6.1.1 Mesures d'ouvertures de fissures

Trois échantillons (60  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ , 110  $\mu\text{m}$ ) paraissent particulièrement intéressants pour la validation des modélisations. Il s'agit des tronçons métallographiés à l'issue de l'oxydation. Des relevés d'ouvertures de fissures sur des métallographies MEB à forte résolution (de faible domaine balayé) ont été réalisés pour permettre une comparaison des résultats numériques avec les essais (cf. TAB. 6.1).

Échantillon	Nombre de fissures étudiées
RX60_5	22
RX80_5	40
RX110_5	25

TAB. 6.1 – Échantillons (issus de l'oxydation) ayant fait l'objet de mesures d'ouvertures de fissures sur des métallographies à forte résolution

L'ouverture de fissure radiale a ainsi été définie par la distance entre les deux lèvres de la fissure, en peau externe de gaine. Un exemple de métallographie apparaît sur la figure 6.1. Cette métallographie montre une fissure radiale dont l'ouverture, en forme de V, peut être mesurée assez finement. La précision des mesures d'ouvertures à l'échelle de résolution choisie est de l'ordre de  $\pm 0,25 \mu\text{m}$ .

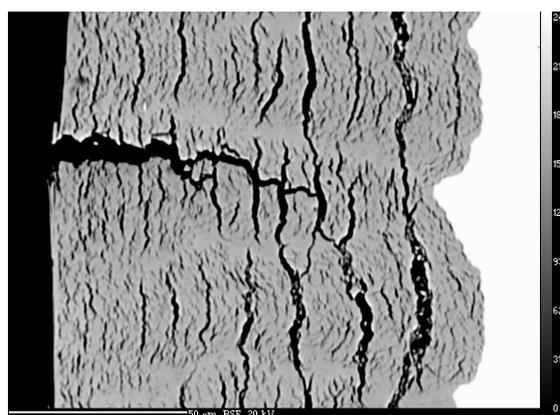


FIG. 6.1 – Exemple de prise de vue MEB en mode BSE permettant la mesure d'ouverture de fissure radiale, ici : échantillon RX110\_5

La zircone apparaît clairement très poreuse dans la direction circonférentielle. Cependant, dans un premier temps, on fait l'hypothèse simplificatrice que la zircone est dense. On étudiera notamment les conséquences de cette hypothèse sur l'évolution des ouvertures de fissures et des profils de contraintes circonférentielles dans la zircone.

### 6.1.2 Hypothèses de modélisation

On étudie un demi-fragment de longueur  $\frac{\lambda}{2}$  en s'appuyant sur les symétries. Une fissure radiale de longueur  $a$  est modélisée dans la zircone sur la face portant les conditions aux limites de symétrie. La face opposée est modélisée par un déplacement d'ensemble des nœuds. Le maillage du système étudié est présenté en figure 6.2.

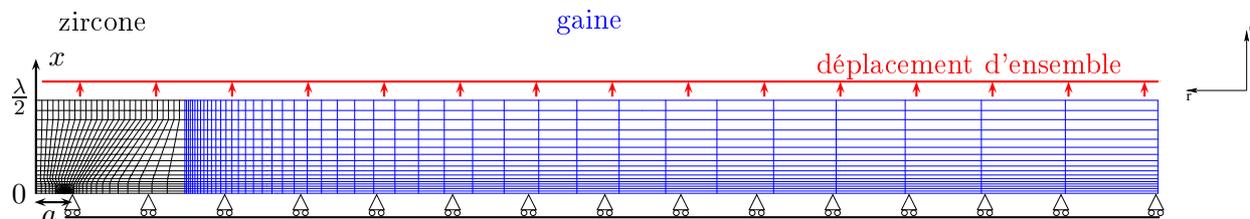


FIG. 6.2 – Modélisation par éléments finis de la fragmentation de la zircone non poreuse, lors d'une oxydation

Les déformations résiduelles issues de l'oxydation ont été appliquées à la zircone et à la gaine. Elles ont été calculées grâce au code MECOX2D. Deux hypothèses de modélisation ont été retenues : une oxydation simple face (SF) et une oxydation double face (DF). Le code de calcul par éléments finis Cast3m est utilisé pour réaliser l'équilibre mécanique sur le système gaine-oxyde. On étudie l'ouverture de la fissure radiale en déterminant notamment le déplacement du nœud de la lèvres de fissure modélisée en peau externe. Il s'agit en réalité de la demi-ouverture de fissure en raison des symétries. Le calcul par éléments finis renseigne également sur le profil de contraintes circonférentielles dans la zircone en peau externe.

Les observations au microscope ont été réalisées à température ambiante. Il est donc nécessaire que la température des modélisations par éléments finis soit 20°C. Les propriétés matériaux sont résumées dans les tableaux 6.2 et 6.3.

	<b>Zircaloy-4 RXA</b>
Module d'Young (MPa)	116116 - 59T(K)
Coefficient de Poisson	0,325
$K$ (MPa)	640
$n$	0,03

TAB. 6.2 – Caractéristiques thermomécaniques du Zircaloy-4 RXA

	<b>Zircone</b>
Module d'Young (MPa)	168000
Coefficient de Poisson	0,255

TAB. 6.3 – Caractéristiques thermomécaniques de la zircone

### 6.1.3 Calcul des ouvertures de fissures

Dans le cas de l'échantillon RX60\_5 (oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ ), la profondeur de propagation moyenne de fissure radiale est de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ . Dans un premier temps, on retient cette valeur pour l'ensemble des calculs par éléments finis. Les ouvertures mesurées sont plutôt cohérentes avec les résultats de simulation considérant une oxydation double face (cf. FIG. 6.3). En effet, en oxydation simple face, la modélisation conduit à des ouvertures très faibles et difficilement mesurables compte tenu de la résolution des métallographies MEB.

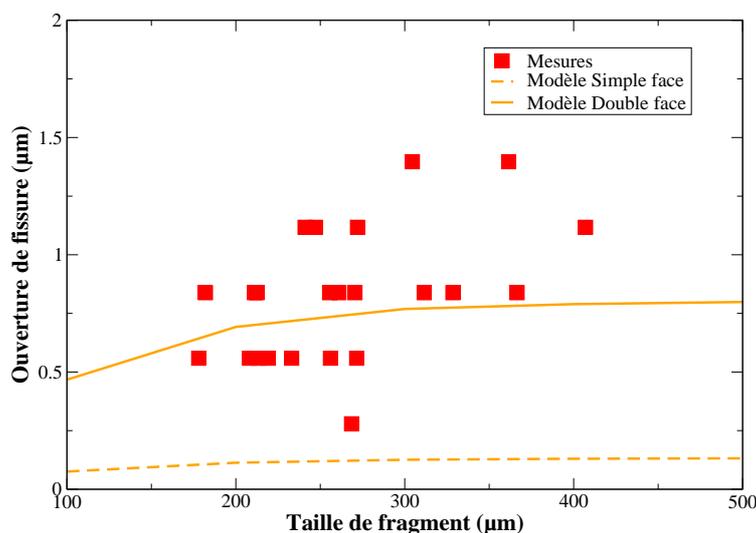


FIG. 6.3 – Ouverture de fissure radiale en fonction de la taille de fragment dans le cas de l'échantillon RX60\_5. La profondeur de fissure radiale étudiée est de 30  $\mu\text{m}$

Les résultats des modélisations pour les deux autres épaisseurs d'oxyde considérées (80  $\mu\text{m}$  et 110  $\mu\text{m}$ ) sont comparables. Par conséquent, l'évolution des ouvertures de fissures est prédite de façon satisfaisante par un modèle de zirconé dense. On va maintenant étudier le profil des contraintes circonférentielles.

### 6.1.4 Profil de contraintes dans l'oxyde

Le profil de contrainte en peau externe pour une épaisseur d'oxyde de 60  $\mu\text{m}$  formée en oxydation simple face et une taille de fragment de 200  $\mu\text{m}$  est représenté en figure 6.4. La fissure radiale génère un état de compression à son voisinage immédiat. Par contre, à une distance supérieure à 20  $\mu\text{m}$  de la fissure radiale, le profil de contraintes circonférentielles est parabolique. Cette allure est cohérente avec les modèles de fissuration des films minces fragiles sur substrat ductile ([Agrawal 89]), présentés au chapitre 2. Les contraintes sont ainsi maximales au milieu du fragment. Dans l'exemple proposé, cette contrainte atteint 90 MPa.

L'évolution des contraintes maximales en fonction de la longueur  $a$  de fissure radiale et du modèle d'oxydation considéré est illustrée en figure 6.5. Tout d'abord, une augmentation de la longueur de la fissure radiale entraîne une diminution des contraintes maximales au milieu du fragment. En oxydation double face, une différence de longueur de fissure de 20  $\mu\text{m}$  entraîne une chute des contraintes maximales de 250 MPa. Ensuite, une modélisation double face conduit à des niveaux de contraintes extrêmement élevés. En effet, les modélisations indiquent qu'il est possible

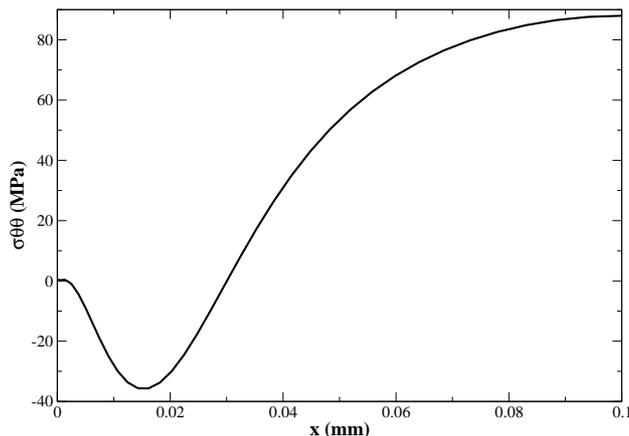


FIG. 6.4 – Évolution des contraintes circonférentielles le long de la peau externe de la zircone. L'épaisseur d'oxyde considérée est  $60 \mu\text{m}$  en oxydation simple face, la taille de fragment  $200 \mu\text{m}$  et la profondeur de fissure radiale  $30 \mu\text{m}$

d'atteindre des contraintes de plus d'un GPa à l'interface métal-oxyde dans l'oxyde pour une oxydation double face. Étant donné que quelques fragments de taille  $450 \mu\text{m}$  ont été observés sur les métallographies, on en déduit que la contrainte à rupture de l'oxyde excéderait probablement 1 GPa. Cette conclusion est absolument incompatible avec le fait que la zircone est une céramique et que sa contrainte à rupture est plus certainement inférieure à 200 MPa. Les hypothèses de modélisation mécanique de l'oxydation conduisent à une surestimation significative et certaine des contraintes circonférentielles dans l'oxyde.

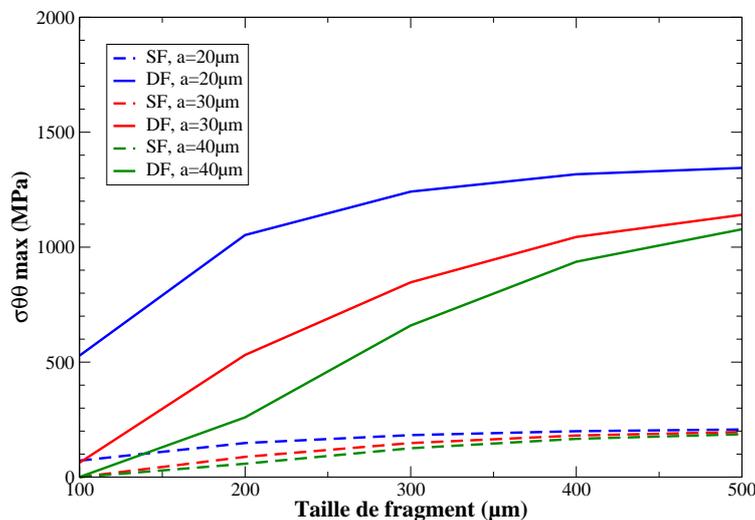


FIG. 6.5 – Évolution de la contrainte maximale en peau externe en fonction de la taille de fragment, pour différentes longueurs de fissure radiale et pour une oxydation double face ou simple face

En conclusion, l'hypothèse de solide dense apparaît incompatible avec le comportement attendu de la zircone. La prise en compte des fissures circonférentielles pourraient contribuer à améliorer l'évaluation des contraintes.

## 6.2 Modélisation de la zircone poreuse

L'hypothèse la plus forte dans les calculs par éléments finis précédents est probablement le fait que la zircone est modélisée par un solide dense. Les métallographies MEB indiquent que la zircone est fortement poreuse en raison de la stratification de la couche d'oxyde et surtout de la présence de nombreuses fissures circonférentielles. Par la suite, on s'attachera à modéliser la porosité de la zircone. La démarche initiée dans le cadre des modélisations sur zircone dense est reprise dans le cadre de modèles tenant compte de la présence de fissures circonférentielles.

### 6.2.1 Mécanisme de fragmentation de l'oxyde lors de l'oxydation

Les modélisations porteront sur la fissuration de la couche d'oxyde à l'issue de l'oxydation artificielle (c'est-à-dire sans sollicitation mécanique).

#### Hypothèses de modélisation

Une métallographie d'un fragment d'oxyde d'épaisseur  $110\ \mu\text{m}$  est présentée en figure 6.6. La stratification de la couche d'oxyde y apparaît très nettement. De plus, dans la direction circonférentielle, la zircone peut être schématisée par un réseau stratifié de fissures circonférentielles, puis une veine, puis un réseau stratifié, puis une veine... et ainsi de suite (cf. FIG. 6.7). Cette observation est d'ailleurs compatible avec toutes les épaisseurs d'oxyde de l'étude.

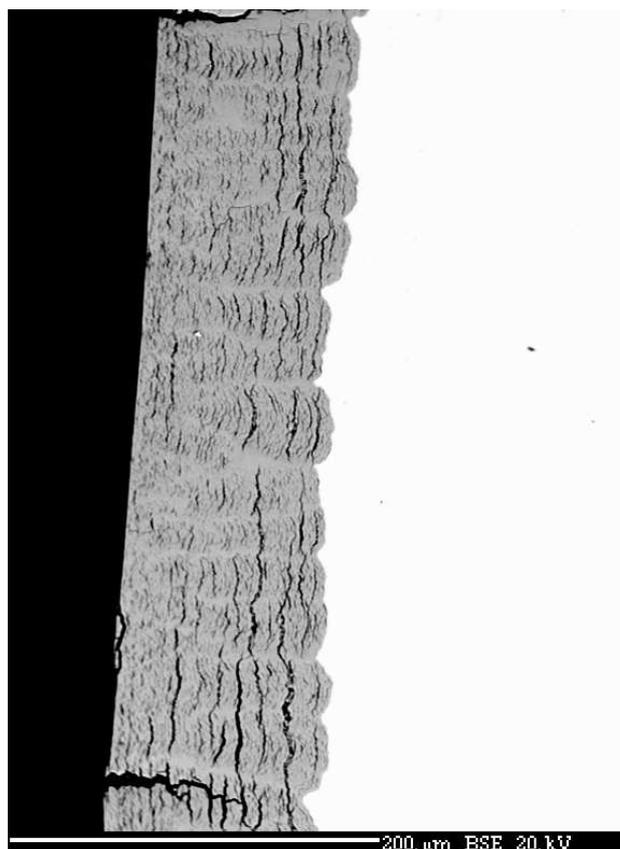


FIG. 6.6 – *Fragment d'oxyde d'épaisseur  $110\ \mu\text{m}$  observé au MEB en mode BSE*

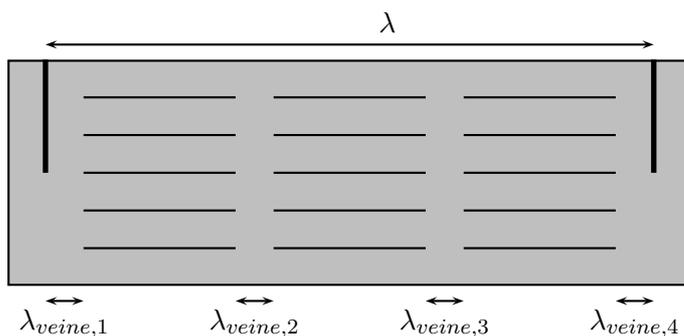


FIG. 6.7 – Schématisation de la fissuration d'un fragment d'oxyde

La modélisation par éléments finis de l'état de fissuration de la couche d'oxyde passe donc par une modélisation de l'ensemble des fissures circonférentielles. La représentation d'une structure réaliste nécessite des maillages relativement lourds même en deux dimensions. Par conséquent, on fera l'hypothèse (peut-être forte) que la zircone est constituée d'un réseau stratifié dont la longueur est la somme des longueurs de tous les réseaux stratifiés et d'une veine dont la longueur correspond à la somme des longueurs des veines. Cette hypothèse est illustrée en figure 6.8. Des ordres de grandeur peuvent être déduits de la figure 6.6. On y dénombre, en première approximation, 12 réseaux stratifiés de longueur 15  $\mu\text{m}$  chacun et 12 veines de longueur 2  $\mu\text{m}$ .

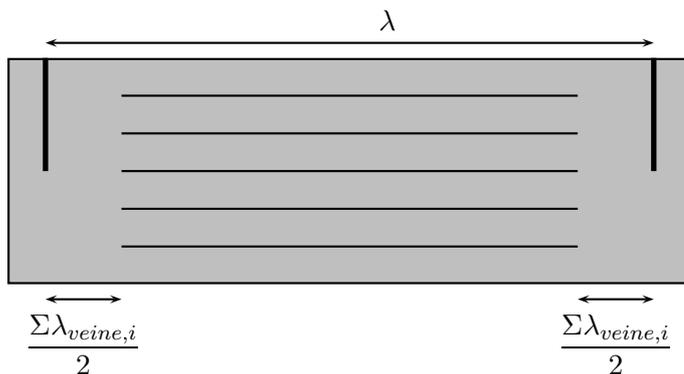


FIG. 6.8 – Hypothèse de modélisation de la porosité d'un fragment d'oxyde

On définit la porosité linéique  $p$  de la zircone par :

$$p = \frac{\lambda - \sum \lambda_{veine,i}}{\lambda} \quad (6.1)$$

La porosité linéique approximative du fragment présenté en figure 6.6 est :  $p \approx 90\%$ . Le nombre de fissures circonférentielles dans la direction radiale est fixé arbitrairement : les strates d'oxyde ont une épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, pour un oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ , on dénombre 6 fissures circonférentielles.

La modélisation retenue est identique au cas de zircone dense en ce qui concerne les conditions aux limites, les propriétés matériaux (cf. FIG. 6.9), les déformations résiduelles calculées par le code MECOX2D. Les porosités circonférentielles sont modélisées par des fissures circonférentielles. Le maillage de la zircone est fortement modifié (cf. FIG. 6.10). De plus, une condition de non-interpénétration de deux lèvres de chaque fissure circonférentielle est ajoutée. Un équilibre mécanique, dans le cadre de l'hypothèse des petites déformations, est réalisé sur le système gaine-oxyde.

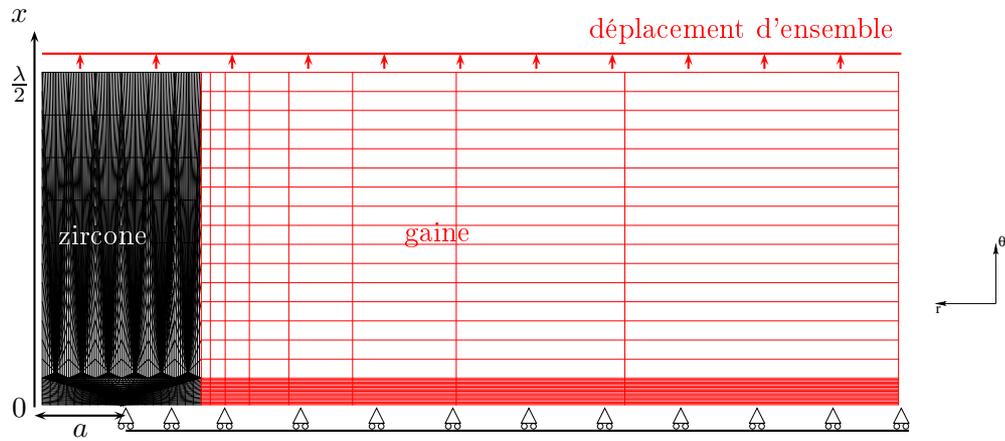


FIG. 6.9 – Modélisation par éléments finis de la fragmentation de la zircone poreuse, lors d'une oxydation

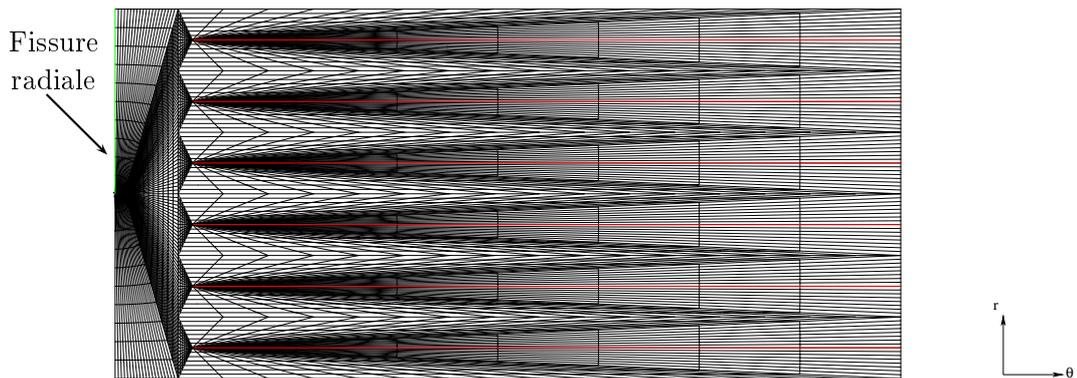


FIG. 6.10 – Maillage éléments finis d'un demi-fragment d'oxyde poreux, conformément à l'hypothèse de modélisation de la porosité d'un fragment d'oxyde

*Déformée d'un fragment d'oxyde poreux lors de l'oxydation*

Considérons un fragment de porosité  $p = 90\%$ , de longueur  $250 \mu\text{m}$  et d'épaisseur  $60 \mu\text{m}$ . Une fissure radiale de longueur  $25 \mu\text{m}$  est modélisée. La visualisation de la déformée du fragment d'oxyde est intéressante à plusieurs titres (cf. FIG. 6.11). On remarque que les déformations résiduelles ont généré une ouverture de la fissure radiale. L'ouverture de fissure radiale calculée est proche de  $1 \mu\text{m}$ . Une ouverture des porosités circonférentielles dans la couche d'oxyde se produit également. En particulier, la strate proche de l'interface, dont les niveaux des contraintes sont significativement en compression, présente une ouverture plus marquée que les autres fissures circonférentielles. En outre, des ouvertures en mode mixte sont observées sur les fissures circonférentielles situées au milieu de l'épaisseur d'oxyde. Enfin, l'interface métal-oxyde, initialement parfaitement rectiligne, s'est ondulée sous l'effet des fortes contraintes de compression à l'interface en aplomb du réseau de fissures circonférentielles. La veine s'apparente alors à un « retard d'oxydation ». Cependant, on se trouve plutôt en « avance d'oxydation » sous les porosités circonférentielles. Les dénominations « retard d'oxydation » et « avance d'oxydation » sont usuellement invoquées dans la littérature pour décrire les ondulations de l'interface métal-oxyde [Bossis 99]. L'ondulation de l'interface semble avoir une origine mécanique plutôt que cinétique. Cet aspect est renforcé par le fait que l'épaisseur d'oxyde est en réalité constante malgré les ondulations de l'interface : la somme des ouvertures des fissures circonférentielles, selon un trajet radial traversant la zircone, conduit à une estimation du même ordre de grandeur que l'amplitude d'ondulation de l'interface. Cette constatation a été effectuée sur une dizaine de fissures choisies aléatoirement pour des épaisseurs d'oxyde  $60 \mu\text{m}$ ,  $80 \mu\text{m}$  et  $110 \mu\text{m}$ . Le calcul mécanique est donc qualitativement cohérent avec l'ondulation du front d'oxydation.

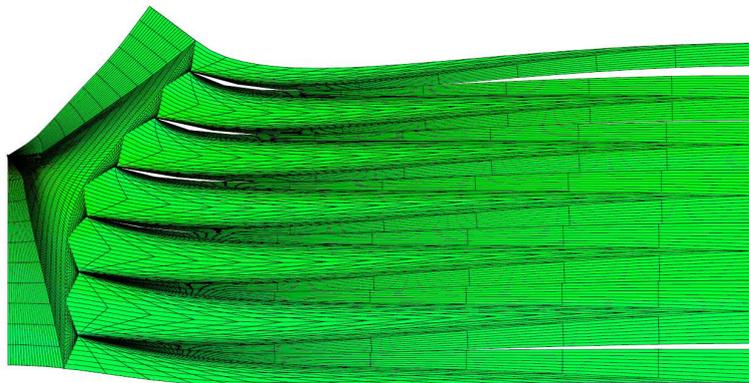


FIG. 6.11 – Visualisation de la déformée (amplifiée 40 fois) du fragment d'oxyde. Calcul par éléments finis sur un demi-fragment de porosité  $p = 90\%$ , de longueur  $250 \mu\text{m}$  et d'épaisseur  $60 \mu\text{m}$  avec une fissure radiale de longueur  $25 \mu\text{m}$

### Étude paramétrique de l'influence de la porosité

Les modélisations par éléments finis d'équilibres mécaniques des déformations résiduelles calculées par MECOX sur un demi-fragment de longueur 250  $\mu\text{m}$  en oxydation double face ont été réalisées afin d'évaluer l'influence de la porosité sur l'ouverture de fissure radiale et sur la contrainte maximale dans le fragment. Les résultats sont présentés en figure 6.12. Une forte porosité influe peu sur l'ouverture de fissure radiale quelle que soit l'épaisseur d'oxyde. L'identification de la porosité par démarche inverse sur la base d'une comparaison entre les mesures et les résultats numériques n'apporte pas d'informations déterminantes. A l'inverse, concernant les contraintes circonférentielles maximales en peau externe, la porosité a un effet très marqué. En effet, pour des faibles porosités, les niveaux de contrainte maximale atteignent 1 GPa. Pour des valeurs importantes de porosité, les contraintes sont nettement réduites. Elles atteignent des contraintes inférieures à 300 MPa.

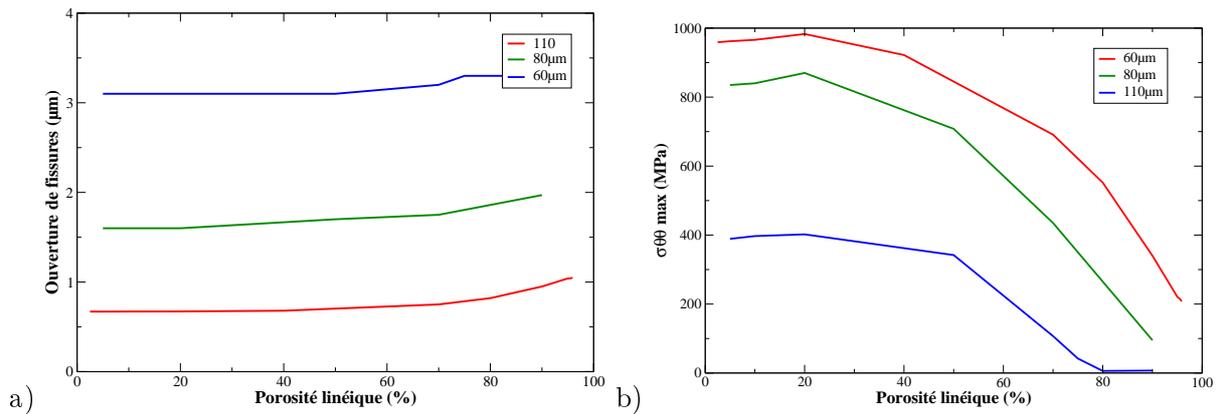


FIG. 6.12 – Influence de la porosité sur l'ouverture de fissure radiale (a) et sur la contrainte maximale en peau externe de l'oxyde (b), modélisation de l'oxydation en double face

De plus, pour la couche d'oxyde d'épaisseur 110  $\mu\text{m}$ , la contrainte devient quasi-nulle pour un oxyde dont la porosité linéique est supérieure à 80%. Cela signifie en particulier qu'un fragment de longueur 250  $\mu\text{m}$  et poreux à plus de 80%, ne peut se fissurer que sous l'effet d'une sollicitation mécanique externe. Cela constitue une taille minimale de fragment à l'issue de l'oxydation. Les relevés expérimentaux de taille de fragment indiquent qu'il existe une population importante de fragments de tailles inférieures à 250  $\mu\text{m}$ . Assimiler la porosité de la zircone à une grande veine et un bloc stratifié de fissures circonférentielles est une trop grande simplification. Une interprétation détaillée des résultats numériques n'apparaît pas raisonnable. Cependant, une démarche qualitative permettrait d'investiguer les effets de la porosité sur les niveaux de contraintes de l'oxyde.

Des évaluations des ouvertures de fissure radiale et des contraintes maximales en peau externe d'oxyde ont été réalisées (cf. FIG. 6.13 et 6.15). Dans ces calculs, la longueur des fissures radiales retenues est respectivement de 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$  pour les oxydes d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  et 110  $\mu\text{m}$ . Les ouvertures de fissure sont plus cohérentes avec un modèle d'oxydation double face pour les oxydes d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ . Alors que l'on se situe plutôt entre les deux modèles théoriques pour un oxyde de 110  $\mu\text{m}$ . La porosité linéique à considérer n'est pas clairement identifiable sur la base de ces observations.

Les contraintes en peau externe de la gaine lors de la simulation d'une phase d'oxydation sont maximales au centre du fragment, comme l'indique la figure 6.14. Les ondulations de la courbe sont dues à la grande taille des éléments en peau externe de la gaine.

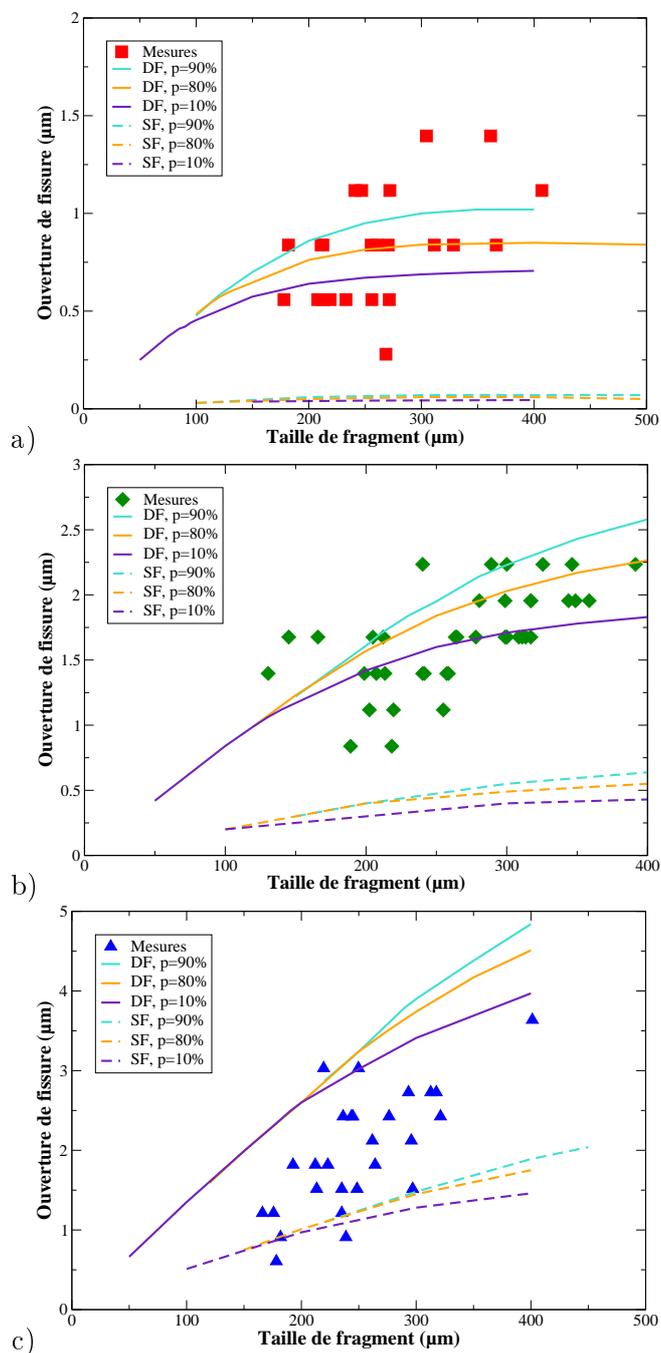


FIG. 6.13 – Comparaison des ouvertures de fissures radiales obtenues expérimentalement et numériquement pour différentes porosités linéiques. Les épaisseurs d'oxyde considérées sont 60 µm (a), 80 µm (b) et 110 µm (c)

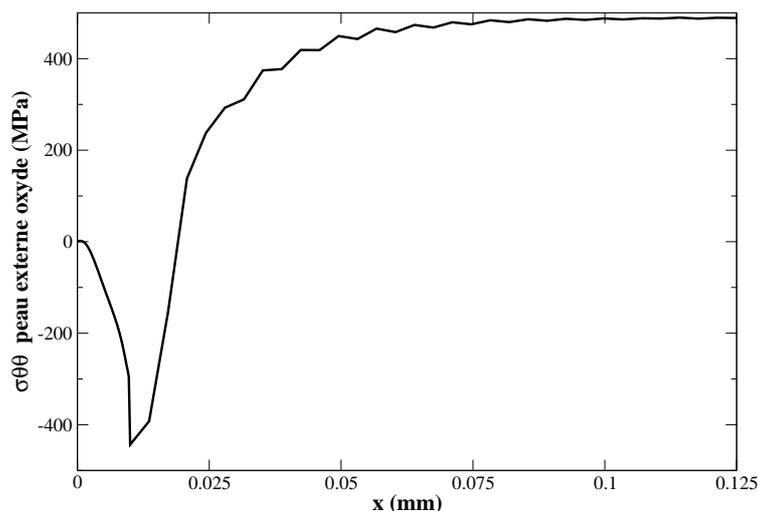


FIG. 6.14 – Profil de contraintes circonférentielles en peau externe de la zircone, cas d'un fragment d'oxyde poreux à 90% d'épaisseur  $60\ \mu\text{m}$ , de longueur  $250\ \mu\text{m}$  en double face avec une fissure radiale de profondeur  $25\ \mu\text{m}$

Une porosité linéique de 10% est incompatible avec les contraintes maximales que peut supporter une céramique (cf. FIG. 6.15). Par ailleurs, une forte porosité linéique tend à réduire la contrainte maximale du fragment. Les observations de certaines tailles maximales de fragment sont plutôt cohérentes avec une forte porosité linéique de fragment d'oxyde. En effet, on rappellera que les tailles maximales de fragment, observées sur les métallographies, pour une couche d'oxyde de  $60\ \mu\text{m}$ ,  $80\ \mu\text{m}$ ,  $110\ \mu\text{m}$  sont respectivement environ  $450\ \mu\text{m}$ ,  $450\ \mu\text{m}$  et  $400\ \mu\text{m}$ .

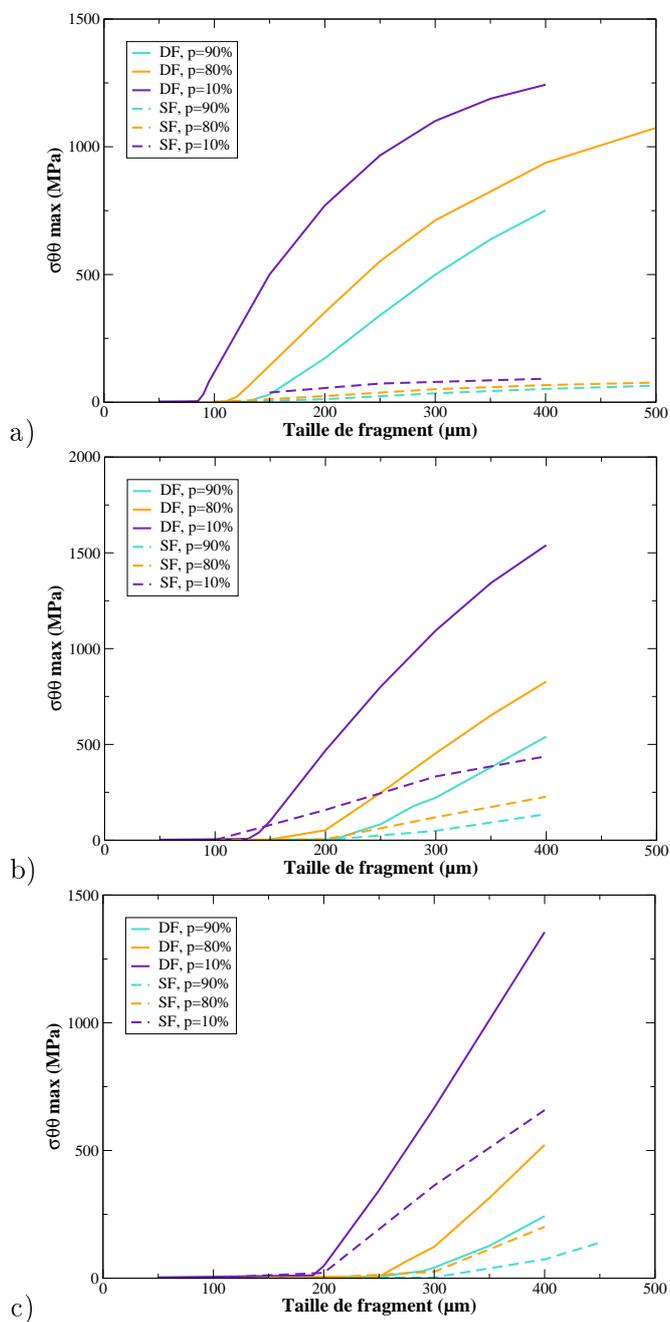


FIG. 6.15 – Comparaison des contraintes circonférentielles maximales en peau externe de zircone obtenues expérimentalement et numériquement pour différentes porosités linéiques. Les épaisseurs d'oxyde considérées sont 60  $\mu\text{m}$  (a), 80  $\mu\text{m}$  (b) et 110  $\mu\text{m}$  (c)

## 6.2.2 Mécanisme de fragmentation de l'oxyde sous sollicitation mécanique

La simulation mécanique d'une phase d'oxydation sur les tronçons de gaine a révélé que les modélisations de fragment de forte porosité linéique sont plutôt compatibles avec les valeurs de contrainte à rupture d'une céramique. Dans cette partie, on s'attachera à évaluer une contrainte à rupture en confrontant les résultats de fragmentation de la zirconé sous sollicitation mécanique externe avec les modélisations par éléments finis.

### Hypothèses de modélisation

La modélisation de la phase d'oxydation est identique à celle présentée dans le cas poreux précédent. Nous avons vu, au chapitre 5, qu'une déformation mécanique de 1% induit une propagation des fissures radiales de la zirconé qui atteignent l'interface métal-oxyde. Par souci de simplicité, on étudie le cas d'une fissure atteignant l'interface métal-oxyde. A l'issue de l'équilibre mécanique des déformations résiduelles induites par l'oxydation (même calcul qu'au chapitre 6.2.1), un chargement mécanique sous la forme d'une rampe de déformation mécanique imposée (de 0 à 20%) est appliqué au système gaine-oxyde (cf. FIG. 6.16). Ce chargement représente les niveaux des déformations de traction générées dans l'anneau par un essai RCT au niveau de la peau externe de sa partie équatoriale.

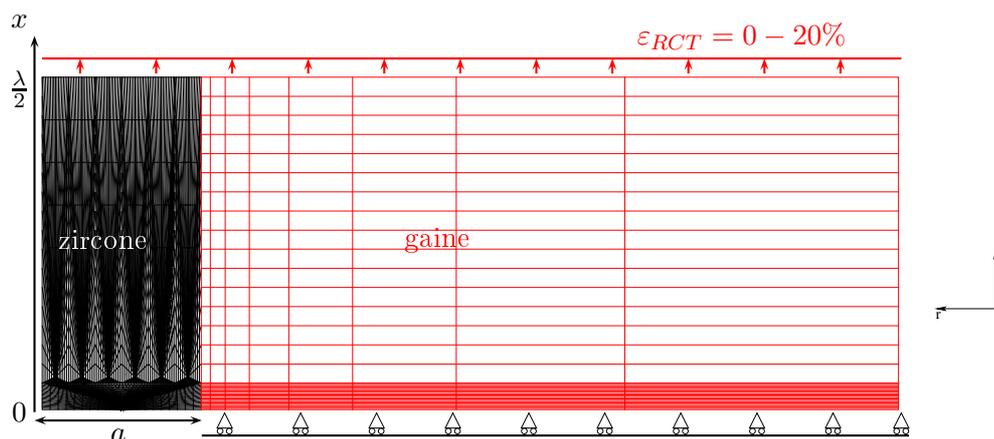


FIG. 6.16 – Modélisation par éléments finis de la fragmentation de la zirconé poreuse, lors d'une oxydation suivie d'un essai de compression d'anneau

### Vers une contrainte à rupture de la zirconé

Un exemple de calcul par éléments finis est présenté en figure 6.17 pour un fragment d'oxyde poreux ( $p=90\%$ ) de longueur  $250\ \mu\text{m}$  et d'épaisseur  $60\ \mu\text{m}$ , oxydé en double face et sollicité mécaniquement à  $\varepsilon_{RCT} = 20\%$ . Par rapport au profil de contraintes lors de la simulation de la phase d'oxydation seule, la contrainte maximale n'est plus localisée au centre du fragment mais plutôt à proximité de la fissure radiale. Ce phénomène est dû à la modélisation de la porosité retenue. En effet, les contraintes circonférentielles sont transmises vers la peau externe de la gaine par l'intermédiaire de la veine. Les fissures circonférentielles jouent le rôle de barrière dans la transmission des contraintes vers la peau externe de la couche d'oxyde.

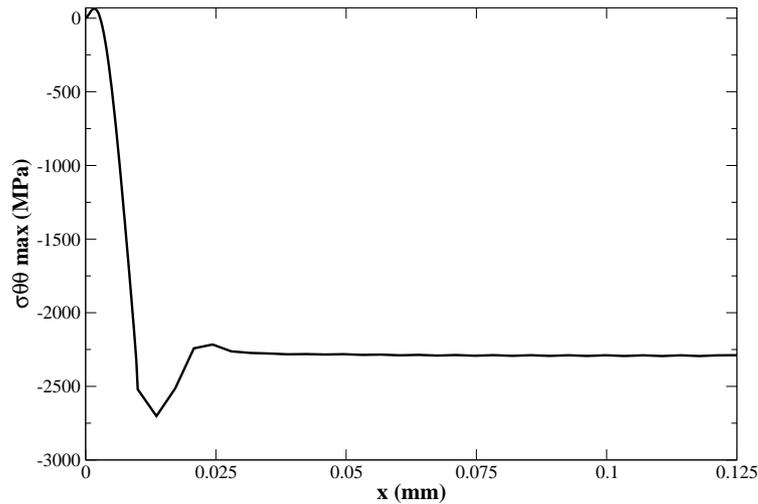


FIG. 6.17 – Profil de contrainte circonférentielle en peau externe de l'oxyde, simulation pour un fragment d'oxyde poreux à 90% d'épaisseur  $60\ \mu\text{m}$ , de longueur  $250\ \mu\text{m}$  en oxydation double face pour une déformation mécanique externe de 20%

L'évolution de la contrainte maximale en peau externe de fragment est représentée en figure 6.18. Deux régimes peuvent être distingués :

- pour les faibles déformations (inférieure à 3%), il existe une zone d'interaction mécanique-oxydation. Sous l'effet du chargement appliqué, les contraintes maximales sont fortement relaxées dans le fragment par rapport à son état en fin d'oxydation. Ce régime de transition est relativement complexe à décrire en raison de la propagation de la fissure radiale vers l'interface, également activée à ces niveaux de déformations. La taille de fragment est pilotée par les contraintes induites par la phase d'oxydation.
- pour des déformations supérieures à 3%, la déformation mécanique externe induit une contrainte croissante en peau externe de fragment qui peut éventuellement conduire à sa fissuration. Ce régime est dominé par la déformation mécanique imposée. Les déformations dues à la croissance de la couche d'oxyde deviennent négligeables.

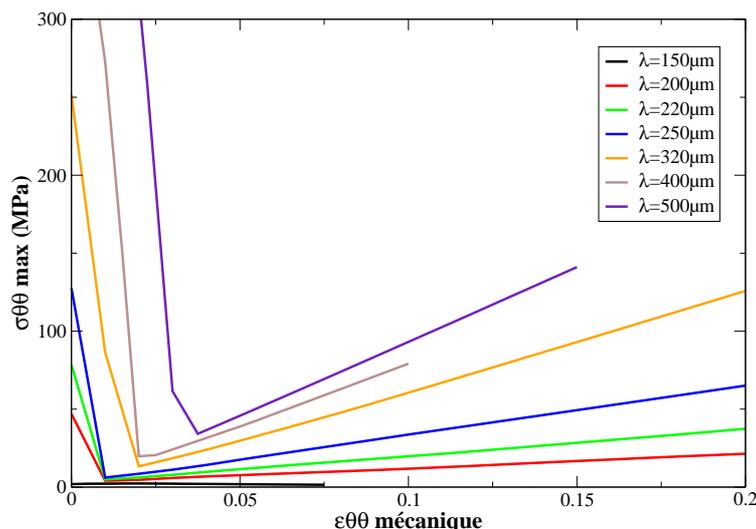


FIG. 6.18 – Contraintes maximales en peau externe de plusieurs fragments de tailles  $\lambda$  différentes, simulation pour un oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$  en oxydation double face

Si une contrainte à rupture est postulée, il est possible de déduire de la figure 6.18 une déformation mécanique maximale pour chaque taille de fragment. Par exemple, en retenant une contrainte à rupture égale à 20 MPa, la déformation imposée à un fragment de taille 250  $\mu\text{m}$  ne peut excéder 6%. Une déformation mécanique plus importante conduirait forcément à l'initiation d'une fissure radiale dans le fragment et donc la création de deux fragments de taille inférieure. Cette analyse a été réalisée pour un ensemble de paramètres : porosités (10%, 80% et 90%), tailles de fragments (150  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$ ), valeurs de contrainte à rupture (20 MPa à 60 MPa), épaisseurs de couche d'oxyde (40  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ , 110  $\mu\text{m}$ ). Les résultats concernant une couche d'oxyde de 60  $\mu\text{m}$  sont présentés en figure 6.19. Une porosité faible ( $p = 10\%$ , FIG. 6.19a) n'est pas compatible avec les relevés expérimentaux de taille de fragment à rupture. Les tailles de fragment maximales prédites sont nettement inférieures à celles déduites des essais de compression d'anneau pour des déformations importantes. L'allure des courbes calculées à partir d'une porosité de  $p = 80\%$  (FIG. 6.19b) et  $p = 90\%$  (FIG. 6.19c) est proche de la courbe expérimentale. Il apparaît clairement que la fragmentation de la couche d'oxyde d'épaisseur 60  $\mu\text{m}$  sous sollicitation mécanique externe est bien décrite par le modèle prenant en compte une porosité linéique de  $p = 90\%$  et une contrainte à rupture de 20 MPa. La porosité identifiée est d'ailleurs cohérente avec les tendances exprimées lors des modélisations de la phase d'oxydation uniquement.

Ces deux valeurs ( $p = 90\%$ ,  $\sigma_{rupt} = 20 \text{ MPa}$ ) ont été retenues et utilisées pour la simulation de la fragmentation sous sollicitation mécanique de couches d'oxydes d'épaisseurs 40  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  et 110  $\mu\text{m}$ . Les résultats des évaluations de la taille maximale de fragment sont présentés en figure 6.20. Ces résultats pour les épaisseurs d'oxyde de 40  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$  sont relativement cohérents avec les résultats expérimentaux lorsque l'on se trouve dans le régime des déformations piloté par le chargement mécanique. En outre, pour une épaisseur d'oxyde de 110  $\mu\text{m}$ , la frontière calculée est largement surestimée. Une des raisons de cet écart peut provenir du fait que les déformations mécaniques dans les essais sont inférieures à 5% et que la modélisation se situe alors dans le régime complexe couplant mécanique et oxydation.

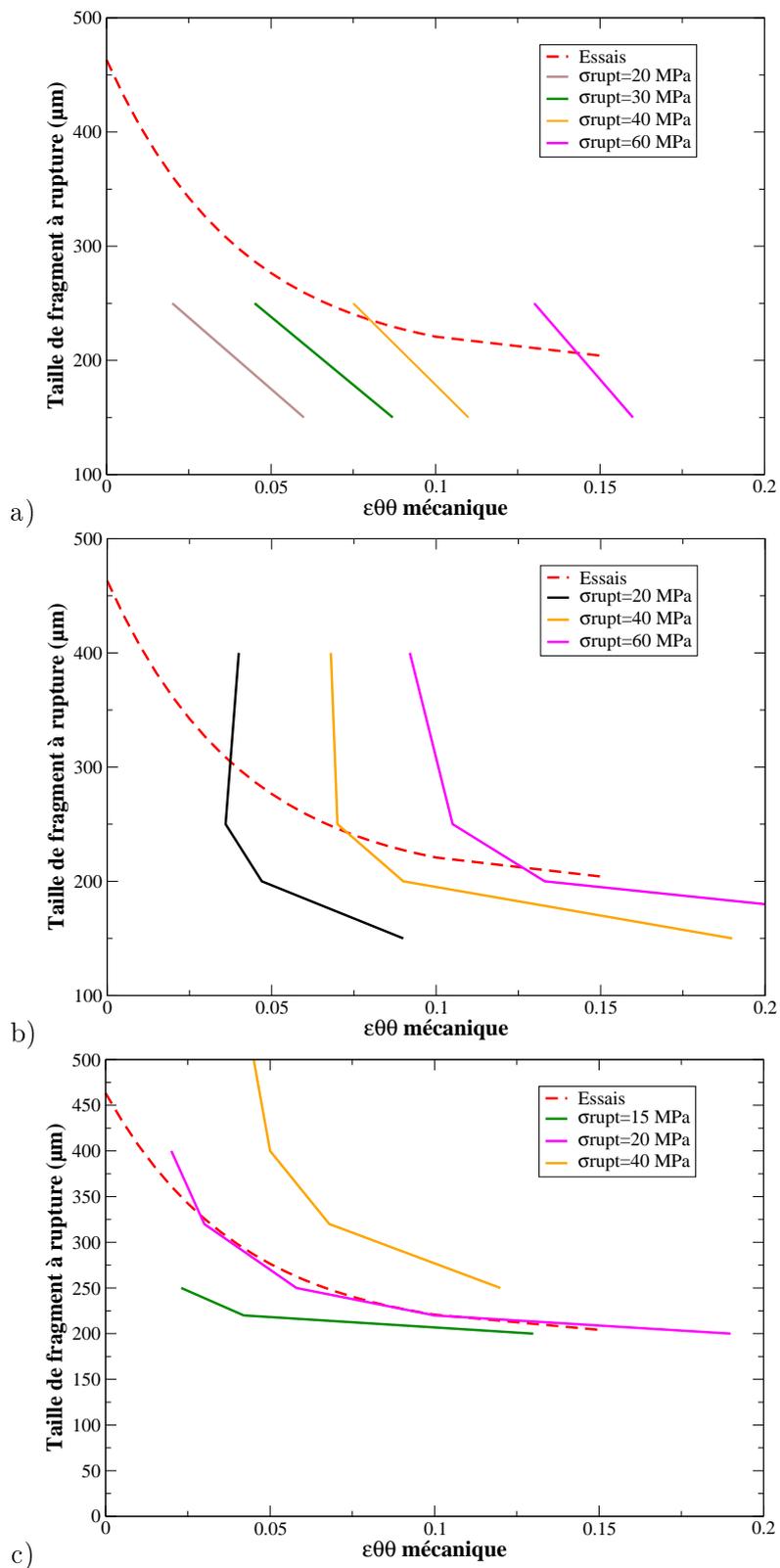


FIG. 6.19 – Taille de fragment à rupture calculée par éléments finis et comparaison avec la courbe déduite des relevés expérimentaux (a)  $p = 10\%$ , (b)  $p = 80\%$  et (c)  $p = 90\%$

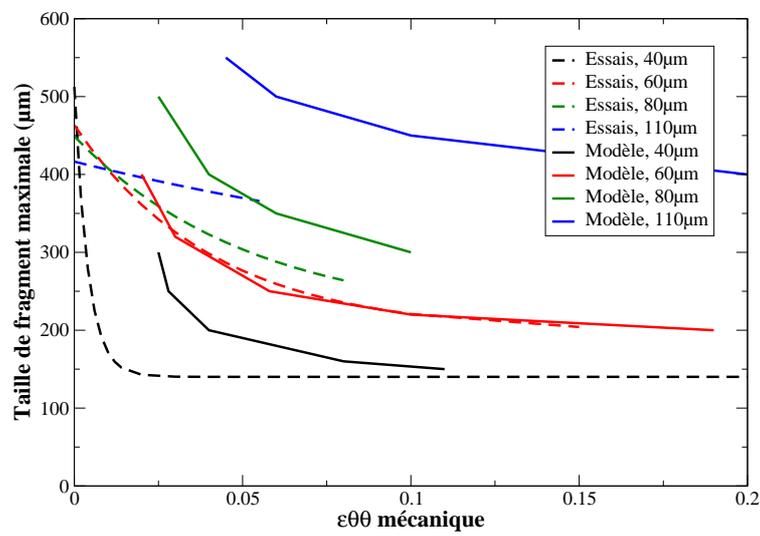


FIG. 6.20 – Taille de fragment à rupture pour différentes épaisseurs d'oxyde, modélisation par éléments finis d'un fragment d'oxyde de porosité 90% en considérant une contrainte à rupture de 20 MPa.

La figure 6.21 présente une métallographie d'une couche d'oxyde formée en réacteur et ayant subi 5 cycles d'irradiation ([Bossis 06]). Elle indique qualitativement des fissures circonférentielles en nombre important, certes moins ouvertes que dans le cas de l'oxydation en air à 470°C. La pression externe du caloporteur appliquée à la couche d'oxyde pourrait expliquer ces ouvertures de fissures circonférentielles moindres. La porosité linéique du matériau irradié semble relativement importante. Une étude dédiée à l'évaluation de la porosité par analyse d'images semble indiquée pour évaluer plus précisément la porosité linéique d'un oxyde représentatif.

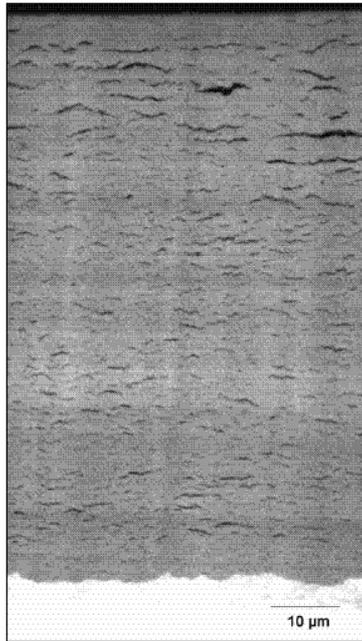


FIG. 6.21 – *Métallographie MEB en mode BSE de l'oxyde formé en REP pendant 5 cycles, d'après [Bossis 06]*

Les conclusions sur l'échantillon oxydé en vapeur à 400°C, précisées au chapitre 5, sont compatibles avec cette étude numérique. En effet, il apparaît clairement sur les métallographies que la zirconé est plus dense dans le cas d'une oxydation en vapeur à 400°C. Les faibles tailles de fragments relevées après oxydation sont compatibles avec des contraintes circonférentielles importantes en milieu de fragment ;

- La modélisation de l'oxydation avec une faible porosité linéique ( $p = 10\%$ ), présentée en figure 6.15, conduit à des contraintes maximales dans la zirconé inférieures à 150 MPa pour les tailles maximales de fragments observées sur les métallographies (100 µm),
- La modélisation de fissuration de l'oxyde sous sollicitation externe mécanique avec une faible porosité linéique ( $p = 10\%$ ), présentée en figure 6.19, semble a priori cohérente également avec une faible contrainte à rupture.

### 6.3 Synthèse

Dans cette étude de la fissuration de la couche d'oxyde, la forte influence de la porosité linéique dans les modélisations par éléments finis a été démontrée. Par conséquent, l'hypothèse de modélisation de la zircone par un solide dense devient inadaptée. L'utilisation des modèles de films minces fragiles sur substrat ductile apparaît difficilement exploitable dans la mesure où tous ces modèles reposent sur l'hypothèse que le film mince est dense. Les modèles de description des contraintes à rupture et de contrainte de cisaillement maximale à l'interface, comme par exemple le modèle de [Agrawal 89], ne peuvent être utilisés que de manière qualitative.

De plus, cette étude a montré que la description de la fragmentation de la zircone conduit à retenir un effet marqué des fortes porosités circonférentielles et une contrainte à rupture de l'oxyde assez faible. Par contre, les valeurs estimées de ces deux paramètres sont à considérer avec précaution. En effet, la modélisation retenue de la couche d'oxyde par une veine et un réseau stratifié de fissures circonférentielles est relativement sommaire : la preuve en est que la contrainte maximale en peau externe de la couche d'oxyde se situe au voisinage de la fissure radiale. Le fait que la description des veines ne soit pas répartie sur toute la longueur du fragment d'oxyde empêche une transmission réaliste des contraintes mécaniques vers la peau externe de l'échantillon.

Une perspective de ce travail consiste à réaliser des modélisations éléments finis sur des fragments d'oxyde poreux dont la répartition des veines et des fissures circonférentielles est représentative de la couche d'oxyde étudiée. Les résultats pourraient confirmer qualitativement les résultats entrevus dans cette étude, mais surtout ils devraient fournir une estimation plus précise de la contrainte à rupture de la couche d'oxyde.

## Chapitre 7

# Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce travail est d'identifier et de caractériser les mécanismes d'endommagement de la zircone sous sollicitation mécanique. Un programme expérimental, alliant oxydation de laboratoire des tronçons de gaine et essais de compression d'anneaux oxydés, a tiré profit des modélisations mécaniques réalisées parallèlement aux essais sur matériaux simulants. Les apports de cette thèse ont porté principalement sur la détermination des mécanismes-clefs contrôlant l'endommagement mécanique de la couche d'oxyde. Cette étape est un préalable nécessaire à la transposition de cette compréhension sur le matériau irradié de référence.

### **Modélisation mécanique de l'oxydation**

Une modélisation mécanique de l'oxydation a été rendue nécessaire dans le but d'étudier les forts gradients de contraintes dans la couche d'oxyde. D'une part, les contraintes de compression sont très importantes à l'interface métal-oxyde et, d'autre part des contraintes de traction en peau externe sont compatibles avec la fissuration de la couche d'oxyde pour des fortes épaisseurs d'oxyde. L'apport du modèle réside dans la prise en compte des déformations induites par l'oxydation, qui sont le résultat d'une contribution géométrique (liée au rapport de Pilling-Bedworth) et d'une contribution due aux déformations mécaniques irréversibles du métal à l'instant de création de la strate considérée. Les résultats du modèle, développé en bidimensionnel, ont été validés sur des essais de la littérature et sur les essais de la thèse. Le modèle est un outil prédictif très utile pour la caractérisation de la profondeur des fissures radiales formées dans la couche d'oxyde, lorsque l'épaisseur est conséquente (supérieure à 5-10 micromètres).

Ce modèle a également révélé l'importance des contraintes résiduelles dans la gaine induites par l'oxydation. A une température de 470°C en air, ces contraintes ont été estimées à environ 80 MPa et elles ne sont donc pas négligeables. Ces contraintes, souvent négligées dans la plupart des codes de calculs thermomécaniques de la gaine, semblent devoir être prises en compte. Par exemple, il ne paraît pas possible de statuer sur une éventuelle réorientation des hydrures dans les gaines oxydées sans intégrer l'effet de ces contraintes induites par l'oxydation.

### **Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde**

Des essais de compression d'anneaux oxydés ont été utilisés afin de solliciter mécaniquement en traction la zircone dans une région déterminée. Il a tout d'abord été nécessaire de dimensionner les échantillons afin de caractériser le plus finement possible la zone d'intérêt de l'éprouvette. La longueur de l'échantillon conduisant à un état de déformations planes de l'anneau a été ainsi évaluée. De plus, des essais de compression d'anneaux non oxydés se sont révélés particulièrement intéressants pour la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux de gainage. L'avantage de ce type d'essai est qu'il permet d'explorer de forts gradients de déformations au moyen

d'une seule éprouvette. L'essai de compression d'anneau se révèle être un outil intéressant pour la réalisation d'essais analytiques sur matériaux tubulaires. Il est, ainsi, très complémentaire avec l'essai de pressurisation interne qui conduit à des déformations essentiellement uniformes le long de la circonférence de l'échantillon.

Les essais de compression d'anneaux ont mis en évidence un endommagement progressif de l'oxyde en fonction des déformations mécaniques imposées. En effet, des simulations par éléments finis des essais sur anneaux oxydés ont permis de mettre en évidence des liens forts entre des mesures de tailles de fissures et les déformations localement appliquées. Une base de données constituée de plus de 1700 fragments pour quatre épaisseurs d'oxyde et soumis à différents niveaux de déformation mécanique a été constituée à partir des essais réalisés.

Trois mécanismes d'endommagement de la zircone sous sollicitation mécanique ont ainsi été identifiés. Un mécanisme de multifissuration de la couche d'oxyde est associé à la densification du pas de fissuration radiale de la zircone. Une limite de taille de fragment maximal à chaque niveau de déformation mécanique explorée a été établie. La bonne compréhension de cette limite a été consolidée au moyen des résultats expérimentaux de deux essais de pressurisation interne pour des déformations de 3% et de 1,5%. Les fissures radiales se propagent ensuite complètement jusqu'à l'interface pour une déformation mécanique également identifiée (environ 2%). Enfin, ces fissures radiales bifurquent au voisinage de l'interface métal-oxyde et se propagent le long de cette interface. Il s'agit du premier stade de la desquamation des fragments de zircone. Un critère conservatif de desquamation est issu d'une analyse statistique des données expérimentales : à partir de 2% de déformation mécanique et quelle que soit l'épaisseur d'oxyde considérée, le risque de desquamation augmente fortement.

### Discussions sur la représentativité de l'oxyde étudié

Le programme expérimental réalisé a porté sur l'étude d'oxydes formés en air à 470°C sur des matériaux de gainage en Zircaloy-4. La représentativité de l'oxyde formé dans ces conditions n'est pas parfaite. De nombreuses fissures radiales ont notamment été observées à l'issue de la phase d'oxydation pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 40  $\mu\text{m}$ . En condition de fonctionnement nominal en réacteur, ces fissures n'apparaissent que pour des épaisseurs notablement plus importantes (de l'ordre de 80  $\mu\text{m}$ ). De plus, les fissures circonférentielles apparaissent plus ouvertes sur les métallographies de l'étude. L'interface métal-oxyde est ondulée alors qu'elle est significativement plus rectiligne en réacteur. Ces écarts de représentativité de l'oxyde induisent une réflexion sur la pertinence d'une transposition directe des critères et limites établis lors de la caractérisation des trois mécanismes d'endommagement.

Un autre matériau a été testé lors de cette étude, il s'agit de Zircaloy-4 détendu oxydé en vapeur à 400°C. Ce matériau, bien qu'oxydé dans des conditions plus représentatives, n'apparaît pas parfaitement représentatif en raison notamment de la présence de nombreuses fissures radiales et d'une porosité visiblement réduite par rapport à celle d'un oxydé formé en réacteur.

Une modélisation basée sur la méthode des éléments finis de la fissuration de la couche d'oxyde lors d'une oxydation sans efforts mécaniques extérieurs, et lors d'une oxydation suivie d'un chargement mécanique représentatif de l'essai RCT a été menée. Elle a notamment établi le rôle important joué par les fissures circonférentielles initiées dans la couche d'oxyde. Des modélisations de zircone denses apparaissent comme inappropriées compte tenu des niveaux excessifs (pour une céramique) de contraintes maximales atteintes dans le fragment. La prise en compte de la porosité linéique de l'oxyde, au moyen d'une hypothèse de modélisation somme toute très simplificatrice, a entraîné une diminution significative des niveaux de contraintes maximales du fragment. Les résultats expérimentaux semblent plutôt cohérents avec une zircone dont le comportement est particulièrement sensible à la porosité suivant la direction circonférentielle et associé à une faible contrainte à rupture.

---

## Perspectives

La modélisation de la porosité de l'oxyde entreprise dans cette étude propose une description approximative du matériau. La modélisation par une distribution plus réaliste des fissures circon-férentielles de l'oxyde apparaît nécessaire afin d'ajuster la porosité et la contrainte à rupture de la couche d'oxyde.

La modélisation a montré le rôle fondamental joué par la porosité pour la transposition de ce critère à un oxyde formé en réacteur. Ce travail a contribué à construire une partie des outils nécessaires à cette transposition, à savoir l'évaluation de contraintes résiduelles générées dans une gaine en fonctionnement nominal en réacteur, la prédiction de la profondeur d'éventuelles fissures radiales. En disposant d'une évaluation de la porosité effective et d'une contrainte à rupture du matériau représentatif, il serait possible de caractériser plus finement la multifissuration de la couche d'oxyde. Les deux autres mécanismes, propagation radiale des fissures et desquamation, devraient bénéficier d'une analyse plus détaillée des facteurs d'intensité de contraintes en mode mixte (I+II) sur les porosités circon-férentielles et les fissures radiales.



## Annexe A

# Déformations circonférentielles d'une plaque en flexion

Soit un élément de volume de plaque de rayon de courbure infini initialement. Après déformation, on définit les rayons de courbure de la peau externe  $R_{ext}$  et de la peau interne  $R_{int}$  (cf. figure A.1). On considère l'hypothèse de Navier-Bernoulli, qui s'énonce ainsi : *les sections normales à la ligne moyenne restent planes et normales à la ligne moyenne pendant la déformation de la poutre*. Cette hypothèse est particulièrement robuste jusqu'à des déformations élevées. On supposera que l'épaisseur de gaine est conservée au cours de la déformation.

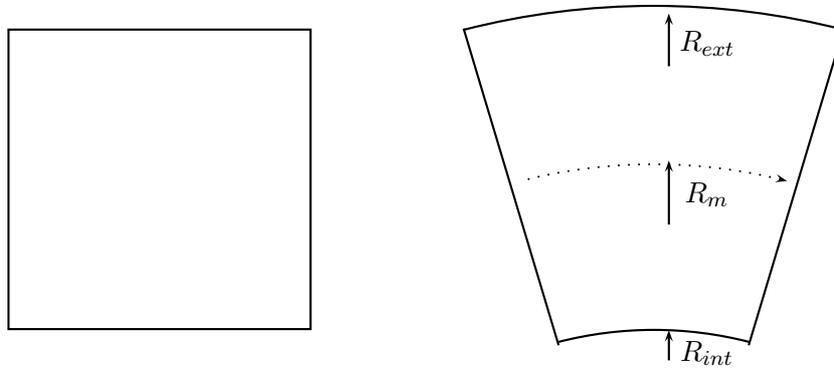


FIG. A.1 – Schéma d'un élément de surface d'une plaque initialement (gauche) et soumis à un effort de flexion pure (droite)

Dans le cadre d'une plaque soumise à de la flexion pure, la déformation longitudinale est définie par [Timoshenko 51] :

$$\varepsilon_{\theta}(r) = \frac{r}{R_m} \quad (\text{A.1})$$

où  $r$  est la distance à la fibre neutre de la plaque et  $R_m$  le rayon de courbure moyen de la fibre neutre.

La déformation de la peau externe de la gaine est donc donnée par :

$$\varepsilon_{\theta}^{ext} = \frac{R_{ext} - R_m}{R_m} \quad (\text{A.2})$$

où  $R_{ext}$  est la rayon de courbure externe.

Le rayon de courbure de la fibre neutre peut être exprimé comme étant la moyenne du rayon de courbure externe  $R_{ext}$  et interne  $R_{int}$  :

$$R_m = \frac{R_{ext} + R_{int}}{2} \quad (\text{A.3})$$

On obtient donc :

$$\boxed{\varepsilon_{\theta}^{ext} = \frac{R_{ext} - R_{int}}{R_{ext} + R_{int}}} \quad (\text{A.4})$$

## Annexe B

# Rappels sur les grandeurs rationnelles et conventionnelles

La courbe expérimentale mesurée s'exprime en grandeurs rationnelles.

$$\sigma_r = \frac{F}{S} \quad \text{et} \quad \varepsilon_r = \frac{\Delta L}{L} \quad (\text{B.1})$$

Les grandeurs conventionnelles sont définies par :

$$\sigma_c = \frac{F}{S_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{B.2})$$

Le lien entre les deux types de grandeurs est le suivant :

$$\begin{cases} \varepsilon_r^p = \ln(1 + \varepsilon_c^p) \\ \sigma_r = \sigma_c (1 + \varepsilon_c^p) \exp\left(\frac{2\nu}{E} \sigma_r\right) \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

Et donc :

$$\begin{cases} \varepsilon_c^p = \exp(\varepsilon_r^p) - 1 \\ \sigma_c = \frac{\sigma_r}{1 + \varepsilon_c^p} \exp\left(-\frac{2\nu}{E} \sigma_r\right) \end{cases} \quad (\text{B.4})$$



# Annexe C

## Caractéristiques principales des essais

### Sommaire

---

C.1	Tronçon RX30	210
C.2	Tronçon RX40	211
C.3	Tronçon RX60	213
C.4	Tronçon RX80	215
C.5	Tronçon RX110	217
C.6	Tronçon SR40	219
C.7	Tronçon SR60	221
C.8	Tronçon RX70	222
C.9	Tronçon RX90	223

---

## C.1 Tronçon RX30

### Etat après oxydation

Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
RX30	Zy-4 RXA	470	42	26	11

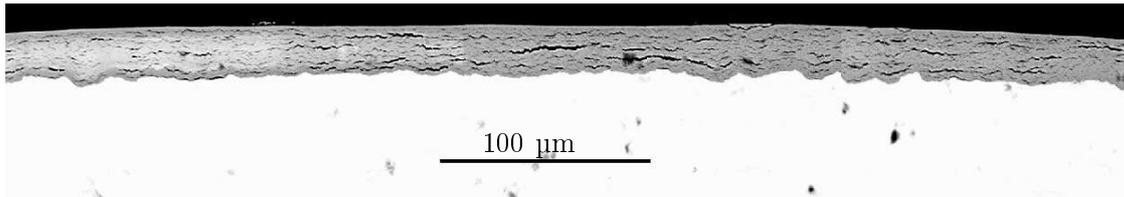
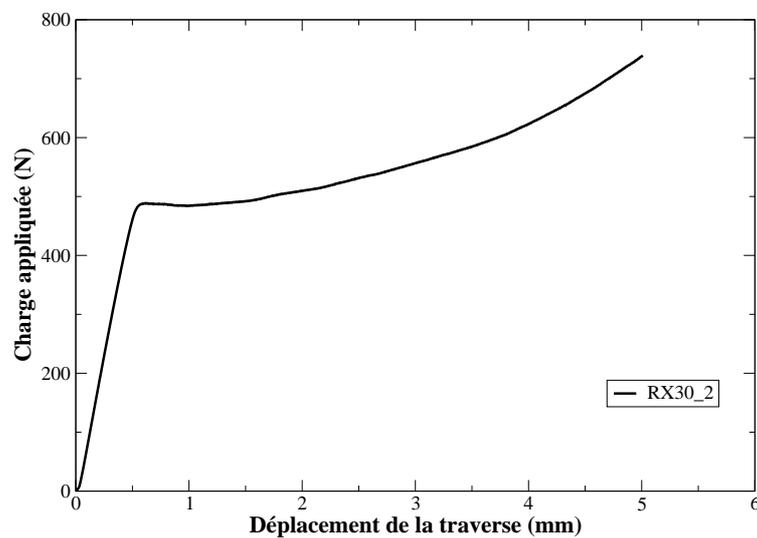


FIG. C.1 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX30\_5

### Essai de compression d'anneau oxydé

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	Dépla. max. traverse (mm)	$\varepsilon_{\theta,max}$ (%)
RX30_2	20	5,0	non évaluée



Pas d'observation au MEB après essai de compression d'anneau oxydé

## C.2 Tronçon RX40

Etat après oxydation

Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
RX40	Zy-4 RXA	470	56	36	16

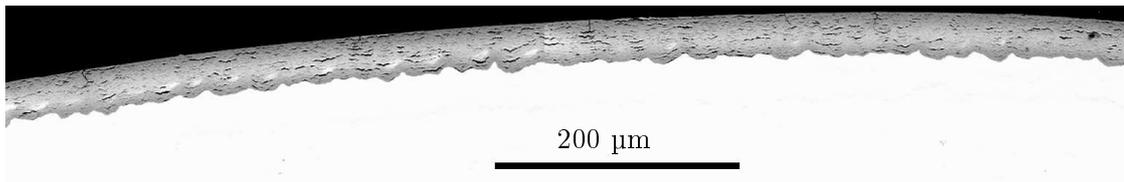
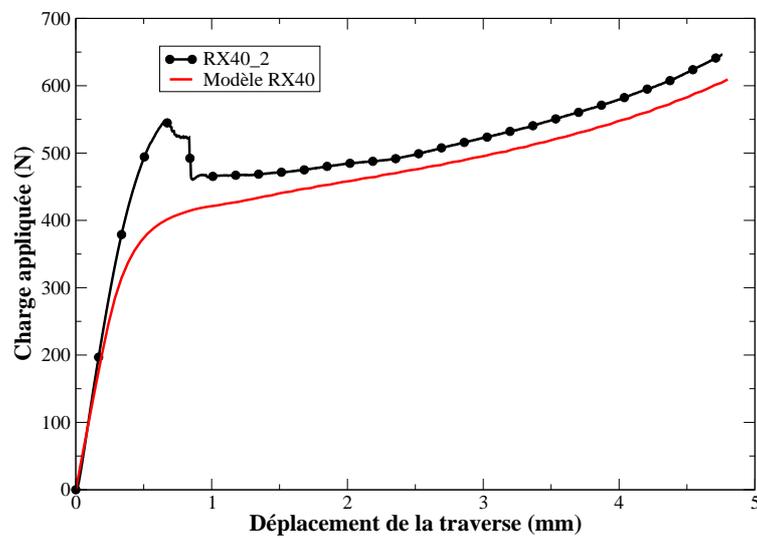


FIG. C.2 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX40\_5

Essai de compression d'anneau oxydé

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	Dépla. max. traverse (mm)	$\varepsilon_{\theta,max}$ (%)
RX40_2	20	4,8	19,8



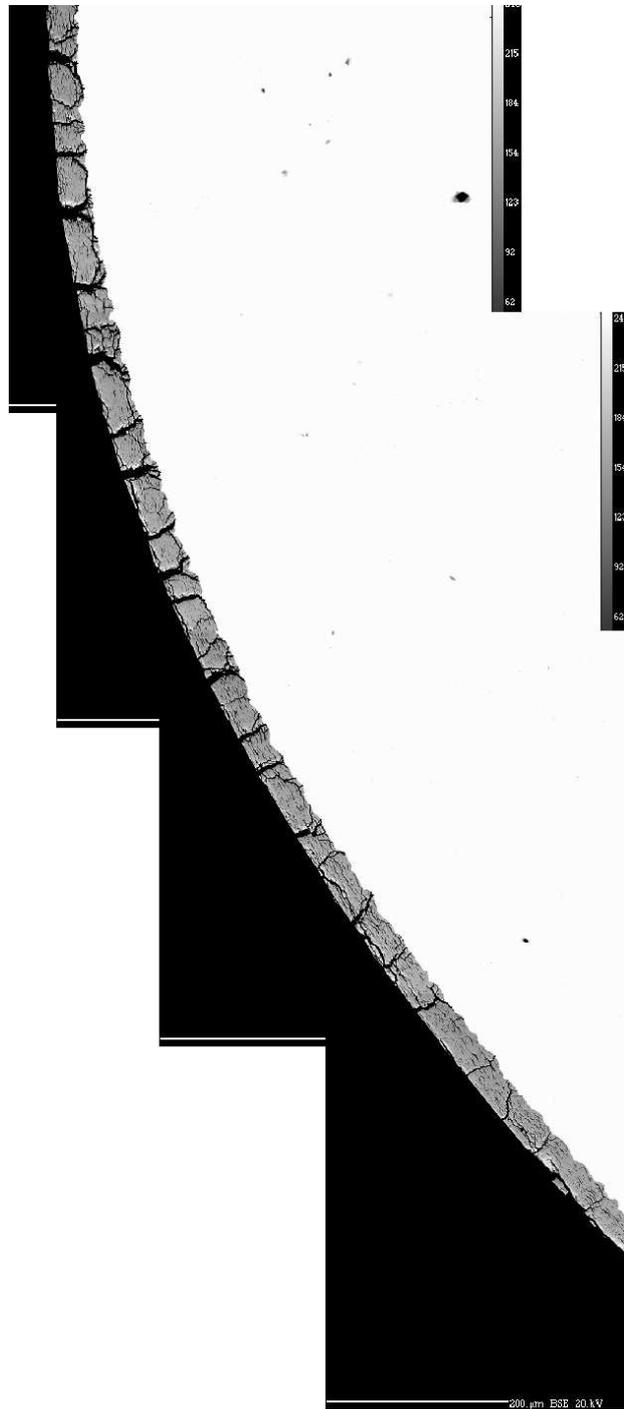


FIG. C.3 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX40\_2

### C.3 Tronçon RX60

Etat après oxydation

Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
RX60	Zy-4 RXA	470	88	57	19

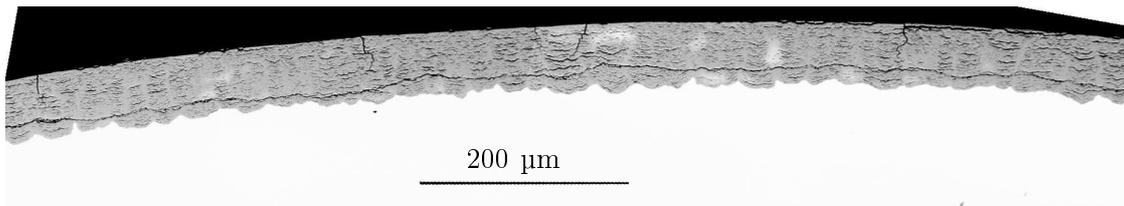
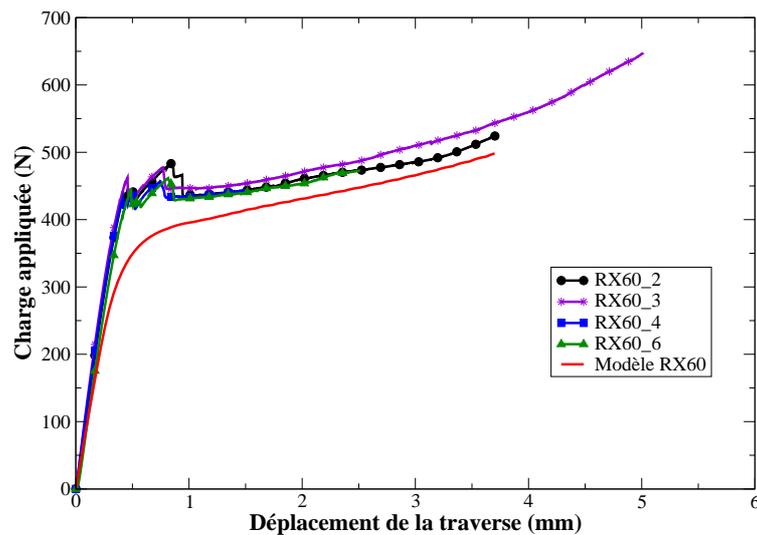


FIG. C.4 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'échantillon RX60\_5

Essai de compression d'anneau oxydé

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	Dépla. max. traverse (mm)	$\varepsilon_{\theta,max}$ (%)
RX60_2	20	3,7	13
RX60_3	20	5,0	non évaluée
RX60_4	20	1,5	3,5
RX60_6	20	2,5	7,8



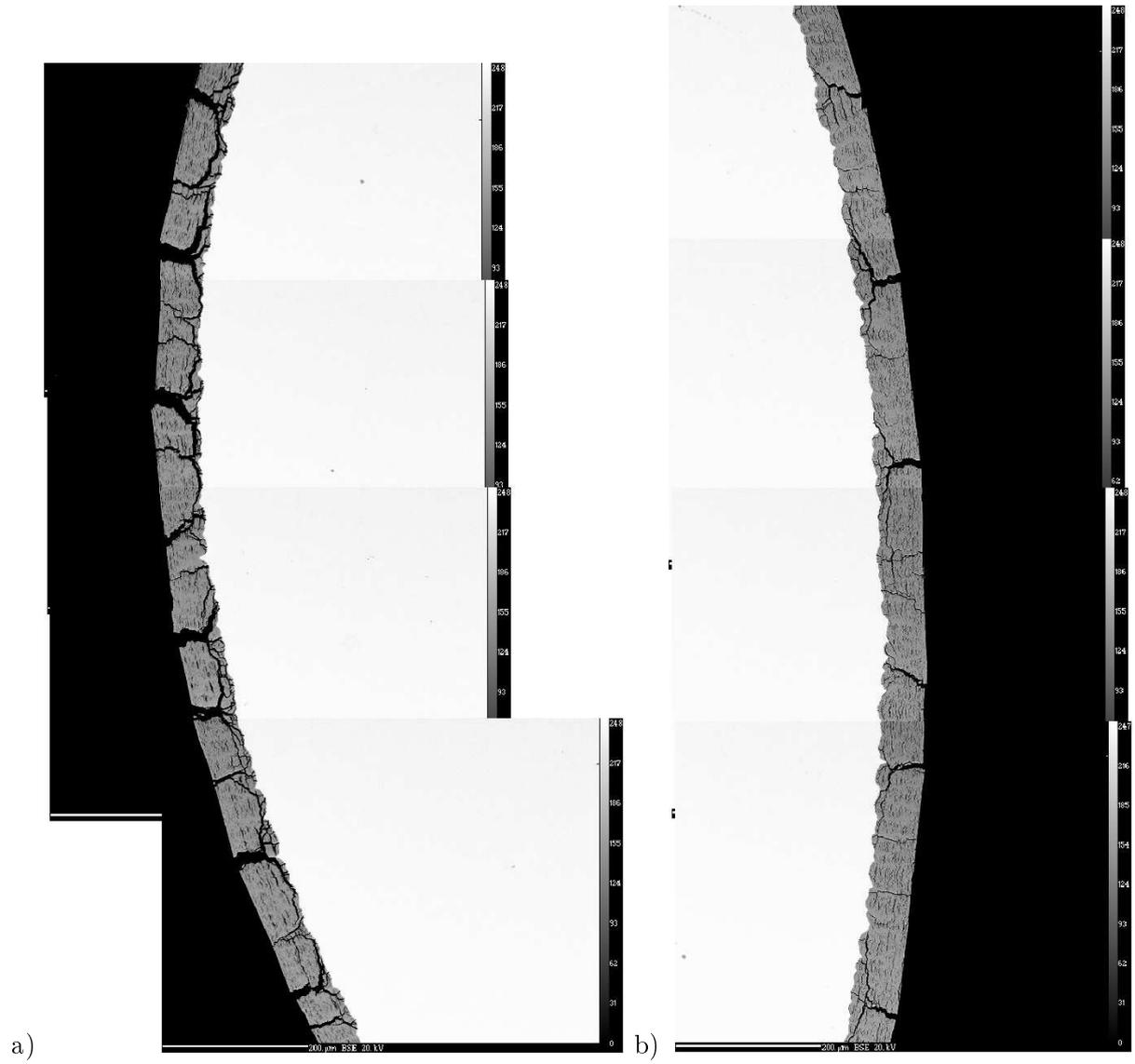
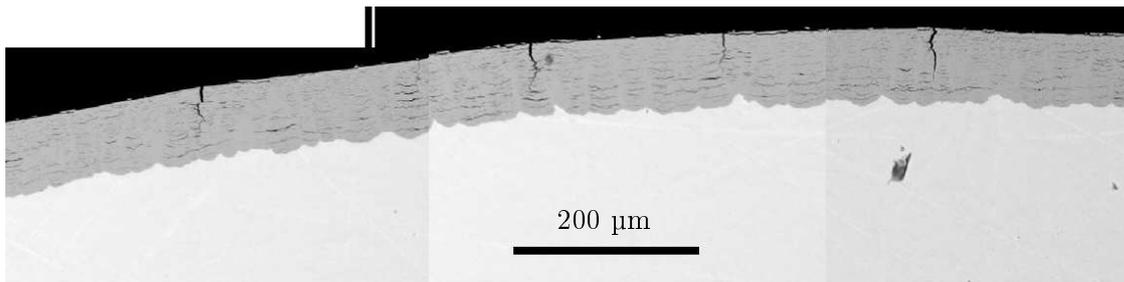


FIG. C.5 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'équateur des échantillons RX60\_2 (a) et RX60\_4 (b)

## C.4 Tronçon RX80

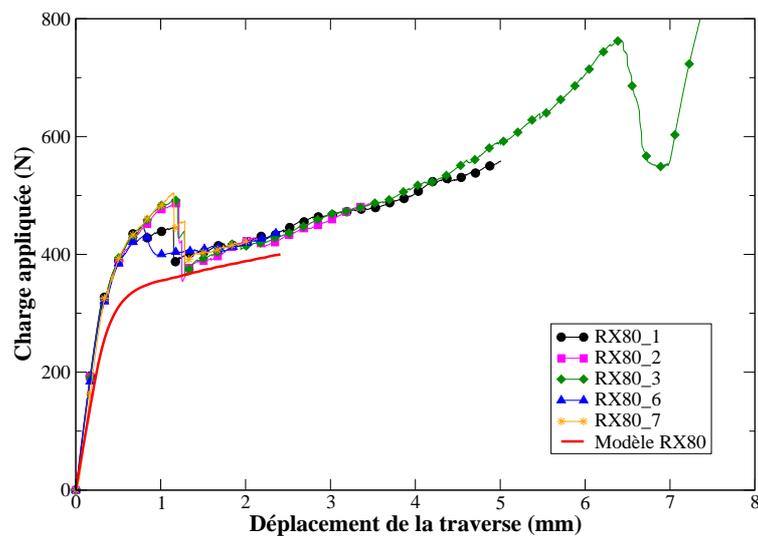
Etat après oxydation

Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
RX80	Zy-4 RXA	470	115	77	36



Essai de compression d'anneau oxydé

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	Dépla. max. traverse (mm)	$\varepsilon_{\theta,max}$ (%)
RX80_1	20	5,0	non évaluée
RX80_2	20	3,5	non évaluée
RX80_3	20	7,4	non évaluée
RX60_6	20	2,4	3,5
RX60_7	20	2,0	7,8



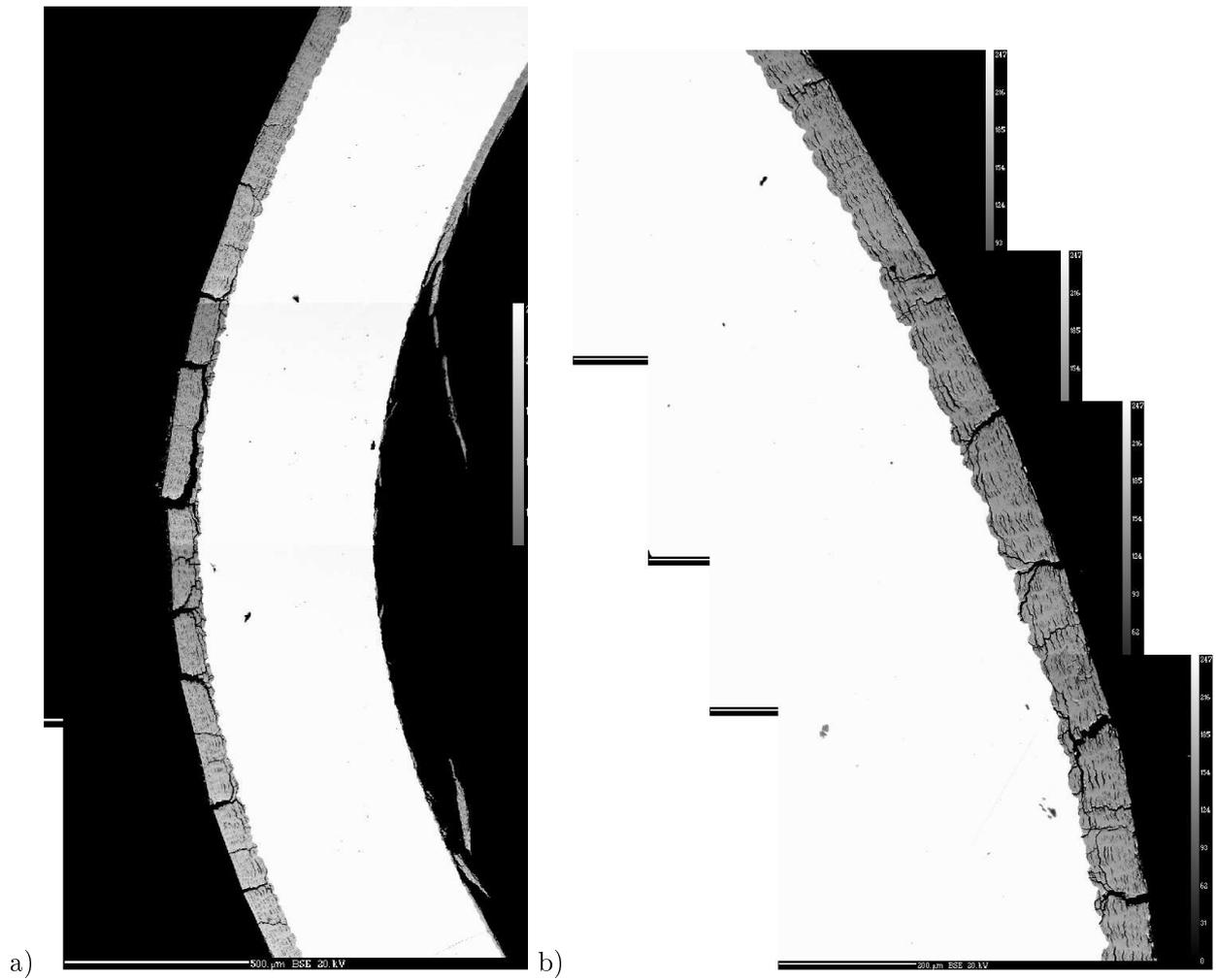
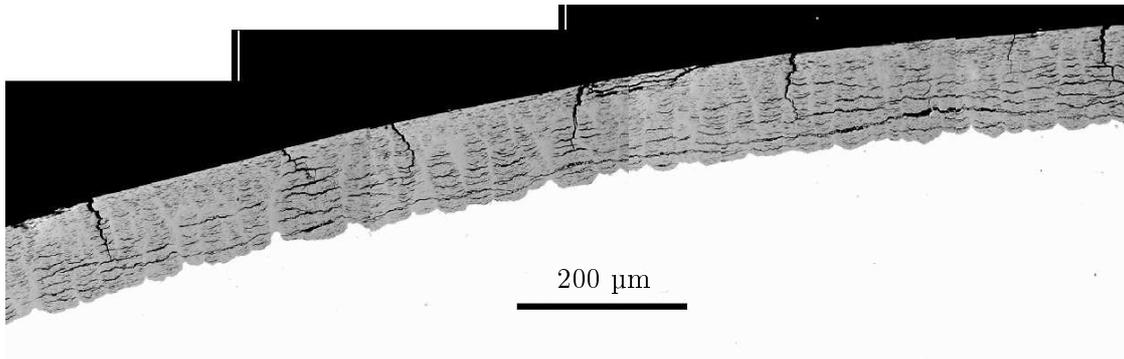


FIG. C.6 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'équateur des échantillons RX80\_6 (a) et RX80\_7 (b)

## C.5 Tronçon RX110

### Etat après oxydation

Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
RX110	Zy-4 RXA	470	157	108	50



### Essai de compression d'anneau oxydé

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	Dépla. max. traverse (mm)	$\varepsilon_{\theta,max}$ (%)
RX110_1	20	2,0	5,0
RX110_2	20	1,8	4,2

L'oxyde interne des deux échantillons RX110\_1 et RX110\_2 a été poli.

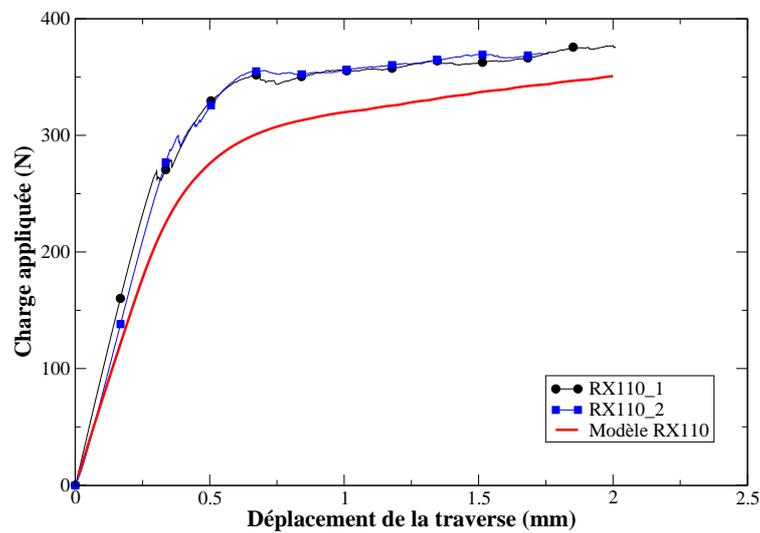


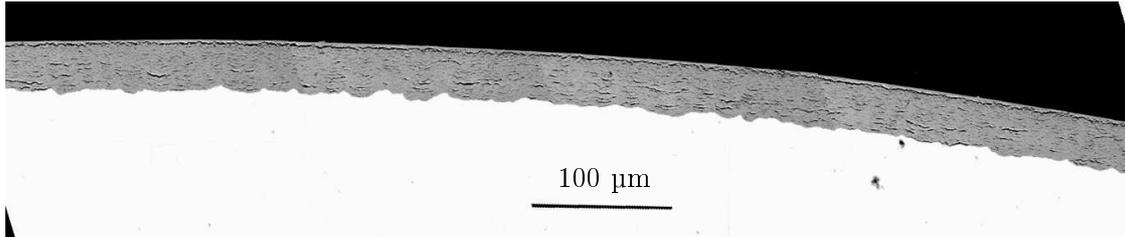


FIG. C.7 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'équateur des échantillons RX110\_1 (a) et RX110\_2 (b)

## C.6 Tronçon SR40

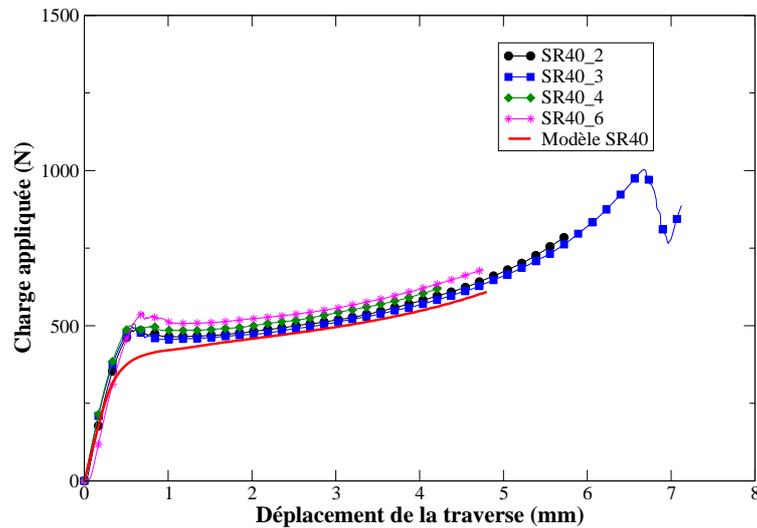
### Etat après oxydation

Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
SR40	Zy-4 SRA	470	71	33	11



### Essai de compression d'anneau oxydé

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	Dépla. max. traverse (mm)	$\varepsilon_{\theta,max}$ (%)
SR40_2	20	5,7	non évaluée
SR40_3	20	7,1	non évaluée
SR40_4	20	4,3	17
SR40_6	20	4,8	20



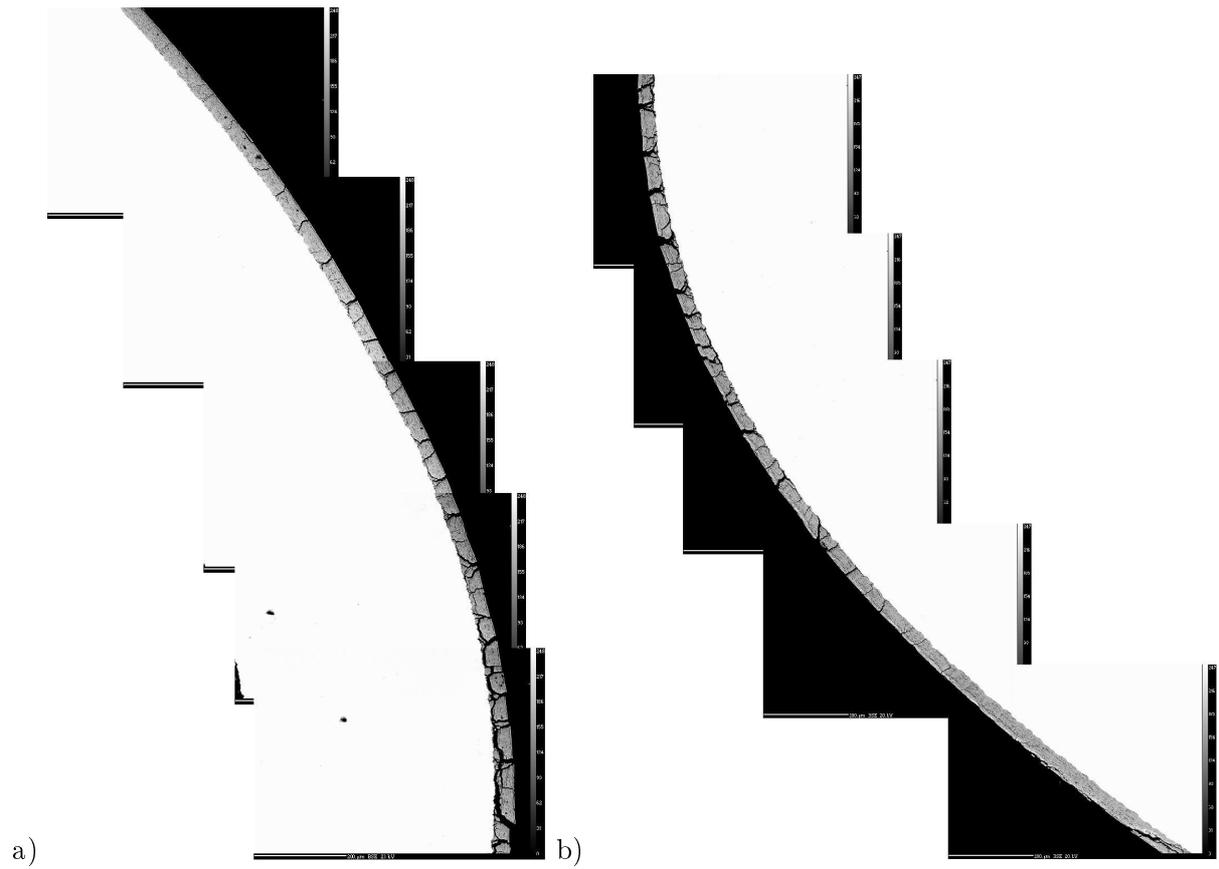
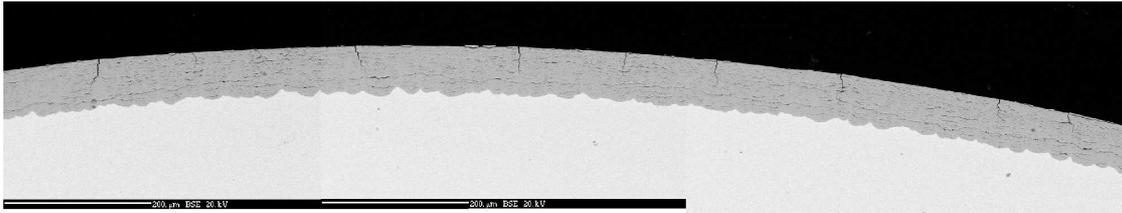


FIG. C.8 – Métallographies au MEB en mode BSE de l'équateur des échantillons SR40\_4 (a) et SR40\_6 (b)

## C.7 Tronçon SR60

### Etat après oxydation

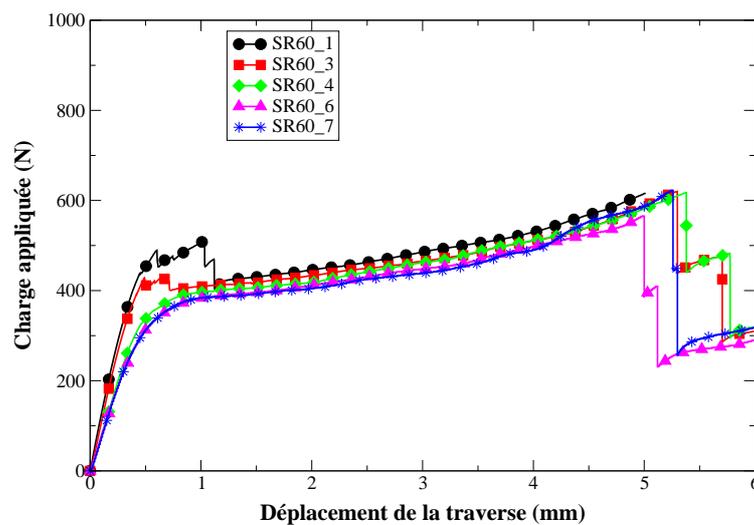
Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
SR60	Zy-4 SRA	470	103	58	46



### Essai de compression d'anneau oxydé

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	Dépla. max. traverse (mm)	$\varepsilon_{\theta,max}$ (%)
SR60_1	20	5,0	non évaluée
SR60_3	20	6,1	non évaluée
SR60_4	20	7,2	non évaluée
SR60_6	20	8,0	non évaluée
SR60_7	20	7,1	non évaluée

Les oxydes internes et externes ont été polis sur quelques échantillons. Pour plus de précision, voir TAB. 5.3.



## C.8 Tronçon RX70

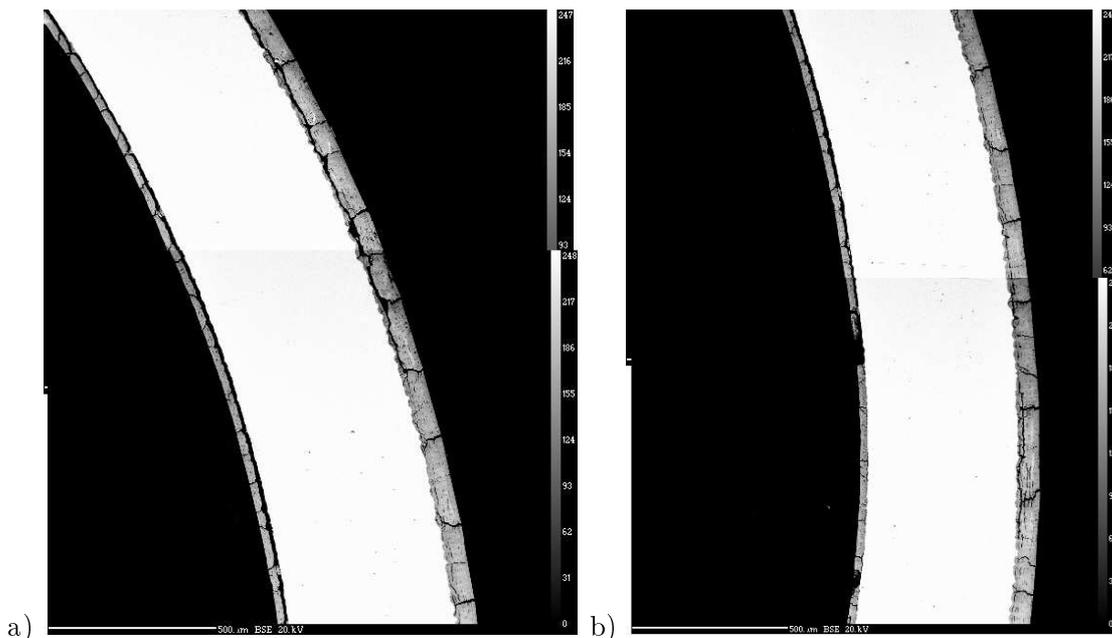
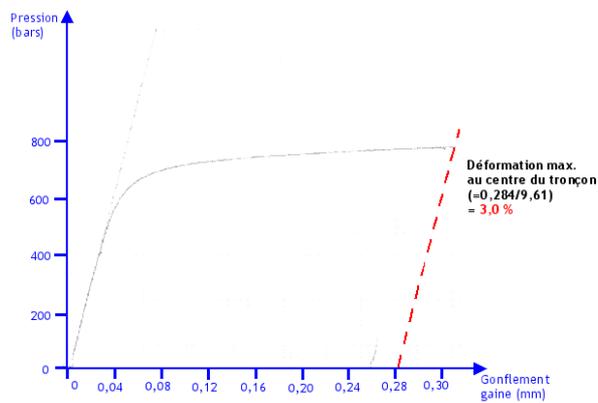
Etat après oxydation

Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
RX70	Zy-4 SRA	470	109	73	31

Pas d'observations métallographiques après oxydation

Essai de pressurisation interne

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	$\varepsilon_\theta$ (%)
RX70	20	3,0



## C.9 Tronçon RX90

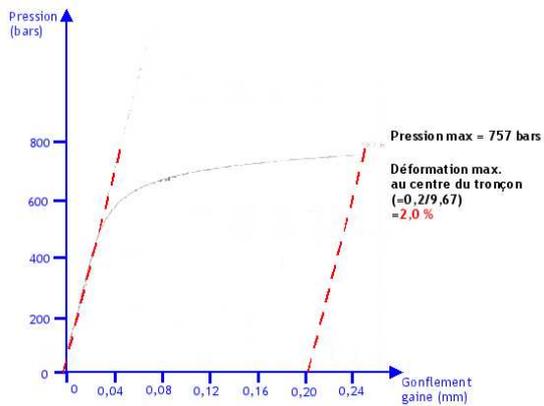
### Etat après oxydation

Tronçon	Matériau	Temp. oxydation(°C)	Durée (jours)	$e_{ZrO_2}^{ext}$ ( $\mu m$ )	$e_{ZrO_2}^{int}$ ( $\mu m$ )
RX90	Zy-4 SRA	470	142	93	38

Pas d'observations métallographiques après oxydation

### Essai de pressurisation interne

Echantillon	Temp. essai RCT (°C)	$\varepsilon_\theta$ (%)
RX90	20	1,5





# Bibliographie

- [Abriata 86] ABRIATA J.P., GARCES J. et VERSACI R. The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System. *Journal of Phase Equilibria*, 1986, vol **116-124**, pp 1265–1270.
- [Agrawal 89] AGRAWAL D.C. et RAJ R. Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface. *Acta Metallurgica*, 1989, vol **37**, pp 1265–1270.
- [Amsel 69] AMSEL G., DAVID D., BERANGER G., BOISOT P., DE GELAS B. et LACOMBE P. Analyse à l'aide d'une méthode nucléaire des impuretés produites dans les métaux par leurs préparations d'état de surface : application au zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 1969, vol **29**, pp 144–153.
- [Anada 96] ANADA H. et TAKEDA K. Microstructure of oxides of Zircaloy-4, 1.0Nb Zircaloy-4 and Zircaloy-2 formed in 10.3 MPa steam at 673 K. *Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium*. ASTM STP 1295, 1996, pp 35–54.
- [Antoni-Le Guyadec 90] ANTONI-LE GUYADEC F. *Approche mécano-chimique de l'oxydation du Zircaloy-4*. Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble, 1990.
- [Antunes 02] ANTUNES J.M. et AL . On the evaluation of the ductility of thin films. *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol **337**, pp 97–103.
- [Arashi 82] ARASHI H. et ISHIGAME M. Raman Spectroscopic Studies of the Polymorphism in  $ZrO_2$  at High Pressures. *Physica Status Solidi*, 1982, vol **71**, pp 313–321.
- [Argelès 93] ARGELÈS M. *Corrosion du Zircaloy-4 en milieu aqueux entre 25° C et 360° C : effet de la radiolyse sur la croissance des couches minces d'oxyde*. Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.
- [A.T. 07] A.T. MOTTA, YILMAZBAYHAN A., G. D SILVA M.J., COMSTOCK R.J., WAS G.S., BUSBY J.T., GARTNER E., PENG Q., JEONG Y.H. et PARK J.Y. Zirconium alloys for supercritical water reactor applications : Challenges and possibilities. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, vol **371**, pp 61–75.
- [Avalle 97] AVALLE M. et GOGLIO L. Static lateral compression of aluminum tubes : strain gauge measurements and discussion of theoretical models. *Journal of Strains Analysis*, 1997, vol **32**, pp 335–343.
- [Barberis 95] BARBERIS P. Zirconia Powders and Zircaloy oxide films : tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, vol **226**, pp 34–43.
- [Barberis 08] BARBERIS P., REBEYROLLE V., VERMOYAL J.J., CHABRETOU V. et VASSAULT J.P. CASTA DIVA™ : Experiments and Modeling of Oxide-Induced Deformation in Nuclear Components. *Journal of ASTM International*, 2008, vol **5**.
- [Bernard 02] BERNARD O., AMIRI G., HAUT C., FELTZ B., HUNTZ A.M. et ANDRIEUX M. Mechanical and microstructural characterisation of oxide films damage. *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol **335**, pp 32–42.

- [Bernaudat 95] BERNAUDAT C. Mechanical behaviour modelling of fractured nuclear fuel pellets. *Nuclear Engineering and Design*, 1995, vol **156**, pp 3373–381.
- [Bernaudat 05] BERNAUDAT C. et PUPIER P. A new analytical approach to study the rod ejection accident en PWRs. *2005 Water Reactor Fuel Performance Meeting*. Numéro 1127, Kyoto. 2005.
- [Bossis 99] BOSSIS P. *Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces*. Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [Bossis 00] BOSSIS P., LELIÈVRE G., BARBERIS P., ILTIS X. et LEFEBVRE F. Multi-Scale Characterization of the Metal-Oxide Interface of zirconium Alloys. *Zirconium in the Nuclear Industry : Twelfth International Symposium*. ASTM STP 1354, 2000, pp 918–945.
- [Bossis 02] BOSSIS P., THOMAZET J. et LEFEBVRE F. Study of the Mechanisms Controlling the Oxide Growth Under Irradiation : Characterization of Irradiated Zircaloy-4 and Zr-1Nb-O Oxide Scales. *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium*. ASTM STP 1423, 2002, pp 190–221.
- [Bossis 06] BOSSIS P., PÊCHEUR D., HANIFI K., THOMAZET J. et BLAT M. Comparison of the High Burn-Up Corrosion on M5 and Low Tin Zircaloy-4. *Zirconium in the Nuclear Industry : Fourteenth International Symposium*. ASTM STP 1467, 2006, pp 494–524.
- [Bouffieux 00] BOUFFIOUX P. et LEGRAS L. Effect of hydriding on the residual cold work recovery and creep of Zircaloy-4 cladding tubes. *Light Water Reactor Fuel Performance*. Park City (USA). 10-13 April 2000.
- [Bouineau 07] BOUINEAU V., FAYETTE L., BRES G., HUNTZ A.M., PÊCHEUR D., BÉCHADE J.L. et AMBARD A. In situ measurements of the metal-oxide strain tensor in case of zirconium alloy oxidation. *Zirconium in the Nuclear Industry : Fifteenth International Symposium*. Sunriver, Oregon. June 2007.
- [Bradhurst 70] BRADHURST D.H. et HEUER P.M. The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of Zircaloy-2. *Journal of Nuclear Materials*, 1970, vol **37**, pp 35–47.
- [Bryner 79] BRYNER J.S. The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water. *Journal of Nuclear Materials*, 1979, vol **82**, pp 84–101.
- [Bull 98] BULL S.J. Modeling of Residual Stress in Oxide Scales. *Oxidation of Metals*, 1998, vol **49**, pp 1–17.
- [Busser 08a] BUSSER V., BAIETTO-DUBOURG M.-C., DESQUINES J., DURIEZ C. et MARDON J.-P. Mechanical response of oxidized Zircaloy-4 cladding material submitted to a ring compression test. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, vol **In Press**.
- [Busser 08b] BUSSER V., DESQUINES J., FOUQUET S., BAIETTO M.-C. et MARDON J.-P. Modelling of corrosion induced stresses during Zircaloy-4 oxidation in air. *Materials Science Forum*, 2008, vol **595-598**, pp 419–427.
- [Calme 05] CALME O., BIGAUD D. et HAMELIN P. 3D braided composite rings under lateral compression. *Composites Science and Technology*, 2005, vol **65**, pp 95–106.
- [Cazalis 07] CAZALIS B., DESQUINES J., POUSSARD C., PETIT M., MONERIE Y., BERNAUDAT C., YVON P. et AVERTY X. The PROMETRA program : fuel cladding mechanical behavior under high strain rate. *Nuclear Technology*, 2007, vol **157**, pp 215–229.

- [Chen 99] CHEN B.F., HWANG J., YU G.P. et HUANG J.H. In situ observation of the cracking behavior of TiN coating on 304 stainless steel subjected to tensile strain. *Thin Solid Films*, 1999, vol **352**, pp 173–178.
- [Cox 68] COX B. et PEMSLER J.P. Diffusion of Oxygen in growing zirconia films. *Journal of Nuclear Materials*, 1968, vol **28**, pp 73–78.
- [Cox 69] COX B. Processes Occuring during the Breakdown of Oxide Films on Zirconium Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 1969, vol **14**, pp 123–131.
- [Cox 87] COX B. Pore Structure in Oxide Films on Irradiated and Unirradiated Zirconium Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 1987, vol **148**, pp 332–343.
- [Cox 95] COX B. Comments on "A theory of the resistance of Zircaloy to uniform corrosion" by B. Hutchinson and B. Lehtinen, J. Nucl. Mater. 217 (1994) 243-249. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, vol **224**, pp 192–194.
- [Cox 05] COX B. Some thoughts on the mechanisms on in-reactor corrosion of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, vol **336**, pp 331–368.
- [Dalmas 03] DALMAS D., BENMEDHAKÈNE S., KÉBIR H., RICHARD C., LAKSIMI A. et RO-LEANDT J.M. Investigation of failure mechanisms in WC-Co coated materials. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol **173**, pp 130–143.
- [Davies 65] DAVIES J.A., DOMEIJ B., PRINGLE J.P.S. et BROWN F. The migration of metal and oxygen during anodic film formation. *Journal of Electrochemical Society*, 1965, vol **112**, pp 675–680.
- [Desquines 05] DESQUINES J., GEORGENTHUM V., LEMOINE F. et CAZALIS B. The fracture and spallation of Zirconia Layers In High Burnup PWR Fuel Claddings Submitted to RIA Transients. *SMiRT 18*. 2005.
- [Desquines 07] DESQUINES J. *Propriétés des gainages dans le cadre de leur transport : Zircaloy-4*. Rapport technique IRSN DPAM/SEMCA-2007-031, 2007.
- [Döbler 94] DÖBLER U., KNOP A., RUHMANN H. et BEIE H.-J. On the Initial Corrosion Mechanism of zirconium Alloy : Interaction of Oxygen and Water with Zircaloy at Room Temperature and 450°C Evaluated by X-Ray Absorption Spectroscopy and Photoelectron Spectroscopy. *Zirconium in the Nuclear Industry : Tenth International Symposium*. ASTM STP 1245, 1994, pp 644–662.
- [Dollins 83] DOLLINS C. et JURSIK M. A model for the oxidation of zirconium based alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 1983, vol **113**, pp 19–24.
- [Donaldson 91] DONALDSON A.T. Growth in Zircaloy-4 Fuel Clad Arising from Oxidation at Temperatures in the Range 623 to 723 K. *Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium*. ASTM STP 1132, 1991, pp 177–197.
- [Douglass 67] DOUGLASS D.L. et WAGNER C. The oxidation of oxygen-deficient zirconia and its relationship to the oxidation of zirconium. *Journal of Electrochemical Society*, 1967, vol **113**, pp 671–676.
- [Duriez 08] DURIEZ C., DUPONT T., SCHMET B. et ENOCH F. Zircaloy-4 and M5 high temperature oxidation and nitriding in air. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, vol **380**, pp 30–45.
- [El Tahhan 03] EL TAHHAN R. *Interaction entre la sollicitation mécanique de fluage et la réactivité du Zirconium et du Zircaloy-4 à hautes températures*. Thèse de Doctorat UTC Compiègne, 2003.

- [Evans 78] EVANS H.E., NORFOLK D.J. et SWAN T. Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in the protective oxide layer. *Journal of Electrochemical : Society Solid-state Science and Technology*, 1978, vol **125**, pp 1180–1185.
- [Favergeon 01] FAVERGEON J. *Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages - Conséquences cinétiques, texturales et mécaniques - Apports expérimentaux et de modélisation*. Thèse de Doctorat Université de Bourgogne, 2001.
- [Garzarolli 91] GARZAROLLI F., SEIDEL H., TRICOT R. et J.P. GROS. Oxide Growth Mechanism on zirconium Alloys. *Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium*. ASTM STP 1132, 1991, pp 395–415.
- [Gebhardt 96] GEBHARDT O., HERMANN A., BART G., BLANK H., F. GARZAROLLI et RAY I.L.F. Investigation of In-Pile Grown Corrosion Films on zirconium-Based Alloys. *Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium*. ASTM STP 1295, 1996, pp 218–241.
- [Georgenthum 06] GEORGENTHUM V., DESQUINES J. et BESSIRON V. Influence of outer zirconia transient cracking and spallation on thermomechanical behavior of high burnup fuel rod submitted to RIA. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, vol **43**, pp 1089–1096.
- [Gille 83] GILLE G. et WETZIG K. Investigations on mechanical behaviour of brittle wear-resistant coatings. *Thin Solid Films*, 1983, vol **110**, pp 37–42.
- [Godlewski 90] GODLEWSKI J. *Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau : Influence de la Zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde*. Thèse de Doctorat Université de Technologie de Compiègne, 1990.
- [Godlewski 91] GODLEWSKI J., GROS J.P., LAMBERTIN M., WADIER J.F. et WEIDINGER H. Raman Spectroscopy Study of The Tetragonal-to-Monoclinic Transition in zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O<sup>18</sup>. *Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium*. ASTM STP 1132, 1991, pp 416–436.
- [Godlewski 94] GODLEWSKI J. How the Tetragonal Zirconia is Stabilized in the Oxide Scale that is formed on a zirconium Alloy Corroded at 400° in Steam. *Zirconium in the Nuclear Industry : Tenth International Symposium*. ASTM STP 1245, 1994, pp 663–686.
- [Grandjean 99] GRANDJEAN A. et SERRUYS Y. Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, vol **273**, pp 111–115.
- [Grange 98] GRANGE M. *Fragilisation du Zircaloy-4 par l'Hydrogène*. Thèse de Doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998.
- [Guérin 98] GUÉRIN C. *Caractéristiques à prendre en compte pour l'étude de la tenue des gaines en cas de renoyage de piscine*. Rapport technique CEA/DMT/LESY/RT/98-026, 1998.
- [Harry 98] HARRY E., ROUZAUD A., IGNAT M. et JULIET P. Mechanical properties of W and W(C) thin films : Young's Modulus, fracture toughness and adhesion. *Thin Solid Films*, 1998, vol **332**, pp 195–201.
- [Hillner 00] HILLNER E., FRANKLIN D.G. et SMEE J.D. Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, vol **278**, pp 334–345.

- [Huntz 94] HUNTZ A.M. et SCHUTZE M. Stresses Generated During Oxidation Sequences and High Temperature Fracture. *Materials at High Temperature*, 1994, vol **12**, pp 151–161.
- [Huntz 02] HUNTZ A.M., CALVARIN AMIRI G., EVANS H.E. et CAILLETAUD G. Comparison of Oxidation-Growth Stresses in NiO Film Measured by Deflection and Calculated Using Creep Analysis or Finite-Element Modeling. *Oxidation of Metals*, 2002, vol **57**, pp 499–521.
- [Huntz 06a] HUNTZ A.M., ANDRIEUX M. et MOLINS R. Relation between the oxidation mechanism of nickel, the microstructure and mechanical resistance of NiO films and the nickel purity. II. Mechanical resistance of NiO films. *Materials Science and Engineering A*, 2006, vol **417**, pp 8–15.
- [Huntz 06b] HUNTZ A.M., MARÉCHAL L., LESAGE B. et MOLINS R. Thermal expansion coefficient of alumina films developed by oxidation of a FeCrAl alloy determined by a deflection technique. *Applied Surface Science*, 2006, vol **252**, pp 7781–7787.
- [Hutchinson 94] HUTCHINSON B. et LEHTINEN B. A theory of the resistance of Zircaloy to uniform corrosion. *Journal of Nuclear Materials*, 1994, vol **217**, pp 243–249.
- [IAEA 98] International Atomic Energy Agency IAEA. *Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants*, January 1998. IAEA-TECDOC-996.
- [Kass 69] KASS S. Aqueous corrosion of the Zircalloys at low temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 1969, vol **28**, pp 315–321.
- [Kearns 67] KEARNS J.J. Terminal solubility and partitioning of Hydrogen in the alpha phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, 1967, vol **22**, pp 292–303.
- [Le Saux 08] LE SAUX M. *Comportement et rupture de gaines en Zircaloy-4 détendu vierges, hydrurées ou irradiées en situation accidentelle de type RIA*. Thèse de Doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [Lemaignan 04] LEMAIGNAN C. *Science des matériaux pour le nucléaire*. Génie atomique edition, 2004.
- [Lespiaux 98] LESPIAUX D. *Premiers résultats obtenus au LECA sur l'examen métallographique de la gaine du crayon REP-Na 8*. Rapport technique CEA SDC/LEC n°98.2014, 1998.
- [Malcles 06] MALCLES N. *Multifissuration d'un système film/substrat : approches expérimentale et numérique*. Rapport de Master Recherche. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [Mardon 94] MARDON J.P., CHARQUET D. et SENEVAT J. Optimization of PWR behavior of stress-relieved Zircaloy-4 cladding tubes by improving the manufacturing and inspection process. *Zirconium in the Nuclear Industry : Tenth International Symposium*. ASTM STP 1245, 1994, pp 328–348.
- [Maroto 96] MAROTO A.J.G., BORDONI R., VILLEGAS M., OLMEDO A.M., BLESÁ M.A., INGLESÍAS A. et KOENIG P. Growth and characterization of oxide layers on zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, vol **229**, pp 76–92.
- [Marple 05] MARPLE B.W. *Creep-Rupture Study of Annealed Zircaloy 4 : Stress and Temperature Effects*. Rapport de Master Recherche. Graduate Faculty of North Carolina State University, 2005.

- [Matsuo 87] MATSUO Y. Thermal Creep of Zircaloy-4 Cladding under Internal Pressure. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1987, vol **24**, pp 111–119.
- [Mayuzumi 90a] MAYUZUMI M. et ONCHI T. Creep deformation and rupture properties of unirradiated Zircaloy-4 nuclear fuel cladding tube at temperatures of 727 to 857K. *Journal of Nuclear Materials*, 1990, vol **175**, pp 135–142.
- [Mayuzumi 90b] MAYUZUMI M. et ONCHI T. Creep deformation of an unirradiated Zircaloy nuclear fuel cladding tube under dry storage conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 1990, vol **171**, pp 381–388.
- [McGuigan 03] MCGUIGAN A.P., BRIGGS G.A.D., BURLAKOV V.M., YANAKA M. et TSUKAHARA Y. An elastic-plastic shear lag model for fracture of layered coatings. *Thin Solid Films*, 2003, vol **424**, pp 219–223.
- [Motta 08] MOTTA A.T., G. D SILVA M.J., YILMAZBAYHAN A., COMSTOCK R.J., CAI Z. et LAI B. Microstructural Characterization of Oxides Formed on Model Zr Alloys Using Synchrotron Radiation. *Journal of ASTM International*, 2008, vol **5**.
- [Natesan 04] NATESAN K. et SOPPET W.K. *Air Oxidation Kinetics for Zr-Based Alloys*. Argonne National Laboratory, June 2004. NUREG/CR-6846.
- [Nemat-Alla 03] NEMAT-ALLA M. Reproducing hoop stress-strain behavior for tubular material using lateral compression test. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2003, vol **45**, pp 605–621.
- [Panicaud 04] PANICAUD B. *Contraintes de croissance et cinétiques d'oxydation dans des couches d'oxydes thermiques de Fer et de Nickel ; Etude in-situ par Diffraction des Rayons X et modélisation*. Thèse de Doctorat Université de La Rochelle, 2004.
- [Papin 07] PAPIN J., CAZALIS B., FRIZONNET J.M., DESQUINES J., LEMOINE F., GEORGEN-THUM V., LAMARE F. et PETIT M. Summary and interpretation of the CABRI REP-Na program. *Nuclear Technology*, 2007, vol **157**, pp 230–250.
- [Parise 96] PARISE M. *Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium. Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal-oxyde*. Thèse de Doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1996.
- [Pemsler 66] PEMSLER J.P. The kinetics and mechanism of oxide growth of zirconium. *Electrochemical Technology*, 1966, vol **4**, pp 128–131.
- [Ploc 80] PLOC R.A. An electron microscope study of breakaway oxidation of zirconium at 623K. *Journal of Nuclear Materials*, 1980, vol **91**, pp 322–328.
- [Pétigny 00] PÉTIGNY N., BARBERIS P., LEMAIGNAN C., VALOT C. et LALLEMANT M. In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy-4 and Zr-1NbO. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, vol **280**, pp 318–330.
- [Racine 05] RACINE A. *Influence de l'orientation des hydrures sur les modes de déformation, d'endommagement et de rupture du Zircaloy-4 hydruré*. Thèse de Doctorat Ecole Polytechnique, 2005.
- [Reid 78] REID S.R. et YELLA REDDY T. Effect of strain hardening on the lateral compression of tubes between rigid plates. *International Journal of Solids Structures*, 1978, vol **14**, pp 213–225.
- [Robert-Bérat 01] ROBERT-BÉRAT L. *Influence d'une couche de zircone sur le comportement mécanique des tubes en Zircaloy-4*. Thèse de Doctorat Université Blaise Pascal, 2001.

- [Roy 70a] ROY C. et BURGESS B. A study of the stresses generated in the zirconia films during the oxidation of zirconium alloys. *Oxidation of metals*, 1970, vol **2**, pp 235–261.
- [Roy 70b] ROY C. et DAVID G. X-Ray diffraction analysis of zirconia films on zirconium and Zircaloy-2. *Journal of Nuclear Materials*, 1970, vol **37**, pp 71–81.
- [Sabol 75] SABOL G.P. et DALGAARD S.B. The origin of the cubic rate law in zirconium alloy oxidation. *Journal of Electrochemical : Society Solid-state Science and Technology*, 1975, pp 316–317.
- [Scafidi 95] SCAFIDI P. *Etude de la stabilité mécanique de films de passivation destinés à la microélectronique*. Thèse de Doctorat Institut national polytechnique de Grenoble, 1995.
- [Schütze 01] SCHÜTZE M., ITO S., PRZYBILLA W., ECHSLER H. et BRUNS C. Test methods and data on the mechanical properties of protective oxide scales. *Materials at High Temperatures*, 2001, vol **18**, pp 39–50.
- [Shieu 90] SHIEU F.S., RAJ R. et SASS S.L. Control of the mechanical properties of metal-ceramic interfaces through interfacial reactions. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1990, vol **38**, pp 2215–2224.
- [Smith 65] SMITH T. Diffusion coefficients and anion vacancy concentration for the zirconium-zirconium dioxide system. *Journal of Electrochemical Society*, 1965, vol **112**, pp 560–567.
- [Steiner 06] STEINER H., KONYS J. et HECK M. Growth Stresses in Oxidized Tubes Under Uni- and Multi-Axial Oxidation Strain. *Oxidation of Metals*, 2006, vol **66**.
- [Stern 08] STERN A., BRACHET J.-C., MAILLOT V., HAMON D., BARCELO F., POISSONNET S., PINEAU A., MARDON J.-P. et LESBROS A. Investigations of the microstructure and mechanical properties of prior- $\beta$  structure as a function of the oxygen content ( $\leq 0.9$  wt%) in two zirconium alloys. *Journal of ASTM International*, 2008, vol **5**.
- [Sugiyama 05] SUGIYAMA T. High burnup PWR fuel behavior under RIA conditions. *Fuel Safety Research Meeting (FSRM)*. Kyoto. 2005.
- [Sulistijono 93] SULISTIJONO , BOUDEN A., CHERFAOUI M., BERANGER G. et LAMBERTIN M. Oxydation du Zircaloy-4 dans l'air à haute température. *Journal de Physique IV*, 1993, vol **3**, pp 439–445.
- [Suzuki 86] SUZUKI M. et KAWASAKI S. Oxidation of Zircaloy cladding in air. *Journal of Nuclear Materials*, 1986, vol **140**, pp 32–43.
- [Tapping 82] TAPPING R.L. X-Ray photoelectron and ultraviolet photoelectron studies of the oxidation and hydriding of zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 1982, vol **107**, pp 151–158.
- [Timoshenko 51] TIMOSHENKO S. *Théorie des plaques et des coques*. 1951.
- [Tyson 65] TYSON W.R. et DAVIES G.J. A photoelastic study of the shear stresses associated with the transfer of stress during fibre reinforcement. *British Journal of Applied Physics*, 1965, vol **16**, pp 199–205.
- [Vassault 08] VASSAULT J.P. *Révélation optique des grains sur l'échantillon identifié SR40\_8*. Rapport technique AREVA CEZUS CEZ.INF.08.0014, 2008.
- [Xie 05] XIE C. et TONG W. Cracking and decohesion of a thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film on a ductile Al-5%Mg substrate. *Acta Materialia*, 2005, vol **53**, pp 477–485.

- [Yan 03] YAN Y., BURTSEVA T. et BILLONE M. Report NUREG/CP-0185 : LOCA Results for Advanced-Alloy and High-Burnup Zircaloy Cladding. *2003 Nuclear Safety Research Conference*. Washington DC. 20-22 October 2003.
- [Yan 05] YAN J. *Crystallographic Texture and Creep Anisotropy in Cold Worked and Recrystallized Zirlo*. Thèse de Doctorat North Carolina State University, 2005.
- [Yella Reddy 79] YELLA REDDY T. et REID S.R. On obtaining material properties from the ring compression test. *Nuclear Engineering and Design*, 1979, vol **52**, pp 275–263.
- [Yella Reddy 80] YELLA REDDY T. et REID S.R. Phenomena associated with the crushing of metal tubes between rigid plates. *International Journal Solids Structures*, 1980, vol **16**, pp 545–562.
- [Yilmazbayhan 06] YILMAZBAYHAN A., BREVAL E., MOTTA A.T. et COMSTOCK R.J. Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, vol **349**, pp 265–281.
- [Zhang 92] ZHANG J.H. *Hydruration du Zircaloy-4 et étude de la distribution de l'hydrogène dans une gaine combustible REP*. Thèse de Doctorat Ecole Centrale Paris, 1992.



## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : BUSSER

DATE de SOUTENANCE : 27 Mars 2009

Prénoms : Vincent

TITRE : Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2009-ISAL-0027

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique

Spécialité : Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

CLASSE :

#### RESUME :

En cas d'accident de réactivité, le comportement thermomécanique des gaines de crayons de combustible est fortement influencé par la présence de la couche d'oxyde formée sur les gaines en alliage de zirconium durant son irradiation en réacteur. L'initiation de fissures radiales dans la zircone, suivie de la desquamation de fragments ont un impact important sur la tenue mécanique de la gaine. L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes susceptibles de conduire à la desquamation de la couche d'oxyde sous l'effet de sollicitations mécaniques.

Des tronçons de gaines en Zircaloy-4 ont été oxydés artificiellement en air à 470°C. Des observations métallographiques de tronçons de gaine ayant subi l'oxydation artificielle ont révélé la présence de nombreuses fissures au sein de la zircone. Un code de modélisation mécanique de la croissance de la couche d'oxyde a été développé. Il permet la prédiction des profils de contraintes dans l'oxyde et la profondeur des fissures radiales initiées dans l'oxyde. Le modèle a été validé sur des essais de la littérature et sur les essais réalisées au cours de cette étude.

La fissuration-desquamation de la couche d'oxyde a été étudiée à partir d'examen métallographiques d'anneaux ayant subi un essai de compression d'anneau. L'analyse des données expérimentales a révélé une succession de plusieurs mécanismes : initiation de fissures radiales dans la couche d'oxyde, puis propagation radiale de ces fissures jusqu'à l'interface métal-oxyde et, enfin, bifurcation et propagation de la fissure le long de l'interface conduisant à la desquamation de fragments. Ces mécanismes ont été identifiés et caractérisés sur la couche d'oxyde formée dans les conditions de laboratoire de l'étude.

Une étude numérique a été initiée afin de simuler le comportement des gaines oxydées sous sollicitation mécanique. Le rôle-clé joué par les porosités circonférentielles sur la tenue mécanique des fragments d'oxyde a été démontré. Les résultats, bien que qualitatifs, sont plutôt cohérents avec une zircone de porosité circonférentielle importante, conformément aux examens métallographiques, et de faible contrainte à rupture.

MOTS-CLES : Zircaloy-4, mécanique, oxydation, MEB, compression d'anneau, endommagement, fissures, desquamation, écaillage, éléments finis

Laboratoire (s) de recherche : Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, LaMCoS

Directeur de thèse: Marie-Christine BAIETTO-DUBOURG

Président de jury :

Composition du jury :

E. Andrieu	Professeur	Président
V. Doquet	Directrice de recherche	Rapporteur
C. Lemaignan	Professeur	Examineur
A. Motta	Professeur	Rapporteur
M.-C. Baietto	Directrice de recherche	Directrice de thèse
J. Desquines	Ingénieur-chercheur	Co-encadrant
J.-P. Mardon	Expert International AREVA	Invité
C. Duriez	Ingénieur-chercheur	Invité