Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage sous pression interne d'une gaine en alliage de zirconium oxydée en atmosphère vapeur

Raphaël Chosson

▶ **To cite this version:**

Raphaël Chosson. Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage sous pression interne d'une gaine en alliage de zirconium oxydée en atmosphère vapeur. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Mines ParisTech, 2014. Français. NNT : . tel-01314559

HAL Id: tel-01314559

https://minesparis-psl.hal.science/tel-01314559

Submitted on 11 May 2016

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

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

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

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

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des Mines de Paris

Spécialité « Sciences et génie des matériaux »

présentée et soutenue publiquement par

Raphaël CHOSSON

le 3 décembre 2014

Version publique

Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage sous pression interne d'une gaine en alliage de zirconium oxydée en atmosphère vapeur

Directeurs de thèse : **Anne-Françoise GOURGUES-LORENZON**
Jérôme CRÉPIN
Co-encadrement de thèse : **Valérie VANDENBERGHE**
Laurence PORTIER

Mme Anna FRACZKIEWICZ, Directrice de Recherches, MINES Saint-Étienne	Président
Mme Brigitte BACROIX, Directrice de Recherche CNRS, Université Paris XIII	Rapporteur
M. Ivan GUILLOT, Professeur, Université Paris-Est Créteil	Rapporteur
Mme Anne-Françoise GOURGUES-LORENZON, Professeur, MINES ParisTech	Examinateur
Mme Valérie VANDENBERGHE, Ingénieur de Recherche, CEA	Examinateur
Mme Véronique GARAT, Ingénieur de Recherche, AREVA	Examinateur
Mme Andréa CABRERA-SALCEDO, Ingénieur de Recherche, EDF	Examinateur
M. Jérôme CREPIN, Maître de Recherche, MINES ParisTech	Invité
M. Jean-Christophe BRACHET, Ingénieur de Recherche, CEA	Invité

MINES ParisTech
Centre des Matériaux – CNRS UMR 7633
B.P.87, 91003 EVRY Cedex

THÈSE

Das ist nicht nur nicht richtig,
es ist nicht einmal falsch !

Wolfgang Pauli

Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier les membres du jury pour leur évaluation pertinente de ce travail de thèse. Je remercie ainsi mes rapporteurs, Brigitte Bacroix et Ivan Guillot, pour leur relecture avertie, consacrée à ce volumineux manuscrit. Merci également à Anna Fraczkiewicz, pour avoir accepté de présider à la soutenance de son ancien élève à l'École des Mines de Saint-Étienne.

Parmi mes examinateurs, je remercie Véronique Garat et Andrea Cabrera-Salcedo, pour leur incarnation du soutien d'AREVA NP et d'EDF SEPTEN. Au-delà du seul appui matériel, elles ont constamment apporté un regard technique sur mes travaux, bienvenu et constructif.

Je remercie le Centre des Matériaux MINES ParisTech et le Service de Recherche en Métallurgie Appliquée du CEA pour leur accueil dans un cadre positif et pour m'avoir accordé des moyens matériels conséquents, indispensables à la réussite de cette entreprise.

J'exprime avec toute la chaleur possible ma reconnaissance personnelle à ma directrice Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon et à Valérie Vandenberghe. Leur travail d'encadrement fut remarquable. Elles m'ont octroyé une grande liberté dans le choix des orientations de cette étude, m'amenant ainsi à un véritable travail de réflexion scientifique. Leurs expertises techniques et leurs questionnements permanents ont permis toute la rigueur nécessaire à la réalisation de ce travail et de nombreux enrichissements. Je tiens également à les remercier pour leurs qualités humaines rares. Anne-Françoise et Valérie m'ont toujours offert leur disponibilité, leur soutien et leur gentillesse, ceci malgré l'abondance de leurs occupations professionnelles.

Mes remerciements s'adressent aussi à Jérôme Crépin et Jean-Christophe Brachet. Leur sagesse, leurs conseils avisés et leurs connaissances inépuisables des petits travers du zirconium ont permis de franchir les obstacles qui se sont dressés au cours de ce voyage, qu'ils soient de l'ordre de l'expérimental ou de l'interprétation.

Une étude est évidemment le fruit des contributions multiples et j'exprime ma sincère gratitude envers tous les contributeurs. Je remercie chaleureusement Julie Heurtel, Sylvain Gailliègue pour m'avoir patiemment enseigné les arcanes des capricieuses machines d'essai du Centre des Matériaux. Je n'oublie pas non plus de remercier Anne Laurent, compagnon de fortune en analyse EBSD. Au CEA, mes remerciements vont tout particulièrement à Véronique Lezaud-Chailloux, gardienne des capricieux (eux-aussi) dispositifs EDGAR, à Élodie Rouesne et Stéphane Urvoy, polisseurs de l'extrême, mais aussi à Didier Hamon, Caroline Toffolon, Thomas Guilbert et Matthieu Le Saux pour leurs aides précieuses. Mes remerciements vont également à Annick Bougault et Véronique Rabeau, Séverine Paradowski, Jean-Luc Flament, Lionel Gélébart, Jean-Luc Béchade, Sophie Bosonnet, Marie-Hélène Mathon et tous les autres ayant rendu possible ce résultat.

Je salue également tous ces personnes intéressantes, que j'ai eu la chance de côtoyer au CEA ou au Centre des Matériaux (deux ensembles dont l'intersection est loin d'être l'ensemble vide !) : Anne-Laure, Xiangjun, Damien 1 et 2, Christophe, Meriem, Bogdan, Pierre, Caroline, Toinou, Delphine, Frank, Minghao, Emma, Julie, Rattanak, Fatima, Céline, Cristel, Louis, Jérôme, Maxime, Nathalie, Sébastien, Konaly, Cédric, Régis... Enfin, j'exprime toute ma gratitude à mes proches, amis ou famille, qui m'ont entouré et accompagné durant cette aventure initiatique.

Table des matières

Remerciements **5**

Table des matières **9**

Introduction générale **13**

I Démarche de l'étude, contexte et bibliographie générale **15**

I.A Contexte et démarche de l'étude 15
I.A.1 Le nucléaire civil français 15
I.A.2 Le réacteur à eau pressurisée 16
I.A.3 La gaine en conditions nominales 18
I.A.4 L'accident par perte de réfrigérant primaire 19
I.A.5 L'étude du scénario APRP 21
I.A.6 L'objectif et la démarche de la thèse 23

I.B Un gainage, une famille de matériaux : les alliages de zirconium 25
I.B.1 Le zirconium 25
I.B.2 L'essor industriel des alliages de zirconium 27
I.B.3 La fabrication de la gaine 27
I.B.4 Les matériaux de l'étude : le Zircaloy-4 et le M5® 29
I.B.5 L'oxygène et les autres éléments d'addition dans le zirconium : les diagrammes de phases 30
I.B.6 La transformation de phases $\alpha \leftrightarrow \beta$ 36
I.B.7 L'oxydation sous vapeur à haute température 40

I.C Conclusion du chapitre 45

II Du fluage axial sous vide au fluage en pression interne sous vapeur **47**

II.A Revue bibliographique : fluage *sous vide* des alliages de zirconium et effet de l'environnement 47
II.A.1 Domaine monophasé α 49
II.A.2 Domaine monophasé β 54
II.A.3 Cas particulier du domaine biphasé $\alpha + \beta$ 56
II.A.4 Comparaison avec le comportement en fluage du titane et de ses alliages 61
II.A.5 Lois de fluage retenues pour les matériaux étudiés 62
II.A.6 Ductilité, endommagement et rupture en fluage des alliages de zirconium 64
II.A.7 Effet de l'environnement, cas de la vapeur 66
II.A.8 Conclusion 71

II.B La base de données d'essais de fluage EDGAR sous pression interne en milieu de *vapeur d'eau* . . . 72
II.B.1 Le fluage sous vapeur d'eau dans le dispositif EDGAR . . . 72
II.B.2 Modèle mécanique . . . 75
II.B.3 Comparaison vide/vapeur dans le domaine α du Zircaloy-4 . . . 86
II.B.4 Comparaison vide/vapeur dans le domaine $\alpha + \beta$ du Zircaloy-4 . . . 94
II.B.5 Comparaison vide/vapeur dans le domaine β du Zircaloy-4 . . . 103

II.C Fluage sous vide d'une gaine pré-oxydée sous vapeur à haute température . 113
II.C.1 Objectif de l'étude . . . 113
II.C.2 Protocole expérimental . . . 113
II.C.3 Microstructure de la gaine oxydée, avant et après fluage . . . 115
II.C.4 Fluage sous vide de la gaine pré-oxydée sous vapeur . . . 118
II.C.5 Discussion . . . 122
II.C.6 Bilan . . . 123

II.D Conclusion . . . 124

III Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage d'une gaine oxydée à haute température 127

III.A Microstructure et comportement mécanique de la gaine oxydée . . . 128
III.A.1 Le substrat β . . . 128
III.A.2 La phase $\alpha(O)$ . . . 135
III.A.3 La zircone . . . 151
III.A.4 Conclusion . . . 155

III.B Caractérisation du comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$ . . . 157
III.B.1 Procédé de fabrication et méthodes expérimentales . . . 157
III.B.2 Caractérisation de la microstructure du matériau « modèle » $\alpha(O)$ . . . 169
III.B.3 Étude expérimentale du comportement viscoplastique du matériau « modèle » $\alpha(O)$ . . . 180
III.B.4 Discussion : paramètres influents de la microstructure et mécanismes de fluage . . . 186
III.B.5 Étude de la rupture du matériau « modèle » $\alpha(O)$ . . . 196
III.B.6 Modélisation de l'effet de l'oxygène sur le comportement en fluage de la phase α . . . 205
III.B.7 Conclusion . . . 213

III.C Modélisation du comportement en fluage à haute température d'une gaine oxydée . . . 215
III.C.1 Présentation du modèle . . . 215
III.C.2 Validation du modèle numérique . . . 226
III.C.3 Résultats de simulation : fluage sous vide d'une gaine pré-oxydée . . . 230
III.C.4 Résultats de simulation : fluage sous vapeur . . . 234
III.C.5 Discussion . . . 241
III.C.6 Conclusion . . . 242

Conclusion générale et perspectives 243

Conclusion générale . . . 243

Perspectives 245

Bibliographie **264**

A Annexe confidentielle **A-3**

B Annexe confidentielle **A-5**

C Annexe confidentielle **A-7**

D Annexe confidentielle **A-9**

E Annexe confidentielle **A-11**

F Méthodes expérimentales d'expertise métallurgique **A-13**

Introduction générale

Les gaines métalliques, ou crayons, sont la première barrière de confinement du combustible nucléaire dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Les alliages de zirconium ont été retenus pour la fabrication des gainages, en raison du compromis satisfaisant qu'ils proposent entre tenue mécanique, résistance à la corrosion et transparence aux neutrons thermiques.

Dans le cadre des études de Sûreté, plusieurs scénarios accidentels sont considérés. Parmi eux, le scénario APRP, pour Accident par Perte de Réfrigérant Primaire, implique un chargement thermo-mécanique sévère appliqué aux gainages du combustible dans une atmosphère oxydante de vapeur d'eau. Selon ce scénario, la température des gaines peut atteindre jusqu'à 1200 °C. Soumises à une pression interne, les gaines gonflent, éventuellement jusqu'à l'éclatement.

Les démonstrations de sûreté, notamment pour l'estimation du niveau de déformation des gaines, qui peut affecter la capacité à refroidir le cœur, s'appuient sur des codes de calcul. Ceux-ci sont alimentés par des lois de comportement du matériau de gainage. Une connaissance fine du comportement mécanique à haute température des alliages de zirconium, en présence de vapeur d'eau, est donc nécessaire.

Dans ce but, des études R&D sont réalisées, notamment dans un partenariat entre le CEA et le Centre des Matériaux de MINES ParisTech. Dans ce cadre, trois thèses ont déjà été menées [1] [2] [3], qui ont permis de caractériser le comportement mécanique intrinsèque à haute température des alliages de zirconium, via des essais de fluage axial sous vide secondaire.

Nous avons aujourd'hui pour objectif de comprendre et de modéliser le comportement en fluage d'une gaine en alliage de zirconium, sous pression interne et sous vapeur. Dans cette tâche, nous sommes confrontés à deux attributs particuliers du zirconium : l'anisotropie de ses propriétés mécaniques d'une part, son affinité pour l'oxygène d'autre part. Cette dernière conduit, durant l'oxydation sous vapeur à haute température, à une modification de la structure et de la microstructure de la gaine. Elle devient un matériau stratifié, composé de trois couches : une couche externe d'oxyde, une sous-couche de phase α fortement enrichie en oxygène, dite $\alpha(O)$, et un substrat de phase β faiblement enrichi en oxygène.

Pouvant contenir jusqu'à 30 % atomiques d'oxygène, la phase $\alpha(O)$ est un matériau hybride, à la frontière entre le métal et l'oxyde. Son comportement mécanique à haute température est encore méconnu. La caractérisation de celui-ci est une étape indispensable à la compréhension du comportement en fluage d'un gainage oxydé, et de manière plus large, à la compréhension de l'interaction entre l'oxygène et les métaux du groupe 4 : le titane, le zirconium et le hafnium.

Le premier chapitre présente de manière plus approfondie le contexte industriel et scientifique, duquel émergent l'objectif détaillé de cette étude et la démarche adoptée (section I.A.6). Nous précisons les alliages de zirconium étudiés et rappelons leurs caractéristiques physiques. Plusieurs outils sont introduits, outils qui seront utilisés tout au long de cette étude, en particulier pour modéliser l'oxydation et les transformations de phases.

Le deuxième chapitre est consacré à la détermination quantitative de l'effet de l'oxydation sur le comportement en fluage et des conditions dans lesquelles il se manifeste. Pour ce faire, une comparaison est dressée entre les données de fluage disponibles, sous vide en traction axiale et sous vapeur sous pression interne. Des essais de fluage complémentaires ont été conçus et réalisés dans cette optique, sous vapeur et sous vide sur gaine pré-oxydée.

Le troisième chapitre décrit la caractérisation du comportement de la phase $\alpha(O)$ et la mise en place d'une modélisation aussi fidèle que possible de l'effet de l'oxydation sur le comportement en fluage de la gaine oxydée à haute température, vue comme un matériau stratifié. Après un bilan bibliographique des données disponibles pour décrire le comportement de chaque couche, une étude expérimentale du comportement mécanique de la phase $\alpha(O)$ est entreprise, via la mise en place d'un protocole original d'essais de fluage sur matériaux « modèles » représentatifs. Des résultats inédits sont apportés sur les comportements viscoplastique et à rupture de la phase $\alpha(O)$. Sur la base de ces résultats et de ceux de la littérature, une modélisation de la gaine oxydée est mise en place et confrontée aux résultats expérimentaux.

Au terme de cette étude, un bilan est dressé, rappelant les acquis de ce travail de thèse. Les points qui restent à éclaircir sont également mentionnés et permettent de proposer des axes de recherche, nécessaires ou prometteurs, pour de futurs travaux.

Chapitre I

Démarche de l'étude, contexte et bibliographie générale

Ce chapitre s'ouvre sur une brève description de l'industrie nucléaire française. Il s'attache à donner les informations contextuelles principales : fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée, description et rôle du gainage en conditions nominales, définition du scénario d'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (abrégé en APRP). Inscrites dans l'étude du scénario APRP, la problématique et la démarche scientifique de ce travail sont ensuite exposées. Enfin, des éléments d'information sur les matériaux de l'étude, deux alliages de zirconium industriels, sont introduits : leur microstructure initiale, les phases en présence ou susceptibles d'exister, mais aussi les outils utilisés pour décrire leurs transformations de phases et leurs cinétiques d'oxydation à haute température.

I.A Contexte et démarche de l'étude

I.A.1 Le nucléaire civil français

L'industrie nucléaire civile française a été le fruit d'un choix stratégique décidé au début des années 60 [4]. Se basant sur l'expérience américaine, la technologie des réacteurs à eau pressurisée est retenue. Le développement de cette filière civile, amorcé au début des années 70, a été fortement accéléré par les autorités françaises suite au premier choc pétrolier en 1973, événement qui a mis en lumière la dépendance des pays occidentaux envers les importations d'énergies fossiles [5]. La puissance nucléaire installée a connu une croissance continue jusqu'à la fin des années 90. Trois paliers de construction se sont succédés. Ainsi sont entrés en service 34 réacteurs de 900 MWe entre 1977 et 1987, 20 réacteurs de 1300 MWe entre 1984 et 1993 et 4 réacteurs de 1450 MWe entre 1996 et 1999 [4]. Suite à la catastrophe de Tchernobyl en 1986, la plupart des projets de construction à l'étranger sont annulés ou retardés. En France, les projets déjà engagés sont poursuivis à leur terme (le dernier réacteur entre en service en 1999) mais aucun nouveau programme n'est entamé avant l'année 2004.

Le début du XXI^{e} siècle est marqué par la tension grandissante entre la croissance forte de la demande d'énergie mondiale et le renchérissement des sources d'énergie fossiles [6], dont la raréfaction au niveau mondial est inéluctable [7]. Ces facteurs, auxquels s'ajoute la volonté politique grandissante de réduire les émissions de gaz à effet de serre, amènent à un regain d'intérêt pour le secteur nucléaire. En France, cette dynamique est illustrée par la construction du réacteur EPR™ [1], réacteur de 3^{e} génération, et le développement de la 4^{e} génération [6]. La croissance récente de l'exploitation des gaz de schistes a cependant mis un frein à cette dynamique, tout comme l'accident de Fukushima survenu en 2011, qui a remis au cœur des préoccupations la sûreté des installations nucléaires.

1. EPR™ est une marque Areva.

Le parc nucléaire français actuel compte 58 réacteurs nucléaires, de type REP pour Réacteur à Eau Pressurisée et dits de 2e génération [8]. Les durées de service des réacteurs de 900 MWe du premier palier approchent les 40 ans. Si elle est souhaitée, la pérennité future de la production nucléaire française d'électricité pose alors la question de l'allongement de la durée d'exploitation des réacteurs jusqu'à 50 ou 60 ans ou de leur remplacement, notamment par le réacteur EPR™ [9] [10]. En 2012, la puissance totale installée était d'environ 63 GW et 75 % de l'électricité française était produite grâce aux centrales nucléaires [11]. 18 % de la consommation totale d'énergie finale en France était d'origine nucléaire en 2010, alors que la part des énergies fossiles était de 68 % [6] [12].

I.A.2 Le réacteur à eau pressurisée

Un réacteur à eau pressurisée est composé de deux ensembles, l'un dit primaire, l'autre dit secondaire (figure I.1) [13] [14]. Dans la partie primaire la chaleur est produite par la fission contrôlée du combustible. La fraction fissible du combustible est composée d'uranium 235 et d'autres isotopes, tel le plutonium 239, générés par l'absorption de neutrons par l'isotope 238. Cette chaleur est extraite par un circuit d'eau primaire qui joue donc le rôle de caloporteur [8]. Enrichie d'additifs, l'eau fait également office de modérateur neutronique. Le REP est ainsi un réacteur à neutrons thermiques : le niveau d'énergie des neutrons provoquant la fission est plus faible que celui des neutrons dans les réacteurs dits à neutrons rapides, tels Phénix ou Superphénix. La température de l'eau du circuit primaire varie de 280 °C en amont de la cuve à 320 °C en aval ; soumise à une pression de 155 bar, l'eau reste à l'état liquide.

Au sein d'échangeurs thermiques, la chaleur est transférée du circuit d'eau primaire vers le circuit secondaire afin de produire de la vapeur d'eau. La température et la pression dans le circuit secondaire sont d'environ 270 °C et 55 bar. La vapeur d'eau ainsi produite actionne un ensemble de turbines couplées à des turboalternateurs, qui génèrent un courant électrique. Enfin, la vapeur se condense au sein d'un second système d'échange, utilisant une source froide : fleuve, mer, aéroréfrigérant, grâce à laquelle la chaleur résiduelle est dissipée. Le rendement global théorique de conversion de chaleur en électricité est de l'ordre de 33 à 36 % pour un REP [15] alors qu'il de l'ordre de 37 à 48 % pour une centrale thermique conventionnelle et de 58 % pour une centrale à cycle combiné gaz [15].

Le combustible nucléaire est composé de pastilles de dioxyde d'uranium enrichi UO_2 ou de MOX [2], empilées et scellées à l'intérieur d'une gaine métallique. Les dimensions approximatives d'une gaine sont : diamètre 10 mm, épaisseur 600 µm et hauteur 4 m. Le matériau utilisé pour le gainage est un alliage de zirconium. L'ensemble pastilles-gaine est nommé crayon (figure I.2). Ces crayons sont réunis et enchâssés sur une structure maîtresse de grilles et de tubes guides. Les tubes guides permettent la descente des barres de contrôle du réacteur, qui sont des absorbants neutroniques. L'ensemble ainsi formé est appelé assemblage combustible (figure I.2), il peut contenir jusqu'à 264 crayons. La cuve d'un réacteur nucléaire contient entre 120 et 250 assemblages combustibles selon le type de réacteur (900, 1300 ou 1450 MWe). Le gainage doit remplir quatre fonctions primordiales [16] :

- assurer le maintien de la colonne combustible ;
- isoler le combustible du fluide caloporteur ;
- évacuer la chaleur du combustible vers le fluide caloporteur ;
- garantir le confinement des produits de fission.

2. Mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium provenant du retraitement du combustible standard usagé (UO_2).

À l'échelle du réacteur, c'est en fait une triple barrière de sûreté statique qui est dressée entre le combustible et l'environnement extérieur [14] afin d'assurer le confinement de la matière radioactive dans le cœur du réacteur. La première barrière est la gaine scellée et la seconde est le circuit primaire fermé, comprenant notamment la cuve et les branches de circulation d'eau. Enfin, le cœur de la centrale est placé dans une enceinte de confinement en béton, qui constitue la troisième barrière.

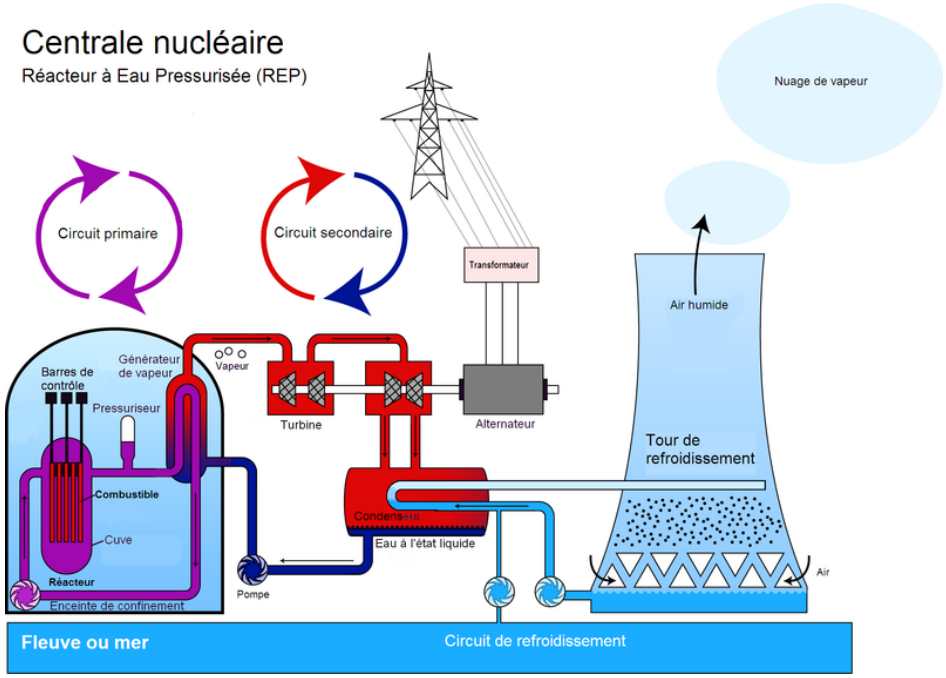


FIGURE I.1 – Schéma simplifié de l'architecture d'un Réacteur à Eau Pressurisée [13].

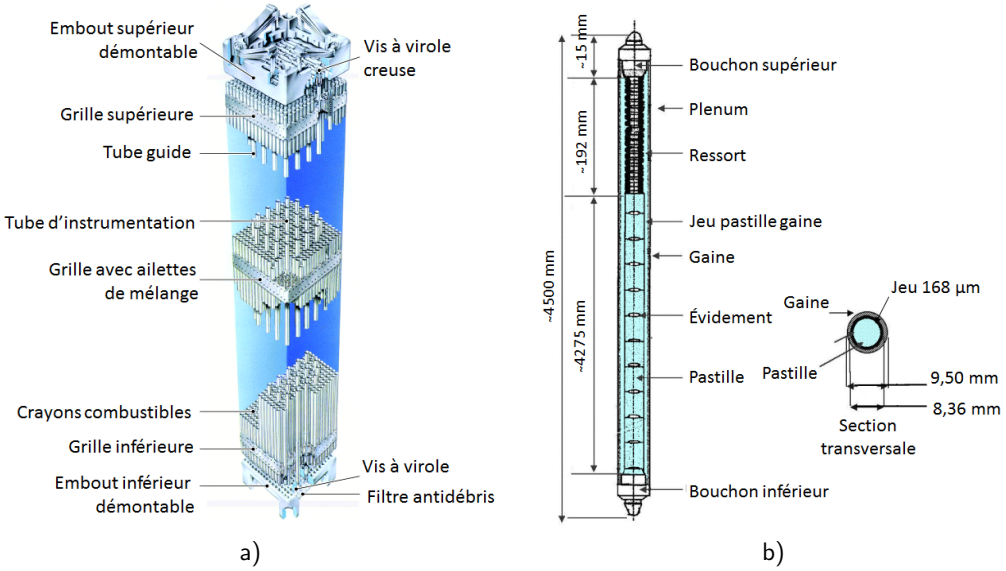


FIGURE I.2 – Vue schématique a) d'un assemblage combustible pour REP [17] et b) d'un crayon combustible pour REP 1300 MWe [14].

I.A.3 La gaine en conditions nominales

En conditions nominales, la gaine est soumise à un chargement mécanique, en température et sous irradiation. Elle interagit avec deux environnements : l'eau pressurisée du circuit primaire à l'extérieur, le combustible et les produits de fission à l'intérieur [18] [19].

La face externe de la gaine est soumise à une pression de 155 bar et sa température est voisine de celle de l'eau du circuit primaire, c'est-à-dire comprise entre 280 °C et 350 °C en fonction de l'altitude dans la cuve. La face externe de la gaine se couvre progressivement d'une couche d'oxyde de zirconium, ZrO_2 (voir figure I.3). Celle-ci atteint jusqu'à 100 µm en fin de vie pour une gaine en Zircaloy-4 (soit un taux de combustion d'environ 50 $GW\,j\,t^{-1}$). L'oxydation libère par ailleurs de l'hydrogène par dissociation des molécules d'eau. L'essentiel s'échappe dans le circuit primaire sous forme gazeuse. Néanmoins une faible fraction est absorbée par le matériau et, lorsque la teneur en hydrogène dépasse la limite de solubilité, forme des hydrures qui fragilisent progressivement la gaine (voir figure I.3) [20] [21].

Pour compenser la pression de 155 bar imposée en face externe, les crayons combustibles sont pressurisés à température ambiante avec 20 à 30 bar d'hélium lors de leur montage, soit une pression interne de l'ordre de 50 à 60 bar à la température de service ($\sim$ 350 °C). De par sa bonne conductivité thermique, l'hélium améliore aussi l'échange thermique entre le combustible et la gaine [17]. Durant le séjour en cuve du crayon, la pression interne augmente graduellement en raison des produits de fission libérés sous forme gazeuse. Par ailleurs, selon les régimes et transitoires de puissance imposés au réacteur, les pastilles peuvent gonfler et venir au contact de la face interne de la gaine, induisant localement une déformation et une augmentation de la température. Ce phénomène est appelé Interaction Pastille-Gaine, ou IPG [18].

Enfin l'irradiation du matériau de gainage est à l'origine de nombreuses modifications de sa structure telles que la reprécipitation de phases secondaires ou la formation de défauts ponctuels. À l'échelle macroscopique, ces phénomènes impliquent généralement un durcissement du matériau, une perte de ductilité et une croissance axiale de la gaine [19].

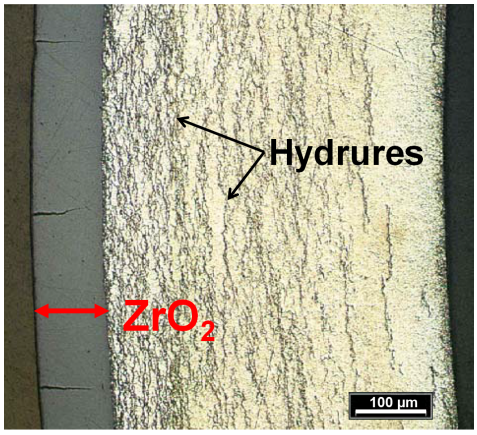


FIGURE I.3 – Couche de zircone et hydrures dans une gaine en Zircaloy-4 irradiée en REP, jusqu'à une fluence rapide ($E > 1$ MeV) d'environ $11{,}5 \times 10^{25}$ $n\,cm^{-1}$ [20] — Micrographie optique.

I.A.4 L'accident par perte de réfrigérant primaire

Dans le cadre de la sûreté de l'activité nucléaire, plusieurs scénarios accidentels sont étudiés. Parmi eux, l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire APRP (LOCA pour Loss Of Coolant Accident en anglais) est de classe IV [3] et sert de référence dans le dimensionnement des systèmes de refroidissement d'urgence. Il suppose comme point de départ l'ouverture d'une brèche dans le circuit primaire, soit en amont, soit en aval de la cuve. Le circuit est dépressurisé et une grande partie de l'eau peut passer à l'état de vapeur. Les barres de contrôle chutent immédiatement et stoppent la réaction nucléaire.

Dans un accident supposant une grosse brèche, les conséquences immédiates du point de vue de la gaine sont une chute de la pression externe qui peut atteindre une valeur proche de la pression atmosphérique et une diminution rapide de l'évacuation de la chaleur, l'échange thermique avec la vapeur étant moins efficace que celui avec l'eau liquide. Par conséquent, lors de cette première phase, la température locale peut augmenter rapidement (de l'ordre de 20 à 200 °C s^{-1}). La température peut atteindre jusqu'à 1200 °C, valeur qui dépend notamment de l'emplacement et de la taille de la brèche, de la position de la gaine dans l'assemblage et de la cote axiale (voir figure I.4). La pression interne, due au chargement initial en hélium et aux gaz de fission, augmente avec la température.

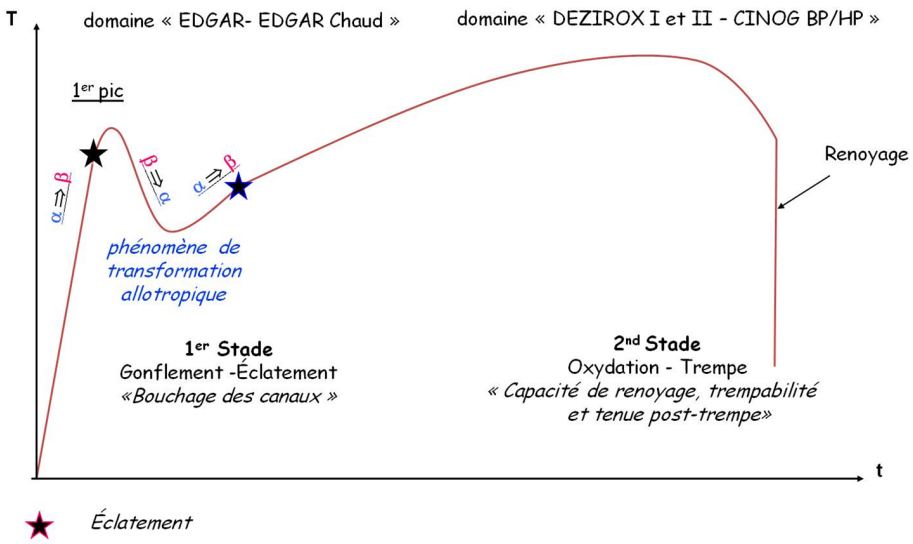


FIGURE I.4 – Évolution schématique de la température d'une gaine-combustible lors d'un Accident par Perte de Réfrigérant Primaire [22].

La montée en température implique plusieurs phénomènes physiques qui vont modifier le comportement de la gaine. Elle permet notamment la dissolution des hydrures [23] et la restauration des dommages provoqués par l'irradiation au cours de l'exploitation du crayon combustible [24] [25] [26]. Par ailleurs, une transformation de phases progressive se produit, entre 800 et 1000 °C environ, de la phase α basse température vers la phase β haute température. Soumise à une pression interne à haute température, la gaine flue et gonfle. Ce gonflement peut aboutir à la rupture de la gaine par ballonnement ou au bouchage partiel des canaux, c'est-à-dire de l'espace vide entre les gaines (figure I.5). L'eau ne peut alors plus circuler correctement entre les gaines et les refroidir aussi efficacement. Des déversements sur l'assemblage combustible d'eau issue d'autres branches du circuit peuvent conduire à un refroidissement partiel et temporaire de la gaine. Ce refroidissement peut impliquer une nouvelle transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha$, totale ou partielle. L'eau déversée se vaporise rapidement et la puissance résiduelle des pastilles amène à la reprise de l'élévation de la température. On

3. Accident dont la probabilité d'occurrence estimée est inférieure à 10^{-4} par réacteur et par an.

parle alors de premier pic de température. Cette première phase de l'APRP peut durer de quelques dizaines de secondes à quelques minutes. Le déclenchement des premiers systèmes de secours assure la stabilisation de la température entre 800 et 1200 °C puis sa diminution progressive. Durant cette seconde phase qui peut durer de quelques minutes à 20 minutes, les gaines s'oxydent rapidement en environnement vapeur. Le cœur du réacteur est finalement renoyé par le bas grâce à l'injection massive d'eau, les gaines sont trempées au passage du front d'eau.

FIGURE I.5 – Exemples a) de crayons ballonnés (essais EDGAR [27]) et b) d'une situation de bouchage des canaux (essai Phébus [28]).

Dans le cadre d'un scénario APRP, le dimensionnement des systèmes de refroidissement de secours [4] doit garantir le refroidissement du cœur, durant l'APRP et un temps indéfini après celui-ci, permettant notamment l'évacuation de la chaleur résiduelle du combustible. Autrement dit, l'assemblage combustible doit conserver une géométrie refroidissable après la trempe [29]. À partir de cette exigence générale et des résultats expérimentaux de l'époque, des critères de sûreté précis ont été établis en 1973 aux États-Unis et n'ont pas subi d'évolution majeure jusqu'en 2014 [30] [29] [31] [32] :

- la température maximale de la gaine lors d'un APRP ne doit pas dépasser 1204 °C (soit 2200 °F) ;
- le pourcentage de l'épaisseur de la gaine qui est oxydée ne doit pas dépasser 17 % (le terme anglais est Equivalent Cladding Reacted, soit ECR) ;
- la quantité d'hydrogène générée par la réaction d'oxydation du zirconium ne doit pas dépasser 1 % de la quantité obtenue si tout le matériau de gainage avait été consommé par l'oxydation sur la hauteur où elle est active ;
- le cœur du réacteur doit conserver une géométrie qui garantit qu'il est toujours possible de le refroidir ;
- le refroidissement doit être assuré après la tempe, un temps indéfini, notamment pour assurer l'évacuation de la chaleur résiduelle du combustible.

Les deux premiers critères sont à rattacher à la seconde phase de l'APRP, avec l'oxydation et la trempe des gaines. Ils garantissent que le seuil de fragilisation des gaines n'est pas atteint. Le troisième critère vise à minimiser la génération de dihydrogène dans la cuve du réacteur, susceptible de s'enflammer et de provoquer une explosion, comme ce fut le cas lors de l'accident de Fukushima. La garantie d'une géométrie refroidissable sur le long terme dépend d'une part du gonflement et du potentiel éclatement de la gaine lors de la première phase (risque de bouchage des canaux et de dispersion du combustible) et d'autre part de leur fragilisation lors de la seconde phase (risque de fragmentation du gainage et de dispersion du combustible).

4. Ou en anglais *Emergency Core Cooling System* (ECCS).

I.A.5 L'étude du scénario APRP

Les démonstrations de sûreté peuvent s'appuyer d'une part sur les résultats de codes de calcul intégraux, décrivant l'ensemble de la cuve du réacteur [33] [34], et d'autre part sur des essais intégraux ou semi-intégraux, tels que les programmes Phébus de l'IRSN [28] [35] [36], Halden Reactor Projet piloté par l'OCDE et hébergé par l'Institute for Energy Technology (IFE) [37] ou encore QUENCH réalisé par le Karlsruhe Institute of Technology [38]. Les codes sont alimentés par des données, descriptives des phénomènes physiques et des propriétés des matériaux. Ces données sont obtenues expérimentalement dans les conditions les plus proches possibles de celles considérées dans le scénario étudié en réacteur.

Pour le cas du matériau de gainage, déterminer son comportement thermo-mécanique dans les conditions APRP est primordial [5]. Dans ce but, le CEA mène des programmes de recherche et s'est doté de moyens d'essais expérimentaux spécifiques afin d'étudier de manière analytique les alliages de zirconium au cours des différents stades de l'APRP. Les défauts d'irradiation sont recuits au chauffage lors d'un APRP [25], le comportement mécanique d'un matériau irradié diffère donc peu de celui d'un matériau à l'état de réception, enrichi à une teneur en hydrogène équivalente à celle présente dans le matériau irradié [39]. Le matériau de gaine est donc étudié à l'état de réception. Parmi les dispositifs du CEA, EDGAR [40] et DEZIROX [41] simulent respectivement les conditions de la première et de la seconde phase de l'APRP. Dans le dispositif EDGAR, un tronçon de gaine peut être soumis à des rampes de température et de pression interne typiques dans un environnement de vapeur. DEZIROX permet de réaliser des essais d'oxydation sous vapeur à haute température, éventuellement suivis d'une trempe à l'eau. Deux autres dispositifs, CINOG BP et CINOG HP, ont été développés par le CEA pour étudier l'oxydation, notamment pour des fortes pressions de vapeur (CINOG HP, jusqu'à 80 bar) [42].

Un modèle phénoménologique a été établi [40], il simule le comportement du matériau de gainage durant la première partie de l'APRP. Il est la combinaison d'un modèle métallurgique et d'un modèle thermo-mécanique. Le modèle métallurgique prédit les transformations de phases dans des conditions anisothermes. Il a été identifié à partir des résultats expérimentaux obtenus en calorimétrie et en dilatométrie [40]. Le modèle thermo-mécanique a été identifié sur la base des essais sous pression interne, isothermes ou en rampe de température, réalisés dans le dispositif EDGAR. Il est composé, d'une part de lois de fluage de type puissance [6], ajustées sur l'évolution de la déformation de la gaine au cours de l'essai, d'autre part d'un critère de rupture, basé sur la déformation expérimentale à rupture (figure I.6).

Du fait de leur proximité avec les conditions d'APRP, les conditions d'essai dans EDGAR sont complexes : la température et le chargement varient, parfois simultanément, le matériau évolue également, il s'oxyde et change de phase. À l'heure actuelle, certains phénomènes physiques, tels que l'anisotropie des propriétés du matériau ou l'oxydation, et leurs interactions éventuelles, sont pris en compte de manière implicite par le modèle phénoménologique. Par conséquent, l'extrapolation du modèle hors de sa base expérimentale est difficile. Découpler et étudier chaque phénomène physique est donc nécessaire pour améliorer la précision et la robustesse de la description du comportement du gainage lors d'un essai EDGAR, et *a fortiori* en conditions APRP.

5. Les études expérimentales sur cette thématique sont essentiellement concentrées durant les décennies précédant et suivant le choix des critères de sûreté, c'est-à-dire entre approximativement 1965 et 1985, comme nous le verrons par la suite lors de la revue bibliographique

6. Ces lois sont définies en détail au début du chapitre II.

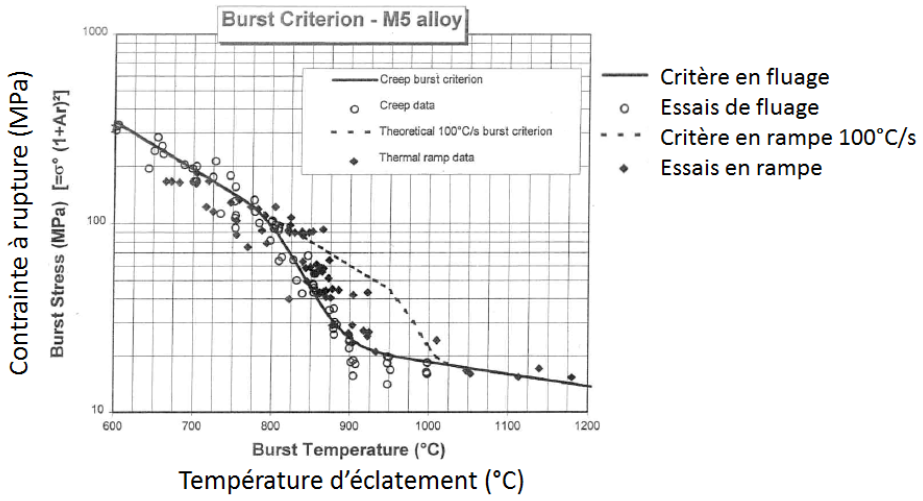


FIGURE I.6 – Critère de rupture par éclatement pour l'alliage M5® et données d'essai EDGAR pour l'alliage M5® [40].

C'est avec cet objectif à l'esprit qu'une collaboration entre le CEA et le Centre des Matériaux de MINES ParisTech a été entreprise il y a 15 ans. La première étape consistait à mieux comprendre les mécanismes physiques qui gouvernent le fluage des alliages de zirconium. Il a donc été choisi de réaliser des essais de fluage :

- isothermes, sur un matériau à l'état de quasi-équilibre, sans évolution de la fraction volumique de phases par exemple ;
- sous force constante, appliquée dans la direction axiale, afin d'éviter les effets de structure propres au chargement en pression interne ;
- sous vide secondaire, éliminant ainsi l'oxydation du matériau ;
- sur un matériau vierge c'est-à-dire non irradié, sans oxyde et ne contenant pas d'hydrogène.

Trois thèses ont été réalisées dans ce cadre par Fréchinet [1], Kaddour [2] et Trego [3].

Les comportements en fluage axial sous vide secondaire du Zircaloy-4 et du M5®[7] ont été étudiés entre 650 et 1100 °C, dans chaque domaine de phases : domaine α, domaine biphasé et domaine β. Des lois de fluage ont été identifiées pour les régimes de fluage présents dans les deux domaines monophasés. Un nouveau régime de fluage de type diffusionnel a été mis en évidence par Trego dans la phase β lorsque la taille de grains est petite [3].

Le comportement en fluage inhabituel dans le domaine biphasé a été l'objet d'une attention particulière au cours des trois études. Pour ce domaine, Trego a déterminé les évolutions microstructurales dans les deux phases, en particulier les évolutions de taille de grains. Trego a alors implémenté un modèle micromécanique, intégrant ces évolutions et l'existence du régime de fluage diffusionnel en phase β. Ce modèle s'est avéré capable de prédire correctement le comportement en fluage sous vide du M5® dans le domaine biphasé. La micro-ségrégation chimique entre les phases dans le domaine biphasé a également été étudiée par Trego. Son effet sur le comportement en fluage du M5® est du second ordre par rapport à l'effet de la taille de grains.

Par ailleurs, un phénomène de plasticité induite par la transformation de phases a été mis en évidence dans le Zircaloy-4 par Fréchinet, mais il n'a pas été observé par Kaddour dans le M5®. Kaddour a également mis en évidence un effet de microstructure : un traitement

7. M5® est une marque AREVA.

thermique préalable, sous vide, dans le domaine β augmente sensiblement la résistance au fluage sous vide de l'alliage M5® dans les domaines α et biphasé.

Suite à ces trois études, le comportement en fluage axial sous vide des alliages Zircaloy-4 et M5® est maintenant bien établi. De plus, les évolutions microstructurales susceptibles de se produire sous vide, en particulier dans le domaine biphasé, et leur influence sur le comportement en fluage, sont maintenant connues.

I.A.6 L'objectif et la démarche de la thèse

La présente étude a pour objectif d'**améliorer la prédiction du comportement en fluage sous pression interne et en présence de vapeur** pour les deux alliages, le Zircaloy-4 et le M5®. Dans ce cadre, mettre en évidence, comprendre et prédire l'impact de **l'oxydation à haute température** sur le comportement en fluage est une étape clé.

Comme nous le détaillerons par la suite, la gaine s'oxyde sous vapeur et devient un matériau stratifié, composé de trois couches : un couche externe d'oxyde, une sous-couche de phase α fortement enrichie en oxygène, dite $\alpha(O)$, et un substrat de phase β faiblement enrichi en oxygène. Pour prédire le comportement de la gaine oxydée, nous avons porté une attention particulière au **comportement en fluage à haute température de la phase $\boldsymbol{\alpha(O)}$** .

A la différence des études précédentes, le matériau de gainage a donc été étudié dans les conditions suivantes :

- sous un chargement mécanique de **pression interne** ;
- dans une atmosphère **oxydante**, de l'air saturé en **vapeur d'eau**.

Pour le reste, la présente étude partage les conditions suivantes avec les précédentes :

- fluage isotherme, même si l'état d'équilibre du matériau ne sera pas toujours garanti ;
- sur un matériau vierge c'est-à-dire non irradié, sans pré-oxyde et ne contenant pas d'hydrogène.

Dans un premier temps, les éléments de contexte indispensables à la compréhension de cette étude ont été exposés et la démarche de l'étude a été définie. Ensuite, dans la seconde partie de ce chapitre introductif, les caractéristiques des matériaux de l'étude sont données et une revue bibliographique portant sur l'oxydation et la transformation de phases est faite.

Dans le chapitre suivant, un bilan des études précédentes, en fluage axial sous **vide**, et des données sur le dispositif EDGAR, en fluage sous pression interne et sous **vapeur**, est dressé. L'objectif de ce bilan comparatif est, d'une part d'établir les domaines où les données de fluage sous **vide** et sous **vapeur** sont en accord, et d'autre part de mettre en lumière les phénomènes physiques qui sont à la source des désaccords.

La différence de sollicitation mécanique entre les données sous **vide** et sous **vapeur** (traction axiale et pression interne) pose la question de l'anisotropie des propriétés mécaniques des alliages de zirconium au-dessus de 600 °C. En l'absence d'éléments exploitables traitant de ce point dans la littérature, **l'hypothèse que les propriétés sont isotropes a été retenue**. Elle a été utilisée pour dépouiller l'ensemble des essais de fluage sous **vapeur** en pression interne et les comparer ainsi aux données sous **vide**. L'approximation qui résulte de ce choix est discutée. En parallèle, l'anisotropie a tout de même été étudiée par des observations microstructurales *post mortem*, les résultats sont présentés dans l'annexe confidentielle B.

L'étude des accords et désaccords entre données sous **vide** et données **sous vapeur d'eau** par domaine de phases a pointé l'intérêt d'étudier les effets particuliers de l'histoire thermique du matériau et de l'oxydation. Des essais de fluage spécifiques ont permis de confirmer l'effet de l'histoire thermique (voir l'annexe confidentielle C) et surtout celui de l'oxydation sur le comportement en fluage de la gaine. Ce dernier effet doit être relié à la formation de deux couches résistantes à la surface de la gaine, la zircone et la phase $\alpha(O)$, et à la diffusion de l'oxygène dans le métal.

L'objectif du chapitre suivant est de comprendre et quantifier l'effet, mis en évidence expérimentalement, de l'oxydation sur le comportement en fluage à haute température. Pour ce faire, la gaine oxydée a été considérée comme un matériau stratifié, composé de trois couches : la zircone, la couche $\alpha(O)$ et le substrat β. Le comportement global de la gaine oxydée est déduit des comportements mécaniques de chacune des couches, ces comportements dépendant de la teneur en oxygène.

Le comportement de la phase β étant déjà connu [1] [2], seuls les comportements de la phase $\alpha(O)$ et de la zircone formée au cours de l'oxydation doivent être déterminés. Nous avons porté nos efforts sur la caractérisation du comportement de fluage de la couche intercalaire de phase $\alpha(O)$. Compte tenu des difficultés expérimentales, la contribution de la zircone n'a pas été étudiée expérimentalement mais est toute même discutée sur la base de nos observations et de résultats de la littérature sur des zircones techniques. Des matériaux modèles, avec une concentration en oxygène contrôlée et supérieure à 2 % massique, ont été produits. Le protocole est détaillé dans la section III.B. Les caractéristiques de leur microstructure ont été finement étudiées afin de déterminer dans quelle mesure ils sont représentatifs de la phase $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée. La réalisation d'essais de fluage axial sous **vide** permet d'apporter des résultats inédits sur le comportement viscoplastique et à rupture de la phase $\alpha(O)$.

Ensuite, une modélisation par éléments finis du comportement en fluage sous pression interne de la gaine oxydée à haute température est proposée dans la section III.C. Cette modélisation est alimentée par les lois de comportement viscoplastique de chacune des couches. Après la validation du modèle, les résultats de simulation sont comparés aux données expérimentales. Nous discutons alors l'influence sur les résultats de certaines incertitudes, notamment concernant la fragilité de la phase $\alpha(O)$.

Enfin, à l'issue de ce manuscrit de thèse, l'ensemble des acquis de cette étude sont rappelés et nous dégageons les perspectives et de futurs axes de recherche potentiels.

I.B Un gainage, une famille de matériaux : les alliages de zirconium

Dans la seconde partie de ce chapitre introductif, les alliages de zirconium sont présentés d'une manière générale, la relation entre leur microstructure et leur procédé de fabrication étant soulignée. Ensuite, les matériaux de l'étude et leurs caractéristiques sont introduits. Puis, l'objet principal de ce travail étant l'effet potentiel de l'oxydation sur le comportement en fluage, nous nous attarderons particulièrement sur le diagramme $Zr-O$, sur l'oxydation, sa cinétique et son impact sur la microstructure de la gaine. La modélisation de la transformation de phases sera également évoquée. Pour chacun de ces aspects, les « outils » retenus pour les décrire et les simuler sont précisés.

Dans les réacteurs à eau pressurisée français, seuls les alliages de zirconium sont utilisés comme matériaux de gainage du combustible. Le zirconium a été retenu en raison de ses propriétés physiques, détaillées dans cette section. Un bref historique et la description du procédé de fabrication seront suivis de la présentation des matériaux étudiés durant ce travail de thèse, le M5® et le Zircaloy-4.

I.B.1 Le zirconium

Le zirconium est l'élément chimique de numéro atomique 40 et de symbole Zr, sa masse atomique est $91{,}2\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$. Ce métal de transition appartient au groupe 4 de la classification périodique des éléments, tout comme le titane et le hafnium. Ces trois éléments ont le même nombre d'électrons sur leur couche externe, ce qui leur confère des propriétés chimiques semblables : une structure atomique hexagonale à la température ambiante, une réactivité chimique élevée vis-à-vis de l'oxygène et une grande stabilité de l'oxyde formé, impliquant une excellente résistance à la corrosion [43]. La faible masse volumique du titane le destine aux applications aéronautiques tandis que le zirconium et le hafnium sont relativement denses. Le zirconium, transparent vis-à-vis des neutrons thermiques, se distingue du hafnium dont la section de capture est très élevée.

Les températures de fusion et d'ébullition du zirconium sont respectivement 1854 °C et 3600 °C [44]. À 25 °C, l'enthalpie de formation de l'oxyde de zirconium, la zircone monoclinique, vaut environ $1100\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (valeur comparable à celles pour le titane et le hafnium) [45] [43]. Le zirconium existe sous deux variétés allotropiques stables à la pression atmosphérique. En dessous de 863 °C, il cristallise sous la forme α de structure hexagonale. Cette structure est distordue par rapport à la structure hexagonale compacte idéale, le rapport des paramètres de maille c/a est égal à 1,59 contre 1,63 dans le cas idéal. Au-dessus de 863 °C, il cristallise sous la forme β de structure cubique centrée. Les principales propriétés physiques des deux variétés allotropiques du zirconium sont rassemblées dans la table I.1. De par sa nature hexagonale et la faible diversité des orientations des systèmes de glissement, la phase α possède des propriétés (visco)plastiques anisotropes alors que la phase β est davantage isotrope.

La transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ est un phénomène diffusif pour des vitesses de chauffage inférieures à $100\,\mathrm{°C\,s^{-1}}$ tandis que la transformation inverse du zirconium $\beta \rightarrow \alpha$ peut avoir un caractère martensitique, comme l'a notamment proposé par Burgers [48] (figure I.7). Des relations d'orientation, dites de Burgers, existent entre la phase mère β et les phases filles α. Ainsi, le plan basal $\{0001\}_\alpha$ des cristaux hexagonaux est parallèle à l'un des plans $\{110\}_\beta$ des cristaux cubiques, de telle sorte que l'un des axes $\langle 11\bar{2}0\rangle_\alpha$ soit parallèle à l'une des directions $\langle 111\rangle_\beta$ appartenant au plan $\{110\}_\beta$ cité (à une petite distorsion près).

En accord avec ces relations et les symétries des deux structures, au chauffage $\alpha \rightarrow \beta$, six orientations, ou variants, sont possibles pour un grain β issu d'un grain α. Au refroidissement $\beta \rightarrow \alpha$, douze orientations de grains α sont possibles à partir d'une orientation de grain β.

Propriétés physiques	**Phase α à 20 °C**	**Phase β à 900 °C**
Paramètre de maille (nm)	a = 0,323 c = 0,515	0,362
Masse volumique ($g\,cm^{-3}$)	6,5	6,48
Chaleur spécifique ($J\,kg^{-1}\,K^{-1}$)	275	325
Conductivité thermique ($W\,m^{-1}\,K^{-1}$)	21,1	29,0
Résistivité électrique ($\mu\Omega\,cm$)	0,44	1,11
Coefficient de dilatation thermique (K^{-1})	axe a : 5×10^{-6} axe c : $9{,}5 \times 10^{-6}$	$5{,}5 \times 10^{-6}$
Module de Young (GPa)	axe a : 99 axe c : 125	45
Section efficace de capture d'un neutron thermique (barn)	0,18	-

TABLE I.1 – Propriétés physiques du zirconium pur [46] [47] [44] [3].

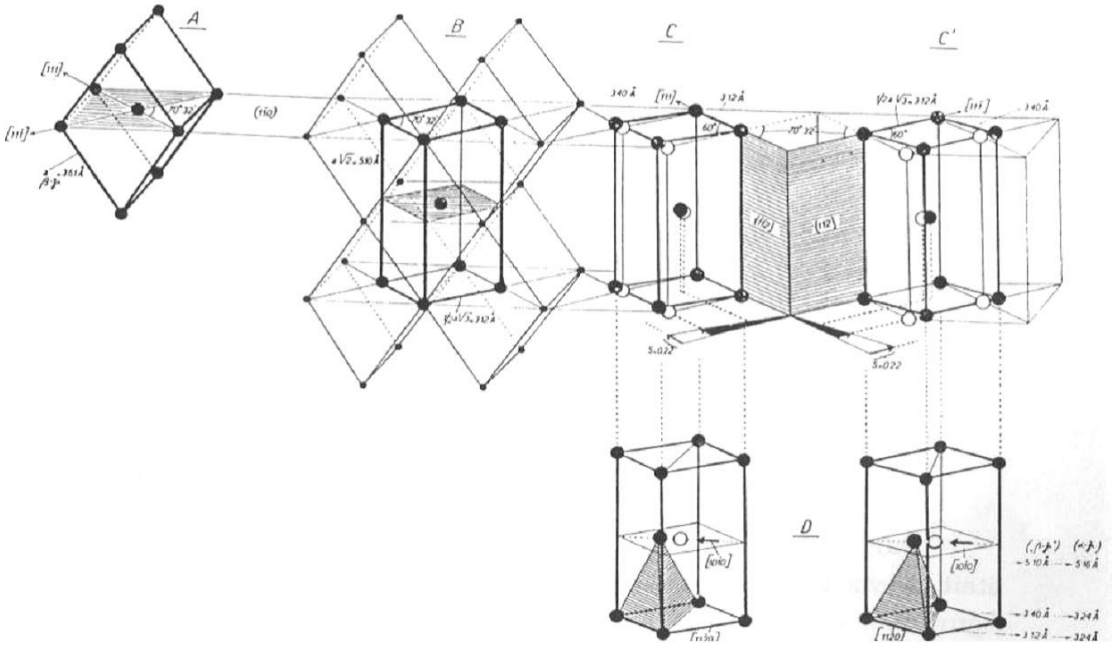


FIGURE I.7 – Transition depuis la phase β de structure cubique centrée vers la phase α de structure hexagonale compacte selon le mécanisme de Burgers [48].

I.B.2 L'essor industriel des alliages de zirconium

Le zirconium a été découvert par Martin Heinrich Klaproth en 1789 et isolé sous forme de métal pour la première fois en 1824 [49]. La carrière du zirconium allié dans l'industrie nucléaire est lancée en 1946 lorsqu'il est choisi comme matériau de gainage dans le cadre du programme américain de sous-marins à propulsion nucléaire Nautilus [50].

Un alliage à base de zirconium possède naturellement deux qualités indispensables pour un matériau de gainage :

- une faible **section efficace de capture** des neutrons thermiques, ce qui garantit le rendement du réacteur (à condition qu'il soit séparé du hafnium, auquel il est systématiquement combiné dans le minerai voir I.B.3) ;
- une bonne **résistance à la corrosion** [8] en milieu aqueux, ce qui assure une durée de vie de la gaine satisfaisante ;

L'optimisation des caractéristiques de l'alliage de zirconium permet de plus de répondre aux autres exigences suivantes :

- des **propriétés mécaniques** suffisantes dans le domaine de température des REP ;
- une **évolution** sous **irradiation** maîtrisable des propriétés physiques et mécaniques.

Il faut néanmoins attendre 1952 et une pollution accidentelle par un acier austénitique, sous la forme d'un outil, pour aboutir au premier alliage de zirconium exploitable industriellement : le Zircaloy-2. L'emploi des alliages de zirconium est étendu au domaine civil à partir des années soixante. Aujourd'hui il existe trois grandes familles d'alliages de zirconium [16] :

- Les alliages de type Zircaloy, dont les plus courants sont le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4. Ce sont les premiers alliages élaborés et utilisés comme matériau de gainage. Les éléments d'addition sont l'étain, l'oxygène, le fer et le chrome dans le cas du Zircaloy-4, auxquels il faut ajouter le nickel pour le Zircaloy-2. Ils sont généralement utilisés à l'état détendu, c'est-à-dire restaurés mais non recristallisés.
- Les alliages de type $Zr-Nb$ qui comme leur nom l'indique contiennent du niobium, ainsi que de l'oxygène et du fer. Deux teneurs en niobium sont employées : 2,5 %(E125 en Russie et $Zr-2,5\%Nb$ au Canada) d'une part, d'autre part, l'alliage M5®, développé par Areva et l'alliage E110 russe contiennent 1 % de niobium. Ils sont à l'état recristallisé.
- Les alliages quaternaires $Zr-Sn-Fe-Nb$ dont le développement est plus récent. Le Zirlo®, élaboré par Westinghouse est l'un d'entre eux. Leur microstructure est partiellement recristallisée.

Actuellement le Zircaloy-4, le Zirlo® et le M5® sont utilisés en tant que matériaux de gainage dans les réacteurs à eau pressurisée français. Le Zircaloy-4 sera remplacé progressivement au profit de ses concurrents car ces derniers, en particulier le M5®, montrent une meilleure résistance à la corrosion en conditions nominales.

I.B.3 La fabrication de la gaine

Le zirconium est un élément relativement abondant dans la croûte terrestre, il occupe le 18^{e} rang avec une concentration de 0,0165 % [51]. Il est majoritairement présent sous forme de zircon $ZrSiO_4$, et il est toujours mélangé avec l'élément hafnium. Le zircon est donc le minerai de base de l'industrie du zirconium. Au cours du procédé industriel, la première étape consiste à retirer le silicium grâce à une attaque au chlore [43]. Ensuite les tétrachlorures de zirconium et de hafnium formés sont séparés par distillation. L'élimination du hafnium lors du procédé de fabrication est essentielle car, à l'inverse du zirconium, le hafnium possède une

8. Sa résistance à la corrosion et aux acides fait également du zirconium un matériau de choix pour les cuves de l'industrie chimique, sa seconde principale application industrielle.

section efficace de capture des neutrons thermiques très élevée. Une fois le hafnium éliminé, les chlorures de zirconium sont réduits à l'aide de magnésium à une température de 850 °C et une éponge de zirconium est obtenue.

Les lingots sont coulés suivant un procédé de fusion classique où les éponges et du zirconium recyclé sont mélangés, et les éléments d'addition ajoutés. Les lingots subissent ensuite des cycles thermo-mécaniques divers. Les opérations successives de mise en forme par forgeage dans le domaine β (T > 1000 °C), de traitements thermiques et de trempe visent la dissolution des précipités grossiers et une reprécipitation fine, garantissant de bonnes propriétés mécaniques.

Dans le cas du produit gaine, le matériau subit ensuite un filage à chaud, entre 600 °C et 800 °C, donnant une ébauche de produit fini, le TREX pour Tube REduced EXtrusion. Puis la géométrie finale (table I.2) est imposée lors d'une opération complexe de laminage à froid. Dans un laminoir à pas de pèlerin, une succession de passes est exécutée imposant une déformation et un écrouissage élevés. Par conséquent, ces passes sont entrecoupées de traitements thermiques de recristallisation entre 580 et 800 °C. Pour terminer, un traitement thermique final est réalisé, soit de détensionnement entre 400 et 500 °C (Zircaloy-4), soit de recristallisation, partielle ou totale. Par exemple, le M5® subit un recuit à 580 °C.

Le procédé de laminage à basse température combiné à l'anisotropie intrinsèque de la phase α sont à l'origine d'une texture cristalline marquée du matériau de la gaine (figure I.8). Les axes $\langle c \rangle$ des grains α sont majoritairement dans le plan perpendiculaire à l'axe du tube et forment un angle compris entre 15 et 45° avec la direction radiale. Cette orientation des axes $\langle c \rangle$ est recherchée car elle contribue à limiter le grandissement des gaines par croissance sous irradiation et favorise une orientation circonférentielle des hydrures.

Diamètre extérieur (mm)	9,50
Épaisseur moyenne (µm)	570
Longueur (m)	~ 4

TABLE I.2 – Caractéristiques dimensionnelles typiques d'une gaine combustible en alliage de zirconium.

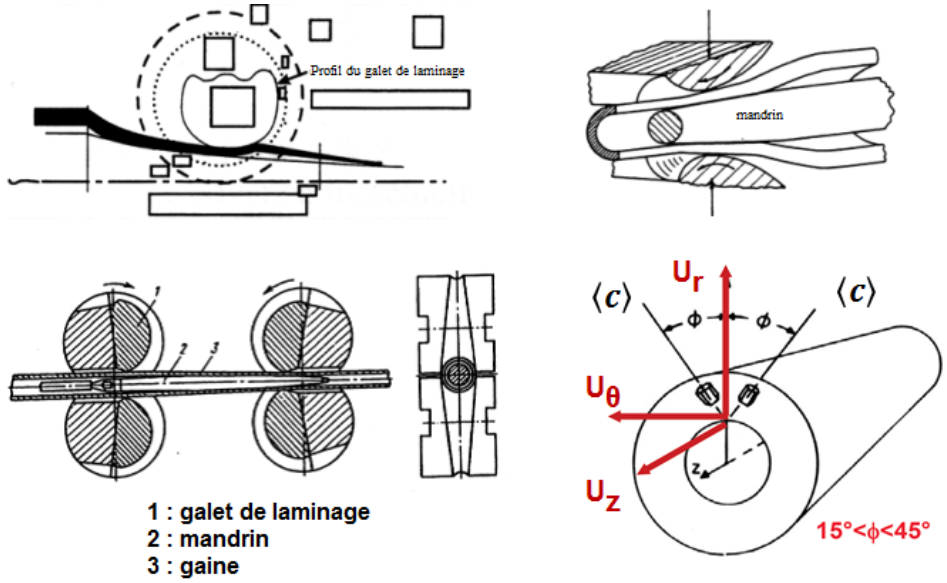


FIGURE I.8 – Schéma d'un laminoir à pas de pèlerin et orientation typique des axes $\langle c \rangle$ d'une gaine combustible.

I.B.4 Les matériaux de l'étude : le Zircaloy-4 et le M5®

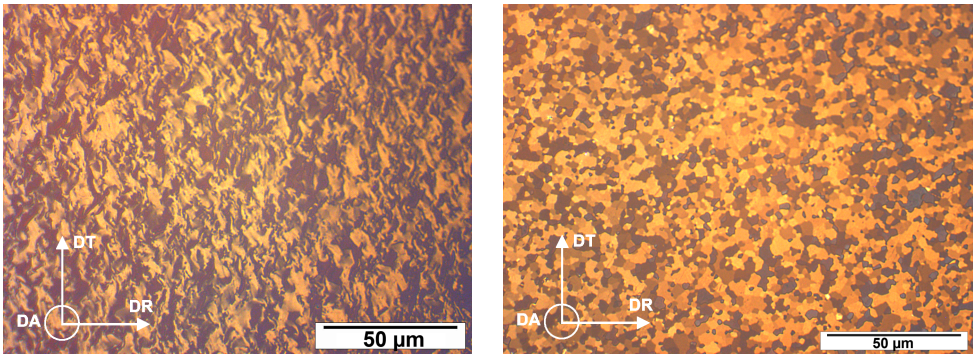
Deux alliages de zirconium, tous deux en service dans les REP français, ont été étudiés : le Zircaloy-4 et le M5®. La géométrie retenue pour l'étude est celle du gainage standard : tube de diamètre 9,5 mm et d'épaisseur 0,57 mm. Le Zircaloy-4 et le M5® ont respectivement été produits par ATI Wah Chang et par CEZUS, filiale du groupe AREVA.

La composition chimique des deux alliages étudiés est précisée dans la table I.3 et leur microstructure à l'état de réception a été observée en microscopie optique (figure I.9). Dans le Zircaloy-4, le fer et le chrome forment des précipités $Zr(Cr, Fe)_2$ dans le matériau (voir I.B.5), qui améliorent la résistance à la corrosion [52]. Ces précipités limitent aussi la taille des grains, ce qui a un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques. L'oxygène et l'étain augmentent la résistance mécanique de l'alliage [53], notamment en fluage [54]. Cependant l'ajout d'étain est le résultat d'un compromis car il a un impact négatif sur la résistance à la corrosion [55]. Dans le M5®, l'ajout de niobium assure la dispersion fine de phase β_{Nb} dans la matrice α_{Zr}. Les propriétés mécaniques en sont améliorées, mais avant tout, la résistance à la corrosion en conditions nominales est accrue. À réception, l'alliage Zircaloy-4 est à l'état détendu, les grains sont fins et allongés. Dans le M5® recristallisé, les grains sont équiaxes. Sur la figure I.9, le grandissement est trop faible pour distinguer les précipités présents dans les deux alliages.

Étudiée par diffraction des rayons X lors des thèses précédentes [1] [2], la texture des gaines est marquée et typique d'un tube laminé. Les figures de pôles {0001} indiquent que les axes ⟨c⟩ de la maille hexagonale sont dans le plan (DR, DT), c'est-à-dire perpendiculaires à la direction axiale du tube (figure I.10). De plus, les axes ⟨c⟩ sont en majorité situés à environ 35° de la direction radiale DR. Dans le Zircaloy-4, deux pics secondaires de localisation des axes ⟨c⟩ apparaissent dans le plan (DR, DA) à environ 15° de la direction radiale DR. Compte tenu de la maîtrise et de la reproductibilité du procédé industriel, la texture des gaines utilisées dans cette étude est *a priori* identique.

Alliage	Teneur massique %						État
	Sn	Cr	Fe	Nb	O	Zr	
M5®	-	-	0,038	0,99	0,14	Bal.	Recristallisé (Rx)
Zy-4	1,31	0,12	0,22	-	0,12	Bal.	Détendu (Dt)

TABLE I.3 – Composition chimique nominale et état microstructural à réception des deux alliages étudiés : M5® et Zircaloy-4.



a) b)

FIGURE I.9 – Microstructure à l'état de réception de gaines a) en Zircaloy-4 et b) en M5® — micrographies optiques en lumière blanche (présente étude).

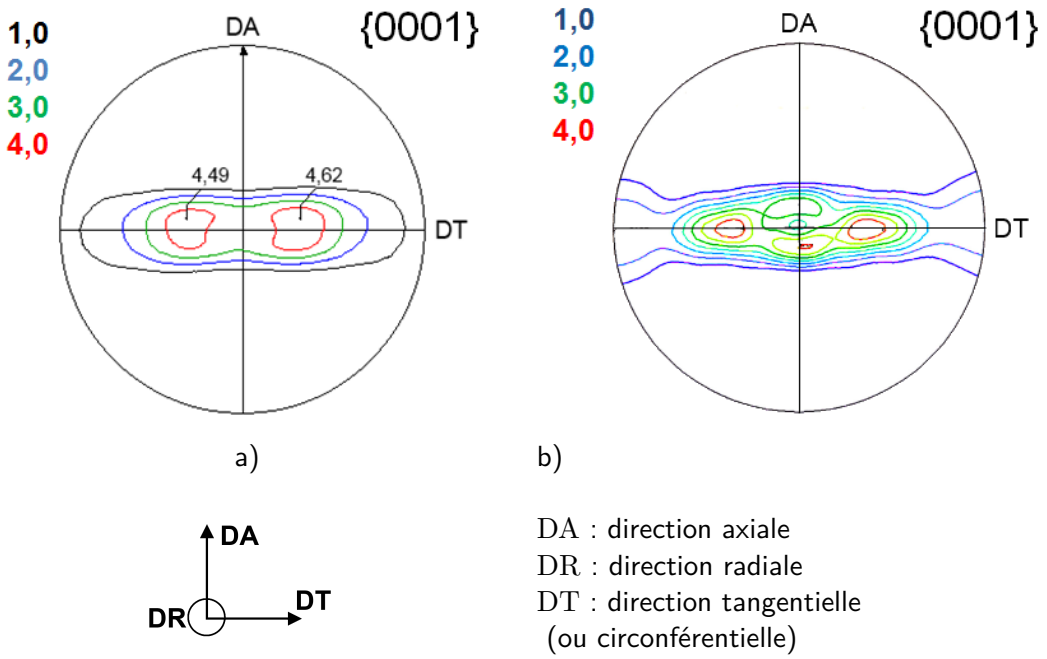


FIGURE I.10 – Figures de pôles {0001} obtenues par diffraction des rayons X pour des gaines a) en Zircaloy-4 [1] et b) en M5® [2].

I.B.5 L'oxygène et les autres éléments d'addition dans le zirconium : les diagrammes de phases

Dans les alliages base zirconium, l'ajout d'autres éléments chimiques conduit à l'existence d'un domaine biphasé, où les phases α et β coexistent, qui s'étale sur plus de 200 °C. En effet, chaque élément a une affinité chimique préférentielle avec l'une des phases du zirconium et favorise par conséquent son existence dans un domaine de température étendu. L'oxygène et l'étain, dans une moindre mesure, sont α-gènes tandis que le niobium, le fer et le chrome sont β-gènes. Donnés sur les figures I.11 et I.12, les diagrammes de phases binaires sont soit issus de la littérature, soit issus de calculs thermodynamiques utilisant le logiciel Thermocalc et la base de données thermodynamiques Zircobase, développée au CEA [56] [57].

Les éléments d'addition dans le Zircaloy-4 : le fer, le chrome et l'étain

Dans le Zircaloy-4, contenant 1,3 % en masse d'étain, ce dernier se trouve à la température ambiante uniquement en position substitutionnelle dans la matrice α du zirconium . Les positions du fer et du chrome dans la maille hexagonale ne sont pas clairement établies : leurs grands rayons atomiques suggèrent une position substitutionnelle, leur vitesse de diffusion rapide une position interstitielle. D'après les calculs *ab initio* réalisés par Christensen *et al.*, le fer et le chrome peuvent occuper préférentiellement les sites substitutionnels ou interstitiels, selon la valeur de leur moment magnétique [59]. Par ailleurs, ces deux éléments sont très peu solubles dans la phase α du zirconium, leur solubilité ne dépassant pas 200 ppm [60]. En-dessous de 800 °C, ils sont donc présents dans le Zircaloy-4 sous forme de précipités, majoritairement intermétalliques $Zr(Cr, Fe)_2$ [61]. Ce sont essentiellement des phases de Laves de structure hexagonale de type C14. Une structure cubique à faces centrées de type C15 peut également exister à la marge.

En revanche, dans la phase β à haute température, les trois éléments cités, fer, chrome et étain, sont présents en solution solide. Enfin, remarquons l'existence de deux eutectiques, qui auront leur importance au chapitre III. Un premier est situé dans le système Zr – Fe à

environ 15 % en masse de fer et une température relativement basse (≈900 °C). Le second eutectique est situé dans le système Zr – Ni à environ 14 % de nickel et une température d'environ 960 °C [62].

Les éléments d'addition dans le M5® : le niobium et le fer

Le M5® contient 1 % en masse de niobium. Cet élément est partiellement soluble dans la phase α, la teneur maximale étant proche de 0,6 % massique à 600 °C [63]. Dans le M5®, la phase α coexiste donc toujours avec une faible fraction de phase β_{Nb} ($\sim$ 0,5 % en volume), enrichie à plus de 85 % en niobium. Si la température atteint environ 620 °C, une transformation monotectoïde se produit :

$$\beta_{\mathrm{Nb}} + \alpha \longleftrightarrow \beta_{\mathrm{Zr}}$$

où la phase β_{Zr}, plus riche en zirconium, se substitue à β_{Nb}. Dans la suite de l'étude, nous emploierons le terme domaine quasi α pour désigner le domaine de température où la phase α prédomine. Par ailleurs, la présence de fer dans le M5® implique aussi l'existence à l'état de réception d'une faible fraction de précipités intermétalliques, de la forme $Zr(Nb, Fe)_2$. À haute température, le fer et le niobium sont en solution solide dans la phase β. Le niobium est alors en position substitutionnelle dans le réseau de structure cubique centrée.

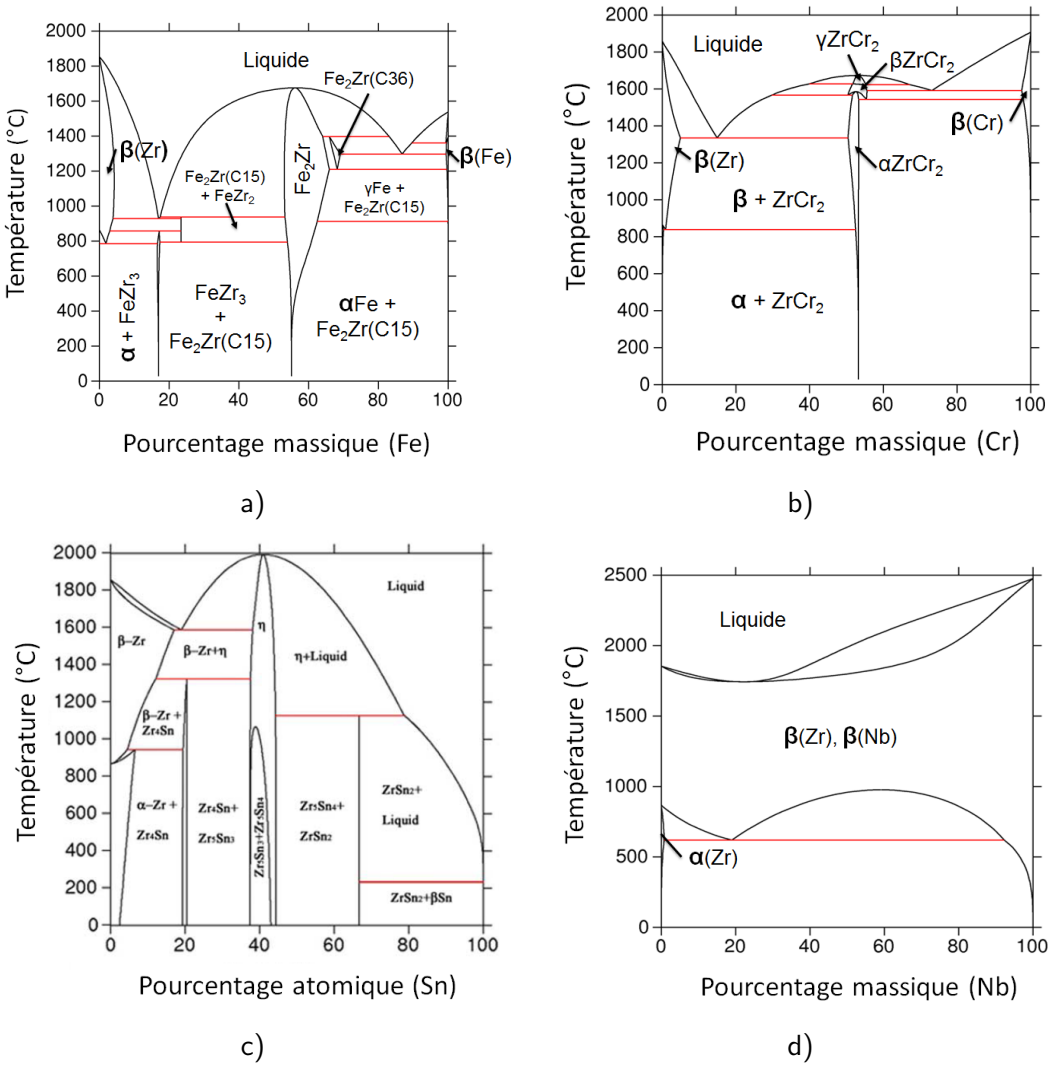


FIGURE I.11 – Diagrammes de phases binaires a) Zr – Fe, b) Zr – Cr, c) Zr – Sn et d) Zr – Nb calculés à l'aide de Thermocalc + Zircobase [56] [57].

L'oxygène dans le zirconium

L'oxygène est un élément d'addition des alliages Zircaloy-4 et M5®. Il est aussi susceptible de pénétrer dans le métal lors de l'oxydation de celui-ci à haute température. Tout comme le titane et le hafnium, le zirconium a une grande affinité pour l'oxygène. La phase hexagonale du zirconium peut contenir jusqu'à 7 % massique d'oxygène, soit près de 31 % atomique [64] [45], à comparer aux limites de solubilité dans le titane et le hafnium de 34 et 21 % respectivement [65] [66]. Une conversion indicative entre concentrations atomiques et massiques est donnée dans la table I.4. L'oxygène étend considérablement le domaine d'existence de la phase α vers les hautes températures : de 863 °C pour le zirconium pur à 2129 °C pour du zirconium contenant 7 % massique d'oxygène.

Dans la phase α, l'oxygène occupe les sites octaédriques de la maille hexagonale, qui sont au nombre de six (figure I.13). Il provoque une distorsion de la maille [59]. Le paramètre c augmente de manière quasi linéaire avec la teneur en oxygène, d'une valeur initiale de 0,515 nm pour le zirconium pur à environ 0,520 nm à la limite de solubilité de l'oxygène (figure I.14) [67] [68]. L'évolution du paramètre a est plus complexe : il augmente pour les premiers 10−20 % atomique d'oxygène, présente ensuite un plateau, puis diminue de 20 à 30 % atomique d'oxygène. En conséquence, le rapport c/a reste relativement constant entre 0 et 10−20 % atomique d'oxygène (∼1,593), puis il augmente pour les teneurs supérieures, jusqu'à environ 1,603 à la limite de solubilité [67]. Récemment Steinbrück a étudié la distorsion du réseau en utilisant un Zircaloy-4 comme matériau de base [69]. Les résultats sont comparables bien que le palier observé pour le paramètre a apparaisse plus tôt, dès 5 % atomique.

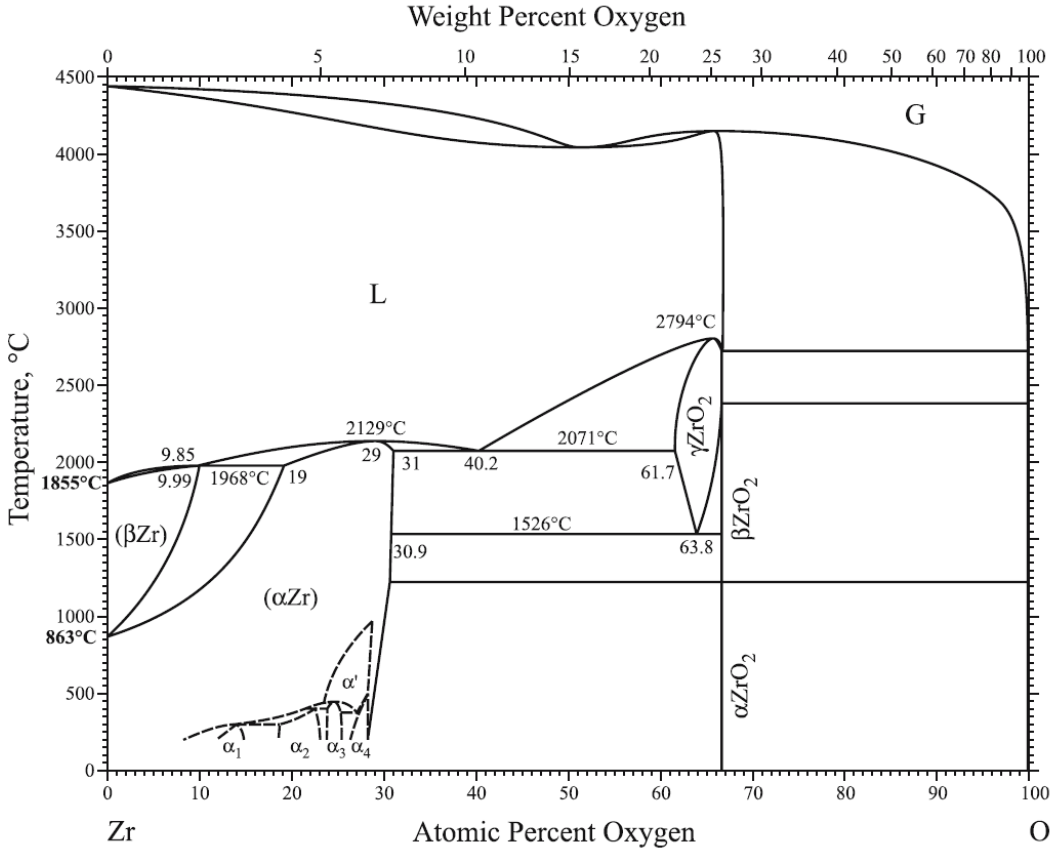


FIGURE I.12 – Diagramme de phases binaire Zr − O [58].

Concentration en oxygène dans le zirconium		
	Massique (%)	Atomique (%)
Teneur nominale	0,12−0,14	$\sim$ 0,8
Teneur maximale dans β (T <1200 °C)	$\sim$ 0,5	$\sim$ 2,7
	1	$\sim$ 5,5
Teneur dans $\alpha(O)$ à l'interface $\alpha(O)/\beta$	$\sim$ 2	$\sim$ 10
	3	$\sim$ 15
	4	$\sim$ 19
Teneur dans $\alpha(O)$ à l'interface $\alpha(O)/ZrO_2$	$\sim$ 7	$\sim$ 30

TABLE I.4 – Conversion entre les concentrations atomiques et massiques pour l'oxygène dans le zirconium.

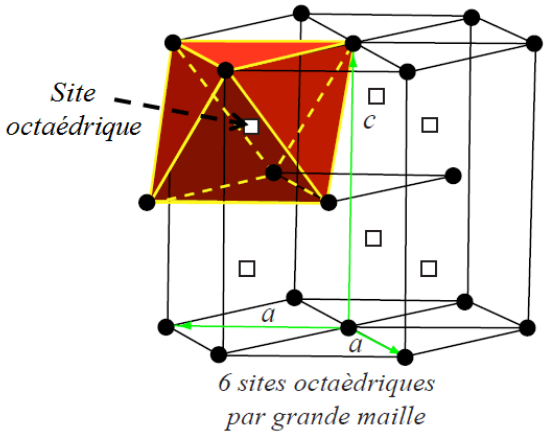


FIGURE I.13 – Schéma de la position d'un site octaédrique occupé par l'oxygène dans la maille hexagonale de la phase α du zirconium, d'après [70].

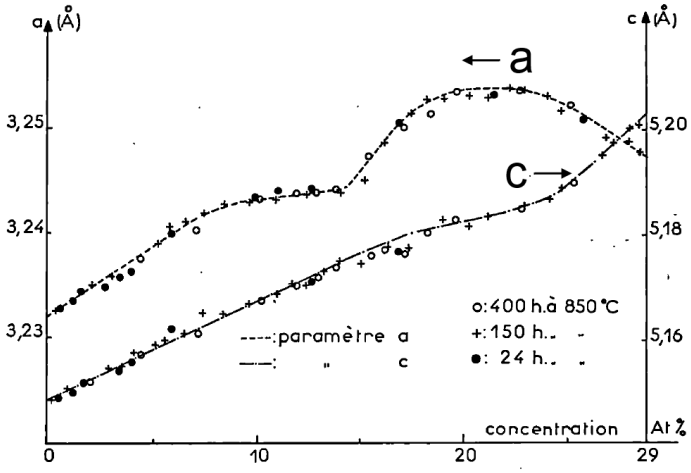


FIGURE I.14 – Évolution des paramètres a et c de la maille hexagonale α du zirconium à la température ambiante en fonction de la teneur en oxygène [67].

- Mise en ordre dans la phase α du zirconium

Dans l'essentiel du domaine α, l'oxygène est en solution solide et sa distribution dans les sites octaédriques est aléatoire. Cependant, en dessous de $\sim$1000 °C et pour les teneurs élevées en oxygène ($> 2\,\%$ massique), la distribution est ordonnée [64]. Cet ordre peut être décrit comme une séquence de plans empilés dans la direction $< c >$, dans lesquels les atomes d'oxygène occupent des sites précis (voir [64] pour ces séquences). À partir de 2 % massique, un premier domaine de mise en ordre, noté α", existe. Il n'a pas été encore déterminé si l'évolution de la mise en ordre avec la variation de teneur en oxygène est progressive et continue, où au contraire discontinue. Retenant la deuxième option, Arai et Hirabayashi proposent quatre sous-domaines, notés α_1, α_2, α_3 et α_4 [71]. Ces mises en ordre correspondent approximativement aux compositions Zr_6O, Zr_4O, Zr_3O et $Zr_{24}O_{10}$ et elles peuvent coexister à une teneur donnée [72] [73]. Des calculs thermodynamiques indiquent l'existence d'une force de répulsion significative entre deux atomes d'oxygène occupant des sites octaédriques voisins, ce qui pourrait gouverner la mise en ordre observée expérimentalement [74]. Ces phénomènes de mise en ordre de l'oxygène dans la phase hexagonale ont également été observés dans le titane [75] [76] et le hafnium [77].

La température de transition ordre/désordre (α" $\rightarrow \alpha$) augmente avec la teneur en oxygène : elle est d'environ 300 °C pour 2 % massique et de 500 °C pour la teneur maximale en oxygène [78] [79] [80]. Au dessus de cette température de transition et aux concentrations les plus élevées ($> 4\,\%$ massique), un deuxième domaine, noté α' a été observé, où la mise en ordre serait partielle [64]. À la teneur maximale en oxygène, la transition $\alpha' \rightarrow \alpha$ est proche de 1000 °C.

Par des mesures de résistivité, Claisse et Giam relèvent dans $Zr - O$ une mise en ordre de type α' et un second phénomène, associé par les auteurs à une ségrégation des atomes d'oxygène au niveau des défauts d'empilement [81]. La comparaison de leurs résultats avec ceux des auteurs cités précédemment, notamment [71], suggère que ce second phénomène serait plutôt la mise en ordre α". Dans ce cas, en reprenant les résultats de Claisse et Giam, la vitesse à laquelle la mise en ordre α" se développe serait très supérieure à celle de α' (facteur 10^4).

- L'oxygène dans la phase β du zirconium

Dans la phase β, la solubilité de l'oxygène est faible à 863 °C et augmente avec la température, atteignant 10 % atomique (environ 2 % massique) pour la température de fusion, 1968 °C. En l'absence d'hydrogène, la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β est de l'ordre de 0,5 % en masse à 1200 °C.

Pour des concentrations en oxygène faibles, inférieures à 1 % massique, la température de transus $\alpha + \beta/\beta$ est plus sensible aux variations de la concentration en oxygène que la température de transus $\alpha/\alpha + \beta$. Par exemple, une augmentation de la concentration en oxygène de 1250 à 2500 ppm dans un alliage $Zr - 1\%Nb$ augmente la température de transus $\alpha+\beta/\beta$ d'environ 100 °C contre 20 °C seulement pour la température de transus $\alpha/\alpha+\beta$ [82].

- La zircone

L'oxyde de zirconium ZrO_2, ou zircone, existe sous trois formes différentes selon la température : monoclinique α_{ZrO_2} à basse température, quadratique β_{ZrO_2} et cubique γ_{ZrO_2} aux températures les plus élevées. Les températures de transformation $T_{\alpha/\beta}^{ZrO_2}$ et $T_{\beta/\gamma}^{ZrO_2}$ pour la zircone stœchiométrique sont respectivement proches de 1180 et 2380 °C. La concentration en oxygène dans la zircone peut être sous-stœchiométrique, c'est-à-dire inférieure à la valeur théorique de 66,67 % atomique. Ainsi la phase γ_{ZrO_2} sous-stœchiométrique peut coexister avec la phase β_{ZrO_2}. Non reportées sur la figure I.12 mais visibles sur la figure I.15, des phases α_{ZrO_2} et β_{ZrO_2} légèrement sous-stœchiométriques peuvent également exister (moins de 1 %) [83] [84].

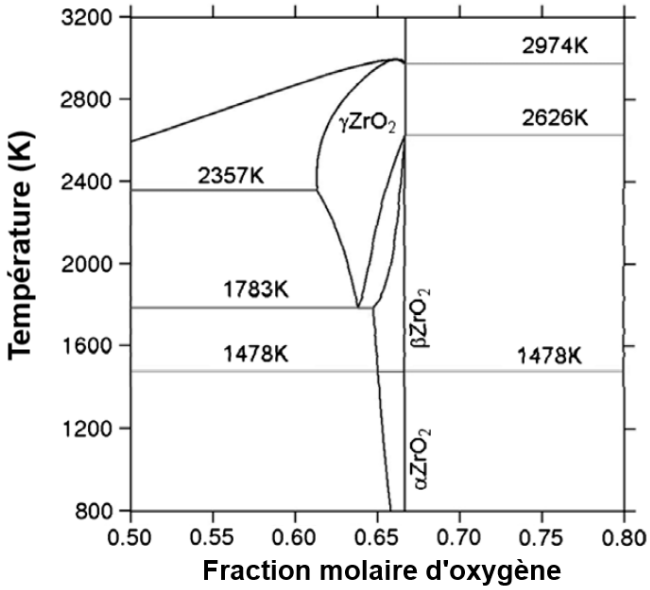


FIGURE I.15 – Agrandissement sur le domaine d'existence de la zircone du diagramme de phases binaire $Zr - O$ basé sur des calculs Thermocalc + Zircobase [56] [84].

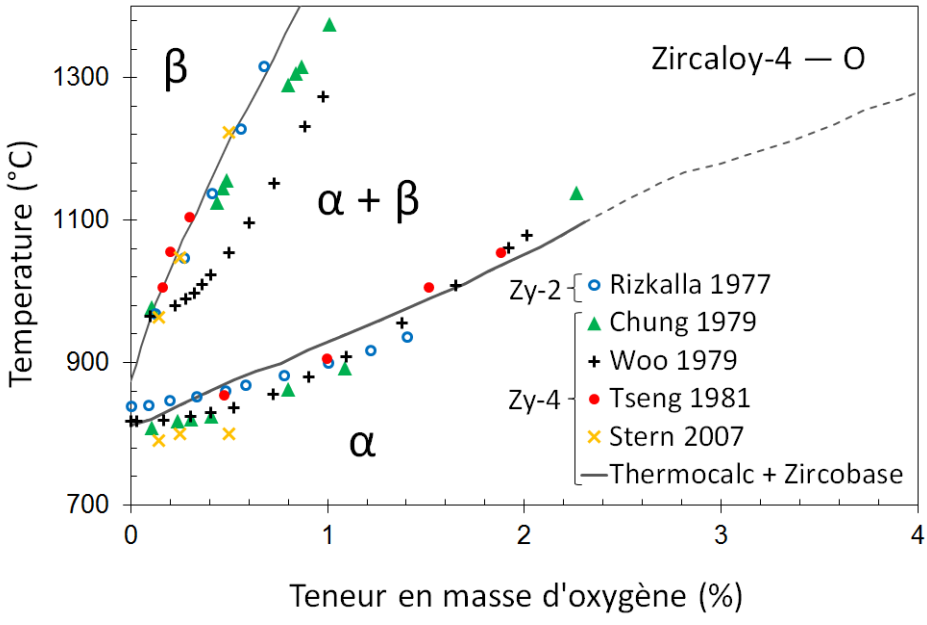


FIGURE I.16 – Diagramme de phases pseudo-binaire Zircaloy-4−O basé sur des calculs Thermocalc + Zircobase [56] [57] et résultats expérimentaux sur Zircaloy-4 enrichi en oxygène [85] [86] [87] [88] et Zircaloy-2 enrichi [89].

Le logiciel Thermocalc, associé à la base Zircobase, permet de construire des diagrammes de phases pseudo-binaires pour les alliages de zirconium, en particulier les diagrammes Alliage − O. Ces diagrammes donnent une information plus fine sur les limites de solubilité et les fractions de phases, puisque les effets des autres éléments d'addition (fer, chrome, etc.) sont pris en compte. Sur la figure I.16, le pseudo-binaire Zircaloy-4−O construit à l'aide de Thermocalc + Zircobase est comparé aux résultats expérimentaux de la littérature [85] [86] [87] [88] [89], dont certains ont justement alimenté la base Zircobase [56].

À la lecture des diagrammes Zr − O et Zircaloy-4−O, trois phases peuvent exister dans la gaine lors de son oxydation à haute température :

- la phase β, faiblement enrichie en oxygène ;
- la phase α, fortement enrichie en oxygène, sans mise en ordre ;
- et la zircone, sous forme monoclinique ou quadratique, selon la température.

Il s'agit ici uniquement d'une conclusion basée sur la thermodynamique. L'aspect cinétique doit également être pris en compte, pour valider l'existence de ces trois phases.

I.B.6 La transformation de phases $\alpha \leftrightarrow \beta$

Lors d'un scénario APRP, la température de la gaine augmente rapidement, et peut suivre des transitoires complexes. La transformation de phases allotropique $\alpha \leftrightarrow \beta$ peut donc se produire au chauffage, comme au refroidissement. Afin de prédire correctement le comportement thermo-mécanique de la gaine, il est nécessaire de connaître les phases en présence et leurs fractions respectives à chaque instant.

Transformation de phases à l'équilibre et au chauffage

- Mécanismes physiques et aspects microstructuraux

Dans les alliages de zirconium, la transformation au chauffage $\alpha \rightarrow \beta$ semble contrôlée par la diffusion des éléments d'alliage, son énergie d'activation étant proche de celle de la diffusion de l'oxygène dans la phase β, ou de celles du fer et du chrome dans la phase α, c'est-à-dire dans l'intervalle $120-150\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ [90] [1]. La phase β germe dans les grains α et surtout aux joints, où elle forme un liseré (figure I.19b). D'après les travaux de Garde *et al.* et de Holm *et al.* [91] [92], le maintien en température permet à la phase β germée de coalescer. Elle s'étend le long des joints de grains, formant des lisérés plus épais, voire se localise aux points triples.

- Modèle phénoménologique descriptif

Le CEA a développé des modèles phénoménologiques, décrivant la transformation de phases à l'équilibre ou en rampe de température, au chauffage et au refroidissement [40]. A partir d'essais de calorimétrie avec des vitesses comprises entre 0,2 et $20\,^{\circ}\mathrm{C\,min^{-1}}$, l'évolution de la fraction de phase β en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique a été estimée en utilisant une version modifiée de la méthode de Zhu et Devletian [93]. Étant donnée son allure sigmoïdale, la courbe de la transformation de phases à l'équilibre est reproduite à l'aide d'une fonction formellement identique au modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [94], dépendant de la température au lieu du temps [9]. Ainsi une relation analytique est établie à l'équilibre entre la température T_{eq} et la fraction de phase f_β :

$$f_\beta = 1 - \exp\left(-k^n \left(T_{eq} - T_0\right)^n\right) \tag{I.1}$$

où $k = 1/(T_{63,2} - T_0)$. $T_{63,2}$ est la température pour laquelle 63,2 % de phase β est formée à l'équilibre. T_0, qui peut être qualifiée de température de début de germination, et n sont deux

9. Le modèle JMAK est un modèle cinétique.

paramètres à ajuster. Le passage au domaine dynamique se base sur le modèle que Holt *et al.* ont proposé pour les alliages de zirconium [95]. La vitesse de transformation df_β/dt à la température T dans des conditions dynamiques est exprimée par :

$$\frac{df_\beta}{dt} = \pm K|T_{eq} - T|^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{I.2}$$

T_{eq} est connu grâce à la relation précédente tandis que K, m et E (énergie d'activation apparente) sont trois paramètres à ajuster. Ce modèle nécessite de connaître au préalable la température T_s à laquelle débute la transformation de phases en conditions dynamiques. Pour le cas d'une rampe de température, à la vitesse constante de chauffage $\dot{T}$, Forgeron *et al.* emploient une relation semi-empirique de la forme : $T_s = A + B\ln\left(\dot{T}\right)$, où A et B sont des paramètres à identifier. L'ensemble des paramètres dynamiques sont ajustés sur les résultats d'essais de dilatométrie sous atmosphère neutre, pour des vitesses de chauffage et de refroidissement comprises entre 0,1 et 200 °C s^{-1}. Plus récemment, Massih a repris et fait évoluer ces modèles [96].

Prédites par le modèle EDGAR, les évolutions de la transformation de phases à l'équilibre et pour plusieurs chauffages à vitesse constante sont illustrées sur la figure I.17 pour le Zircaloy-4 et sur la figure I.18 pour le M5®. La transformation de phases à l'équilibre peut également être prédite à l'aide de calculs thermodynamiques Thermocalc + Zircobase [56] [57], dont les résultats sont aussi reportés sur les figures I.17 et I.18.

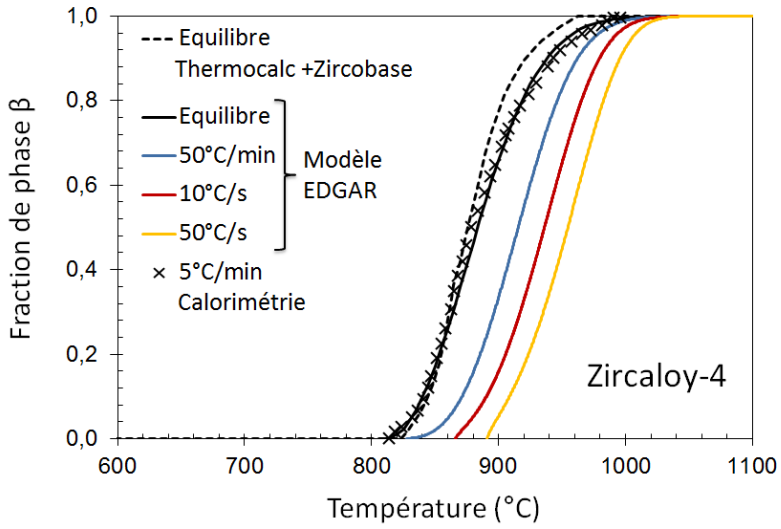


FIGURE I.17 – Évolution de la fraction de phase β en fonction de la température, à l'équilibre ou au chauffage — calcul Thermocalc + Zircobase, modèle phénoménologique EDGAR développés par le CEA et essais de calorimétrie [1] pour le Zircaloy-4.

Pour le Zircaloy-4, les courbes à l'équilibre issues des deux méthodes de prédiction sont très proches. Elles diffèrent néanmoins sur la température du transus $\alpha + \beta/\beta$. D'après le modèle phénoménologique, le domaine biphasé s'étend de 820 à 1020 °C, bien que 95 % de phase β soit présente dès 960 °C. Le calcul thermodynamique prévoit lui la fin de transformation vers 960 °C. En rampe de température, la transformation de phase se décale d'autant plus vers les températures élevées que la vitesse de chauffage est rapide. Enfin, la courbe expérimentale de calorimétrie, réalisée à vitesse faible, est superposée à la courbe à l'équilibre.

Pour le M5®, l'allure des deux courbes d'équilibre sont très différentes, en particulier à basse température. En effet, dans le modèle phénoménologique, les quelques % de phase β_{Zr} formés au palier monotectoïde, à 620 °C, sont négligés. Dans la suite de l'étude, **nous ferons**

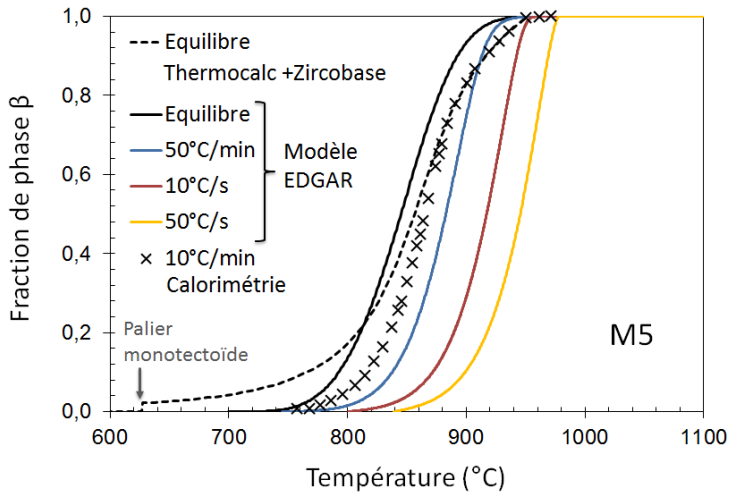


FIGURE I.18 – Évolution de la fraction de phase β en fonction de la température, à l'équilibre ou au chauffage — calcul Thermocalc + Zircobase, modèle phénoménologique EDGAR développés par le CEA et essais de calorimétrie [2] pour le M5®.

la même hypothèse, dite "haute", pour estimer les limites du domaine biphasé et la fraction de phase β dans le matériau. La sensibilité de la transformation de phases envers la vitesse de chauffage est plus grande dans le M5® que dans le Zircaloy-4. C'est sans doute en raison du faible coefficient de diffusion du niobium comparé à ceux du fer et du chrome, seuls éléments β-gènes présents dans le Zircaloy-4 [40]. C'est pour la même raison que l'essai de calorimétrie, ici réalisé à $10\,°C\,min^{-1}$ par Trego [3], est davantage décalé de la courbe d'équilibre que dans le cas du Zircaloy-4, où il était réalisé à $5\,°C\,min^{-1}$.

Transformation de phases au refroidissement

- Mécanismes physiques et aspects microstructuraux

Le modèle phénoménologique, présenté ici à l'équilibre et au chauffage, fait l'hypothèse que la transformation de phases est un phénomène purement diffusif. Cette hypothèse est mise en défaut au refroidissement [40], où la transformation de phases allie des mécanismes de cisaillement du réseau (voir I.B.1) et la diffusion des éléments d'alliage [97]. Dans la gamme des vitesses de refroidissement typiques d'un scénario APRP ($1-100\,°C\,s^{-1}$), la phase α précipite sous forme d'aiguilles en panier tressé ou de lamelles parallèles. La microstructure ainsi obtenue est dite de Widmänstatten et est souvent nommée ex-β (figure I.19e, f et g).

- Modèle phénoménologique descriptif

Un modèle semi-empirique spécifique a été mis au point pour le refroidissement [40], se basant sur la ressemblance des évolutions de la fraction de phase avec la fonction sigmoïde. La comparaison des transformations de phases au chauffage et au refroidissement met en évidence l'hystéresis entre les deux, près de 200 °C à une vitesse de $50\,°C\,s^{-1}$ (figure I.20).

Les modèles phénoménologiques développés par le CEA ayant démontré une précision et une robustesse jugées suffisantes, nous les utiliserons dans la suite de l'étude pour prédire les fractions de phase pour des transitoires thermiques variés.

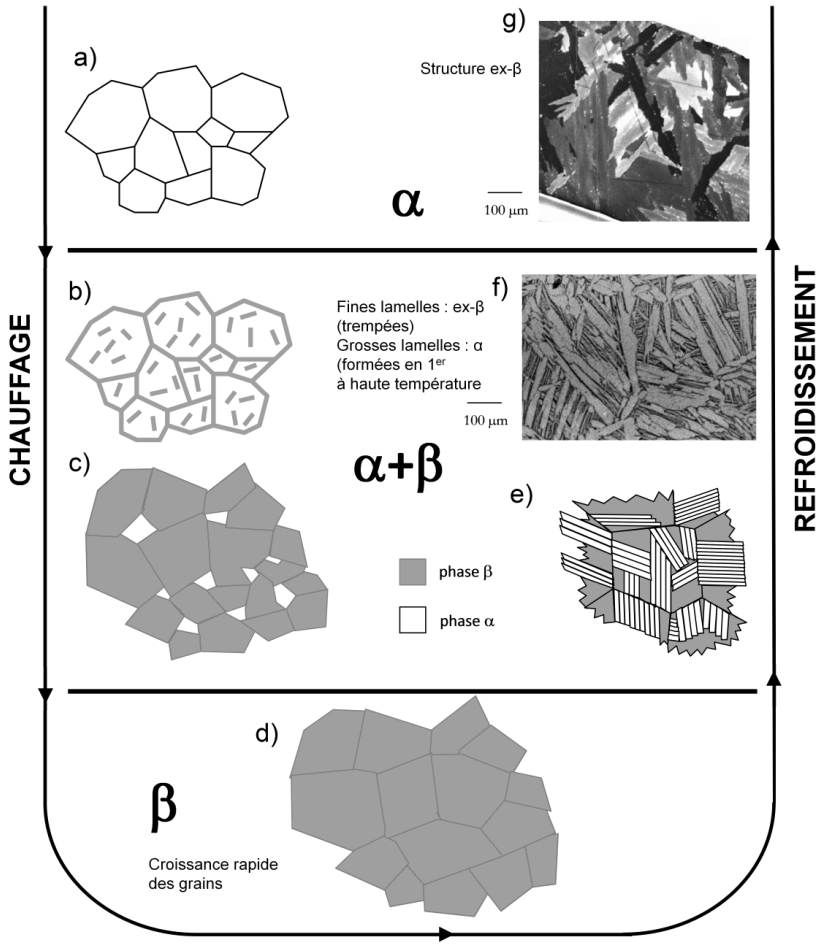


FIGURE I.19 – Schéma des microstructures rencontrées au cours des transformations $\alpha \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$ [1] — a) domaine α avec des grains équiaxes, b) domaine biphasé, germination de la phase β dans les grains α et sous forme de lisérés aux joints, c) domaine biphasé, croissance des grains β, d) domaine β, gros grains, e) et f) domaine biphasé, croissance de la phase α sous forme d'aiguilles et de lamelles, g) domaine α, structure de Widmanstätten.

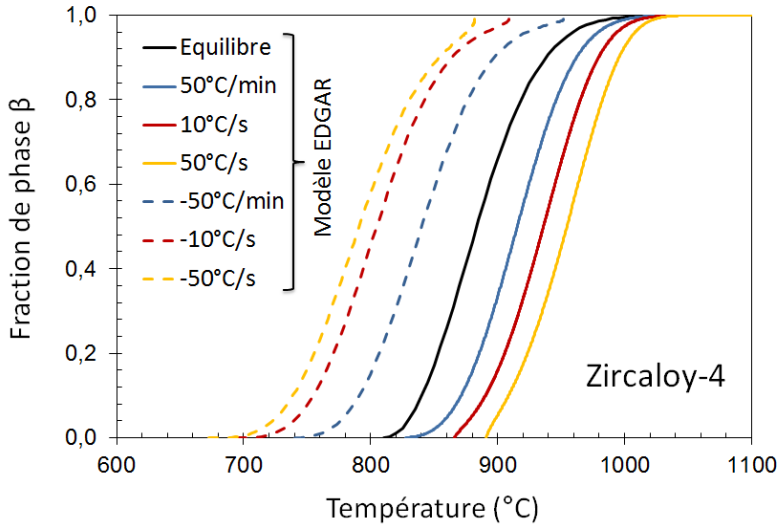


FIGURE I.20 – Évolution de la fraction de phase β en fonction de la température, à l'équilibre, au chauffage (trait continu) ou au refroidissement (tirets) — modèle phénoménologique EDGAR développé par le CEA pour le Zircaloy-4.

I.B.7 L'oxydation sous vapeur à haute température

En conditions nominales, les gaines en alliages de zirconium sont plongées dans de l'eau sous pression et s'oxydent progressivement. Lors d'un scénario APRP, les gaines sont cette fois-ci dans un milieu de vapeur d'eau et l'augmentation de la température accélère de manière considérable la cinétique de l'oxydation. Compte tenu de son impact dégradant sur les propriétés mécaniques, pendant et après la trempe, ce phénomène a été largement étudié. Nous présentons ici des résultats de littérature, qui sauf mention du contraire, concernent l'oxydation sous vapeur des alliages de zirconium dans des conditions de durées et de températures typiques d'un scénario APRP. Nous utiliserons abondamment les résultats, en particulier les cinétiques identifiées et les évolutions de la microstructure observées, obtenus sur les dispositifs DEZIROX, CINOG BP et CINOG HP, que nous avons déjà introduits dans la section I.A.5. Les caractéristiques notables des dispositifs et les conditions des résultats cités sont donnés dans la table I.5.

Dispositif	Environnement	Pression (bar)	Chauffage	Température (°C)
DEZIROX	Vapeur	1	Résistances chauffantes	1000−1250
CINOG BP		1	Induction	700−1400
CINOG HP		1−80		650−1200

TABLE I.5 – Conditions d'essais et caractéristiques des dispositifs DEZIROX, CINOG BP et CINOG HP, d'après Le Saux *et al.* [42].

Mécanismes physiques et aspects microstructuraux de l'oxydation

En présence de vapeur d'eau, le zirconium et ses alliages s'oxydent suivant la réaction suivante, formant une couche de zircone ZrO_2 et libérant de l'hydrogène sous forme gazeuse :

$$Zr + 2H_2O \longrightarrow ZrO_2 + 2H_2 \uparrow$$

Cette réaction est fortement exothermique : $\Delta H = -586\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ [98] et fait intervenir plusieurs mécanismes physiques :

- la diffusion des molécules de vapeur dans une couche gazeuse enrichie en hydrogène jusqu'à l'interface vapeur/oxyde ;
- la dissociation des molécules d'eau à l'interface vapeur/oxyde, libérant de l'hydrogène ;
- la diffusion des anions O^{2-} à travers l'oxyde vers l'interface oxyde/métal ;
- la réaction d'oxydation à proprement parler à l'interface oxyde/métal.

À haute température, au-delà de 800 °C, une fraction de l'oxygène arrivant à l'interface oxyde/métal ne forme pas de la zircone mais pénètre dans le métal. Là, l'oxygène diffuse dans le substrat, conduisant à un gradient de concentration en oxygène. Au dessus de la température de transus $\alpha/\alpha+\beta$, l'enrichissement local en oxygène α-gène sous la couche de zircone implique la transformation de la phase β en phase α (voir le diagramme $Zr-O$, figure I.12). Cette phase stabilisée par l'oxygène est appelée $\alpha(O)$.

La gaine oxydée à haute température est donc un matériau stratifié, composé de trois couches : la zircone, la phase $\alpha(O)$ et le substrat, biphasé ou 100 % β selon la température (voir figure I.21a). Un gradient de concentration en oxygène est présent dans chaque couche et les valeurs de la concentration en oxygène aux interfaces respectent l'équilibre thermodynamique. La couche de zircone contient jusqu'à 25 % massique d'oxygène mais la teneur peut être légèrement inférieure (sous-stœchiométrie). A l'interface avec l'oxyde, la couche $\alpha(O)$ contient

7 % massique et à l'interface avec le substrat β, 2 % massique [10]. Enfin, la phase β peut contenir jusqu'à 0,5 % massique d'oxygène à l'interface avec la phase $\alpha(O)$ en dessous de 1200 °C. Dans la gaine oxydée en Zircaloy-4 présentée sur la figure I.21, un liseré riche en étain est observable dans la couche de zircone [99]. Sa formation, selon un mécanisme encore mal compris [100], n'affecte pas la croissance de l'oxyde. L'interface $\alpha(O)/\beta$ reste quasi-plane et perpendiculaire à la direction d'oxydation dans le Zircaloy-4. Dans le M5®, l'interface est plus accidentée avec des pénétrations lamellaires de phase $\alpha(O)$ dans la phase β.

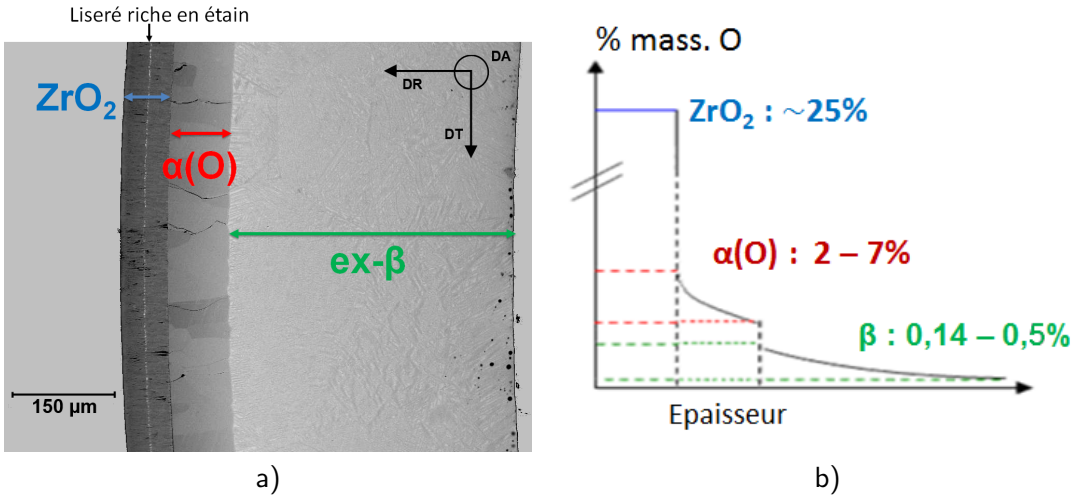


FIGURE I.21 – Microstructure d'une gaine oxydée à haute température et schéma du profil de la concentration en oxygène — micrographie MEB sur Zircaloy-4 oxydé sous vapeur 520 s à 1200 °C [101].

Contraintes internes

L'oxydation génère des contraintes internes élevées dans l'oxyde et le substrat. La transformation métal → oxyde s'accompagne d'une expansion volumique, 1 unité de volume de métal formant 1,56 unité de volume de zircone (coefficient de Pilling-Bedworth). Le métal et l'oxyde possédant des textures marquées, cette expansion n'est pas isotrope. La couche de zircone est soumise à une contrainte de compression dont la direction est parallèle à l'interface [102]. Cette contrainte est maximale à l'interface métal/oxyde. Par des mesures de flexion sur des plaquettes oxydées sur une seule de leurs faces entre 500 et 700 °C, Bradhurst et Heuer ont montré que cette contrainte varie avec l'épaisseur totale de zircone formée et se situerait dans l'intervalle 100-1000 MPa [103]. Des études aux températures de service estiment plutôt la contrainte interne de compression à environ 2 GPa [104].

La couche de phase $\alpha(O)$ serait également en compression, suite à la dilatation volumique imposée par l'entrée massive d'oxygène [102]. Stabilisée par cet état de contrainte, c'est la phase quadratique de la zircone qui est créée à l'interface métal/oxyde, même en dessous de la température de transus $T\alpha_{ZrO_2}/\beta_{ZrO_2}$. Elle serait également stabilisée à basse température par la taille de grains faible et la sous-stœchiométrie [105]. Ensuite, à mesure que le front d'oxydation progresse, elle se transforme en zircone monoclinique. En réponse, le substrat métallique est soumis à une contrainte globale de traction, de l'ordre de quelques MPa [24] [106]. Enfin, l'entrée d'oxygène dilate la maille hexagonale de la phase $\alpha(O)$.

Comme l'ont montré Gosset *et al.* [107], les observations de la zircone après retour à la température ambiante ne sont pas pertinentes en raison de la transformation de phases qui s'opère au refroidissement, provoquant contraintes internes, déformations et fissurations. Les

10. Les valeurs données ici sont indicatives, elles évoluent dans l'intervalle 800−1200 °C.

caractéristiques de la zircone à haute température doivent donc être idéalement déterminées *in situ* durant l'oxydation.

Cinétique d'oxydation et paramètres influents

La réaction d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'interface oxyde/métal à travers la couche d'oxyde d'épaisseur croissante [98] [11]. Par conséquent, la cinétique de l'oxydation est parabolique, c'est-à-dire que l'évolution de toute grandeur w associée à la réaction d'oxydation (épaisseur des couches formées, de métal consommé, gain de masse par unité de surface, etc.) suit une équation du type :

$$w^2 = K_{oxy}t \tag{I.3}$$

où t est le temps et K_{oxy} la constante de réaction, qui dépend elle-même de la température T selon une loi d'Arrhenius :

$$K_{oxy} = A_{oxy} \exp\left(-Q_{oxy}/RT\right) \tag{I.4}$$

avec A_{oxy} une constante et Q_{oxy} une énergie d'activation apparente. Les nombreuses études expérimentales confirment le caractère parabolique de la cinétique d'oxydation sous vapeur au dessus de 1000 °C et pour des temps limités (voir la description du breakaway ci-après). Les travaux de Baker et Just [108] entre 1000 et 1800 °C, puis de Cathcart *et al.* [109] entre 900 et 1500 °C, donnèrent les premières valeurs de référence des paramètres de l'oxydation à haute température des Zircaloys sous vapeur. En dessous de 1000 °C, la cinétique d'oxydation s'éloigne de la loi parabolique, la croissance de l'oxyde est plutôt proportionnelle à t^n où n est compris entre 1/2 et 1/3 [98] [110].

- Influence de la nature du matériau oxydé

La cinétique d'oxydation est naturellement dépendante de l'alliage de zirconium étudié, et plus généralement des phases en présence. Dès 1966, Klepfer [98] proposa des jeux de paramètres cinétiques distincts selon le domaine de température et la phase de zircone présente : monoclinique, quadratique ou cubique (voir le diagramme Zr − O, figure I.12).

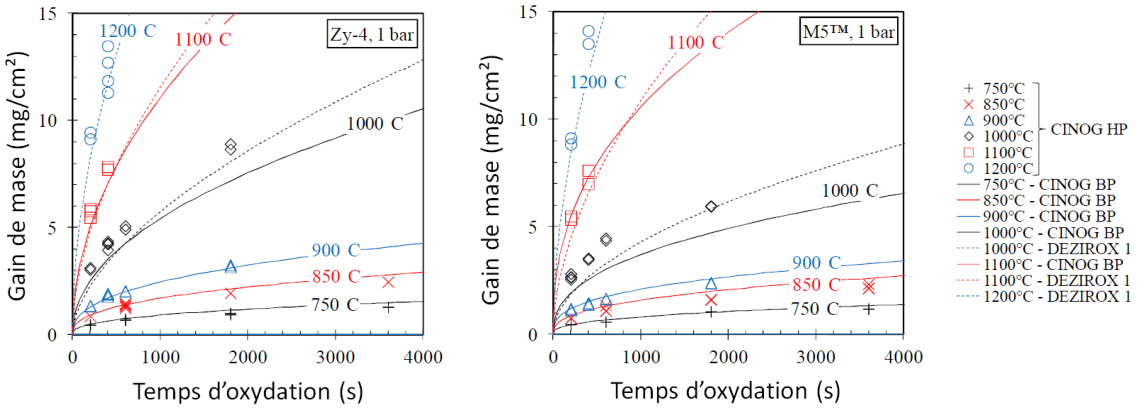
Concernant les alliages de l'étude, les études expérimentales, telles celles de Mardon *et al.* et Le Saux *et al.* [111] [42] indiquent que le M5® s'oxyde plus lentement que le Zircaloy-4 en dessous de 1100 °C. Entre 1100 et 1250 °C, leurs vitesses d'oxydation sont comparables (voir la figure I.22) [39] [42]. De plus, la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 montre une forte dépendance envers la pression de vapeur entre 850 et 1000 °C et entre 1 et 80 bar [42]. A l'opposé, l'oxydation dans le M5® dans les mêmes conditions est bien moins sensible à la pression de vapeur d'après la même étude [42]. Par ailleurs, la teneur en hydrogène n'a pas d'impact significatif sur la cinétique de l'oxydation du Zircaloy-4 et du M5® [39] [112] pour des temps et températures typiques d'un APRP. L'effet d'une contrainte mécanique appliquée sur l'oxydation et sa cinétique n'a pas été étudié à haute température à notre connaissance. En conditions nominales, citons les travaux de Gosmain *et al.* [113]. Oxydées dans une atmosphère neutre contenant 20 mbar d'oxygène, des éprouvettes en Zircaloy-4 ont été soumises à une contrainte de traction de 100 MPa sans que la cinétique d'oxydation à 350 °C en soit affectée.

- Phénomène de *breakaway*

Pour des temps longs, la cinétique d'oxydation, qui est initialement parabolique ou subparabolique, peut devenir linéaire : l'oxyde perd son rôle protecteur. Ce phénomène, appelé *breakaway*, conduit à une dégradation avancée du gainage : l'oxydation est plus rapide et accompagnée d'une pénétration importante d'hydrogène dans la gaine. Cette transition

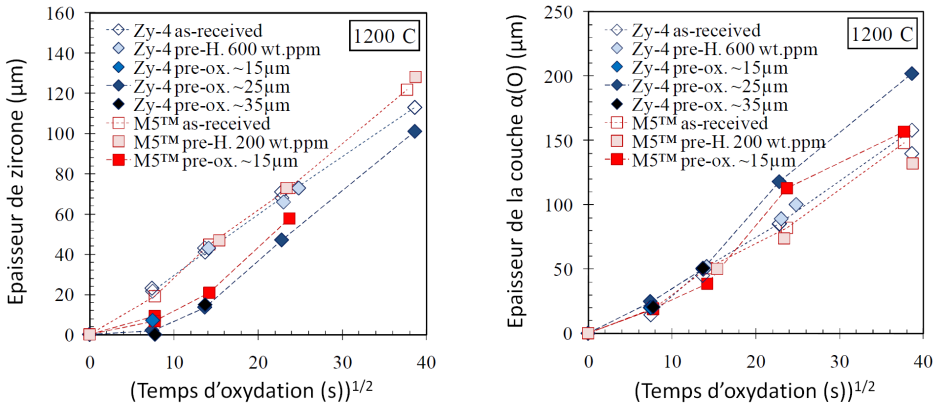
11. À l'exception des tout premiers instants de la réaction, où la diffusion de la vapeur à travers la couche enrichie en hydrogène est l'étape limitante [98].

cinétique survient principalement entre 600 et 800 °C, et autour de 1000 °C [98] [114]. Le temps d'incubation varie selon les études et les matériaux et semble particulièrement sensible aux conditions expérimentales [115] [116]. Pour le Zircaloy-4 à 1000 °C, des valeurs allant de 2000 à 5000 s sont proposées [98] [114] [39]. A la même température, Steinbrück *et al.* [114] ne constatent pas de transition vers une cinétique linéaire pour le M5® tandis que Portier *et al.* [39] observent la transition pour une durée comparable à celle du Zircaloy-4 ($\sim$ 5000 s). Le mécanisme sous-jacent reste encore incertain. Il impliquerait l'évolution complexe des contraintes internes et les transformations de phases de la zircone. Cet ensemble de facteurs conduit à la fissuration circonférentielle, puis radiale de l'oxyde, et enfin à sa désolidarisation locale vis-à-vis du substrat, permettant l'arrivée de la vapeur directement à l'interface métal/oxyde [103] [98] [105]. Nous éviterons dans la suite de l'étude de nous placer dans des conditions favorables au *breakaway*.



a) b)

FIGURE I.22 – Cinétiques d'oxydation sous 1 bar de vapeur pour a) le Zircaloy-4 et b) le M5® — Données obtenues sur les dispositifs CINOG BP, CINOG HP et DEZIROX [42].



a) b)

FIGURE I.23 – Croissance des couches a) de zircone et b) de phase $\alpha(O)$ durant l'oxydation à 1200 °C sous 1 bar de vapeur pour le Zircaloy-4 et le M5®, à l'état de réception, préoxydés ou préhydrurés — Données obtenues sur le dispositif DEZIROX [117].

- Modèles numériques prédictifs

En parallèle des études expérimentales, des modèles prédictifs de la cinétique d'oxydation ont été mis en place et perfectionnés au fil du temps. Ils s'appuient généralement sur des estimations expérimentales des coefficients de diffusion dans les différentes phases (voir par exemple [118] [84]). L'un des premiers fut le modèle analytique de Debuigne [119], supposant une diffusion unidirectionnelle de l'oxygène dans la zircone et un substrat semi-infini. Donnant le profil de la concentration en oxygène dans chaque couche, il reste valable pour des oxydations courtes, c'est-à-dire lorsque la distance de pénétration de l'oxygène dans la gaine est petite par rapport à l'épaisseur de cette dernière. Aujourd'hui, les outils de simulation numérique permettent de mieux tenir compte de la taille finie de la gaine oxydée. C'est le cas du code EKINOX couplé à la base thermodynamique Zircobase, développé au CEA [120]. Ce code est capable de prédire les épaisseurs et le profil de diffusion pour des niveaux d'oxydation élevés, d'estimer l'effet de l'hydrogène sur la solubilité de l'oxygène dans la phase β ou la dissolution de la couche de pré-oxyde dans les premiers temps de l'oxydation [121]. Nous ferons appel ponctuellement à EKINOX dans la suite de l'étude.

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons les résultats expérimentaux obtenus sous pression atmosphérique sur les dispositifs DEZIROX et CINOG BP, pour les températures supérieures et inférieures à 1000 °C respectivement, ainsi que les lois d'oxydation paraboliques ajustées sur ces résultats [42]. Elles permettent de prédire le gain de masse et les épaisseurs de zircone et de phase $\alpha(O)$ (figures I.22 et I.23) [117] [42].

I.C Conclusion du chapitre

Le parc nucléaire français, constitué de réacteurs à eau pressurisée (REP), assure la majorité de la production d'électricité française. Dans un REP, le combustible nucléaire est confiné dans des gaines métalliques, qui sont donc les premières barrières de confinement de la matière radioactive. Dans le cadre de la sécurité de l'activité nucléaire, plusieurs scénarios accidentels ont été identifiés par les Autorités de Sûreté pour les REP. Parmi ceux-ci, le scénario d'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP) implique pour la gaine une brusque augmentation de sa température, son gonflement sous l'effet d'une pression interne et son oxydation dans un milieu de vapeur d'eau.

Le comportement du gainage lors d'un scénario APRP est étudié au CEA, en particulier à l'aide du dispositif EDGAR, qui reproduit une partie des conditions du scénario accidentel : rampe de température, pression interne, **atmosphère de vapeur**. Des modèles phénoménologiques ont été mis au point pour décrire le comportement thermo-mécanique de la gaine. Dans le but d'améliorer la compréhension des phénomènes, et ainsi leur modélisation, des études en amont ont été entreprises avec la collaboration du Centre des Matériaux de MINES ParisTech [1] [2] [3]. Elles ont permis de caractériser précisément le comportement en fluage axial **sous vide** des gaines en Zircaloy-4 et M5® à haute température.

Se basant sur ces acquis, la présente étude a pour objet de déterminer le comportement de ces deux alliages sous pression interne et en présence de **vapeur d'eau**. Nous nous concentrons en particulier sur l'oxydation et son effet potentiel sur le comportement mécanique de la gaine à haute température. Dans ce cadre, le comportement mécanique à haute température de la phase $\alpha(O)$ est étudié. Les effets d'un préoxyde, de l'hydrogène et de l'irradiation ne sont pas pris en compte.

Les matériaux étudiés se présentent sous la forme de gaine, en Zircaloy-4 et en M5®. Leur état de réception a été caractérisé, en partie lors des études précédentes. Les alliages de zirconium ont été retenus comme matériau de gainage en raison de leurs caractéristiques physiques : résistance à la corrosion, transparence aux neutrons, propriétés mécaniques satisfaisantes et une relative stabilité sous irradiation. Du fait de son procédé de fabrication, la gaine est un matériau texturé, avec des propriétés mécaniques anisotropes. Une transformation de phases a lieu dans les alliages de zirconium, entre environ 800 et 1000 °C. La phase α, de structure hexagonale, se transforme progressivement en la phase β, de structure cubique centrée. Nous utiliserons par la suite les données expérimentales et les modèles établis au CEA, pour décrire et prédire cette transformation de phases, à l'équilibre et en conditions dynamiques.

Le zirconium montre une grande affinité pour l'oxygène. En particulier, la phase α est stabilisée à haute température par l'oxygène et la solubilité maximale de l'oxygène dans la phase α est d'environ 30 % atomique (soit environ 7 % massique). À haute température et dans une atmosphère de vapeur, les alliages de zirconium s'oxydent rapidement, suivant une cinétique parabolique. La gaine devient alors un matériau stratifié, constitué de trois couches :

- une couche de zircone à sa surface ;
- sous la couche de zircone, une couche d'épaisseur proche, de phase α enrichie en oxygène, dite $\alpha(O)$, contenant de 2 à 7 % massique d'oxygène ;
- le substrat, de phase β au-dessus de 1000 °C, dans lequel existe un gradient de diffusion de l'oxygène.

Les épaisseurs de ces couches peuvent être prédites grâce aux données expérimentales du CEA et aux modèles associés.

Le contexte, les éléments bibliographiques et les outils présentés, nous allons au cours du chapitre suivant porter notre attention sur le comportement en fluage des alliages de zirconium, d'une part en fluage axial **sous vide** et d'autre part en pression interne **sous vapeur**.

Chapitre II

Du fluage axial sous vide au fluage en pression interne sous vapeur

Nous portons notre attention dans ce chapitre sur le comportement en fluage des alliages de zirconium à haute température, sous différents environnements. Nous souhaitons mettre en évidence et identifier les effets potentiels sur le comportement en fluage des alliages Zircaloy-4 et M5® de conditions expérimentales plus représentatives de celles d'un APRP (pression interne, chauffage rapide, atmosphère de vapeur), en comparaison des conditions des études précédentes (vide, traction axiale) [1] [2] [3].

Le phénomène de fluage est d'abord rapidement décrit. Puis les principaux résultats expérimentaux issus de la littérature et relatifs au comportement en fluage des alliages de zirconium, en particulier les deux alliages de l'étude, sont exposés. Dans cette revue bibliographique sont essentiellement présentées des études portant sur le comportement en fluage sous **vide**, ou sous atmosphère **inerte** : le but est de déterminer le comportement en fluage intrinsèque au matériau, sans influence de l'environnement. Pour chacun des trois domaines de phases — α, $\alpha + \beta$ et β — les modèles de fluage proposés dans la littérature et les principaux paramètres physiques influents sont précisés. À la fin de cette revue, nous aborderons les effets de l'environnement.

Dans un second temps, la base de données d'essais de fluage sous **vapeur d'eau** dans le dispositif EDGAR est présentée. Le déroulement d'un essai de fluage est décrit, puis les méthodes, outils et hypothèses utilisés pour dépouiller et analyser les essais de fluage sous vapeur d'eau sont introduits et discutés. Les données expérimentales de fluage sous vapeur sont ensuite confrontées aux données et modèles de fluage sous vide précédemment détaillés. Les résultats de cette comparaison [1] sont donnés par domaine de phases, pour lesquels les accords et les écarts vide/vapeur ont été identifiés. Ils sont ensuite discutés à la lumière des observations microstructurales. Au cours de cette discussion, nous portons une attention particulière à l'oxydation se produisant sous vapeur et à ses effets potentiels sur le comportement en fluage.

II.A Revue bibliographique : fluage *sous vide* des alliages de zirconium et effet de l'environnement

Le fluage est la déformation irréversible, progressive au cours du temps, d'un matériau soumis à une contrainte mécanique constante pendant une durée suffisante. En action même pour des contraintes très faibles, le fluage est l'expression de phénomènes physiques thermiquement activés [122]. Par conséquent, le fluage est en général considéré comme significatif lorsque la température absolue est supérieure à 0,5 T_f où T_f est la température de fusion du

1. Les résultats pour le M5® sont donnés dans l'annexe confidentielle A.

matériau. Pour étudier le comportement en fluage, les essais mécaniques sont généralement réalisés à température constante et le plus souvent sous charge constante plutôt que sous contrainte constante, pendant lesquels l'évolution de la déformation au cours du temps est mesurée (voir la figure II.1). Trois phases sont généralement observées :

- Le fluage **primaire**, dit aussi fluage transitoire, où la vitesse de déformation diminue.
- Le fluage **secondaire**, ou régime stationnaire. Ici, la vitesse de déformation est constante au cours du temps. Selon les matériaux et les conditions de sollicitation, cette phase peut être la plus longue ou au contraire quasi-absente.
- Le fluage **tertiaire**, où la vitesse de déformation augmente, jusqu'à la rupture, en raison d'une part de l'endommagement du matériau (formation de cavités) et d'autre part d'effets de structure — striction, c'est-à-dire une augmentation de la contrainte du fait de l'évolution géométrique — si l'essai de fluage est réalisé sous une charge constante de traction. Le vieillissement métallurgique ou les effets de l'environnement peuvent également être une cause de l'accélération de la déformation.

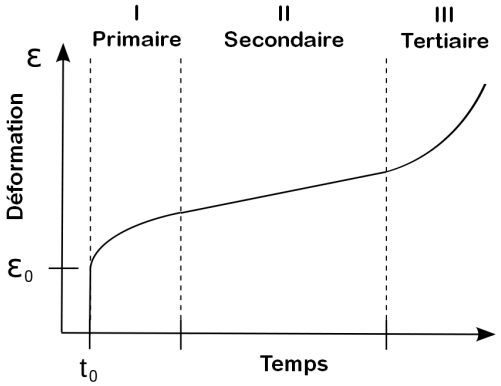


FIGURE II.1 – Évolution schématique au cours du temps de la déformation de fluage, sous charge constante de traction. ϵ_0 résulte de la mise en charge de l'éprouvette à $t = t_0$ [123].

Pour cette revue bibliographique, nous nous focalisons sur le fluage secondaire dans les alliages de zirconium, de type zircaloy ou bien $Zr-Nb$. Bien que leurs propriétés mécaniques ne soient pas identiques, les alliages base Zr, composés à plus de 98 % de zirconium, possèdent des comportements en fluage globalement similaires à ceux du métal pur, comme nous allons le voir. Nous souhaitons dans un premier temps connaître le comportement intrinsèque des alliages de zirconium, par conséquent, sous atmosphère inerte (vide, gaz neutre). Les effets de l'environnement (corrosion, oxydation) sont abordés à la fin de cette revue.

Dans le cadre de notre étude, le fluage primaire est négligeable et l'essentiel de la déformation se produit durant les stades de fluage secondaire et tertiaire. L'étude bibliographique du comportement en fluage du zirconium pur et de ses alliages est présentée par domaine de phases et portera plus particulièrement sur les températures supérieures à 600 °C, températures représentatives des conditions APRP. Durant la montée jusqu'à ces températures, les défauts d'irradiation sont rapidement restaurés, les effets de l'irradiation sur le comportement mécanique ne sont donc pas considérés ici. L'effet de l'hydrogène est brièvement abordé, celui d'un pré-oxyde n'est pas étudié, notre étude se limitant au comportement des matériaux à l'état de réception.

II.A.1 Domaine monophasé α

Pour décrire et modéliser le régime stationnaire de fluage, on s'attache à étudier et caractériser la relation entre la vitesse de déformation et la contrainte appliquée. Le phénomène de fluage peut être absent en dessous d'une contrainte dite seuil. Pour le zirconium pur et ses alliages, cette contrainte seuil est très faible, de l'ordre de 0,2 MPa [124] [125]. Pour des sollicitations mécaniques élevées, la vitesse de déformation semble varier exponentiellement avec la contrainte [126].

Dans le domaine de contraintes typique d'un scénario APRP, de quelques mégapascals à quelques dizaines de mégapascals, les régimes de fluage observés expérimentalement sont décrits par des lois de Norton [127] [128], ou lois puissance, dans lesquelles la vitesse de déformation est exprimée en fonction de la contrainte et de la température. La forme simplifiée et scalaire de la loi de Norton, sans seuil de contrainte, s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A}{T}\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{II.1}$$

ou bien :

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{II.2}$$

avec :

- $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation, exprimée en s^{-1} ;
- A un coefficient, en $\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$ (ou en $\mathrm{MPa^{-n}\,s^{-1}}$ dans le second cas) ;
- T la température, en K ;
- σ la contrainte mécanique, en MPa ;
- n le coefficient de sensibilité à la contrainte, appelé exposant de Norton ;
- Q une énergie d'activation, en $\mathrm{J\,mol^{-1}}$;
- R la constante des gaz parfaits, en $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$.

L'influence de certains paramètres de la microstructure du matériau peut parfois être davantage explicitée dans l'expression de la loi de fluage. C'est le cas de la taille de grains [122] et la loi prend alors la forme suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A}{T}\sigma^n \left(\frac{d_0}{d}\right)^m \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{II.3}$$

où :

- A un coefficient, en $\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$;
- d_0 est une constante homogène à une longueur (µm) ;
- d est la taille de grains moyenne, en µm ;
- m le coefficient de sensibilité à la taille de grains, qui vaut 2 ou 3 selon le modèle.

Dans la phase α du zirconium pur, avec une taille de grains de 100 µm, les données de fluage rassemblées par Sargent et Ashby [129] pour la phase α témoignent de l'existence de deux types de régimes de fluage, selon la valeur du coefficient de Norton n (figure II.2).

- Aux faibles contraintes et aux températures élevées, deux régimes de fluage linéaires sont classiquement prévus : $n = 1$. Ces régimes de fluage sont souvent associés à des mécanismes de **diffusion**. Selon le chemin de diffusion privilégié, on définit le fluage de type Coble [130] (diffusion préférentielle aux joints de grains), et le fluage de type Nabarro-Herring [131] [132] (diffusion en volume à l'intérieur des grains). Ces mécanismes de fluage sont tous deux sensibles à la taille de grains. Le coefficient de sensibilité à la taille de grains m vaut 2 pour le fluage de type Nabarro-Herring et 3 pour le fluage de type Coble.

- Aux fortes contraintes, des régimes de fluage contrôlés par le glissement et la montée des **dislocations** sont attendus [122], pour lesquels n est compris entre 4 et 7 pour la plupart des métaux. Dans le zirconium pur, une valeur typique de 6,4 est proposée par Hayes et Kassner [133] à partir d'une compilation de données de fluage. Cependant la valeur estimée de n peut varier de 3 à 9 selon les études [134].

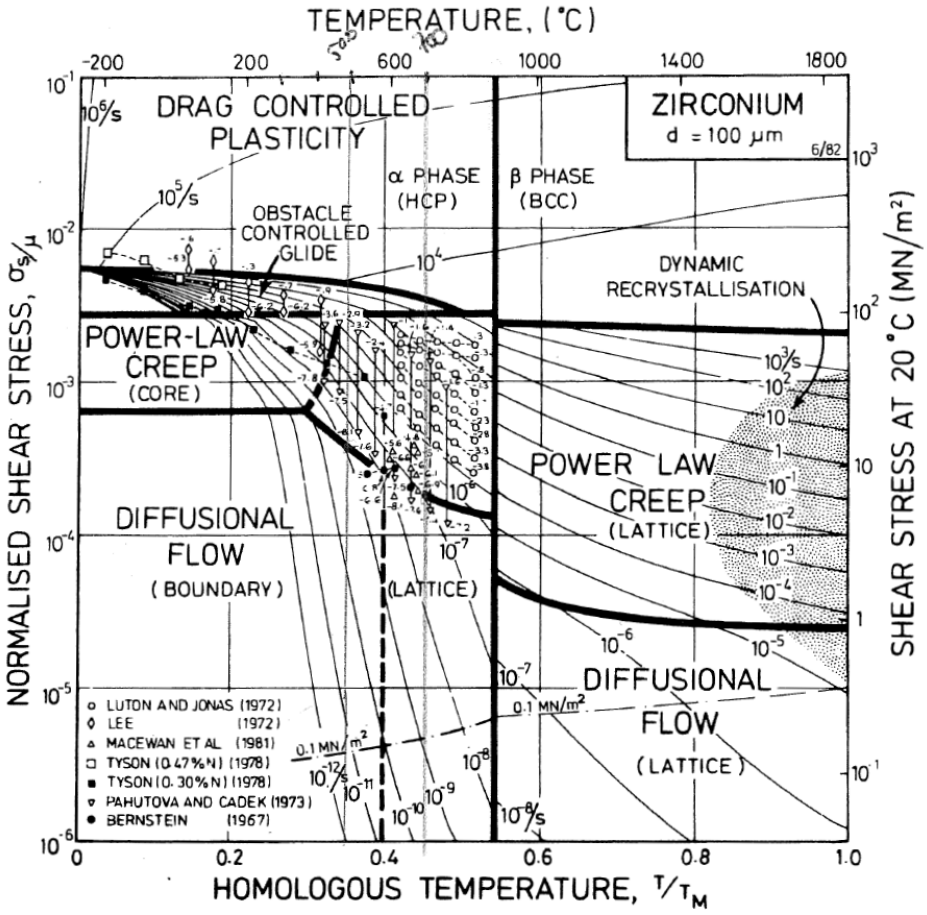


FIGURE II.2 – Carte des mécanismes de déformation pour le zirconium pur et une taille de grains de 100 µm [129].

Selon Novotny *et al.* et Prasad *et al.* [135] [136], un troisième mécanisme existe dans la phase α du zirconium pour une taille de grains élevée (> 100 µm) et une contrainte mécanique faible. Il s'agit d'un **fluage de type Harper-Dorn** [137]. Observé dans de nombreux métaux et céramiques [138], le fluage de type Harper-Dorn est caractérisé par un exposant n égal à 1 et son indépendance vis-à-vis de la taille de grains. Le mécanisme physique sous-jacent est encore discuté aujourd'hui [138] [139] ; la montée des dislocations, vis ou coin, pouvant être contrôlée par la diffusion dans le réseau, a notamment été proposée [140].

Hayes et Kassner ont également rassemblé des données de fluage entre 350 et 850 °C pour le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4 [133] (figure II.3). Les résultats expérimentaux sont adimensionnés à l'aide de coefficients de diffusion différents selon les régimes de fluage et à l'aide du module de cisaillement. Les régimes de fluage observés dans les zircaloys, régime linéaire et dislocations, sont similaires à ceux relevés dans le zirconium pur. Néanmoins, les valeurs de n pour le régime de fluage dislocations sont moins dispersées et proches de 5 [133] [1], une valeur sensiblement inférieure à celle de n dans le zirconium pur. Pour les alliages $Zr - Nb$ et $Zr - Sn - Nb$, plusieurs régimes de fluage dislocations sont proposés dans la littérature, avec des valeurs de n entre 3 et 9 [141] [142] [143] [3] (figure II.4).

Les énergies d'activation relevées dans la littérature pour le zirconium et ses alliages se situent respectivement dans les intervalles 50-150 et 200-300 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ pour les régimes de fluage diffusionnel et de fluage dislocations. Ces énergies d'activation apparentes des régimes de fluage varient avec la température. Une transition d'une valeur élevée vers une valeur faible est constatée aux environs de 650 °C dans le zirconium pur pour une taille de grains de 50 µm [136]. En se basant sur les énergies d'activation apparentes, les auteurs suggèrent que la transition irait d'un mécanisme de type Coble à basses températures vers un mécanisme de type Nabarro-Herring aux hautes températures. Une transition est également observée dans le régime de fluage dislocations [133]. Dans ce cas, les auteurs l'associent à la forte augmentation de l'auto-diffusivité du zirconium. L'interaction entre les lacunes et les atomes de fer, diffusant bien plus rapidement que le zirconium, jouerait un rôle décisif dans cette augmentation [144].

Avec des écarts de vitesses de déformation mesurées de 4 ordres de grandeur selon les études, la figure II.3 illustre la grande dispersion des résultats, que cela soit pour les vitesses de déformation, les énergies d'activation ou les exposants de Norton. Cette dispersion peut provenir de l'étape d'adimensionnement. Par exemple, dans le régime de fluage linéaire, un seul coefficient de diffusion est utilisé pour adimensionner la vitesse de fluage alors qu'il n'est pas représentatif de l'ensemble des mécanismes de fluage pouvant être actifs : fluage de type Nabarro-Herring (diffusion en volume), fluage de type Coble (diffusion aux joints de grains) ou encore fluage de type Harper-Dorn (pouvant être contrôlé par la diffusion en volume). D'autres facteurs de dispersion peuvent être dus à des différences de protocoles expérimentaux d'une étude à l'autre, ou bien à des différences dans les caractéristiques des matériaux étudiés. Le comportement viscoplastique est en effet sensible à certains aspects de la microstructure, notamment la texture cristalline et la taille de grains envers laquelle les mécanismes de fluage diffusionnel sont très sensibles. Ces aspects sont détaillés dans les paragraphes suivants.

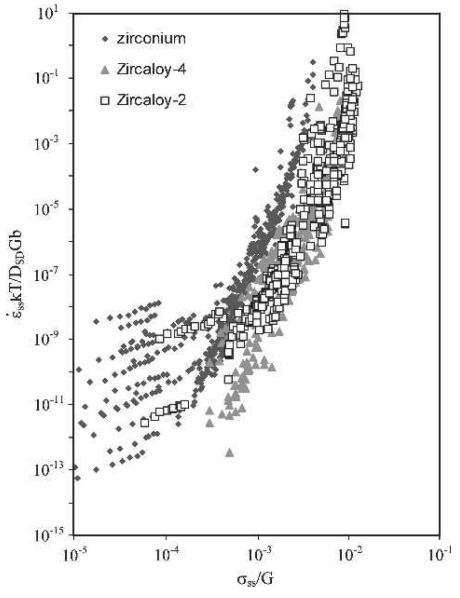


FIGURE II.3 – Évolution de la vitesse de déformation adimensionnée en fonction de la contrainte adimensionnée pour le zirconium pur, le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4 [133].

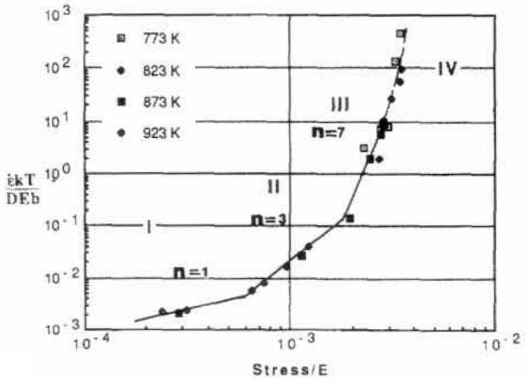


FIGURE II.4 – Évolution de la vitesse de déformation adimensionnée en fonction de la contrainte adimensionnée pour un alliage $\mathrm{Zr-1\%Nb}$ [142].

Effet de l'état microstructural sur le comportement viscoplastique

Les gaines en alliages de zirconium existent sous différents états microstructuraux initiaux : états écroui, détendu ou (partiellement) recristallisé. De plus, l'irradiation en service ou une excursion dans le domaine β transforment complètement la microstructure. Selon les états, la densité de « défauts » (dislocations, interfaces, lacunes, précipités etc.) est notamment modifiée. La résistance au fluage sous fortes contraintes d'un Zircaloy-2 ou -4 recristallisé est plus faible que celle du même alliage détendu [133]. Cette explication ne vaut qu'à basse température. En effet, au-dessus de 600 °C, les alliages de zirconium recristallisent rapidement et complètement. Nous abordons plus en détail le phénomène de recristallisation dans la section II.B.1.3.

Kaddour a étudié le comportement en fluage de la phase α de l'alliage M5® à l'état recristallisé ou après un traitement thermique de 1 min en phase β et un refroidissement rapide à la température de fluage. Après ce dernier traitement, la microstructure est de type Widmanstätten et la résistance au fluage est accrue de manière considérable (figure II.5). Ce durcissement se produit surtout dans le régime linéaire de fluage et pourrait être associé à un changement de mécanisme de déformation. D'après les travaux de Nene *et al.* [145] sur un alliage $Zr-2,5\%Nb$, cette résistance au fluage élevée après une excursion dans le domaine β diminue ensuite lors d'un traitement thermique dans le domaine biphasé, pendant lequel la phase α de structure de type Widmanstätten se retransforme progressivement en phases α et β équiaxes, donnant une microstructure moins résistantes.

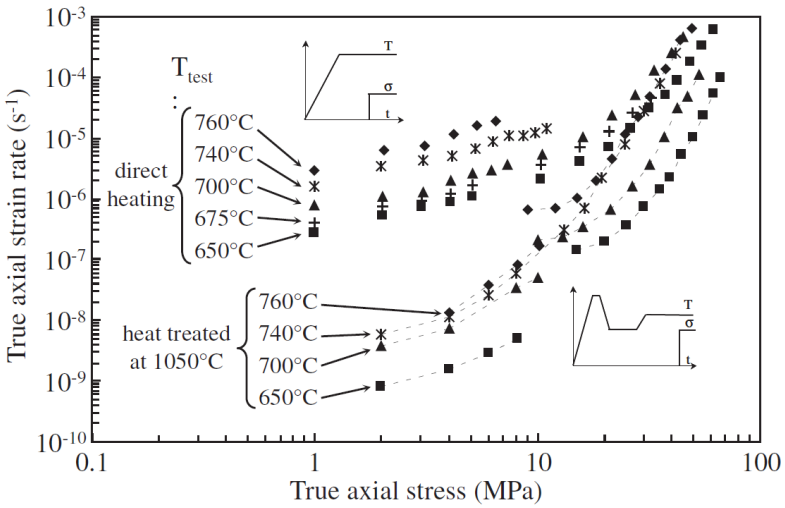


FIGURE II.5 – Évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte, alliage M5® à réception ou ayant subi un traitement thermique à 1050 °C (100% β) [146].

Effet de la taille de grains sur le comportement viscoplastique

D'une étude à l'autre, la taille des grains varie (matériaux et histoires thermo-mécaniques différents), ce qui affecte fortement le fluage diffusionnel (via l'exposant m). Selon la température et la taille de grains, un fluage de type Coble [130], Nabarro-Herring [131] [132] ou Harper-Dorn [137] dominera et la sensibilité envers la taille de grains différera. Prasad *et al.* [136] propose des cartes des mécanismes de déformation pour la phase α du zirconium, tenant compte de la taille de grains, notamment à partir de leurs résultats et de ceux de [135] et [147] (figure II.6). La contrainte σ, normalisée par le module de cisaillement G, est en abscisse tandis que la taille de grains d divisée par le vecteur de Burgers b est en ordonnée ($b = 3{,}23 \times 10^{-10}$ m). À 700 °C, seuls les fluages de Coble et Harper-Dorn peuvent prédominer, la transition se situant pour une taille de grains d'environ 130 µm. À 830 °C, le fluage de type Nabarro-Herring s'intercale, pour des tailles de grains comprises entre 50 et 230 µm environ.

Cependant, à notre connaissance, une sensibilité de la vitesse de déformation à l'inverse du carré de la taille de grains, caractéristique du fluage de type Nabarro-Herring, n'a jamais été observée expérimentalement dans le zirconium pur. Par contre, en dessous de 700 °C, Fiala and Cadek [147] ont observé une dépendance de la vitesse de la déformation envers le cube de l'inverse de la taille de grains (variant entre 48 et 113 µm), caractéristique du fluage de type Coble. Pour les tailles de grains les plus élevées (>125 µm), la vitesse de fluage n'est plus sensible à la taille de grains, indiquant un mécanisme de type Harper-Dorn.

La taille de grains typique dans les gaines en alliages zircaloys et Zr − Nb est faible, de l'ordre de 10 µm. Elle est par ailleurs relativement stable dans le domaine α et le bas du domaine biphasé, les joints étant notamment épinglés par les précipités et les secondes phases [148] [149] [1] [3]. Par conséquent, si l'on se base sur les cartes des mécanismes de déformation proposées pour le zirconium pur (figure II.6), seul le fluage de type Coble devrait être observable dans le domaine α des alliages de zirconium à l'état de réception.

C'est ce que confirme Trego [3], qui a mis en évidence un fluage de type Coble dans l'alliage M5® à 700 °C sur un intervalle restreint de taille de grains (de 6 à 10 µm), typique de l'état de réception. À l'aide de traitements thermiques, Prasad *et al.* ont obtenu des éprouvettes en Zircaloy-2 avec des tailles de grains comprises entre 8 et 17 µm. Selon ces auteurs, un changement de la valeur de l'énergie d'activation apparente du régime de fluage, dans cette gamme de tailles indique le passage d'un mécanisme de type Coble vers un mécanisme de type Nabarro-Herring. Cependant, de même que pour le zirconium pur, la dépendance de la vitesse de fluage envers l'inverse du carré de la taille de grains, caractéristique d'un fluage de type Nabarro-Herring, n'a jamais été mise en évidence expérimentalement.

À l'inverse des régimes diffusionnels, le ou les régimes de fluage dislocations présents dans la phase α ne sont généralement pas affectés par la taille de grains, que cela soit dans le zirconium [150] [134], les zircaloys [133] ou les alliages Zr − Nb [3].

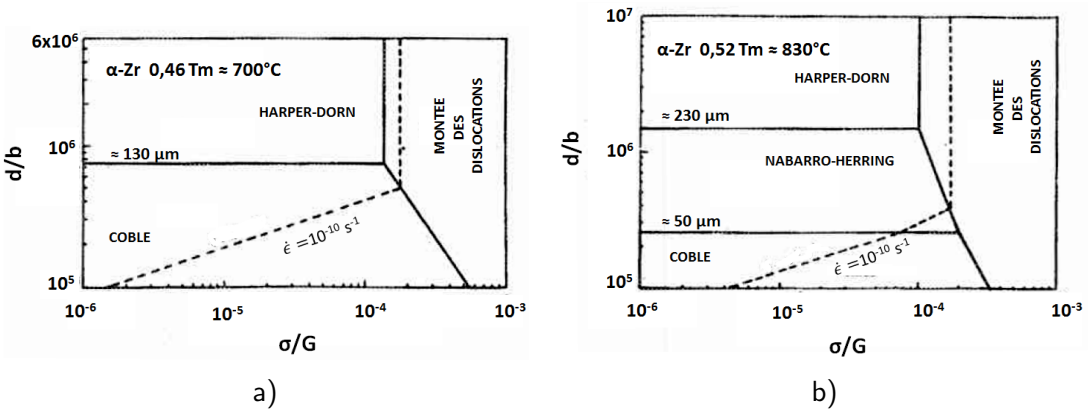


FIGURE II.6 – Cartes des mécanismes de déformation dans la phase α du zirconium en fonction de la taille de grains et de la contrainte adimensionnées, a) à 700 °C et b) 830 °C, d'après [136].

Effet de l'anisotropie des propriétés mécaniques sur le comportement viscoplastique

Les gaines en alliages de zirconium possèdent des propriétés mécaniques anisotropes, qui résultent de la morphologie et de la distribution des grains et de l'anisotropie intrinsèque de la maille hexagonale de la phase α [151]. La réponse mécanique du matériau dépend donc de l'orientation de la sollicitation mécanique par rapport à la texture du matériau (axiale, biaxiale sur plaque, pression interne, etc.). Les modèles de fluage généralement proposés se contentent d'une hypothèse isotrope ou sont limités à un couple unique (texture, sollicitation mécanique). Néanmoins certains auteurs se sont intéressés à l'anisotropie en fluage, tels que MacEwen *et al.* [134]. Pour une plaque en zirconium laminée, ils ont constaté des vitesses de déformation 50 % supérieures dans le sens longitudinal par rapport aux vitesses dans les sens

transverses à 600 °C entre 3 et 15 MPa. D'après la texture de la plaque, les auteurs concluent que la résistance au fluage uniaxial est d'autant plus élevée que la fraction d'axes ⟨c⟩ est élevée dans la direction de sollicitation. D'après les travaux de Brenner sur Zircaloy-4, une gaine dans laquelle les axes ⟨c⟩ sont orientés préférentiellement dans la direction circonférentielle sera plus résistante au fluage sous pression interne à 400 °C, de l'ordre d'un facteur 2, qu'une gaine dans laquelle les axes ⟨c⟩ sont préférentiellement orientés dans la direction radiale [152]. Pour cette dernière texture, le glissement prismatique serait plus facile selon l'auteur. Cette conclusion est cohérente avec l'étude de MacEwen *et al.* précédemment citée [134]. Enfin, Kaddour [2] a également comparé le comportement en fluage axial à 700 °C d'une gaine et d'éprouvettes de traction planes prélevées dans le sens de laminage ou dans le sens transverse, le tout pour l'alliage M5®. Pour une contrainte inférieure à 10 MPa, donc dans le régime de fluage de type Coble, la résistance en fluage dans la direction de laminage est supérieure d'un facteur 2 par rapport à celle dans la direction transverse. Cet écart disparaît aux contraintes plus élevées. La résistance au fluage du tube est plus faible que celle des éprouvettes de traction, l'écart atteint un facteur 8 à basses contraintes mais il pourrait être en partie expliqué par une taille de grains plus fine dans le tube que dans les plaquettes.

L'effet de la composition chimique sur le comportement viscoplastique

La composition chimique joue aussi sur les propriétés de fluage dans le domaine α. D'après la figure II.3, les Zircaloy-2 et -4 fluent de 10 à 100 fois moins vite que le zirconium pur. L'étain est ajouté aux Zircaloys car il augmente fortement la résistance au fluage [55] [153]. Le niobium renforce également le matériau en fluage, surtout à basse température [154] [155] [126] [153]. Quant à l'oxygène, même pour des concentrations faibles, il améliore fortement les propriétés mécaniques de la phase α [150] [54]. Enfin l'hydrogène, absorbé au cours du processus de corrosion de la gaine, accroît la résistance au fluage du Zircaloy-4 lorsqu'il est sous forme d'hydrures, comme l'ont notamment montré Jung *et al.* à 400 °C [156]. Par contre, une augmentation de la vitesse de fluage est constatée dans le zirconium et le Zircaloy-4 recristallisé en présence d'hydrogène en solution solide [157] [156].

II.A.2 Domaine monophasé β

Le comportement en fluage de la phase β est moins documenté que celui de la phase α. Sargent et Ashby [129] proposent deux régimes de fluage pour le zirconium pur : un régime de fluage dislocations aux fortes contraintes et un mécanisme diffusionnel aux faibles contraintes, sensible à la taille de grains (figure II.2). Comme c'est le cas pour le titane, le régime de fluage diffusionnel dans le domaine β est extrapolé par les auteurs, notamment à partir des valeurs du coefficient d'auto-diffusion, faute de données expérimentales disponibles à l'époque.

En fait, le régime de fluage dislocations a longtemps été le seul observé expérimentalement. Dans la plupart des études, le coefficient de Norton relevé est dans l'intervalle 3,5-5 : zirconium pur [158], Zircaloy-2 [159] [160], Zircaloy-4 [1] ou alliages $Zr-Nb$ [161] [143] [126]. Les énergies d'activation proposées sont également comparables et proches de $150-50\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Lors de ses essais de fluage sur des matériaux modèles aux tailles de grains contrôlées [3], Trego a mis en évidence dans le régime de fluage dislocations une sensibilité de la vitesse de fluage envers le carré de la taille de grains lorsque la taille des grains β est inférieure à $50-100\,\mu\mathrm{m}$. Trego propose un mécanisme durcissant du type Hall-Petch pour décrire ses observations. En effet, avec l'exposant $n = 4$ identifié par l'auteur pour le régime de fluage dislocation dans la phase β, un effet de type Hall-Petch se traduit par une dépendance de la contrainte envers l'inverse de la racine de la taille de grains.

$$\sigma \propto \dot{\epsilon}^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{d^{\frac{1}{2}}} \right) \tag{II.4}$$

Soit, en exprimant la vitesse de déformation en fonction des autres grandeurs :

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^n d^{\frac{n}{2}} \tag{II.5}$$

Avec $n = 4$, une sensibilité envers le carré de la taille de grains est obtenue.

Dans cette même étude [3], Trego a mis en évidence expérimentalement un régime de fluage de type diffusionnel dans le M5®, comme l'avaient anticipé Sargent et Ashby [129]. Ce régime de fluage diffusionnel est présent pour une taille de grains faible. Des essais de fluage sur des matériaux à taille de grains contrôlée, allant de 20 à 500 µm ont montré que dans ce régime de fluage diffusionnel, la vitesse de déformation est proportionnelle à l'inverse du cube de la taille de grains. Ceci est conforme à ce que donnerait un mécanisme de fluage de type Coble, c'est-à-dire contrôlé par la diffusion aux joints de grains ($n = 1$ et $m = 3$).

Le mécanisme de fluage diffusionnel, et l'effet de renfort de type Hall-Petch décrit plus haut pour le régime de fluage dislocations, sont difficiles à observer dans le domaine β des alliages de zirconium « industriels » (M5®, Zircaloy-4, etc.) car la taille des grains β croît très vite, dépassant rapidement 100 µm. Dans une gaine, leur taille devient même rapidement de l'ordre de, voire supérieur à la demi-épaisseur du tube (300−500 µm) [149]. Les joints de grains ne sont plus épinglés par des précipités, les éléments d'addition étant tous en solution solide. Par contre, dans le domaine biphasé, la cohabitation des deux phases empêche la croissance excessive des grains β et les deux mécanismes cités sont par conséquent observables.

Globalement la phase β possède une résistance au fluage moindre que celle de la phase α. Trois facteurs peuvent expliquer cela. Tout d'abord la phase β existe à haute température, où les mécanismes thermiquement activés (diffusion, montée des dislocations) sont plus rapides. De plus, la structure cubique centrée de la phase β offre davantage de systèmes de glissement que la structure hexagonale de la phase α [162], ce qui favorise les déformations dans le régime de fluage dislocations. Enfin, la plupart des éléments d'alliage (Nb, Fe, Cr) possèdent une plus grande solubilité dans la phase β que dans la phase α. Ils sont par conséquent présents en solution solide dans la phase β et il n'y a pas de précipités pouvant jouer le rôle d'obstacles dans le déplacement des dislocations comme c'est le cas dans la phase α [163].

Une autre conséquence de la solubilité plus élevée des éléments d'addition est la faible sensibilité du comportement en fluage dans le domaine β vis-à-vis des concentrations en éléments d'addition. Ainsi, Evans and Knowles [163] ont comparé le comportement en fluage du zirconium, du Zircaloy-2 et du Zircaloy-4 à 1150 °C dans le régime de fluage dislocations ($n \approx 4$). La résistance au fluage ne diffère pas significativement d'un matériau à l'autre (voir figure II.7 [163]). Trego aboutit à une conclusion similaire pour les alliages $Zr - Nb$: la résistance au fluage est peu sensible à la teneur en niobium dans le domaine β. Dans le régime de fluage dislocations, la variation de la vitesse de fluage de la phase β est de l'ordre d'une demi-décade seulement pour une teneur en niobium allant de 0,14 à 2,25 %. Pour le régime diffusionnel, il ne constate pas non plus d'effet significatif de la teneur en niobium [3].

Lors de la transformation de phases au chauffage $\alpha \rightarrow \beta$, six orientations différentes pour la phase β peuvent naître d'une unique orientation α (voir chapitre I et [48]). En l'absence de sélection de variants, la texture de la phase β est moins marquée que celle de la phase de départ α, comme cela a pu être vérifié expérimentalement [164] [165]. Néanmoins la taille des grains β (> 100 µm) vient limiter le nombre d'orientations cristallines pour un volume de matière donné. En tout cas, les données de la littérature ne permettent pas de mettre en évidence un potentiel caractère anisotrope des propriétés mécaniques de fluage de la phase β.

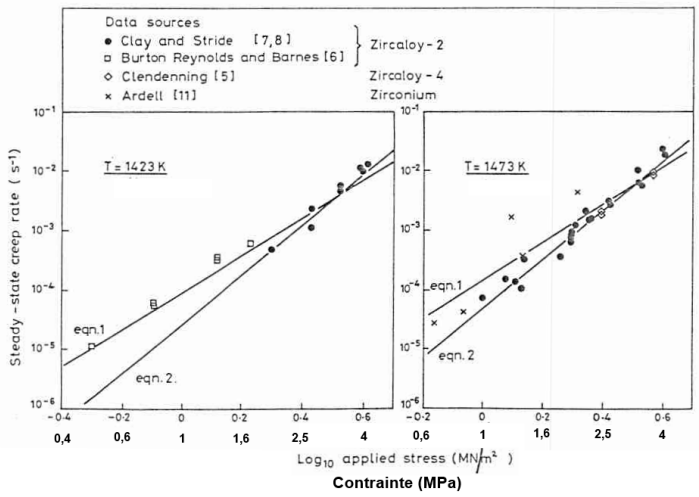


FIGURE II.7 – Évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée, essais de fluage sur zirconium et Zircaloys en phase β à 1150 et 1200 °C, d'après [163].

II.A.3 Cas particulier du domaine biphasé $\alpha + \beta$

II.A.3.1 Comportement isotherme et à l'équilibre thermodynamique

Le domaine biphasé $\alpha + \beta$ s'étale sur près de 200 °C pour la plupart des alliages base Zr, peu ou prou entre 800 et 1000 °C selon leur composition chimique (voir chapitre I). Dans ce domaine, le comportement mécanique du matériau biphasé est très proche de celui d'un matériau isotrope malgré la présence de la phase α texturée, comme l'attestent les travaux de Hindle et Worswick [166]. Par contre, de nombreux autres phénomènes physiques se manifestent — transformation de phases, croissance de grains, ségrégation chimique — et peuvent être couplés entre eux ou avec la sollicitation mécanique imposée. Le comportement en fluage dans le domaine biphasé est par conséquent complexe et pose des difficultés quant à sa modélisation. Par exemple, à basses contraintes, la vitesse de fluage est plus élevée dans le domaine $\alpha + \beta$ que dans le domaine β, malgré la différence de température (figures II.8 et II.9). Sur la figure II.8, tirée des travaux de Kaddour [2], la transition proposée par Kaddour pour le comportement en fluage dans le domaine quasi-β (domaine biphasé où la fraction de phase β dépasse 90 %, entre 900 et 950 °C) est notée en pointillés car elle est en réalité inexacte. Trego a montré ultérieurement que la vitesse de fluage repasse par un minimum dans le domaine quasi-β, même sous 4 MPa [3] (voir la figure II.9).

Dans un premier temps, plusieurs auteurs ont simplement ajusté des lois puissance. Les exposants de Norton sont généralement faibles, de 1 à 3 [167] [161] [1] [143], cependant Adam *et al.* proposent $n = 6$ [168] [169]. Quant aux énergies d'activation apparentes, elles sont très dispersées, de 50 à 200 kJ mol^{-1}.

Tant que l'existence d'un régime diffusionnel dans la phase β n'avait pas été suspectée, le comportement en fluage du matériau biphasé ne pouvait être modélisé de manière satisfaisante, à l'aide de moyens d'homogénéisation, à partir des équations décrivant les régimes de fluage connus dans la phase α (régimes linéaire et dislocations) et β (régime de fluage dislocations). En effet, le comportement en fluage dans le domaine biphasé est « hors bornes » [3], ce qui indique qu'un phénomène physique, négligeable ou absent dans les domaines monophasés mais déterminant dans le domaine biphasé, n'est pas pris en compte.

Deux mécanismes physiques ont été proposés pour contrôler la vitesse de déformation dans le domaine biphasé : le glissement aux joints de grains et le régime de fluage linéaire dans la phase β.

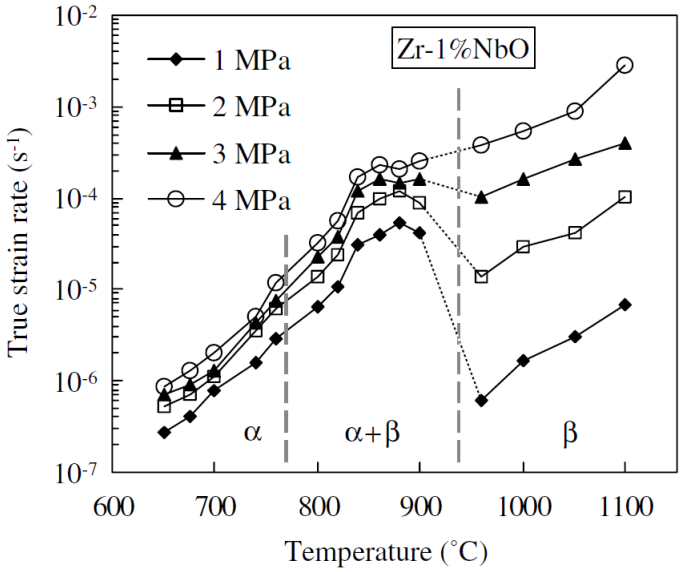


FIGURE II.8 – Évolution de la vitesse de déformation en fonction de la température, essais de fluage axial sous vide sur gaine en M5® [143].

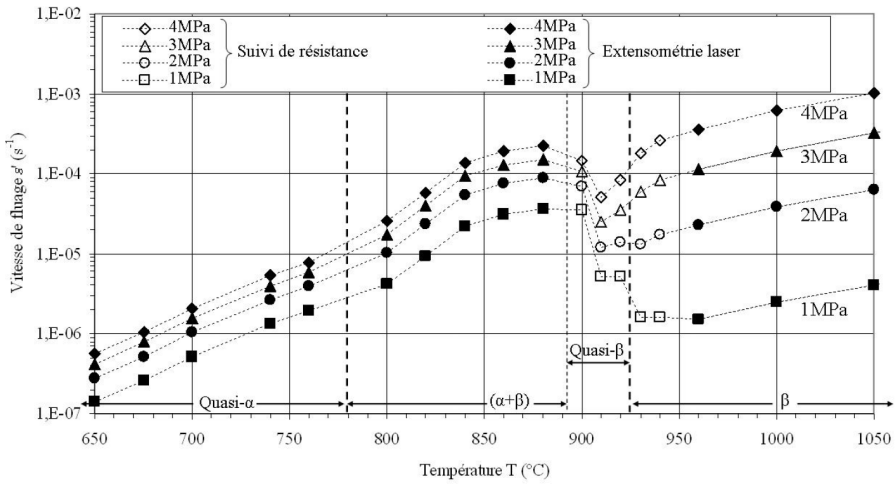


FIGURE II.9 – Évolution de la vitesse de déformation en fonction de la température, essais de fluage axial sous vide sur éprouvettes de traction uniaxiale prélevées dans une tôle en alliage M5® [3].

Le glissement aux joints de grains

Dans les premiers stades de la transformations de phases, la phase β se trouve sous la forme d'un liseré localisé au niveau des anciens joints de grains α [92]. Le glissement aux interfaces α/β a été observé par Bocek *et al.* et Garde *et al.* au cours d'essais de traction sur Zircaloy-4 [170] [92]. Sur la micrographie de la figure II.10a, des rayures légères, qui ont été tracées sur la surface de l'éprouvette avant essai, sont fragmentées après essai, avec des décalages aux niveaux des joints de grains, dus au glissement aux joints. Ce glissement conférerait un caractère superplastique aux alliages de zirconium, dont le pic de ductilité se situe vers 850 °C [92]. Le glissement aux joints pourrait contrôler la vitesse de déformation et il est raisonnable de penser que la percolation de la phase β peut jouer un rôle. Elle est effective pour environ 30 % de phase β, ce qui correspond dans les Zircaloys à une température à l'équilibre

proche de celle du pic de ductilité observé en traction. L'accommodation de la déformation de glissement peut se faire par un mécanisme de fluage diffusionnel, de fluage dislocations ou bien encore par de la recristallisation. Par conséquent, Massih [171] [172] propose de modéliser le comportement en fluage dans le domaine biphasé à l'aide d'un modèle de type Ashby-Verall (AV) [173], basé sur une déformation par glissement aux joints accommodée par du fluage diffusionnel (figure II.10b). Le modèle AV s'appliquant normalement à un matériau monophasé, le milieu biphasé $\alpha+\beta$ est supposé homogène, les contraintes et vitesses de déformation moyennes étant exprimées à partir des caractéristiques physiques des deux phases : module de cisaillement, coefficient de diffusion etc. Le comportement en fluage dans le domaine biphasé de l'alliage M5® est prédit convenablement à l'aide de ce modèle, à l'exception de la transition abrupte du domaine biphasé vers le domaine β (figure II.12a). Ceci s'explique : Massih a utilisé les données expérimentales de Kaddour (figure II.8), qui ne comprennent pas de points expérimentaux dans le domaine quasi-β.

a)

b)

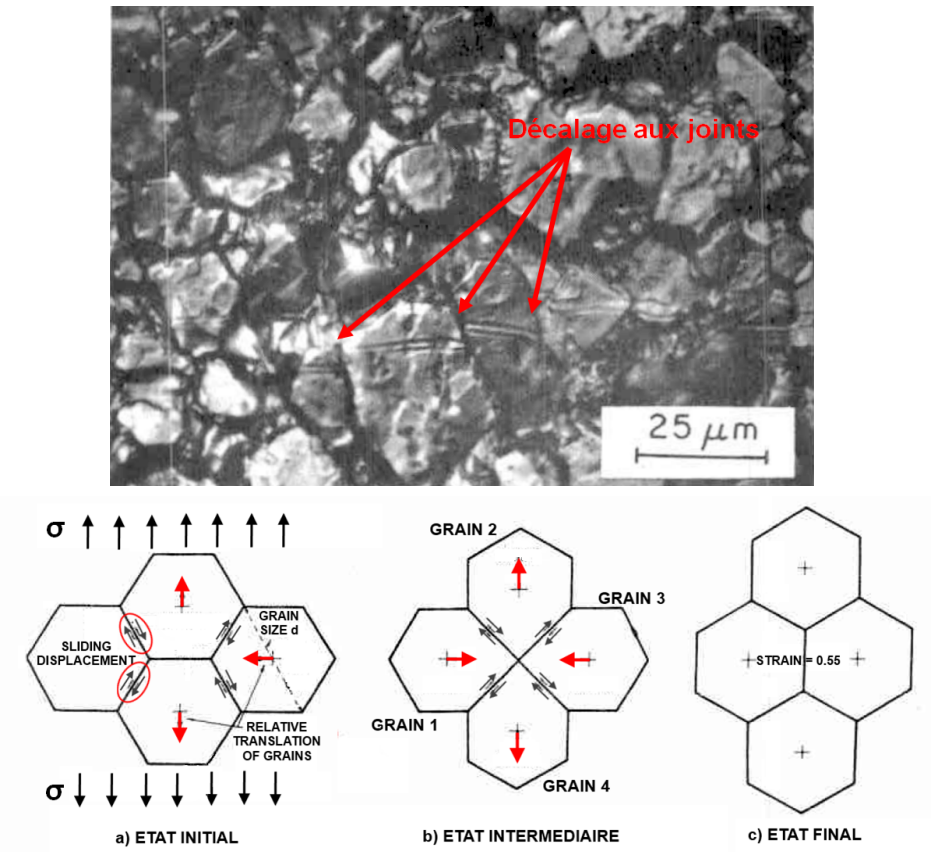


FIGURE II.10 – a) micrographie électronique à balayage de la surface d'une éprouvette en Zircaloy-4 testée en traction à 900 °C [92] et b) schéma de principe en deux dimensions du mécanisme de déformation de glissement aux joints de grains, accommodé par la diffusion, selon le modèle de Ashby-Verrall [173].

Le fluage diffusionnel dans la phase β

Le fluage diffusionnel mis en évidence par Trego [3] est inhibé dans le domaine 100 % β car la taille de grains est très rapidement élevée ($> 100\,\mu m$). Ce n'est pas le cas dans le domaine biphasé où la taille des grains β est petite, limitée par la phase α qui coexiste avec eux (voir figure II.11). La résistance au fluage de la phase β est donc plus faible dans le domaine biphasé que dans le domaine 100 % β. Dès lors, le glissement aux joints observé pourrait simplement traduire le fait que la phase β se déforme beaucoup plus vite que la phase α [3].

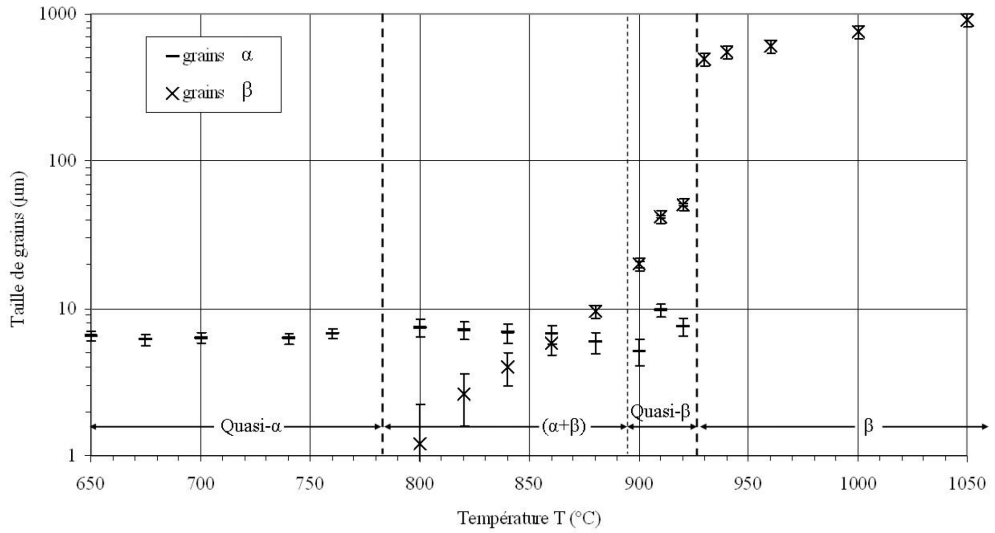


FIGURE II.11 – Tailles des grains α et β obtenues par analyse métallographique après les essais de fluage sous vide sur éprouvettes de traction uniaxiale prélevées sur une tôle en M5® [3].

À partir des équations de fluage de Trego établies pour l'alliage M5®, incluant l'évolution de la taille de grains et le mécanisme diffusionnel dans la phase β (voir la figure II.11 et la table II.1), une loi de mélange, phénoménologique mais simple, permet de prédire correctement le comportement expérimental en fluage dans le domaine biphasé (essais de Kaddour sur M5® [143]). Pour l'exemple illustré ici sur la figure II.12b, nous proposons une contrainte homogène et une moyenne géométrique des vitesses de déformation dans les deux phases [2] :

$$\dot{E} = \dot{\epsilon}_{\alpha}^{f_\alpha} \times \dot{\epsilon}_{\beta}^{1-f_\alpha} \tag{II.6}$$

$$\Sigma = \sigma_\alpha = \sigma_\beta \tag{II.7}$$

avec :

- $\dot{E}$ la vitesse de déformation globale du matériau biphasé ;
- $\dot{\epsilon}_\alpha$ et $\dot{\epsilon}_\beta$ les vitesses de déformation dans les phases α et β respectivement ;
- f_α la fraction de phases α ;
- Σ la contrainte mécanique globale du matériau biphasé ;
- σ_α et σ_β les contraintes dans les phases α et β respectivement.

L'écart maximum en vitesse de déformation entre le modèle et les résultats expérimentaux est de l'ordre d'un facteur 2. Trego a montré que l'emploi de moyens d'homogénéisation plus raffinés et de calculs par éléments finis sur une structure biphasée permet d'améliorer la prédiction, avec un écart de l'ordre de 50 % [3]. Toutefois l'une des limites de ce modèle est le fait qu'il ne tienne pas compte des phénomènes (diffusion, glissement) aux interfaces α/β, qui sont pourtant majoritaires par rapport aux interfaces α/α et β/β. Les paramètres des lois de fluage de type Coble ont été identifiés dans les régimes monophasés ou quasi-β, où une forte majorité des joints sont du type α/α ou β/β.

Dans le matériau biphasé une ségrégation chimique s'opère, certains éléments diffusant vers la phase pour laquelle ils ont la plus grande affinité chimique (voir I.B.5). Pour le M5®, la variation de concentration en éléments d'addition (oxygène et niobium) qui s'ensuit dans les deux phases α et β semble affecter faiblement le comportement global en fluage d'après les résultats de Trego [3] et ne sera plus considérée dans la suite.

2. L'utilisation de la moyenne arithmétique des vitesses de déformation donne un écart avec les valeurs expérimentales légèrement plus élevé.

a)

b)

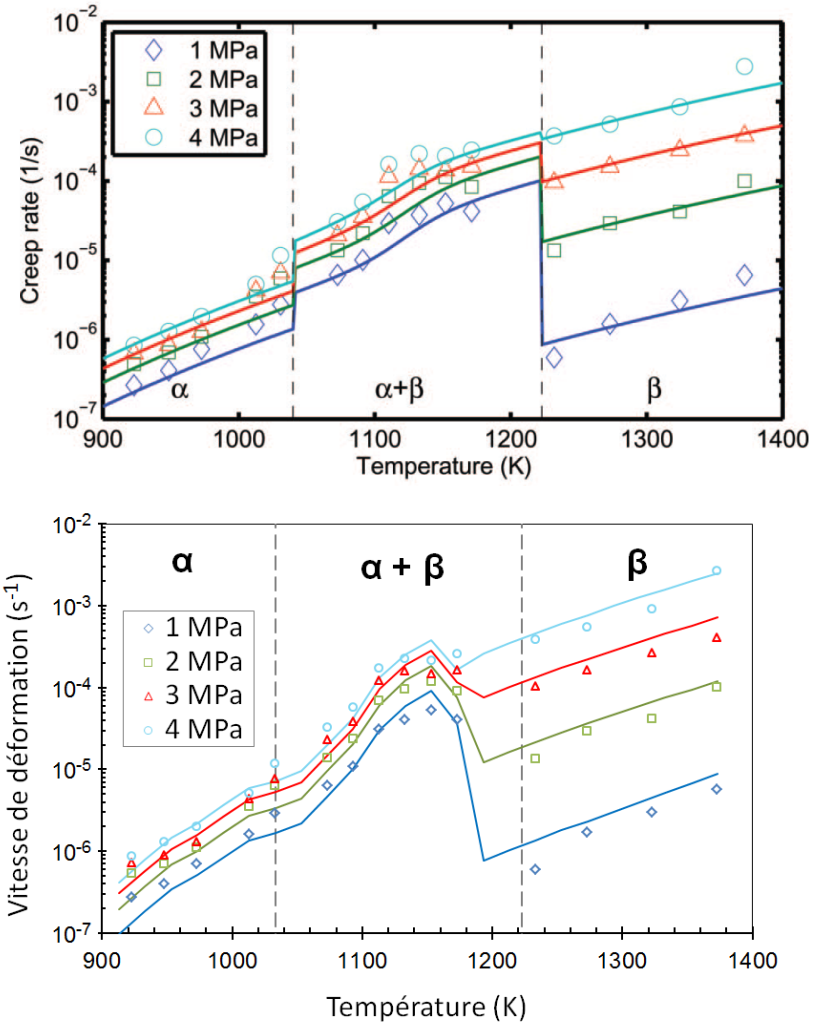


FIGURE II.12 – Évolution de la vitesse de déformation en fonction de la température, essais de fluage axial sous vide sur gaine en M5® [143] et simulation à l'aide a) d'un modèle de Ashby-Verrall [173] [172] basé sur les lois de fluage de Kaddour [143] et b) d'une loi de mélange basée sur les lois de fluage de Trego [3].

II.A.3.2 Comportement viscoplastique en conditions dynamiques et interaction avec la transformation de phases

L'ensemble des éléments discutés précédemment ont été obtenus pour des matériaux testés à température constante et dans un état proche de l'équilibre thermodynamique. Quelques études ont également porté sur le comportement mécanique en conditions dynamiques, que cela soit en rampe de température ou à température constante sur un matériau « hors-équilibre ». Fréchinet [1] a réalisé des essais de fluage isotherme dans le domaine biphasé « hors équilibre » : après une montée en température rapide ($5\,°C\,s^{-1}$), la contrainte est appliquée dès le palier de température atteint tandis que la transformation de phases se poursuit. Les vitesses de déformation sont cinq fois plus élevées que celles d'un matériau proche de l'équilibre mais les sensibilités à la température et à la contrainte restent inchangées.

Par ailleurs, une interaction entre la transformation de phases et la contrainte appliquée peut apparaître. Par exemple, un phénomène de plasticité de transformation [3] a été mis en évidence dans le zirconium [174] et le Zircaloy-4 [1] sous de faibles contraintes appliquées

3. Transformation-Induced Plasticity ou TRIP en anglais.

($< 5\,\text{MPa}$). Le fait que la transformation de phases se produise sous sollicitation mécanique induit une déformation viscoplastique supplémentaire. Elle peut être due à l'orientation, imposée par la contrainte appliquée, soit des produits de transformation, soit des écoulements locaux provoqués par le changement de phases. La plasticité de transformation a été intégrée par Fréchinet dans un modèle par éléments finis décrivant le comportement thermo-mécanique d'une gaine sous pression interne lors d'une montée en température. Les résultats des simulations tendent à montrer que la déformation induite par la plasticité de transformation est négligeable sous fortes contraintes ($> 30\,\text{MPa}$) par rapport à la déformation viscoplastique. Ceci est dû à la différence de sensibilité à la contrainte des deux mécanismes : $n = 1$ pour la plasticité de transformation, $n = 4$ à 5 pour le fluage dislocations dans les phases α et β du Zircaloy-4. Pour une raison qui reste à mieux éclaircir, ce phénomène de plasticité de transformation semble absent dans l'alliage M5® [143] pour des contraintes similaires ($< 5\,\text{MPa}$). Toujours pour des contraintes inférieures à 5 MPa, il a été vérifié que le chargement mécanique n'affecte pas significativement la cinétique de transformation de phases du Zircaloy-4 [1] et du M5® [143].

II.A.4 Comparaison avec le comportement en fluage du titane et de ses alliages

Nous avons vu précédemment que le titane et le zirconium possèdent de nombreuses similarités, notamment au niveau de leurs domaines de phases (α, β et $\alpha + \beta$) ou de leur affinité pour l'oxygène. Cette ressemblance est également valable pour le comportement en fluage. Le zirconium et le titane montrent les mêmes régimes de fluage par domaine de phases. Ainsi dans le domaine α, selon la température et la contrainte appliquée, des régimes de fluage dislocations [129] [175] ou linéaires prédominent dans le titane et ses alliages (figure II.13). Selon la taille de grains, le régime linéaire est contrôlé soit par un mécanisme diffusionnel de type Coble ou Nabarro-Herring, soit par un mécanisme de type Harper-Dorn [176] [177], indépendant de la taille de grains.

En phase 100 % β, Sargent et Ashby ont prédit deux régimes de fluage dans le titane pur avec une taille de grains de 100 µm : fluage dislocations et fluage diffusionnel [129]. La croissance des grains β est très rapide et de la même manière que pour le zirconium, seul le régime de fluage dislocations a été observé expérimentalement [129] [175] [178]. La valeur de l'exposant de Norton n est proche de 4.

Le phénomène de superplasticité est également connu dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$ des alliages de titane. Caractéristique de la superplasticité, le glissement aux joints de grains a été mis en évidence [179] et le comportement viscoplastique peut aussi être décrit à l'aide d'un modèle d'Ashby-Verrall [180] [173].

Les comportements en fluage du zirconium et du titane étant proches, il sera intéressant de nous pencher de nouveau sur le titane lorsque nous nous intéressons aux effets de l'environnement sur ces comportements, en particulier de l'oxygène.

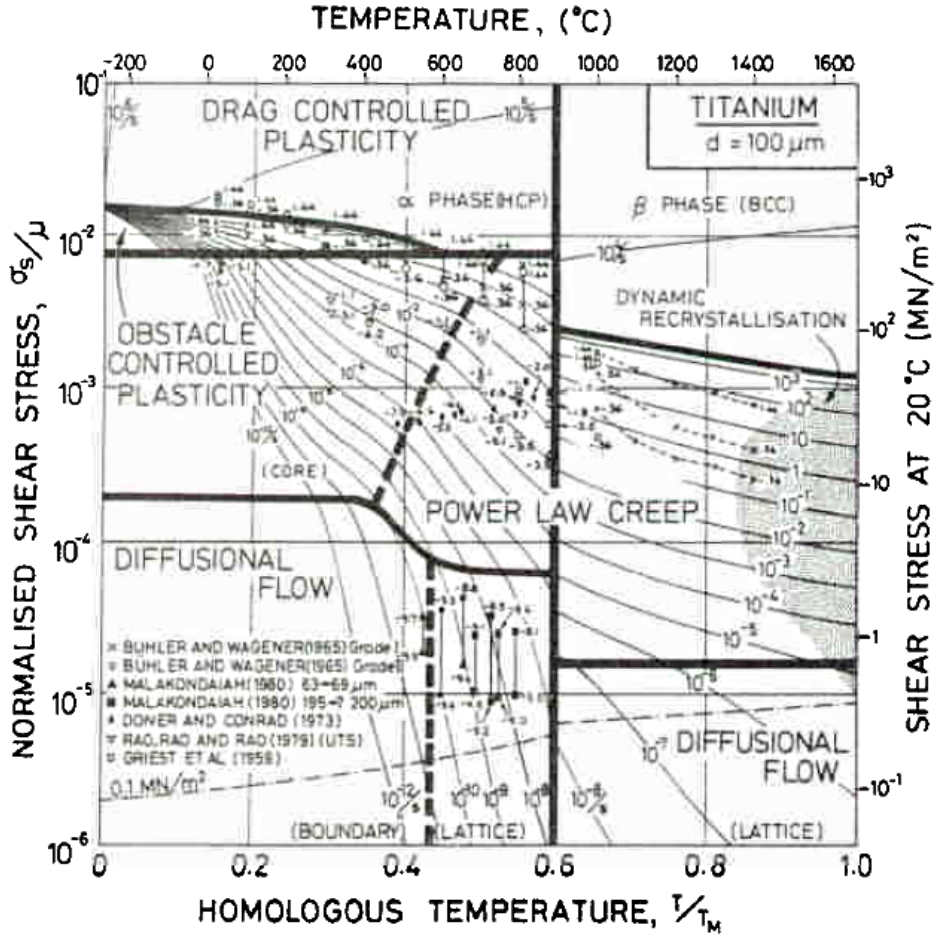


FIGURE II.13 – Carte des mécanismes de déformation pour le titane pur et une taille de grains de 100 µm [128].

II.A.5 Lois de fluage retenues pour les matériaux étudiés

Comme nous venons de le voir, il existe une grande variété de résultats expérimentaux et de lois de fluage proposées pour le zirconium et ses alliages. Pour la suite de nos recherches, nous utiliserons principalement les résultats et les lois obtenus par Fréchinet, Kaddour et Trego [1] [2] [3] pour décrire les comportements en fluage axial sous vide des alliages Zircaloy-4 et M5® recristallisés. Ils constitueront dans la suite de l'étude les comportements en fluage de référence, auxquels seront confrontés les comportements en fluage de ces mêmes matériaux, et de matériaux modèles, sous des sollicitations mécaniques ou des environnements différents.

Les travaux cités [1] [2] [3] sont les plus pertinents car ils ont porté sur les mêmes matériaux que la présente étude, le Zircaloy-4 détendu et le M5®. De plus, le même dispositif d'essai de fluage axial sous vide a été utilisé, dans des intervalles de température et de contraintes proches.

Les paramètres des lois de fluage proposées dans ces études sont rappelés dans la table II.1 [4] et une vue synthétique du comportement en fluage des deux alliages est donnée sur les figures II.14 et II.15 sous la forme de cartes des mécanismes de déformation. Trego a mis en évidence un effet Hall-Petch du second ordre pour le régime dislocations en phase β lorsque la taille de grain est inférieure à 90 µm. Pour plus de simplicité et au prix d'une perte de précision mineure, nous négligerons cet effet. Nous ferons appel lorsque cela sera nécessaire aux autres résultats de la littérature.

4. Les nombres de chiffres significatifs sont ceux proposés par les auteurs.

Régime de fluage	A ($\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$)	n	Q ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)	d_0 (µm)	m
Zircaloy-4, thèse de Fréchinet [1] Essais sur gaines de 700 à 1100 °C et de 0,7 à 50 MPa					
α linéaire	$1{,}00 \times 10^{6}$	1,3	190	-	-
α dislocations	$1{,}63 \times 10^{8}$	5,0	316	-	-
β dislocations	$1{,}00 \times 10^{4}$	4,25	150	-	-
M5®, thèse de Kaddour [143] Essais sur gaines de 650 à 1100 °C et de 1 à 60 MPa					
α linéaire	$6{,}78 \times 10^{3}$	1,0	133	-	-
α dislocations	$2{,}28 \times 10^{3}$	4,0	194	-	-
β dislocations	$1{,}23 \times 10^{3}$	4,3	142	-	-
M5®, thèse de Trego [3] Essais sur tôles de 650 à 1050 °C et de 1 à 80 MPa					
α diffusionnel de type Coble	$2{,}7 \times 10^{7}$	1	200	6,3	3
α dislocations	$1{,}2 \times 10^{5}$	5	250	-	-
β diffusionnel de type Coble	$4{,}5 \times 10^{18}$	1	450	20	3
β dislocations	$7{,}0 \times 10^{4}$	4	180	-	-

TABLE II.1 – Paramètres des lois puissance établies pour le Zircaloy-4 [1] et pour le M5® [143] [3] à partir d'essais de fluage axial sous vide.

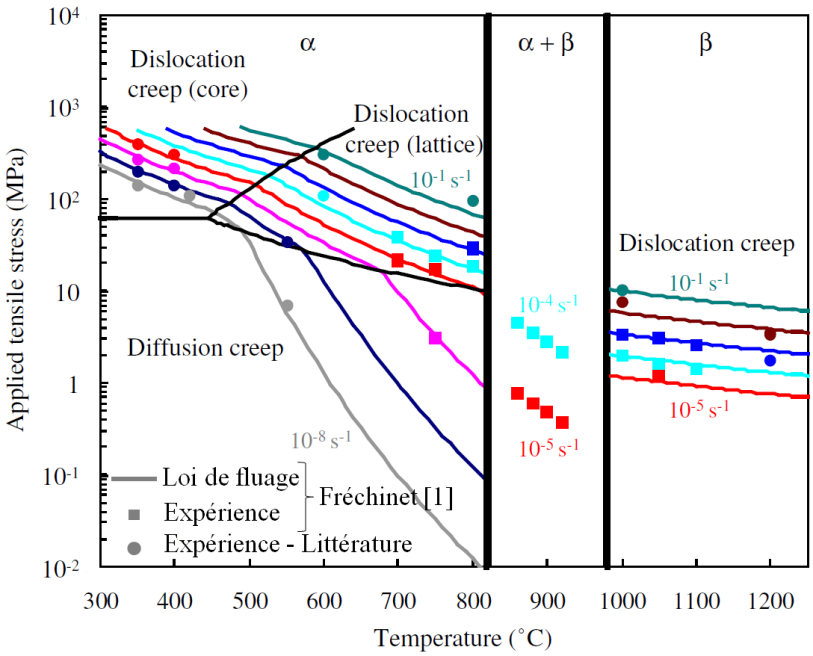


FIGURE II.14 – Carte des mécanismes de déformation pour le Zircaloy-4 [1] [143].

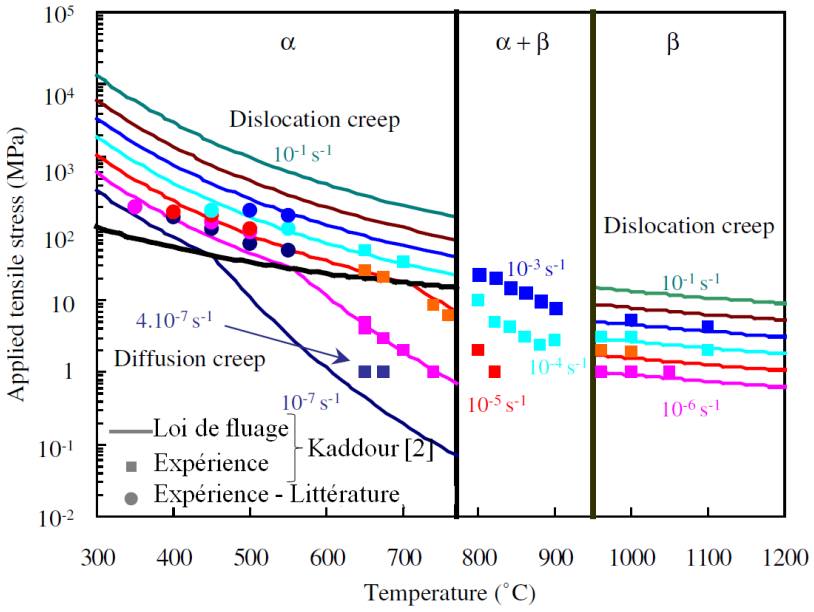


FIGURE II.15 – Carte des mécanismes de déformation pour le M5® [2].

II.A.6 Ductilité, endommagement et rupture en fluage des alliages de zirconium

Jusqu'à maintenant, nous avons seulement introduit des données bibliographiques sur le comportement viscoplastique du zirconium et de ses alliages, données correspondant au fluage secondaire. Avant de porter notre attention sur le fluage sous vapeur d'eau dans EDGAR, nous présentons ici quelques éléments propres au fluage tertiaire : la ductilité, l'endommagement et la rupture.

Le zirconium et ses alliages sont des matériaux ductiles. De −200 à 950 °C, la déformation atteinte lors d'essais de traction sur des éprouvettes cylindriques en zirconium reste supérieure à 0,15 [181]. Entre 25 et 500 °C, Hammad *et al.* notent un allongement à rupture toujours supérieur à 35 % pour un alliage Zr − 1%Nb sollicité en traction [182]. De même, durant des essais de traction sur des anneaux en Zircaloy-4, les déformations uniforme et à rupture mesurées par Kim et al. sont respectivement supérieures à 0,2 et 0,5 dans l'intervalle de température 20−900 °C [183].

Dans le domaine de température étudié ici, 600−1200 °C, pour une sollicitation de fluage, les alliages de zirconium possèdent une ductilité élevée comme l'attestent les résultats en pression interne et sous atmosphère d'argon de Waddell et Rittenhouse [184] (figure II.16). L'allongement à rupture est systématiquement supérieur à 50 % et un pic de ductilité se manifeste entre 750 et 900 °C, pour lequel l'allongement total peut atteindre 160 %. Déjà mentionné dans le paragraphe II.A.3.1, le pic de ductilité correspond au haut du domaine α et à la partie inférieure du domaine biphasé, dans laquelle la phase α reste majoritaire et le glissement aux joints de grains se produit. En traction sur éprouvettes planes, les observations de Garde *et al.* sur Zircaloy-4 et de Rodchenkov *et al.* sur un alliage Zr − 2, 5%Nb sont tout à fait comparables [92] [185]. Dans ces deux études, l'allongement à rupture diminue lorsque la vitesse de déformation imposée augmente mais, au dessus de 600 °C, sa valeur reste élevée (>50 %) même à une vitesse imposée de $10^{-2}\,s^{-1}$.

Le mécanisme d'endommagement conduisant à la rupture des alliages de zirconium, en particulier en fluage, n'est pas clairement établi [186] et semble dépendre des conditions expérimentales, notamment la température. Selon Burton, la rupture en fluage peut être l'aboutissement de deux mécanismes différents, l'un ou l'autre dominant selon les conditions

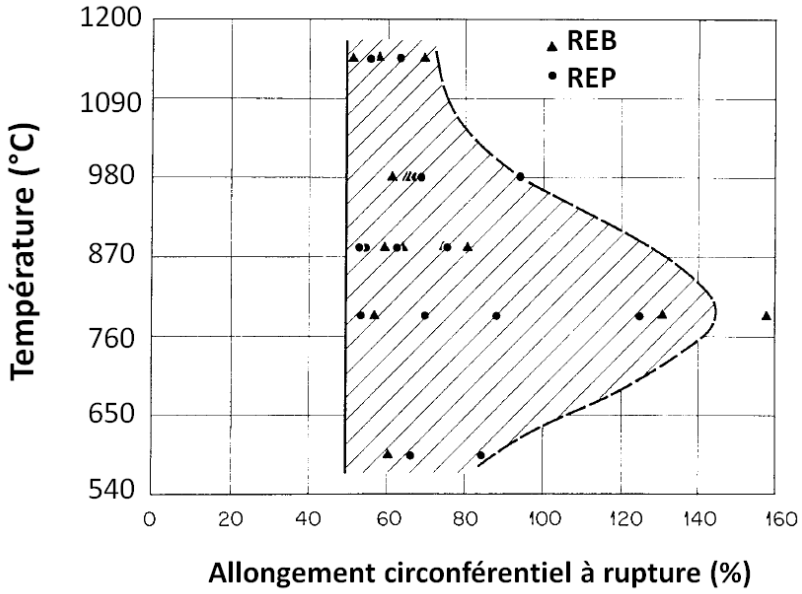


FIGURE II.16 – Allongement circonférentiel à rupture A_t en fonction de la température. Essais de fluage isothermes sous pression interne sous argon sur gaines en Zircaloy-4 pour deux dimensions typiques utilisées en REP et en réacteur à eau bouillante (REB) [184].

expérimentales [187]. Le premier est la réduction de section progressive, uniforme ou localisée (striction), due à la déformation. La réduction de section se poursuit jusqu'à ce que la section soit quasi-nulle, signifiant *in fine* la rupture du matériau. La rupture est alors qualifiée de « géométrique » par l'auteur. La ductilité est dans ce cas très élevée. Le second mécanisme est la formation, la croissance et la coalescence de cavités aux joints de grains, comme c'est le cas dans les aciers en fluage sous certaines conditions [188]. Dans ce cas, la ductilité peut être moins élevée. En comparant la vitesse de croissance des cavités à celle de la réduction de section lors d'un essai de fluage, Burton conclut que le mécanisme dominant pour les deux phases des Zircaloys, α et β, est la réduction de section au-dessus de 600 °C.

Cette analyse peut être confrontée aux résultats expérimentaux de Hindle et Worswick, qui ont étudié l'anisotropie du Zircaloy-2 à l'aide d'essais de traction sur des éprouvettes cylindriques [166]. Sur la figure II.17, l'observation de l'éprouvette rompue à 20 °C montre une striction limitée et un faciès étendu d'apparence ductile, ce qui indique que la rupture s'est produite par cavitation. À 880 °C, la zone rompue est quasi-ponctuelle, attestant d'une déformation locale à rupture très élevée et d'une rupture « géométrique ». Compte tenu de la qualité de l'image, il est difficile d'interpréter le faciès à 725 °C, qui semble toutefois être intermédiaire entre les deux précédemment cités.

Aux températures basses et intermédiaires, citons les études sur la rupture du Zircaloy-2 en fluage et en traction de Coleman [189] autour de 350 °C et de Hayes *et al.* [186] entre 300 et 600 °C. D'après Coleman, le stade tertiaire du fluage (accélération de la déformation) est principalement causé par la réduction de section. Ainsi aucune trace de micro-cavitation n'a été détectée pour des essais interrompus avant rupture, à une déformation de 12 %. À l'opposé, des cavités sont observées par Hayes *et al.* dès des déformations faibles mais leur rôle dans la rupture du matériau reste incertain. En tout cas, les faciès de rupture dans les deux études sont semblables (figure II.18). Ils sont caractéristiques d'un matériau ductile, c'est-à-dire constitués de cupules.

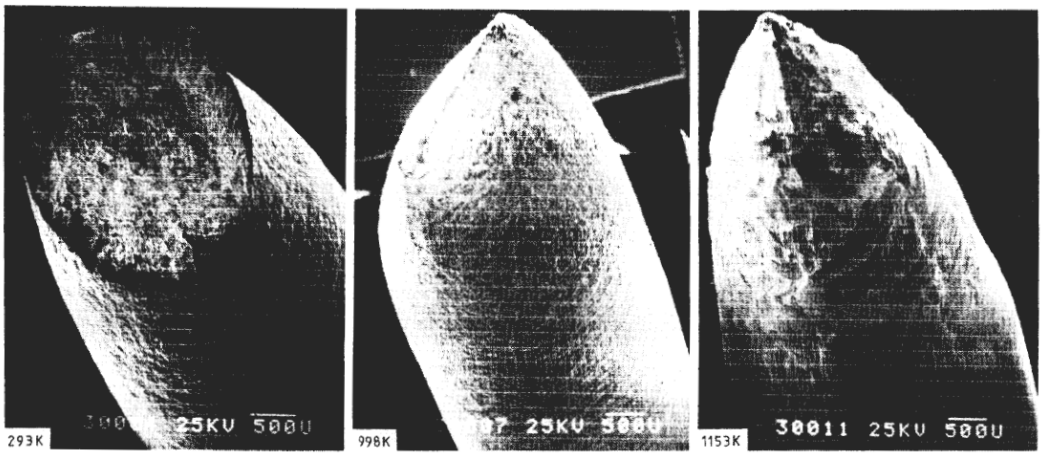


FIGURE II.17 – Faciès de rupture d'éprouvettes cylindriques en Zircaloy-2 testées en traction à 20 et 725 °C ($2{,}73 \times 10^{-3}\,s^{-1}$) et à 880 °C ($3 \times 10^{-2}\,s^{-1}$) — micrographies MEB [166].

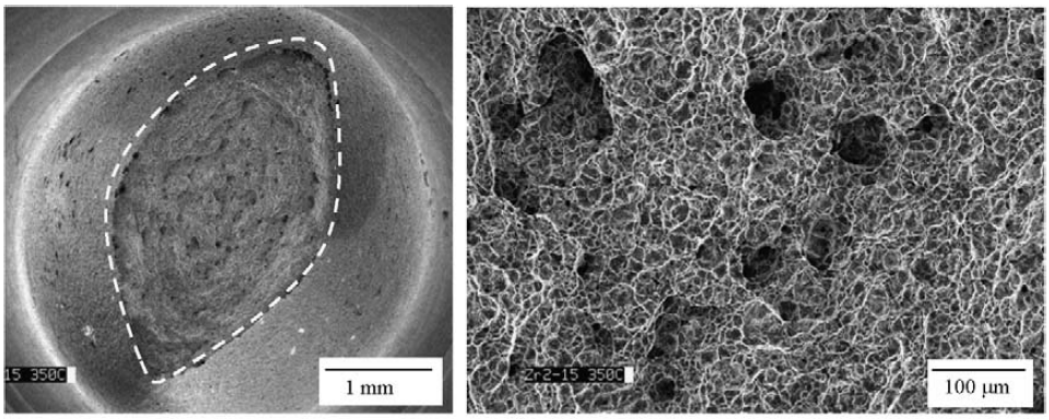


FIGURE II.18 – Faciès de rupture d'une éprouvette cylindrique en Zircaloy-2 testée en traction à $5 \times 10^{-5}\,s^{-1}$ et 350 °C — micrographies MEB [186].

II.A.7 Effet de l'environnement, cas de la vapeur

En présence de vapeur d'eau, les gaines-combustibles peuvent s'oxyder à haute température. Par ailleurs, les gaines peuvent s'être oxydées préalablement en conditions de service. Dans quelles mesures et conditions le comportement en fluage de la gaine est-il affecté par l'environnement, en particulier de vapeur d'eau ?

Pour répondre à cette question, Leistikow *et al.* ont mené une étude comparative du comportement en fluage du Zircaloy-4 sous atmosphère neutre (argon), sous air et sous vapeur [191] [190] [192]. Des essais de fluage sur tubes sous pression interne ont été réalisés entre 600 et 1300 °C. L'évolution de la contrainte circonférentielle initiale en fonction du temps à rupture est représentée sur la figure II.19.

Jusqu'à 900 °C, les résultats sous vapeur et sous vide se confondent : l'environnement n'a pas d'effet décelable sur le comportement en fluage. À 950 °C, les résultats sous vapeur divergent lorsque les durées d'essai dépassent approximativement 600 s : une contrainte plus élevée est nécessaire pour rompre au bout de la même durée la gaine sous vapeur que sous argon. Puis, à partir de 1000 °C, l'écart vide/vapeur se manifeste beaucoup plus tôt, dès que les essais excèdent quelques dizaines de secondes. Un palier de contrainte apparaît aux alentours de 4,5 MPa ($\sim$ 7 bar), en-dessous duquel la rupture ne se produit plus dans les gaines testées sous vapeur (du moins, la rupture ne se produit pas avant que l'intégralité de

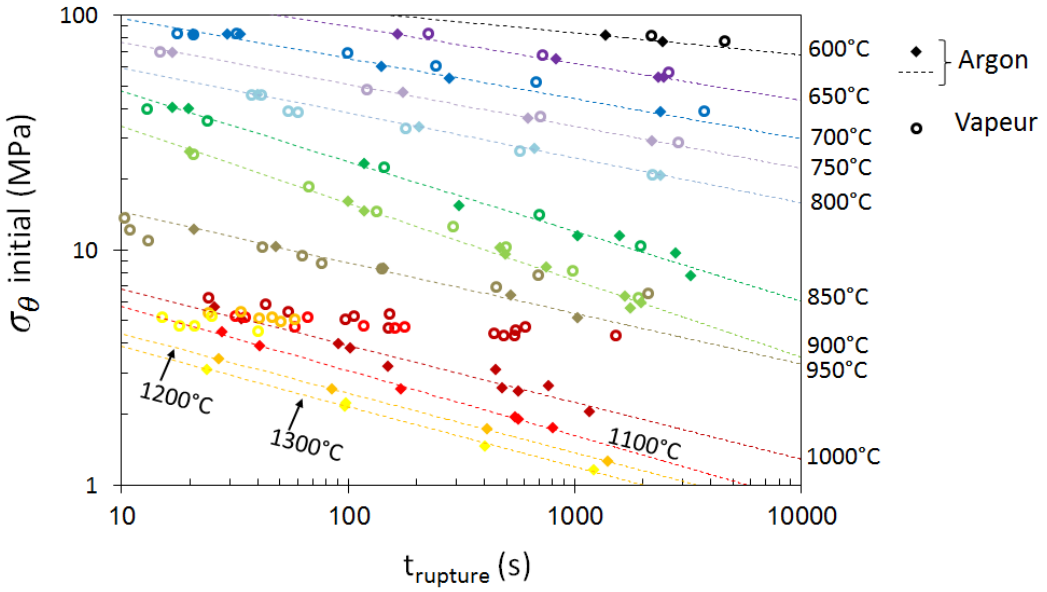


FIGURE II.19 – Évolution de la contrainte circonférentielle initiale en fonction du temps à rupture — Essais de fluage sur gaine en Zircaloy-4 sous pression interne dans une atmosphère d'argon ou de vapeur, d'après [190].

l'épaisseur de métal ait été consommée par la réaction d'oxydation). Au niveau du palier, la rupture survient pour une durée très variable.

Les auteurs associent ce renforcement à l'apparition et la croissance de plus en plus rapide des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ qui sont plus résistantes au fluage que le substrat en phase β. Plus les couches seront épaisses, plus l'effet de renfort sera important. Ainsi des gaines pré-oxydées 2 h à 800 °C (environ 30 µm de zircone formée) puis testées en fluage dans des conditions identiques possèdent une résistance au fluage encore supérieure à celles simplement oxydées durant l'essai de fluage, comme l'illustre la figure II.20. Notons toutefois que le traitement d'oxydation à 800 °C a pu aboutir à d'autres évolutions métallurgiques que l'oxydation, susceptible d'influencer le comportement en fluage, citons par exemple la croissance des grains. Les auteurs n'abordent pas ce point.

L'analyse de l'évolution du temps à rupture en fonction des conditions d'oxydation ne permet pas de comprendre en détail l'effet de l'oxydation sur le matériau. En effet, le temps à rupture dépend d'une part de la ductilité du matériau et d'autre part de la vitesse à laquelle celle-ci est épuisée (vitesse de déformation). Or, ces deux variables sont influencées de manière différente par l'oxydation.

Garde *et al.* et Komarov et Pirogov ont également mis en évidence un effet de renfort dû à l'oxydation sur le comportement mécanique à haute température du Zircaloy-4 [193] et de l'alliage N-1 ($Zr - 1\%Nb$) [194]. Dans le cadre de la première étude [193], des éprouvettes planes ont d'abord été oxydées sous atmosphère d'oxygène entre 700 et 900 °C. Après le retour à la température ambiante, elles ont été sollicitées en traction à $3{,}3 \times 10^{-3}\,s^{-1}$ sous vide secondaire entre 200 et 1400 °C. De 200 à 900 °C, aucun renfort n'a été observé mais à partir de 1000 °C, les contraintes d'écoulement et ultime des éprouvettes oxydées, formant un matériau composite stratifié, augmentent rapidement avec le niveau d'oxydation. Par exemple à 1100 °C, la contrainte d'écoulement passe d'environ 30 à 200 MPa lorsque la teneur globale (non homogène) en oxygène passe de 0,4 à 1,1 %. Dans le cadre de la seconde étude [194], des cylindres en alliage N-1 ont d'abord été oxydés sous vapeur à 1100 °C puis testés en traction sous vide entre 800 et 1500 °C. La contrainte à rupture augmente rapidement avec le niveau d'oxydation, sauf aux plus hautes températures où les faibles niveaux d'oxydation sont sans

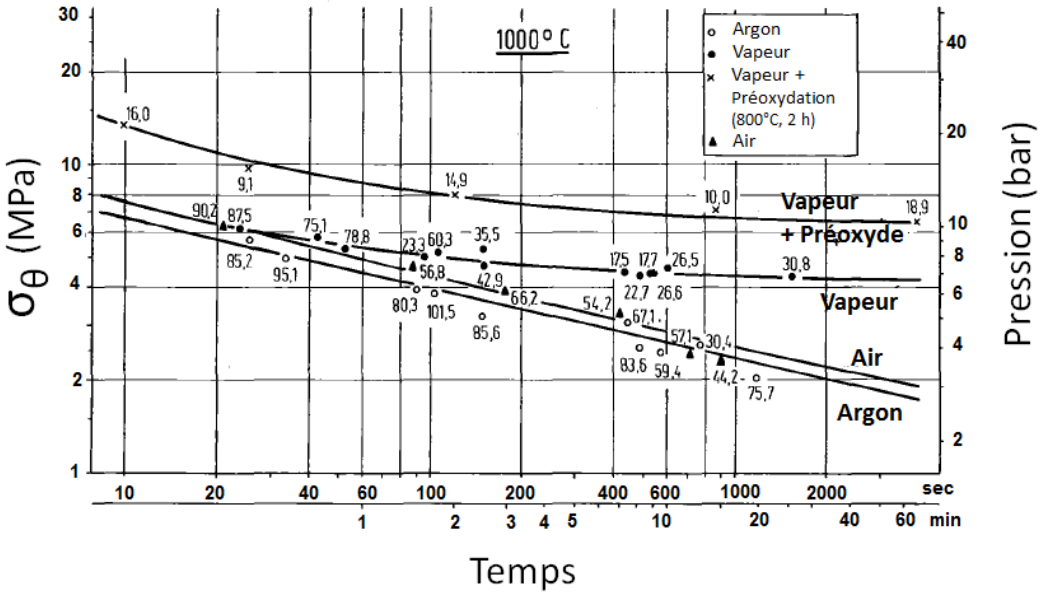


FIGURE II.20 – Évolution de la contrainte circonférentielle initiale en fonction du temps à rupture — Essais de fluage sur gaine en Zircaloy-4 à 1000 °C sous pression interne dans une atmosphère d'argon, d'air ou de vapeur, avec ou sans une pré-oxydation sous vapeur à 800 °C pendant 2 h ($\sim$ 30 µm de zircone), d'après [191].

effet. Pour les auteurs, cela est dû à la dissolution de la zircone et la diffusion de l'oxygène dans la phase β dans laquelle la limite de solubilité n'est pas dépassée, compte tenu du faible niveau d'oxydation.

Le renforcement de la gaine suite à la formation des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ dépend de l'intégrité de ces dernières. Ainsi l'oxydation sous air n'a aucun effet sur le comportement en fluage à haute température (voir la figure II.20) [191]. Sous air, la présence d'azote fragilise l'oxyde et provoque rapidement sa ruine [195]. Au cours d'essais de fluage sur Zircaloy-2 sous vapeur à 1000 °C, Rose et Hindle constatent une accélération brutale de la déformation à partir d'une déformation d'environ 2,3 % qu'ils associent à la rupture des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$, qui n'apportent alors plus leurs contributions mécaniques [24].

Les observations en microscopie électronique de Sagat *et al.* pour des essais de fluage interrompus concordent avec ces résultats : la fissuration de la zircone se produirait pour une déformation d'environ 2 %. Des micro-fissures pourraient même être présentes dès une déformation de 1,6 %. Pour Garde *et al.*, l'observation de la zircone après essai montre systématiquement sa fissuration tandis que la couche de phase $\alpha(O)$ n'est pas fissurée au-dessus de 1000 °C. La morphologie de la fissuration dépend du niveau de contrainte et de la vitesse de chauffage (dans le cas d'un essai en rampe de température). À contrainte et vitesse de chauffage élevées, les fissures sont nombreuses et rapprochées [196] [192]. Sous des chargements plus faibles, les fissures sont moins nombreuses et plus profondes.

En plus de la perte du renfort mécanique initialement apporté, la fissuration de la zircone permet à la vapeur d'accéder directement au métal : la cinétique d'oxydation s'en trouve accélérée [196] [192], une corrélation existe entre la déformation à rupture et le niveau d'oxydation supplémentaire relativement à la prédiction faite à l'aide d'une loi parabolique.

Se basant sur cette fissuration, Sagat *et al.* proposent une description du mécanisme de rupture de la gaine soumise à une pression interne et une rampe de température **lorsque l'oxydation est significative** (voir la figure II.21). Dans un premier temps a), la gaine s'est très peu déformée et l'oxydation conduit à la formation de la zircone et de la sous-couche

de phase $\alpha(O)$. Ensuite b), l'augmentation de la température implique l'affaiblissement des propriétés mécaniques du substrat tandis que l'oxydation induit des contraintes supplémentaires de traction dans ce dernier. Le substrat se déforme et la zircone se fissure. Les fissures s'arrêtent à l'interface zircone/$\alpha(O)$. En conséquence de cette fissuration c), l'oxydation est localement accélérée : l'oxyde se forme en fond de fissure, se fissure lui-même, et l'opération se répète dans un phénomène de fissuration assistée par l'oxydation. Finalement (d), la croissance de la fissure provoque une perte de section et la déformation se localise dans la phase β molle, la rupture survient alors rapidement.

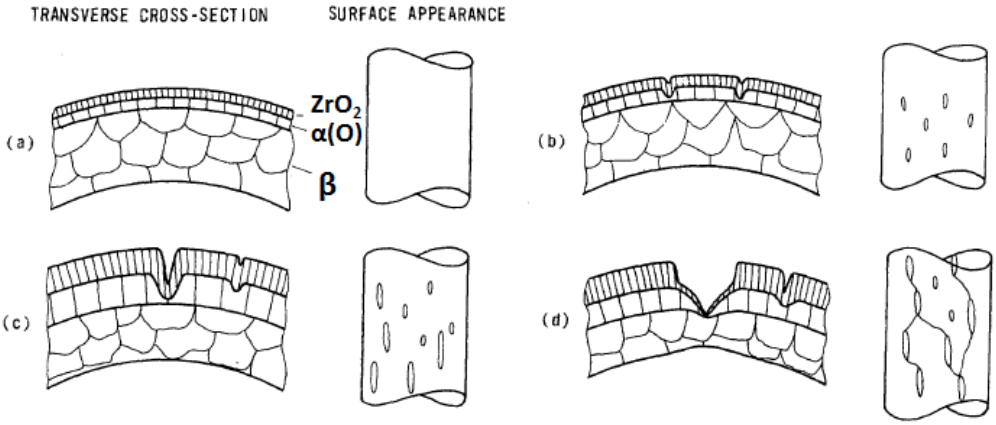


FIGURE II.21 – Représentation schématique de l'évolution de la déformation dans une gaine oxydée en Zircaloy soumise à une pression interne et une rampe de température dans un environnement de vapeur [196].

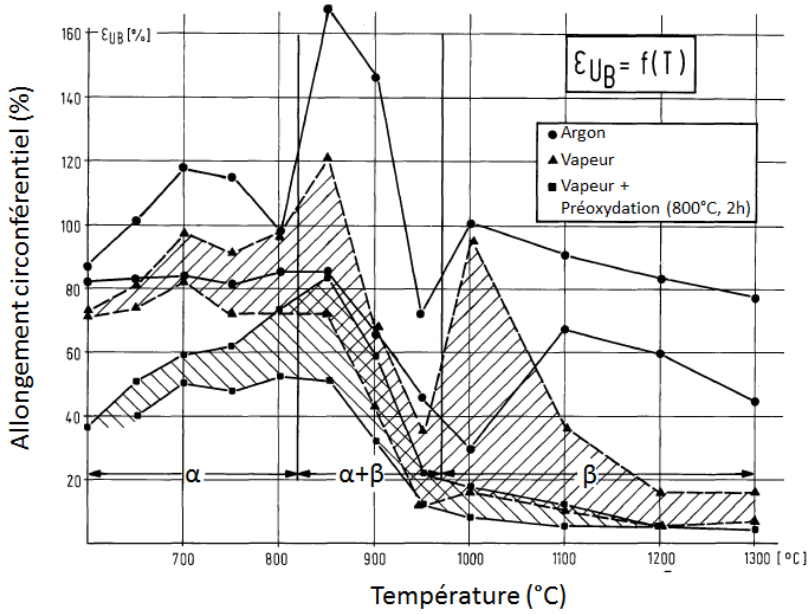


FIGURE II.22 – Évolution de l'allongement circonférentiel à rupture en fonction de la température — Essais de fluage sur gaine en Zircaloy-4 sous pression interne dans une atmosphère d'argon, d'air ou de vapeur, avec ou sans pré-oxydation sous vapeur à 800 °C pendant 2 h, d'après [190].

Dans ce scénario, la fissuration de la couche de phase $\alpha(O)$ n'est pas considérée puisque cette dernière disparaît au profit de la zircone en pointe de fissure. Par ailleurs, pour l'auteur, l'absence de discontinuité dans l'évolution de la déformation indique que l'oxyde ne contribue pas significativement au comportement mécanique de la gaine, même avant sa fissuration. Ceci est en contradiction avec les observations de Rose et Hindle, que nous avons déjà mentionnées, à savoir, une accélération brutale de la vitesse de fluage vers une déformation de 2,3 % lors d'essais de fluage à 1000 °C, que les auteurs associent à la fissuration de la couche de phase $\alpha(O)$ [24]. Pour expliquer cette différence, nous supposons que dans le cas de l'étude de Sagat, c'est-à-dire pour des essais en rampe de température sous pression interne, l'application de la pression avant que les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ ne se forment, et atteignent une épaisseur suffisante, implique leur fissuration immédiate. Elles ne participent donc pas mécaniquement dès le début de l'essai. Pour l'étude de Rose et Hindle, nous pouvons envisager que les épaisseurs de zircone et de phase $\alpha(O)$ puissent atteindre des épaisseurs suffisantes pour ne pas rompre lors de la mise sous pression, mais plus tard quand leur faible ductilité est épuisée, *i.e.* pour une déformation de 2,3 %.

En tout cas, toutes les études s'accordent sur la diminution notable de la ductilité à haute température lorsque le niveau d'oxydation devient significatif, typiquement au-dessus de 1000 °C (cf. l'ensemble des études présenté dans cette section et dans [197]). Ceci est clairement visible sur la figure II.22. Les allongements à rupture atteints sous vapeur sont globalement plus faibles que ceux obtenus sous argon. L'écart se creuse fortement au-delà de 1100 °C. Les gaines pré-oxydées puis testées sous vapeur possèdent une ductilité encore plus faible, inférieure à 10 % à 1200 °C.

La comparaison des allongements à rupture obtenus lors d'essais de fluage isothermes sur Zircaloy-4 sous argon (figure II.16 [184]) et sous vapeur [40] met également en évidence une diminution de la ductilité sous vapeur à partir de 1000 °C. La ductilité pour le M5® diminue également sous vapeur au-delà de 1000 °C mais reste néanmoins supérieure à celle du Zircaloy-4. C'est probablement en raison de sa cinétique d'oxydation plus faible à cette température (voir la section I.B.7).

À partir de ces éléments bibliographiques, une liste d'éléments sur l'effet de l'oxydation peut être dressée :

- L'effet de l'oxydation sur le comportement en fluage des alliages de Zircaloy-4 se manifeste pleinement à partir de 1000 °C. L'alliage M5® s'oxydant moins vite que le Zircaloy-4 à ces températures, l'effet de l'oxydation est probablement décalé vers une température supérieure pour cet alliage.
- Cet effet se traduit par une forte augmentation de la résistance en fluage de la gaine. En-dessous d'une pression seuil, de l'ordre de 7 bar, la rupture ne se produit plus. La contribution spécifique de chacune des deux couches n'est pas établie précisément. Au moins l'une d'entre elles possède une résistance mécanique très supérieure à celle de la phase β du substrat métallique.
- Le renfort est assuré tant que les couches extérieures ne sont pas fissurées. Suite à leur fissuration, la vitesse de fluage redevient élevée et la rupture se produit rapidement, par la localisation de la déformation dans le substrat, sous une zone fissurée.
- Par conséquent, la ductilité globale de la gaine est bien plus faible suite à son oxydation.
- Enfin, les conditions amenant à la fissuration des couches d'oxyde et de phase $\alpha(O)$ sont encore mal comprises. Par contre, en particulier pour la couche d'oxyde, l'ensemble des observations expérimentales tendent à montrer une faible ductilité, voir éventuellement une fragilité, même à haute température.

Pour terminer, nous tenons à nuancer le dernier point en rappelant qu'il est difficile de certifier que les fissures — observées dans les différentes études citées, dans la zircone

où la phase $\alpha(O)$ — se soient formées durant les essais à haute température, et non au refroidissement, du fait des contraintes internes résultant du changement de phase de la zircone et du différentiel de dilatation thermique entre les couches [22].

II.A.8 Conclusion

Cette revue bibliographique a d'abord porté sur le comportement intrinsèque de fluage sous vide des alliages de zirconium. Ces alliages sont ductiles de la température ambiante à 1200 °C, en particulier dans le milieu du domaine biphasé, où ils sont superplastiques.

Pour le Zircaloy-4 et le M5®, des régimes de fluage similaires ont été observés expérimentalement entre 600 et 1200 °C. Dans la phase α, un régime de fluage diffusionnel ($n = 1-1{,}3$) et un régime de fluage type dislocations ($n = 4-5$) existent respectivement à basses et fortes contraintes. Dans le domaine β, un régime de fluage dislocations ($n = 4-4{,}3$) est présent dans les deux alliages. Observé par Trego dans la phase β du M5® pour une taille de grains faible, le régime de fluage diffusionnel existe très probablement aussi dans la phase β du Zircaloy-4. Dans le M5®, Trego a établi que les régimes de fluage diffusionnel des deux phases étaient de type Coble ($m = 3$). Ce résultat est vraisemblablement transposable au Zircaloy-4 dont la taille de grains est comparable. D'après la littérature, d'autres mécanismes physiques associés à un régime de fluage linéaire sont susceptibles d'intervenir dans un alliage de zirconium si sa taille de grains est plus élevée : le fluage de type Nabarro-Herring ($m = 2$) et plus vraisemblablement le fluage de type Harper-Dorn ($m = 1$).

Dans le domaine biphasé, le comportement en fluage du M5® à l'état de quasi-équilibre peut être prédit correctement à l'aide des lois identifiées par Trego, si les évolutions de taille de grains sont prises en compte. Par contre, il a été observé que la résistance en fluage du Zircaloy-4 en conditions dynamiques est plus faible que celle mesurée lorsque le matériau est à l'état de quasi-équilibre. Une interaction entre la transformation de phases et le chargement mécanique peut expliquer, au moins partiellement, cet écart de comportement pour le Zircaloy-4.

Dans le cadre de notre étude, les lois de fluage identifiées par Fréchinet [1], Kaddour [143] et Trego [3] à partir d'essais de **fluage axial sous vide** ont servi de références pour décrire le comportement intrinsèque en fluage du Zircaloy-4 et du M5®.

Nous avons finalement porté notre attention sur les effets de l'oxydation, tels que décrits dans la littérature. Ils se manifestent à haute température ($> 900 - 1000$ °C). Selon les conditions d'oxydation, notamment la présence ou non d'azote, l'oxydation peut induire une augmentation de la résistance au fluage, sans doute liée à la formation des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$. Toutefois, aucune modélisation quantitative de cet effet de renfort n'est proposée dans la littérature à notre connaissance. Une autre conséquence de l'oxydation est la diminution significative de la ductilité.

II.B La base de données d'essais de fluage EDGAR sous pression interne en milieu de *vapeur d'eau*

Les éléments nécessaires pour décrire le comportement intrinsèque de fluage des alliages de zirconium sous vide ont été donnés, ainsi que les principaux effets, mentionnés dans la littérature, d'un environnement de vapeur sur ce celui-ci. Fort de ces éléments, nous allons maintenant porter notre attention sur une série d'essais réalisés au CEA, sur les dispositifs EDGAR, dans des conditions mécaniques et chimiques proches de celles d'un APRP (figure I.4). L'objectif de ces campagnes d'essais de fluage dans EDGAR est de caractériser le matériau de gainage dans des conditions proches de celles d'un APRP et de mettre au point des modèles descriptifs phénoménologiques (figure I.6). Nous reprenons ici seulement les résultats expérimentaux. Il s'agit alors de déterminer dans quelle mesure les résultats établis sous vide en fluage axial peuvent décrire le comportement sous pression interne et sous vapeur. Les écarts constatés mettront en évidence les phénomènes physiques prépondérants, en particulier l'oxydation, qui seront étudiés ensuite.

II.B.1 Le fluage sous vapeur d'eau dans le dispositif EDGAR

II.B.1.1 Le dispositif expérimental EDGAR

EDGAR est un dispositif expérimental spécifique développé par le CEA à la fin des années 70 [35]. Il permet de tester les matériaux de gainage dans des conditions proches de celles du scénario accidentel de type APRP, en particulier la première phase de celui-ci (chapitre I), tout en maximisant la déformation de la gaine. Une seconde installation, EDGAR2, a été mise en place en 1993 et les deux dispositifs ont été perfectionnés au fil du temps. Le modèle thermo-mécanique mis au point à partir des programmes d'essais sur les dispositifs est également appelé modèle EDGAR [40].

Une large variété de transitoires de pression et de température peut être appliquée sur un tronçon de gaine de longueur 490 mm dans un milieu vapeur. Le schéma de l'installation est donné sur la figure II.23. Les gaines sont chauffées par effet Joule afin d'atteindre des vitesses de chauffage élevées, typiques d'un scénario APRP. La gamme de vitesses de chauffage s'étend entre 0,1 et 250 °C s^{-1}. Le domaine de température d'essai est compris entre 25 et 1400 °C. Les gradients thermiques azimutaux et axiaux sont de l'ordre de 5 et 15 °C respectivement. La pression interne est obtenue par l'injection de gaz argon, dont la pureté garantie est 99,995 %. La valeur maximale de la pression qui peut être imposée est 200 bar. La translation de la gaine dans sa direction axiale est libre mais un système à poulie compense l'effort dû au poids de la gaine. La gaine est donc bien dans la situation du tube bouché soumis à une pression interne. Le tronçon de gaine est placé dans une enceinte fermée. L'atmosphère ainsi confinée est saturée en vapeur d'eau, produite par un générateur de vapeur.

En utilisant les notations de la figure II.23, la mesure et le contrôle de la pression interne P sont faits à l'aide d'une jauge de pression. La déformation circonférentielle et la température sont toutes deux mesurées à mi-hauteur de la gaine. Une nappe laser fixe détecte l'évolution du diamètre extérieur D en temps réel, à partir de laquelle est déduite la déformation circonférentielle. La température en peau externe T_e est mesurée par des pyromètres. Dans EDGAR2, un pyromètre bichromatique fonctionne dans toute la gamme de température tandis que dans EDGAR1, un pyromètre monochromatique fonctionne à basses températures et un bichromatique prend le relais aux hautes températures, à partir de 750 °C environ. T_e est la température d'asservissement. Auparavant la mesure de T_e était effectuée avec un thermocouple de type S soudé à la surface de la gaine, à mi-hauteur. La série d'essais que nous avons étudiée comprend des essais avec les deux types de mesure de température. Une seconde mesure de température est assurée par un thermocouple placé à l'intérieur de la gaine. Il est protégé sur toute sa longueur par un tube en alumine et seule son extrémité,

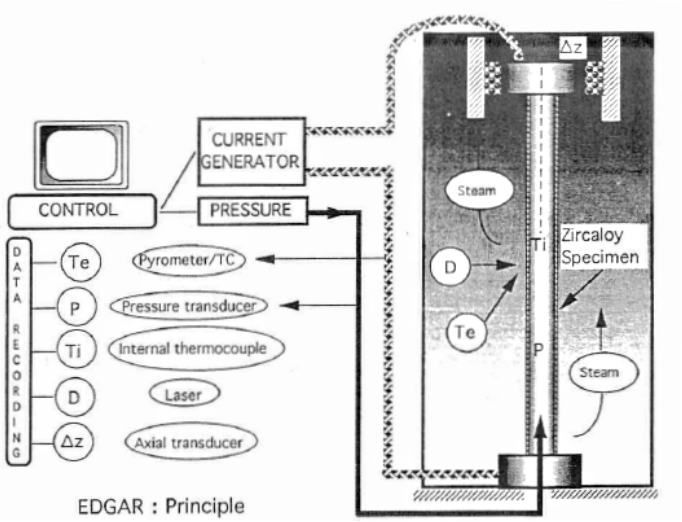


FIGURE II.23 – Schéma de principe du dispositif expérimental EDGAR [40].

située à mi-hauteur de la gaine, est découverte. Quelques millimètres d'argon le séparent de la gaine, de l'ordre du rayon intérieur, soit 5 mm. Par conséquent, son temps de réponse est supérieur à celui de la mesure de température externe, quasi-instantanée. En transitoire de température, cela se manifeste par un écart de température entre les deux mesures (10 à 15 °C). L'écart est constant si la vitesse de chauffage est inférieure à 5 °C s^{-1} mais il s'accroît avec le temps pour les vitesses supérieures. Enfin, la mesure de température interne est perturbée pendant plusieurs secondes lors de la mise sous pression. Remarquons que si la gaine se déforme dans la direction axiale, les mesures externes du diamètre et de la température ne sont pas rigoureusement faites au même endroit. Pour les raccourcissements maximaux, de l'ordre de 50 mm, les points de mesure se décalent axialement de 25 mm. Dans la majorité des cas, ce décalage ne dépasse pas 10 mm.

II.B.1.2 Mise en œuvre d'un essai de fluage dans EDGAR

Parmi les différents essais thermo-mécaniques réalisés dans le dispositif EDGAR antérieurement à cette thèse, nous sélectionnons uniquement les essais de fluage, sous pression interne et sous vapeur à température constante. Nous écartons les essais anisothermes, essais les plus couramment réalisés dans EDGAR, car leurs conditions expérimentales diffèrent trop de celles des résultats obtenus sous vide.

Le protocole des essais de fluage a connu des modifications, suite aux améliorations portées au dispositif EDGAR. Aujourd'hui, dans le dispositif EDGAR, la gaine est d'abord chauffée à 350 °C, seuil de fonctionnement des pyromètres [198]. Ensuite, une fois que l'enceinte est saturée en vapeur d'eau, le chauffage jusqu'à la température d'essai visée est réalisé à une vitesse constante, différente selon le protocole en vigueur à la date de l'essai : 10 ou 25 °C s^{-1}. La température d'essai atteinte, un temps d'attente de 20 à 30 s est nécessaire à la stabilisation des valeurs mesurées. La pression interne choisie est imposée en moins d'une demi-seconde et maintenue jusqu'à l'éclatement ou à la fissuration de la gaine. D'un essai sous vapeur à l'autre, la température réelle peut s'écarter de la température visée. Cet écart est généralement inférieur à 10 °C.

Deux types d'information sont extraits de l'essai de fluage :

- Un fichier contenant les évolutions au cours du temps des différentes grandeurs physiques mesurées et de leurs consignes (températures, pression, déformation circonférentielle).
- Des mesures de déformation *post mortem*, prises sur la gaine après essai.

Pour les essais les plus anciens (réalisés avant 1995), le fichier était le plus souvent réduit à 40 points d'acquisition. Un exemple d'évolution brute de la déformation circonférentielle et de la pression en fonction du temps est donné sur la figure II.24. L'essai sous pression interne n'est pas un essai de fluage *stricto sensu* car la contrainte n'est pas maintenue à une valeur constante (la pression est constante). Une déformation progressive du tube implique une augmentation progressive de la contrainte. Sur la figure II.24, nous constatons que la partie primaire de fluage est négligeable, tandis que les phases secondaire et tertiaire sont prépondérantes. Enfin notons ici que le comportement en fluage est étudié pour des échelles de temps petites, de quelques dizaines de secondes à quelques heures.

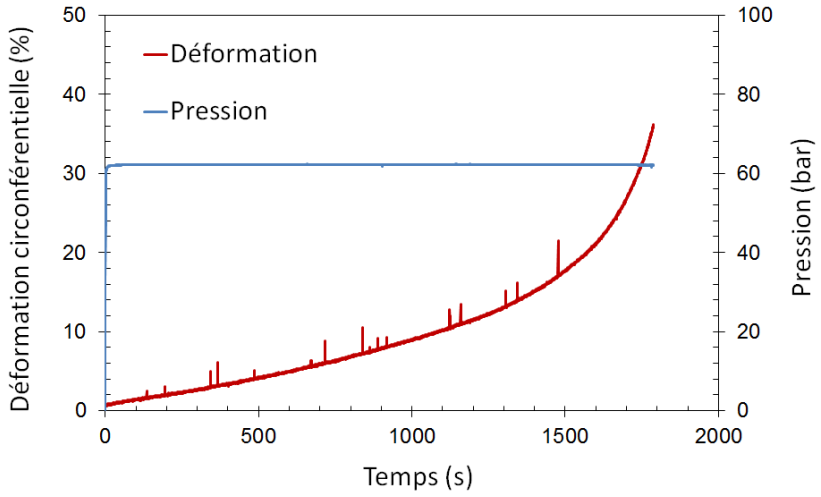
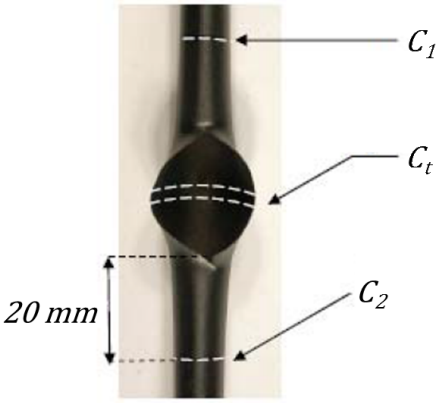


FIGURE II.24 – Exemple de résultat brut d'un essai de fluage à 700 °C, sous 62 bar de pression interne (soit une contrainte équivalente nominale de 41 MPa) et sous vapeur, sur Zircaloy-4.



$$\Delta L_z = L_f - L_0 \tag{II.8}$$

$$C_0 = \pi D_0 \tag{II.9}$$

$$C_r = \max(C_1, C_2) \tag{II.10}$$

$$A_t = 100\frac{C_t - C_0}{C_0} \tag{II.11}$$

$$A_r = 100\frac{C_r - C_0}{C_0} \tag{II.12}$$

FIGURE II.25 – Définitions des allongements *post mortem* A_t et A_r, exprimés en % après le ballonnement et l'éclatement d'une gaine testée dans EDGAR [199].

La longueur finale L_f de la gaine est relevée à l'aide d'un mètre ruban, en épousant sa forme en cas de déformation en col de cygne [5]. La variation globale de longueur ΔL_z est déduite de L_f et de la longueur initiale L_0 (490 mm). Ensuite la mesure du périmètre du tube est faite en trois endroits (figure II.25) : au niveau de la zone éclatée (C_t) et à 20 mm de part et d'autre de celle-ci (C_1 et C_2). A cette distance de la zone éclatée, il est vérifié visuellement que la gaine est déformée de manière relativement homogène. Les allongements total A_t et

5. La rupture de la gaine peut provoquer une flexion de cette dernière, appelée déformation en col de cygne.

réparti A_r sont calculés à l'aide de ces mesures et du diamètre initial D_0, comme étant les déformations finales. Les formules sont explicitées à côté de la figure II.25.

II.B.1.3 La base de données de fluage sous EDGAR

Les matériaux testés en fluage sous vapeur et étudiés ici sont les alliages Zircaloy-4 et M5®. Leurs compositions chimiques sont précisées dans la table II.2. En tout, 106 essais de fluage sur M5® et 98 sur Zircaloy-4 ont été ré-exploités pour cette étude. Ces essais sont principalement issus d'études réalisées au CEA dans le cadre de la R&D tripartite CEA/EDF/AREVA, mais il y a également des essais réalisés lors du stage de Geoffray [199]. Les intervalles de valeurs pour les conditions expérimentales explorées sont :

- en température, de 500 à 1100 °C ;
- en pression, de 2 à 165 bar ;
- en durée d'essai, de 5 s à 15 h ;
- en allongement réparti A_r, jusqu'à 140 %.

L'alliage Zircaloy-4 est initialement à l'état détendu. Au cours de la montée en température et du maintien à la température de fluage, l'alliage recristallise, puis éventuellement change de phase. Sills et Holt [149] ont proposé un modèle pour la recristallisation du Zircaloy-4, utilisé ici pour prédire l'avancement de la recristallisation pendant l'essai de fluage (figure II.26). L'estimation de l'évolution de la fraction recristallisée au cours de l'essai de fluage est réalisée en se basant sur une vitesse de chauffage de 25 °C s^{-1} et un maintien en température de 20 à 30 s avant fluage. À 700 °C, la recristallisation est achevée avant que la pression ne soit imposée tandis qu'il faut compter environ 50 et 330 s à 625 et 600 °C respectivement pour atteindre une fraction recristallisée de 90 %. En supposant que la contrainte n'a pas d'effet retardateur sur la cinétique de recristallisation, nous en déduisons que **tous les essais au-dessus de 700 °C sont réalisés sur un matériau recristallisé**. Aux températures inférieures, la durée de la plupart des essais est nettement supérieure à la durée nécessaire à la recristallisation, l'essentiel de la déformation s'est donc produite dans une structure recristallisée. Les quelques essais qui font exception seront discutés au cas par cas par la suite.

Alliage	Teneur massique nominale %						État
	Sn	Cr	Fe	Nb	O	Zr	
M5®	-	-	0,038	0,99	0,12–0,14	Bal.	Recristallisé (Rx)
Zy-4	1,3–1,5	0,12	0,22	-	0,12	Bal.	Détendu (Dt)

TABLE II.2 – Compositions chimiques et états microstructuraux à réception des deux alliages testés en fluage sous vapeur dans EDGAR : M5® et Zircaloy-4.

II.B.2 Modèle mécanique

Les résultats de fluage sous vide ont été obtenus par des essais sous sollicitation axiale [1] [143] tandis que les essais de fluage sous vapeur dans EDGAR sont réalisés sous pression interne. Dans le but de les comparer et mettre en évidence un potentiel effet de l'oxydation, une analyse mécanique est nécessaire. Il s'agit d'exprimer une contrainte et une déformation équivalentes à partir des grandeurs mesurées lors de l'essai de fluage sous vapeur d'eau (déformation diamétrale, pression). Leur relation peut ensuite être confrontée à celles proposées à partir des données sous vide (les lois puissance).

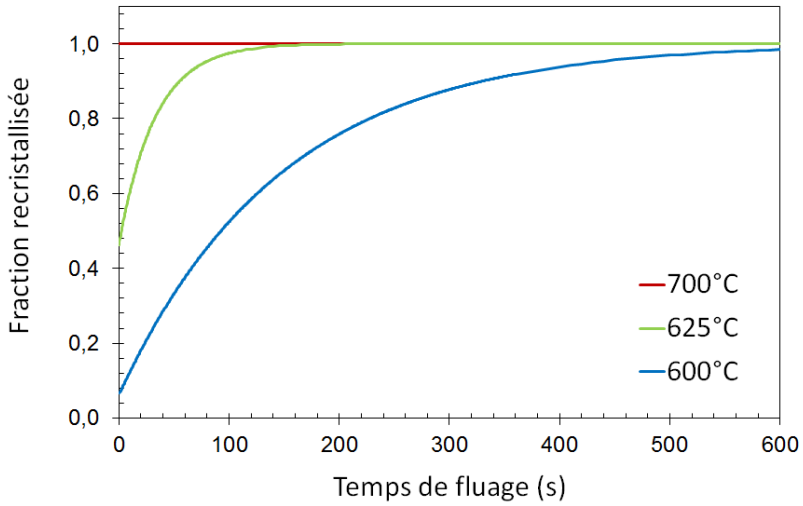


FIGURE II.26 – Évolution de la fraction de matière recristallisée dans le Zircaloy-4 pendant l'essai de fluage, après une rampe à 25 °C s^{-1} et un maintien de 20 s à la température de fluage avant mise sous pression, d'après le modèle de Sills et Holt [149].

II.B.2.1 Hypothèses du modèle

Lors d'un essai de fluage dans le dispositif EDGAR, la gaine testée est équivalente à un cylindre long, bouché à ses extrémités. Elle est soumise à une différence de pression $\Delta p = p_i - p_e$, où p_i et p_e sont les pressions exercées sur les surfaces interne et externe respectivement. Le rayon moyen, le diamètre moyen et l'épaisseur de la gaine sont notés respectivement r_m, D_m et e. Le flambage de la gaine lors des essais EDGAR est faible ou ne se produit que lors de l'éclatement. En se plaçant loin des extrémités, l'hypothèse des déformations planes et cylindriques peut donc être faite. Dans ce cas, les tenseurs de contrainte et de déformation $\underline{\underline{\sigma}}$ et $\underline{\underline{\epsilon}}$ sont exprimés, dans le repère cylindrique naturel de la gaine (r, θ, z) :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_r & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_\theta & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \quad , \quad \underline{\underline{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \epsilon_r & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_\theta & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \tag{II.13}$$

De plus, le rapport $e/D_m \approx 6{,}2 \times 10^{-2}$ est petit devant 1 et diminue au cours de l'essai. Par conséquent l'hypothèse d'un tube mince est raisonnable. C'est un problème classique de mécanique et les relations suivantes, bien connues, sont établies :

$$\sigma_\theta \approx 2\sigma_z \tag{II.14}$$

$$\sigma_r \approx 0 \tag{II.15}$$

$$\sigma_\theta \approx \frac{D\Delta p}{2e} \tag{II.16}$$

Néanmoins, pour la géométrie qui nous intéresse, l'hypothèse du tube mince induit une erreur de l'ordre de 10 % alors que le comportement viscoplastique est fortement dépendant de la contrainte ($n = 5$). De plus, l'analyse mécanique peut être affinée à peu de frais. Pour cela, on peut abandonner l'hypothèse du tube mince mais se concentrer sur les valeurs moyennes dans l'épaisseur des contraintes et des déformations. En introduisant les rayons (diamètres) intérieur et extérieur r_i et r_e (D_i, D_e), nous allons donc exprimer les valeurs

moyennes des contraintes et déformations dans l'épaisseur. Les étapes du raisonnement sont davantage détaillées dans [200].

II.B.2.2 Composantes de la déformation et de la contrainte

La déformation radiale
La déformation radiale moyenne ϵ_r s'écrit simplement :

$$\epsilon_r = \ln\left(\frac{e}{e_0}\right) \tag{II.17}$$

où e_0 est l'épaisseur initiale du tube.

La déformation circonférentielle
À partir du diamètre moyen $D_m = (D_i + D_e)/2$, un incrément de la déformation circonférentielle ϵ_θ est défini comme :

$$d\epsilon_\theta = \frac{dD_m}{D_m} \tag{II.18}$$

Ceci est équivalent à :

$$d\epsilon_\theta = \frac{r_i d\epsilon_{\theta i} + r_e d\epsilon_{\theta e}}{r_i + r_e} \tag{II.19}$$

et l'expression d'une déformation quelconque en fonction du diamètre moyen initial D_{m0} est donc :

$$\epsilon_\theta = \ln\left(\frac{D_m}{D_{m0}}\right) \tag{II.20}$$

ϵ_θ n'est donc pas la moyenne simple de $\epsilon_{\theta i}$ et $\epsilon_{\theta e}$ et a l'avantage de ne dépendre que de D_m.

La déformation axiale
Sur une longueur l, la déformation ϵ_z s'écrit, en fonction de la longueur initiale l_0 :

$$\epsilon_z = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \tag{II.21}$$

L'expression des résultantes des forces sur des parties du tube judicieusement choisies permet d'obtenir les expressions suivantes pour les contraintes moyennes dans l'épaisseur du tube [200].

La contrainte radiale
Pour calculer la contrainte radiale σ_r, la moyenne des pressions exercées pondérées par les rayons est utilisée, afin d'établir par la suite une relation entre les différentes composants du tenseur de contraintes.

$$\sigma_r = -\frac{p_i r_i + p_e r_e}{r_i + r_e} \tag{II.22}$$

La contrainte circonférentielle
La contrainte circonférentielle σ_θ est calculée suivant :

$$\sigma_\theta = \frac{r_i p_i - r_e p_e}{e} \tag{II.23}$$

La contrainte axiale
Pour la contrainte axiale σ_z, l'expression est :

$$\sigma_z = -\frac{p_i r_i^2 - p_e r_e^2}{r_i^2 - r_e^2} \tag{II.24}$$

À partir des expressions définies, les relations suivantes entre les différentes composantes du tenseur de contraintes sont établies :

$$\sigma_\theta + \sigma_r = 2\sigma_z \tag{II.25}$$

$$\sigma_\theta - \sigma_r = (p_i - p_e)\frac{r_i r_e}{e r_m} = (p_i - p_e)\frac{D_m}{2e}\left(1 - \left(\frac{e}{D_m}\right)^2\right) \tag{II.26}$$

La relation II.25 est exacte grâce à l'expression choisie pour σ_θ. Mais, même en utilisant la moyenne simple pour calculer σ_θ, la relation II.25 serait vérifiée avec une meilleure précision que la relation $\sigma_\theta = 2\sigma_z$ couramment admise. Dans le cas d'une gaine d'épaisseur $e = 0{,}57\,\text{mm}$ et de diamètre moyen $D_m = 8{,}93\,\text{mm}$, le rapport $(e/D_m)^2 \approx 4{,}1 \times 10^{-4}$ est petit. Le terme $\sigma_\theta - \sigma_r$ peut donc être approché au premier ordre par :

$$\boxed{\sigma_\theta - \sigma_r = (p_i - p_e)\frac{D_m}{2e}} \tag{II.27}$$

II.B.2.3 Déformations irréversibles et potentiel viscoplastique

La dilatation thermique et les déformations élastiques sont faibles et n'évoluent quasiment pas au cours du fluage. Seules les déformations irréversibles de fluage sont donc étudiées et nous souhaitons les décrire à l'aide d'un potentiel viscoplastique utilisant une variable scalaire (contrainte équivalente), tels que celles de von Mises et de Hill [201]. La première est définie pour un matériau isotrope, la seconde pour un matériau anisotrope. Pour cela, nous introduisons une déformation et une contrainte équivalentes génériques respectivement notées ϵ^* et σ^*, fonctions des triplets $(\epsilon_r, \epsilon_\theta, \epsilon_z)$ et $(\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z)$, les autres composantes étant nulles. En l'absence d'endommagement, la déformation viscoplastique se produit à volume de matière constant :

$$\sum_i d\epsilon_i = 0 \tag{II.28}$$

où i vaut r, θ et z et ϵ_i sont les déformations irréversibles.
Sachant que le principe de normalité, commun aux potentiels cités, s'écrit :

$$d\epsilon_i = \frac{\partial \sigma^*}{\partial \sigma_i} d\epsilon^* \tag{II.29}$$

l'équation II.28 devient :

$$\sum_i \frac{\partial \sigma^*}{\partial \sigma_i} = 0 \tag{II.30}$$

On peut alors montrer que, par définition, la contrainte équivalente vérifie [200] :

$$\forall \sigma, \quad \sigma^*(\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z) = \sigma^*(\sigma_r + \sigma, \sigma_\theta + \sigma, \sigma_z + \sigma) \tag{II.31}$$

La contrainte équivalente est seulement fonction des différences entre contraintes principales. En choisissant alors $\sigma = -\sigma_r$ et en utilisant la relation II.25, on obtient :

$$\sigma^*(\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z) = \sigma^*\left(0, \sigma_\theta - \sigma_r, \frac{1}{2}(\sigma_\theta - \sigma_r)\right) \tag{II.32}$$

Les équivalents cités (von Mises et Hill) sont, d'une part des fonctions homogènes de degré 1, et d'autre part des fonctions paires vis-à-vis de chacune de leurs variables. On en déduit

les relations suivantes [6] :

$$\sigma^* = \sigma^*(\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z) = |\sigma_\theta - \sigma_r| \sigma^* \left(0, 1, \frac{1}{2}\right) \tag{II.33}$$

$$\epsilon^* = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma^*} \left(0, 1, \frac{1}{2}\right) |\epsilon_i| \tag{II.34}$$

Et enfin, à l'aide de la relation II.27 :

$$\sigma^* = |p_i - p_e| \frac{D_m}{2e} \, \sigma^* \left(0, 1, \frac{1}{2}\right) \tag{II.35}$$

Explicitons maintenant les expressions II.34 et II.35 pour les équivalents s de von Mises et de Hill.

Équivalent de von Mises

L'équivalent de von Mises est employé pour décrire un matériau isotrope. Dans le cas de la gaine, il peut être utilisé pour avoir une première approximation de la contrainte équivalente. Pour un tube sous pression, l'expression de la contrainte de von Mises est :

$$\sigma_M^* = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2 \right]} \tag{II.36}$$

En utilisant les équations II.25 et II.34 :

$$\boxed{\sigma_M^* = \frac{\sqrt{3}}{2} |p_i - p_e| \frac{D_m}{2e}} \tag{II.37}$$

$$\boxed{\epsilon_M^* = \frac{2}{\sqrt{3}} |\epsilon_\theta|} \tag{II.38}$$

On vérifie que la déformation axiale est nulle lorsque le matériau est isotrope :

$$\boxed{\epsilon_z = 0} \tag{II.39}$$

Équivalent de Hill

L'équivalent de Hill permet de décrire le comportement mécanique anisotrope d'un matériau, à l'aide de 6 coefficients d'anisotropie. La gaine est un matériau aux propriétés mécaniques orthotropes, dont les axes d'anisotropie sont les directions principales de la gaine [151]. Trois coefficients d'anisotropie sont alors nécessaires : H_r, H_θ et H_z. La contrainte équivalente est calculée de la manière suivante :

$$\sigma_H^* = \sqrt{H_r(\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + H_\theta(\sigma_z - \sigma_r)^2 + H_z(\sigma_r - \sigma_\theta)^2} \tag{II.40}$$

Par convention, lors d'un essai de traction dans l'axe de la gaine ($\sigma_z \neq 0$, $\sigma_r = \sigma_\theta = 0$), σ_H^* est égal à σ_z et donc $H_r + H_\theta = 1$. À partir de ce constat et des relations II.25 et II.27, la contrainte équivalente σ_H^* peut s'écrire :

$$\sigma_H^* = |p_i - p_e| \frac{D_m}{2e} \sqrt{\frac{1}{4} + H_z} \tag{II.41}$$

6. Bien que le terme $\sigma^* \left(0, 1, \frac{1}{2}\right)$ soit sans dimension, la notation σ^*, propre à une contrainte mécanique, est conservée ici par abus de langage.

Pareillement, la déformation équivalente peut s'exprimer par :

$$\epsilon_H^* = \frac{\sqrt{\frac{1}{4} + H_z}}{H_z + \frac{H_r}{2}} |\epsilon_\theta| \tag{II.42}$$

II.B.2.4 Choix de l'expression des contraintes et déformations équivalentes

L'anisotropie intrinsèque de la maille hexagonale et la texture du matériau due au procédé de fabrication sont à l'origine de propriétés mécaniques anisotropes de la gaine dans le domaine α [151]. Par ailleurs, compte tenu des relations d'orientation entre la phase α et la phase β, la gaine en phase β peut être encore texturée et ses propriétés mécaniques être par conséquent anisotropes.

Les variations finales de longueur ΔL_z mesurées après essai de fluage sont une manifestation concrète du caractère anisotrope des propriétés mécaniques de la gaine (figure II.27). Une forte dispersion est constatée sur ces valeurs, due notamment au simple fait que les essais de fluage sont conduits jusqu'à des niveaux de déformation divers. ΔL_z étant basé sur une mesure *post mortem*, une contribution de l'instabilité finale (l'éclatement) ne peut être exclue. Néanmoins, la zone éclatée ne dépasse pas 20 mm et nous supposons donc que sa contribution à ΔL_z ne modifie pas fondamentalement l'interprétation que nous proposons ici. L'écart observé entre le Zircaloy-4 et le M5® est à relier à leurs températures de transus $T_{\alpha/\alpha+\beta}$ différentes. Si ΔL_z est représenté en fonction de l'écart à la température de transus (figure II.28), les résultats pour Zircaloy-4 et le M5® présentent des allures tout à fait similaires. Cette allure est caractérisée par un raccourcissement significatif à basses températures dans le domaine α, raccourcissement d'autant plus élevé que la température est basse. Sachant qu'une variation nulle est attendue pour un matériau isotrope (équation II.39), le caractère anisotrope des propriétés mécaniques de la phase α et son évolution avec la température est donc ici mis en évidence. Pour les températures supérieures à la température du transus $T_{\alpha/\alpha+\beta}$, un allongement est au contraire constaté, de l'ordre de 4 % et donc plus faible en valeur absolue. De plus, il ne semble pas dépendre de la température. Les deux transformations de phases, au chauffage et au refroidissement, ne contribuent à l'allongement qu'à hauteur de 1−1,5 % au maximum, si l'on se base sur les études en dilatométrie sous vide [1] [2].

Par conséquent, l'équivalent retenu doit *a priori* tenir compte de cet aspect du matériau. Néanmoins, deux points doivent être vérifiés avant le choix définitif :

- Les données nécessaires pour décrire précisément le caractère anisotrope du matériau, via les constantes d'anisotropie H_i pour l'équivalent de Hill, sont-elles disponibles pour les conditions expérimentales des essais de fluage ré-exploités ?
- Un équivalent tenant compte de l'anisotropie apporte-t-il une amélioration significative dans la description du comportement de la gaine face à un équivalent isotrope, tel que celui de von Mises, pour les sollicitations mécaniques étudiées ici (pression interne et traction axiale) ?

L'anisotropie des propriétés mécaniques des alliages de zirconium a essentiellement été étudiée dans les conditions nominales d'utilisation de la gaine, entre 300 et 400 °C [151] [202] [203] [204]. Aux températures supérieures, peu de données exploitables et permettant de fixer les valeurs des coefficients d'anisotropie H_i sont disponibles. Sachant que les matériaux testés en fluage dans EDGAR, Zircaloy-4 et M5®, possèdent des microstructures recristallisées semblables [7], une première estimation de l'effet de l'anisotropie peut être faite pour les deux alliages à l'aide des coefficients établis pour le Zircaloy-4 recristallisé à 350 °C par Limon *et al.* [151] (table II.3).

7. À l'exception de quelques essais de fluage sur Zircaloy-4 à 500 et 600 °C où le matériau est à l'état détendu ou partiellement recristallisé.

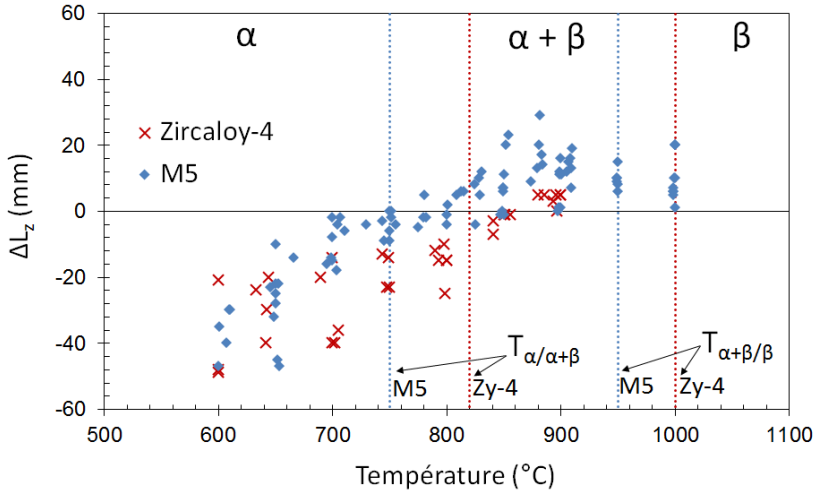


FIGURE II.27 – Variation finale de longueur des gaines après essai de fluage sous pression interne et sous vapeur en fonction de la température ; Zircaloy-4 et M5®.

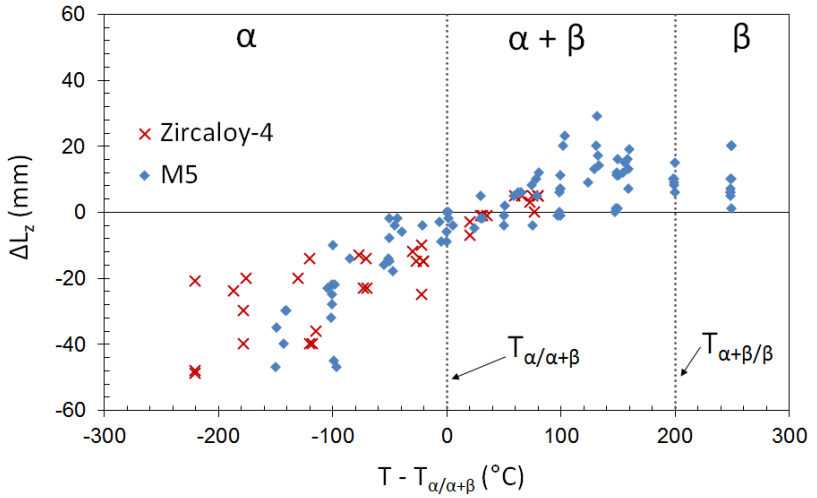


FIGURE II.28 – Variation finale de longueur des gaines après essai de fluage sous pression interne et sous vapeur pour le Zircaloy-4 et le M5®, en fonction de l'écart entre la température d'essai et leurs températures de transus respectives $T_{\alpha/\alpha+\beta}$

H_r	H_θ	H_z
0,667	0,333	0,388

TABLE II.3 – Coefficients d'anisotropie à 350 °C pour le Zircaloy-4 recristallisé, d'après Limon *et al.* [151].

Pour une pression et une déformation diamétrale données, les valeurs des contraintes et déformations équivalentes selon les équivalents de von Mises et de Hill, avec ce jeu de coefficients d'anisotropie, sont comparées :

$$\frac{\sigma_H^*}{\sigma_M^*} = 1{,}08 \qquad \frac{\epsilon_H^*}{\epsilon_M^*} = 1{,}04$$

La comparaison graphique est visible sur la figure II.29. L'écart entre les deux équivalents est faible, de l'ordre de 5 %. L'utilisation de l'équivalent de von Mises est donc la plus raisonnable pour trois raisons :

- L'extrapolation du comportement anisotrope au dessus de 600 °C à partir de données expérimentales obtenues à 350 °C est discutable, même si l'état métallurgique est identique (recristallisé). Par exemple, davantage de systèmes de glissement sont potentiellement activés à haute température [205].
- La diminution des allongements ΔL_z entre 600 et 800 °C suggère que l'anisotropie diminue quand la température augmente. Le comportement du matériau serait donc encadré par le comportement isotrope et celui anisotrope connu à 350 °C.
- L'écart dans le comportement viscoplastique, selon le choix des équivalents de von Mises ou de Hill est faible, autrement dit, considérer que les propriétés du matériau sont anisotropes n'apporte pas une réelle amélioration dans le dépouillement des essais.

Par conséquent, l'équivalent de von Mises est choisi pour sa simplicité afin de dépouiller les essais de la base de fluage dans EDGAR. Il faut noter que la proximité des résultats obtenus en se basant sur les équivalents de Hill ou de Mises est fortuite. Elle est en fait spécifique au deux chargements mécaniques étudiés ici et ne peut être généralisée sans précaution. L'analyse de la base de données de fluage existante est donc effectuée à l'aide de l'équivalent de von Mises. La question de l'anisotropie des propriétés mécaniques a davantage été étudiée dans l'annexe confidentielle A.

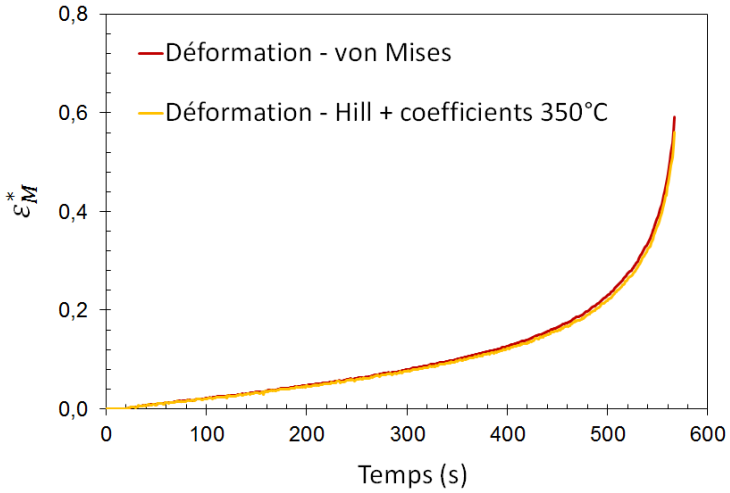


FIGURE II.29 – Déformation vraie équivalente ϵ^* en fonction du temps selon les équivalents de von Mises ou de Hill, basé sur les coefficients d'anisotropie identifiés à 350 °C sur Zircaloy-4 recristallisé par Limon *et al.* [151]. Essai de fluage à 800 °C, sous 33 bar de pression interne (22 MPa) et sous vapeur sur Zircaloy-4.

II.B.2.5 Dépouillement d'un essai de fluage

L'évolution de la déformation vraie équivalente ϵ_M^* au cours de chaque essai de fluage a été calculée. Une allure typique est donnée sur la figure II.30 ; il s'agit d'un essai de fluage à 800 °C sous 33 bar de pression interne et sous vapeur sur Zircaloy-4. Les équations établies dans cette section permettent d'interpréter plus précisément cette allure des courbes de fluage, avec l'accélération de la déformation, jusqu'à l'éclatement. Sous l'effet de la contrainte mécanique, l'augmentation progressive de la déformation par fluage se produit, ce qui équivaut à une augmentation du diamètre et une diminution de l'épaisseur du tube. D'après l'équation II.27, ceci implique une augmentation de la contrainte vraie. Tant que la déformation est faible, inférieure à 10 % (hypothèse des petites déformations), cet effet est imperceptible et la vitesse de déformation est quasi constante. Au-delà de 10 % de déformation, l'effet de l'incrément de contrainte devient significatif et la vitesse de fluage augmente (effet de structure). Sur la figure II.31, une représentation schématique du déroulement de l'essai de fluage en pression interne est donnée, montrant que l'effet de structure est analogue à une boucle de rétroaction positive. L'effet potentiel de l'oxydation est négligé ici, nous verrons par la suite comment il intervient.

Dépouillement en déformations et contraintes vraies

Lors de l'essai de fluage, le diamètre est mesuré mais l'épaisseur n'est pas accessible expérimentalement. Par contre, la déformation radiale peut être calculée à partir de la déformation équivalente. Dans le cas isotrope, ϵ_z étant nul, on obtient même directement $\epsilon_r = -\epsilon_\theta$. L'essai de fluage en pression interne est donc gouverné par l'équation :

$$\sigma_M^* = \frac{\sqrt{3}}{2}|p_i - p_e|\frac{D_{m0}}{2e_0}\exp\left(\sqrt{3}\epsilon_M^*\right) \tag{II.43}$$

L'évolution de la contrainte équivalente est donc connue. Pour l'exemple de la figure II.30, la déformation ϵ_M^* atteint 60 % en fin d'essai et la contrainte appliquée est donc multipliée par 3. Lorsque le fichier de données de l'essai de fluage sous vapeur contient suffisamment de points, un dépouillement en déformation et contrainte vraies est possible, point par point, en tenant compte de l'effet de structure décrit ci-dessus. Pour un seul et même essai de fluage, un ensemble de couples $(\sigma_M^*, \dot{\epsilon}_M^*)$ est donc obtenu (voir la figure II.32, même essai de fluage sous vapeur que sur la figure II.30). Ce dépouillement a été accompli jusqu'au dernier point de mesure précédant la chute de pression, qui indique l'éclatement de la gaine. Deux remarques sont tirées de l'exemple de la figure II.32 :

- L'écart entre le comportement prédit en fluage axial sous vide et le comportement expérimental en fluage sous vapeur sous pression interne est de l'ordre de 50 %, ce qui est faible compte tenu des incertitudes expérimentales en fluage. Par conséquent, les effets potentiels de l'environnement (oxydation) et de l'anisotropie des propriétés mécaniques doivent être faibles, ou alors se compensent.
- L'écart entre le comportement sous vide et celui sous vapeur n'évolue pas avec l'augmentation de la contrainte et la sensibilité à la contrainte reste la même du début à la fin de l'essai de fluage. Cette constance du régime de fluage implique que **le matériau ne s'endommage pas**, ou très peu, durant l'essentiel de la durée de l'essai. L'accélération de la déformation est donc un effet de structure avant tout, non une conséquence de l'endommagement. Cet effet sera donc appelé **tertiaire de structure** par la suite.

Dépouillement en petites déformations

La majorité des fichiers d'essai comportaient peu de points et le dépouillement en contraintes vraies n'est alors pas réalisable. C'est pourquoi, pour tous les essais de fluage, la vitesse de déformation équivalente a systématiquement été estimée par régression linéaire (voir figure II.30) en début d'essai, lorsque sa valeur est stable (et que l'hypothèse des petites déformations est valide). Sauf mention du contraire, toutes les vitesses de déformation expérimentales mentionnées dans la suite de ce chapitre ont été estimées par cette méthode.

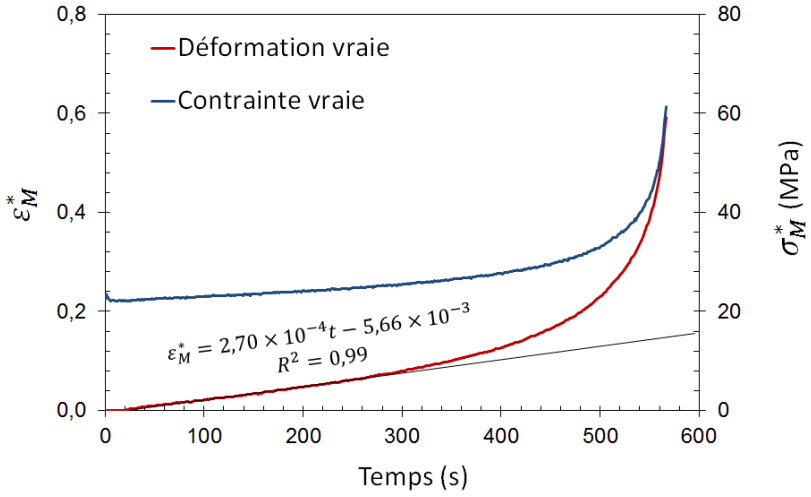


FIGURE II.30 – Déformation vraie équivalente ϵ_M^* et contrainte vraie équivalente σ_M^* en fonction du temps. Essai de fluage à 800 °C, sous 33 bar de pression interne et sous vapeur sur Zircaloy-4.

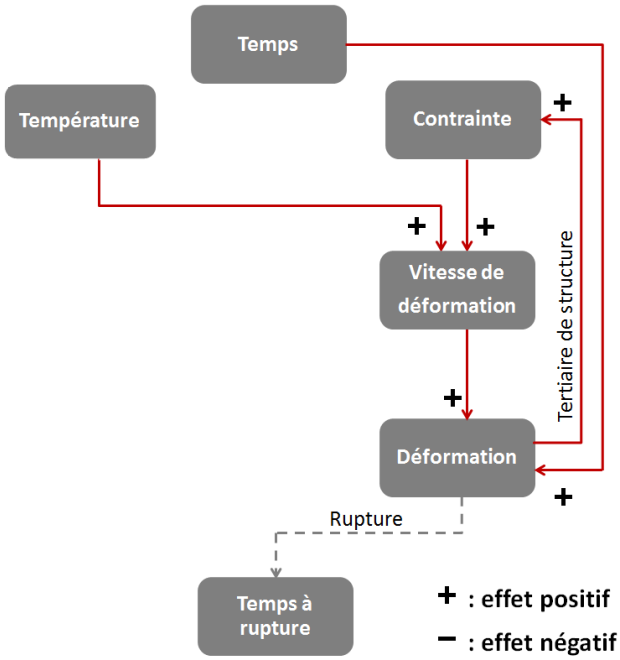


FIGURE II.31 – Représentation schématique du déroulement d'un essai de fluage sous pression interne et en environnement inerte.

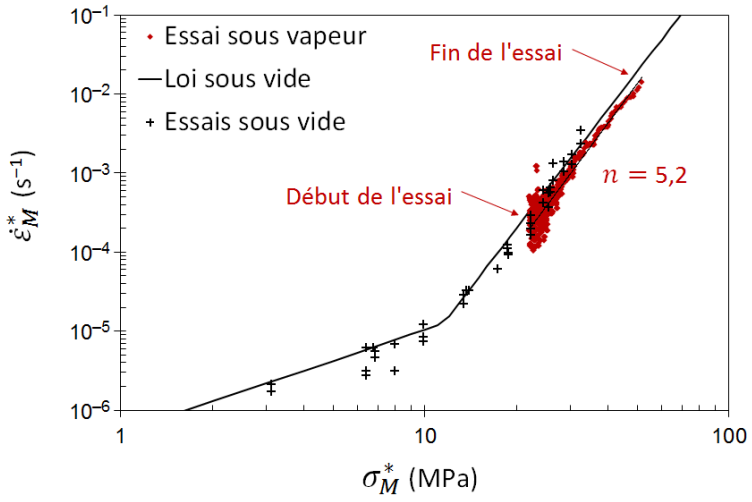


FIGURE II.32 – Évolution de la vitesse de déformation équivalente $\dot{\epsilon}^*_M$ en fonction de la contrainte équivalente σ^*_M. Loi et essais de fluage sous vide à 800 °C [1], essai de fluage à 800 °C, sous 33 bar de pression interne et sous vapeur, sur Zircaloy-4.

II.B.2.6 Conclusion sur le dépouillement des essais de fluage EDGAR

Le dépouillement des essais de fluage sous pression interne est réalisé à l'aide d'un modèle mécanique simple. Ce modèle est plus précis que le modèle classique basé sur l'hypothèse d'un tube mince ($\sigma_\theta = 2\sigma_z$). Dans le but de comparer les résultats de fluage en pression interne avec ceux en traction axiale, une contrainte et une déformation équivalentes ont été choisies. La phase α des alliages de zirconium possède des propriétés mécaniques clairement anisotropes. Cependant, peu de données caractérisant cette anisotropie existent dans la littérature pour le domaine de température étudié ici ($\geq$ 600 °C). Par ailleurs, l'utilisation d'un équivalent de Hill, basé sur des valeurs mesurées à 350 °C des coefficients d'anisotropie, n'implique pas une différence significative par rapport à un équivalent de von Mises, supposant un matériau isotrope. Par conséquent, l'équivalent de von Mises est retenu pour dépouiller l'ensemble des essais de fluage. Sauf mention du contraire, dans la suite de l'étude, nous utiliserons uniquement les déformations, vitesses de déformation et contraintes équivalentes selon von Mises.

Le dépouillement des essais de fluage peut être fait sur leur durée complète, en utilisant les déformations et contraintes vraies. Ceci montre que le tertiaire observé (accélération de la déformation) est purement un effet de structure, l'endommagement n'intervient donc qu'au moment ultime de l'éclatement. Ce point sera confirmé par des analyses métallographiques, présentées dans la section II.B.3.2. Le dépouillement en contraintes et déformations vraies ne peut cependant pas être fait pour la plupart des essais. Une estimation de la vitesse de fluage et de la contrainte équivalentes a donc été faite systématiquement en début d'essai de fluage, où l'hypothèse des petites déformations est valide.

Maintenant que les conditions expérimentales des essais de fluage et la procédure de dépouillement ont été introduites, les trois sections suivantes présentent les résultats pour le Zircaloy-4 par domaine de phases : domaine α, $\alpha + \beta$ et β. Les résultats pour le M5® sont présentés dans l'annexe confidentielle A.

II.B.3 Comparaison vide/vapeur dans le domaine α du Zircaloy-4

Le domaine de température d'étude, correspondant strictement au domaine monophasé α, s'étend entre 600 °C et la température de transus $T_{\alpha/\alpha+\beta}$, autour de 810 °C. Les essais de fluage sous vapeur réalisés à 825 °C ont été inclus, la fraction de phase α à cette température étant supérieure à 95 %.

II.B.3.1 Vitesses expérimentales de fluage sous vapeur et prédictions sous vide

Avant de débuter, notons ici que la loi sous vide, avec laquelle les résultats de fluage sous vapeur sont comparés, représente correctement les résultats expérimentaux sous vide quelles que soient la température ou la contrainte. L'intervalle des contraintes et températures étudiées lors des essais sous vide pour le domaine α s'étend de 700 à 800 °C et de 1 à 50 MPa respectivement. L'utilisation de cette même loi de fluage sous vide aux températures entre 600 et 700 °C et aux contraintes entre 50 et 100 MPa représente donc une extrapolation. Fréchinet a déjà vérifié que la loi qu'il a identifiée pour le domaine α décrit correctement des résultats de fluage de la littérature hors de son propre intervalle d'étude expérimentale, i.e. à plus faible température et plus forte contrainte [1].

Les résultats de fluage sous vapeur sont rassemblés sur la figure II.33. On constate immédiatement que ces résultats présentent une forte dispersion. Des écarts importants sont relevés pour des conditions expérimentales identiques (points expérimentaux cerclés de noir). L'écart maximal concerne deux essais de fluage à 780 °C et sous 43 bar (soit environ 30 MPa), pour lesquels un facteur 4 est relevé entre les vitesses de fluage expérimentales. Au-delà du caractère naturellement dispersif de l'essai de fluage, le fait que la mesure et la régulation en température soient faites à l'aide de techniques différentes d'un essai à l'autre, thermocouple ou pyromètre, peut être mis en cause. Ceci affaiblit la répétabilité de l'expérience et introduit des incertitudes de température. D'après la loi de fluage sous vide [1], un écart de 20 °C, écart maximum auquel on peut s'attendre, implique une variation d'un facteur 2 de la vitesse de fluage. Par ailleurs, les essais de fluage rassemblés ont été réalisés sur près de trente ans et des variations non détectées dans leur mise en œuvre peuvent également exister.

Les résultats de fluage sous vapeur sont comparés aux estimations faites à partir de la loi de fluage axial sous vide identifiée par Fréchinet [1]. Un accord grossier est constaté, surtout aux températures les plus élevées. Les essais de fluage sous vapeur se situent uniquement dans un domaine de contraintes où le régime de fluage dislocations est attendu. Les figures II.34 et II.35 permettent d'observer l'évolution de l'écart vide/vapeur respectivement en fonction de la température et de la contrainte. Globalement, l'écart de vitesse est inférieur à un facteur 2 dans 63 % des cas, à un facteur 3 dans 83 % des cas. Le rapport est proche de l'unité, autrement dit l'accord est satisfaisant, aux plus basses températures et aux plus fortes contraintes, à l'exception de trois essais, vers 640 °C. Pour deux de ces trois essais, la vitesse de fluage a été estimée en début d'essai, sur un intervalle de temps court, environ 40 s. Le matériau ne devait être que partiellement recristallisé (voir figure II.26). Cependant, pour le troisième essai, la vitesse de déformation a été estimée sur près de 400 s, ce qui garantit un matériau complètement recristallisé. De plus, des vitesses de déformation estimées sur des temps courts pour d'autres essais de fluage sont en bon accord avec les prédictions sous vide. Une explication définitive sur la cause de l'écart pour ces trois essais ne peut donc être avancée à ce stade. Enfin, les temps d'essai totaux garantissent la recristallisation complète du matériau, par conséquent l'observation de la microstructure finale n'est d'aucun secours sur ce point.

Le désaccord entre fluage sous vapeur et fluage sous vide croît lorsque la température augmente ou lorsque la contrainte diminue : la vitesse de fluage sous vapeur est plus faible d'un facteur 2 environ que la vitesse de fluage sous vide. Il est important de préciser ici que la température d'essai et la contrainte appliquée ne sont pas des variables indépendantes, mais

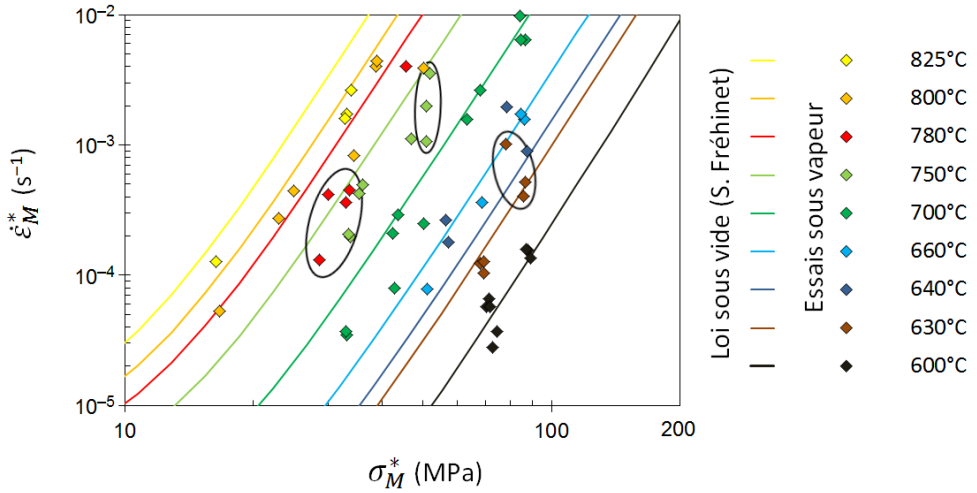


FIGURE II.33 – Loi de fluage axial sous vide [1] et résultats des essais de fluage sous pression interne et sous vapeur — Zircaloy-4, domaine α.

sont au contraire corrélées : la contrainte appliquée est d'autant plus faible que la température de l'essai est élevée[8]. Par conséquent, les désaccords en température et en contrainte sont également liés. Plusieurs phénomènes pourraient être envisagés pour expliquer ce désaccord :

- Les essais de fluage sous vide sont réalisés sur des durées longues, plusieurs heures et Fréchinet a mis en évidence une croissance limitée des grains au-delà de 700 °C [1]. La taille de grains, initialement proche de 8 µm, peut atteindre 20 µm. A l'opposé, les essais de fluage sous vapeur durent rarement plus de quelques minutes, ne laissant pas le temps aux grains de grossir. Cependant le régime de fluage dislocations, seul régime observé pour les essais de fluage sous vapeur, ne dépend pas de la taille de grains. Cette explication ne convient donc pas.
- Une évolution avec la température de l'anisotropie des propriétés mécaniques. La diminution des raccourcissements des gaines à l'approche de la température de transus $T_{\alpha/\alpha+\beta}$ (figure II.28) suggère que l'anisotropie des propriétés mécaniques s'affaiblit. Elle serait donc bornée par l'estimation faite à l'aide des coefficients d'anisotropie établis à 350 °C [151]. L'écart de comportement entre sollicitations axiale et sous pression interne devrait donc diminuer quand la température augmente, ce qui est l'inverse du résultat observé.
- Un désaccord croissant avec la température peut correspondre à un phénomène thermiquement activé, tel que l'oxydation. Néanmoins la cinétique d'oxydation en-dessous de 800 °C est encore faible. Pour l'essai pour lequel les conditions sont les plus favorables à l'oxydation (vitesse de déformation estimée sur une durée de 1200 s à 825 °C), une couche de zircone de seulement 8 µm est attendue (données CINOG BP et DEZIROX [42]). Les conditions expérimentales de l'ensemble des autres essais dans le domaine α sont telles que l'épaisseur de zircone est en principe inférieure à 5 µm. Il est raisonnable d'estimer qu'une couche d'une épaisseur si faible ne contribue pas de manière significative au comportement viscoplastique global de la gaine, dont l'épaisseur est 570 µm.

Pour vérifier les éléments avancés pour expliquer le désaccord croissant entre fluage sous vide et fluage sous vapeur, une étude des microstructures des gaines est nécessaire.

8. Les conditions d'essai sont choisies, entre autres, pour rester dans une gamme de vitesses de fluage mesurables avec précision.

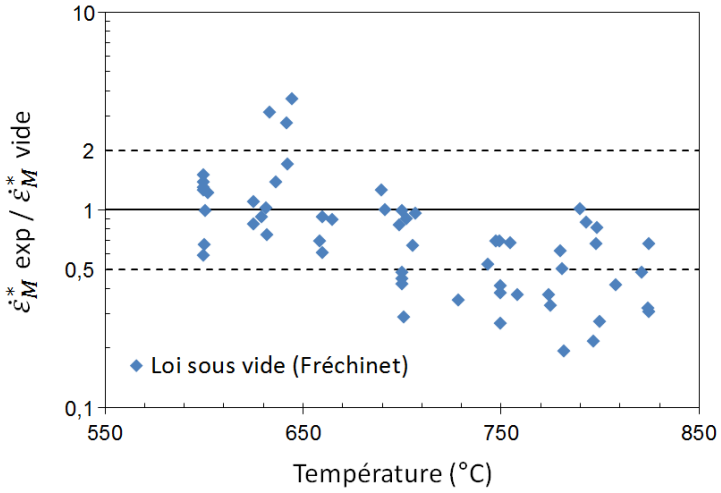


FIGURE II.34 – Rapport entre la vitesse de fluage expérimentale, sous vapeur et pression interne, et la vitesse calculée selon la loi de fluage axial sous vide (table II.1 [1]) en fonction de la température d'essai — Zircaloy-4, domaine α.

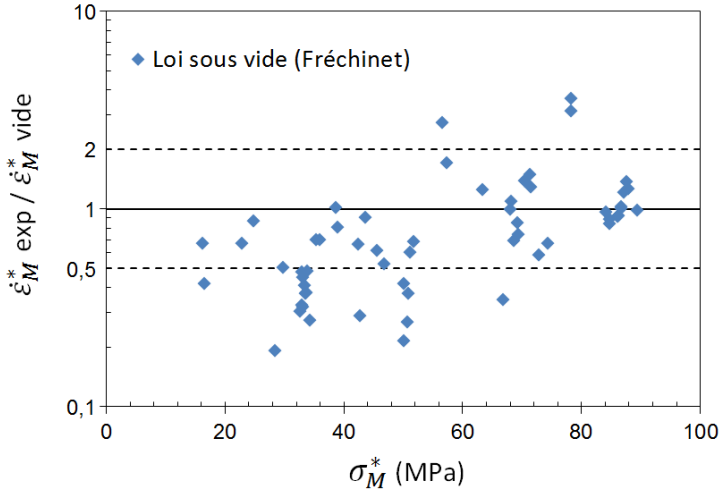


FIGURE II.35 – Rapport entre la vitesse de fluage expérimentale, sous vapeur et pression interne, et la vitesse calculée selon la loi de fluage axial sous vide (table II.1 [1]) en fonction de la contrainte mécanique appliquée — Zircaloy-4, domaine α.

II.B.3.2 Microstructures des gaines testées en fluage sous vapeur

Une sélection de gaines testées en fluage sous vapeur a été faite, s'étendant sur tout le domaine de température étudié. Des anneaux ont été prélevés à mi-hauteur des gaines, à l'endroit où la mesure laser est faite, ou au niveau de la mesure de l'allongement réparti A_r. Enrobés, polis et attaqués (voir l'annexe F), ils ont ensuite été observés par microscopie optique (figure II.36). Les micrographies présentées sur la figure II.36 ont été prises aux environs de la mi-épaisseur de la gaine, donc hors de la zone affectée par l'oxydation.

D'après la figure II.36a, la microstructure de la gaine en Zircaloy-4 testée sous vapeur à 600 °C est bien recristallisée après un peu plus de 45 min d'essai. Les grains sont équiaxes et ce résultat est en accord avec la prédiction faite à l'aide du modèle de Sills et Holt (voir figure II.26) [149]. Aux températures supérieures, la microstructure est la même. Elle est de plus tout à fait similaire à celle observée sous vide (voir figure II.37b). Malgré les niveaux de déformations élevés, nous n'observons pas d'allongement des grains dans la direction de

sollicitation.

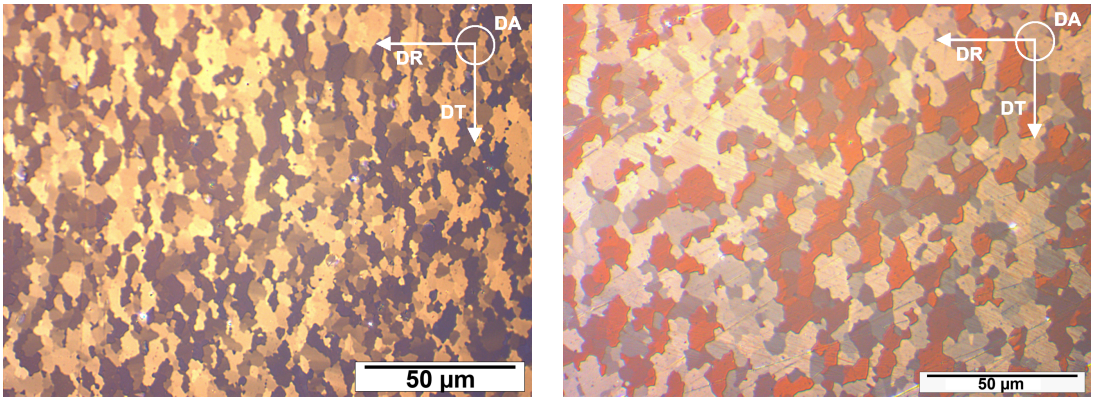
Néanmoins, la taille de grains semble croître avec la température de l'essai sous vapeur, comme l'avait déjà souligné Fréchinet pour les essais sous vide [1]. Cette remarque reste qualitative, des mesures quantitatives de la taille de grains n'ayant pas été réalisées pour deux raisons. D'une part, la taille de grains n'a pas d'influence sur le fluage dislocations, seul régime de fluage observé lors des essais de fluage sous vapeur sur Zircaloy-4 dans le domaine α, d'autre part, les techniques d'observations utilisées, microscopie optique et MEB, ne permettent pas de différencier à coup sûr deux grains voisins si leurs orientations sont proches.

Que ce soit sous vapeur ou sous vide, il n'y a pas de signe d'endommagement du matériau décelable par microscopie optique. Fréchinet avait déjà constaté ce point sous vide, après une déformation de l'ordre de 0,1 [1]. Pour les gaines testées sous vapeur et dont les microstructures sont présentées sur la figure II.36, les déformations atteintes dans les zones observées sont bien supérieures, de 0,3 à 0,7.

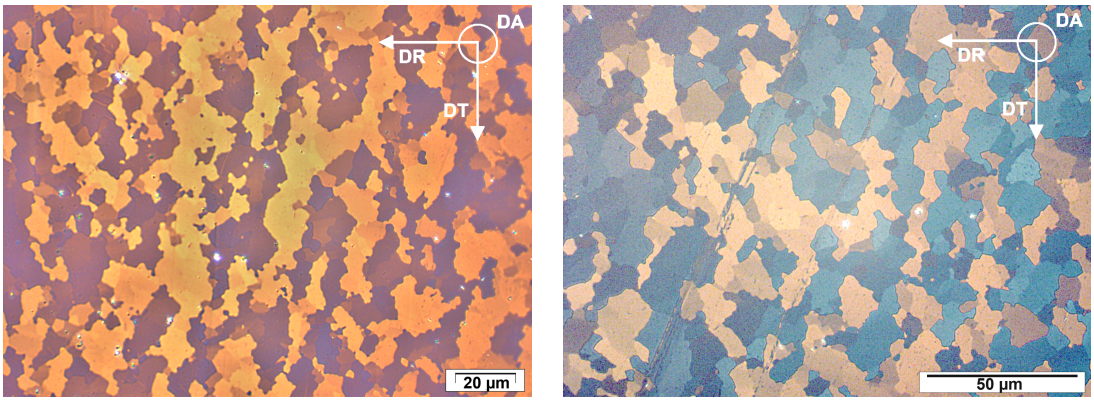
Enfin, les épaisseurs d'oxyde ont été vérifiées. Un exemple de la couche de zircone formée lors d'un essai de fluage sous vapeur est visible sur la figure II.37a. Il s'agit de la couche noire, un dépôt de nickel ayant été effectué pour la protéger lors de l'étape de polissage. Pour l'essai considéré ici, à 750 °C, son épaisseur est de l'ordre de 2 µm. Pour toutes les gaines expertisées, en Zircaloy-4 et testées dans le domaine α, l'épaisseur de la couche de zircone formée ne dépasse pas 5 µm. Notre hypothèse d'une oxydation négligeable, basée sur les cinétiques CINOG BP et DEZIROX [42], est donc confirmée. Par ailleurs, une fissuration régulière de la couche de zircone est observable. L'ouverture des fissures, attestant d'une déformation après leur formation, et l'oxydation de leurs lèvres permettent d'affirmer que ces fissures sont apparues lors de l'essai de fluage (et non lors du polissage par exemple). La zircone est donc fragile, ou quasi-fragile, dans le domaine α et l'hypothèse que sa contribution au comportement viscoplastique est négligeable s'en trouve renforcée.

Remarquons par ailleurs que les fissures de la zircone pénètrent faiblement dans le métal et que ces fissures sont très ouvertes. Le métal est donc tenace et il est possible que la sollicitation mécanique imposée, de pression interne, limite la propagation des fissures. En effet, elle implique un gonflement du tube, ce qui doit ouvrir et émousser les fissures et diminuer ainsi la concentration de contraintes. Ces observations sont cohérentes avec le constat fait durant l'étude bibliographique (voir la section II.A.6) : la ductilité du gainage en phase α en pression interne est identique sous vide et sous vapeur. Autrement dit, les défauts de surface générés par l'oxydation n'affectent pas la ductilité macroscopique du substrat métallique.

Sous la zircone, la distance sur laquelle a pénétré l'oxygène est faible et inférieure à l'épaisseur de la couche de zircone. Le substrat étant en phase α, la couche $\alpha(O)$ ne s'en différencie pas clairement. Elle est ici assimilée à la couche contenant plus de 2 % massique d'oxygène. Son épaisseur n'a pas été mesurée expérimentalement. En dessous de 850 °C, la cinétique de croissance de la zircone est supérieure à celle de la couche $\alpha(O)$, qui dépend de la diffusion de l'oxygène dans le métal. D'après les données CINOG BP et DEZIROX [42], l'épaisseur de la couche $\alpha(O)$ est comprise entre 1 et 3 µm. Elle n'a donc *a priori* aucun impact significatif sur le comportement viscoplastique.

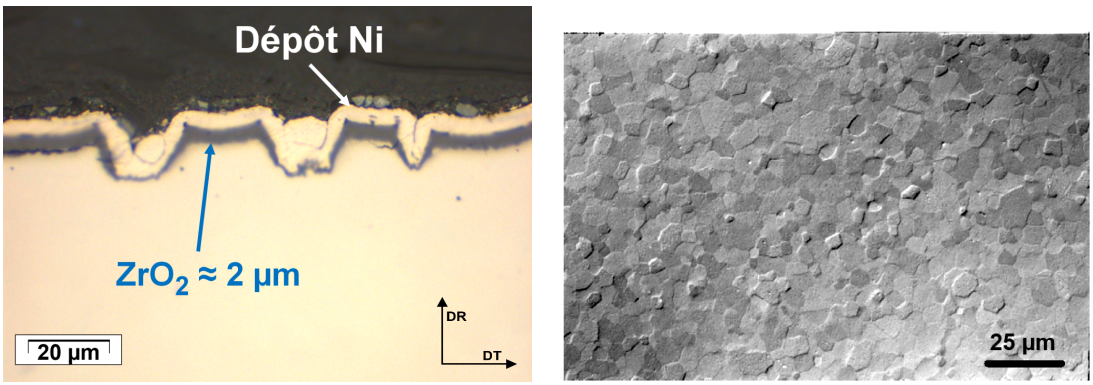


a) Vapeur – 600 °C – 100 bar – 2800 s b) Vapeur – 700 °C – 62 bar – 1800 s



c) Vapeur – 750 °C – 50 bar – 300 s d) Vapeur – 800 °C – 36 bar – 360 s

FIGURE II.36 – Microstructures après essais de fluage sous vapeur en pression interne sur Zircaloy-4 dans le domaine α — micrographies optiques en lumière blanche ou polarisée.



a) Vapeur – 750 °C – 50 bar – 300 s b) Vide – 800 °C – 25 MPa

FIGURE II.37 – a) Zircone formée à la surface externe d'une gaine lors d'un essai de fluage en pression interne sous vapeur à 750 °C pendant 300 s et b) microstructure après un essai de fluage axial sous vide à 800 °C et 25 MPa interrompu à 10 % de déformation [1] — micrographies optiques sur Zircaloy-4.

II.B.3.3 Identification d'une loi de fluage sous vapeur dans le domaine α

Pour modéliser les résultats de fluage sous vapeur, une loi de type Norton (voir l'équation II.1) est identifiée sur l'ensemble du domaine α étudié. Un processus itératif de normalisation des vitesses de fluage expérimentales en contrainte et en température, à l'aide des estimations successives de Q et n , aboutit aux valeurs optimales de ces dernières, données dans la table II.4. De plus, il est vérifié *a posteriori* que les résultats sont bien décrits par un unique régime : il n'y a pas de rupture de pente sur les figures II.38 et II.39. L'exposant de Norton identifié est égal à 5 et est identique à celui proposé par Fréchinet [1]. Par contre, l'énergie d'activation est sensiblement plus faible, 267 kJ mol^{-1} sous vapeur contre 316 kJ mol^{-1} sous vide. Un modèle complet, comprenant la loi identifiée pour le régime dislocations et la loi proposée par Fréchinet pour le régime diffusionnel (table II.1 [1]), prédit de manière satisfaisante les résultats sous vapeur, comme l'attestent les figures II.40 et II.41. Le facteur d'écart en vitesses est inférieur à 2 pour 85 % des essais de fluage.

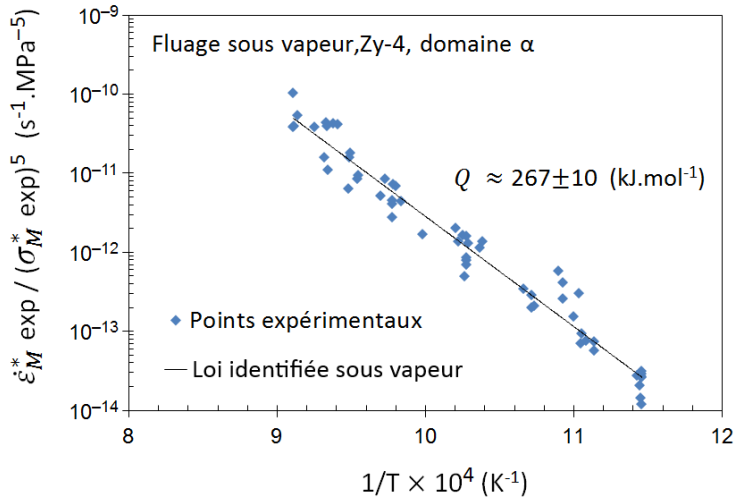


FIGURE II.38 – Vitesse de déformation normalisée par la contrainte mécanique en fonction de l'inverse de la température : identification de l'énergie d'activation Q du régime de fluage — Essais de fluage sous vapeur et sous pression interne, Zircaloy-4, domaine α.

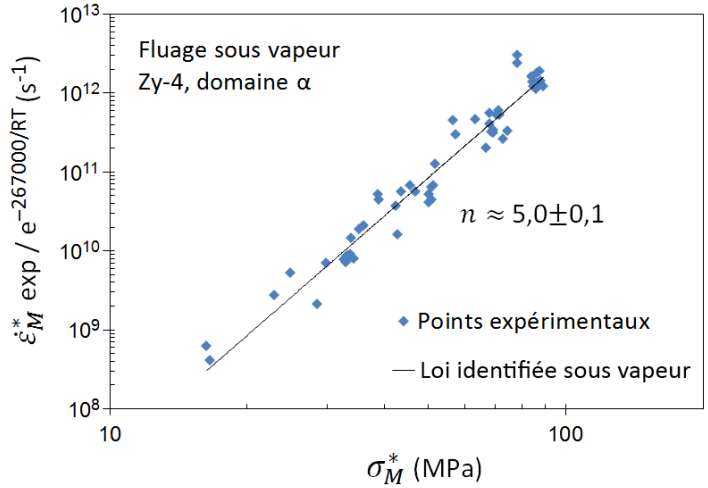


FIGURE II.39 – Vitesse de déformation normalisée par l'effet de température en fonction de la contrainte mécanique : identification de l'exposant de Norton n — Essais de fluage sous vapeur et sous pression interne, Zircaloy-4, domaine α.

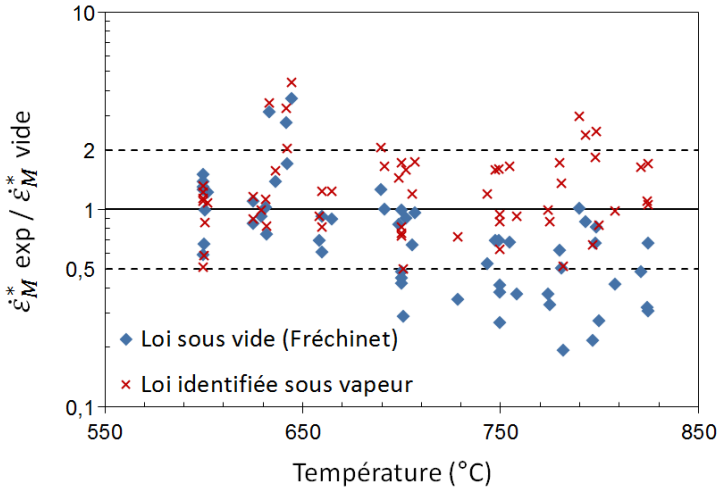


FIGURE II.40 – Rapport entre la vitesse de fluage expérimentale, sous vapeur et pression interne, et la vitesse calculée selon la loi de fluage identifiée et la loi de fluage axial sous vide (table II.1 [1]) en fonction de la température d'essai — Zircaloy-4, domaine α.

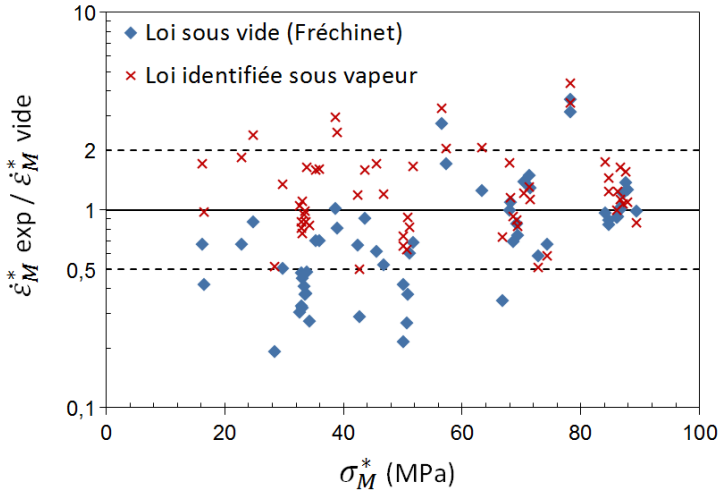


FIGURE II.41 – Rapport entre la vitesse de fluage expérimentale, sous vapeur et pression interne, et la vitesse calculée selon la loi de fluage identifiée à partir des essais sous vapeur et la loi de fluage axial sous vide (table II.1 [1]) en fonction de la contrainte mécanique appliquée — Zircaloy-4, domaine α.

Régime de fluage	A ($\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$)	n	Q ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)
Sous vapeur	$1{,}85 \times 10^6$	5,0	267
Sous vide [1]	$1{,}63 \times 10^8$	5,0	316

TABLE II.4 – Paramètres de la loi de fluage identifiée pour le régime de fluage dislocations à partir des essais de fluage sous pression interne et sous vapeur sur Zircaloy-4. Comparaison avec la loi identifiée sous vide par Fréchinet [1].

II.B.3.4 Bilan pour le domaine α du Zircaloy-4

Dans le domaine α du Zircaloy-4, la comparaison entre les essais de fluage sous vapeur et sous pression interne avec les lois de fluage axial sous vide proposées par Frechinet [1] a permis d'établir que :

- La totalité des essais sous vapeur se situe dans le domaine du fluage dislocations.
- L'accord vide/vapeur n'est pas totalement satisfaisant, le facteur d'erreur est inférieur à 3 pour 83 % des essais sous vapeur. L'écart croît lorsque la température augmente, ou lorsque la contrainte diminue.
- L'anisotropie, la croissance des grains et l'oxydation ne fournissent pas une explication satisfaisante pour expliquer ce faible désaccord.
- Les microstructures obtenues après les essais de fluage sous vapeur sont comparables à celles obtenues sous vide.
- Aucun effet significatif de l'oxydation n'a été mis en évidence. Ceci est cohérent avec les observations microstructurales, qui indiquent que l'oxydation est faible dans le domaine α et que la couche de zircone se fissure durant l'essai, sans induire d'endommagement décelable au-delà de quelques microns dans le substrat métallique.

II.B.4 Comparaison vide/vapeur dans le domaine $\alpha + \beta$ du Zircaloy-4

Le domaine de température d'étude s'étend entre la température de transus $T_{\alpha/\alpha+\beta}$, environ 810 °C et la température de transus $T_{\alpha+\beta/\beta}$, autour de 1020 °C. En pratique, la température d'essai maximale considérée est 970 °C. Pour les essais réalisés au-dessus de cette température, la fraction de phase β est supérieure à 98 % et nous avons donc choisi de les présenter dans la partie suivante consacrée au domaine β.

II.B.4.1 Vitesses expérimentales de fluage sous vapeur et sous vide

Faute de loi établie sous vide pour décrire le comportement en fluage du Zircaloy-4 dans le domaine biphasé, nous comparons les résultats expérimentaux de fluage axial sous vide à ceux de fluage en pression interne sous vapeur d'eau, aux mêmes températures ou aux températures disponibles les plus proches.

En plus de l'environnement (vide contre vapeur) et du type de sollicitation mécanique (traction axiale contre pression interne), les essais sous vide et sous vapeur diffèrent aussi par leur histoire thermique. Les essais de fluage sous vide dans le domaine biphasé ont été réalisés selon deux protocoles lors de la thèse de Fréchinet [1]. Dans une première série d'essais sous vide, un maintien de 4 h à la température d'essai a été appliqué avant le début de l'essai de fluage, ce qui garantit que la fraction de phases n'évolue plus. Pour une seconde série d'essais, aucun maintien n'a été appliqué préalablement à l'essai de fluage, qui débuta donc dès la température visée atteinte (nous emploierons le terme de fluage instantané). Pour tous les essais sous vide, la vitesse de chauffage était de 50 °C min^{-1} ($\approx$ 0,8 °C s^{-1}).

Dans le cas des essais sous vapeur dans le dispositif EDGAR, un court maintien de l'ordre de 20 s est réalisé, après un chauffage rapide (25 °C s^{-1}). Compte tenu de la brièveté de ce maintien, les essais de fluage sous vapeur sont aussi considérés comme des essais de fluage instantané. Tout ceci est résumé à l'aide de la figure II.42 et de la table II.5.

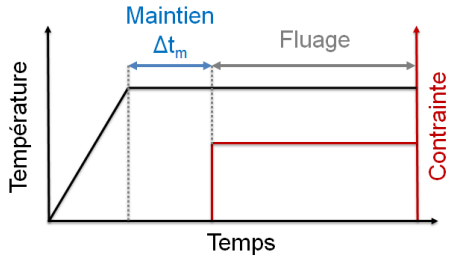


FIGURE II.42 – Schéma d'un essai de fluage avec un temps de maintien Δt_m avant application de la contrainte.

Atmosphère	Vide		Vapeur
Chargement mécanique	Traction axiale		Pression interne
Temps de maintien Δt_m	Instantané 0 s	Équilibre 4 h	Instantané 20–30 s

TABLE II.5 – Caractéristiques des essais de fluage sous vide réalisé par Fréchinet [1] et des essais de fluage sous pression et sous vapeur réalisés dans le dispositif EDGAR dans le domaine $\alpha + \beta$ du Zircaloy-4.

Température (°C)	825	850	880	900	925	950	970
Fraction de phase β à l'équilibre	0,02	0,17	0,46	0,66	0,84	0,94	0,98

TABLE II.6 – Fraction de phase à l'équilibre f_β^{eq} dans le Zircaloy-4 en fonction de la température, d'après le modèle EDGAR [40].

Les lois de fluage du domaine α et du domaine β ont été extrapolées à 825-850 °C et 950-970 °C respectivement. Le comportement de la phase β est également extrapolé en contraintes, la loi de fluage sous vide ayant été identifiée pour des contraintes faibles, inférieures à 10 MPa. À ces températures, les phases α et β sont respectivement majoritaires (table II.6) et il est donc raisonnable de s'attendre à ce que le comportement du matériau biphasé soit principalement contrôlé par celui de la phase majoritaire. Des estimations de la sensibilité à la contrainte n ont également été faites pour les résultats sous vide et sous vapeur.

L'essentiel de la comparaison dans le domaine biphasé est donné sur la figure II.43. Curieusement, la dispersion expérimentale des essais de fluage sous vapeur est plus faible dans le domaine biphasé que dans le domaine α. Les essais de fluage sous vide montrent quant à eux une excellente reproductibilité. La comparaison est compliquée par le fait que les domaines de contraintes explorés lors des essais de fluage sous vapeur et lors de ceux sous vide sont parfois disjoints.

- à 825 °C où la fraction f_β^{eq} de phase β à l'équilibre est égale à 0,02 ;

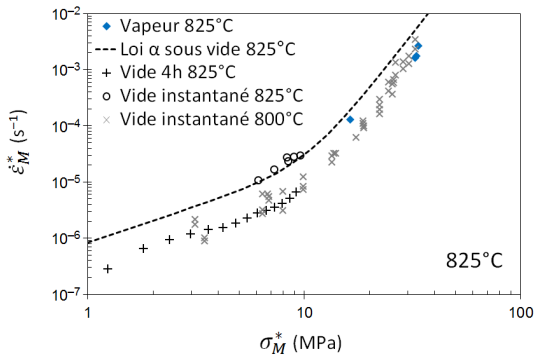
À cette température, un régime de fluage linéaire et un régime dislocations sont observés, sans aucun doute ceux de la phase α largement majoritaire. L'extrapolation de la loi de fluage du domaine α à 825 °C prédit bien les vitesses de fluage mesurées lors des essais sous vide sans maintien. Par contre, nous remarquons que les vitesses de fluage sous vide à 825 °C après un maintien de 4 h sont identiques à celles mesurées sous vide à 800 °C dans le domaine 100 % α (dans lequel aucun maintien avant fluage n'a été appliqué). Un phénomène de vieillissement thermique est à suspecter selon Fréchinet [1].

Les vitesses de fluage mesurées lors des essais sous vapeur à 825 °C coïncident avec les vitesses expérimentales sous vide à 800 et 825 °C. La loi de fluage α surestime néanmoins d'un facteur 2 à 3 la vitesse de fluage sous vapeur, comme c'était le cas dans le haut du domaine α (voir la section II.B.3).

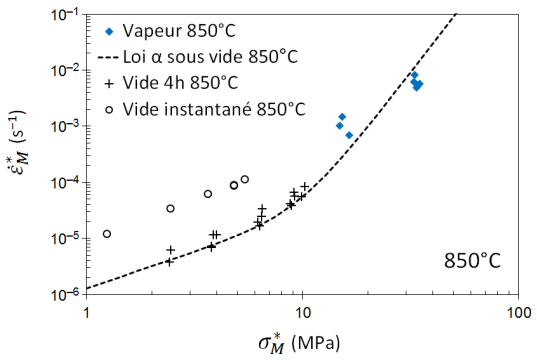
- à 850 °C où $f_\beta^{eq} = 0{,}17$;

À l'opposé du cas précédent, la loi de fluage pour la phase α extrapolée à 850 °C concorde bien avec les résultats sous vide après 4 h de maintien. Ceci indique que la phase α majoritaire (83 %) contrôle le comportement global du matériau biphasé. Les vitesses de fluage pour les essais sous vide sans temps de maintien sont jusqu'à 10 fois supérieures aux vitesses pour les essais avec maintien et à la prédiction à l'aide de la loi α.

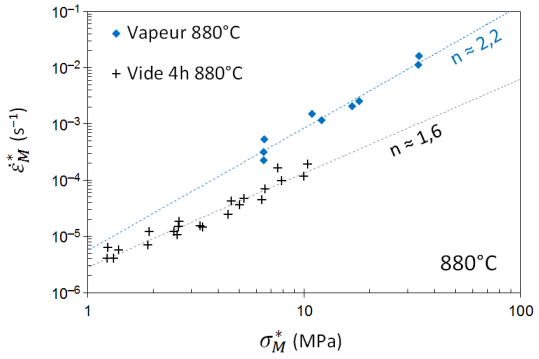
Les points expérimentaux sous vapeur sont relativement proches de la courbe de la loi de fluage de la phase α extrapolée à 850 °C. Les vitesses sous vapeur sont toutefois plus élevées vers 15 MPa et le prolongement de cette tendance pourrait concorder avec les résultats sous vide sans maintien aux plus basses contraintes.



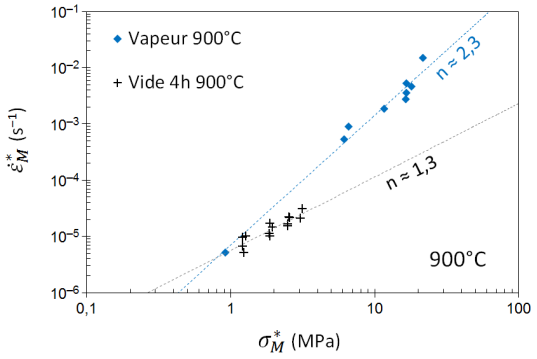
a) 825 °C



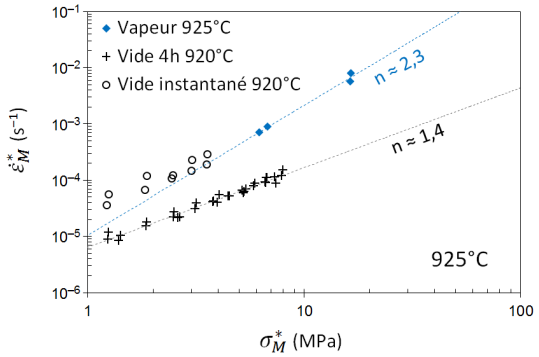
b) 850 °C



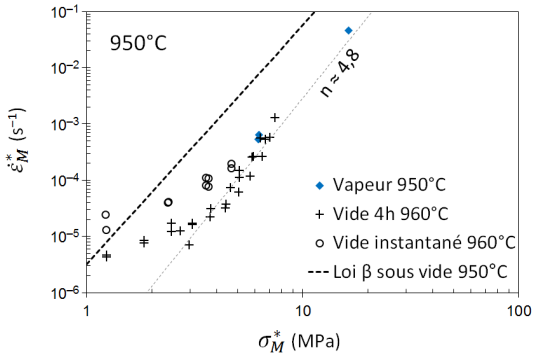
c) 880 °C



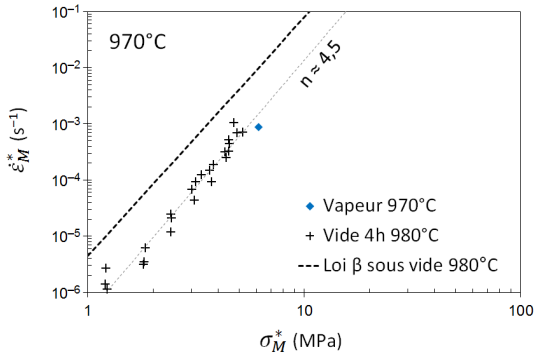
d) 900 °C



e) 925 °C



f) 950 °C



g) 970 °C

FIGURE II.43 – Essais de fluage sous pression interne et sous vapeur, essais de fluage sous vide et lois de fluage sous vide extrapolées [1] — Zircaloy-4, domaine $\alpha + \beta$.

- à 880, 900 et 925 °C où $f_\beta^{eq} = 0{,}46$, 0,66 et 0,84 respectivement ;

À ces températures, le Zircaloy-4 flue plus rapidement lors des essais en pression interne sous vapeur que lors des essais sous vide avec un maintien de 4 h. À 880 °C, l'écart, estimé dans la zone de recouvrement des domaines de contraintes testées sous vide et sous vapeur, est proche d'un facteur 5. À 900 °C, les domaines de contraintes étudiés sont disjoints, à l'exception d'un essai sous vapeur réalisé sous une contrainte inférieure à 1 MPa. La vitesse de fluage mesurée au cours de cet essai est en bon accord avec les résultats sous vide. À fortes contraintes, les vitesses de déformation observées sous vapeur sont nettement supérieures à ce que la tendance sous vide avec maintien suggère. À 925 °C, l'écart vide/vapeur est de l'ordre d'une décade, mais il intègre un petit effet de température (les essais sous vide ont été réalisés à 920 °C). Les sensibilités à la contrainte sont stables dans l'intervalle de température : $n \sim 1{,}4$ pour le fluage sous vide et 2,2 pour le fluage sous vapeur.

Pour l'essai sous vide sans temps de maintien réalisé à 925 °C, les vitesses de fluage mesurées au cours de cet essai sont encore une fois nettement supérieures à celles sous vide après un temps de maintien (facteur de 5 à 10 environ). Par ailleurs, si l'on prolonge à basses contraintes la tendance observée sous vapeur (ligne bleue en pointillés), ces résultats semblent s'y inscrire.

- à 950 et 970 °C où $f_\beta^{eq} = 0{,}94$ et 0,99 respectivement ;

Aux températures les plus élevées, les données sous vapeur sont peu nombreuses. Les essais sous vapeur se placent dans le domaine du fluage dislocations et sont en bon accord avec les essais sous vide après maintien de 4 h. À 970 °C, la vitesse de déformation sous vapeur est légèrement plus faible mais cela doit être dû à la différence de température (10 °C). À 950 °C, la différence de vitesse de fluage entre essais sous vide sans et après maintien est plus faible qu'aux températures inférieures : elle est de l'ordre d'un facteur 3 à 4 et s'amenuise quand la contrainte augmente, pour devenir négligeable à partir de 5 MPa. Notons que les données sous vapeur ont été obtenues pour des contraintes supérieures.

Avec une fraction de phase supérieure à 0,9, la phase β doit vraisemblablement piloter le comportement du matériau. L'exposant de Norton apparent, $n \sim 4{,}5$, proche de celui reporté dans le domaine β, confirme cette intuition [1]. Néanmoins, le matériau biphasé (90 % β) est plus résistant au fluage que ce que prévoit l'extrapolation de la loi du domaine β.

II.B.4.2 Microstructures des gaines testées en fluage sous vapeur

Les microstructures d'une sélection de gaines testées en fluage sous vapeur ont été observées en microscopie optique (figure II.44). Les grains α sont équiaxes à toutes les températures et leur taille reste de l'ordre de 10 µm pour les essais courts. Par contre, les grains ont grossi significativement lors de l'essai long à 900 °C (figure II.44d).

La phase ex-β est difficile à deviner sur les micrographies. Elle se situe aux joints de grains α à 880 °C. À l'équilibre, la fraction de phase à cette température est égale à 0,46 mais cet essai ayant seulement duré 150 s, la fraction de phase β dans le matériau est inférieure à cette valeur. Une analyse de la micrographie présentée par binarisation puis seuillage permet d'estimer la fraction de phase ex-β à environ 0,15±0,05 (voir l'annexe F). En parallèle, d'après une simulation à l'aide du modèle EDGAR [40] de l'évolution de la fraction de phase β au cours de l'essai, sa valeur à la fin de l'essai de fluage, avant le refroidissement, est d'environ 0,30. Ces deux valeurs sont bien inférieures à la valeur à l'équilibre mais elles ne coïncident pas. En effet, le refroidissement après essai n'est pas contrôlé et peut être lent. Du fait de la faible trempabilité du Zircaloy-4, on ne peut écarter la possibilité que la transformation de phases $\beta \longrightarrow \alpha$ s'opère plutôt par re-croissance des grains α que par le processus martensitique à l'origine de la structure de Widmanstätten de la phase ex-β. Dans ce cas, l'estimation de la fraction de phase β après le retour à la température ambiante sous-estimera la fraction réelle

à la température d'essai, ou pire encore, il n'y aura plus de trace observable de l'existence de la phase β. En conséquence, l'observation de la microstructure après essai ne permet pas de valider la simulation faite à l'aide du modèle EDGAR, ni d'estimer la taille des grains β.

La morphologie des microstructures observées après les essais sous vapeur courts correspond à celles observées sous vide pour les essais sans maintien (figure II.45b). La phase β se trouve sous forme de liseré aux joints de grains. Après le maintien de 4 h sous vide, la phase β se trouve plutôt concentrée aux joints triples. Comme dans le domaine α, les épaisseurs de zircone des gaines testées dans le domaine biphasé restent faibles, inférieures à 10 µm car les essais de fluage sont pour la plupart très courts (quelques minutes). Seule la gaine de l'essai sous vapeur à 900 °C sous 2 bar présente une oxydation significative : la couche de zircone mesure environ 20 µm. Ceci est dû à la durée exceptionnelle de l'essai, de l'ordre de l'heure. Néanmoins, pour cet essai, la vitesse de fluage a été estimée à son début, lorsque l'oxydation était très faible. Comme aux températures inférieures, la couche de zircone des gaines testées en fluage sous vapeur est traversée de nombreuses fissures. Ces fissures sont ouvertes, ré-oxydées et pénètrent dans le métal sur une dizaine de microns, ce qui révèle une fissuration durant l'essai (figure II.45a).

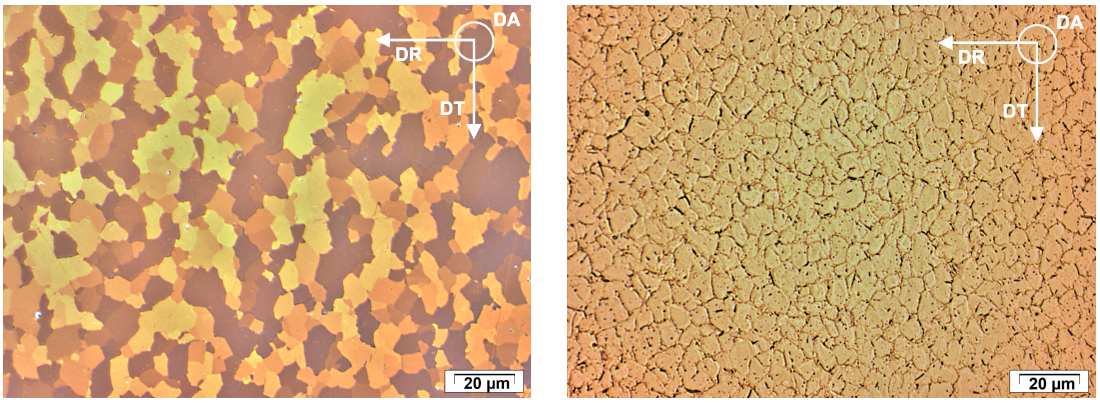
II.B.4.3 Discussion : comportement en fluage dans le domaine $\alpha + \beta$

Rappelons d'abord brièvement que dans cette partie, nous comparons, deux à deux, trois types d'essai de fluage : essai sous vide après maintien de 4 h, essai sous vide instantané et essai sous vapeur instantané.

Concernant d'abord le bas du domaine biphasé, le fait qu'à 825 °C, les vitesses de fluage sous vide après maintien de 4 h soient identiques à celles à 800°C doit être associé à un phénomène de vieillissement thermique. Pour les basses contraintes, dans le domaine linéaire de fluage, la croissance de la taille des grains α pendant le maintien en température est une explication raisonnable. En effet, à 825 °C, la fraction de phase β est trop faible pour bloquer les joints des grains α, ces derniers croissent librement. La résistance au fluage diffusionnel s'en trouve accrue. La loi de fluage α ne tient pas compte de ce phénomène, car les essais de fluage sous vide dans le domaine 100 % α, sur lesquels elle a été identifiée, ont été réalisés sans maintien préalable [1]. Par conséquent, l'extrapolation de cette loi à 825 °C surestime les vitesses sous vide après maintien, et concorde plutôt avec les vitesses de fluage sous vide sans temps de maintien, pour lesquels la taille de grains n'a pas évolué. Par contre, à 850 °C, la fraction de phase β est suffisante pour bloquer la croissance des grains α (qui reste la phase majoritaire) et par conséquent l'extrapolation de la loi de fluage α concorde bien avec les résultats sous vide après maintien. Le fluage instantané plus rapide est cette fois-ci causé par un nouveau phénomène, discuté dans le paragraphe suivant. Cependant cette explication ne convient pas pour les fortes contraintes, pour lesquelles l'écart persiste entre les résultats sous vide avec maintien et sans maintien, car le régime de fluage type dislocations, qui prédomine, dépend peu de la taille de grains. En tout cas, cette hypothèse de croissance des grains n'a malheureusement pas pu être confrontée à l'observation des microstructures des gaines après les essais sous vide à 825 et 850 °C.

C'est entre 880 et 925 °C que les écarts les plus importants sont constatés entre d'un côté les essais sous vide après maintien de 4 h, et de l'autre les essais sous vide et sous vapeur sans maintien [9]. Sans maintien préalable, le matériau flue significativement plus vite, jusqu'à un facteur 10. L'interprétation de cet écart peut faire appel à plusieurs phénomènes physiques, qui ont été présentés dans la section II.A.3 :

9. le maintien de 20-30 s est négligeable.



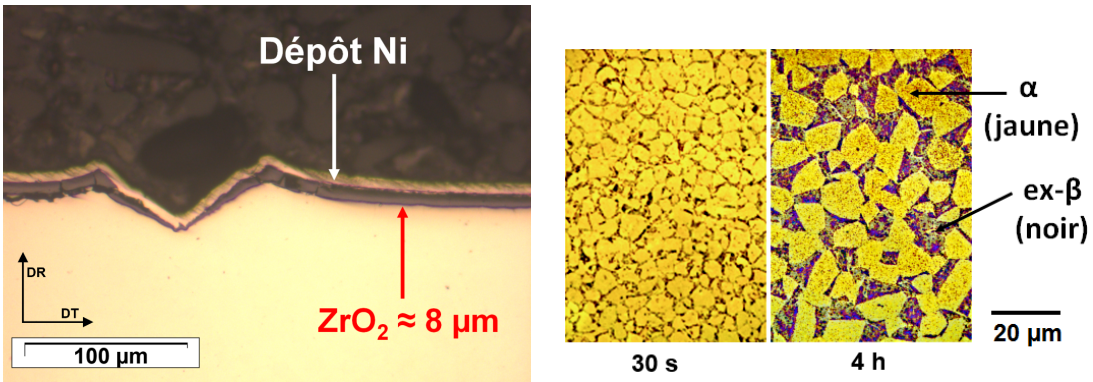
a) Vapeur – 850 °C – 20 bar – 200 s

b) Vapeur – 880 °C – 15 bar – 150 s

c) Vapeur – 900 °C – 15 bar – 120 s, court

d) Vapeur – 900 °C – 2 bar – 4600 s, long

FIGURE II.44 – Microstructures après essais de fluage sous vapeur en pression interne sur Zircaloy-4 dans le domaine $\alpha + \beta$ — micrographies optiques en lumière blanche ou polarisée.



a) Vapeur – 900 °C – 15 bar – 120 s

b) Vide – 900 °C – 30 s et 4 h

FIGURE II.45 – a) Vue en coupe de la zircone formée à la surface externe d'une gaine lors d'un essai de fluage en pression interne sous vapeur à 900 °C pendant 0 s et b) microstructures après un traitement thermique sous vide à 900 °C pendant 30 s et 4 h [1] — micrographies optiques sur Zircaloy-4.

Effet de la taille des grains α

Si la taille de grain augmente significativement au cours du maintien, la résistance au fluage diffusionnel sera fortement améliorée. Nous avons vu cependant que la taille des grains α est relativement stable dans le domaine biphasé, en dessous de 920 °C [149] [1]. Après 4 h de maintien à 900 °C, la taille des grains α augmente de 50 % seulement (voir figure II.45b et [1]). La vitesse de fluage diffusionnel est alors divisée par 3 au maximum, en prenant un mécanisme de Coble sensible au cube de la taille de grains.

Effet de la taille des grains β

En s'appuyant sur les résultats de Trego sur le M5® [3], la taille des grains β doit aussi être prise en compte. En effet, le mécanisme diffusionnel de Coble mis en évidence par Trego dans la phase β du M5® a toutes les raisons d'exister également dans le Zircaloy-4. Dans ce cas, lorsque la phase β tout juste germée se trouve sous forme de fins liserés aux joints des grains α, sa taille de grains est très faible et la vitesse de fluage diffusionnel dans la phase β élevée. À l'opposé, après le maintien de 4 h, la morphologie de la microstructure autorise une taille de grains β plus grande. Un calcul indicatif de l'effet sur la vitesse de fluage d'une variation de la taille de grains est fait à l'aide de la figure II.45b. Sans maintien, la taille des grains β est faible et difficile à estimer, fixons comme ordre de grandeur 1 µm. Après le maintien, la taille des grains β est plutôt de l'ordre de 5 µm. Cette variation de taille divise par 125 la vitesse de fluage selon le mécanisme de Coble, ce qui est largement supérieur à l'écart observé expérimentalement. Cependant, ce facteur 125 doit être abaissé pour deux raisons. D'abord, avec l'augmentation de la taille des grains β, le fluage dislocations peut prendre le relais dans la phase β comme mécanisme dominant. Deuxièmement, l'effet qui en résulte à l'échelle du matériau biphasé doit être pondéré par la fraction de phase β.

Effet de la morphologie de la microstructure

Lors de la transformation de phases $\alpha \longrightarrow \beta$, la phase β se forme initialement et principalement aux joints de grains α. Le liseré ainsi formé de phase β ductile et molle permet un glissement facilité aux interphases, conférant au matériau un caractère superplastique (voir la section II.A.3 et [92]). Cette microstructure est bien celle observée pour les gaines testées en fluage instantané, sous vide ou sous vapeur (voir les figures II.44 et II.45b). Après le maintien de 4 h, la phase β s'est concentrée aux joints triples et le caractère superplastique est perdu. Le matériau est plus résistant au fluage après un maintien. Selon le modèle proposé par Ashby et Verrall [173], le fluage par glissement aux joints de grains est environ 10 fois plus rapide que celui gouverné par un mécanisme purement diffusionnel (Coble ou Nabarro-Herring). Comme l'avait noté Fréchinet [1], ceci est de l'ordre de grandeur de l'écart observé entre les essais de fluage sous vide avec maintien et ceux sous vide de fluage instantané.

Effet d'une interaction entre le chargement mécanique et la transformation de phases

Après le maintien de 4 h, l'essai de fluage débute dans un matériau à l'état de quasi-équilibre du point de vue de la transformation de phases $\alpha \longrightarrow \beta$. À l'opposé, pour les essais de fluage instantané, le matériau et la fraction de phase β évoluent au cours de l'essai, sous une sollicitation mécanique. Fréchinet a mis en évidence un phénomène de plasticité de transformation (voir la section II.A.3). Ceci se traduit par une déformation supplémentaire, qui croît avec l'avancement de la transformation de phases. Ce phénomène a été observé, et est significatif, à basses contraintes, autrement dit dans le domaine où ont été réalisés les essais de fluage instantané sous vide. Par contre, la contribution de la plasticité de transformation, extrapolée et estimée par des calculs par éléments finis [1], serait négligeable à forte contraintes, c'est-à-dire pour les pressions appliquées lors des essais de fluage instantané sous vapeur.

Au dessus de 950 °C, le comportement du matériau biphasé est essentiellement gouverné par le régime de fluage dislocations de la phase β majoritaire ($> 90\,\%$ à l'équilibre). Cependant un écart de l'ordre d'une décade existe entre les résultats expérimentaux et la loi de la phase β extrapolée. Nous avons dit que le régime de fluage dislocations est insensible à la taille de grains, ce n'est pas tout à fait exact. Trego propose un mécanisme de durcissement de type Hall-Petch dans le M5®. Il est actif dans le régime de fluage dislocations de la phase β, pour une taille de grains inférieure à 50-100 µm. Nous pouvons raisonnablement supposer qu'un tel mécanisme agit également dans le Zircaloy-4. Dans ce cas, dans le domaine 100 % β, la taille de grains est de l'ordre de 500 µm et cet effet de renfort est absent et par conséquent la loi de fluage pour la phase β identifiée par Fréchinet ignore cet effet durcissant [1]. Dans le haut du domaine biphasé du Zircaloy-4 (950-1000 °C), nous pouvons également transposer les résultats de Trego sur le M5®. La phase β est majoritaire mais la croissance des grains β est bloquée par la phase α résiduelle à une valeur inférieure à 50-100 µm et l'effet de renfort de type Hall-Petch est actif. En utilisant les tailles de grains β mesurées par Trego dans le M5® à des températures équivalentes du point de vue de la fraction de phase β, une estimation de l'effet de renfort peut être faite. À 900 et 920 °C (équivalent dans le Zircaloy-4 à 950 et 990 °C respectivement), les tailles de grains sont respectivement de 20 et 42 µm. Le facteur de durcissement par effet Hall-Petch serait alors de l'ordre de 7 à 25 et de 1,5 à 6 à 950 et 980 °C respectivement. Ces intervalles, bien que larges, sont cohérents avec les écarts observés expérimentalement.

Toujours au dessus de 950 °C, nous avons observé que le temps de maintien a un effet sur la vitesse de fluage seulement aux contraintes faibles, où seules des données sous vide existent. À fortes contraintes, dans le régime du fluage dislocations, les vitesses de fluage instantané sous vapeur sont très proches des vitesses de fluage sous vide après maintien.

Effet de l'oxydation

Suite à cette comparaison dans le domaine biphasé, un effet de l'oxydation est-il décelable ? Bien qu'ils aient été obtenus dans des domaines de contraintes disjoints, les résultats de l'essai de fluage instantané sous vide et ceux des essais de fluage instantané sous vapeur à 925 °C semblent concorder. Pour une contrainte donnée de 6 MPa, les évolutions des vitesses de fluage lors des essais de fluage instantané sous vide et sous vapeur semblent tout à fait similaires, bien que le recouvrement soit limité (voir la figure II.46). Cela signifie que **l'écart entre le comportement en fluage sous vide après maintien et celui sous vapeur serait essentiellement expliqué par la différence de temps de maintien avant fluage**. Les domaines de contraintes des essais de fluage instantané sous vide et sous vapeur étant disjoints, cette analyse reste à l'état d'hypothèse.

Plusieurs phénomènes physiques en relation avec cette différence de temps de maintien — croissance de la taille de grains, glissement aux joints, plasticité de transformation — sont susceptibles d'expliquer l'écart de comportement entre fluage instantané et fluage après temps de maintien. En raison de la faible trempabilité du Zircaloy-4 et des conditions d'essai, la validation de ces mécanismes ne peut être réalisée en se basant sur l'observation de la microstructure après refroidissement, non représentative de la microstructure durant l'essai. Le comportement en fluage du matériau dans le domaine biphasé est donc particulièrement complexe. L'écart vide/vapeur semble être essentiellement expliqué au premier ordre par la différence de temps de maintien et il est difficile d'estimer si l'oxydation joue un rôle, même au second ordre. **Nous considérerons donc que l'oxydation ne semble pas avoir d'effet significatif sur le comportement en fluage dans le domaine biphasé du Zircaloy-4**.

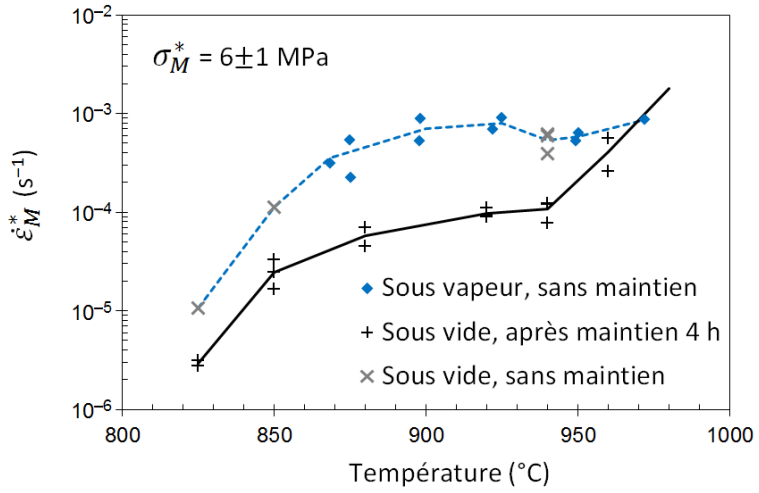


FIGURE II.46 – Évolution de la vitesse de fluage sous 6 MPa en fonction de la température — essais de fluage instantané en pression interne sous vapeur (données EDGAR), de fluage axial instantané sous vide et de fluage axial sous vide après un maintien de 4 h [1].

II.B.4.4 Bilan pour le domaine $\alpha + \beta$ du Zircaloy-4

Dans le domaine $\alpha+\beta$ du Zircaloy-4, la comparaison entre les essais de fluage sous vapeur et sous pression interne avec les résultats sous vide (essais avec ou sans temps de maintien, lois de fluage monophasées extrapolées à partir d'essais sans maintien) a permis d'établir que :

- À proximité des domaines monophasés ($f_{beta} < 10\,\%$ ou $f_{beta} > 90\,\%$), les régimes de fluage observés dans le domaine biphasé sont ceux de la phase majoritaire mais les extrapolations des lois prédisent mal les vitesses de fluage expérimentales. Des phénomènes de « vieillissement thermique » et de croissance des grains sont suspectés.
- Les vitesses de fluage mesurées lors des essais de fluage instantané sous vide sont systématiquement plus élevées, de l'ordre d'une décade, par rapport aux vitesses mesurées lors des essais de fluage sous vide après un maintien de 4 h dans tout le domaine biphasé.
- Entre 880 et 925 °C, les vitesses de fluage instantané sous vapeur sont proches des vitesses de fluage instantané sous vide, et donc plus élevées que les vitesses de fluage sous vide après maintien. L'écart avec ces dernières est de l'ordre d'une décade. Par contre, à proximité des températures de transus, l'accord entre le fluage sous vapeur et le fluage sous vide après maintien est satisfaisant.
- Ces observations semblent montrer que **l'écart de vitesse entre essais sous vide et sous vapeur est au premier ordre expliqué par la différence de temps de maintien avant fluage**. Les phénomènes physiques sous-jacents restent incertains : morphologie et croissance des grains, superplasticité, interaction entre la transformation de phases et le chargement mécanique etc.
- L'observation des microstructures ne permet pas de tester l'importance relative de ces différents phénomènes, à cause de la faible trempabilité du Zircaloy-4 et des conditions d'essai.
- À la différence du temps de maintien, l'oxydation ne semble donc pas avoir d'effet significatif sur le comportement en fluage dans le domaine biphasé. Cela est cohérent avec les épaisseurs faibles de zircone et de phase $\alpha(O)$ observées.

II.B.5 Comparaison vide/vapeur dans le domaine β du Zircaloy-4

Le domaine de température d'étude s'étend entre 1000 et 1100 °C, la température de transus $T_{\alpha+\beta/\beta}$ dans le Zircaloy-4 étant proche de 1020 °C. Seulement cinq essais de fluage sous vapeur sur Zircaloy-4 ont été réalisés à ces températures élevées : deux essais sous 10 bar (6,4 MPa) à 1000 et 1030 °C et trois essais sous 6 bar (3,5 MPa) à 1000 °C.

Pour compléter cette base expérimentale, nous avons réalisé un essai supplémentaire de fluage sous vapeur en pression interne, en respectant le protocole en vigueur pour ce type d'essai (voir la section II.B.1). Nous avons choisi les conditions expérimentales dans le but de favoriser l'oxydation, et donc de maximiser son effet potentiel sur le comportement en fluage. Ainsi, la température d'essai choisie est élevée, 1100 °C, et la pression imposée faible, 5 bar (2,8 MPa), pour maximiser la durée de l'essai. À la différence des autres essais, cet essai de fluage n'a pas été mené jusqu'à la rupture mais interrompu au bout de 600 s. Les caractéristiques des 6 essais sont rassemblées dans la table II.7. Les durées reportées sont les durées de fluage, pendant lesquelles la pression est appliquée. Pour obtenir la durée totale de maintien à la température d'essai, il faut ajouter 25 s [10].

Essai[1]	Température (°C)	Pression (bar)	Contrainte équivalente (MPa)	Durée (s)
Zy4-1000-1	1000	10	6,4	26
Zy4-1030-1	1030			11
Zy4-1000-2	1000	6	3,5	37
Zy4-1000-3				78
Zy4-1000-4				1425
Zy4-1100-1	1100	5	2,8	602

[1] Base de données EDGAR, à l'exception de l'essai Zy4-1100-1 réalisé pour cette étude.

TABLE II.7 – Caractéristiques des essais de fluage sous vapeur et sous pression interne réalisés dans le domaine β du Zircaloy-4.

II.B.5.1 Déroulement de l'essai de fluage à haute température

Les courbes expérimentales des essais de fluage à 1000, 1030 et 1100 °C sont données sur les figures II.47 à II.50. Sur la figure II.47, les évolutions de la déformation au cours du temps pour les essais de fluage Zy4-1000-1 et Zy4-1030-1 ont l'allure habituellement observée pour les essais de fluage sous pression interne, avec une accélération de la déformation (à comparer à la figure II.32). Les deux essais sont de courte durée (<1 min) et représentés par peu de points expérimentaux. Enfin, le niveau de déformation homogène à rupture est significatif, de l'ordre de 10 à 20 %, mais il est bien inférieur aux niveaux atteints entre 600 et 900 °C, de l'ordre de 30 à 80 %.

Les quatre autres essais de fluage, réalisés sous une pression plus faible (5-6 bar) se sont déroulés d'une manière radicalement différente (figures II.48 à II.50). La vitesse de déformation diminue rapidement en début d'essai. Ensuite, l'essai est interrompu suite à la fissuration de la gaine et à la dépressurisation. Notons la bonne reproductibilité pour les trois essais de fluage à 1000 °C, à l'exception du temps à rupture. En effet, la fissuration se produit soit rapidement (essais Zy4-1000-2 et -3), soit après une durée considérable (Zy4-1000-4). L'essai

10. Valeur moyenne du temps de stabilisation à la température d'essai, compris entre 20 et 30 s environ, avant que la pression ne soit imposée.

Zy4-1100-1 a été interrompu au bout de 600 s, sans que la rupture ou la fissuration ne se soient produites. Dans tous les cas, les niveaux de déformation sont faibles, inférieurs à 3 %.

Un changement dans le comportement en fluage sous vapeur du matériau apparaît donc : lorsque la pression appliquée diminue de 10 à 5−6 bar, l'évolution de la vitesse de déformation au cours de l'essai s'inverse. Dans ce dernier cas, la rupture de la gaine semble à première vue assez aléatoire.

De tels transitoires de la vitesse de déformation n'ont été observés, ni sous vide pour des contraintes et des températures comparables [1], ni sous vapeur, dans le cadre de cette étude, à des températures inférieures. Il ne faut donc pas l'associer au stade primaire du fluage au sens où on l'entend habituellement mais à un autre effet transitoire qui pourrait être ici attribué à l'environnement. Pour étudier ce phénomène plus précisément, la vitesse de déformation a été mesurée sur plusieurs intervalles de temps, comme cela est indiqué sur les figures II.49 et II.50.

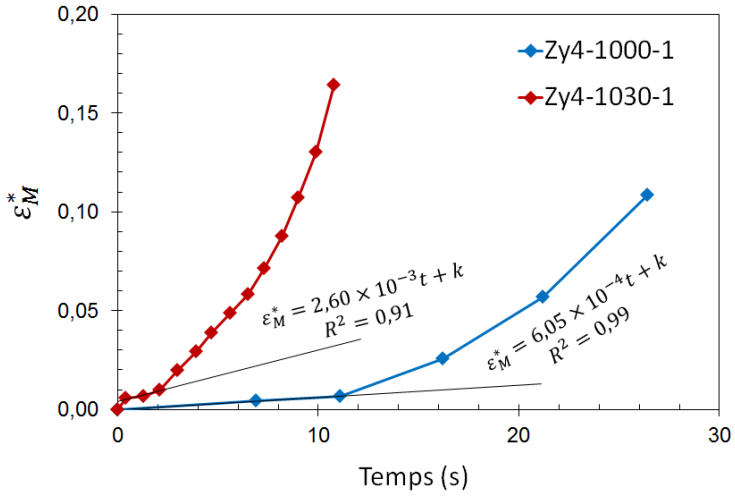


FIGURE II.47 – Déformation vraie équivalente ϵ_M^* en fonction du temps. Essais de fluage à 1000 et 1030 °C, sous 10 bar ($\sigma_M^* = 6$ MPa) de pression interne et sous vapeur sur Zircaloy-4.

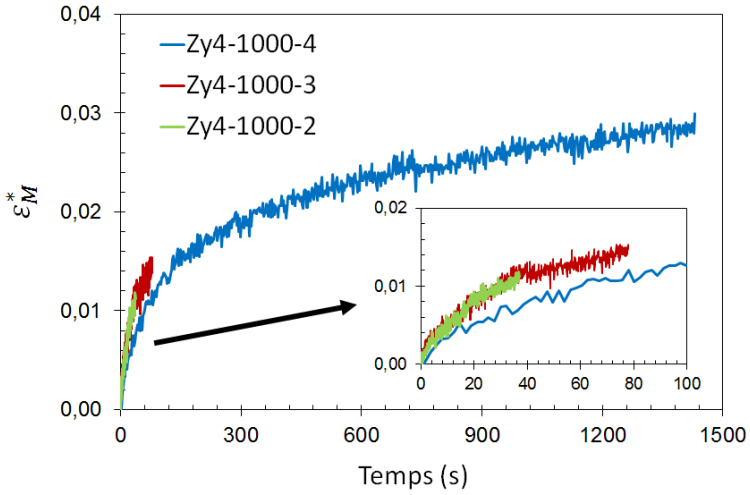


FIGURE II.48 – Déformation vraie équivalente ϵ_M^* en fonction du temps. Essais de fluage à 1000 °C, sous 6 bar ($\sigma_M^* = 3{,}5$ MPa) de pression interne et sous vapeur sur Zircaloy-4.

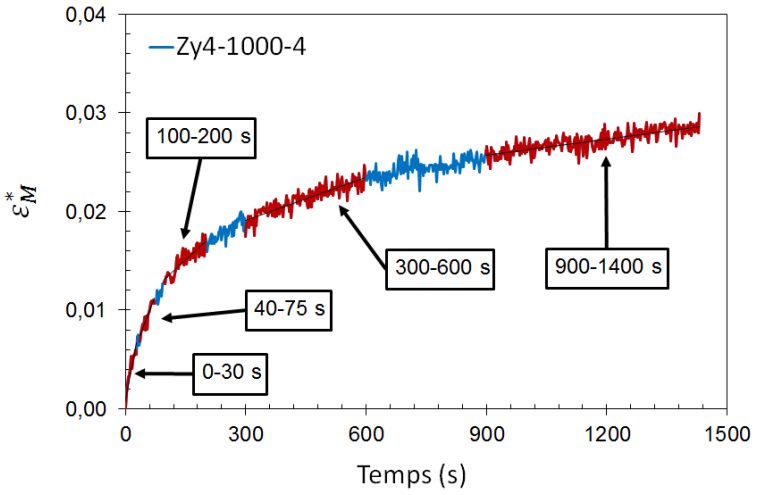


FIGURE II.49 – Déformation vraie équivalente ϵ_M^* en fonction du temps. Essai de fluage Zy4-1000-4 à 1000 °C, sous 6 bar ($\sigma_M^* = 3{,}5$ MPa) de pression interne et sous vapeur sur Zircaloy-4. Les intervalles de temps sur lesquels la vitesse de fluage a été estimée sont en rouge.

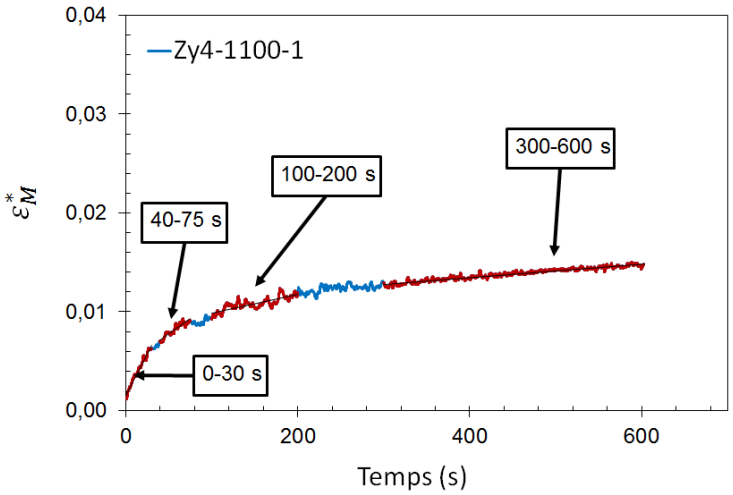


FIGURE II.50 – Déformation vraie équivalente ϵ_M^* en fonction du temps. Essai de fluage Zy4-1100-1 à 1100 °C, sous 5 bar ($\sigma_M^* = 2{,}8$ MPa) de pression interne et sous vapeur sur Zircaloy-4. Les intervalles de temps sur lesquels la vitesse de fluage a été estimée sont en rouge.

II.B.5.2 Vitesses expérimentales de fluage sous vapeur et prédictions sous vide

Les vitesses de fluage expérimentales sous vapeur sont comparées aux prédictions, faites à l'aide de la loi de fluage sous vide identifiée pour la phase β par Fréchinet [1]. Le domaine de températures et de contraintes explorés sous vide est à peu près comparable au domaine exploré sous vapeur, la contrainte maximale imposée sous vide étant de 3 MPa. Pour réaliser les prédictions sous vide pour chaque intervalle de temps sur lequel une vitesse de fluage sous vapeur a été estimée, nous avons choisi d'utiliser une contrainte vraie moyennée sur l'intervalle, intégrant l'effet de structure. Cet effet est significatif seulement pour les essais Zy4-1000-1 et Zy4-1030-1, les déformations atteintes au cours des autres essais étant faibles. Les évolutions du rapport entre la vitesse de fluage expérimentale sous vapeur en fonction de la racine carrée du temps et la prédiction sous vide sont données sur la figure II.51. En abscisse, les temps correspondent au milieu des intervalles sur lesquels la vitesse de fluage sous vapeur a été estimée. Nous avons choisi une représentation en fonction de la racine carrée

du temps car les cinétiques d'oxydation au-dessus de 1000 °C sont des lois paraboliques (voir la section I.B.7).

Pour l'ensemble des essais de fluage sous vapeur, la vitesse de déformation initiale est significativement inférieure à la vitesse prédite sous vide (facteur 3 à 20). Pour les deux essais réalisés sous 10 bar ($\sigma_M^* = 6$ MPa), la vitesse de déformation augmente et en fin d'essai, sa valeur se rapproche de la valeur prédite sous vide. Parmi ces deux essais, celui réalisé à 1100 °C se démarque du reste des essais par un écart vide/vapeur initial plus important, de l'ordre d'un facteur 20. Pour les essais sous 5−6 bar ($\sigma_M^* = 2{,}8$-$3{,}5$ MPa), l'écart vide/vapeur s'accroît de plus en plus lentement, atteignant un facteur 200 en fin d'essai. L'écart vide/vapeur est d'autant plus fort que la température est élevée.

Le comportement en fluage sous vapeur du Zircaloy-4 se démarque donc nettement de celui en fluage sous vide à haute température. Ainsi, pour une contrainte donnée, la résistance au fluage **sous vide** ne varie pas dans le temps et diminue lorsque la température d'essai augmente alors que, dans **un environnement de vapeur**, la résistance au fluage augmente au cours du temps et lorsque la température augmente. L'augmentation de la résistance au fluage de la gaine est donc corrélée à son oxydation, qui dépend des mêmes grandeurs : le temps et la température.

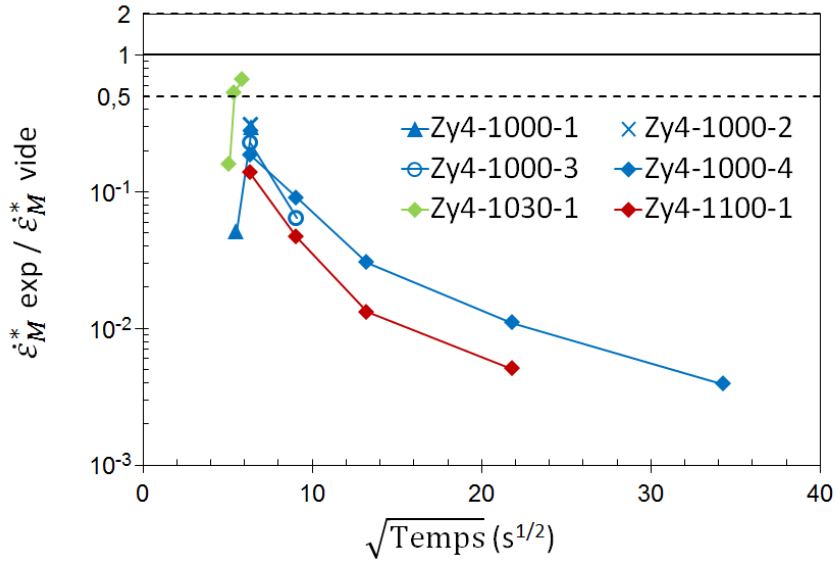
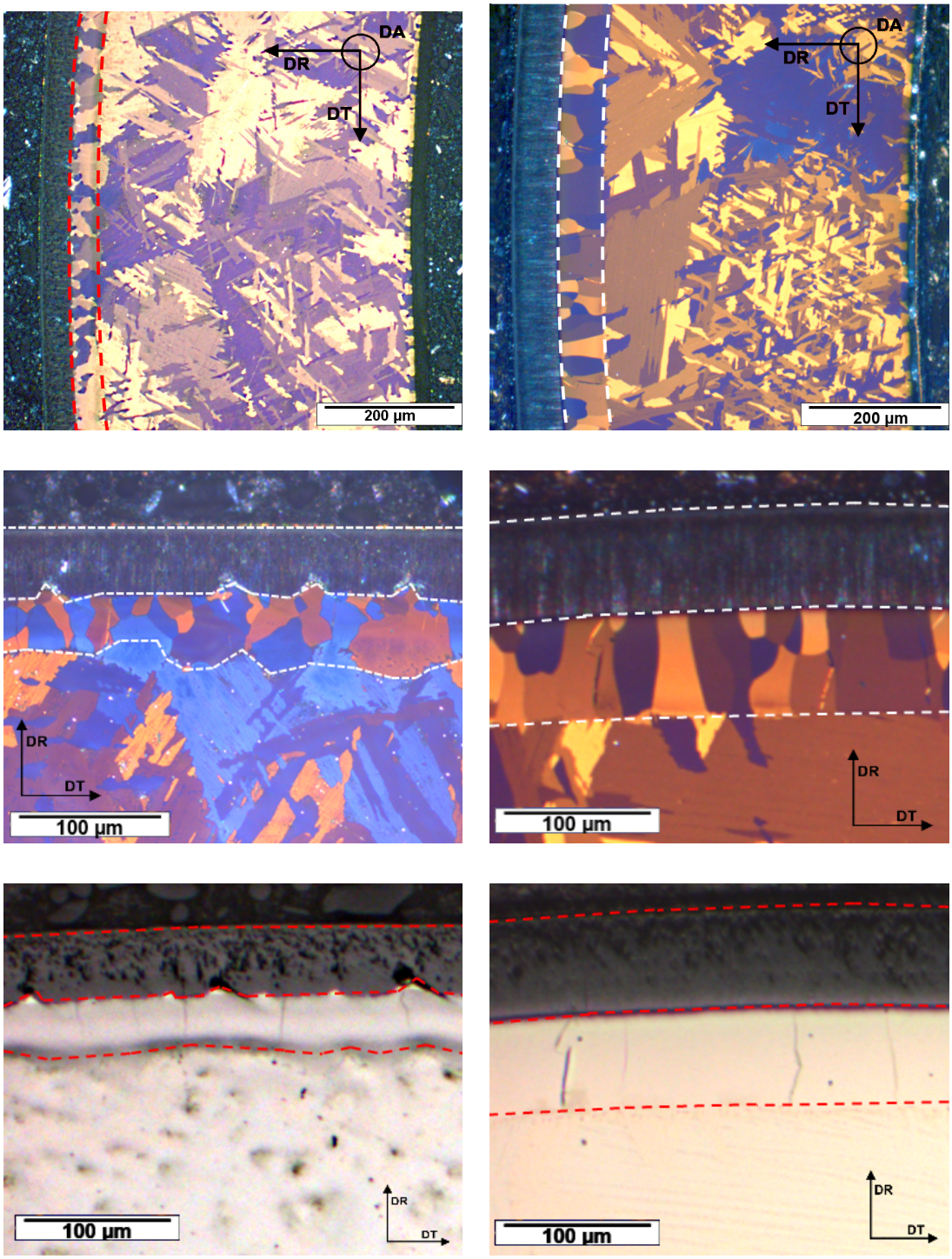


FIGURE II.51 – Rapport entre la vitesse de fluage expérimentale, sous vapeur et pression interne, et la vitesse calculée selon la loi de fluage axial sous vide (table II.1 [1]) en fonction de la racine carrée du temps — Zircaloy-4, domaine β.

II.B.5.3 Microstructure des gaines testées en fluage sous vapeur

Les microstructures des gaines Zy4-1000-4 et Zy4-1100-1 ont été observées par microscopie optique (figure II.52). Pour les deux gaines, le substrat ex-β possède une structure de type Widmanstätten, laissant deviner les joints des anciens grains β, dont la taille dépassait largement 100 µm. La microstructure du substrat est donc identique à celle observée après les essais de fluage axial sous vide dans des conditions similaires (voir figure II.53 [1]).

Par contre, à la surface externe des gaines, d'épaisses couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ sont visibles. Les interfaces entre les couches sont clairement définies et les épaisseurs des couches sont relativement constantes. Une structure colonnaire se devine dans la couche de zircone. Il n'y a pas de fissure observable à cette échelle dans la couche de zircone.



a) Zy4-1000-4 : 1000 °C – 6 bar – 1425 s b) Zy4-1100-1 : 1100 °C – 5 bar – 602 s

FIGURE II.52 – Microstructures après essais de fluage sous vapeur en pression interne sur Zircaloy-4 dans le domaine β — micrographies optiques en lumière blanche ou polarisée.

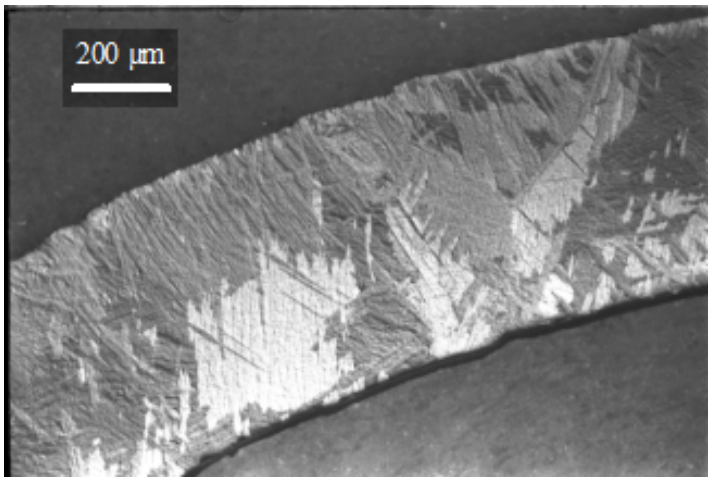


FIGURE II.53 – Microstructure après un essai de fluage axial sous vide sur Zircaloy-4 dans le domaine β à 1050 °C — micrographie optique [1].

Essai	Épaisseur (µm)			
	Expérience		Simulation	
	ZrO_2	$\alpha(O)$	ZrO_2	$\alpha(O)$
Zy4-1000-4 (1000 °C – 1425 s)	48±5	45±10	35	45
Zy4-1100-1 (1100 °C – 602 s)	68±5	67±10	50	55

TABLE II.8 – Épaisseurs moyennes des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ mesurées et prédites à l'aide des données DEZIROX + CINOG BP [42] — Essais de fluage sous vapeur et pression interne sur Zircaloy-4.

La couche de phase $\alpha(O)$ est constituée de grains, équiaxes ou allongés dans la direction radiale. Leurs dimensions sont typiquement de l'ordre de l'épaisseur de la couche $\alpha(O)$, ou de la moitié de l'épaisseur de celle-ci. Des fissures transgranulaires, fines et traversantes, sont distinguables dans la couche $\alpha(O)$. Leurs faibles ouvertures suggèrent une fissuration à froid, durant la préparation de l'échantillon ou peut-être au cours du refroidissement. Cabrera a montré que des fissures étaient toujours visibles dans la couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée à haute température et que leur nombre peut dépendre de la qualité du polissage [22].

On remarque sur la surface interne des gaines la présence d'une fine couche de phase $\alpha(O)$ mais pas de zircone. L'espace à l'intérieur de la gaine est normalement pressurisé avec de l'hélium. Mais une faible quantité d'oxygène qui peut parfois subsister dans cet espace peut réagir avec le zirconium. La faible pression partielle d'oxygène favorise l'existence de la phase $\alpha(O)$ au détriment de la zircone. Par la suite, on négligera cette couche, d'épaisseur faible (< 5 µm soit moins de 1 % de l'épaisseur totale).

Pour les deux essais, les épaisseurs des couches externes de zircone et de phase $\alpha(O)$ représentent une fraction significative — environ 20 % — de l'épaisseur totale de la gaine. Durant l'essai, la gaine se trouve donc être un matériau stratifié, composé de trois couches : la zircone, la phase $\alpha(O)$ et le substrat en phase β. Les épaisseurs ont été mesurées par microscopie optique, sur cinq secteurs angulaires différents (voir l'annexe F). Les résultats sont montrés sur la table II.8, où ils sont comparés aux prédictions faites à l'aide des données d'oxydation obtenues sur les dispositifs DEZIROX et CINOG BP [42]. Pour ces prédictions, seul le temps de maintien à la température de fluage a été pris en compte, les étapes de chauffage et de refroidissement ont été exclues. Ceci conduit à une sous-estimation des épaisseurs

ne dépassant pas 5 µm.

Pour les deux essais et pour les deux couches, les valeurs expérimentales des épaisseurs sont significativement supérieures aux prédictions. Cet écart ne s'explique pas complètement par le fait que la simulation ne tient pas compte de l'oxydation au chauffage et au refroidissement, qui représente une contribution de quelques micromètres au maximum. La pression de vapeur à l'extérieur de la gaine pourrait être différente entre les essais EDGAR et les essais d'oxydation de référence, dans DEZIROX et CINOG BP [42]. Cependant, au-dessus de 1000 °C, la pression de vapeur n'a aucun impact sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 d'après les travaux de Le Saux *et al.* [42]. C'est alors du côté du chargement mécanique qu'il faut peut-être se tourner pour expliquer cet écart. Malheureusement et comme nous l'avions expliqué dans la revue bibliographique consacrée à l'oxydation (voir la section I.B.7), l'effet de la contrainte sur la cinétique d'oxydation n'est pas documenté à haute température. De manière intuitive, on s'attend plutôt à ce que l'oxydation soit favorisée par une déformation circonférentielle positive, surtout si elle provoque la fissuration de la couche de zircone et l'ouverture des fissures. Néanmoins, nous n'avons pas observé de fissure dans la zircone à ces hautes températures. En tout cas, les simulations DEZIROX et CINOG BP [42] donnent une estimation basse des épaisseurs des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$.

II.B.5.4 Discussion : comportement en fluage dans le domaine β

Nous avons constaté une différence de comportement en fluage sous vapeur du matériau dans le domaine β selon les conditions de température et de contrainte. À la place d'une accélération de la déformation (effet de structure), une forte décélération est observée au cours du temps, la vitesse de fluage sous vapeur pouvant être jusqu'à 200 fois plus faible que celle sous vide en fin d'essai. La réduction de la vitesse de fluage dépend des mêmes paramètres que la cinétique d'oxydation : la température et le temps. L'observation des microstructures des gaines testées en fluage sous vapeur a révélé des épaisseurs élevées des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$, qui représentent donc une fraction significative de l'épaisseur totale de la gaine, jusqu'à 25 % en fin d'essai (essai Zy4-1100-1).

L'accroissement de la résistance de la gaine en fluage sous vapeur est donc une conséquence de son oxydation. En particulier, la formation des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ renforcent d'autant plus la gaine que leurs épaisseurs sont élevées, comme l'illustre la figure II.54. La pénétration d'oxygène dans la phase β pourrait également contribuer au renfort de la gaine. Par ailleurs, une diminution notable de la ductilité globale de la gaine s'associe à cet effet de renfort.

À partir des observations faites et de cette première conclusion, une première tentative d'explication du déroulement d'un essai de fluage sous pression interne et sous vapeur peut être proposée, lorsque l'oxydation est significative. Au cours du chauffage et pendant le court palier de stabilisation avant fluage, l'oxydation commence et les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ se forment. Ces couches seront d'autant plus épaisses au moment précis où la pression est imposée que la température d'essai sera élevée. D'après les données DEZIROX + CINOG BP [42], c'est ainsi une épaisseur cumulée de zircone et de phase $\alpha(O)$ de 20 µm qui est formée au début de l'essai Zy4-1100-2.

Nous nous attendons à ce que ces couches, résultats d'un apport d'oxygène, soient *a priori* plus résistantes et moins ductiles que la phase β. Du fait qu'elles ne semblent pas se fissurer significativement au cours de l'essai, elles doivent donc améliorer la résistance globale en fluage de la gaine dès le début de l'essai : effectivement, toutes les vitesses de fluage initiales mesurées sous vapeur sont significativement inférieures aux prédictions sous vide.

Avec la mise sous pression de la gaine, ces couches sont sollicitées mécaniquement. La contrainte locale dépend de la pression imposée et probablement de l'épaisseur des couches, donc de la température et du temps écoulé à la température d'essai. Si cette contrainte

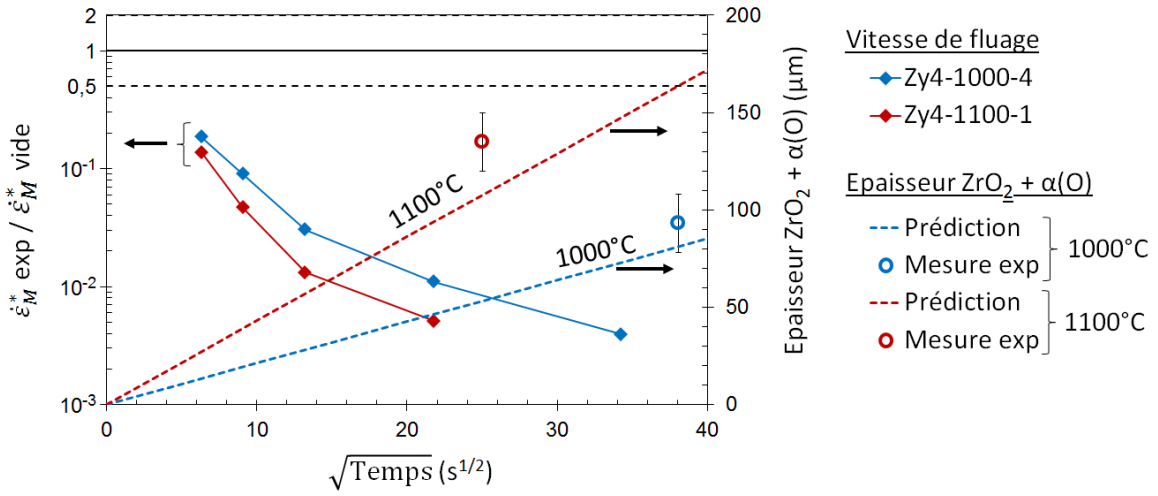


FIGURE II.54 – Évolution en fonction de la racine carrée du temps de l'accord vide/vapeur (à gauche, à partir de la loi de fluage sous vide identifiée par Fréchinet [1]) et de l'épaisseur cumulée de zircone et de phase $\alpha(O)$ (à droite, d'après les données DEZIROX + CINOG BP [117]) — Zircaloy-4, domaine β.

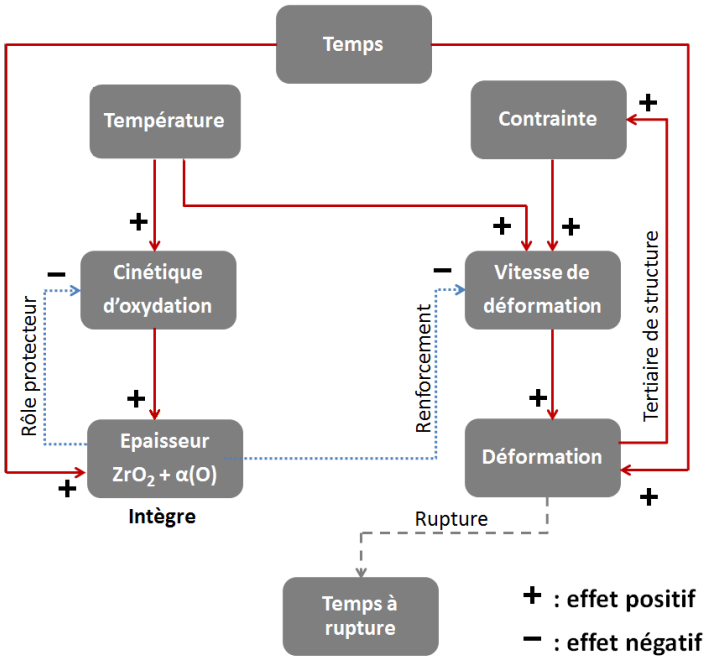
atteint une valeur trop élevée, valeur qui reste à déterminer, elle provoque la rupture de la zircone et de la phase $\alpha(O)$. L'effet de renfort est alors perdu ; c'est même une perte nette de section, associée à la présence de fissures qui pourraient éventuellement se propager. La vitesse de fluage sous vapeur augmente donc et, étant donné que seul le substrat β supporte le chargement mécanique, elle devient proche de la prédiction sous vide. La rupture globale de la gaine se produit alors rapidement, comme pour les essais Zy4-1000-1 et Zy4-1030-1. Dans les conditions des essais étudiés, la contrainte globale impliquant la rupture de ces couches se situe entre 3,5 et 6,4 MPa à 1000 °C.

Pour une contrainte inférieure, les couches ne fissurent pas immédiatement et sous l'effet de l'oxydation continue de la gaine, leur épaississement se poursuit au cours de l'essai. L'effet de renfort augmente en conséquence et la vitesse de fluage continue de diminuer, comme nous l'avons observé pour les essais Zy4-1000-4 et Zy4-1100-1 par exemple. L'effet de renfort peut atteindre un niveau considérable : la vitesse de fluage peut être divisée par 200 au bout de 10 min d'essai. Ensuite, les conditions pour que la rupture globale et finale ait lieu restent difficiles à déterminer. Les temps à rupture très variables pour des essais dans des conditions identiques et les déformations faibles peuvent suggérer un comportement fragile ou quasi-fragile d'une partie des couches résultant de l'oxydation. Nous n'avons pas pu confirmer cette fragilité par des observations MEB des faciès de rupture, en raison de l'oxydation de ces derniers.

Sur la figure II.55, le schéma du déroulement d'un essai de fluage, présenté sur la figure II.31, est repris et les interactions dues à l'oxydation y ont été ajoutées. Les éléments ajoutés se basent sur les connaissances du phénomène d'oxydation, présentées dans la section I.B.7, et le scénario décrit dans cette section. Deux cas sont traités : l'un où les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ sont non-fissurées, l'autre où elles sont fissurées. Dans le premier cas, la cinétique d'oxydation à tout instant dépend de la température, du temps et de l'épaisseur de la couche de zircone non fissurée, qui est une barrière de diffusion. La croissance des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ implique une diminution de la vitesse de fluage. Dans le deuxième cas, nous supposons pour le moment que leur rupture est provoquée par l'atteinte d'un niveau critique de contrainte et/ou de déformation. Suite à leur fissuration, leur rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation est perdu, ainsi que l'effet de renfort. Ces figures illustrent

les interactions entre la déformation par fluage et la cinétique d'oxydation, principalement dans le sens oxydation → fluage. L'effet du fluage sur la cinétique d'oxydation est moins clair. Ces deux phénomènes dépendent de la température, de la contrainte et du temps.

a)



b)

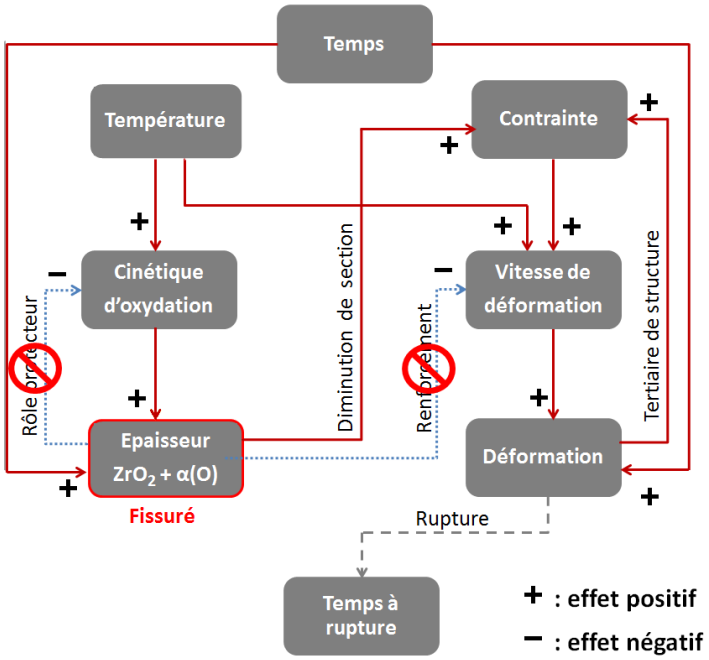


FIGURE II.55 – Représentation schématique du déroulement d'un essai de fluage sous pression interne et sous vapeur a) lorsque les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ sont intègres et assurent un renforcement progressif b) lorsqu'elles sont fissurées.

II.B.5.5 Bilan pour le domaine β du Zircaloy-4

Dans le domaine β du Zircaloy-4, la comparaison entre les essais de fluage sous vapeur et sous pression interne avec les résultats sous vide a permis d'établir que :

- Les vitesses initiales de fluage sous vapeur sont significativement inférieures aux prédictions sous vide calculées à partir de la loi identifiée par Fréchinet [1]. Le facteur d'écart est compris entre 3 et 20.
- L'évolution de la vitesse de fluage au cours du temps dépend du chargement mécanique initial. Si la pression imposée est élevée (10 bar), la vitesse de fluage sous vapeur se rapproche de la prédiction sous vide et la rupture se produit rapidement (après une durée de l'ordre de la minute).
- Si la pression est faible ($\leq$6 bar), la vitesse de fluage sous vapeur diminue fortement au cours du temps. L'écart vide/vapeur peut atteindre un facteur 200 en fin d'essai.
- Les microstructures après essai révèlent une oxydation significative, supérieure aux prédictions faites à l'aide des données DEZIROX + CINOG BP [42]. Les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ représentent une fraction significative de l'épaisseur totale (jusqu'à 25 %). La gaine est un matériau stratifié.
- **L'accroissement de la résistance en fluage par rapport aux données sous vide est donc une conséquence de l'oxydation** et en particulier de la formation des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ à la surface de la gaine. Ces couches contribuent positivement à la tenue mécanique des gaines dans les conditions étudiées.
- Un premier scénario qualitatif est proposé pour expliquer le comportement en fluage dans le domaine β : il souligne la compétition qui existe entre les phénomènes d'oxydation et viscoplastique. Selon la température et le niveau de contrainte, l'effet de renfort initial dû à l'oxydation sera perdu ou augmentera au cours du temps.

II.C Fluage sous vide d'une gaine pré-oxydée sous vapeur à haute température

II.C.1 Objectif de l'étude

L'occurrence simultanée de l'oxydation et de la déformation viscoplastique complique l'interprétation des résultats de fluage sous vapeur à haute température. Des couplages à l'échelle de la microstructure entre les deux phénomènes sont susceptibles d'influencer le comportement macroscopique. De plus, il est nécessaire de se fonder sur les cinétiques d'oxydation pour évaluer les épaisseurs de zircone et de phase $\alpha(O)$ à chaque instant, ce qui ajoute une incertitude expérimentale. L'intérêt d'étudier de manière isolée — en l'absence d'oxydation simultanée — l'effet de renfort des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ sur le comportement en fluage motive des essais de compréhension en atmosphère inerte.

Par ailleurs, le fait que les essais EDGAR soient réalisés sous atmosphère oxydante nous interdit l'étude de la rupture et de ses mécanismes : les fractographies MEB montrent que les faciès de rupture sont immédiatement oxydés et par conséquent inutilisables. La réalisation d'un essai de fluage en milieu inerte a l'avantage de sauvegarder le faciès de rupture pour l'étudier après essai.

Pour ces deux raisons, nous avons donc réalisé un essai de fluage sur une gaine oxydée au préalable, répondant aux critères suivants :

- une atmosphère (vide ou gaz neutre) assurant l'absence d'oxydation en cours d'essai de fluage ;
- des épaisseurs significatives de zircone et de phase $\alpha(O)$, présageant d'un renfort structural potentiellement significatif ;
- des conditions de température et de chargement les plus proches possibles de celles des essais sous vapeur pour lesquelles l'effet de renfort a été mis en évidence : haute température et basse contrainte ;
- une microstructure la plus proche possible de celle d'une gaine oxydée et testée en fluage sous vapeur au-dessus de 1000 °C, y compris pour le substrat β.

II.C.2 Protocole expérimental

Pour répondre à ces exigences et aux contraintes techniques liées aux dispositifs utilisés, nous avons adopté un procédé en trois étapes :

- une oxydation sous vapeur, permettant la formation des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$;
- un court traitement thermique sous vide secondaire, pour obtenir une microstructure du substrat proche de celle d'une gaine testée sous vapeur à haute température ;
- un essai de fluage sous vide secondaire sur la gaine oxydée.

Les conditions expérimentales sont données dans la table II.9 et un schéma du procédé est visible sur la figure II.56. Le choix des conditions est motivé dans les paragraphes suivants.

Le choix du matériau de gainage, sur lequel a été réalisé l'essai de fluage, s'est porté sur le M5®. Le Zircaloy-4 a été écarté car la réalisation de traitements thermiques sous vide comparables à celui prévu ici le rend inapproprié à toute caractérisation mécanique (voir la section III.B.1, chapitre III).

Étape	Température (°C)	Durée	Environnement	Objectif
Oxydation	1030	467 s	Vapeur	Former les couches $\alpha(O)$ et ZrO_2
Traitement quasi-β	960	60 s	Vide	Obtenir un substrat β à gros grains
Essai de fluage	900	2 h	Vide	

TABLE II.9 – Paramètres de l'essai de fluage axial sous vide sur gaine en M5® pré-oxydée sous vapeur à haute température.

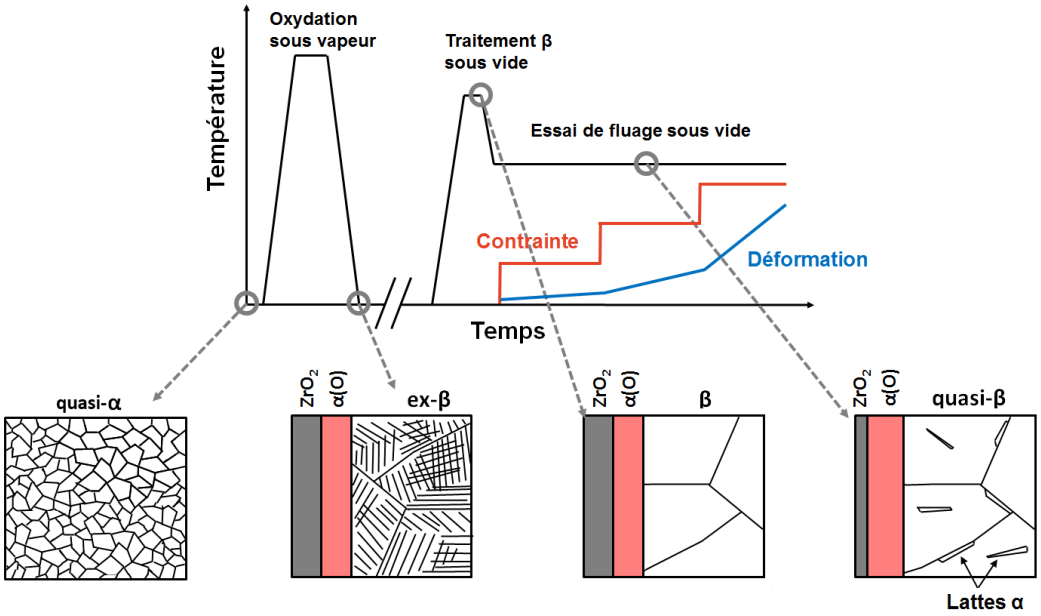


FIGURE II.56 – Schéma du cycle thermo-mécanique de l'essai de fluage axial sous vide sur gaine en M5® pré-oxydée sous vapeur à haute température ; microstructures schématiques de la gaine aux différentes étapes de l'essai (peau externe à gauche).

Oxydation sous vapeur

L'oxydation de la gaine est réalisée, sous vapeur d'eau, dans le dispositif EDGAR, que nous avons qualifié pour cet usage (EDGAR est avant tout conçu pour réaliser des essais de fluage ou en rampe de température, sous pression interne). Cette qualification est présentée dans le chapitre III, section III.B.1. Les conditions retenues, 467 s à 1030 °C, assurent la formation de couches d'épaisseurs significatives : environ 20 µm de zircone et 30 µm de phase $\alpha(O)$ d'après les données DEZIROX + CINOG BP [42]. Ces épaisseurs sont comparables à celles mesurées après les essais de fluage sous vapeur (II.B.5). La microstructure après oxydation a été observée et les épaisseurs des couches mesurées. Les résultats seront présentés dans la section II.C.3 où ils seront comparés à ceux après l'essai de fluage. L'observation visuelle de la gaine oxydée n'a pas révélé la présence de fissures suivant la direction axiale.

Essai de fluage

Le dispositif de fluage est celui précédemment utilisé par Fréchinet [1], Kaddour [2] et Trego [3] pour caractériser le comportement en fluage sous vide des alliages de zirconium à l'état non oxydé. Il permet de réaliser des essais de fluage axial, isothermes et sous vide secondaire, jusqu'à 1200 °C. Il est présenté en détail dans la section III.B.1, de même que

l'instrumentation mise en place.

Le choix de la température d'essai est le fruit d'un compromis. Idéalement nous souhaitons étudier le comportement en fluage de la gaine oxydée au-dessus de 1000 °C, dans le domaine de température où nous avons mis en évidence l'effet de renfort lors des essais de fluage sous vapeur dans le dispositif EDGAR. Dans ce domaine de température, le substrat est constitué à 100 % de phase β.

Toutefois nous avons dû tenir compte de l'instabilité microstructurale liée à la dissolution de la couche de zircone qui se produit sous vide : l'oxygène diffuse dans le métal, impliquant la croissance de la phase $\alpha(O)$. Pour préparer le choix des conditions d'essai, des simulations numériques de la dissolution sous vide de la zircone ont été réalisées à plusieurs températures, à l'aide du code EKINOX [120] et de la base Zircobase [56] (figure II.57). Reposant sur le potentiel chimique, ces simulations 1D sont faites pour une épaisseur initiale de zircone de 40 µm, en l'absence de couche de phase $\alpha(O)$ initiale. Seuls les éléments zirconium et oxygène sont considérés et les interactions oxygène-oxygène ne sont pas prises en compte.

À 1000 °C, le modèle prévoit une diminution de l'épaisseur de zircone de 50 % au bout de 2 h. En conséquence, l'évolution microstructurale d'une gaine oxydée, au cours d'un essai de fluage de plusieurs heures à cette température, serait significative, ce qui est contraire à l'objectif de stabilité de la microstructure durant l'essai. Pour une température de 900 °C, la dissolution de la zircone est suffisamment lente (10 µm en 2 h) pour réaliser un essai de fluage. La durée de l'essai de fluage a été fixée à 2 h, sauf si la rupture se produit plus tôt.

Par contre, cette température se situe dans le domaine quasi-β de l'alliage M5® ($f_\beta^{eq} = 0{,}93$). Un chauffage direct à cette température produit donc une microstructure biphasée et à petits grains dans le substrat de la gaine pré-oxydée, microstructure éloignée de la microstructure visée (100 % β à gros grains). C'est ici qu'intervient le traitement thermique sous vide avant essai.

Traitement thermique sous vide

Trego a montré que la réalisation d'un traitement thermique sous vide de 30 min à 960 °C dans le domaine β permet d'obtenir une microstructure à gros grains à 900 °C [3]. Nous avons donc décidé d'appliquer un traitement thermique similaire, préalablement à l'essai de fluage, dans le but d'obtenir une microstructure quasi-β à gros grains dans le substrat. Pour le traitement retenu, le temps de maintien est fixé à 1 min au lieu de 30 min afin de minimiser la dissolution de la zircone. Cette dernière sera ainsi très limitée (< 1 µm) si l'on se base sur la simulation à 1000 °C (figure II.57). La durée plus courte ne remet pas en cause l'objectif du traitement thermique car la croissance des grains β est très rapide, ce qui sera confirmé par nos observations de la microstructure (section II.C.3).

L'évolution de la microstructure au cours du procédé est résumée sur la figure II.56. Le matériau à l'état de réception est constitué de petits grains α. Après oxydation et refroidissement à la température ambiante, on retrouve la structure stratifiée : zircone, $\alpha(O)$ et substrat de phase ex-β. Le traitement thermique en phase β permet d'obtenir de gros grains β, qui sont conservés à la température de fluage, pour laquelle moins d'une dizaine de pour cent de phase α se forme, principalement au niveau des joints de grains β.

II.C.3 Microstructure de la gaine oxydée, avant et après fluage

Les microstructures après oxydation et après essai de fluage ont été caractérisées. Il s'agit en particulier de vérifier expérimentalement la variation d'épaisseur des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ suite à la dissolution de la première. L'examen étant destructif, l'échantillon pour la mesure des épaisseurs après oxydation (et avant fluage) a été prélevé à une cote axiale différente de celui pour la mesure après essai de fluage, ce dernier ayant été prélevé en milieu de zone utile. La qualification du dispositif EDGAR a permis de vérifier que les niveaux d'oxydation sont relativement comparables aux deux cotes de prélèvement (section III.B.1.2).

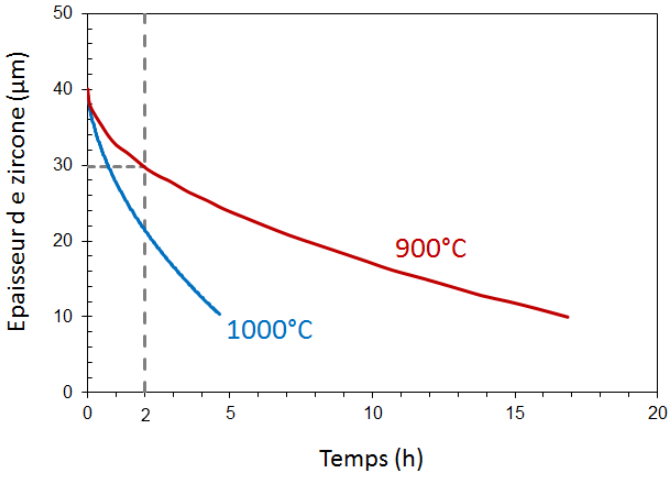


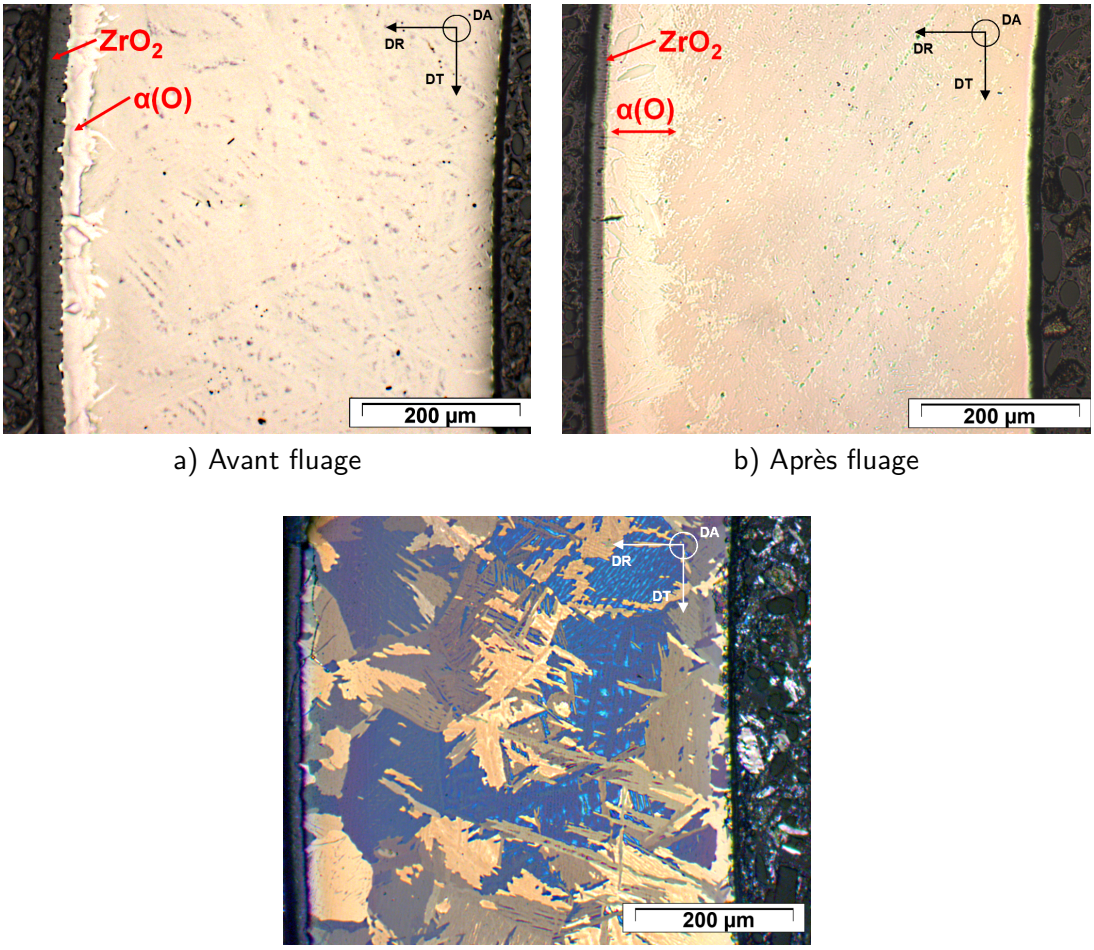
FIGURE II.57 – Évolution de l'épaisseur de zircone au cours du temps prédite à l'aide d'EKINOX + Zircobase [120] — Dissolution d'une couche initiale de 40 µm de zircone sous vide secondaire à 900 et 1000 °C.

Les clichés micrographiques révèlent la diminution d'épaisseur de la couche de zircone et la croissance de celle de la phase $\alpha(O)$ (figure II.58a et b). Les épaisseurs des deux couches ont été mesurées (annexe F), les résultats sont donnés dans la table II.10. L'amincissement de la couche de zircone est limité. Il correspond à une croissance conséquente de la phase $\alpha(O)$ en raison de la différence de teneur en oxygène entre les deux phases (25 % contre 2−7 % en masse). Cette variation d'épaisseur doit être gardée à l'esprit au moment d'interpréter les résultats de cet essai mécanique.

L'observation en microscopie confirme par ailleurs que la phase β se présentait durant l'essai de fluage sous la forme de gros grains, tout à fait comparables à ceux présents dans une gaine oxydée et testée en fluage sous vapeur au-dessus de 1000 °C. Contrairement à Trego, nos analyses en microsonde et en microscopie ne permettent pas de distinguer la phase α qui a dû se former à 900 °C de celle formée au refroidissement. L'analyse quantitative par microsonde met en évidence la diffusion de l'oxygène dans le métal. L'interface $\alpha(O)/\beta$ est irrégulière avec des teneurs comprises entre 2 et 0,5 % en masse. Pour l'estimation des épaisseurs, nous nous baserons sur les micrographies optiques. On note aussi un enrichissement en oxygène de la phase β après fluage ($\sim$ 0,5 % en masse), susceptible d'avoir un effet sur ses propriétés mécaniques (figure II.59).

	Épaisseur moyenne (µm)	
	ZrO_2	$\alpha(O)$
Prédiction après oxydation	19	30
Mesurées après oxydation	26±3	43±6
Mesurées après fluage	23±2	75±7

TABLE II.10 – Épaisseurs moyennes des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ prédites (données DEZIROX + CINOG BP [42]) ou mesurées par microsonde après oxydation sous vapeur et mesurées après essai de fluage axial ultérieur.



a) Avant fluage

b) Après fluage

c) Après fluage

FIGURE II.58 – Micrographies optiques en lumière blanche ou polarisée a) après oxydation sous vapeur et b) c) après essai de fluage — Essai de fluage axial sous vide à 900 °C après traitement thermique sous vide de 960 °C sur gaine en M5® pré-oxydée sous vapeur 467 s à 1030 °C.

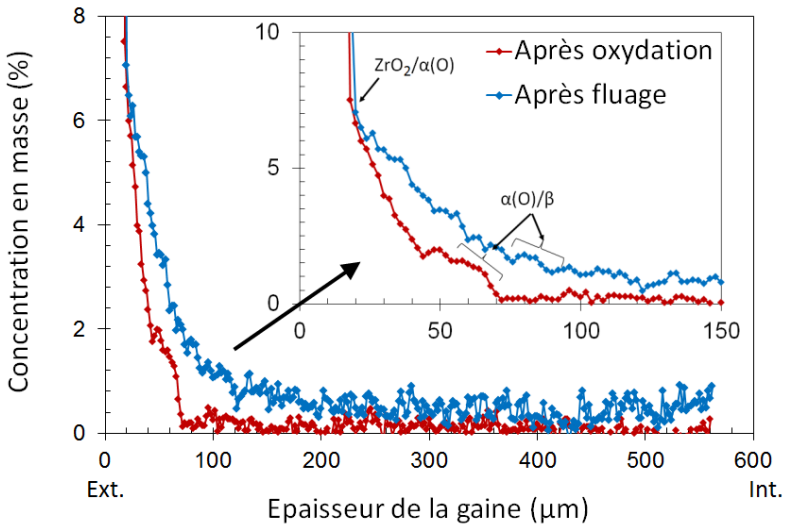


FIGURE II.59 – Profils de concentration en oxygène, mesurée par microsonde dans l'épaisseur de la gaine en base M5®, après pré-oxydation sous vapeur 467 s à 1030 °C ou après pré-oxydation et traitement thermique sous vide de 1 min à 960 °C suivi d'un essai de fluage à 900 °C.

II.C.4 Fluage sous vide de la gaine pré-oxydée sous vapeur

II.C.4.1 Comportement viscoplastique

Vitesse de fluage macroscopique

L'essai a été conduit jusqu'à rupture, celle-ci s'étant produite en moins de 2 h. La courbe expérimentale de fluage est visible sur la figure II.60. Le dépouillement de l'essai a été fait en déformation vraie et contrainte vraie, suivant la procédure présentée dans le chapitre III, section III.B.3. Une contrainte de 3 MPa a initialement été appliquée. La vitesse de déformation correspondante étant trop faible pour obtenir une déformation significative pour la durée imposée de l'essai (2 h), le chargement a été progressivement augmenté jusqu'à un maximum de 16 MPa.

L'évolution de la déformation au cours de l'essai est inattendue, avec une contraction de la gaine durant la première demi-heure. Ce phénomène pourrait être lié, éventuellement de manière conjointe, à la dissolution de la zircone et à la relaxation de contraintes internes. Ensuite la déformation évolue peu tant que la contrainte appliquée reste inférieure à 12 MPa : la contraction et la déformation de fluage pourraient se compenser. Nous ignorons la nature exacte des phénomènes en jeu durant cette partie de l'essai de fluage. C'est pourquoi nous ne considérons pas cette partie pour l'analyse mécanique de cet essai.

Pour une contrainte de 13,5 MPa, une vitesse de déformation significative est relevée. Les paliers de contrainte suivants n'ayant pas modifié significativement la vitesse de déformation, nous avons décidé d'estimer la contrainte et la vitesse de déformation moyennes, comme indiqué sur la figure II.60. Nous supposons que cette vitesse est uniquement l'expression du comportement viscoplastique : nous écartons une éventuelle contribution du phénomène ayant conduit à une contraction en début d'essai.

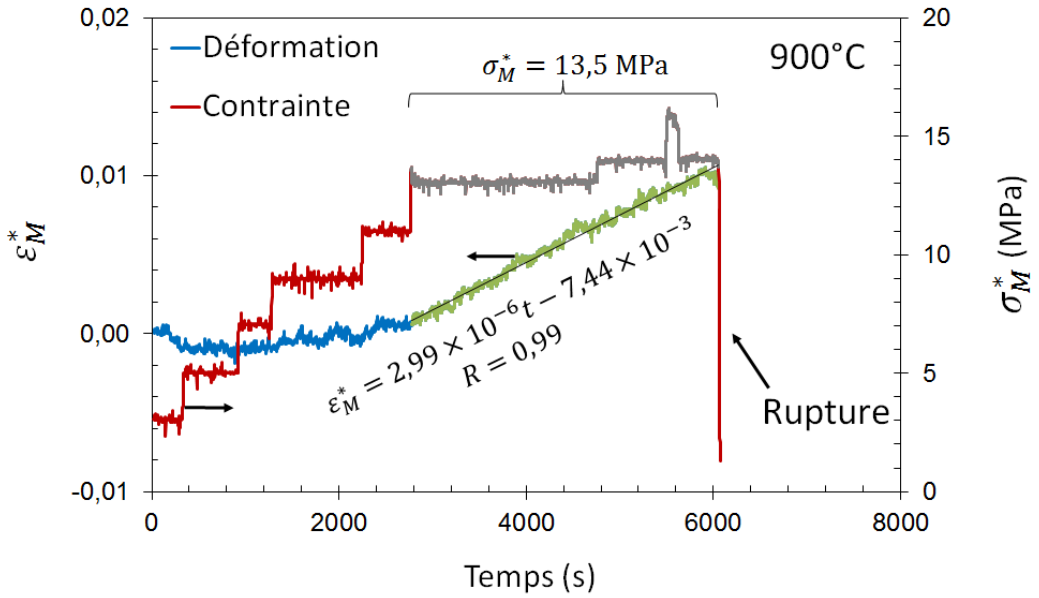


FIGURE II.60 – Déformation équivalente ϵ_M^* et contrainte équivalente σ_M^* en fonction du temps — Essai de fluage axial sous vide à 900 °C après traitement thermique sous vide de 960 °C sur gaine en M5® pré-oxydée sous vapeur.

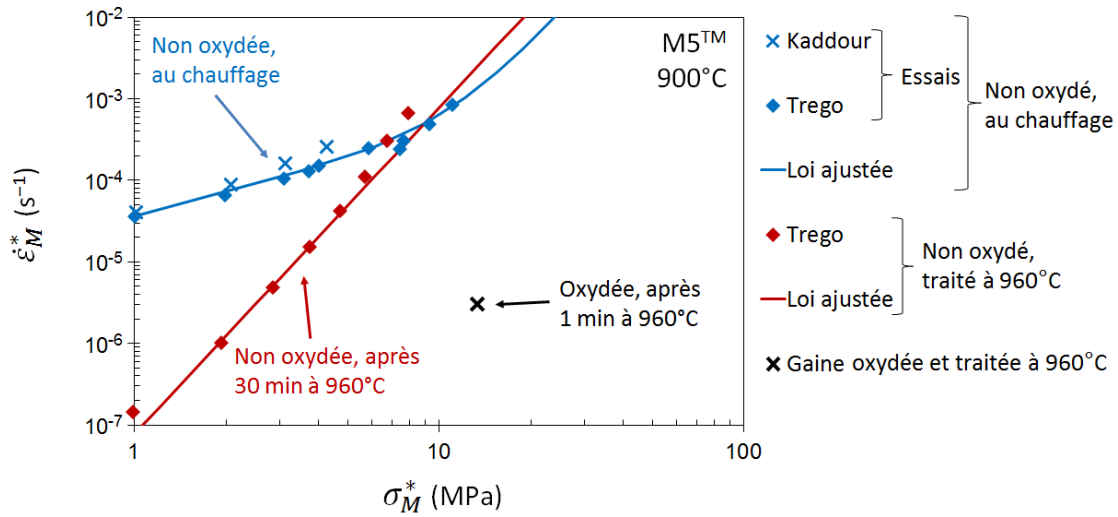


FIGURE II.61 – Vitesses de déformation équivalente $\dot{\epsilon}^*_M$ en fonction de la contrainte équivalente σ^*_M — Essais de fluage axial sous vide sur M5®, non oxydé au chauffage [2] [3], non oxydé et traité 30 min à 960 °C [3] ou pré-oxydé sous vapeur 467 s à 1030 °C puis traité 1 min à 960 °C.

Sur la figure II.61, le comportement en fluage axial sous vide de la gaine oxydée est comparé à ceux de l'alliage M5® non oxydé, au chauffage (gaine [2] et tôle [3]) ou après un traitement thermique de 30 min à 960 °C (tôle [3]).

Commençons par remarquer que les résultats de fluage au chauffage sur tôle et sur gaine sont identiques. Le traitement thermique à 960 °C conduit à la disparition du régime de fluage diffusionnel à basses contraintes. Comme le précise Trego [3], ceci est dû à la croissance des grains β, d'environ 20 µm au chauffage à 595 µm après le traitement thermique. C'est le comportement en fluage du M5® non oxydé après traitement thermique qui nous sert de référence pour évaluer le renfort apporté par les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$.

La vitesse de fluage mesurée au cours de l'essai sur gaine oxydée est largement inférieure, avec un écart qui est de l'ordre **d'un facteur 1000**. L'oxydation préalable conduit donc à une forte amélioration de la résistance en fluage axial de la gaine.

II.C.4.2 Comportement à rupture

Ductilité macroscopique de la gaine oxydée

L'essai a été conduit jusqu'à rupture. La déformation homogène à rupture en zone utile est faible, de l'ordre de 1 %. Pour mémoire, la déformation homogène peut dépasser plusieurs dizaines de pour cents pour un essai conduit dans ce domaine de température sur un alliage non oxydé.

L'observation visuelle de la gaine après l'essai de fluage révèle la présence de nombreuses fissures circonférentielles qui n'étaient pas présentes avant l'essai de fluage (figure II.62). Au même niveau que les fissures, mais à la surface interne de la gaine, on remarque des creusements. Les concentrations de contrainte générées par les fissures ont provoqué des strictions locales de la gaine.

La rupture s'est produite suite à l'ouverture de deux fissures circonférentielles. Une forte réduction d'épaisseur est discernable au niveau du faciès de rupture, montrant une ductilité localisée du matériau. Il apparaît donc que la déformation locale à rupture est élevée, à l'opposé de la déformation homogène qui reste faible.

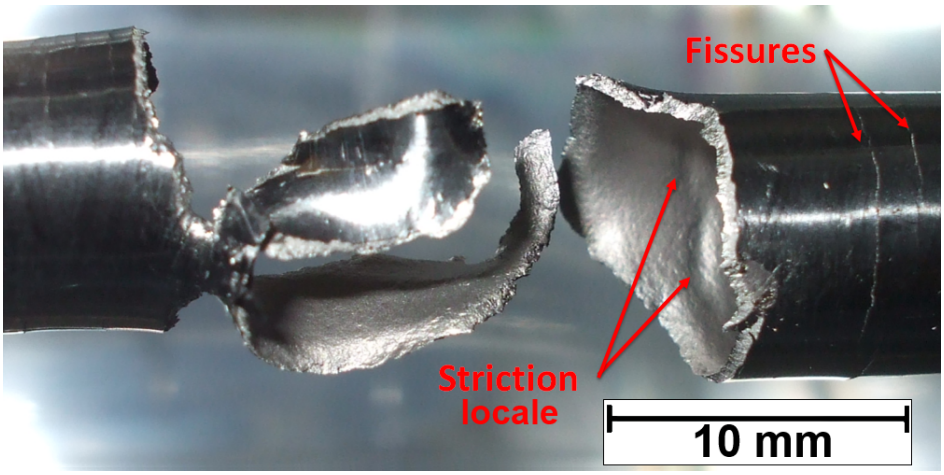


FIGURE II.62 – Photo des faciès de rupture — Essai de fluage axial sous vide à 900 °C après traitement thermique sous vide de 960 °C sur gaine pré-oxydée sous vapeur.

Étude fractographique

Après les premières observations visuelles, les faciès de rupture ont été observés en microscopie électronique à balayage, ainsi qu'une coupe dans le plan (DR, DA) de la zone rompue (figure II.63, protocole donné dans l'annexe F). Les faciès se décomposent en deux zones distinctes (a)) :

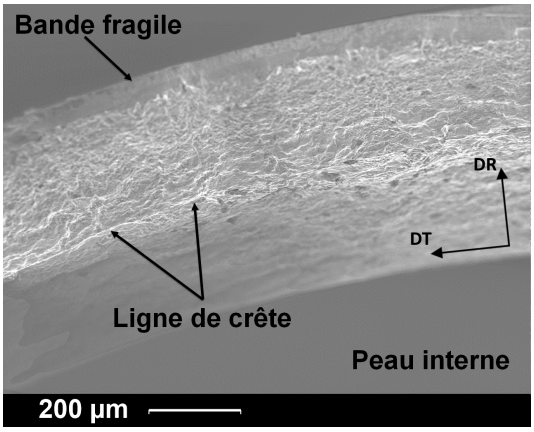
- une bande fragile de moins de 100 µm d'épaisseur, située à la surface externe de la gaine ;
- le reste de la gaine, ductile, avec une réduction progressive de l'épaisseur, jusqu'à une ligne de crête clairement définie (striction locale proche de 100 %).

D'après la figure II.63b, la bande fragile est constituée de la couche de zircone ($\sim 20\,\mu m$) et d'une partie de la couche de phase $\alpha(O)$ ($\sim 30\,\mu m$ alors que l'épaisseur totale de la couche $\alpha(O)$ est d'environ 75 µm). À plus fort grandissement, la structure colonnaire de la zircone est bien visible et la rupture de cette dernière semble de type intergranulaire (c)). À proximité de l'interface $ZrO_2/\alpha(O)$, des lignes sont observables dans la couche de phase $\alpha(O)$, qui semblent être des amorces de rupture par clivage.

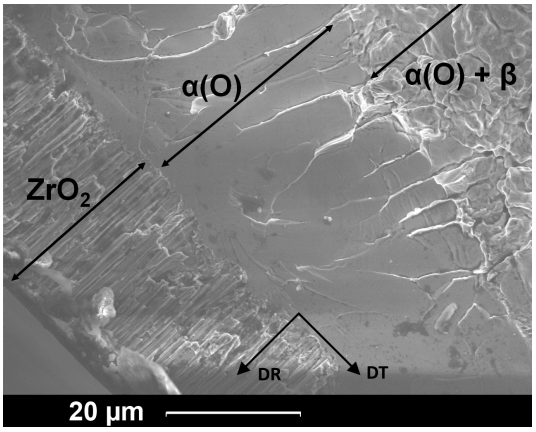
La transition de la zone fragile vers la zone ductile est particulièrement surprenante. Dans les deux zones, la surface du matériau est caractérisée par un ou des réseaux de marches parallèles. Ainsi, les lamelles de phase $\alpha(O)$ sont planes et striées (un seul système de marches parallèles), sauf à l'interface où un ou deux réseaux de marches supplémentaires apparaissent. Dans la partie ductile, contenant les phases $\alpha(O)$ et β, de nombreux systèmes de marches différentes semblent être présents (figure II.63c).

L'observation de la coupe longitudinale permet de mieux comprendre le mécanisme de fissuration. En e), nous voyons une fissure, dont l'ouverture et l'émoussement indiquent qu'elle s'est formée à chaud, durant l'essai de fluage. Les lèvres de la fissure semblent constituées de marches, ce qui serait cohérent avec les observations du faciès de rupture. La fissure traverse plusieurs liserés β, où elle dévie, puis reprend sa direction de propagation initiale dans la plaquette de phase $\alpha(O)$ suivante. La fissure s'arrête finalement au niveau d'un liseré de phase β plus épais.

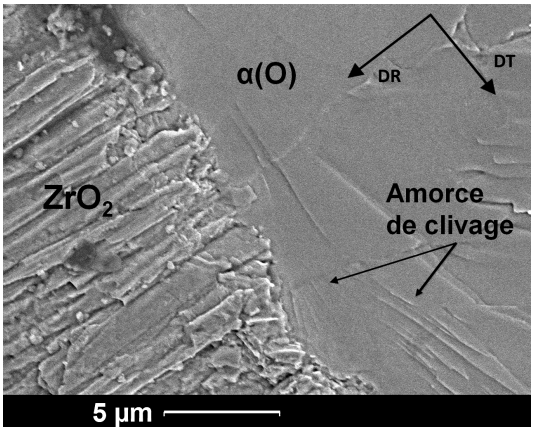
Il semble donc que la présence de liserés de phase β, ductile, gêne la propagation des fissures dans la couche de phase $\alpha(O)$. Ainsi, la déviation de la fissure lors des traversées de la phase β est due à la déformation viscoplastique élevée que la phase β a subie avant de rompre.



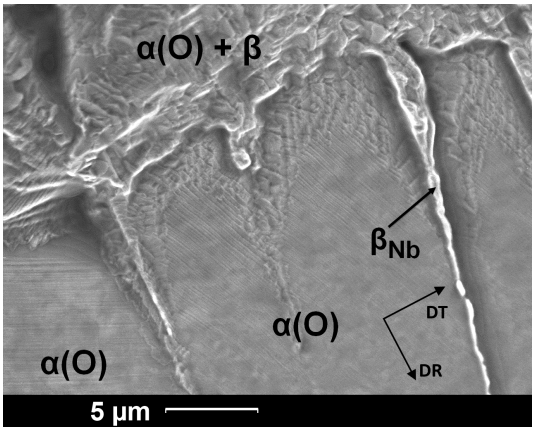
a) Gaine complète



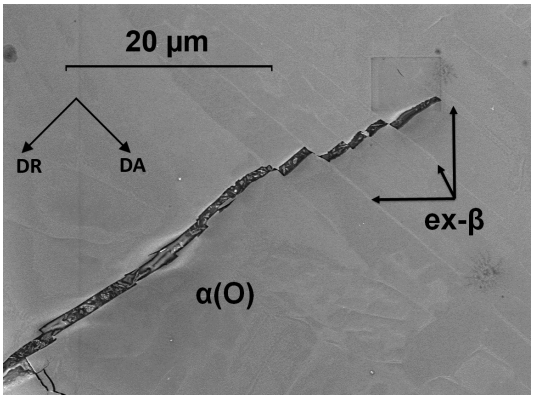
b) Bande fragile : zircone et $\alpha(O)$



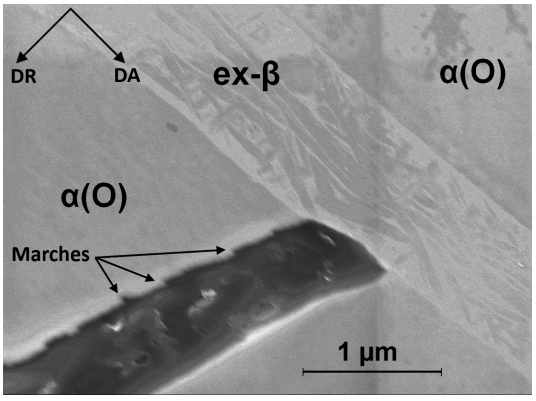
c) Interface zircone/$\alpha(O)$



d)Interface $\alpha(O)/\alpha(O)+\beta$



e) Fissure circonférentielle



f) Point d'arrêt de la fissure

FIGURE II.63 – Fractographies (a-d) et micrographies sur coupe longitudinale (e-f), en microscopie électronique à balayage — Essai de fluage axial sous vide à 900 °C après traitement thermique sous vide de 960 °C sur gaine en M5® oxydée préalablement sous vapeur 467 s à 1030 °C.

II.C.5 Discussion

À partir des résultats et observations expérimentaux obtenus sous vide, essayons de mieux comprendre le déroulement de l'essai de fluage et le comportement des couches. Nous allons également comparer ces résultats avec ceux obtenus sous vapeur, lorsque l'oxydation est significative.

La réalisation d'un essai sous vide nous a permis d'obtenir de nouvelles informations sur le comportement mécanique des couches et la rupture de la gaine, qui n'étaient pas accessible sous vapeur.

La gaine est multi-fissurée. Les fissures sont apparues en cours d'essai et n'ont pas conduit à la rupture immédiate de la gaine oxydée, qui possède donc une certaine ténacité. Par contre, ces fissures impliquent une déformation homogène à rupture faible car elles sont des amorces de la striction du matériau.

À l'exception des fissures à l'origine de la rupture finale, les fissures s'arrêtent à peu près à la mi-épaisseur de la couche $\alpha(O)$. Ceci indique que les propriétés mécaniques de la couche de phase $\alpha(O)$ changent avec la position dans l'épaisseur. La partie externe, qui est la plus enrichie en oxygène, serait fragile à haute température, tandis que la partie moins enrichie serait plus tenace, du moins suffisamment pour résister à la propagation des petites fissures circonférentielles. Nos observations soulignent que les liserés de phase β présents dans la partie plus tenace de la couche de phase $\alpha(O)$ jouent un rôle significatif pour bloquer la fissuration.

Malheureusement il n'est pas possible de savoir avec précision quand ces fissurations sont apparues, ce qui peut conduire à de multiples interprétations possibles du déroulement de l'essai :

- Une fissuration en tout début d'essai impliquerait que la forte amélioration de la résistance en fluage de la gaine oxydée serait uniquement due à la contribution de la moitié non fissurée de la phase $\alpha(O)$ et à l'enrichissement en oxygène de la phase β.
- Une fissuration en cours d'essai pourrait expliquer la transition observée entre une vitesse de déformation quasi-nulle — la zircone et toute la phase $\alpha(O)$ apportant un renfort — vers une vitesse de déformation significative : seule une demi-couche de phase $\alpha(O)$ apporterait encore un renfort, qui ne suffirait plus à bloquer la déformation viscoplastique du substrat.
- Une fissuration en fin d'essai indiquerait que le renfort en fluage durant l'essai serait apporté par la couche de zircone, la couche de phase $\alpha(O)$ et l'enrichissement en oxygène de la phase β.

À ce stade, la troisième hypothèse nous semble la plus plausible, car dans le cas contraire, seule la demi-couche de phase $\alpha(O)$ la moins enrichie en oxygène procurerait par elle-seule un renfort considérable (facteur 1000).

Le renfort apporté par les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ et par l'enrichissement de la phase β est observé sous vapeur — l'oxydation est alors active et les couches croissent au cours du temps — et sous vide, lorsque les épaisseurs évoluent peu. Quantitativement, le facteur de renfort estimé sous vide (~ 1000) est supérieur aux facteurs mesurés sous vapeur (≤ 200). Notons ici que les épaisseurs pour la phase $\alpha(O)$ sont comparables entre les essais sous vide et sous vapeur ($\sim 70\,\mu m$) mais l'épaisseur de zircone est inférieure sous vide ($25\,\mu m$ contre $70\,\mu m$).

Nous pouvons difficilement interpréter cet écart sachant que les épaisseurs et les conditions d'essai diffèrent (température, mode de sollicitation et niveau de contrainte). L'enrichissement en oxygène modéré (de 0,14 à 0,3 %) de la phase β semble insuffisant pour expliquer cet écart.

Le passage à la température ambiante, avec les transformations de phase de la zircone, peut aussi avoir un effet. On considère généralement que le retour à la température ambiante fragilise la zircone [22]. Or, un renfort en fluage sous vide à 900 °C équivalent ou supérieur à

celui sous vapeur à 1000 ou 1100 °C a été observé, ce qui laisse penser que la zircone n'était pas plus endommagée sous vide après passage à l'ambiante, que sous vapeur. Les observations en microscopie électronique après essai n'ont de plus pas révélé de signes d'endommagement de la zircone, antérieurs à l'essai de fluage.

Autre explication envisageable, à 900 °C, la zircone est monoclinique tandis qu'elle est partiellement ou complètement tétragonale au dessus de 1000 °C. Les propriétés de fluage entre les deux phases sont probablement différentes. La texture de la zircone peut aussi avoir évolué suite aux multiples transformations de phases.

Par ailleurs, sous vapeur, des interactions plus fortes entre l'oxydation et la déformation viscoplastique pourraient intervenir. Dans le cas présent, l'interaction éventuelle aurait un effet antagoniste au renfort de structure. Un premier phénomène peut être la production ou l'élimination de défauts ponctuels, typiquement des lacunes, à l'interface où a lieu l'oxydation. L'oxydation anionique du zirconium conduirait à une élimination des lacunes [206]. On s'attend plutôt à un effet négatif de l'élimination de lacunes sur les mécanismes de fluage, diffusionnel ou par montée des dislocations, donc à un renfort supplémentaire.

L'oxydation implique un changement de volume, par la formation de la zircone moins dense et de la phase $\alpha(O)$ dont la maille est dilatée par l'oxygène, qui génère des contraintes internes de compression dans les couches externes. La relaxation de ces contraintes pourrait s'effectuer via une déformation viscoplastique du substrat [106] [207] [208]. Ce phénomène de relaxation s'opposerait au renfort structurel apporté par les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$.

II.C.6 Bilan

La caractérisation par l'essai de fluage sous vide d'une gaine pré-oxydée a permis de vérifier l'effet de renfort apporté par les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ et d'obtenir des informations précieuses sur la rupture des couches externes :

- la résistance au fluage axial sous vide d'une gaine pré-oxydée à haute température est nettement supérieure à celle d'une gaine non oxydée, de l'ordre d'un facteur 1000 ;
- le renfort significatif qu'apportent les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ est confirmé, malgré le cycle thermo-mécanique nécessaire à la réalisation de l'essai.
- la pré-oxydation conduit à une forte diminution de la déformation homogène, sans que celle-ci soit nulle pour autant ($\sim 1\,\%$) ;
- la zircone rompt de manière fragile ;
- l'observation des faciès de rupture indique un gradient des propriétés mécaniques de la couche de phase $\alpha(O)$, qui semble quasi-fragile pour les fortes teneurs en oxygène et ductile pour les teneurs inférieures ;
- néanmoins, le renfort considérable observé suggère que la fissuration fragile des couches s'est produite en fin d'essai.

II.D Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de mettre en évidence et de comprendre les effets potentiels de conditions expérimentales plus proches de celles d'un transitoire APRP — pression interne, chauffage rapide, atmosphère de vapeur — sur le comportement en fluage des alliages Zircaloy-4 et M5®, par rapport au comportement en fluage axial sous vide.

Dans un premier temps, une revue bibliographique a été consacrée au comportement intrinsèque en fluage sous vide des alliages de zirconium. Elle a permis de présenter les régimes et mécanismes de fluage identifiés dans chaque domaine de phases. Pour notre étude, les lois de fluage identifiées par Fréchinet [1], Kaddour [143] et Trego [3] à partir d'essais de **fluage axial sous vide** sont les lois de référence pour décrire le comportement intrinsèque en fluage du Zircaloy-4 et du M5®.

Dans un deuxième temps, nous avons porté notre attention sur **les résultats de fluage sous pression interne et sous vapeur** obtenus dans le dispositif EDGAR. Ce dispositif et le protocole d'essai ont été détaillés. S'étendant entre 500 et 1100 °C, la grande majorité des essais de fluage isotherme sous vapeur a été réalisée sur un matériau recristallisé. Afin de comparer les résultats sous vapeur en pression interne à ceux sous vide en traction axiale, un modèle mécanique a été utilisé. Dans le cadre spécifique de cette étude, le caractère anisotrope des propriétés mécaniques peut être négligé sans que cela modifie significativement le résultat du dépouillement des essais de fluage. Un équivalent de von Mises a donc été utilisé pour exprimer les vitesses de déformation et les contraintes pour chacun des essais de fluage sous vapeur. L'emploi de ce modèle a montré que l'accélération progressive de la déformation au cours des essais de fluage sous vapeur et sous pression interne est un effet de structure.

La comparaison entre les résultats expérimentaux sous vapeur et les lois et résultats expérimentaux sous vide a ensuite été effectuée. Dans le domaine α du Zircaloy-4, l'accord vide/vapeur n'est pas totalement satisfaisant avec un facteur d'écart inférieur à 3 pour seulement 83 % des essais sous vapeur. Cet écart augmente lorsque la température augmente ou lorsque la contrainte diminue. Pour l'intégralité des essais de fluage dans le domaine α du Zircaloy-4, le régime de fluage type dislocations est le régime dominant. Les microstructures après les essais sous vide et les essais sous vapeur sont similaires. À ces températures inférieures à 800 °C, l'oxydation des gaines est très faible et aucun effet de cette dernière sur le comportement en fluage n'a été mis en évidence.

La comparaison a été plus difficile dans le domaine biphasé, notamment en raison des différences de temps de maintien existant entre les essais de fluage sous vide et les essais de fluage sous vapeur. Lors des essais de fluage instantané sous vide, les vitesses de fluage sont nettement supérieures, d'un facteur 5 environ, à celles pendant les essais de fluage sous vide après un maintien de 4 h. Cet écart pourrait être la conséquence d'évolutions de la microstructure (morphologie, taille de grains) ou d'une interaction entre la transformation de phases et la déformation viscoplastique. Les vitesses de fluage mesurées pour les essais de fluage instantané sous vapeur sont également nettement supérieures, jusqu'à un facteur 10, aux vitesses mesurées lors des essais de fluage sous vide après maintien. La comparaison entre les essais de fluage instantanés, sous vapeur et sous vide, ne peut qu'être esquissée en raison de domaines de températures et de contraintes quasi disjoints. Elle semble indiquer un bon accord : **le temps de maintien serait donc le facteur prépondérant** pour expliquer le fluage plus rapide sous vapeur en conditions dynamiques « hors équilibre » que sous vide à l'état de quasi-équilibre. Compte tenu de la complexité du comportement en fluage du matériau biphasé, il ne peut être établi avec certitude que l'oxydation n'a pas d'effet significatif sur le comportement en fluage sous vapeur. Néanmoins, les épaisseurs faibles de zircone et de phase $\alpha(O)$ suggèrent que l'effet est minime.

Dans le domaine β du Zircaloy-4, les vitesses initiales de fluage sous vapeur sont significativement inférieures (facteur 3 à 20) aux prédictions faites à l'aide des lois sous vide. Lors des

essais sous vapeur sous une pression de 10 bar, l'accélération habituelle de la déformation a été observée, conduisant à une rupture rapide de la gaine et une ductilité satisfaisante. Pour ces essais, l'écart vide/vapeur diminue au cours du temps. À l'opposé, lors des essais sous vapeur sous 5 à 6 bar, la vitesse de fluage diminue continûment au cours du temps. L'écart vide/vapeur augmente alors avec la température et le temps et peut atteindre un facteur 200 à 1100 °C au bout de 10 min. La rupture survient pour une déformation faible (<3 %) et des durées d'essais très variables. Le niveau d'oxydation est élevé et les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ représentent une fraction significative de l'épaisseur du tube. **L'augmentation de la résistance au fluage et la diminution de la ductilité globale sont donc des conséquences de l'oxydation**. Un premier scénario qualitatif est proposé pour expliquer le comportement en fluage dans ce domaine haute température : il souligne la compétition qui existe entre les effets de l'oxydation et la déformation viscoplastique. Selon la température et le niveau de contrainte, l'effet de renfort initial dû à l'oxydation sera perdu, suite à la rupture des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$, ou augmentera au cours du temps, du fait de la croissance des deux couches.

Globalement, la comparaison entre les données sous vapeur et celles sous vide démontre que l'oxydation n'a pas d'effet décelable dans les domaines α et $\alpha + \beta$. Les écarts constatés dans le domaine **biphasé** sont vraisemblablement liés **aux temps de maintien** avant fluage. C'est dans le domaine β, au-dessus de 1000 °C que le comportement en fluage de l'alliage Zircaloy-4 se trouve affecté par l'oxydation. Comme nous l'avons vu, l'effet de renfort peut alors être particulièrement élevé et par conséquent les modèles de fluage établis sous vide ne sont plus aptes à prédire le comportement en fluage de la gaine sous vapeur. Une nouvelle modélisation doit donc être construite, intégrant l'effet de renfort dû à l'oxydation.

Pour expliquer qualitativement l'effet de l'oxydation, nous avons avancé des hypothèses, cohérentes avec les observations faites dans le domaine β du Zircaloy-4, concernant le comportement mécanique à haute température des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$: une résistance au fluage élevée et une moindre ductilité par rapport au substrat. L'étude des données de fluage EDGAR et leur comparaison avec les données sous vide ne permettent pas d'approfondir ces hypothèses, à la fois pour la zircone et pour $\alpha(O)$.

La réalisation d'un essai de fluage sous vide sur une gaine pré-oxydée à haute température a permis de répondre partiellement à ces interrogations. **Le renfort mécanique procuré par les couches de phase $\alpha(O)$ et de zircone est confirmé en fluage axial sous vide.** De plus, les modes de rupture des deux couches ont pu être observés. Un gradient des propriétés mécaniques apparaît clairement dans la couche $\alpha(O)$, qui doit probablement être lié à la teneur en oxygène. Aux fortes teneurs la rupture de la phase $\alpha(O)$ semble quasi-fragile, comme la zircone. Cependant une rupture dès l'application de l'effort n'est pas cohérente avec le renfort élevé observé.

À ce stade, les propriétés mécaniques de ces deux phases restent mal définies et nous ne pouvons pas différencier leurs contributions respectives à la tenue de la gaine oxydée. De plus, lors de l'oxydation, l'oxygène diffuse dans le substrat β mais nous ignorons si cela affecte également les propriétés mécaniques de cette phase. Pour éclaircir ces aspects, une étude spécifique des propriétés mécaniques des différentes couches, intégrant l'effet de l'oxygène, est nécessaire. À partir de ces données, la modélisation de l'effet de renfort dû à l'oxydation sur le comportement en fluage sous vapeur à haute température pourra être abordée. Fort de ce constat, l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques de chacune des couches de la gaine oxydée sont exposées dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage d'une gaine oxydée à haute température

L'étude bibliographique et l'exploitation des données EDGAR de fluage sous vapeur ont permis d'établir que l'oxydation a un impact significatif sur le comportement en fluage au-dessus de 1000 °C environ. À partir de cette température, la gaine oxydée se présente comme un matériau stratifié, composé de trois couches d'épaisseurs significatives : la couche externe de zircone, la couche sous-jacente de phase $\alpha(O)$ et le substrat de phase β, transformé au refroidissement après essai (figure III.1).

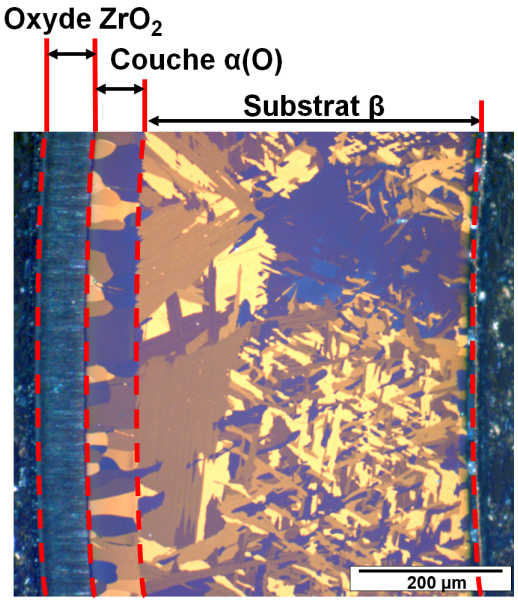


FIGURE III.1 – Micrographie optique d'une gaine en Zircaloy-4 testée en fluage sous 5 bar de pression interne, sous vapeur à 1100 °C pendant 602 s.

L'objectif de ce chapitre est de modéliser et prédire le comportement en fluage de la gaine oxydée sous vapeur composée des trois couches susnommées. Le modèle construit dans ce but doit posséder une assise physique solide, autorisant son application et son extension à des conditions plus larges (température, contrainte). Pour répondre à cette exigence, nous adoptons une démarche amont : nous considérons la gaine comme un matériau stratifié,

dont le comportement global peut être déterminé par la connaissance des comportements respectifs des trois couches. Formées au cours de l'oxydation, ces couches (substrat β, couche $\alpha(O)$ et zircone) de la gaine sont parfaitement adhérentes, sauf en cas de *breakaway* où la desquamation de la zircone se produit. Nous ne considérons pas ici les problématiques d'adhérence. Par conséquent, le comportement en fluage de la gaine est la combinaison des comportements en fluage de chacune des trois couches. Il faut donc connaître le comportement en fluage de chaque couche, c'est-à-dire son comportement viscoplastique d'une part, et son comportement à rupture d'autre part.

Dans la première section de ce chapitre, les caractéristiques microstructurales de chaque couche sont déterminées. Puis, au regard de ces caractéristiques, la pertinence des résultats et lois de comportement en fluage issus de la littérature est discutée afin de retenir, si elle existe, la loi de comportement la plus adaptée. Dans le cas contraire, les besoins en caractérisation expérimentale du comportement en fluage sont définis. C'est le cas notamment du comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$ pour des raisons qui seront précisées.

La deuxième section est donc consacrée à la caractérisation expérimentale du comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$. Les méthodes, procédés et moyens expérimentaux, en particulier l'essai de fluage axial sous vide, mis en œuvre sont d'abord détaillés et justifiés ; les résultats expérimentaux en fluage sont ensuite présentés. L'accent a été mis sur l'étude quantitative du comportement viscoplastique du matériau enrichi en oxygène. La rupture a été étudiée de manière plus descriptive. Les résultats sont mis en relation avec les caractéristiques microstructurales du matériau et une loi de comportement est identifiée. L'application de cette loi, identifiée sur des résultats de fluage axial sous vide, pour décrire le comportement en fluage sous pression interne de la couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée est ensuite discutée, en tenant notamment compte des différences de chargement mécanique et de propriétés microstructurales entre le matériau « modèle » et la couche $\alpha(O)$ de la gaine oxydée.

Dans la troisième section, la modélisation de la gaine oxydée est mise en place à l'aide de la méthode des éléments finis. Le comportement en fluage de chaque couche est décrit par les lois les plus pertinentes, issues de la littérature ou identifiées dans la présente étude. Le modèle implémenté est présenté et les hypothèses retenues précisées. Suite à la validation du modèle, nous simulons à l'aide de ce modèle les essais de fluage pour lesquels un effet de renfort a été observé, que cela soit en traction axiale sous vide sur une gaine pré-oxydée ou sous pression interne sous vapeur. Les résultats de simulation sont ainsi comparés aux résultats expérimentaux et discutés.

III.A Microstructure et comportement mécanique de la gaine oxydée

La gaine oxydée à haute température est un matériau stratifié (figure III.1), composé de trois couches : zircone, phase $\alpha(O)$ et substrat β. Dans cette section, les caractéristiques microstructurales de chaque couche de la gaine sont décrites. Puis, pour chacune des couches, une revue bibliographique est dressée, afin de déterminer soit les lois de comportement existantes les plus adaptées, soit les besoins en caractérisation expérimentale.

III.A.1 Le substrat β

III.A.1.1 Microstructure du substrat β

Au-dessus de 1000 °C, le substrat métallique est composé de phase β. Dans certains cas, des pénétrations de phase $\alpha(O)$ dans le substrat, sous la forme de doigts ou de plaquettes, peuvent aussi exister. La microstructure de la phase β est caractérisée par une taille de grains élevée, comprise entre 100 et 500 µm (figure III.2) et une texture relativement isotrope.

Au cours de l'oxydation, une fraction de l'oxygène diffuse dans la phase β. Des profils de diffusion sont donnés sur la figure III.3 après une oxydation à 1200 °C pendant plus de 500 s [120]. Ces profils constituent une borne supérieure de la quantité maximale d'oxygène qui peut pénétrer dans le substrat durant l'un des essais de fluage à haute température, étudiés dans le chapitre II, en raison du couple temps/température extrême retenu. En effet, la température et la durée sont suffisamment élevées pour que l'oxygène ait diffusé dans toute l'épaisseur, formant un profil relativement plat. En accord avec les diagrammes de phases (voir la section I.B.5), la teneur en masse maximale en oxygène dans la phase β est de l'ordre de 0,5 % à 1200 °C. Pour des conditions moins extrêmes, nous en déduisons que le substrat contiendra entre 0,12, la teneur nominale, et 0,5 %, la limite de solubilité à 1200 °C, en masse d'oxygène (soit 0,7 à 2,8 % atomiques).

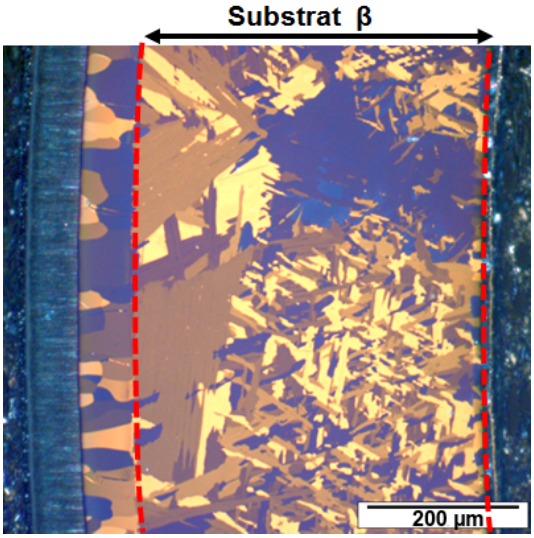


FIGURE III.2 – Micrographie optique d'une gaine en Zircaloy-4 testée en fluage sous 5 bar de pression interne, sous vapeur à 1100 °C pendant 602 s (d'après la figure III.1).

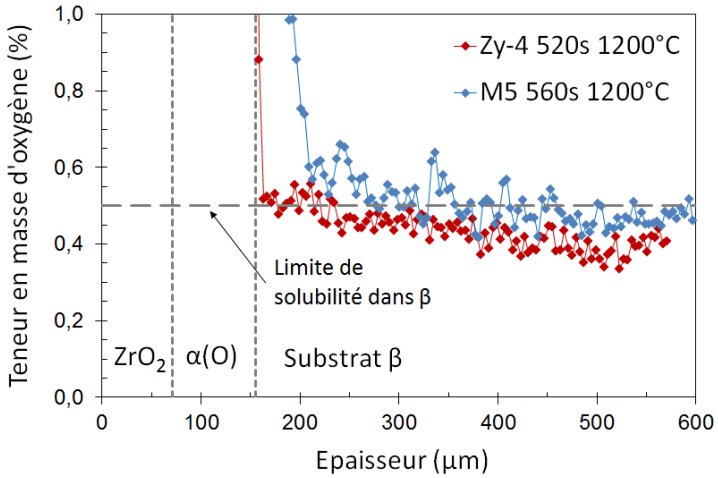


FIGURE III.3 – Profils de diffusion de l'oxygène, mesurés par microsonde, dans les épaisseurs de gaines en Zircaloy-4 et en M5® oxydées à 1200 °C sous vapeur [120]. Les interfaces pour le Zircaloy-4 sont repérées en pointillés.

Les variations de concentration des autres éléments d'alliage sont faibles, que cela soit pour le Zircaloy-4 ou le M5®. Les diffusivités de l'étain et du niobium sont trop faibles pour que ces éléments ségrègent sur de grandes distances ($> 100\,\mu m$) durant l'essai. Le fer et le chrome, bêta-gènes, sont repoussés dans le substrat β. Leur concentration dans la phase β sera donc supérieure de quelques pour-cents à quelques dizaines de pour-cents à leur valeur nominale.

La principale différence, concernant le substrat, entre les essais sous vapeur et sous vide, est donc la présence d'un gradient de concentration de l'oxygène, évoluant au cours de l'essai sous vapeur. Quel est l'effet de cet enrichissement en oxygène sur le comportement en fluage de la phase β à haute température ? Pour y répondre, une revue bibliographique a été entreprise ; elle est présentée dans la section suivante.

III.A.1.2 Revue bibliographique : effet de l'oxygène sur le comportement mécanique de la phase β

Études en traction et en fluage sous traction

Deux études ont porté spécifiquement sur l'effet de l'oxygène sur le comportement en fluage de la phase β : celle de Burton *et al.* [209] [210] sur Zircaloy-2 et celle de Chow *et al.* [211] sur Zircaloy-4. Dans le cadre de la première étude, des fils de diamètre 1 mm en Zircaloy-2 ont d'abord été oxydés sous vapeur à 780 °C afin d'ajouter la quantité d'oxygène voulue sous la forme de couches de zircone, de phase $\alpha(O)$ et d'un enrichissement du substrat. Les fils ont ensuite subi un traitement thermique sous vide dans le dispositif de fluage pendant 1 h à la température d'essai. Durant ce traitement, la couche de zircone se dissout et l'oxygène diffuse dans le matériau. Aux températures d'essai les plus basses ($< 1200\,°C$), il est possible que l'homogénéisation de la concentration en oxygène ne soit pas complète. Les concentrations en masse globales obtenues sont comprises entre 0,11 et 0,34 %. Les fils sont suspendus et fluent sous leur propre poids. De par la géométrie et le traitement thermique, les fils possèdent une structure dite « bambou » dans le domaine β : ce sont des empilements de grains β dont la taille correspond au diamètre du fil (1 mm).

Les résultats de Burton *et al.* ne mettent pas en évidence d'effet significatif de l'oxygène sur la vitesse de fluage dans le régime de fluage type dislocations, entre 1040 et 1400 °C, pour des contraintes comprises entre 0,9 et 1,7 MPa (figure III.4). De plus, l'énergie d'activation apparente et l'exposant de Norton ne montrent pas non plus de variation significative en fonction de la teneur en oxygène. Aucune information sur la ductilité ou le mode de rupture n'est donnée. Nous avons comparé la loi de fluage donnée par Burton *et al.* avec les lois et résultats expérimentaux de référence utilisés dans notre étude [1] [2] [3]. Les vitesses de fluage des fils en Zircaloy-2 non enrichi sont environ 3 fois supérieures aux vitesses de fluage du Zircaloy-4 mesurées sous vide par Fréchinet.

Chow *et al.* ont testé en fluage axial sous vide des tubes en Zircaloy-4 enrichi en oxygène. Le procédé d'obtention des éprouvettes diffère quelque peu de celui de l'étude précédente : oxydation sous vapeur à 900 °C puis traitement thermique sous vide à 800 °C pendant 80 jours ou à 900 °C pendant 30 jours. En phase β, les conditions expérimentales de fluage explorées sont définies par des teneurs en masse d'oxygène allant de 0,14 à 0,84 % et des températures comprises entre 1200 et 1400 °C.

Dans ce cadre, un effet durcissant de l'oxygène est mis en évidence dans le régime de fluage de type dislocations de la phase β : la vitesse de fluage est divisée par un facteur 2 environ lorsque la teneur en masse en oxygène augmente de 1 % (figure III.5). Par contre, aucune influence sur l'exposant de Norton n n'est observée. En supposant que l'énergie d'activation Q n'est pas non plus affectée par l'oxygène, les auteurs proposent de modéliser l'effet de renfort de l'oxygène par l'ajout à la loi de fluage d'un terme supplémentaire, variant exponentiellement avec la teneur en oxygène :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon_0} \exp\left(-\lambda w_O\right) \tag{III.1}$$

$$\dot{\epsilon_0} = A\,\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{III.2}$$

avec les nouveaux paramètres :

— λ une constante ;

— w_O la concentration en masse d'oxygène exprimée en %.

Sur la base de leurs résultats, ils identifient les valeurs $\lambda = 0{,}54$, $n = 3{,}66$, $Q = 320\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ et $A = 33{,}5\,\mathrm{MPa^{-n}\,s^{-1}}$. La valeur identifiée du coefficient λ traduit pour la phase β un effet durcissant réel, mais faible : à 1200 °C, lorsque la teneur en masse d'oxygène passe de 0 à la limite de solubilité ($\sim 0{,}5$ %), la vitesse diminue d'environ 30 %. Pour cette étude également, la loi de fluage proposée prédit des vitesses de fluage significativement supérieures à celles obtenues à l'aide de la loi de fluage de Fréchinet pour le Zircaloy-4 non enrichi.

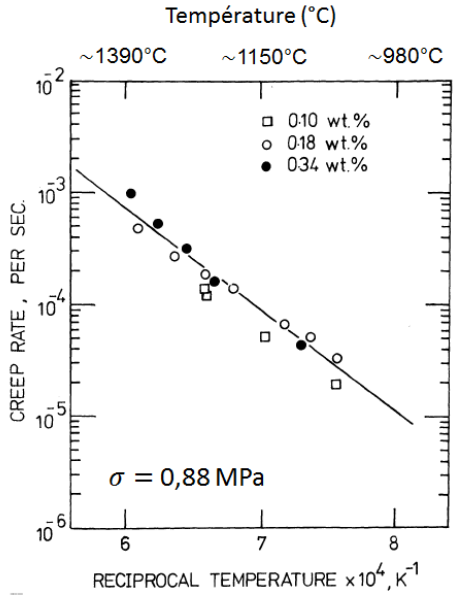


FIGURE III.4 – Évolution de la vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la température — essais de fluage sous vide sur fils en Zircaloy-2 enrichi en oxygène, domaine β [209].

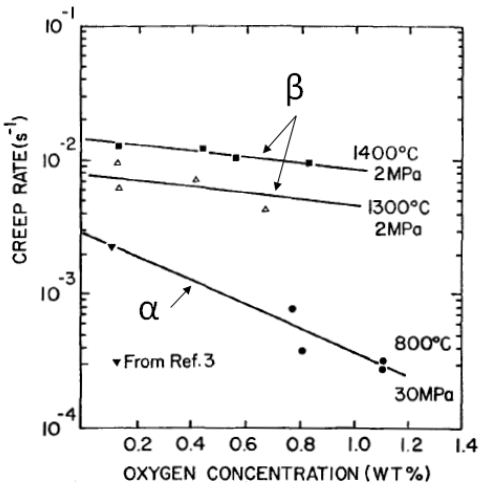


FIGURE III.5 – Évolution de la vitesse de déformation en fonction de la teneur en masse homogène d'oxygène — essais de fluage axial sous vide sur tubes en Zircaloy-4 enrichi en oxygène [211].

La sensibilité du comportement en traction de la phase β des Zircaloy-2 et -4 envers l'oxygène a aussi été examinée par Garde et Chung [193]. Le chargement en oxygène des éprouvettes planes de traction a été réalisé dans une enceinte chauffée à une température allant de 900 à 1200 °C sur des durées allant de 30 min à 6 h. Après une mise sous vide de l'enceinte, un mélange oxygène-hélium est introduit. Ensuite, les éprouvettes subissent un traitement d'homogénéisation — dissolution des couches oxydées et diffusion de l'oxygène à

travers le métal — sous vide entre 800 à 1400 °C pendant 5 à 120 h. Les teneurs en oxygène obtenues vont de 0,11 à 1 % en masse. Pour les essais de traction, une machine fonctionnant sous vide jusqu'à 1400 °C a été employée. La vitesse de déformation imposée est $3{,}3 \times 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$. Les auteurs ont obtenu des résultats à l'interprétation délicate : aucun effet clair de l'oxygène ne ressort, que cela soit pour la résistance mécanique ou la ductilité. Pour les auteurs, la croissance des grains β pose problème : l'un d'eux peut occuper toute la section de l'éprouvette. Son orientation peut alors avoir un impact fort sur le comportement mécanique global de l'éprouvette.

Études en compression

L'effet de l'oxygène a également été étudié via des essais de compression isotherme à haute température sur Zircaloy-2 enrichi en oxygène [89] [212] [213] ou sur Zircaloy-4 enrichi [87] [212]. Dans ces quatre études, les matériaux enrichis aux teneurs visées ont été fabriqués par fusion à l'arc d'un mélange d'alliage à réception et de zircone. Ensuite des barreaux cylindriques de 8 à 14 mm de diamètre ont été prélevés par extrusion à chaud et usinage. Les dispositifs de compression utilisés fonctionnent sous vide et les essais ont été dépouillés en déformations et contraintes vraies. Pour minimiser le frottement, une lubrification au graphite a été employée [89] [213]. Les températures et les vitesses de déplacement imposées s'étendent entre 750 et 1600 °C et entre 3×10^{-5} et $1{,}5 \times 10^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$ respectivement.

Les études de Rizkalla *et al.* [89] et de Tseng et Tangri [87] fournissent peu de données dans le domaine strictement β. Rizkalla *et al.* notent une augmentation de la limite d'élasticité en compression d'environ 30 % entre deux essais menés à 1200 °C sur des éprouvettes contenant respectivement 0,12 et 0,418 % en masse d'oxygène. Aucun effet clair de l'oxygène ne peut être mise en évidence à partir des deux seuls résultats expérimentaux de Tseng et Tangri dans le domaine β.

Les travaux de Choubey *et al.* sont plus complets et permettent d'estimer l'effet de l'oxygène sur le comportement mécanique en compression de la phase β [212] [213] (figure III.7). D'après ces travaux, l'oxygène durcirait de manière exponentielle le matériau et les auteurs avancent donc une relation de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\kappa w_O\right) \tag{III.3}$$

avec :

- σ la contrainte à l'état quasi-statique, pour la teneur w_O en oxygène, en MPa ;
- σ_0 la contrainte à l'état quasi-statique du matériau ne contenant pas d'oxygène, en MPa ;
- κ une constante sans dimension ;
- w_O la concentration en masse d'oxygène exprimée en %.

D'après leurs résultats, les auteurs proposent la valeur 0,34 pour κ. Sous réserve de certaines hypothèses, nous pouvons exploiter ce résultat pour estimer l'effet de l'oxygène sur le comportement en fluage. D'abord, nous remarquons que lors des essais de compression, le matériau est proche d'une situation de fluage : après un rapide écrouissage, la matériau continue de se déformer sous une vitesse de déformation et une contrainte quasi constantes (figure III.6). En reprenant le raisonnement des auteurs [213], ou en utilisant les équations III.1 et III.3, on montre alors que :

$$\lambda = n\kappa \tag{III.4}$$

La sensibilité de la contrainte envers la vitesse de déformation vaut environ $1/n = 0{,}29$ selon les auteurs, ce qui correspondrait à une valeur de n de l'ordre de 3,4. C'est un résultat proche des valeurs proposées pour le régime dislocations de la phase β, comprises entre 3,5 et 4,3 et qui incite à penser que le mécanisme de déformation est le même. La valeur de n identifiée par Fréchinet [1] est 4,25 pour le Zircaloy-4. En se basant sur cette dernière valeur de n et la valeur de κ estimée par Choubey *et al.*, nous obtenons la valeur 1,45 pour λ, nettement

supérieure à celle proposée par Chow *et al.*

L'effet de l'oxygène se fait également ressentir sur la sensibilité de la contrainte envers la température, via l'énergie d'activation apparente de l'écoulement viscoplastique. Cette énergie augmente de 50 % lorsque la concentration en masse d'oxygène passe de 0,12 à 1,23 % [213].

Enfin les auteurs de ces différentes études en compression n'abordent pas la question de l'effet de l'oxygène sur la ductilité de la phase β. Nous pouvons toutefois déduire des différentes courbes d'essais illustrant leurs articles et rapports que la ductilité en compression reste élevée ($\epsilon > 0{,}08$ [87], voir $\epsilon > 0{,}6$ [213]), quelle que soit la teneur en oxygène (figure III.6 par exemple).

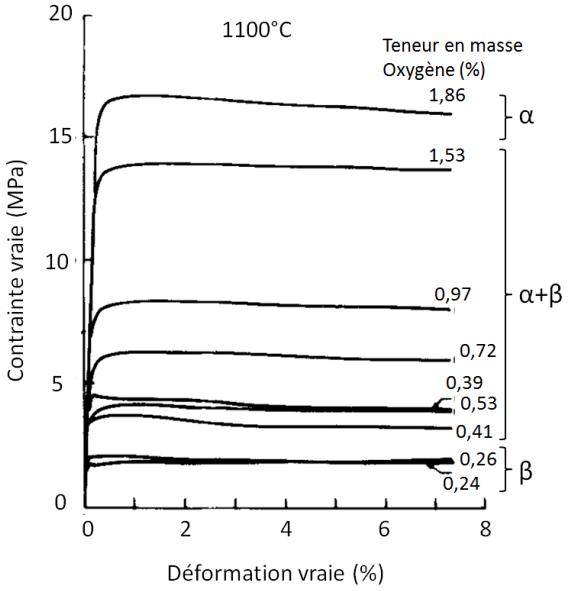


FIGURE III.6 – Évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour différentes teneurs en masse d'oxygène — essais de compression à 1100 °C sur Zircaloy-4 enrichi en oxygène [87].

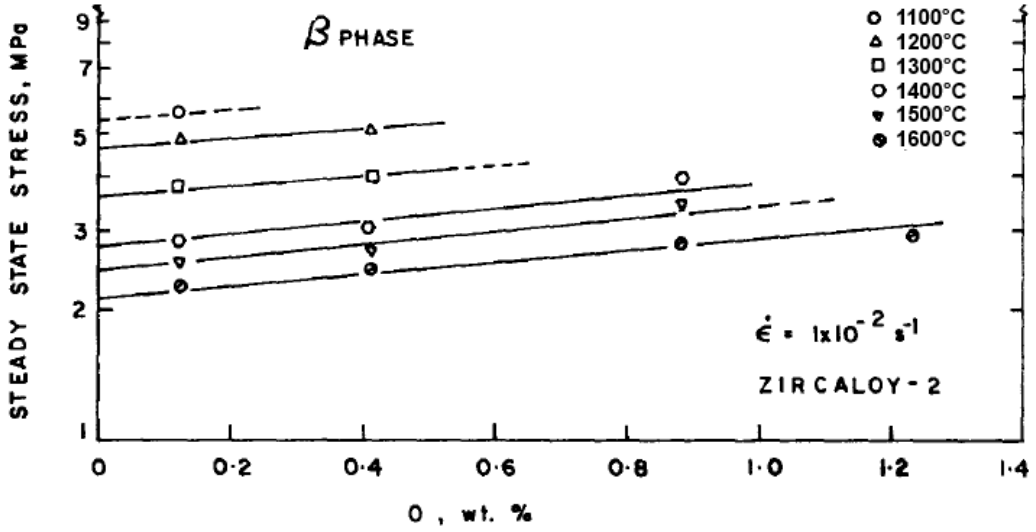


FIGURE III.7 – Évolution de la contrainte à l'état quasi-statique en fonction de la teneur en masse d'oxygène et de la température — essais de compression à $10^{-2}\,s^{-1}$ dans le domaine β d'un Zircaloy-2 enrichi en oxygène [213].

III.A.1.3 Discussion

Les différents résultats de la littérature, concernant l'effet de l'oxygène, ne sont pas totalement cohérents : absence d'effet, effet exponentiel plus ou moins prononcé etc. Par ailleurs, les lois de fluage proposées dans ces mêmes études diffèrent significativement de celles de référence pour cette étude (table II.1).

Nous sommes quand même en mesure d'estimer l'effet de l'oxygène sur le comportement en fluage du substrat β à partir de ces résultats. À cet effet, nous utilisons seulement le terme de renforcement proposé par les différents auteurs, à savoir le terme $\exp(-\lambda w_O)$, et nous ne considérons pas les lois de fluage proposées pour le matériau non enrichi en oxygène.

L'augmentation maximale de la concentration en oxygène de 0,12 à 0,5 % implique une diminution de la vitesse de fluage par un facteur $\exp(-\lambda(0{,}5 - 0{,}12))$ (pour le Zircaloy-4). Nous utilisons aussi l'estimation de λ faite à partir de l'étude en compression [213] à titre indicatif, bien que la sollicitation mécanique diffère. Les estimations de l'effet de renfort sont indiquées dans la table III.1. Nous constatons que l'effet est faible, moins d'un facteur 2 au maximum à partir des résultats de Choubey *et al.* D'après l'étude de Chow *et al.*, réalisée dans les conditions les plus proches de notre étude (Zircaloy-4, fluage en traction), l'effet est très faible. Ces estimations sont une borne supérieure de l'effet de renfort. Nous en déduisons donc que **l'effet de l'enrichissement en oxygène sur le comportement en fluage de la phase β peut être négligé** dans les conditions qui nous concernent.

Pour rappel, les autres caractéristiques microstructurales du substrat d'une gaine testée sous vapeur sont comparables à celle de la phase β d'une gaine testée sous vide. La taille de grains est élevée et *a priori* seul le régime de fluage type dislocations est actif, même à basses contraintes. Les variations de concentration en fer et en chrome sont limitées et leur effet potentiel sur le comportement en fluage de la phase β est également faible (voir la section II.A.2 et [163]).

On en conclut que l'usage des lois de fluage de référence pour la phase β [1] [2] [3], identifiées sous vide, est justifié par la similarité des caractéristiques microstructurales. Ces lois de fluage sont donc suffisantes pour décrire correctement le comportement en fluage du substrat en phase β de la gaine oxydée, testée en fluage sous vapeur.

Étude	λ	Facteur de renfort $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon_0}$
Burton *et al.* [209]	0	1,0
Chow *et al.* [211]	0,54	0,81
Choubey *et al.* [212] [213]	1,46	0,57

TABLE III.1 – Estimation de l'effet de renfort maximal dans la phase β contenant 0,5 % en masse d'oxygène.

III.A.1.4 Bilan : le substrat β

Lors d'un essai de fluage sous vapeur au-dessus de 1000 °C, la confrontation des observations microsctructurales et des éléments de la littérature nous a permis de choisir le meilleur moyen de décrire le comportement en fluage du substrat métallique de la gaine oxydée. Les principales conclusions sont :

- le substrat est composé de gros grains β équiaxes, le régime de fluage de type dislocations est prédominant ;
- pour les conditions d'oxydation étudiées ($\leq$ 1200 °C), la teneur en masse d'oxygène dans le substrat varie de 0,12 à 0,5 % ;
- cette variation a un effet négligeable sur le comportement en fluage de la phase β ;

- le comportement en fluage de la phase β, contenant jusqu'à 0,5 % en masse d'oxygène, peut donc être prédit à l'aide des lois de fluage identifiées sous vide par Fréchinet [1], Kaddour [2] et Trego [3].

III.A.2 La phase $\alpha(O)$

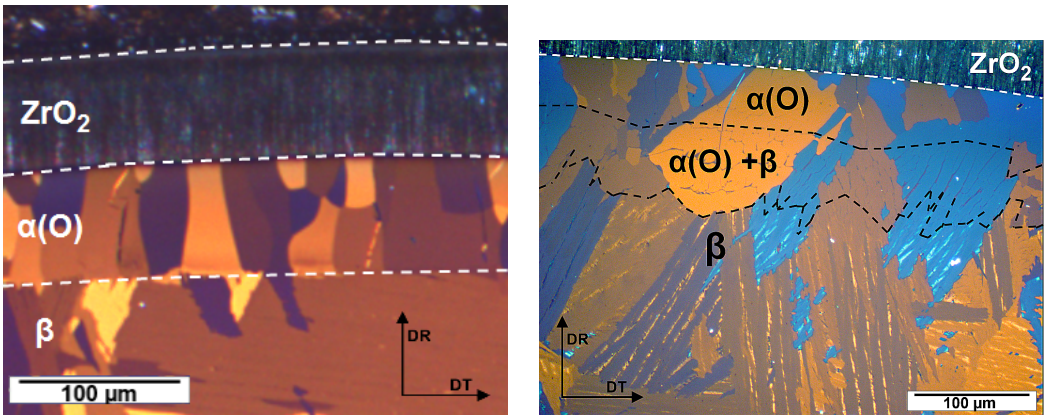
Nous nous intéressons maintenant à la couche de phase $\alpha(O)$. Son enrichissement important en oxygène fait l'objet d'une attention particulière.

III.A.2.1 Microstructure de la couche $\alpha(O)$

Située sous la couche de zircone, la couche de phase $\alpha(O)$ se forme en raison de la diffusion, dans l'épaisseur du tube, d'une fraction de l'oxygène. Dans cette couche se trouve par conséquent un gradient de teneur en oxygène, d'autant plus fort que la couche sera mince (figure III.9). La concentration en oxygène varie d'environ 7 % à l'interface $ZrO_2/\alpha(O)$, à environ 2 % en masse à l'interface $\alpha(O)/\beta$ (soit près de 30 et 10 % atomiques respectivement). Des teneurs aussi élevées en oxygène vont, comme nous allons l'illustrer, fortement affecter les propriétés mécaniques de la phase α.

Les caractéristiques de la couche de phase $\alpha(O)$ sont différentes d'un alliage à l'autre. Dans le Zircaloy-4, les interfaces oxyde/$\alpha(O)$ et $\alpha(O)/\beta$ sont clairement définies et rectilignes tandis que dans le M5®, une zone biphasée $\alpha(O)/\beta$ existe, caractérisée par des pénétrations de phase $\alpha(O)$, sous forme de lamelles et de « doigts », dans la matrice β. Dans cette zone, la teneur moyenne en oxygène est typiquement comprise entre 0,5 et 2 % en masse.

La phase $\alpha(O)$ se présente dans le Zircaloy-4 sous la forme de grains allongés dans la direction radiale, dont la taille est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche, c'est-à-dire comprise entre environ 10 et 100 µm. Dans le M5®, la couche de phase $\alpha(O)$ peut être grossièrement décomposée en deux parties. Immédiatement sous l'oxyde, se trouve une sous-couche de grains équiaxes. Plus profondément, la phase $\alpha(O)$ est formée de paquets de lamelles parallèles : les lamelles sont séparées par un fin liseré de phase β enrichie en niobium. La longueur des plaquettes est de l'ordre de l'épaisseur de la couche, soit une centaine de micromètres.



a) Zircaloy-4 – 602 s b) M5® – 1000 s

FIGURE III.8 – Micrographies optiques des couches $\alpha(O)$ de gaines testées en fluage sous 5 bar de pression interne, sous vapeur à 1100 °C (d'après la figure III.1).

La couche de phase $\alpha(O)$ est texturée (figure III.10 et table III.2). Cette texture a été étudiée par diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD, voir l'annexe F), au cours de cette étude pour la couche $\alpha(O)$ du M5® et au cours de la thèse de Cabrera pour le Zircaloy-4 [22]. Dans les deux alliages, les axes ⟨c⟩ sont en majorité dans le plan (DR, DT) perpendiculaire à

l'axe de la gaine. Pour le Zircaloy-4, la préférence pour la direction circonférentielle est très marquée, avec un facteur de Kearns F_{DT} supérieur à 0,7. C'est aussi la direction préférentielle dans le M5® ($F_{DT} = 0{,}51$) mais dans ce dernier il existe une fraction significative des axes $\langle c \rangle$ orientés dans la direction radiale ($F_{DR} = 0{,}36$). Pour le Zircaloy-4, la maille hexagonale est de plus orientée de telle sorte que les plans prismatiques de type $\{11.0\}$ sont orthogonaux à la direction axiale.

C'est donc une texture très différente de la texture de la phase α des matériaux à réception, pour laquelle les axes $\langle c \rangle$ sont plutôt proches de la direction radiale. Cette texture circonférentielle de la phase $\alpha(O)$ pourrait avoir son origine dans les contraintes internes dues à l'oxydation. Sous la zircone, le métal subit un effort de traction dans la direction circonférentielle en raison de l'expansion volumique résultant de la formation de la zircone. Par ailleurs, la diffusion de l'oxygène provoque la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha(O)$. Cette transformation induit une dilatation selon l'axe $\langle c \rangle$ de la maille hexagonale mais quasiment pas de variation dans la direction a [214]. En se plaçant dans la direction circonférentielle, les axes $\langle c \rangle$ permettraient donc de relaxer une partie de la contrainte mécanique [22].

La couche $\alpha(O)$ diffère au premier ordre de la phase α du matériau à réception, dont nous connaissons le comportement en fluage (section II.A), par son enrichissement en oxygène, sous la forme d'un gradient de concentration. Il est donc primordial de connaître l'effet de l'oxygène, présent localement en grande quantité, sur le comportement mécanique à haute température de la phase α.

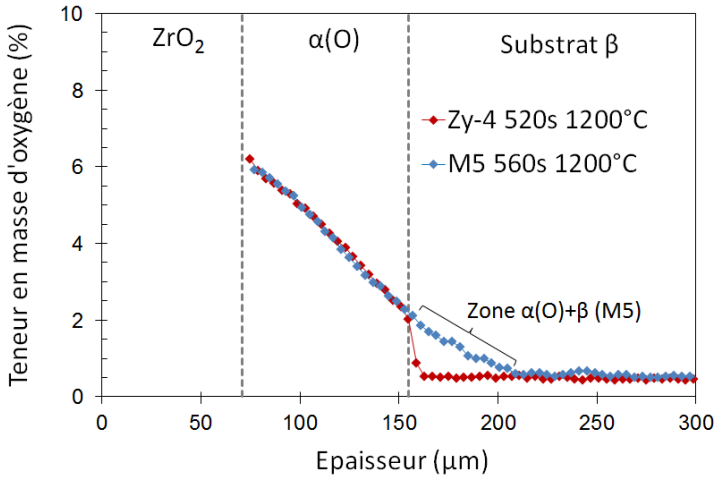
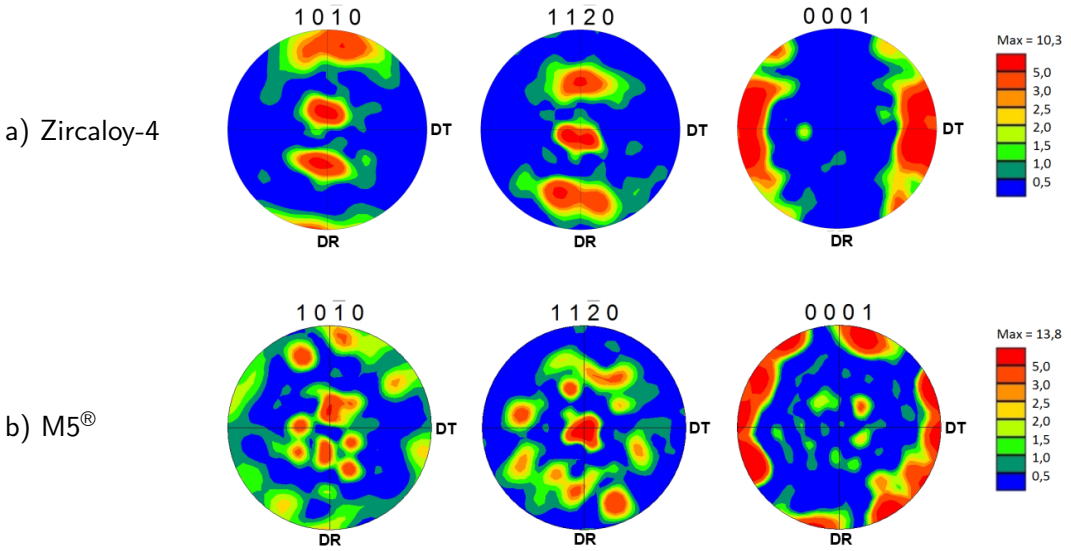


FIGURE III.9 – Profils de diffusion de l'oxygène, mesurés par microsonde, dans les épaisseurs de gaines en Zircaloy-4 et en M5® oxydées à 1200 °C sous vapeur [120].

	F_{DR}	F_{DT}	F_{DA}
Zircaloy-4	0,17	0,75	0,08
M5®	0,36	0,51	0,13

TABLE III.2 – Facteurs de Kearns calculés à partir des figures de pôles $\{0001\}$ de la figure III.10 — Couches de phase $\alpha(O)$ de gaines en M5® et en Zircaloy-4 oxydées à haute température sous vapeur.



DA : direction axiale, DR : direction radiale, DT : direction tangentielle (ou circonférentielle)

FIGURE III.10 – Figures de pôles $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{0001\}$ recalculées pour la couche de phase $\alpha(O)$ a) d'une gaine en Zircaloy-4 oxydée sous vapeur 1349 s à 1100 °C, d'après [22] et b) d'une gaine en M5® testée en fluage sous pression interne et sous vapeur 602 s à 1100 °C (présente étude) — analyses par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) sur environ 50 grains.

III.A.2.2 Revue bibliographique : effet de l'oxygène sur le comportement mécanique de la phase $\alpha(O)$

Notre recherche bibliographique a permis de rassembler un nombre limité d'études consacrées à l'effet des fortes concentrations en oxygène sur le comportement en fluage de la phase α. Bien que nous nous intéressions en particulier au comportement en fluage à haute température, nous avons donc jugé utile d'élargir la recherche aux études sous d'autres types de sollicitations ou réalisées à plus basses températures et pour des teneurs plus faibles en oxygène. Ainsi, une meilleure compréhension globale de l'effet de l'oxygène sur la phase α est possible et nous avons pu, comme nous allons le voir, établir les zones d'ombre du comportement de la phase $\alpha(O)$. Cette revue bibliographique s'achève par quelques éléments de compréhension sur les interactions entre l'oxygène et la plasticité, ou la viscoplasticité, dans le zirconium. Les références sur ce sujet étant peu nombreuses, nous avons également porté notre attention sur le titane, son comportement viscoplastique et son diagramme binaire avec l'oxygène étant analogues à ceux du zirconium (voir les sections I.B.5 et II.A.4).

Comportement mécanique en-dessous de 600 °C

- Comportement élastique et microdureté

À froid, l'enrichissement en oxygène modifie les propriétés élastiques de la phase α du zirconium et de ses alliages. D'après les travaux de Bunnell [215] [216], le module d'Young à la température ambiante, évalué à environ 90 GPa dans la direction circonférentielle d'un tube de Zircaloy-4 à l'état de réception, atteint plus de 130 GPa lorsque la teneur en oxygène s'approche de 5 % en masse (figure III.11). L'effet sur le module de cisaillement est similaire. Le matériau enrichi a été obtenu par oxydation sous atmosphère d'oxygène puis traitement thermique sous vide à haute température. La technique utilisée repose sur la mesure de la célérité d'ondes ultrasonores dans le matériau.

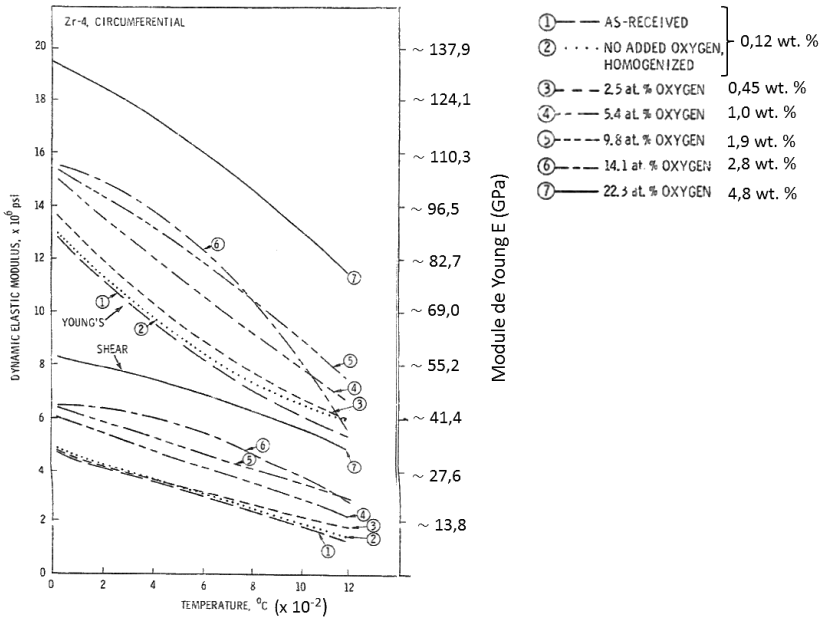


FIGURE III.11 – Évolution du module d'Young et du module de cisaillement du Zircaloy-4 en fonction de la température et de la concentration en masse d'oxygène — détermination par mesure de la célérité d'ondes ultrasonores [215].

À 20 °C, le durcissement du matériau, induit par l'oxygène, est facilement observable par des mesures de micro- ou de nanodureté [217] [88]. Par exemple, Dubertret et Lehr, par des mesures de microdureté de type Vickers sur un zirconium enrichi en oxygène, ont mis en évidence une augmentation considérable de la dureté, d'environ 100 HV sans oxygène à près de 1000 HV à la limite de solubilité (7 % en masse) [218]. L'augmentation de la dureté est quasi-proportionnelle à la teneur en oxygène jusqu'à 2 % en masse, où un premier palier se manifeste, puis atteint un second palier 4 % en masse. Ces paliers pourraient être associés aux mises en ordre de l'oxygène sur certains sites interstitiels de la maille hexagonale selon Östberg [219] (voir la section I.B.5).

- Comportement en traction et en flexion

Au cours de son travail de thèse [88] [220], Stern a fabriqué des plaquettes de Zircaloy-4 et de M5® enrichies en oxygène, de 0,14 à 7 % en masse. Un procédé en deux étapes a été utilisé : oxydation sous vapeur à 1100 ou 1200 °C, puis traitement thermique sous vide à 1200 °C. Jusqu'à 0,9 %, la microstructure des plaquettes est ex-β, c'est-à-dire de type Widmanstätten. Des éprouvettes planes de traction ont été prélevées dans ces plaquettes, puis testées entre −150 et 260 °C. À partir de 2 %, les plaquettes sont composées de gros grains α, microstructure comparable à celle de la couche $\alpha(O)$. Ces dernières plaquettes ont été testées en flexion quatre points à 20 et 135 °C.

De 0,14 à 0,9 % en masse, les résultats de traction mettent en évidence d'une part une augmentation modérée de la limite d'élasticité et de la contrainte à rupture, d'autre part une diminution de la ductilité. Une transition d'un comportement ductile vers un comportement fragile apparaît lorsque la teneur en oxygène augmente et que la température diminue. Le matériau rompt de manière fragile, d'un point de vue macroscopique, dès que la température est inférieure à 0 et 100 °C, pour des teneurs respectives en oxygène de 0,5 et 0,9 % en masse. La fragilité est donc présente pour des teneurs moyennes en oxygène faibles. Une étude des faciès de rupture a toutefois montré que le mode de rupture est en réalité plus complexe. On observe une alternance de zones ductiles, avec présence de cupules, et de zones fragiles, de type clivage, qui correspondent aux micro-ségrégations de l'oxygène dans le matériau [220].

Enrichis à 2 et 4 % en oxygène, les deux alliages possèdent un comportement fragile en flexion à 20 et 135 °C, avec des contraintes à rupture faibles, de l'ordre de 100 et 30 MPa, pour 2 et 4 % en masse respectivement. Quant aux matériaux contenant 7 % en masse d'oxygène, ils sont si fragiles qu'il n'a pas été possible de les tester mécaniquement.

Le Zircaloy-4 enrichi en oxygène, jusqu'à 1,7 % en masse, a également été l'objet d'une étude en traction par Sawatzky, entre 20 et 800 °C [221]. Une oxydation sous vapeur à 900 °C puis un traitement thermique sous argon à 1485 °C ont permis d'ajouter la quantité d'oxygène voulue, de manière homogène dans le matériau. Les observations de Sawatzky sont identiques à celles de Stern : augmentation de la résistance à la traction, diminution de la ductilité et transition vers un comportement fragile aux basses températures et concentrations en oxygène élevées. Sur la figure III.12, le décalage croissant en température de la transition ductile/fragile, lorsque la teneur en oxygène augmente, est visible. Il se traduit par un effondrement de la résistance à la traction.

Présentés dans la section précédente consacrée à la phase β (III.A.1), les travaux de Garde et Chung ont également porté sur la phase α du Zircaloy-4 enrichi en oxygène, jusqu'à 1,2 % en masse environ [193]. Ici encore, l'oxygène augmente la résistance à la traction du matériau mais diminue sa ductilité entre 200 et 750 °C. Les auteurs ne mentionnent pas de comportement fragile dans cet intervalle de température pour un matériau contenant jusqu'à 1,2 % d'oxygène en masse. Par contre, ils présentent une fractographie par microscopie électronique d'un échantillon, contenant 2,3 % en masse d'oxygène, rompu de manière indéterminée à 850 °C (figure III.13c et [193]). La rupture est fragile et les caractéristiques du clivage (présence de rivières de clivage) et de la rupture intergranulaire (facettes planes autour d'un point triple) sont présents. **Pour des teneurs en oxygène élevées, le zirconium pourrait donc être fragile même à haute température.**

Sur la même figure, nous voyons en a) le faciès de rupture d'une plaquette de flexion en Zircaloy-4 enrichie en oxygène (2 % en masse), rompue à 20 °C [88] [222]. La rupture est fragile et mêle clivage et rupture intergranulaire. La couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée, contenant de 2 à 7 % en masse d'oxygène, rompt aussi de manière fragile à température ambiante et le faciès laisse apparaître des rivières de clivage (voir [223] et la figure III.13b [22]).

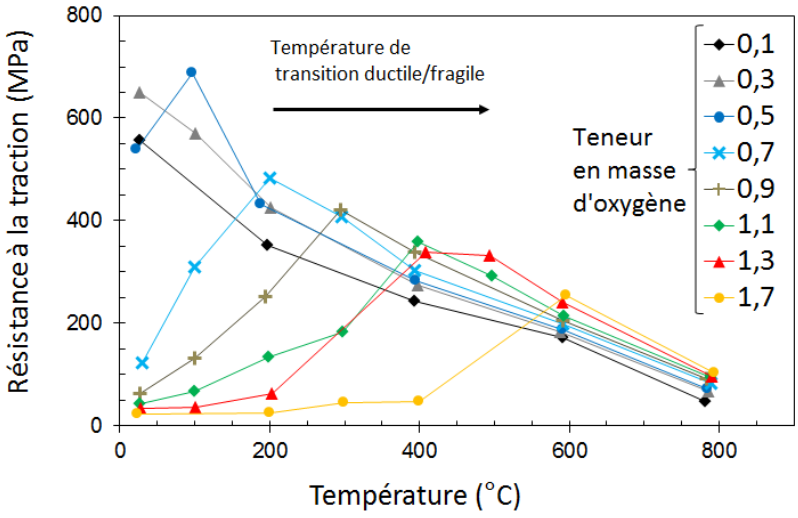
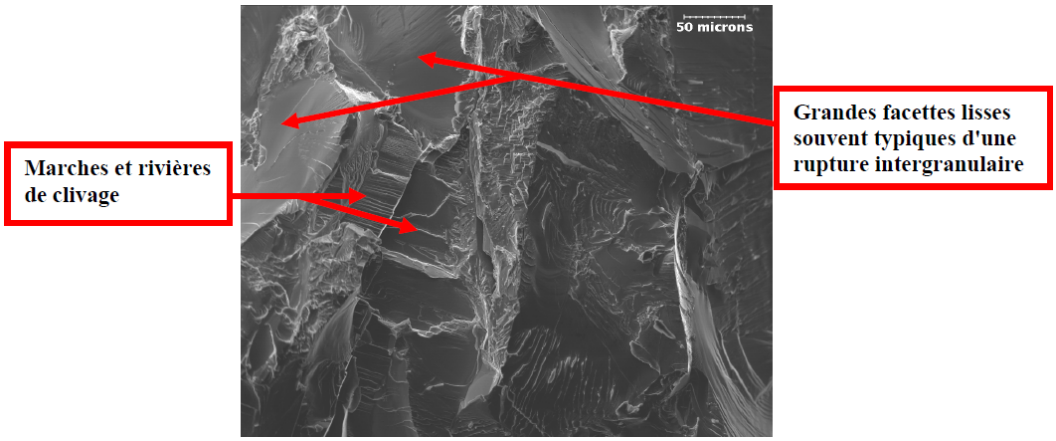
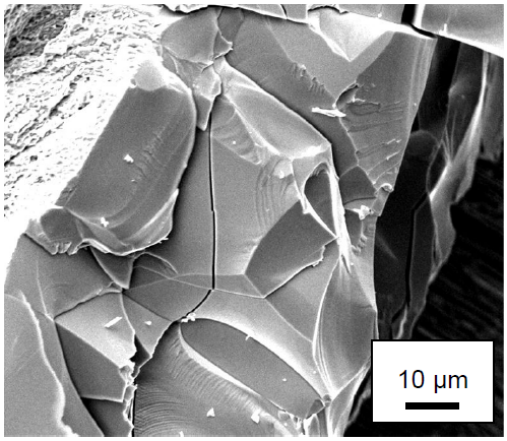


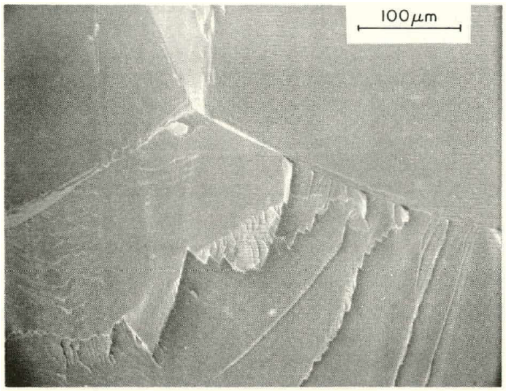
FIGURE III.12 – Évolution de la résistance à la traction en fonction de la température et de la teneur en masse d'oxygène — essais de traction sur Zircaloy-4 enrichi en oxygène, d'après [221].



a) 2 % en masse – 20 °C



b) de 2 à 7 % en masse – 20 °C



c) 2,3 % en masse – 850 °C

FIGURE III.13 – Fractographies en microscopie électronique a) plaquette en Zircaloy-4 contenant 2 % en masse d'oxygène rompue par flexion à 20 °C [88] [222], b) de la couche $\alpha(O)$ d'un anneau en Zircaloy-4 oxydé 520 s à 1200 °C puis testé en compression à 20 °C [22] et c) d'une éprouvette de traction en Zircaloy-4 contenant 2,3 % en masse d'oxygène rompue à 850 °C [193].

Comportement mécanique au-dessus de 600 °C

Aux températures élevées, l'augmentation des propriétés élastiques apportée par l'oxygène persiste, comme l'atteste la figure III.11. [216] [215]. Remarquons que la transformation de phases $\alpha \leftrightarrow \beta$, qui se manifeste à une température d'autant plus élevée que la teneur en oxygène est haute, ne provoque pas d'inflexion dans l'évolution des propriétés élastiques avec la température.

Dans ce domaine de température, l'effet de l'oxygène sur le comportement plastique et/ou viscoplastique a été étudié via deux types de sollicitations : fluage en traction uniaxiale et compression uniaxiale à vitesse imposée.

- Études en fluage sous traction uniaxiale

Burton *et al.* [209] et Donaldson [224] ont étudié le comportement en fluage de la phase α du Zircaloy-2 enrichi en oxygène. Le procédé d'obtention des échantillons a été détaillé dans la section précédente (III.A.1). Les essais de fluage ont été réalisés sur des éprouvettes de traction planes, contenant de 0,11 à 1,5 % en masse d'oxygène, entre 705 et 800 °C et entre 10 et 60 MPa. Peu d'informations sont données sur les microstructures obtenues : le matériau à réception a subi un traitement de recristallisation à 800 °C. La taille de grains est d'environ

12,5 µm après ce traitement thermique. Dans les matériaux enrichis, la taille de grains est sans doute supérieure compte tenu du traitement d'homogénéisation à haute température imposé.

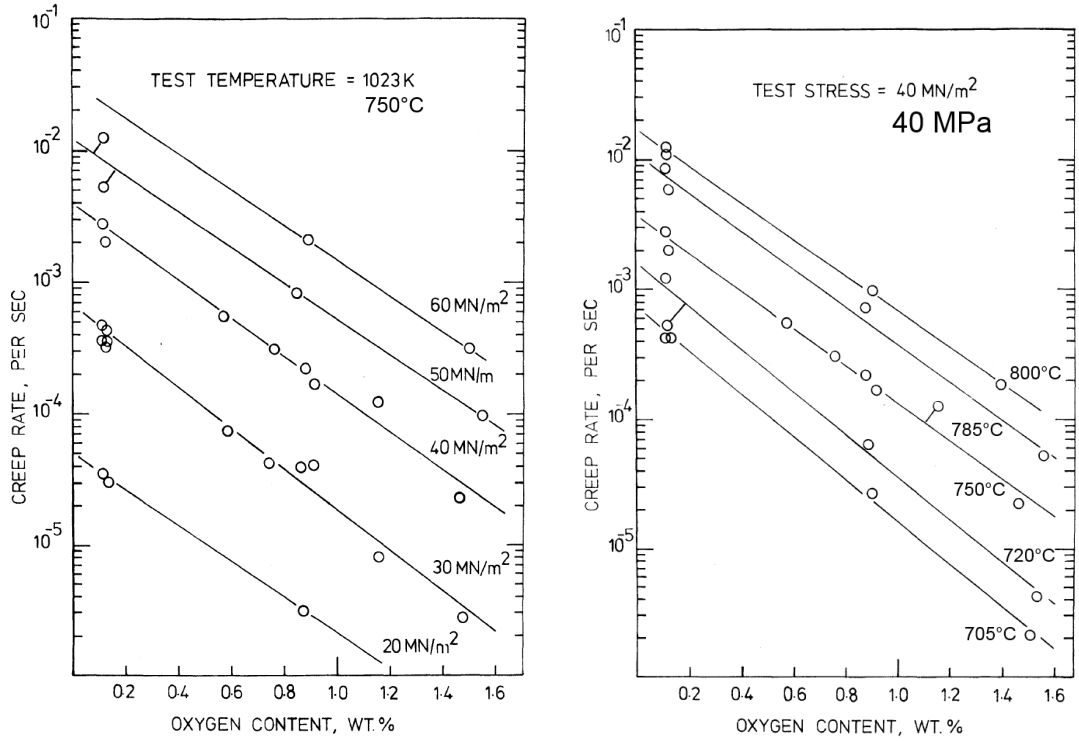


FIGURE III.14 – Évolution de la vitesse de fluage en fonction de la température, de la contrainte et de la concentration en masse d'oxygène — essais de fluage sur éprouvettes planes de traction en Zircaloy-2 enrichi en oxygène [209].

Les auteurs notent **une résistance au fluage qui augmente de manière exponentielle avec la concentration en oxygène** (figure III.14). La vitesse de fluage est divisée par 100 environ lorsque 1 % en masse d'oxygène est ajouté. Un faible effet de la teneur en oxygène sur la sensibilité de la vitesse de fluage envers la température est observé : l'énergie d'activation apparente augmente quand la concentration en oxygène augmente. Par contre, l'exposant de Norton n n'est pas affecté de manière significative par l'oxygène, ce qu'illustre l'écart constant, quelle que soit la teneur en oxygène, entre les points expérimentaux obtenus à différentes contraintes. Pour décrire, le comportement en fluage de la phase α du Zircaloy-2, Burton *et al.* proposent une expression de type Dorn. L'effet de l'oxygène y est modélisé d'une manière identique à celle utilisée dans la phase β (équation III.1) :

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\lambda w_o\right) \frac{G}{T} \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{III.5}$$

$$G = 10^3 \left(40,87 - 0,0197\, T\right) \tag{III.6}$$

avec :

— G le module de cisaillement, exprimé en MPa ;
— λ une constante sans dimension ;
— w_o la concentration en masse d'oxygène, en %.

L'effet de l'oxygène sur la sensibilité du comportement en fluage envers la température n'est pas pris en compte dans cette expression. À partir de données expérimentales quasiment identiques, Donaldson intègre cet effet de la concentration en oxygène sur l'énergie d'activation, exprimée en % atomiques et notée x_O :

$$\dot{\epsilon_0} = A \exp\left(-\lambda x_o\right) \frac{G}{T} \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \exp\left(-\frac{Q + \zeta x_o}{RT}\right) \tag{III.7}$$

Dans cette expression, la diminution de la vitesse de fluage est reliée essentiellement au coefficient ζ, le coefficient λ, ici négatif, joue un rôle mineur de compensation. Les valeurs numériques des paramètres des lois de fluage de Burton *et al.* et de Donaldson sont données dans la table III.3.

Une troisième étude de l'effet de l'oxygène sur le comportement en fluage de la phase α a été conduite par Chow *et al.* sur Zircaloy-4 [211]. La procédure expérimentale a été décrite dans la section précédente (III.A.1). La microstructure est caractérisée par des grains α massifs, la taille de grains est de l'ordre de 400 µm (figure III.15a). Les essais de fluage axial ont été réalisés sur des tubes, contenant de 0,14 à 1,5 % en masse d'oxygène, entre 650 et 1000 °C.

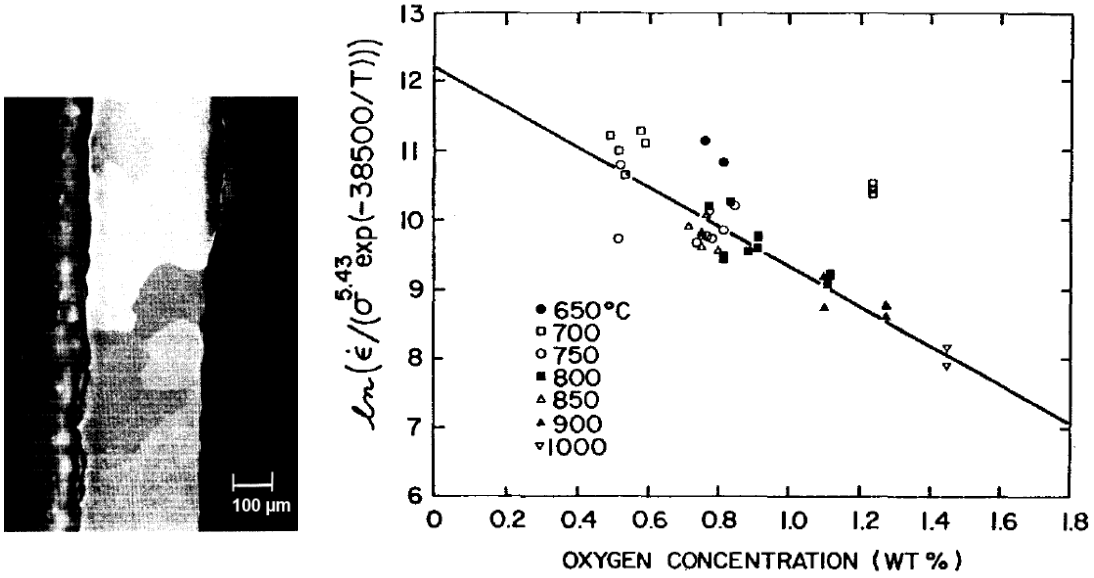


FIGURE III.15 – a) Microstructure d'un tube en Zircaloy-4 enrichi en oxygène [211] et b) évolution de la vitesse de fluage en fonction de la température, de la contrainte et de la concentration en masse d'oxygène — essais de fluage sur éprouvettes planes de traction en Zircaloy-4 enrichi en oxygène [211].

Une diminution exponentielle de la vitesse de fluage avec l'augmentation de la teneur en oxygène est observée alors que l'exposant de Norton ne varie pas significativement (figure III.15b). Une loi de fluage de la forme suivante est donc proposée (les valeurs numériques sont données dans la table III.3) :

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\lambda w_o\right) \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{III.8}$$

La valeur de λ est proche de celle proposée par Burton *et al.* : 2,8 contre 3,42. Dans les trois études citées [209] [224] [211], seul le régime de fluage type dislocations est reporté. Les contraintes appliquées (> 10 MPa) et les tailles de grains (> 12 µm) permettent d'expliquer

ce point. L'effet de l'oxygène sur la ductilité n'est pas abordé par les différents auteurs, Chow *et al.* indiquent que la plupart de leurs essais de fluage sont interrompus avant une déformation de 20 % mais ils ne précisent pas si c'est à la suite, ou non, de la rupture de l'éprouvette.

Étude	Burton [209]	Donaldson [224]	Chow [211]	Choubey [213]	Tseng [87]
Sollicitation	Fluage axial		Fluage axial	Compression	
Géométrie	Éprouvette plane		Tube	Barreau	
Matériau	Zircaloy-2		Zircaloy-4	Zircaloy-2	Zircaloy-4
T (°C)	705−800		650−1000	750−850	850−1000
w_o (% masse)	0,11−1,5		0,14−1,5	0,12−1,2	0,18−2,1
Équation	III.5	III.7	III.8	III.3	
A	$2{,}74 \times 10^{25}$	$7{,}01 \times 10^{25}$	$2{,}03 \times 10^{5}$	-	-
n	5,36	6,09	5,43	5−6,7[1]	-
Q (kJ mol^{-1})	290	256	320	-	-
λ	3,42	−0,424	2,8	$3{,}16 \pm 0{,}50$[2]	
ζ (kJ mol^{-1} % at.$^{-1}$)	-	9,15	-	-	-
κ	-	-	-	0,54	0,53

[1] Calculé à partir de la sensibilité de la contrainte envers la vitesse de déformation.
[2] Calculé à partir des valeurs de κ et n.

TABLE III.3 – Paramètres des lois décrivant le comportement mécanique à haute température de la phase α enrichie en oxygène.

- Études en compression

Choubey *et al.* [212] [213] (Zircaloy-2) et Tseng et Tangri [87] (Zircaloy-4) ont porté leur attention sur le comportement en compression à haute température de la phase α enrichie en oxygène, jusqu'à 1,2 et 2 % en masse respectivement. La fabrication des barreaux enrichis en oxygène et les essais de compression ont été décrits précédemment (section III.A.1). La microstructure des barreaux obtenus est de type Widmanstätten et elle est d'autant plus grossière que la teneur en oxygène est élevée. Les auteurs rapportent que des phénomènes de coalescence et de globulisation des grains $\alpha(O)$ se produisent durant les essais de compression, expliquant un léger adoucissement du matériau, c'est-à-dire une diminution de la contrainte d'écoulement pour certains essais [212]. Néanmoins, pour la plupart des essais, la contrainte d'écoulement atteint une valeur constante, qui n'évolue plus significativement avec la déformation, à l'identique des essais en compression de Tseng et Tangri présentés sur la figure III.6. Les auteurs qualifient donc cette valeur de la contrainte d'écoulement de contrainte à l'état de quasi-équilibre.

La figure III.16 rassemble les résultats des deux études dans le domaine α. L'écart entre les niveaux de contrainte mesurés dans les deux études provient vraisemblablement de la différence de vitesse de déplacement imposée ($10^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$ contre $10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}$). Nous constatons que la contrainte à l'état de quasi-équilibre, mesurée par Choubey *et al.*, augmente de manière exponentielle avec la concentration en oxygène, quelle que soit la température. Les résultats de Tseng et Tangri semblent suivre une tendance similaire. En reprenant l'équation III.3, la valeur 0,54 est proposée pour κ par Choubey *et al.* sur la base de ses résultats. Nous avons réalisé une estimation de κ à partir des résultats de Tseng et Tangri et obtenons une valeur proche ($\kappa = 0{,}53$). En reprenant l'équation III.4 ($\lambda = n\kappa$ avec $n \sim 5$ pour la phase α d'après [1]), nous pouvons estimer la valeur de λ correspondante : $\lambda = 2{,}7$. En se basant sur

la sensibilité envers la vitesse de déformation de la contrainte estimée par Choubey *et al.* — égale à $1/n$ en situation de fluage —, λ est cette fois estimé à environ $3{,}16 \pm 0{,}50$. Ces deux valeurs sont proches de celles estimées directement en fluage par Burton *et al.* [209] et Chow *et al.* [211] (table III.3).

Dans l'étude de Tseng et Tangri, les essais de compression ont été conduits jusqu'à une déformation vraie d'au moins 7 %, sans rupture, même aux teneurs en oxygène les plus élevées, si nous nous fions aux courbes expérimentales présentées dans l'article [87] (voir par exemple la figure III.6). Choubey *et al.* annoncent avoir poursuivi leurs essais de compression jusqu'à une déformation de 60 % sans évoquer pour autant la rupture du matériau. D'après les courbes présentées, le matériau le plus enrichi (1,2 % en masse) n'a pas rompu en compression à 750 °C, après une déformation de 60 %. La continuité de la courbe suggère de plus l'absence de fissuration significative.

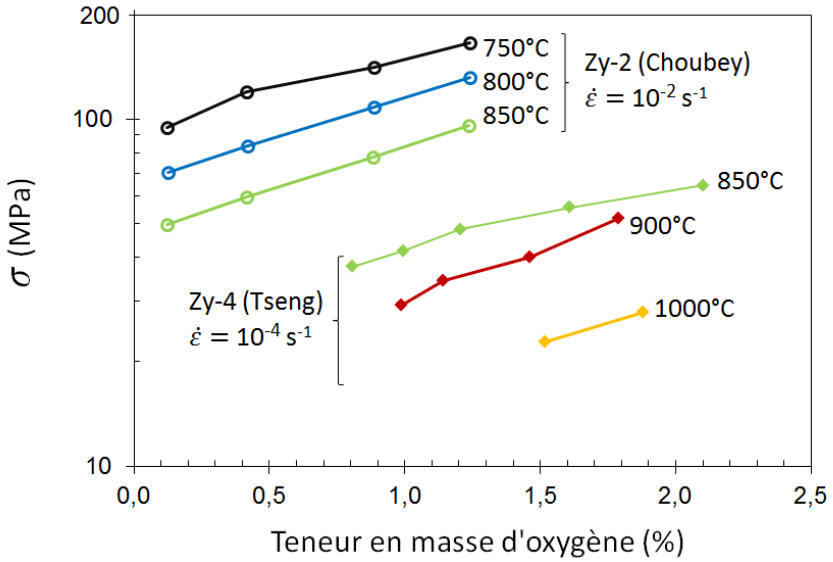


FIGURE III.16 – Évolution de la contrainte à l'état de quasi-équilibre en fonction de la température et de la teneur en masse d'oxygène — essais de compression dans le domaine α sur Zircaloy-2 à $\dot{\epsilon} = 10^{-2}\,s^{-1}$ [212] [213] et sur Zircaloy-4 à $\dot{\epsilon} = 10^{-4}\,s^{-1}$ [87].

Mécanismes physiques du durcissement par l'oxygène

Selon quel(s) mécanisme(s) physique(s) l'oxygène augmente-t-il les propriétés mécaniques de la phase hexagonale du zirconium ? À notre connaissance, peu d'études portent sur le sujet ; elles sont de plus réalisées à basse température et pour des teneurs limitées en oxygène. Faute de mieux, nous présentons ici leurs conclusions. La recherche a été de plus étendue au titane car les systèmes $Zr - O$ et $Ti - O$ sont proches.

L'oxygène occupe les sites octaédriques de la maille hexagonale (dans le titane comme dans le zirconium), au nombre de six. En-dessous de 1000 °C, des phénomènes de mise en ordre (voir la section I.B.5) apparaissent dans le zirconium (et le titane) lorsque la concentration en oxygène dépasse environ 2 % en masse (soit 10 % atomiques), ce qui n'est pas le cas des alliages correspondant à la plupart des études mécaniques citées jusqu'ici, ou des études portant sur le mécanisme de durcissement présentées dans cette section.

Dans un cadre général, différentes interactions entre un soluté et les dislocations peuvent conduire à un durcissement du matériau. Ces interactions peuvent être de deux types : élastique (effet Cottrell [225]) ou chimique.

- Interactions d'origine élastique

Les interactions élastiques sont liées à la distorsion du réseau, autrement dit les champs de déformation élastiques et de contrainte, créées par l'insertion du soluté (effet de taille) et à la différence de modules de cisaillement entre le soluté et le solvant (effet de module). Des modèles permettent de prédire convenablement les durcissements liés à ces deux effets pour les atomes en substitution, mais ils sont moins satisfaisants pour les interstitiels [226]. Lorsque la distorsion du réseau provoquée par le soluté n'a pas de symétrie sphérique, Fleischer montre que les dislocations vis et coin interagissent fortement avec cet obstacle [227].

Plusieurs auteurs se sont basés sur le mécanisme décrit par Fleischer pour proposer un modèle de durcissement dans les systèmes Zr−O et Ti−O. Par application directe, Rodriguez et Arunachalam [228] concluent à un effet durcissant élevé de l'oxygène dans le zirconium et le titane, le champ de contraintes crée par l'oxygène n'étant pas à symétrie sphérique. En utilisant également la théorie développée par Fleischer [227], Sob et Kratochvil proposent un modèle où le durcissement de l'oxygène est causé par son effet néfaste sur la transformation des dislocations vis d'une configuration sessile vers une configuration glissile [229].

Ruano et Elssner ont réalisé des essais de traction à basse température (de −200 à 230 °C) sur des éprouvettes de zirconium enrichi en oxygène, de 3×10^{-5} à 0,17 % en masse [54]. Leurs observations par microscopie électronique en transmission en champ sombre révèlent l'existence de zones claires, associées à des champs de déformations élastiques localisées (figure III.17). Pour les auteurs, c'est la présence d'oxygène en position interstitielle qui en est l'origine. L'oxygène serait donc présent sous forme d'amas, ou *clusters*, d'environ 6 nm de diamètre. Se basant sur leurs résultats de traction et ces observations, les auteurs suggèrent que le durcissement peut s'expliquer à l'aide du modèle de Fleischer [227]. En-dessous de 20 °C, les dislocations mobiles interagissent avec les atomes isolés d'oxygène, qui sont des obstacles faibles. Par contre, au-dessus de 20 °C, ce sont les interactions élastiques avec les amas d'oxygène qui seraient déterminantes.

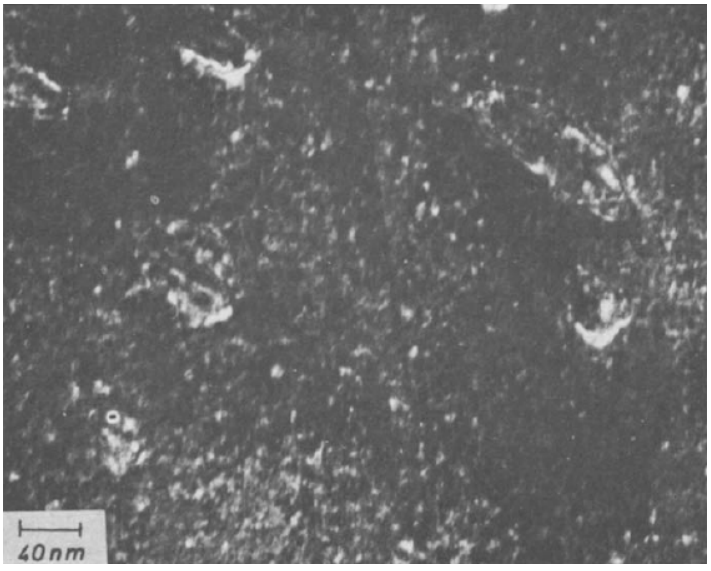


FIGURE III.17 – Micrographie en champ sombre obtenue par microscopie électronique en transmission sur zirconium contenant 1,05 % atomique d'oxygène [54].

Pour Kornilov *et al.*, l'augmentation du module d'Young avec la teneur en oxygène (jusqu'à environ 2 % en masse) traduit un moindre déplacement élastique des atomes sous une contrainte donnée. Selon les auteurs ceci indique que l'oxygène en solution solide dans la phase α du zirconium augmente l'intensité des liaisons chimiques (sans préciser la nature des liaisons chimiques) [230].

Rodriguez et Arunachalam [228] remarquent également que les atomes étrangers en position interstitielle dans le titane et le zirconium facilitent le glissement dans d'autres plans que le plan prismatique. La forêt de dislocations est en conséquence plus dense et plus difficile à franchir pour une dislocation. Un mécanisme de Peierls-Nabarro est également rapporté pour modéliser le durcissement [229].

- Interactions d'origine chimique

Selon Sargent et Conrad, la prise en compte du seul champ de déformation élastique induit par la présence d'un atome d'oxygène dans le titane est insuffisante pour prévoir l'intégralité du durcissement [231] [232]. C'est également le constat de Rodriguez et Arunachalam [228]. Ces derniers remarquent que la distorsion de la maille hexagonale causée par un atome de carbone interstitiel est plus grande que celle causée par un atome d'oxygène. Cependant, l'effet durcissant de l'oxygène est supérieur à celui du carbone. Par conséquent, d'autres interactions, qui ne sont pas de nature élastique mais probablement chimique, doivent exister entre l'oxygène et le zirconium (ou le titane).

Partant de là, Sargent et Conrad [231] notent alors que les phénomènes de mise en ordre, la stabilisation de la phase α à haute température et l'énergie d'activation apparente de diffusion élevée sont cohérents avec l'existence d'une liaison chimique $\mathrm{Zr-O}$ qui ne serait plus de nature métallique, mais plutôt covalente [231]. Une énergie supplémentaire serait donc nécessaire à la dislocation pour franchir l'obstacle que constitue cette liaison. En développant, les auteurs remarquent que les couches électroniques externes $4s$ et $3d$ du titane ont des énergies proches, ce qui rendrait probable une hybridation $(d^2s^1p^3)^4$. L'oxygène est alors un candidat idéal pour former une liaison covalente avec l'atome de titane, sa position octaédrique correspondant de plus à l'angle requis. Ce raisonnement peut être appliqué au système $\mathrm{Zr-O}$ qui partage avec le système $\mathrm{Ti-O}$ toutes les caractéristiques requises : structure électronique, mise en ordre etc.

Par ailleurs, la dissociation d'une dislocation conduit à un défaut d'empilement. Ainsi dans un réseau hexagonal, la structure sera cubique à faces centrées localement au niveau du défaut d'empilement. L'interaction entre ce défaut d'empilement et le soluté, qu'elle soit attractive ou répulsive, provoque un durcissement (effet Suzuki [233]).

Nous savons également que des mises en ordre à longue distance existent dans le système $\mathrm{Zr-O}$ (voir la section I.B.5). Le passage d'une dislocation, avec la destruction de la mise en ordre, nécessite une énergie additionnelle, donc une contrainte supérieure [234]. Au-dessus de 1000 °C, l'oxygène serait distribué aléatoirement et cet effet durcissant serait donc absent.

En conclusion, de multiples mécanismes sont proposés pour expliquer le durcissement par l'oxygène. Dans le domaine qui nous intéresse ($> 1000\,^\circ\mathrm{C}$ et w_O compris entre 2 et 7 % en masse), on ne s'attend pas à un durcissement lié à la destruction de l'ordre. Pour les autres mécanismes, nous ne savons pas s'ils sont pertinents pour de telles teneurs en oxygène.

En tout cas, à haute température, la diffusion de l'oxygène est rapide. Les atomes d'oxygène sont donc capables de suivre les dislocations dans leurs mouvements. Par ailleurs, dans une solution concentrée ($> 10\,\%$ atomique, soit 2 % en masse), une atmosphère de Cottrell peut toujours se former rapidement autour des dislocations. Pour ces deux raisons, le durcissement de l'oxygène à haute température se traduit probablement par un traînage visqueux des dislocations et non par leur épinglage, comme c'est le cas entre 200 et 400 °C [235].

III.A.2.3 Discussion

La revue bibliographique révèle deux effets significatifs de l'oxygène lorsqu'il est présent en solution solide dans la phase α du zirconium :

- un effet **durcissant exponentiel**, qui se traduit par des propriétés de traction ou de compression et une résistance en fluage plus élevées. En fluage, la diminution de la vitesse de déformation viscoplastique est bien décrite par une fonction de la forme $\exp(-\lambda w_O)$, où λ est un paramètre dont la valeur est proche de 3 et w_O la concentration en masse d'oxygène.
- un effet **fragilisant** : une transition ductile/fragile apparaît à une température d'autant plus élevée que la concentration en oxygène est élevée. La rupture fragile mêle clivage et rupture intergranulaire.

Le mécanisme physique responsable du durcissement et de la fragilisation n'est pas clairement établi, mais pourrait être lié à une nature non-métallique de la liaison $Zr-O$. En tout cas dans le régime de fluage dislocations, la sensibilité de la vitesse de déformation envers la contrainte (via l'exposant de Norton n) n'est pas affectée par l'oxygène. Un effet de l'oxygène sur la sensibilité de la vitesse de déformation envers la température a été observé par certains auteurs sur des intervalles de température faibles mais il semble négligeable au premier ordre.

Pouvons-nous exploiter les résultats issus de la littérature pour décrire le comportement en fluage de la couche de phase $\alpha(O)$ de la gaine oxydée ? Pour répondre à cette question, il faut évaluer les différences qui existent entre les conditions expérimentales et les caractéristiques microstructurales des matériaux propres aux études de la littérature et celles de la couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée à haute température.

Comportement viscoplastique

La couche de phase $\alpha(O)$ contient de 2 à 7 % en masse d'oxygène. Les données expérimentales de fluage à haute température sont limitées à une teneur maximale de 1,5 % en masse. Se posent donc la question de l'extrapolation aux concentrations supérieures des lois de fluage identifiées à partir des résultats par Burton *et al.* [209], Donaldson [224] (Zircaloy-2) et Chow *et al.* [211] (Zircaloy-4).

Sur la figure III.18, nous constatons que les comportements en fluage des deux Zircaloys, pour leurs teneurs nominales en oxygène, sont proches (facteur 3 au maximum). La littérature, s'appuyant sur des données expérimentales, indique que l'ajout de 1,5 % en masse d'oxygène augmente la résistance en fluage d'un facteur 100 environ. **L'extrapolation de cette tendance exponentielle aboutit à des durcissements considérables : le facteur de renfort serait de l'ordre de 10^9 à la limite de solubilité !**

La pertinence d'une telle extrapolation est discutable. Le durcissement a été étudié expérimentalement pour des teneurs en oxygène ($< 1{,}5$ % en masse, soit 8 % atomiques) pour lesquelles la solution solide $Zr-O$ peut être raisonnablement supposée diluée. Aux concentrations supérieures, cette hypothèse n'est plus valide. Pour la concentration maximale proche de 30 % atomiques, près de la moitié des sites octaédriques de la maille hexagonale sont occupés. Les interactions entre les atomes d'oxygène ne sont plus négligeables et l'évolution du durcissement procuré par l'oxygène en est probablement affectée. Un phénomène de saturation, analogue à celui observé en dureté [217] [218], pourrait être envisageable.

Par ailleurs, l'estimation du durcissement est particulièrement sensible à la valeur du coefficient λ. La valeur estimée par Chow *et al.* pour λ est de 20 % inférieure à celle proposée par Burton *et al.* Cet écart sur λ conduit à un écart de durcissement de l'ordre d'un facteur 100 à la limite de solubilité. De plus, nous ne savons pas si l'augmentation de la résistance en fluage due à l'oxygène, uniquement observée dans des alliages Zircaloys, est identique dans l'alliage M5®. Des interactions de l'oxygène avec les autres éléments d'alliage peuvent exister et modifier le durcissement.

Dans la couche $\alpha(O)$ de la gaine oxydée, la taille de grains est limitée par l'épaisseur de la couche. Le régime de fluage linéaire est donc susceptible de prédominer tant que l'épaisseur de la couche reste faible, d'autant plus que les températures sont élevées et les chargements faibles. Or, l'effet de l'oxygène a seulement été étudié dans le régime de fluage type dislocations, en raison des tailles de grains élevées des matériaux et des fortes contraintes appliquées (figure III.19). Il n'y a aucune donnée expérimentale à notre connaissance sur l'effet de l'oxygène sur les mécanismes associés au régime linéaire de fluage (Coble, Nabarro-Herring ou bien encore Harper-Dorn).

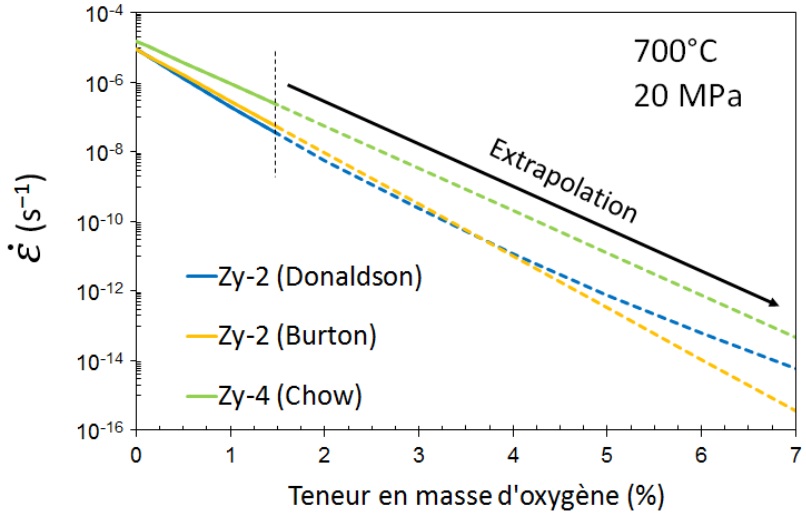


FIGURE III.18 – Extrapolation au-delà de 1,5 % en masse de l'effet durcissant de l'oxygène sur le comportement en fluage sous 20 MPa à 700 °C, d'après les lois de fluage de Burton *et al.* [209], Donaldson [224] et Chow *et al.* [211].

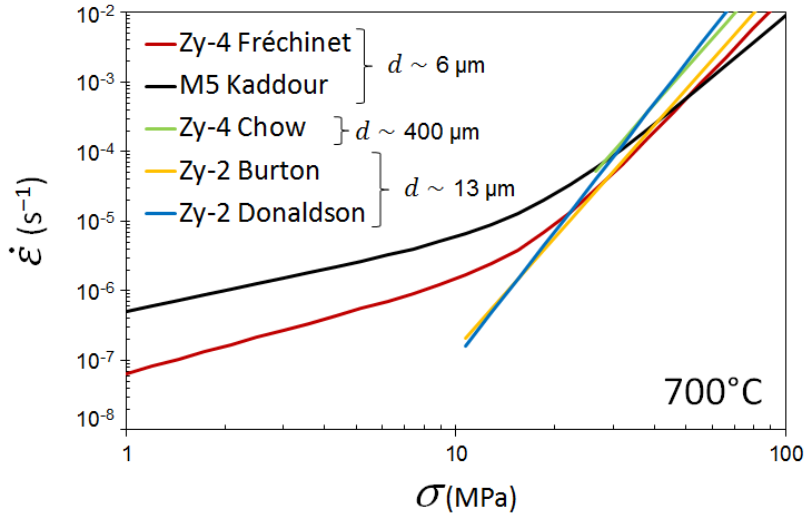


FIGURE III.19 – Comportement en fluage d'alliages de zirconium pour leurs teneurs nominales en oxygène, d'après Fréchinet [1] et Chow *et al.* [211] (Zircaloy-4), Burton *et al.* [209] et Donaldson [224] (Zircaloy-2) et Kaddour [2] (M5®). Les prédictions sont réalisées sur les intervalles de validité de chaque loi de fluage et la taille de grains est indiquée dans la légende.

Transition ductile/fragile

L'étude du comportement mécanique à froid de la phase $\alpha(O)$ a mis en évidence une transition ductile/fragile, fonction de la température et de la teneur en oxygène. La fractographie tirée des travaux de Garde et Chung [193](figure III.13) montre que le matériau peut être fragile même à haute température (850 °C) lorsqu'il contient 2,3 % en masse d'oxygène. Compte tenu de son enrichissement en oxygène, **une partie, voire la totalité, de la couche de phase $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée pourrait donc être fragile à de telles températures**. L'extrapolation du durcissement en fluage à partir des données expérimentales obtenues pour de plus faibles teneurs en oxygène ne serait alors plus pertinente.

Les informations sur la transition ductile/fragile, tirées d'études diverses, ont été synthétisées sur la figure III.20. Les points dans le domaine fragile proviennent des études de Sawatzky [221] (traction), Stern [88] (traction et flexion) et Garde et Chung [193] (traction jusqu'à 1,1 % d'oxygène, mode de sollicitation inconnu pour les tenues supérieures). Pour interpréter les résultats de Sawatzky [221] (voir la figure III.12), nous avons considéré le matériau fragile lorsque sa contrainte maximale à basses températures se situe en-deçà de 130 MPa. En compression [89] [212] [213] [87], le matériau est ductile à toutes les températures et teneurs étudiées. Par contre, les auteurs des études en fluage [224] [209] [211] ne discutent pas la ductilité du matériau, mais seulement son comportement viscoplastique. Nous avons donc *a priori* supposé le matériau ductile pour ces études. Nous vérifions ensuite si cette hypothèse fournit un résultat cohérent avec ceux provenant d'autres sources bibliographiques.

Le rassemblement de ces données tirées de sources diverses forme un ensemble cohérent, validant *a posteriori* nos hypothèses. En particulier, les résultats de Sawatzky et de Stern concordent de manière satisfaisante et la transition ductile/fragile se dessine clairement à basses températures. À 20 °C, le matériau devient fragile lorsque la concentration en masse d'oxygène dépasse 0,7 %. La transition semble se situer vers 2,2 % à 850 °C mais notons ici que le point ductile provient d'une étude de compression tandis que le mode de sollicitation est inconnu pour le point fragile (le point est associé à la fractographie sur la figure III.13).

Suite à cette revue bibliographique, la position de la transition ductile/fragile demeure encore **inconnue pour les hautes températures et les concentrations élevées d'oxygène, c'est-à-dire dans le domaine où l'on souhaite établir le comportement en fluage de la couche de phase $\boldsymbol{\alpha(O)}$** d'une gaine oxydée.

Nous voyons donc que le comportement en fluage de la phase α ne peut être décrit avec confiance à partir des seules données de la littérature. En particulier, l'effet sur le comportement mécanique à haute température des fortes concentrations en oxygène, correspondant aux niveaux dans la couche $\alpha(O)$, n'a pas été étudié. Nous pouvons nous attendre pour la couche $\alpha(O)$ à une contribution positive au comportement de la gaine, en raison d'un durcissement considérable, ou au contraire à une contribution négative, suite à une trop grande fragilité.

Une étude expérimentale du comportement en fluage à haute température de la phase α, enrichie en oxygène de 2 à 7 % en masse, est donc nécessaire. Cette étude doit permettre d'une part de déterminer avec précision l'effet durcissant de l'oxygène — par l'identification d'un coefficient λ par exemple — dans les différents régimes de fluage rencontrés. D'autre part, il s'agit de vérifier la potentielle fragilité à haute température de la phase $\boldsymbol{\alpha(O)}$ fortement enrichie.

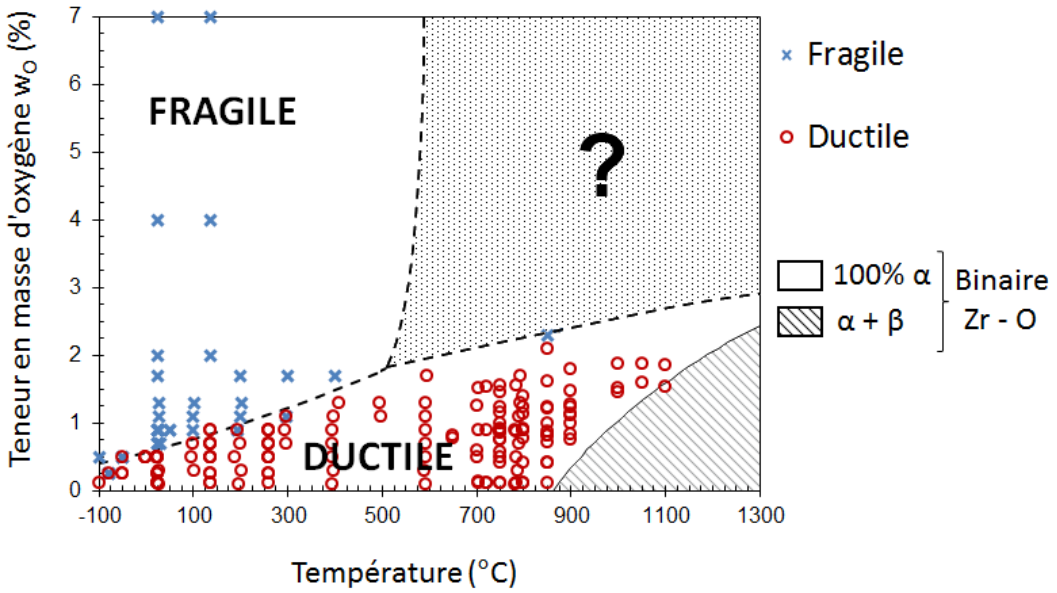


FIGURE III.20 – Transition ductile/fragile dans les alliages de zirconium en fonction de la température et de la teneur en masse d'oxygène — données expérimentales sur Zircaloy-2 et Zircaloy-4, d'après [193] [209] [212] [221] [211] [87] et [88] — Transus $\alpha/\alpha+\beta$ dans le système Zr − O d'après [58].

III.A.2.4 Bilan : la phase $\alpha(O)$

La couche de phase $\alpha(O)$ formée lors d'un essai de fluage sous vapeur au-dessus de 1000 °C est caractérisée par :

- un gradient de concentration en oxygène, de 7 % à l'interface avec l'oxyde à 2 % en masse à l'interface avec la phase β ;
- une texture circonférentielle prononcée et une taille de grains de l'ordre de l'épaisseur de la couche.

La revue bibliographique consacrée à l'effet de l'oxygène sur le comportement mécanique de la phase α a montré :

- un effet durcissant exponentiel de l'oxygène sur le comportement en fluage des alliages Zircaloys à haute température, qui peut être modélisé à l'aide d'un facteur multiplicatif $\exp(-\lambda w_O)$ sur la vitesse de déformation, avec $\lambda \sim 3$ et w_O la concentration en masse d'oxygène ;
- l'effet durcissant de l'oxygène a été étudié expérimentalement seulement dans le régime de fluage dislocations des alliages Zircaloys et pour une teneur en masse d'oxygène n'excédant pas 1,5 %. La couche de phase $\alpha(O)$ contient davantage d'oxygène (2−7 %) et d'autres régimes de fluage sont susceptibles de prédominer dans les conditions d'essai qui nous intéressent, c'est-à-dire à plus basses contraintes que celles testées dans la littérature ;
- un effet fragilisant de l'oxygène : une transition ductile/fragile apparaît, qui est fonction de la concentration en oxygène et de la température ;
- cet effet fragilisant n'est pas documenté pour les hautes températures et les teneurs en oxygène typiques de la couche de phase $\alpha(O)$ (2−7 % en masse).

Une étude expérimentale du comportement en fluage à haute température de la phase $\alpha(O)$ est donc nécessaire, pour des concentrations en oxygène supérieures ou égales à 2 % en masse.

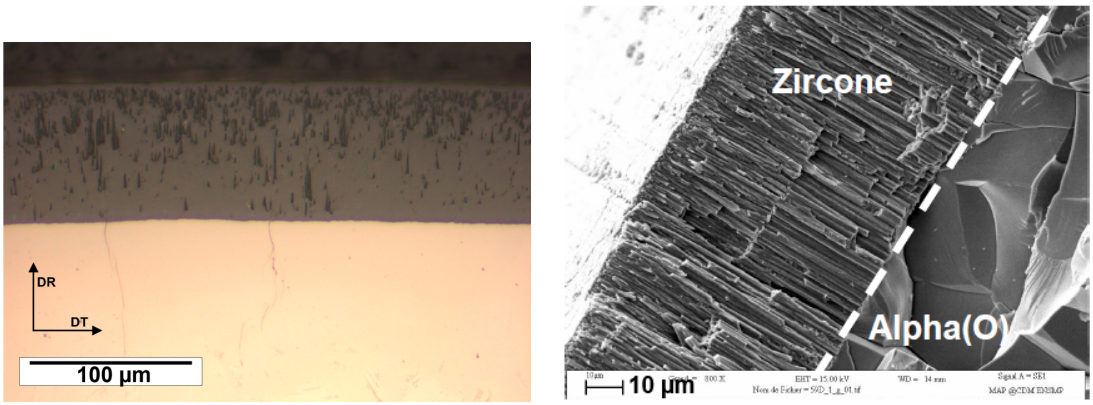
III.A.3 La zircone

Portons maintenant notre attention sur la couche de zircone de la gaine oxydée à haute température. Quelles sont les données disponibles sur le comportement mécanique de la zircone à haute température ?

III.A.3.1 Microstructure de la couche de zircone

D'après nos propres observations et en cohérence avec les données de la littérature, la zircone qui se forme lors d'une oxydation à haute température possède une microstructure colonnaire, visible sur la figure III.21. Les colonnes sont alignées dans la direction de croissance de l'oxyde, c'est-à-dire la direction radiale de la gaine. Leur largeur est inférieure au micromètre, typiquement de l'ordre de 500 nm. La zircone formée sur une gaine en Zircaloy-4 contient l'étain tandis que du niobium est présent pour une gaine en M5®. L'étain et le niobium diffusent trop lentement pour échapper au front d'oxydation. Au-dessus de 1000 °C et pour les essais où la vitesse de déformation diminuent au cours du temps (voir la figure II.50 dans le chapitre II par exemple), nous n'avons pas observé de fissuration de la couche de zircone. Néanmoins une micro-fissuration n'est pas exclue mais si elle était observée, il serait impossible de déterminer si elle s'est produite durant l'essai ou lors du refroidissement.

D'après les études de la littérature ouverte ou faites au CEA, nous savons que la zircone formée au-dessus de 1100 °C est de structure tétragonale, sans doute stabilisée par les contraintes internes [42]. Entre 1000 et 1100 °C, sa structure exacte n'est pas clairement définie. Les phases monoclinique et tétragonale peuvent coexister [107], la dernière étant stabilisée par les contraintes internes. Une transformation de phases pourrait même avoir lieu durant l'oxydation, suivant l'évolution des contraintes internes notamment. Par ailleurs, la zircone est légèrement sous-stœchiométrique, avec un écart ne dépassant pas 1 % atomique [84]. Elle est enfin probablement texturée et pourrait être poreuse.



a) b)

FIGURE III.21 – a) micrographie optique de la couche de zircone de la gaine en M5® testée en fluage sous 5 bar à 1100 °C sous vapeur pendant 1000 s et b) fractographie en microscopie électronique de la couche de zircone d'un anneau en Zircaloy-4 oxydé 520 s à 1200 °C puis testé en compression à 20 °C [22].

L'observation à froid, après essai, ne peut pas apporter de réponse claire concernant l'état de la zircone à chaud [107]. Le refroidissement implique en effet une transformation de phase de type martensitique. Les contraintes internes évoluent en raison du changement de volume résultant de la transformation de phases d'une part et des dilatations thermiques différentes des couches de la gaine d'autre part. Ces deux phénomènes peuvent de plus interagir, la transformation de phases pouvant accommoder la contrainte. Pour connaître l'état micro-

structural de la zircone, une étude *in situ*, durant l'oxydation à haute température, serait donc nécessaire.

III.A.3.2 Revue bibliographique : comportement mécanique de la zircone

Le comportement mécanique à haute température de la zircone formée sur une gaine en alliage de zirconium durant une oxydation sous vapeur n'est quasiment pas documenté, et les quelques données disponibles ne sont déterminées que de manière indirecte. Elle est généralement considérée comme fragile. Présentées dans notre revue bibliographique de l'effet de l'environnement sur le comportement en fluage des alliages de zirconium (voir la section II.A.7), certaines études estiment la déformation à rupture de la zircone à environ 2 % d'après le déroulement d'essais de fluage sous vapeur [24] [196]. À basse température, la zircone de la couche d'une gaine oxydée se comporte de manière fragile et peut même être pré-endommagée lors de son refroidissement [88] [22].

Pour entrevoir la nature de son comportement mécanique à haute température, nous devons examiner les études portant sur les zircones utilisées en tant que céramique technique. Au préalable, précisons que les zircones d'usage industriel diffèrent de la zircone formée sur une gaine s'oxydant sur de nombreux points. Ces zircones sont dopées, le plus souvent en yttrium, en calcium ou en magnésium dans le but de stabiliser à basse température les phases cubique γ_{ZrO_2} ou tétragonale β_{ZrO_2} [236]. Une large variété de zircones monophasées ou multiphasées existent selon les concentrations choisies en éléments dopants. Leurs microstructures sont le plus souvent équiaxes et les tailles de grains varient de 0,04 à 50 µm [237] [238]. Les joints de grains sont parfois occupés par un film amorphe [236] [239]. Enfin, les céramiques sont poreuses (de 1 à 10 % environ).

Ductilité

Les zircones dopées sont des matériaux ductiles à haute température. Des phénomènes de superplasticité ont été observés au-dessus de 1200 °C, avec des déformations largement supérieures à 100 % [240] [239] [241]. Wakai *et al.* observent une forte cavitation et une rupture intergranulaire dans des éprouvettes de traction en zircone tétragonale, après une déformation de 120 % à 1450 °C. Dans le domaine de température qui nous intéresse spécialement (1000-1200 °C), notons que Betz *et al.* ont atteint une déformation de 11 % à 1150 °C, dans une éprouvette de traction en zircone partiellement stabilisée (phase tétragonale).

Un comportement ductile peut être conservé jusqu'à des températures relativement basses. Une zircone cubique peut être déformée plastiquement en compression dès 400 °C selon Messerschmidt *et al.* [242]. À 700 °C, les résultats de Baufeld *et al.* [243] indiquent une déformation plastique minimale d'au moins 1,2 %. Cette ductilité à basse température provient notamment de l'existence et de la nature du film amorphe aux joints de grains et de l'accommodation de la déformation par une transformation de phases [239] [242].

Nous n'avons pas trouvé d'éléments bibliographiques concernant la ductilité de zircones monocliniques α_{ZrO_2}.

Comportement viscoplastique

Pour cette revue bibliographique, nous pouvons écarter les zircones de structure entièrement ou partiellement cubique car des données pertinentes existent pour des zircones monocliniques et tétragonales, seules phases qui nous intéressent. Le comportement mécanique, notamment en fluage, des zircones dopées a surtout été étudié via des essais de compression à haute température, au-dessus de 1000 °C [244], où elles montrent une résistance au fluage élevée. La croissance des grains au cours des essais complique souvent l'interprétation des résultats [245].

Sur la figure III.22, nous avons rassemblé des résultats de fluage en compression pour des zircones monocliniques et tétragonales [245] [246] [247]. Pour chaque série, la taille de grains

est précisée. Dans un but comparatif, l'évolution des vitesses de déformation pour la phase β du Zircaloy-4 à l'état de réception [1] a été tracée. C'est aussi le cas des vitesses prédites pour la phase α, non enrichie [1] ou enrichie en oxygène [211]. La dernière prédiction est une extrapolation aux fortes teneurs en oxygène (loi identifiée pour $w_O < 1{,}5\,\%$ en masse).

Les résultats sont fortement dispersés, notamment en raison des tailles de grains différentes. Par conséquent, on ne peut discerner un écart significatif entre les résultats pour la zircone monoclinique et la tétragonale. La résistance en fluage de la zircone se situe entre les bornes extrapolées du comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$, qui contient de 2 à 7 % en masse d'oxygène. Autrement dit, la zircone dopée flue beaucoup moins vite que les phases α et β de l'alliage à l'état de réception.

La sensibilité à la contrainte n est comprise entre 1 et 2, valeurs les plus couramment rapportées dans la littérature. Ces valeurs sont respectivement associées à un mécanisme diffusionnel et un mécanisme de glissement aux joints de type superplastique mais la nature réelle des mécanismes de déformation est encore objet de débats [237] [246]. Les énergies d'activation sont également dispersées, la plupart des valeurs proposées sont de l'ordre de 350 à 550 kJ mol^{-1} [237] [247] [244].

Nous avons identifié une loi de fluage, de la forme loi-puissance sur l'ensemble des résultats :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A}{T}\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{III.9}$$

La dispersion expérimentale ne permettant pas d'estimer l'effet de certains paramètres, nous faisons des hypothèses sur ceux-ci. Nous supposons l'existence d'un seul régime de fluage, que la différence de taille de grains entre les différents matériaux n'a pas d'influence et que les phases monocliniques et tétragonales ont le même comportement. Enfin, l'énergie d'activation est fixée à 500 kJ mol^{-1}, valeur proche de celles reportées dans la littérature. Dans ce cadre, nous obtenons une loi-puissance, dont les paramètres sont donnés dans la table III.4.

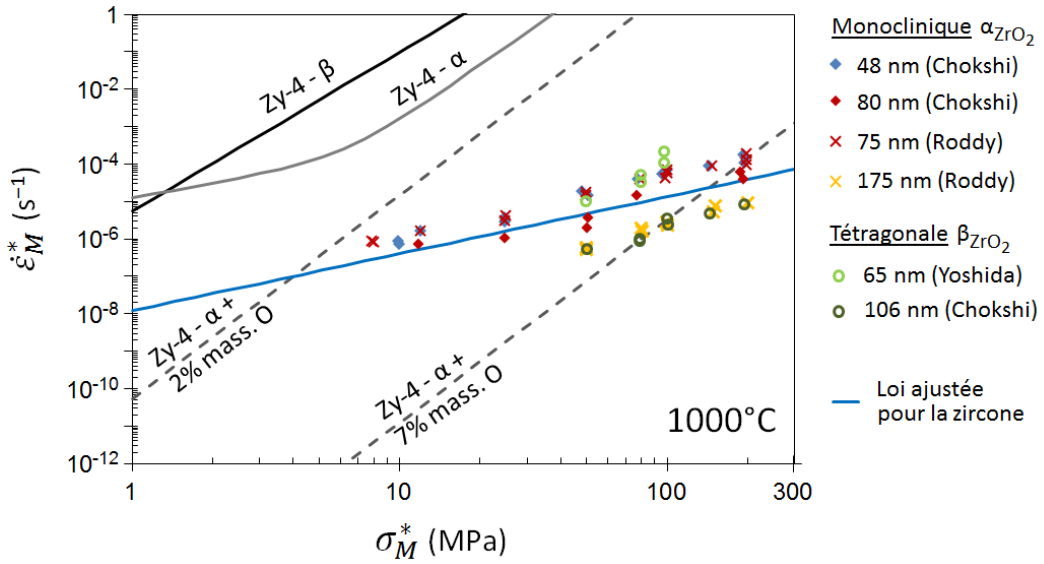


FIGURE III.22 – Évolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte à 1000 °C, loi-puissance ajustée et essais de fluage en compression sur zircone technique monoclinique (d'après Chokshi [246] et Roddy *et al.* [245]) et tétragonale (d'après Chokshi [246] et Yoshida *et al.* [247]), lois de fluage pour les phases α et β du Zircaloy-4 non enrichi (d'après Frechinet [1]) et pour la phase α contenant 2 et 7 % en masse d'oxygène (d'après Chow *et al.* [211].)

A ($\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$)	n	Q ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)
$5{,}08 \times 10^{15}$	1,52	500

TABLE III.4 – Paramètres de la loi puissance pour la zircone, ajustée sur les résultats de fluage en compression sur zircones dopées, monocliniques et tétragonales.

III.A.3.3 Discussion

L'utilisation des données de fluage obtenues sur des zircones techniques, pour décrire le comportement mécanique à haute température de la couche de zircone d'une gaine en alliage de zirconium oxydée, est contrariée par de nombreuses incertitudes.

Les résultats de fluage présentés dans la section précédente ont été obtenus en compression et ne peuvent être directement transposés à une sollicitation de traction. Lankford et Page [236] rappellent qu'une asymétrie existe entre les comportements en traction et en compression, bien qu'elle serait plus faible pour la zircone dopée que pour la plupart des céramiques. La contrainte d'écoulement en compression serait au maximum trois fois plus élevée que celle en traction [236].

Les tailles de grains des zircones dopées sont souvent petites ($< 100\,\mathrm{nm}$). Il est raisonnable d'estimer que la taille des grains dans la zircone d'une gaine oxydée est de l'ordre de la largeur des colonnes ($\sim 500\,\mathrm{nm}$). En cas de mécanisme diffusionnel, le comportement en fluage sera alors très différent. L'ajout des différents éléments conduit à la présence de nombreux précipités (yttrine, alumine, silice) dans les zircones dopées que l'on ne retrouve pas dans la zircone formée durant l'oxydation d'une gaine.

Il est même difficile d'affirmer que la zircone d'une gaine oxydée sera ductile au voisinage de 1000 °C tant les mécanismes de déformation semblent spécifiques aux zircones dopées, impliquant un film amorphe aux joints de grains et une taille de grains très fine. L'accommodation de la déformation par des transformations de phases est par contre tout à fait envisageable.

La caractérisation expérimentale du comportement mécanique à haute température de la zircone formée sur une gaine serait nécessaire pour une approche rigoureuse du comportement de l'ensemble de la gaine oxydée. Mais il faut s'affranchir pour cela de sérieuses difficultés expérimentales. Pour fabriquer des éprouvettes « modèles » représentatives, il faudrait oxyder complètement une gaine sous vapeur à haute température ($> 1000\,°\mathrm{C}$). Cependant une oxydation complète et contrôlée d'une gaine est difficile : la durée longue d'oxydation expose au phénomène de *breakaway* par exemple (introduit à la section I.B.7). Ensuite un essai mécanique pourrait être réalisé *in situ*, sans retour à la température ambiante afin d'éviter la fragilisation de la zircone.

La caractérisation du comportement de la phase $\alpha(O)$ posant déjà de nombreuses difficultés expérimentales, nous n'avons pas tenté de caractériser expérimentalement le comportement mécanique à haute température de la zircone, tâche qui semble encore plus difficile.

Par contre, une modélisation de l'effet de renfort apporté par la couche de zircone à l'aide de résultats sur zircone dopée, et de la loi de fluage ajustée, peut être tentée mais en gardant à l'esprit sa nature hautement spéculative. Une telle modélisation peut déjà permettre de vérifier si l'effet du renfort obtenu est aberrant ou du bon ordre de grandeur. En parallèle, la comparaison du renfort expérimental pour une gaine oxydée et du renfort prédit à l'aide de **la seule couche de phase $\alpha(O)$ permettra de savoir si la couche de zircone contribue de manière significative ou non au comportement mécanique** et d'estimer à quelle hauteur.

III.A.3.4 Bilan : la zircone

Les caractéristiques à haute température de la zircone sont difficiles à déterminer, principalement à cause de la transformation de phases qu'elle subit au refroidissement. Nous savons tout de même qu'elle est de structure colonnaire, avec une largeur typique d'environ 500 µm.

Son comportement mécanique à haute température est très peu documenté. Notre recherche bibliographique a donc porté sur les zircones techniques. Ces dernières diffèrent de la zircone formée durant l'oxydation de par leur composition chimique ou la forme et la taille des grains notamment. Néanmoins, nous avons appris que :

- les zircones tétragonales dopées peuvent être ductiles entre 1000 et 1100 °C. La ductilité de la zircone monoclinique n'est pas documentée ;
- la résistance au fluage des zircones dopées est élevée, comparable à celle de la phase $\alpha(O)$ entre 1 et 100 MPa ;
- les régimes de fluage, avec des exposants de Norton proches de 1 et 2, sont généralement associés à des phénomènes diffusionnels ou de glissement aux joints de grains.

L'extrapolation de ces résultats bibliographiques pour décrire le comportement de la zircone de la gaine oxydée est délicate. Une analyse inverse est possible, basée sur la connaissance du comportement de la phase $\alpha(O)$.

III.A.4 Conclusion

Dans cette section, les caractéristiques de la microstructure de chacune des couches de la gaine oxydée, la zircone, la phase $\alpha(O)$ et le substrat β, ont été précisées. Une revue bibliographique de leurs comportements mécaniques respectifs a été faite.

Le substrat β est caractérisé par une taille de grains élevée et un enrichissement faible en oxygène. À partir des données de la littérature disponibles, nous avons vérifié que l'oxygène n'a pas d'effet significatif sur la comportement mécanique de la phase β à haute température. Ce dernier peut donc être décrit par les lois de fluage identifiées sous vide.

La phase $\alpha(O)$ est fortement enrichie en oxygène, de 2 et 7 % en masse. Elle est de plus texturée : les axes $\langle \mathrm{c} \rangle$ sont préférentiellement orientés dans la direction circonférentielle. La taille de grains est de l'ordre de l'épaisseur de la couche.

À l'inverse du cas de la phase β, l'oxygène modifie profondément les propriétés mécaniques de la phase α. À basses températures, l'ajout d'oxygène conduit à une transition d'un comportement ductile vers un comportement fragile. À haute température, le comportement viscoplastique de la phase α enrichie en oxygène est seulement connu jusqu'à des concentrations de 1,5 % en masse. Un durcissement en fluage variant exponentiellement avec la teneur en masse d'oxygène est rapporté. Pour les teneurs supérieures, l'évolution du durcissement par solution solide et la potentielle transition ductile/fragile restent inconnues.

La caractérisation des propriétés de la zircone formée durant l'oxydation est difficile. Nous savons toute de même qu'elle possède une structure colonnaire, avec une largeur de colonne de l'ordre de 500 µm.

L'étude des zircones techniques montre qu'un comportement ductile est envisageable à haute température, avec une résistance au fluage élevée. Toutefois l'extrapolation à la zircone de la gaine oxydée est délicate.

La synthèse de nos observations microstructurales sur les gaines oxydées à haute température et des données bibliographiques disponibles sur le comportement mécanique des phases présentes montre que seules les propriétés mécaniques du substrat β sont réellement connues. Les comportements mécaniques de la phase $\alpha(O)$ et de la zircone ne peuvent qu'être extrapolés à partir de données dans des conditions ou sur des matériaux significativement différents (teneur en oxygène pour la phase $\alpha(O)$, taille de grains et composition pour la zircone par exemple).

La mise en place d'une modélisation fiable du comportement de la gaine, vue comme un matériau stratifié, nécessite donc une caractérisation expérimentale préalable des comportements mécaniques de deux phases. Ces caractérisations posent des difficultés expérimentales, mais celle de la phase $\alpha(O)$ semble plus accessible. Pour répondre au manque de données sur cette dernière phase, nous entreprenons donc une étude expérimentale du comportement en fluage à haute température de la phase $\alpha(O)$, qui est présentée dans la section suivante. Dans le cadre de cette étude, le comportement de la zircone est ensuite discuté, via une analyse inverse, une fois le comportement de la phase $\alpha(O)$ connu.

III.B Caractérisation du comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$

Suite aux lacunes relevées dans la littérature, nous allons dans cette section étudier le comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$ à haute température, c'est-à-dire la phase α contenant de 2 à 7 % en masse d'oxygène. Nous voulons produire des données expérimentales de fluage pour la phase α enrichie en oxygène des deux alliages Zircaloy-4 et M5®, pour chacun desquels une loi de comportement pourra être identifiée. Deux questions principales sont posées. Premièrement, quelle est l'évolution du durcissement en fluage procuré par l'oxygène pour les fortes concentrations ? Deuxièmement, est-ce que l'ajout massif d'oxygène conduit à la fragilité de la phase $\alpha(O)$ même à haute température ? L'existence de nouveaux régimes de fluage et une différence de comportement entre le Zircaloy-4 et le M5® doivent également être étudiés. En répondant à ces questions, nous serons en mesure de décrire le comportement de la phase $\alpha(O)$ de la gaine oxydée, et donc d'évaluer son effet sur le comportement mécanique global de la gaine.

En pratique, la réalisation d'essais mécaniques sur des éprouvettes, dites « modèles », ne contenant que la phase $\alpha(O)$ est le meilleur moyen expérimental de caractériser le comportement mécanique de la phase $\alpha(O)$. La caractérisation doit porter sur des matériaux de phase $\alpha(O)$ et dont la concentration en oxygène est homogène et située dans l'intervalle représentatif $2-7$ % en masse. Dans une première partie, le procédé de fabrication des matériaux « modèles » et le dispositif de fluage sont présentés et validés (section III.B.1).

Ensuite, une étude métallurgique complète des matériaux « modèles », représentatifs de la phase $\alpha(O)$, est réalisée. Son but est de pouvoir relier les propriétés mécaniques aux caractéristiques de la microstructure et de vérifier la représentativité des matériaux « modèles » élaborés (section III.B.2).

Les résultats expérimentaux de fluage sur matériaux « modèles » sont ensuite abordés en s'intéressant d'une part au comportement purement viscoplastique (question du durcissement) et d'autre part au comportement à rupture (fragilité). Dans la partie consacrée au comportement viscoplastique, le dépouillement des essais est précisé et les résultats de fluage sont présentés. Une première loi de fluage est identifiée sur ces résultats (section III.B.3).

Puis, les effets potentiels de certaines caractéristiques microstructurales des matériaux « modèle » sont discutés et évalués dans une section dédiée (section III.B.4). Notre attention est ensuite portée du côté du comportement à rupture du matériaux « modèles » dans la section III.B.5, afin de déterminer les domaines où la phase $\alpha(O)$ est respectivement ductile et fragile.

Dans la section III.B.6, une modélisation de l'effet durcissant de l'oxygène est finalement mise en place et confrontée aux données de la littérature. Elle décrit le comportement en fluage —viscoplasticité et rupture— à haute température de la phase α pour toute teneur en oxygène.

III.B.1 Procédé de fabrication et méthodes expérimentales

Dans cette première section, nous justifions d'abord le choix du procédé retenu pour fabriquer et caractériser un matériau « modèle » représentatif de la phase $\alpha(O)$. Les caractéristiques techniques de chaque étape du procédé sont précisées et la validation de ces étapes est faite l'une après l'autre. Après un court bilan, les conditions de l'étude mécanique sont précisées.

III.B.1.1 Exigences et choix du procédé

Le procédé de fabrication et l'essai mécanique retenus doivent répondre à plusieurs exigences. Les matériaux « modèles » doivent être fabriqués à partir des gaines industrielles en Zircaloy-4 et de M5®, disponibles pour cette étude. Ils sont par définition fortement enrichis en oxygène pour être représentatifs de la couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée. Pour caractériser leur comportement en fluage, nous souhaitons par ailleurs utiliser le même dispositif de fluage que celui utilisé par Fréchinet [1], Kaddour [2] et Trego [3] pour établir les lois de fluage, qui sont nos lois de référence pour les matériaux à l'état de réception (table II.1).

L'étude de la bibliographie (voir les sections III.A.1 et III.A.2) nous a montré que la fabrication d'éprouvettes « modèles » peut se faire par deux moyens. Une première méthode est l'élaboration directe, addition de zircone dans un bain de fusion contenant l'alliage de zirconium industriel de départ [212] [87]. La seconde méthode est un procédé en deux étapes :

- Une première étape d'**oxydation** sous vapeur ou sous dioxygène à haute température, durant laquelle la quantité d'oxygène visée est ajoutée sous la forme d'une couche de zircone, d'une couche de phase $\alpha(O)$ et d'un enrichissement hétérogène du substrat de phase β.
- Ensuite, un traitement thermique à haute température sous vide ou sous atmosphère neutre, pendant lequel se produisent la **dissolution** de la zircone et la **diffusion** de l'oxygène dans l'éprouvette, jusqu'à l'obtention, si possible, d'une concentration homogène en oxygène dans l'éprouvette (figure III.23).

Ce procédé a notamment été utilisé par Burton *et al.* [209] et Chow *et al.* [211].

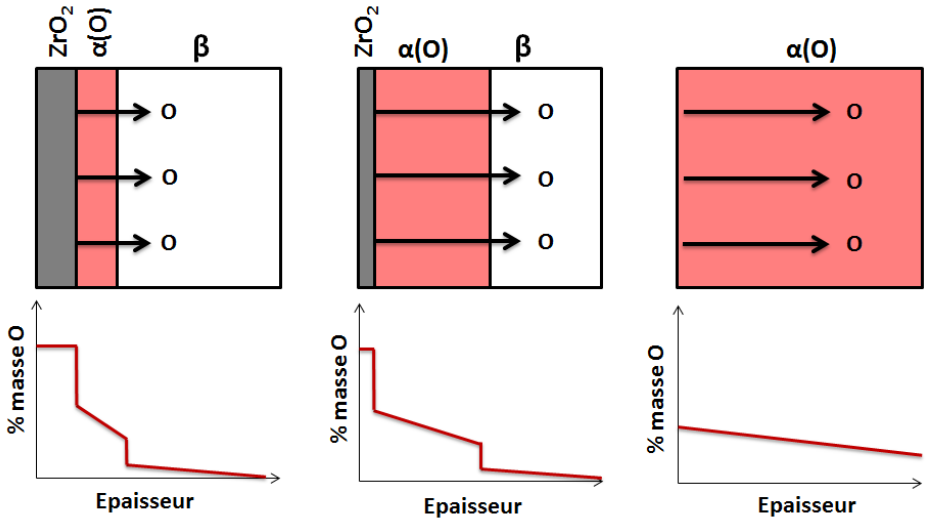


FIGURE III.23 – Schéma de l'évolution des phases et du profil de concentration en oxygène au cours du traitement thermique, à haute température sous vide, de dissolution de la zircone et de diffusion de l'oxygène.

L'élaboration directe a le désavantage d'aboutir à une microstructure du matériau étudié très différente de celle de la couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée. De ce fait, le matériau nécessiterait divers traitements thermo-mécaniques pour retrouver une microstructure comparable. De plus, la fragilisation par l'oxygène peut rendre impossible toute étape de mise en forme, comme l'a expérimenté Trego [3]. Le procédé d'oxydation/dissolution possède donc deux avantages : il est réalisable sur un produit fini (gaine, éprouvette de traction) et induit une microstructure du matériau davantage similaire à celle résultant d'un essai de fluage réalisé sous vapeur à haute température, la phase $\alpha(O)$ se formant suite à l'oxydation à la température d'essai. Les caractéristiques microstructurales du matériau « modèle » seront

donc *a priori* plus proches de celles de la couche de phase $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée à haute température. Par contre, le traitement thermique à haute température permet la diffusion des autres éléments d'addition de l'alliage — étain, chrome, fer et niobium — pouvant potentiellement provoquer des évolutions métallurgiques du matériau : ségrégation chimique et précipitation de nouvelles phases par exemple.

Une fois le matériau « modèle » obtenu, toujours d'après la littérature, sa caractérisation mécanique n'est pas sans poser des problèmes expérimentaux. Pour les concentrations élevées, c'est-à-dire supérieures à 2 % et que nous souhaitons justement étudier, le matériau est particulièrement fragile à la température ambiante. Pour 7 %, il n'est même pas possible de le tester en flexion [88]. Toute manipulation à froid (montage, serrage) est donc rendue délicate. La caractérisation en fluage doit être enfin réalisée sur un matériau « modèle » qui n'évolue pas au cours du temps. L'oxydation du matériau au cours de l'essai mécanique, qui impliquerait la ré-apparition d'un matériau stratifié plus délicat à étudier et l'augmentation au cours de l'essai de la teneur en oxygène, doit être évitée. Les essais doivent donc être accomplis sous une atmosphère inerte (vide ou gaz neutre).

Compte tenu de ces aspects, **nous avons choisi une procédure d'élaboration des matériaux « modèles » selon la méthode oxydation/dissolution**, plus proche des conditions des essais de fluage sous vapeur à haute température. Nous pourrons par ailleurs comparer plus sereinement nos résultats à ceux de Burton *et al.* [209] et Chow *et al.* [211] qui sont les plus pertinents de la littérature (études de fluage en traction).

L'oxydation des gaines est réalisée sous vapeur. Ensuite, afin d'éviter toute manipulation à la température ambiante des matériaux « modèles », les gaines oxydées sont directement fixées et instrumentées dans le dispositif de fluage sous vide. **Le traitement thermique de dissolution et de diffusion est donc réalisé *in situ* dans le dispositif de fluage** et l'essai de fluage est lancé directement après l'étape de dissolution, sans retour à la température ambiante. Le procédé est illustré sur la figure III.24. Grâce à ce procédé, des matériaux avec de fortes teneurs en oxygène peuvent être testés. Les deux étapes sont décrites plus en détails à la suite de ce paragraphe.

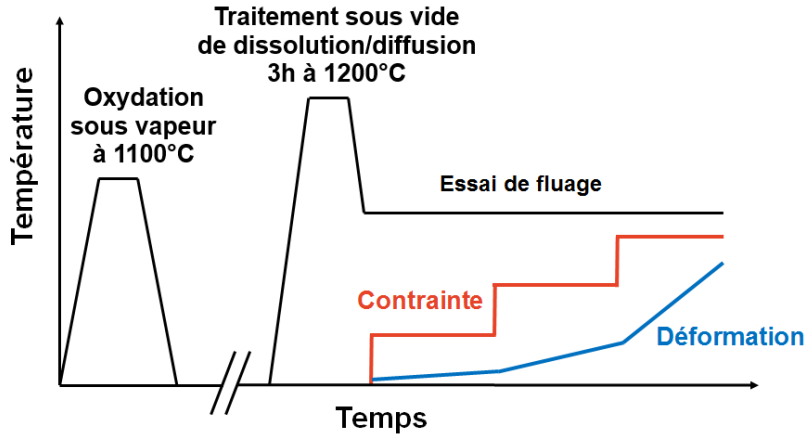


FIGURE III.24 – Schéma du procédé de fabrication de matériaux « modèles » représentatifs de la phase $\alpha(O)$ et de leur caractérisation expérimentale en fluage à haute température.

III.B.1.2 Description et validation de l'oxydation sous vapeur dans EDGAR

La première étape d'oxydation simple face (face externe) sous vapeur est réalisée dans le dispositif EDGAR. Ce dispositif a été largement présenté dans la section II.B.1. Il permet de chauffer par effet Joule une gaine de longueur 490 mm dans une atmosphère de vapeur. EDGAR est d'abord conçu pour réaliser des essais mécaniques, à haute température sous vapeur, les oxydations revenant plutôt à la charge du dispositif DEZIROX. Nous avons toutefois retenu EDGAR en raison d'une contrainte dimensionnelle : DEZIROX ne permet pas d'oxyder des tubes de longueur supérieure à 150 mm alors que la longueur nécessaire dans le dispositif de fluage est de l'ordre de 250 mm.

Nous avons donc qualifié EDGAR en tant que dispositif d'oxydation simple face (face externe) et établi un protocole d'oxydation. Les oxydations sont réalisées à 1100 °C sous vapeur pour différentes durées. La vitesse de chauffage est d'environ $10\,°C\,s^{-1}$. Le refroidissement n'est pas contrôlé (dispositif de chauffage coupé), la vitesse en début de refroidissement est de l'ordre d'une dizaine de degrés par seconde. Un barreau en alumine est placé à l'intérieur de la gaine dans le but de minimiser le risque de flambage de cette dernière.

Avant la fabrication des gaines « modèles », des oxydations de référence ont été réalisées, sur des gaines en Zircaloy-4 et en M5® à 1100 °C pendant 467 s. Après essai, des tronçons ont été prélevés dans les gaines à différentes hauteurs. Les tronçons ont ensuite été enrobés et préparés pour être observés en microscopie optique et électronique. Les épaisseurs de zircone et de phase $\alpha(O)$ ont été mesurées sur cinq secteurs angulaires différents par tronçons (voir l'annexe F). Les résultats pour la gaine en M5® sont visibles sur la figure III.25 où ils sont comparés aux prédictions faites à l'aide des données DEZIROX + CINOG BP (avec les paramètres 1100 °C − 467 s). Les barres verticales indiquent la variation maximale de l'épaisseur à une hauteur donnée, soit la dispersion azimutale. Les épaisseurs de zircone et de phase $\alpha(O)$ sont plus élevées en milieu de gaine et décroissent aux extrémités, ce qui est logique au regard du gradient thermique attendu. En, effet les extrémités de la gaine sont fixées et refroidies. Néanmoins, les épaisseurs sont relativement constantes entre les hauteurs 150 et 350 mm. L'accord entre les épaisseurs mesurées et prédites à partir des données DEZIROX + CINOG BP est de plus satisfaisant.

La concentration en oxygène, moyennée sur l'épaisseur, dépendra au premier ordre de l'épaisseur de la couche de zircone, qui contient l'essentiel de l'oxygène (près de 25 % en masse). L'épaisseur de la couche de phase $\alpha(O)$, qui contient de 2 à 7 % en masse d'oxygène, présente une plus grande dispersion mais cela n'influencera qu'à la marge la concentration moyenne en oxygène. Sa variation reste inférieure à 20 % dans la zone centrale de la gaine. EDGAR peut donc être utilisé comme un dispositif d'oxydation, dans lequel les cinétiques d'oxydation sont comparables à celles obtenues dans le dispositif DEZIROX. Nous pouvons donc choisir les conditions (1100 °C, temps variable) afin d'obtenir les épaisseurs de zircone et de phase $\alpha(O)$ voulues, qui correspondent à la teneur moyenne en oxygène recherchée. L'oxydation est relativement homogène en milieu de gaine, sur environ 200 mm, ce qui garantit que la gaine possède une longueur utile, uniformément enrichie en oxygène, suffisante au regard du dispositif de fluage.

Afin de s'affranchir d'une éventuelle modification des cinétiques d'oxydation suite au changement du générateur de vapeur d'EDGAR en cours de campagne de fabrication des gaines « modèles », des contrôles de la teneur en oxygène par microsonde, après essai de fluage, ont été systématiquement effectués en zone utile.

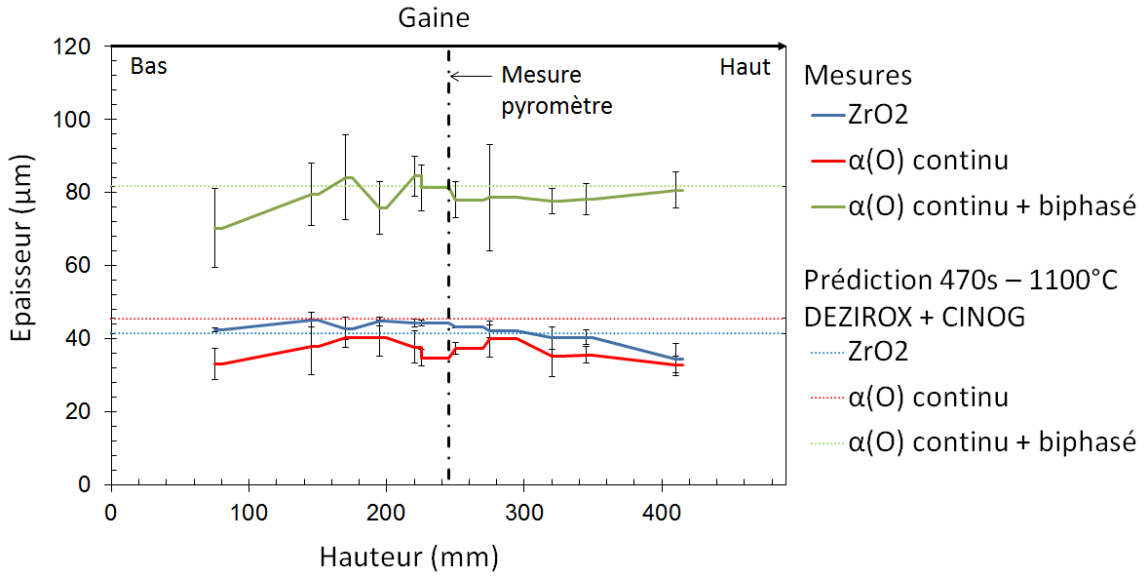


FIGURE III.25 – Épaisseurs moyennes de zircone et de phase $\alpha(O)$ à différentes hauteurs d'une gaine en M5® oxydée sous vapeur dans EDGAR 470 s à 1100 °C et comparaison avec les prédictions faites à l'aide des données DEZIROX + CINOG BP [42].

III.B.1.3 Dispositif de fluage, instrumentation de l'éprouvette et déroulement de l'essai de fluage

Après l'oxydation de la gaine dans les conditions voulues, un tube de longueur 265 mm est prélevé au milieu de celle-ci. Ce tube constitue l'éprouvette de fluage qui est installée dans le second dispositif afin de réaliser le traitement de dissolution/diffusion puis l'essai de fluage. La machine de fluage choisie est celle utilisée par Fréchinet [1], Kaddour [2] et Trego [3]. Néanmoins, l'instrumentation des éprouvettes diffère dans notre cas, pour répondre à certaines contraintes inhérentes à l'étude de la phase $\alpha(O)$.

La machine de fluage sous vide

Présenté sur la figure III.26, le dispositif de fluage permet de réaliser des essais dilatométriques ou mécaniques sous chargement uniaxial, à haute température et sous vide secondaire. Dans l'enceinte, la mise sous vide est assurée par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire. Le zirconium étant un matériau particulièrement avide d'oxygène, un vide de bonne qualité est indispensable si l'on souhaite éviter toute prise d'oxygène parasite dans la machine de fluage, que cela soit lors du traitement de dissolution/diffusion ou lors de l'essai de fluage à proprement parler. Avec une valeur de vide de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-4}$ Pa, cette pollution est *a priori* négligeable.

Placé à l'intérieur de l'enceinte sous vide, un four à image, doté de 4 lampes d'une puissance de 1,5 kW chacune, assure le chauffage. Le refroidissement du four est garanti par une circulation d'eau dans ses parois. Il est piloté par une régulation de type Eurotherm®. La température maximale d'utilisation est de l'ordre de 1200 °C et la vitesse de chauffage peut atteindre 300 °C min^{-1} ([1]). Le refroidissement se fait four coupé. À une température stabilisée, le gradient thermique, vérifié lors des thèses précédentes [1], est inférieur à 5 °C le long de la longueur utile du tube, soit environ 25 mm. Le chargement mécanique est imposé par un vérin électromécanique d'une capacité maximale de 1000 N. Les vitesses de déformation maximales atteignables par le vérin sont de l'ordre de 10^{-2} s^{-1} pour la longueur utile considérée ici. La régulation de charge est efficace pour une valeur d'au moins 1 % de la charge

1. Des vitesses de chauffage supérieures sont possibles mais au prix d'un gradient de température plus prononcé.

maximale du capteur de force utilisé (500 N). Ce dernier est fixé sur la ligne d'amarrage supérieure, derrière une boîte à eau qui garantit son refroidissement. L'éprouvette est fixée aux lignes d'amarrage grâce à un système de mors et d'olives coniques. L'alignement des lignes est fait préalablement à l'aide d'un pot de métal à bas point de fusion.

Des disques percés en alumine, appelés drapeaux, sont fixés sur la gaine. Ils servent de repères pour le système d'extensométrie laser Mitutoyo® LSM 406V, placé à l'extérieur de l'enceinte. Cette dernière est donc équipée de hublots pour permettre le passage de la nappe laser. Des passages sont également aménagés dans le four. Un filtre optique est utilisé pour masquer le rayonnement du four. Dans la configuration adoptée, le dispositif laser possède une résolution de 0,1 µm et les fréquences d'acquisition utilisées vont de 0,2 à 4 Hz selon les durées d'essai.

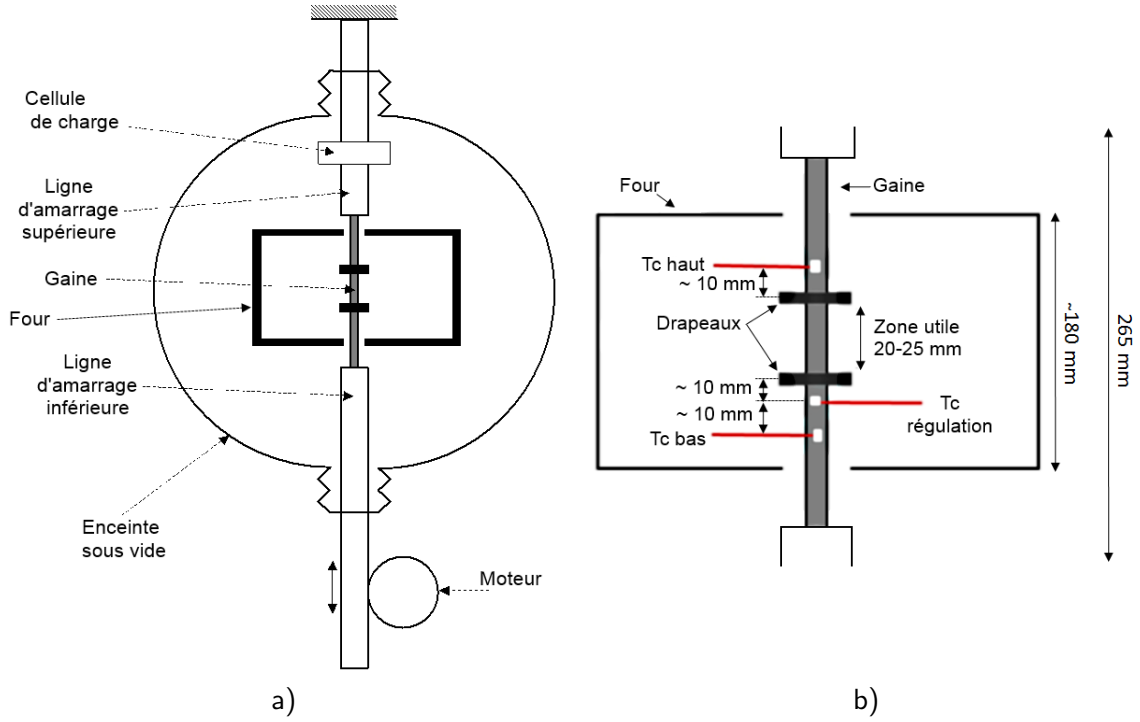


FIGURE III.26 – Schémas a) du montage mécanique et b) de l'instrumentation de l'éprouvette en matériau « modèle », schémas adaptés d'après Fréchinet [1].

Instrumentation de l'éprouvette

L'instrumentation de la gaine doit répondre à des exigences particulières. La plus problématique est le fait que la gaine est oxydée : il est impossible de souder directement un thermocouple. Il faut donc abraser la zircone pour faire apparaître quelques millimètres carrés de métal sur lesquels les thermocouples sont soudés. Cette abrasion diminue la quantité d'oxygène disponible localement, créant donc un point faible dans le matériau. Dans le but d'avoir un matériau homogène en zone utile, il a donc été décidé de pratiquer ces abrasions hors de la zone utile de l'éprouvette (figure III.26). Pour maîtriser la température malgré cette contrainte, nous avons décidé d'utiliser trois thermocouples, disposés au-dessus et au-dessous de la zone utile (au lieu d'un seul dans les études précédentes sur cette machine). Pour ne pas affecter la zone utile, le système de mesure de résistance a également été abandonné pour cette étude. Fréchinet a vérifié que les mesures de la vitesse de déformation à l'aide de ce dernier ou à l'aide du système laser sont comparables (de l'ordre de 30 % d'écart sur la vitesse de déformation) [1].

Une seconde difficulté est liée à la nature des thermocouples utilisés : type S (Pt/Pt – 10%Rh). Il existe en effet des eutectiques vers 1080 et 1170 °C dans les systèmes Zr – Rh et

Zr – Pt respectivement [248] [249] [2]. Pour parer à ce problème, un feuillard de tantale est soudé sur la zone abrasée [109] et joue le rôle de séparateur entre l'alliage de zirconium et le thermocouple, sans affecter pour autant la mesure de température (il n'y a pas d'eutectique en-dessous de 1700 °C dans les systèmes Pt – Ta et Zr – Ta [250] [251]).

Pour la même raison, les drapeaux sont simplement collés sur la gaine à l'aide d'une pâte durcissante à base d'alumine. Dans les études précédentes, les drapeaux reposaient sur un fil de platine soudé sur la gaine. Le choix du collage limite les niveaux de déformation accessibles avant que l'un des drapeaux se décolle. Ils sont au minimum de 5 % mais peuvent parfois atteindre près de 20 %.

L'instrumentation complète de la gaine est donc constituée de :

- deux drapeaux en alumine collés sur la gaine, espacés d'environ 25 mm ;
- un thermocouple type S de régulation (TC régulation) soudé avec un feuillard de tantale environ 10 mm sous le drapeau inférieur ;
- deux thermocouples type S et de contrôle (TC bas et TC haut), soudés avec un feuillard de tantale respectivement à environ 10 mm au-dessus du drapeau supérieur et 10 mm au-dessous du thermocouple de régulation.

Les thermocouples étant soudés hors de la zone utile et à l'aide d'un feuillard de tantale, une étude du gradient de température a été effectuée. Elle a permis de vérifier que le feuillard de tantale ne modifie pas la mesure de température. De plus, l'écart de température entre le milieu de la zone utile et l'emplacement du thermocouple de régulation est de l'ordre de 5 à 10 °C en conditions isothermes, le thermocouple de régulation se trouvant au niveau du point chaud du four. Le gradient étant faible, nous n'appliquerons pas de correction en température : les températures indiquées par la suite sont celles mesurées et pilotées à l'aide du thermocouple de régulation.

Description de l'essai de fluage

Après le réglage du zéro de charge, la gaine « modèle » instrumentée est fixée dans la machine de fluage. La régulation est faite sous une charge positive faible ($\sim$ 0,1 MPa) afin d'assurer que la gaine ne flambe pas durant son maintien à haute température. Lorsque que la valeur du vide est satisfaisante ($10^{-3} - 10^{-4}$ Pa), le chauffage de l'éprouvette est lancé. La vitesse de chauffage est d'environ 5 °C s^{-1}. Un premier palier est réalisé autour de 400 °C pendant lequel le bon fonctionnement en température des systèmes de mesure est vérifié et le gradient thermique contrôlé. Ensuite, le chauffage est poursuivi jusqu'à la température de 1200 °C, maintenue 3 h, ce qui permet la dissolution et la diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur de la gaine (la charge appliquée est à ce moment positive et quasi-nulle).

Après le traitement, la température est abaissée jusqu'à la température d'essai visée (figure III.24). La vitesse de refroidissement est de l'ordre de 5 °C s^{-1}. Un court maintien sous charge nulle, de l'ordre d'une dizaine de minutes, est réalisé pour garantir l'homogénéité de la température de la gaine « modèle ». Puis un premier chargement, constant dans le temps, est appliqué en une dizaine de secondes. Lorsque la déformation atteint une valeur suffisante pour estimer précisément la vitesse de fluage, le chargement est augmenté. Des paliers de chargement croissants sont ainsi appliqués à la gaine au cours du même essai.

Le matériau « modèle » est difficile à produire et la déformation maximale mesurable est limitée par le choix de fixation des drapeaux (souvent de l'ordre de 5 %). Nous avons en conséquence choisi des paliers de chargement définis par un niveau de déformation faible — typiquement 0,5 % — afin de tirer le plus grand nombre possible de données de fluage de chaque éprouvette. Dans la plupart des cas, ces niveaux de déformation sont suffisants pour estimer précisément la vitesse de fluage. Dans les cas contraires, une déformation plus élevée

2. L'emploi d'un thermocouple de type K n'est pas non plus possible étant donné que le système Zr – Ni présente un eutectique vers 960 °C [62].

(1 %) est imposée. Par contre, pour les vitesses de déformation très élevées ($> 10^{-4}\,s^{-1}$), les déformations par palier sont de l'ordre de 2 %.

L'essai de fluage est poursuivi jusqu'à ce que les drapeaux chutent, que l'éprouvette rompe ou que le vérin parvienne en bout de course. Si c'est nécessaire, le chargement est de nouveau fixé à une valeur très faiblement positive et le refroidissement est réalisé four coupé.

III.B.1.4 Validation du traitement de dissolution/diffusion sous vide

Le traitement de dissolution/diffusion (voir la figure III.24) doit permettre d'obtenir une concentration d'oxygène élevée et homogène dans le matériau, qui sera alors essentiellement sous forme de phase $\alpha(O)$. Les conditions retenues pour ce traitement sont une température de 1200 °C et une durée de 3 h. Elles ont été initialement choisies identiques à celles utilisées par Stern pour fabriquer des plaquettes contenant une concentration élevée et homogène en oxygène [88]. Nous avons validé expérimentalement ces conditions et les avons comparées à des calculs thermocinétiques faits à l'aide du code DICTRA [252]. Le choix de la température est le fruit d'un compromis : d'une part la vitesse de diffusion de l'oxygène est d'autant plus élevée que la température l'est, d'autre part une température plus élevée peut induire une microstructure biphasée (voir la section I.B.5) et donc de fortes hétérogénéités dans la répartition de l'oxygène dans le matériau.

Des gaines en Zircaloy-4 et en M5® ont été oxydées sous vapeur dans EDGAR, 467 s à 1100 °C. Elles ont ensuite subi le traitement de dissolution/diffusion sous vide secondaire à 1200 °C pendant 3 h. Leurs microstructures ont ensuite été étudiées.

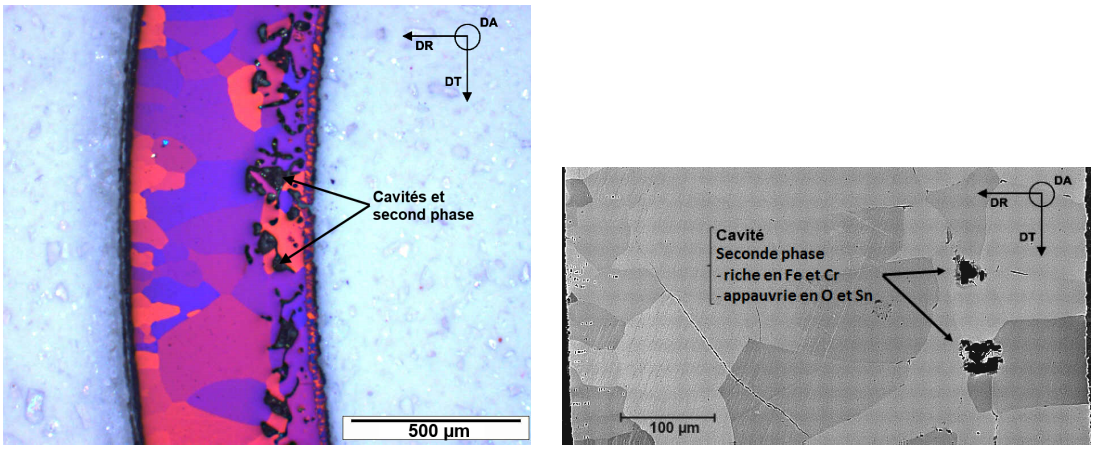
Cas du Zircaloy-4

La microstructure de la gaine « modèle » base Zircaloy-4 est visible sur la figure III.27. Premier constat, la couche de zircone a disparu et la phase $\alpha(O)$ est présente dans toute l'épaisseur de la gaine, sous forme de grains, massifs et équiaxes. À proximité de la surface interne, un réseau de secondes phases et de cavités. Ces dernières sont peut-être apparues suite au décrochement de cette seconde phase lors de la préparation des échantillons. Les formes ovoïdes suggèrent que cette phase peut avoir été sous forme liquide à haute température. Les analyses par microsonde ou par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) montrent que les concentrations en masse de fer et de chrome dans cette seconde phase sont de l'ordre de 25 % (figure III.28). Cela correspond à la composition $Zr(Cr, Fe)_2$ des phases de Laves [253].

Nous pouvons proposer une explication à ces observations. Le fer et le chrome sont des éléments bêta-gènes, ils fuient donc l'avancée de l'oxygène et de la phase $\alpha(O)$ au cours du traitement thermique. Ces éléments diffusent plus vite que l'oxygène et peuvent donc ségréger à la fois dans les directions radiale et circonférentielle [41] [88]. Localement, la concentration en fer devient alors suffisante pour former une phase liquide, le système $Zr - Fe$ présentant un eutectique aux alentours de 950 °C (voir la figure I.11). Pour la composition mesurée, un calcul à l'aide de ThermoCalc + Zircobase [56] [57] prévoit bien l'existence à 1200 °C de la phase de Laves de type C14 et d'une phase liquide.

Pour la répartition de l'oxygène dans la gaine, l'analyse par microsonde montre qu'un gradient significatif subsiste après 3 h à 1200 °C : la teneur varie dans l'épaisseur, de 3 % au niveau de la surface extérieure à 2 % en masse en peau interne. Dans la seconde phase, la teneur en oxygène est inférieure à 0,5 % en masse.

En conclusion, le traitement de dissolution/diffusion ne permet pas de fabriquer un matériau « modèle »suffisamment homogène à partir d'une gaine en Zircaloy-4 oxydée. La concentration en oxygène n'est pas répartie de manière homogène après 3 h à 1200 °C. Plus grave, une seconde phase grossièrement dispersée, très riche en fer et en chrome, apparaît suite à ce traitement et pourrait être à l'état liquide à haute température. **Le matériau « modèle » obtenu à partir du Zircaloy-4 est donc inapproprié à toute caractérisation mécanique à chaud.**



a) b)

FIGURE III.27 – Micrographies a) optique en lumière polarisée et b) électronique (MEB) d'une gaine « modèle », base Zircaloy-4, oxydée sous vapeur 467 s à 1100 °C puis traitée thermiquement sous vide 3 h à 1200 °C.

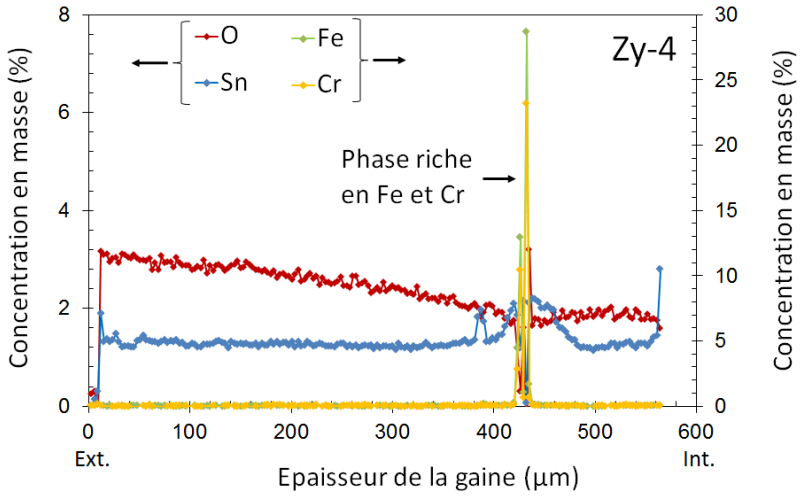


FIGURE III.28 – Profils des concentrations en masse d'oxygène, d'étain, de chrome et de fer, mesurées par microsonde, dans l'épaisseur d'une gaine « modèle » base Zircaloy-4, oxydée sous vapeur 467 s à 1100 °C puis traitée thermiquement sous vide 3 h à 1200 °C.

Cas du M5®

Le traitement thermique de dissolution/diffusion appliqué sur une gaine en M5® oxydée donne un résultat différent. La microstructure après traitement est visible sur la figure III.29. La gaine, contenant environ 2 % en masse d'oxygène, est essentiellement composée de phase $\alpha(O)$, qui se présente plutôt sous forme de « doigts » ou de lamelles grossières tandis que la couche de zircone est complètement dissoute. D'après les mesures par microsonde (figure III.30), la concentration en oxygène est globalement homogène dans toute l'épaisseur : sa variation à « longue portée » n'excède pas 10 %. Une seconde phase est présente. Elle est fortement enrichie en niobium et appauvrie en oxygène. C'est probablement une phase β_{Zr} ou β_{Nb} à haute température.

Nous avons réalisé une simulation à l'aide du code DICTRA [252] de la diffusion de l'oxygène, dans les phases $\alpha(O)$ et β, durant le traitement de dissolution/diffusion. La simulation fait appel à plusieurs hypothèses fortes. Le calcul est unidimensionnel, ce qui est raisonnable car le flux d'oxygène dans la gaine oxydée sera principalement dans le sens du gradient le plus

fort, c'est-à-dire dans la direction radiale. À l'état initial, le métal ne contient pas d'oxygène et est recouvert d'une couche de zircone de 40 µm. Seul le système Zr – O est considéré, les effets, thermodynamiques ou cinétiques, des autres éléments d'alliage ne sont donc pas pris en compte. Le matériau est supposé continu et isotrope (pas d'effet de diffusion aux joints de grains ou d'effet de la texture). Enfin, on suppose une solution diluée en oxygène : les atomes d'oxygène n'interagissent pas entre eux. Dans ces conditions, la diffusion de l'oxygène aboutit à un profil relativement plat au bout de 3 h, tout à fait comparable au profil expérimental (figure III.30). Ceci semble indiquer que la diffusion en volume pilote bien l'homogénéisation de la concentration en oxygène dans la gaine et que les effets des autres paramètres (texture, interaction oxygène-oxygène, autres éléments d'addition) sont faibles ou se compensent.

Un traitement de dissolution/diffusion de 3 h à 1200 °C appliqué sur une gaine oxydée en M5® permet donc d'obtenir un matériau « modèle » ne contenant quasiment plus que de la phase $\alpha(O)$, et dans lequel la concentration en oxygène est globalement homogène.

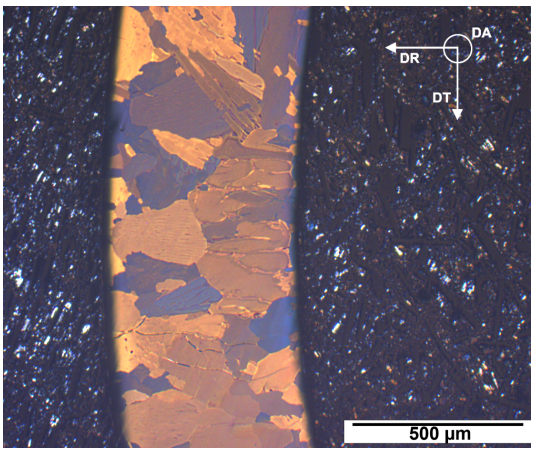


FIGURE III.29 – Micrographie optique en lumière polarisée d'une gaine « modèle », base M5®, oxydée sous vapeur 467 s à 1100 °C puis traitée thermiquement sous vide 3 h à 1200 °C.

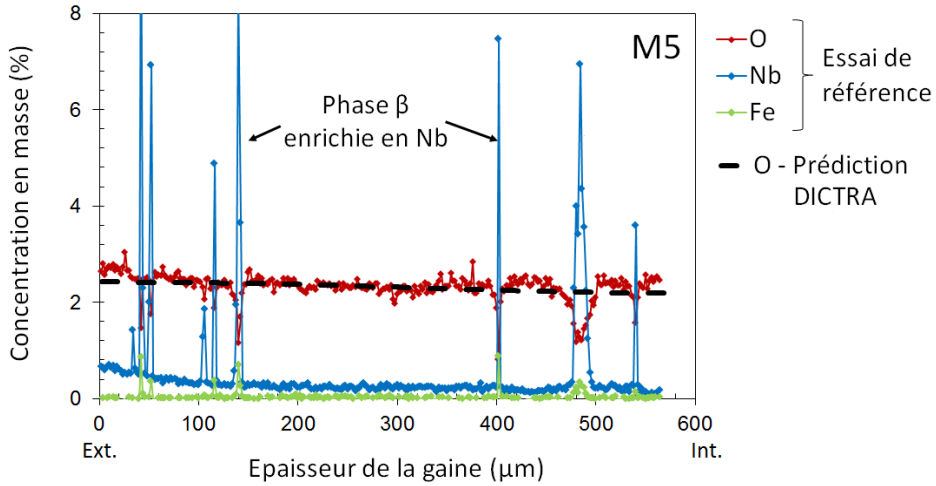


FIGURE III.30 – Profils des concentrations en masse d'oxygène, de niobium et de fer, mesurées par microsonde, dans l'épaisseur d'une gaine « modèle » base M5®, oxydée sous vapeur 467 s à 1100 °C puis traitée thermiquement sous vide 3 h à 1200 °C — Profil de la concentration en oxygène calculé pour un même traitement thermique, à l'aide du code DICTRA pour du zirconium pur avec une épaisseur initiale de zircone de 40 µm.

III.B.1.5 Bilan et choix des intervalles d'étude

Bilan : procédé de fabrication et méthodes expérimentales

Nous avons choisi de réaliser des essais de fluage sous vide sur des éprouvettes « modèles », représentatives de la phase $\alpha(O)$ et contenant une concentration en oxygène élevée et homogène ($2-7\,\%$ en masse). Le procédé de fabrication du matériau « modèle » a été validé dans le cas de l'utilisation de l'alliage M5® comme matériau de base, mais pas dans le cas du Zircaloy-4. **Les matériaux « modèles » base M5® sont donc les seuls étudiés par la suite**. Le procédé de fabrication est en deux étapes :

- Une oxydation sous vapeur à 1100 °C dans le dispositif EDGAR, qualifié pour l'occasion. En se basant sur les données DEZIROX + CINOG BP [42], le temps d'oxydation est fixé en fonction de la teneur en oxygène moyenne visée.
- Un traitement de dissolution/diffusion sous vide, à 1200 °C et d'une durée de 3 h, réalisé directement dans la machine de fluage.

L'essai de fluage est réalisé juste après le traitement de dissolution/diffusion, sans retour à la température ambiante. Des paliers de contraintes croissants sont appliqués à la gaine « modèle ». La méthode d'essai retenue a nécessité la mise en place d'une instrumentation spécifique.

Paramètres d'étude

Des matériaux « modèles », contenant des teneurs en oxygène différentes, ont été fabriqués. Les concentrations visées sont comprises dans l'intervalle de concentration typique de la phase $\alpha(O)$ de la gaine oxydée ($2-7\,\%$) : à savoir 2, 3, 4 et 6 % en masse. Les teneurs en oxygène réellement obtenues, mesurées par microsonde avec une précision de l'ordre de ± 2000 ppm, sont données dans la table III.5. Elle sont accompagnées des conditions d'obtention.

Matériau de base	w_o (%)	Oxydation	t_{oxy} (s)	Dissolution diffusion	Température de fluage (°C)
M5®	2	Vapeur 1100 °C	110	Vide 1200 °C 3 h	800−1100
	2,9−3,4		110−400		1000
	4,3		467		1100
	5,8		1000		1000

avec une précision de ±2500 ppm

TABLE III.5 – Récapitulatif des conditions expérimentales du procédé de fabrication, des teneurs en oxygène et des températures de fluage étudiées.

La plus grande partie de la caractérisation en fluage a porté sur le matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène. Pour cette concentration en oxygène, les effets de la contrainte et de la température ont été étudiés, dans les intervalles $1-31$ MPa et $800-1100$ °C respectivement. Compte tenu des difficultés expérimentales liées à la fabrication et la caractérisation de matériau « modèle » contenant plus de 3 % en masse d'oxygène, peu d'éprouvettes de ce type ont été testées avec succès en fluage. Les effets de la concentration en oxygène et de la contrainte ont principalement été étudiés à une seule température, à savoir 1000 °C (table III.5).

Le choix du domaine de température se base sur deux éléments. D'une part, nous avons établi précédemment que l'effet de l'oxydation sous vapeur est significatif au dessus de 1000 °C, d'autre part, l'effet de l'oxygène dans la phase α a plutôt été étudié à plus basses températures, entre 700 et 1000 °C (voir la table III.3). Le domaine de contraintes étudié est

limité par les capacités de la machine (charges et vitesses de fluage minimales et maximales) mais reste tout à fait pertinent au regard des contraintes pour lesquelles l'effet de l'oxydation a été étudié dans le chapitre précédent (entre 3 et 7 MPa).

III.B.2 Caractérisation de la microstructure du matériau « modèle » $\alpha(O)$

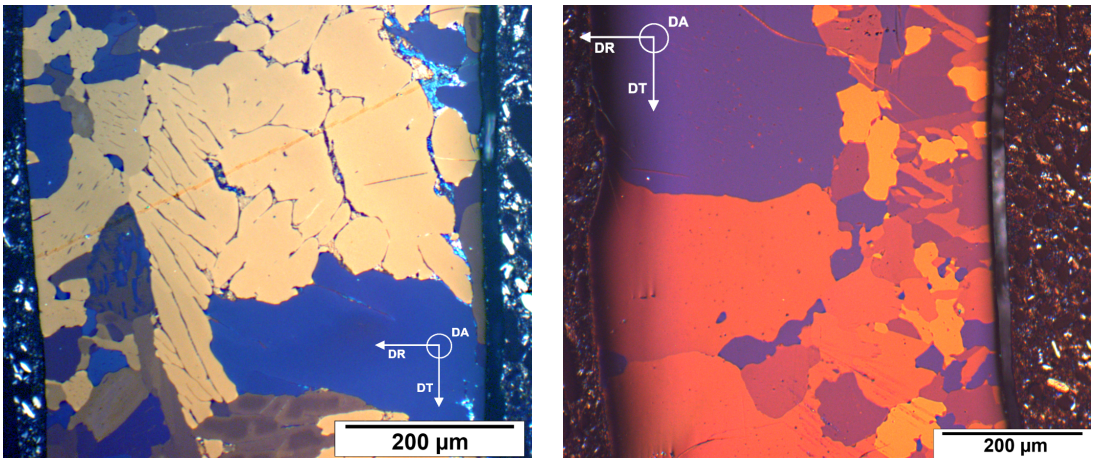
Avant de nous intéresser au comportement en fluage des matériaux « modèles », enrichis en oxygène, nous allons étudier en détail leur microstructure. Il s'agit de déterminer les caractéristiques de la microstructure — phases, ségrégations chimiques, texture, etc. — qui pourront être utiles par la suite pour l'interprétation des résultats mécaniques. Pour vérifier si la microstructure évolue au cours des essais de fluage, deux gaines « modèles » ont subi uniquement le traitement thermique de dissolution/diffusion. Leurs microstructures ont été comparées à celles des gaines testées en fluage.

III.B.2.1 Première description de la microstructure

Les microstructures typiques des gaines « modèles », pour différentes teneurs moyennes en oxygène, sont visibles sur la figure III.31. Les échantillons ont été prélevés en milieu de zone utile après essai de fluage. Les fissures observables sur les micrographies ont été créées lors du polissage et attestent de la difficulté à préparer et manipuler de tels matériaux, en particulier à la température ambiante.

- Pour 2 % en masse d'oxygène, la phase $\alpha(O)$ se présente essentiellement sous la forme de doigts ou de lamelles épaisses et parallèles. Une seconde phase, dont la fraction est faible, est présente, sous forme de liserés localisés entre les lamelles de phase $\alpha(O)$ (figure III.32). À la surface externe, nous retrouvons une couche de grains relativement équiaxes, qui correspond à la couche initialement formée lors de l'oxydation.
- À 3,4 %, la microstructure change significativement. La couche externe de petits grains équiaxes a disparu, au profit de grains équiaxes et massifs ($> 200\,\mu m$) occupant plus de la moitié de l'épaisseur de la gaine. Dans la moitié interne de la gaine, une structure de petits grains et de lamelles reste présente.
- Pour 4,3 % d'oxygène, la croissance des grains massifs est complète, ils occupent quasiment toute l'épaisseur de la gaine ($\sim 500\,\mu m$). Quelques petits grains subsistent aux niveaux des surfaces de la gaine.
- Enrichi en oxygène à hauteur de 5,8 %, le matériau est constitué pour l'essentiel de grains massifs de phase $\alpha(O)$ ($> 200\,\mu m$). À la différence des matériaux moins enrichis, il reste une couche de zircone non dissoute à la surface de la gaine. Sous celle-ci, la structure de la phase $\alpha(O)$ apparaît partiellement colonnaire. Le matériau étant quasiment saturé en oxygène (la limite de solubilité est d'environ 7 %), le gradient de concentration et la force motrice sont faibles. Pour de telles teneurs en oxygène, un traitement plus long serait donc nécessaire pour homogénéiser complètement le matériau.

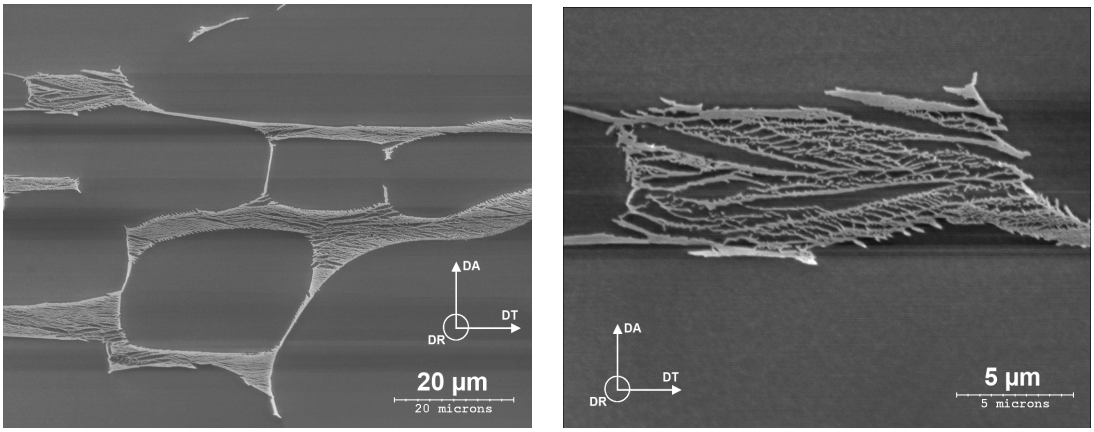
Les profils de la concentration en oxygène dans l'épaisseur des gaines « modèles » ont été obtenus par analyse en microsonde de Castaing (figure III.33 et l'annexe F pour le protocole). Pour les matériaux « modèles » contenant moins de 5 % en masse d'oxygène, les profils de concentration en oxygène sont relativement plats. Dans le matériau contenant 5,8 % d'oxygène, le gradient est significatif dans l'épaisseur avec une variation relative de plus de 30 % de la teneur en oxygène entre les surfaces externe et interne. Les résultats en microsonde indiquent de plus que la seconde phase est riche en niobium et en fer. Ces éléments étant bêta-gènes, la phase en question est donc très probablement une phase β métastable, retenue à la température ambiante. À la vue des premières micrographies et de ces résultats, la fraction de phase β semble logiquement diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente.



a) $w_o = 2\,\%$ b) $w_o = 3{,}4\,\%$

c) $w_o = 4{,}3\,\%$ d) $w_o = 5{,}8\,\%$

FIGURE III.31 – Micrographies optiques en lumière polarisée des gaines « modèles » base M5®, oxydées sous vapeur à 1100 °C puis traitées thermiquement sous vide 3 h à 1200 °C et testées en fluage.



a) b)

FIGURE III.32 – Micrographies électroniques de la phase β « résiduelle » (après une attaque chimique de dissolution sélective [2]) — gaines « modèles » base M5® contenant 2 % en masse d'oxygène.

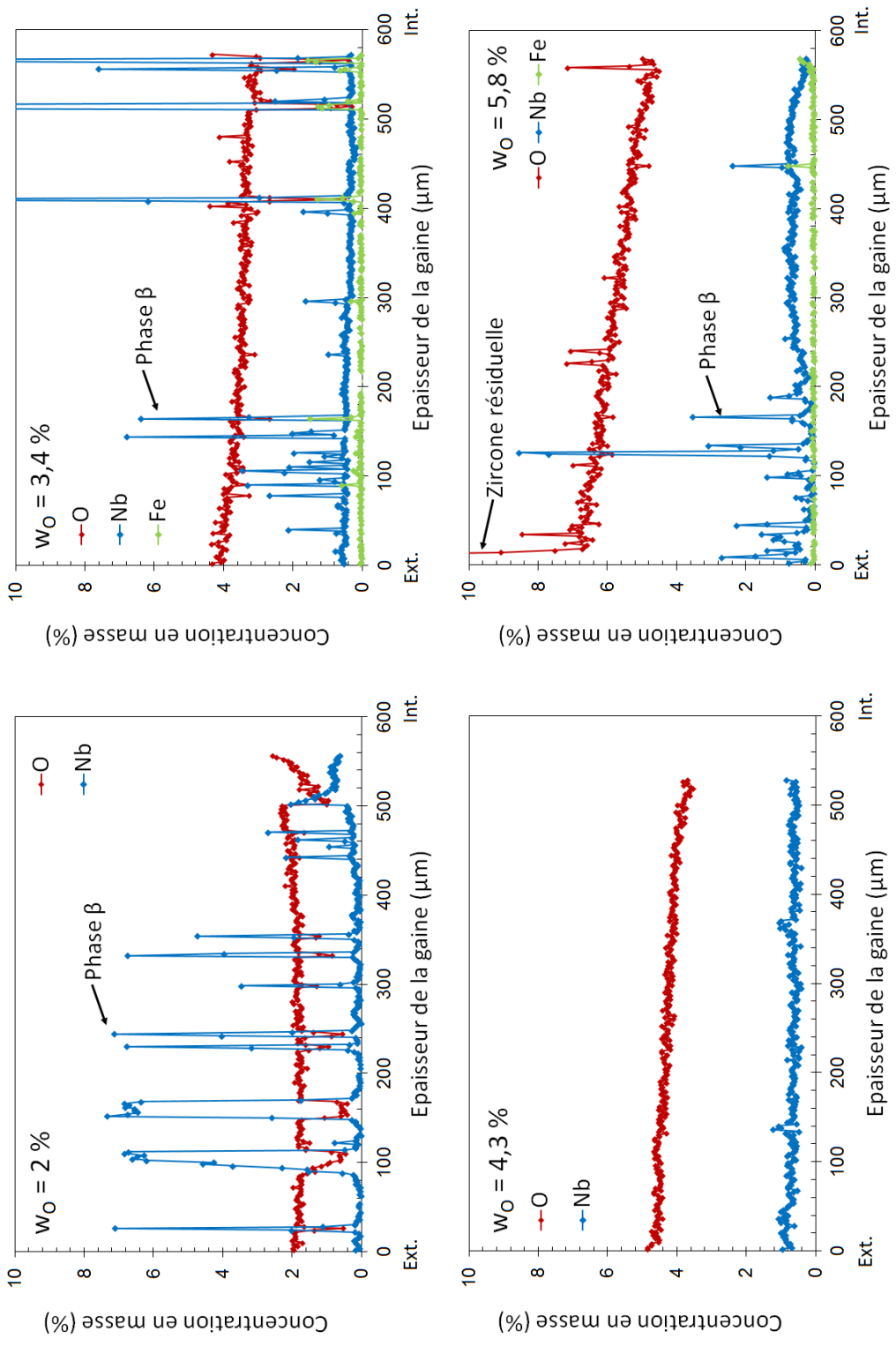


FIGURE III.33 – Profils des concentrations en masse d'oxygène, de niobium et de fer, mesurées par microsonde dans l'épaisseur des gaines « modèles » base M5®.

Ces microstructures permettent de remonter au déroulement du traitement de dissolution/diffusion : les pénétrations de phase $\alpha(O)$, formées initialement lors de l'oxydation, ont progressé vers l'intérieur de la gaine durant le traitement, en suivant la diffusion de l'oxygène. Pour les concentrations en oxygène les plus élevées, la fraction de phase β est trop faible pour empêcher la coalescence des doigts de phase $\alpha(O)$ et la formation de grains massifs.

La croissance de la phase $\alpha(O)$ s'est également opérée vers l'extérieur dans la couche de zircone. Le matériau contenant 5,8 % en masse d'oxygène permet justement d'observer la dissolution de la zircone à un stade inachevé. L'aspect colonnaire de la phase $\alpha(O)$ sous la zircone résiduelle indique que la transformation de phases a lieu en premier, laissant telle quelle la morphologie colonnaire dans un premier temps. Puis, les grains colonnaires de phase $\alpha(O)$ formés dans l'ex-zircone coalescent.

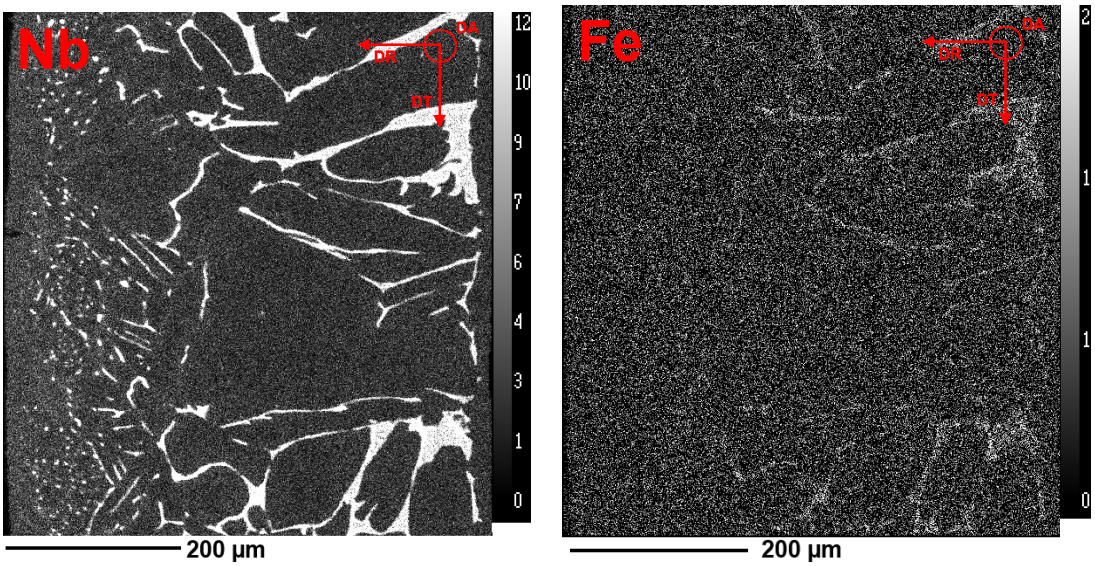
Certains aspects de la microstructure des matériaux « modèles » ont été examinés de manière plus approfondie : les phases en présence, les ségrégations chimiques, la morphologie et la texture de la phase $\alpha(O)$. Les résultats sont présentés ci-après.

III.B.2.2 Phases et ségrégations chimiques

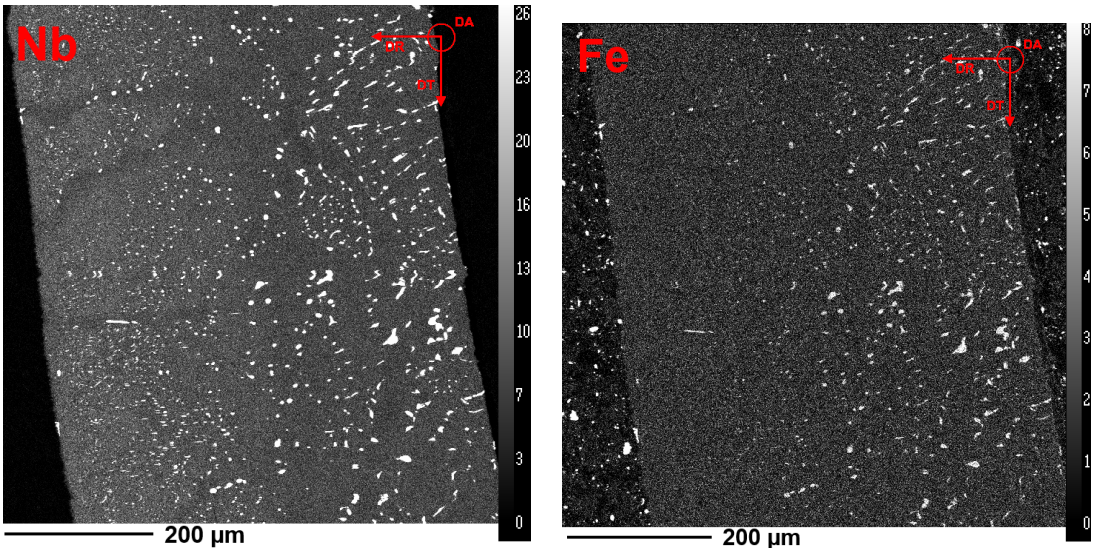
L'observation des matériaux « modèles » indiquent qu'ils ne sont pas monophasés. À la température ambiante, en plus de la phase $\alpha(O)$ majoritaire, il existe une seconde phase, très probablement une phase β (ou ex-β). Elle est riche en fer et en niobium, la concentration du dernier pouvant atteindre 8 % en masse. Cette valeur est probablement une borne inférieure par rapport à la concentration réelle, du fait des limites de la résolution spatiale de la microsonde. Avec une valeur de l'ordre de 0,5 % en masse (borne supérieure), la concentration en oxygène est plus faible dans cette phase que la valeur moyenne dans le matériau « modèle ». Cette valeur correspond à la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β à haute température (voir la section I.B.5).

Après retour à la température ambiante, cette phase possède une structure très fine, avec une longueur caractéristique de l'ordre du micromètre (voir la figure III.38). Sur cette figure obtenue en microscopie électronique à balayage et en électrons rétro-diffusés, les zones sombres correspondent à des zones contenant davantage d'éléments légers (ici, de l'oxygène). Les doigts de phase $\alpha(O)$ sont logiquement sombres mais un contraste apparaît également dans la seconde phase. Pour expliquer cela, il faut noter le fort enrichissement local en niobium et en fer. La phase β stabilisée à haute température par ces deux éléments s'est décomposée au refroidissement en phase α et β (β_{Zr} ou β_{Nb}), ceci s'accompagnant d'une ségrégation chimique à très courte portée.

Des cartographies X, qualitatives et obtenues par microsonde, permettent de mieux se rendre compte de la répartition dans les matériaux « modèles » du niobium et du fer, et par extension de la phase β qui en contient l'essentiel (figure III.34). Pour une teneur moyenne en oxygène de 2 %, deux zones de la gaine se distinguent. Dans la partie à moins de 200 µm de la surface externe, la phase β est présente ponctuellement et elle est non percolée, du moins dans le plan de coupe. Dans le reste de la gaine, la phase β est située entre les doigts et les lamelles de phase $\alpha(O)$, sous forme de fins liserés. Pour 3,5 % en masse d'oxygène, la phase β est uniquement présente de manière ponctuelle, il n'y a plus de liserés. Pour le niobium, un léger contraste apparaît entre la moitié extérieure et la moitié intérieure de la gaine, indiquant que la concentration résiduelle de niobium dans la phase $\alpha(O)$ est légèrement plus élevée dans la première zone que dans la seconde (en accord avec le profil microsonde, figure III.33b). Ce contraste peut s'expliquer par le fait que le niobium diffuse plus lentement que l'oxygène [88]. Dans la moitié extérieure, la croissance rapide de la phase $\alpha(O)$ a empêché une ségrégation plus importante du niobium.



a) $w_o = 2\,\%$



b) $w_o = 3{,}5\,\%$

FIGURE III.34 – Cartographies X pour le niobium et le fer, obtenues par analyses microsonde – gaines « modèles » base M5®.

Fractions de phases et concentrations des éléments

Les fractions de phase $\alpha(O)$ et (ex-)β ont été calculées de manière systématique pour chacune des gaines « modèles » testées en fluage, ainsi que pour les gaines « modèles » de référence, ayant uniquement subi le traitement de dissolution/diffusion à 1200 °C. Le calcul se base sur le seuillage de cartographies X du niobium ou de micrographies électroniques en électrons rétro-diffusés (voir l'annexe F). Nous avons vérifié que, pour une même gaine, les deux types de procédure aboutissent à des estimations équivalentes des fractions de phases. L'incertitude absolue sur la fraction de phase a été estimée à $\pm 0{,}05$. À partir des profils mesurés en microsonde, les concentrations à l'équilibre de l'oxygène et du niobium ont été évaluées dans les deux phases, avec des incertitudes absolues de l'ordre de 2000 ppm et 1 % respectivement. Cela n'a pas été réalisable pour le fer en raison de sa faible concentration moyenne et de sa forte ségrégation, dépassant la résolution de la microsonde. Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés aux résultats de calculs effectués, à l'aide de Thermocalc + Zircobase [56] [57], pour un matériau base M5® enrichi en oxygène (figure III.35).

Sur la figure III.35a, nous constatons que la fraction de phase $\alpha(O)$, dans les matériaux « modèles » contenant 2 % en masse d'oxygène, évolue avec la température d'essai de fluage. Bien que dispersées, les valeurs expérimentales sont en accord avec les prédictions Thermocalc + Zircobase. Jusqu'à 900 °C, la fraction de phase $\alpha(O)$ est supérieure à 0,9 tandis qu'à 1000 et 1100 °C, la fraction de phase est plutôt comprise entre 0,8 et 0,9. Juste après le traitement de diffusion/dissolution à 1200 °C, elle est encore plus faible. Ceci indique que la fraction de phases évolue légèrement au début de l'essai de fluage, ce qu'il faudra prendre en compte dans l'interprétation des résultats mécaniques. L'évolution de la fraction de phases expérimentale en fonction de la teneur en oxygène est également en accord avec celle calculée à l'aide de Thermocalc + Zircobase (figure III.35b). La fraction de phase $\alpha(O)$ à 1100 et 1200 °C est particulièrement sensible à la teneur en oxygène, autour de 2 % en masse. Ceci explique la dispersion observée sur la figure III.35a.

D'après les résultats expérimentaux et les calculs thermodynamiques, la concentration en oxygène dans la phase $\alpha(O)$ à l'équilibre ne varie pas de manière prononcée entre 800 et 1200 °C car la variation relative de la fraction de phase $\alpha(O)$ est faible (figure III.35c). Néanmoins, en raison du durcissement exponentiel par l'oxygène relevé dans la littérature, il sera nécessaire d'estimer l'effet de cette variation sur le comportement mécanique de la phase $\alpha(O)$.

En comparaison, la fraction de phase β devient très faible à basse température. Une augmentation rapide de la teneur en niobium est donc attendue lorsque la température diminue, d'après les calculs Thermocalc + Zircobase à l'équilibre thermodynamique (figure III.35d). Les valeurs expérimentales sont relativement constantes et proches des valeurs prédites à 1100−1200 °C. L'écart entre les résultats en microsonde et les prédictions peut s'expliquer par deux phénomènes. D'une part, la diffusivité du niobium est faible : les valeurs d'équilibre seront atteintes pour des temps longs à basses températures. D'autre part, la valeur mesurée par microsonde est une information moyenne, pour un volume défini par sa résolution spatiale ($\sim 1\,\mu m^3$). Les ségrégations à des échelles plus fines échappent donc à l'analyse.

En résumé, le matériau « modèle » est composé de deux phases : la phase $\alpha(O)$, très majoritaire, enrichie en oxygène et appauvrie en niobium et en fer, et la phase β minoritaire, enrichie en niobium et en fer. La fraction de phase β est négligeable en-dessous de 900 °C mais elle est de l'ordre de 0,1−0,15 à partir de 1000 °C. Lors de l'interprétation des résultats mécaniques, la contribution de cette phase devra être évaluée. L'enrichissement correspondant en oxygène de la phase $\alpha(O)$, par rapport à la teneur moyenne du matériau « modèle », devra également être pris en compte.

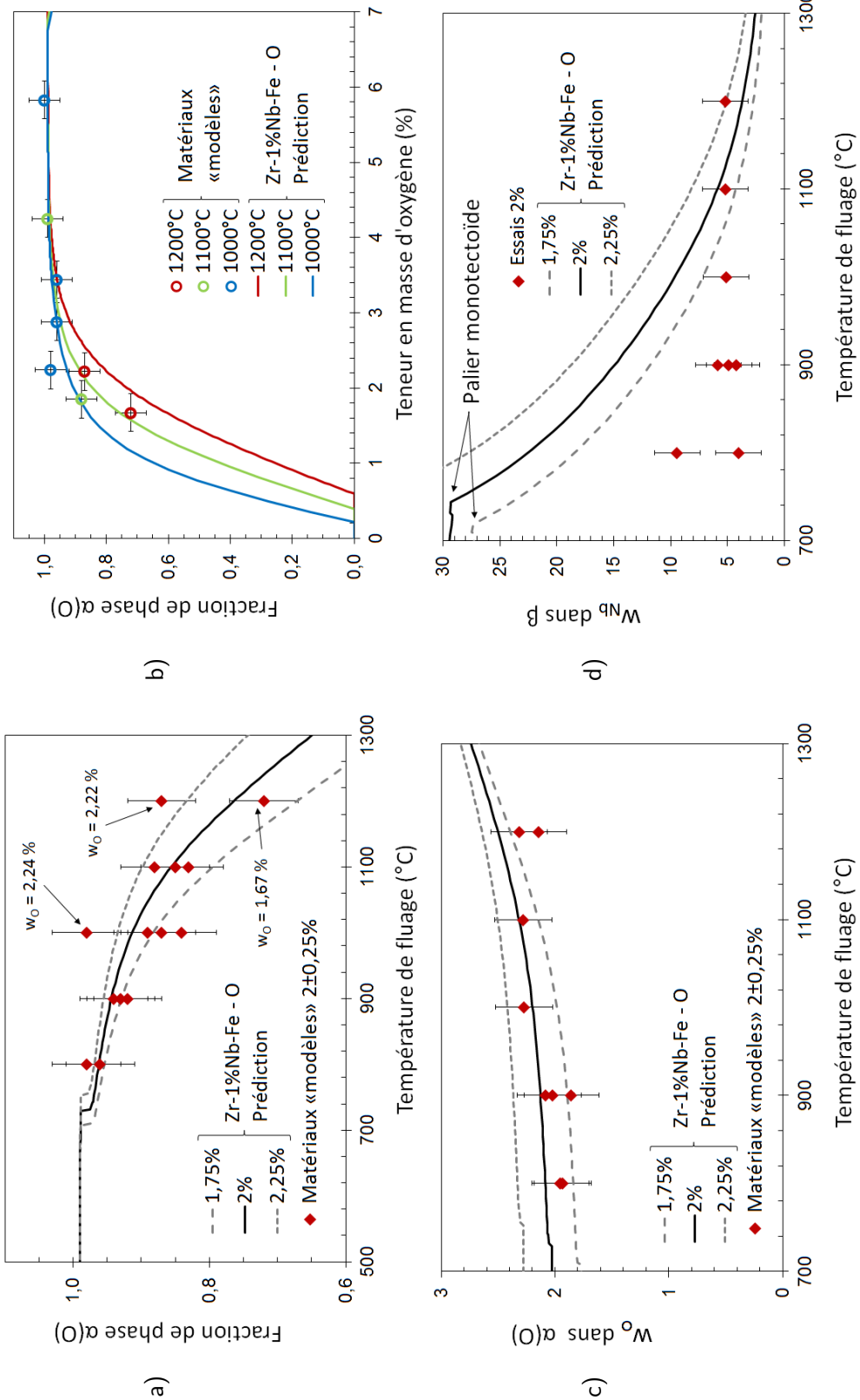


FIGURE III.35 – Évolution de a) b) la fraction de phase β en fonction de la température et de la teneur en oxygène, c) de la concentration en oxygène dans la phase α et d) de la concentration en niobium dans la phase β en fonction de la température — Essais de fluage axial sous vide sur matériaux « modèles » base M5® et prédictions Thermocalc + Zircobase [56] [57].

III.B.2.3 Texture cristallographique

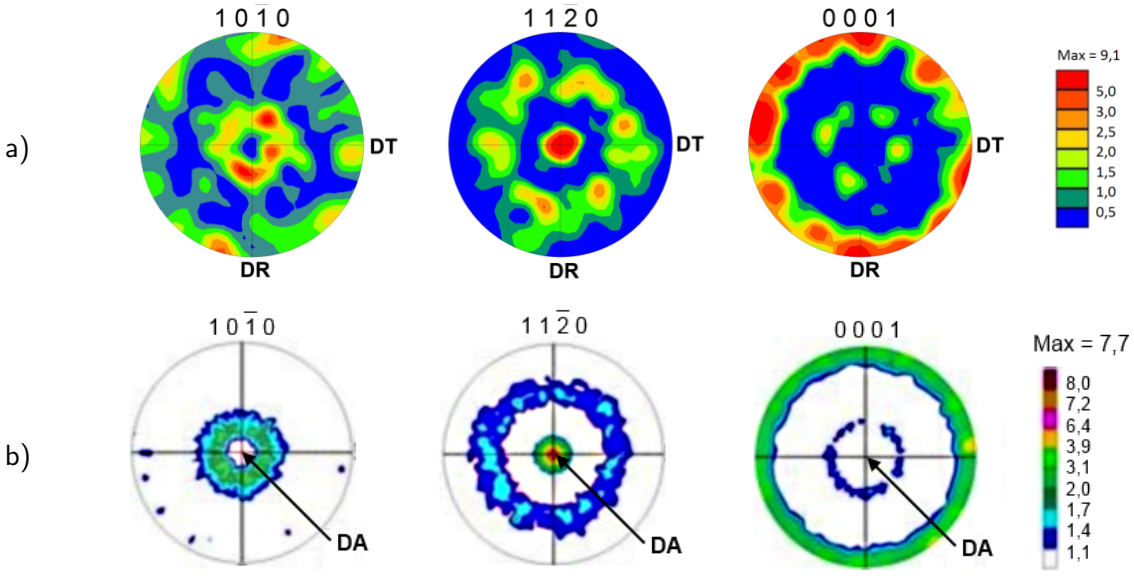
Nous avons vu précédemment que la phase α du matériau à réception et la couche de phase $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée présentent toutes deux des textures marquées mais très différentes. Qu'en est-il du matériau « modèle » base M5® ? Nous avons étudié la texture du matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène à l'aide de deux techniques d'analyse complémentaires : la diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD) et la diffraction des neutrons (voir l'annexe F). Analysant une surface, la première fournit une information locale. La seconde permet d'analyser de grands volumes de matière, ce qui convient bien à nos matériaux pour lesquels la taille des grains $\alpha(O)$ est élevée. Par contre, la diffraction des neutrons n'a pas permis de différencier les axes DR et DT, autrement dit nous obtenons seulement une information quant à la position des orientations cristallographiques relativement à l'axe DA. Ceci est dû à la géométrie de tube de l'échantillon et au protocole de mesure, impliquant une rotation de l'échantillon selon DA.

Les figures de pôles obtenues sont présentées sur la figure III.36. Environ 500 grains ont été analysés par la technique EBSD contre un nombre de l'ordre de 10^4 par diffraction des neutrons. Les résultats sont similaires, avec un effet de moyenne logiquement plus fort dans le second cas. Les axes $\langle c \rangle$ sont dans leur grande majorité perpendiculaires à l'axe axial (DA) de la gaine. Ainsi couché dans le plan (DR, DT), l'hexagone est orienté de telle sorte que l'un des axes $\angle 11.0\rangle$ est aligné avec l'axe de la gaine. Une composante minoritaire d'axes $\langle c \rangle$ est située à 30° de la direction axiale, orientation typique dans les gaines à l'état de réception. L'analyse EBSD ne met pas en évidence d'orientation préférentielle des axes $\langle c \rangle$ dans la direction radiale ou circonférentielle.

Le matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène possède donc une texture marquée, dont les facteurs de Kearns sont donnés dans la table III.6. Cette texture est proche de celle de la couche de phase $\alpha(O)$ d'une gaine en M5® oxydée sous vapeur (voir la figure III.10 et la table III.2). Le procédé de dissolution/diffusion n'affecte pas de manière significative la texture de la phase $\alpha(O)$, malgré sa croissance. La texture du matériau « modèle » est par contre moins marquée que celle de la couche de phase $\alpha(O)$ d'une gaine en Zircaloy-4 oxydée sous vapeur, dans laquelle les axes $\langle c \rangle$ sont préférentiellement orientés dans la direction circonférentielle (voir la figure III.10 et la table III.2). Les analyses EBSD ne portant que sur la couche $\alpha(O)$ d'un échantillon, des analyses supplémentaires permettraient de valider statistiquement ce résultat. Pour le matériau « modèle », les analyses par la technique EBSD nous apprennent que, localement, chaque paquet de lamelles parallèles de phase $\alpha(O)$ est défini par une unique orientation cristallographique (figure III.37).

La résolution limitée de la technique ne nous a pas permis d'étudier la texture de la phase β/ex-β finement décomposée en aiguilles et lamelles au refroidissement. La transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ implique théoriquement un plus grand nombre d'orientations pour la phase β que la phase α initiale, mais, pour un volume donné, ce nombre est en pratique limité par la taille de grains élevée des grains β. Lors du traitement de dissolution/diffusion à haute température, la phase $\alpha(O)$ a grandi sous forme de pénétrations à travers la phase β, constituée de grains équiaxes massifs (de 100 à 500 µm). Par conséquent, il est raisonnable de s'attendre à ce que, dans la zone anciennement occupée par un ancien grain β, l'ensemble de la phase β résiduelle, présente ponctuellement ou sous forme de liserés, possède la même orientation cristallographique.

Nous n'avons pas étudié la texture des matériaux « modèles » contenant davantage d'oxygène ($\geq$ 2,9 %). Ayant subi la même histoire thermique, nous supposerons que leur texture est comparable. Par contre, la taille de grains supérieure, de l'ordre de l'épaisseur de la gaine, limite les orientations possibles pour un volume donné, comme c'est la cas dans les matériaux 100 % β.



DA : direction axiale, DR : direction radiale, DT : direction tangentielle (ou circonférentielle)

FIGURE III.36 – Figures de pôles $\{10.0\}$, $\{11.0\}$ et $\{00.1\}$ recalculées pour une gaine « modèle » base M5® (oxydée sous vapeur 110 s à 1100 °C puis traitée thermiquement sous vide 3 h à 1200 °C) — a) analyse surfacique par diffraction d'électrons rétro-diffusés (EBSD) et b) analyse volumique par diffraction des neutrons.

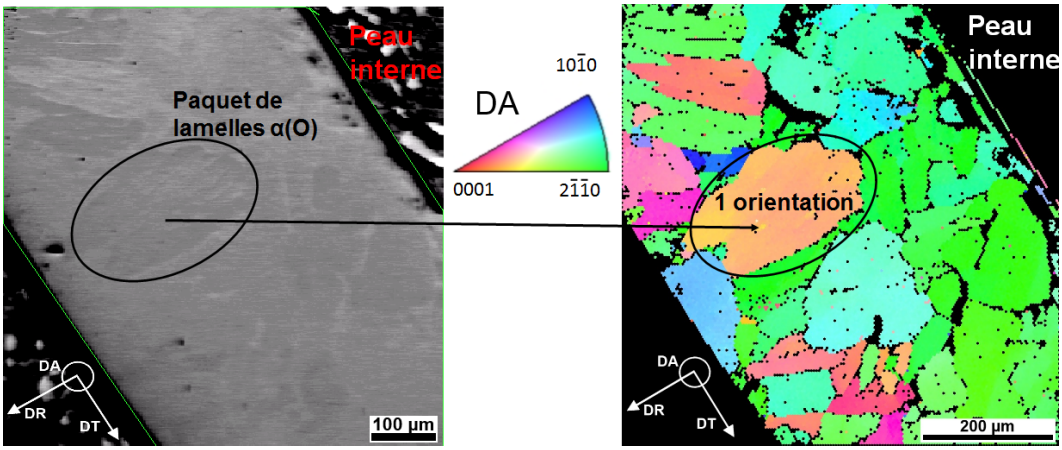


FIGURE III.37 – a) micrographie électronique et b) cartographie de la texture locale : figure de pôle inverse recalculée pour la direction axiale DA — gaine « modèle » base M5® (oxydée sous vapeur 110 s à 1100 °C puis traitée thermiquement sous vide 3 h à 1200 °C).

	F_{DR}	F_{DT}	F_{DA}
Matériau « modèle » base M5®	0,41	0,44	0,15
Couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée en M5®	0,36	0,51	0,13
Couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée en Zircaloy-4	0,17	0,75	0,08

TABLE III.6 – Facteurs de Kearns, calculés à partir des figures de pôles $\{00.1\}$ obtenues par analyses EBSD, pour le matériau « modèle » base M5® et les couches de phases $\alpha(O)$ de gaines en M5® et en Zircaloy-4 oxydées sous vapeur à haute température.

III.B.2.4 Taille et forme des grains

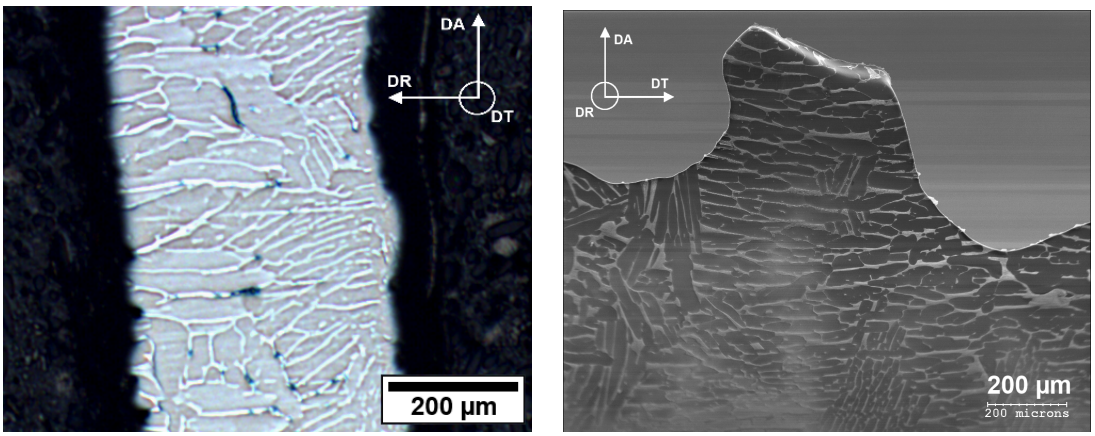
Nous avons rapidement indiqué au début de cette section que la morphologie de la microstructure des matériaux « modèles » évoluait avec la concentration en oxygène. Pour une teneur de 2 % massique, la phase $\alpha(O)$ se présente sous la forme de doigts ou de lamelles. Nous avons observé la microstructure en coupe suivant les trois directions principales de la gaine afin de mieux connaître la forme et l'orientation des « doigts » et lamelles (figure III.38).

L'observation conjointe dans les trois directions montrent que la phase $\alpha(O)$ se présente sous forme de plaquettes plutôt que de doigts. Ces plaquettes sont préférentiellement orientées de manière à être dans le plan $(\mathrm{DR}, \mathrm{DT})$. L'épaisseur des plaquettes varie de 20 à 40 µm environ tandis que leur longueur est de l'ordre de 100 à 200 µm.

D'après les différentes figures présentées dans cette section (III.32, III.34 et III.38), il apparaît que dans l'essentiel de l'épaisseur de la gaine, les plaquettes $\alpha(O)$ sont séparées par une fine couche résiduelle de phase β, bien que la fraction de cette dernière soit inférieure à 0,15. De plus, la phase β est percolée dans le matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène. Ce n'est plus le cas pour les teneurs en oxygène supérieures où la phase β subsiste ponctuellement, mais sans être percolée. La phase $\alpha(O)$ est alors percolée. De plus, les grains $\alpha(O)$ sont plutôt équiaxes, massifs, voire traversants.

L'observation des liserés de phase β (ou ex-β) semble indiquer une seule orientation cristallographique, au sein d'un même ex-grain β. Ainsi, comme cela a été avancé dans la section précédente, la phase $ex-\beta$ peut être vue comme une matrice, avec une orientation cristallographique unique dans la zone occupée par un grain β avant le traitement de diffusion/dissolution. Du point de vue de la texture, la taille de grains β équivalente serait donc de l'ordre de 500 µm.

Les matériaux « modèles » contenant 2 % en masse d'oxygène possèdent donc une morphologie particulière Elle devra être discutée lors de l'interprétation des résultats mécaniques. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en oxygène implique un changement de la morphologie de la microstructure, qui peut lui-même avoir un effet sur le comportement mécanique. La comparaison des résultats de fluage pour différentes teneurs en oxygène devra donc être faite en essayant de tenir compte des variations microstructurales associées.



a) b)

FIGURE III.38 – Micrographies a) optique dans le plan $(\mathrm{DA}, \mathrm{DR})$ et b) électronique dans le plan $(\mathrm{DT}, \mathrm{DA})$ (après une attaque chimique de dissolution sélective) — gaines « modèles » base M5® contenant 2 % en masse d'oxygène.

III.B.2.5 Bilan : microstructure des matériaux « modèles »

Nous avons déterminé les principales caractéristiques de la microstructure des matériaux « modèles » base M5®.

- La phase $\alpha(O)$ est majoritaire mais aux plus hautes températures considérées ici, jusqu'à 15 % de phase β peut subsister.
- La concentration en oxygène est homogène dans la phase $\alpha(O)$, à l'exception de la gaine la plus enrichie (5,8 %). Le niobium et le fer sont fortement ségrégés dans la phase β résiduelle.
- La texture de la phase $\alpha(O)$ est prononcée. Les axes $\langle \mathrm{c} \rangle$ sont dans le plan $(\mathrm{DR}, \mathrm{DT})$ de la gaine.
- Pour 2 % en masse, la phase $\alpha(O)$ est sous forme de plaquettes, approximativement parallèles au plan $(\mathrm{DR}, \mathrm{DT})$ et englobées dans une phase β percolée. Leurs dimensions typiques sont de l'ordre de $30 \times 150 \times 150\,\mu\mathrm{m}^3$. Pour les teneurs en oxygène supérieures, la phase $\alpha(O)$ est percolée et sous forme de grains massifs $(200-500\,\mu\mathrm{m})$.

Dans l'ensemble, les matériaux « modèles » sont représentatifs de la phase $\alpha(O)$ de la gaine oxydée. Les effets de certaines particularités microstructurales sur le comportement en fluage, telle que la présence de phase β, plus ou moins percolée, devront cependant être évalués et pris en compte s'ils s'avèrent significatifs.

III.B.3 Étude expérimentale du comportement viscoplastique du matériau « modèle » $\alpha(O)$

Maintenant que les microstructures des matériaux « modèles » sont connues, il est temps de nous intéresser aux résultats mécaniques. Dans cette section, nous aborderons uniquement le comportement viscoplastique. Le dépouillement des essais est d'abord précisé, puis les résultats de fluage sont présentés. Une première loi de fluage est identifiée sur ces résultats.

III.B.3.1 Dépouillement des essais de fluage

Au cours des essais de fluage, les grandeurs mesurées et enregistrées sont le temps, la température (via les trois thermocouples), la charge mécanique (constante par paliers) et la distance entre les drapeaux, ces derniers définissant la longueur utile de l'éprouvette. La température, que nous prenons comme référence pour l'essai, est celle mesurée par le thermocouple de régulation. La température en zone utile est légèrement inférieure, l'écart ne dépassant pas 10 °C.

La gaine est soumise à un chargement de traction uniaxiale, suivant sa direction axiale. La déformation pouvant dépasser la dizaine de pour-cents, l'essai est dépouillé en déformations et contraintes vraies (ou rationnelles). En notant l la longueur utile de la gaine, mesurée par le dispositif laser, l_0 sa valeur au début de l'essai de fluage, la déformation vraie est calculée suivant l'expression :

$$\epsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \tag{III.10}$$

La gaine s'allonge dans la direction axiale et sa section diminue, la déformation viscoplastique ayant lieu à volume constant de matière. La force de traction appliquée restant constante, la contrainte mécanique augmente au cours de l'essai. En supposant que la déformation reste homogène [3] dans toute la zone utile de la gaine, et en notant S la section de la gaine et S_0 sa valeur initiale, la contrainte vraie peut être calculée à tout instant à partir de la déformation vraie :

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{III.11}$$

$$\sigma = \frac{F}{S_0}\exp(\epsilon) \tag{III.12}$$

Un stade primaire de fluage a parfois été observé lors des premiers paliers de contrainte. Il est probablement associé à l'évolution microstructurale, en particulier la variation de fraction de phases, causée par le changement de température, de 1200 °C vers la température de fluage. C'est pourquoi nous portons uniquement notre attention sur la partie de l'essai où la vitesse de fluage est stationnaire, ce qui traduit que le matériau n'évolue plus, ou peu. Pour chaque palier, elle est estimée via la régression linéaire de la courbe d'évolution de la déformation (figure III.39). La contrainte correspondante est calculée comme la moyenne de la contrainte vraie sur le palier. La variation de la contrainte sur un palier est inférieure à 5 %.

Sur la figure III.39, les paliers de contraintes sont strictement croissants. C'est la démarche adoptée pour l'essentiel des essais de fluage. Pour contrôler un éventuel effet d'histoire thermomécanique, un essai de fluage a été conduit sur une gaine « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène, avec des paliers de chargement croissants, puis décroissants. **Lors de cet essai, les écarts de vitesse de déformation entre le chargement et le déchargement sont restés inférieurs à 30 %, attestant d'un effet d'histoire non significatif. Il n'a donc pas été pris en compte dans la suite de l'étude.**

3. L'hypothèse est raisonnable pour des déformations limitées, avant l'apparition d'une striction.

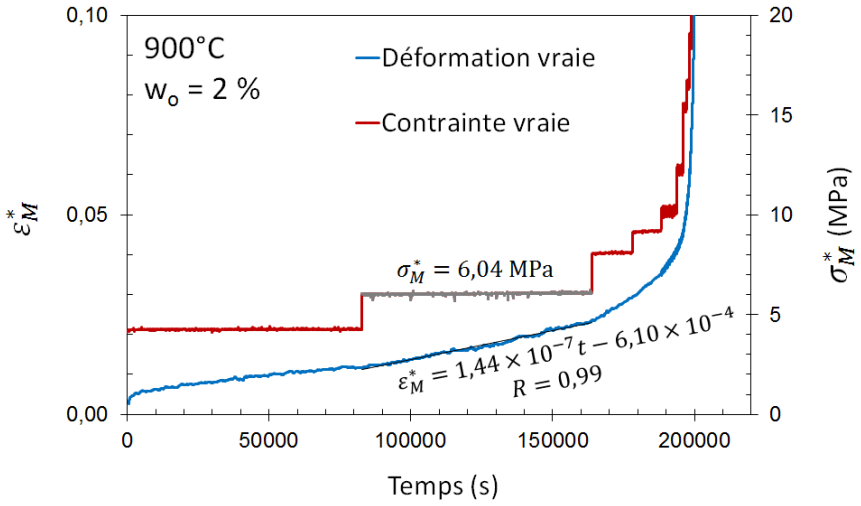


FIGURE III.39 – Déformation vraie équivalente ϵ_M^* et contrainte vraie équivalente σ_M^* en fonction du temps. Essai de fluage axial sous vide à 900 °C sur gaine « modèle » base M5® contenant 2 % en masse d'oxygène.

III.B.3.2 Vitesses de fluage expérimentales

L'ensemble des courbes de comportement viscoplastique obtenues sur matériaux « modèles », enrichis en oxygène jusqu'à 3,5 % en masse, est rassemblé sur la figure III.40. Nous n'avons pas obtenu de données viscoplastiques pour les matériaux « modèles » contenant 4,3 et 5,8 % en masse d'oxygène. Ils ont rompu de manière fragile avant d'atteindre une déformation significative. Nous reviendrons par conséquent davantage sur leur cas dans la section III.B.5 consacrée au comportement à rupture.

Pour avoir un premier élément de comparaison, nous avons calculé les vitesses de fluage des phases α et β des alliages Zircaloy-4 et M5® à l'état de réception, à l'aide des lois de fluage identifiées par Fréchinet [1] et Kaddour [2] respectivement. Ces calculs sont une extrapolation dans certains cas. Ainsi, sans ajout d'oxygène, les alliages à réception sont biphasés entre 750−800 et 950−1000 °C et au-dessus de 1000 °C la phase α n'existe pas sans l'ajout massif d'oxygène.

Commentaires sur les incertitudes expérimentales

Les résultats expérimentaux souffrent d'une dispersion élevée, pouvant atteindre une décade dans certains cas. Elle est parfois causée par des essais isolés : à 900 et 1100 °C, plusieurs essais sur matériau contenant 2 % d'oxygène sont superposés mais les essais notés A et B donnent lieu à une déformation significativement plus rapide. À 800 °C, un facteur 3 sépare les vitesses mesurées lors des deux essais réalisés à cette température (essais C et D). Malgré une différence significative de la teneur en oxygène (2,9 contre 3,4 % en masse), deux gaines « modèles » fluent aux mêmes vitesses à 1000 °C.

Les essais A et B, se démarquent à 900 et 1100 °C par un fluage plus rapide mais ils ne se différencient pas des autres essais par leurs conditions opératoires. De plus, aucun écart significatif n'a été mis en évidence du point de vue de la microstructure (fractions de phases, teneurs en oxygène, etc.). Par contre, ces essais ont été réalisés à la même période que des essais de fluage à haute température sur les alliages à réception, matériaux beaucoup plus sensibles à une variation de contrainte sous chargement faible. Pour ces derniers essais, une contrainte parasite a été *a posteriori* décelée et estimée à environ 2 MPa. En appliquant une telle correction en contrainte aux résultats de fluage des essais A et B, ces derniers coïncident de nouveau avec ceux produits lors des autres essais sur matériau « modèle ». Il semble donc probable que ces deux essais aient été réalisés en présence du chargement parasite. Par

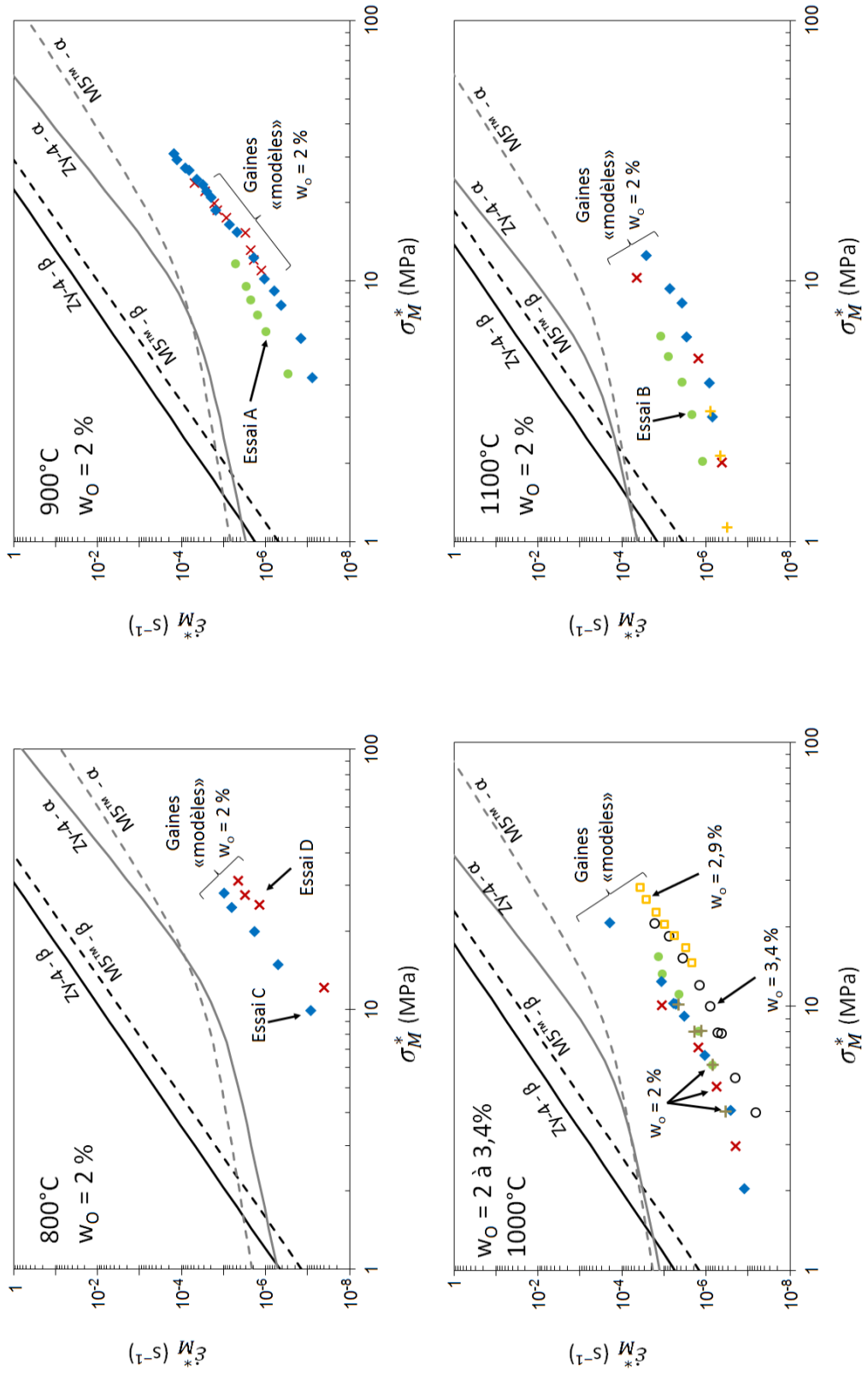


FIGURE III.40 – Évolutions de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte, de la température et de la concentration en oxygène — résultats expérimentaux de fluage axial sous vide sur gaines « modèles » base M5®, enrichies en oxygène, et lois de fluage (extrapolées en température) pour les alliages Zircaloy-4 et M5® à l'état de réception, d'après Kaddour [2] et Fréchinet [1].

conséquent et faute de certitude, nous avons choisi d'exclure les résultats de ces deux essais dans la suite de l'étude.

Concernant les essais à 800 °C, le déroulement de l'essai C a été standard. Pour l'essai D, un premier palier de fluage à 700 °C a été imposé pendant environ 7 jours, sans obtenir de données quantitatives de fluage. Nous avons alors décidé de monter à 800 °C pour compléter les données de fluage à cette température. Des mesures par microsonde ont confirmée l'absence de prise d'oxygène pour cet essai, qui aurait été à l'origine d'un durcissement supplémentaire. Un phénomène de vieillissement thermique, de nature indéterminée est donc suspecté. Le déroulement de cet essai étant différent des autres, nous avons choisi d'exclure les résultats qui en sont issus.

Enfin, les résultats de fluage pour 2,9 et 3,4 % en masse d'oxygène étant très proches, nous associons dans la suite de l'étude les données de fluage obtenus pour ces deux essais à la moyenne des teneurs en oxygène des deux éprouvettes, soit 3,2 % en masse.

Comparaison avec le comportement des alliages de zirconium à l'état de réception

La résistance au fluage des matériaux « modèles » est bien plus élevée que celles prédites dans les mêmes conditions pour les alliages Zircaloy-4 et M5® à l'état de réception. Les matériaux « modèles » contenant 2 % en masse d'oxygène fluent ainsi 10^4 fois moins vite que la phase β des alliages à réception. L'écart est de l'ordre d'un facteur 100 avec la phase α contenant environ 1200 ppm d'oxygène. Lorsque la teneur en masse d'oxygène passe de 2 à 2,9−3,4 %, la vitesse de fluage est quasiment divisée par 10. Le renforcement dû à l'oxygène est ici clairement mis en évidence : la résistance au fluage augmente rapidement avec l'ajout d'oxygène. Aux températures élevées, il se manifeste d'abord par la stabilisation de la phase α, qui est plus dure que la phase β. L'ajout d'oxygène durcit ensuite de plus en plus la phase α.

En termes de régimes de fluage, ceux observés dans le matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène sont à première vue similaires à ceux de la phase α non enrichie en oxygène, avec une contrainte de transition d'un régime à l'autre identique. Pour 2 % d'oxygène et au-dessus de 1000 °C, un régime de fluage de type dislocations (n proche de 4−5) prédomine pour les contraintes dépassant 10 MPa. Aux faibles contraintes, c'est un régime quasi-linéaire ($n \sim 1$) qui domine. Ce régime n'est observé ni à 800 ni 900 °C pour le matériau contenant 2 % d'oxygène.

Dans les matériaux « modèles » contenant 3,2 % d'oxygène, un seul régime de fluage semble prédominer avec une valeur de n sensiblement inférieure à 5. En se basant sur les résultats pour le matériau contenant 2 %, on peut considérer que les données se situent dans la transition du régime linéaire aux basses contraintes vers le régime dislocations. C'est le choix que nous retenons pour identifier une loi de fluage.

III.B.3.3 Identification d'une loi de fluage sur les résultats expérimentaux

Avant de discuter de l'influence de certaines caractéristiques microstructurales dans la section suivante, nous allons identifier une première loi de fluage sur les résultats de fluage. Sur la figure III.41, la dépendance de la vitesse de déformation envers l'inverse de la température, dans les deux régimes de fluage observés, suggère bien une loi de type Arrhenius. Pour le régime linéaire, l'énergie d'activation Q est de l'ordre de 160-190 kJ mol^{-1} tandis qu'elle est plutôt de l'ordre de 200−230 kJ mol^{-1} pour le régime dislocations.

Nous recherchons donc des lois de fluage de type puissance :

$$\dot{\epsilon} = (A/T)\sigma^n \exp(-Q/RT) \tag{III.13}$$

pour décrire le comportement en fluage des deux matériaux « modèles » (2 et 3,2 % en masse d'oxygène). Les valeurs de n pour les deux régimes de fluage observés sont proches des valeurs

identifiées dans la phase α non enrichie en oxygène (~ 1 et 5) [1] [3]. Pour l'étape d'identification, nous avons donc choisi de fixer les valeurs de n pour les deux régimes : 1 et 5. Seules les valeurs de A et Q sont ajustées. Disposant de données à une seule température pour la teneur en oxygène de 3,2 %, nous avons conservé les énergies d'activation identifiées pour le matériau enrichi à 2 %. Seul le paramètre A est donc ajusté pour 3,2 % d'oxygène. La loi de fluage de type puissance, avec les paramètres donnés dans la table III.7, décrit correctement nos résultats expérimentaux (voir la figure III.42).

Pour le matériau contenant 3,2 % en masse d'oxygène, la loi de fluage identifiée implique une transition vers le régime linéaire de fluage à basses contraintes, que les résultats expérimentaux ne suggèrent pas clairement. Cependant, la seule loi puissance ($n = 5$) ne permet pas de représenter correctement ces résultats. Pour améliorer le modélisation, un troisième régime de fluage aurait pu être introduit (avec $n \sim 3$) mais, les résultats à 1000 °C pour 3,2 % d'oxygène étant issus de seulement deux essais, cette démarche nous apparaît spéculative. Nous nous contentons donc de modéliser l'ensemble des résultats de fluage à l'aide des deux seuls régimes de fluage clairement observés, le régime linéaire et le régime dislocations.

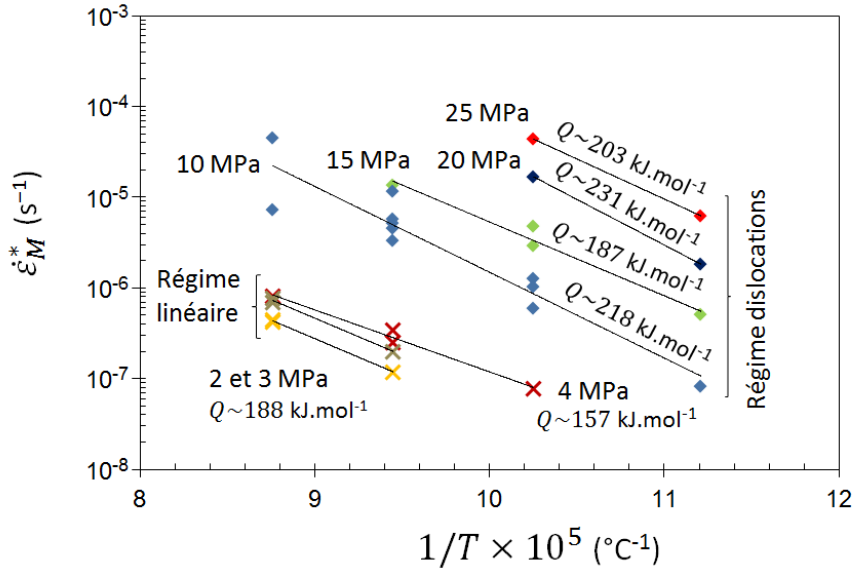


FIGURE III.41 – Vitesses de déformation en fonction de l'inverse de la température pour différents niveaux de contraintes — essais de fluage axial sous vide sur gaines « modèles » base M5® contenant 2 % en masse d'oxygène.

Régime de fluage	A ($\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$)	n	Q ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)
Matériaux « modèles » - $w_O = 2\,\%$			
Régime linéaire	$2{,}03 \times 10^3$	1	180
Régime dislocations	47,0	5	222
Matériaux « modèles » - $w_O = 3{,}2\,\%$			
Régime linéaire	$1{,}09 \times 10^3$	1	180
Régime dislocations	3,84	5	222

TABLE III.7 – Paramètres des lois puissances établies pour les matériaux « modèles » base M5® fortement enrichis en oxygène.

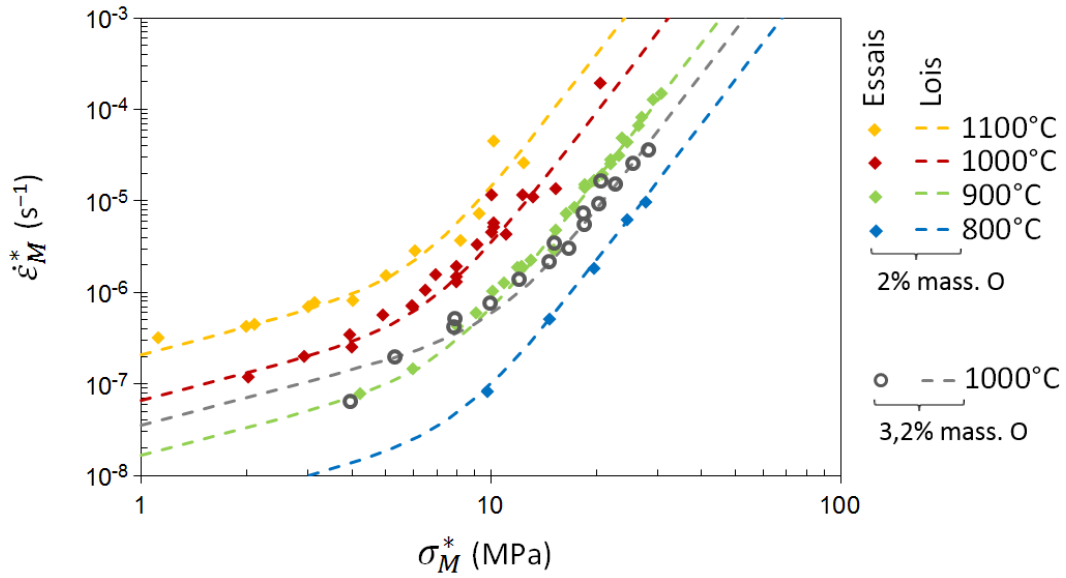


FIGURE III.42 – Vitesses de déformation en fonction de la contrainte, résultats expérimentaux de fluage axial sous vide sur matériaux « modèles » base M5® et lois de fluage identifiées.

III.B.3.4 Bilan : comportement viscoplastique expérimental

Les essais de fluage ont été dépouillés en déformation et contrainte vraies et seule la phase secondaire de fluage a été étudiée. Des données sur le comportemement viscoplastique des matériaux « modèles » ont été obtenues pour des teneurs entre 2 et 3,2 % en masse d'oxygène. Pour les teneurs supérieures, les gaines ont rompu de manière fragile.

- Deux régimes de fluage existent. En-dessous de 10 MPa et au-dessus de 1000 °C, c'est un régime linéaire de fluage ; au-dessus de 10 MPa, un régime de fluage type dislocations avec $n \sim 5$.
- Les deux régimes de fluage sont similaires à ceux observés dans les alliages de zirconium non enrichis en oxygène. La contrainte de transition est de valeur comparable (~ 10 MPa).
- L'oxygène durcit considérablement le matériau. En premier lieu, il stabilise à haute température la phase α, plus résistante que la phase β. De plus, la résistance en fluage de la phase α est multipliée par environ 100 avec l'ajout de 2 % en masse d'oxygène, par environ 1000 avec 3,2 %.
- Une première loi de fluage a été identifiée sur ces données. Les paramètres numériques sont donnés dans la table III.7. Elle ne s'applique pas directement à la phase $\alpha(O)$ du fait qu'à certaines températures le matériau est biphasé.

III.B.4 Discussion : paramètres influents de la microstructure et mécanismes de fluage

Dans cette section, les résultats expérimentaux de fluage sont discutés en fonction des caractéristiques de la microstructure, mises en évidence dans la section III.B.2. Nous souhaitons ainsi déterminer quels sont les mécanismes de fluage et dans quelle mesure les caractéristiques microstructurales influent sur le comportement en fluage du matériau « modèle ». **Le but est d'isoler le comportement en fluage intrinsèque de la phase $\alpha(O)$** en ajustant si nécessaire la loi de fluage identifiée sur les résultats expérimentaux.

III.B.4.1 Effet de la présence de phase β

Une fraction significative de phase β — jusqu'à 0,15 — est présente dans le matériau « modèle » contenant 2 % d'oxygène au-dessus de 1000 °C. La phase $\alpha(O)$ étant largement majoritaire, il est raisonnable de penser que le comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$ est proche de celui des matériaux « modèles », autrement dit que la phase $\alpha(O)$ pilote pour l'essentiel le comportement global de la gaine « modèle » et que les régimes de fluage observés sont contrôlés par des mécanismes de déformation de la phase $\alpha(O)$.

Toutefois, pour isoler le comportement intrinsèque de la phase $\alpha(O)$, nous devons évaluer l'effet de la présence de la phase β, enrichie en niobium et en fer, sur le comportement en fluage. Cet effet est double.

D'une part, la phase β apporte une contribution mécanique au comportement global de fluage. Sa résistance au fluage est bien plus faible que celle de la phase $\alpha(O)$, qui peut être approchée par celle du matériau « modèle » en première hypothèse. Par conséquent, on s'attend à un adoucissement du matériau « modèle » du fait de la phase β, c'est-à-dire à sous-estimer la résistance de la phase $\alpha(O)$ si l'on utilise directement les données du matériau biphasé.

D'autre part, la solubilité plus faible de l'oxygène dans la phase β conduit à une augmentation de la concentration en oxygène dans la phase $\alpha(O)$ du matériau « modèle » en présence de phase β (voir la figure III.35). Cet oxygène additionnel dans la phase $\alpha(O)$, par rapport à la teneur moyenne du matériau, apporte un durcissement supplémentaire. Ces effets sont antagonistes, mais quels seraient leurs ordres de grandeur ?

Estimation de la contribution mécanique de la phase β

Pour estimer la contribution mécanique de la phase β, nous utilisons un moyen d'homogénéisation simple, le modèle de Taylor [254]. Dans ce cadre, la vitesse de déformation est supposée homogène dans le matériau (équation III.14) et la contrainte globale est égale à la somme des contraintes dans chaque phase, pondérée par les fractions de phases (équation III.15). Le modèle de Taylor constitue une borne inférieure, en termes de vitesses de déformation, du comportement en fluage du matériau biphasé (le modèle de Sachs supposant une contrainte homogène est une borne supérieure). Pour des fractions faibles de phase molle comme c'est le cas ici, ce modèle constitue une approximation satisfaisante si l'on se réfère aux travaux de Trego dans le domaine biphasé du M5® [3].

$$\dot{E} = \dot{\epsilon}_{\alpha(O)} = \dot{\epsilon}_{\beta} \tag{III.14}$$

$$\Sigma = (1 - f_{\beta})\sigma_{\alpha(O)} + f_{\beta}\sigma_{\beta} \tag{III.15}$$

Où :

- $\dot{E}$, $\dot{\epsilon}_{\alpha(O)}$ et $\dot{\epsilon}_{\beta}$ sont respectivement les vitesses de déformation globale, dans la phase $\alpha(O)$ et dans la phase β, en s^{-1} ;

- Σ, $\sigma_{\alpha(O)}$, σ_β sont respectivement les contraintes globale, dans la phase $\alpha(O)$ et dans la phase β, en MPa ;
- f_β est la fraction de phase β.

Pour la phase β, la loi de fluage établie par Kaddour [2] est retenue car c'est la plus pertinente : même type d'essais et même matériau de base. Toutefois, elle a été légèrement modifiée pour prendre en compte l'effet de l'enrichissement en niobium sur le comportement en fluage. Trego a observé une diminution d'un facteur 2 environ de la vitesse de fluage de la phase β lorsque la teneur en niobium passe de 1 à 2,25 %. Dans notre cas, l'enrichissement en niobium est supérieur — au moins jusqu'à 4 % — mais faute de données bibliographiques, nous nous limitons à l'effet constaté par Trego. En conséquence, le facteur A est divisé par 2 pour tenir compte de l'enrichissement en niobium de la phase β (table III.8). Cette hypothèse constitue sans doute une borne supérieure pour estimer la vitesse de fluage de la phase β enrichie en niobium.

Régime de fluage	A ($\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$)	n	Q ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)
Phase β enrichie en niobium			
Régime dislocations	615	4,3	142

TABLE III.8 – Paramètres de la loi de fluage pour la phase β, enrichie en niobium ($\sim 2\,\%$), du matériau « modèle » base M5®, d'après Kaddour [2].

Au premier calcul, le comportement intrinsèque de la phase $\alpha(O)$ est approché par les résultats expérimentaux sur matériaux « modèles » (table III.7). Puis, à partir des effets de mélange calculés, les paramètres sont ajustés selon un processus itératif, jusqu'à ce que le mélange, selon le modèle de Taylor, reproduise les résultats expérimentaux.

Le résultat pour les données à 1100 °C est représenté sur la figure III.43. Les autres résultats sont résumés dans la table III.9. Le comportement du matériau « modèle » est proche de celui de la phase $\alpha(O)$, qui pilote donc bien le comportement global. Dans le régime linéaire, l'écart de vitesse entre le matériau « modèle » et la phase $\alpha(O)$ est négligeable, de l'ordre de 10 % car le contraste de résistance en fluage des phases β et $\alpha(O)$ est moins élevé. Dans le régime de fluage dislocations, l'écart est significatif au-dessus de 1000 °C et atteint un facteur 2 environ à 1100 °C.

Estimation du durcissement supplémentaire de la phase $\alpha(O)$

L'enrichissement en oxygène de la phase $\alpha(O)$ apporte un durcissement supplémentaire. Pour en obtenir une estimation dans le régime de fluage type dislocations, nous utilisons la modélisation du durcissement établie par Chow *et al.* [211]. Dans un matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène, un incrément Δw_O conduit à un durcissement supplémentaire $\exp(-\lambda \Delta w_O)$ ($\lambda = 2{,}8$ d'après Chow *et al.* [211]). Les résultats, d'après les concentrations en oxygène dans la phase $\alpha(O)$ calculées à l'aide de Thermocalc + Zircobase, sont donnés dans la table III.9. Une augmentation de seulement 0,25 % de la teneur en masse d'oxygène implique une division par deux de la vitesse de fluage de la phase $\alpha(O)$. À ce stade, nous ne pouvons pas estimer l'effet de l'augmentation de la concentration en oxygène dans le régime linéaire, pour lequel le mécanisme est inconnu.

Les deux effets antagonistes, celui de la contribution mécanique de la phase β et celui de l'enrichissement de la phase $\alpha(O)$, sont d'intensités comparables pour le régime de fluage dislocations, d'après la table III.9. Ils sont tous deux négligeables en-dessous de 1000 °C et atteignent un facteur 2 à 1100 °C. **À la vue de ces résultats, il est raisonnable de ne pas prendre en compte les deux phénomènes, dont les contributions se compensent**. Nous gardons donc la loi identifiée sur les données de fluage sur matériaux « modèles ».

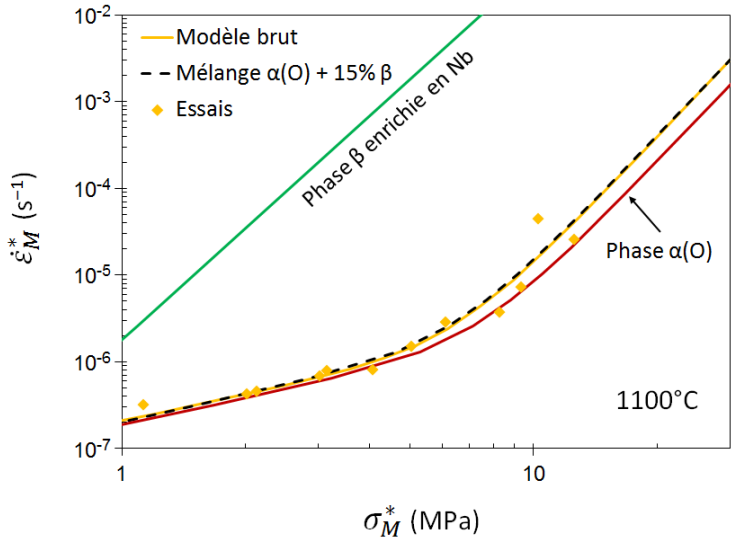


FIGURE III.43 – Vitesses de déformation en fonction de la contrainte : résultats expérimentaux, loi de fluage « brute » identifiée sur matériau « modèle », lois de fluage monophasées pour les phases β enrichie en niobium et $\alpha(O)$ et mélange $\alpha(O)+15\,\%\beta$. Fluage axial sous vide à 1100 °C sur matériaux « modèles » base M5® contenant 2 % en masse d'oxygène.

Température (°C)	800	900	1000	1100
Fraction de phase β	$< 0{,}05$		0,1	0,15
Adoucissement dû au mélange avec la phase β				
Régime dislocations	$< 1{,}3$		1,9	1,9
Régime linéaire	$< 1{,}1$		1,1	1,2
Durcissement dû à l'augmentation de $w_O^{\alpha(O)}$				
$w_O^{\alpha(O)}$ (%)	2−2,08		2,17	2,26
Régime dislocations	$< 1{,}3$		1,6	2,1

TABLE III.9 – Facteurs sur la vitesse de fluage dus à la présence de phase β (multiplicatifs) et à l'enrichissement en oxygène de la phase $\alpha(O)$ (diviseurs) sur le comportement en fluage du matériau « modèle ».

III.B.4.2 Effet de la forme et de l'orientation des plaquettes $\alpha(O)$

Pour préparer la discussion portant sur le mécanisme opérant dans le régime de fluage linéaire observé, nous devons d'abord nous intéresser à l'effet de la forme des grains $\alpha(O)$. En premier lieu, rappelons que les régimes de fluage dislocations et de type Harper-Dorn ne sont pas, ou peu, sensibles à la taille et à la forme des grains. À l'inverse, les mécanismes de fluage diffusionnels sont particulièrement sensibles à la taille de grains. La forme et l'orientation préférentielle des grains par rapport à la direction de sollicitation ont également un effet [255] [256] [257] [258] [259].

Dans le matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène, la phase $\alpha(O)$ est présente sous forme de plaquettes parallèles (voir la section III.B.2). En première approximation, les dimensions typiques d'une plaquette sont $30\times150\times150\,\mu m^3$. L'orientation de la plaquette est telle que sa dimension la plus courte est parallèle à l'axe de la gaine, soit l'axe de sollicitation. Dans le but d'obtenir une première évaluation de l'effet de cette configuration, nous faisons appel aux travaux de Nix [255]. L'auteur propose une estimation relativement simple, en

supposant que le grain est un pavé droit de section carrée [4]. Les côtés et hauteurs sont notés a et h respectivement (figure III.44) et le grain est soumis à une contrainte de traction suivant sa hauteur h. À partir des équilibres mécaniques et bilans de matière, l'auteur établit la dépendance des mécanismes de Nabarro-Herring et de Coble envers la forme du grain, caractérisée par le rapport $R = h/a$, pour un volume constant.

D'après la figure III.44, la vitesse de fluage selon le mécanisme de Coble est 2,4 plus rapide dans une plaquette typique de phase $\alpha(O)$ que dans un grain cubique de même volume. Par contre, le mécanisme de Nabarro-Herring n'est pas significativement affecté. Pour une plaquette $\alpha(O)$ typique, nous pouvons définir une taille de grains cubiques équivalente du point de vue de la vitesse de déformation dans les régimes de fluage de type Coble et Nabarro-Herring (table III.10). Cette taille est égale à 66 µm pour le fluage de type Coble, 90 µm pour le fluage de type Nabarro-Herring.

Les limites de cette analyse sont liées à la forme très simplifiée du grain. De plus, à l'inverse de ce qui est supposé dans ce modèle, les joints de grains ne se comportent pas toujours comme des puits et des sources parfaits de lacunes [258]. La distribution de taille de grains devrait idéalement aussi être prise en compte [260]. Enfin, les plaquettes sont peut-être reliées entre elles, via la surface externe de la gaine et la couche dense de phase $\alpha(O)$.

En conclusion, la morphologie du matériau « modèle », contenant 2 % en masse d'oxygène, favoriserait le fluage de type Coble au détriment du fluage de type Nabarro-Herring. Les tailles de grains « cubiques équivalentes », en termes de vitesses de déformation, sont 66 et 90 µm respectivement pour les mécanismes de Coble et de Nabarro-Herring. Nous utilisons ces résultats dans la section suivante avec l'objectif de déterminer le mécanisme de déformation opérant dans le régime de fluage linéaire.

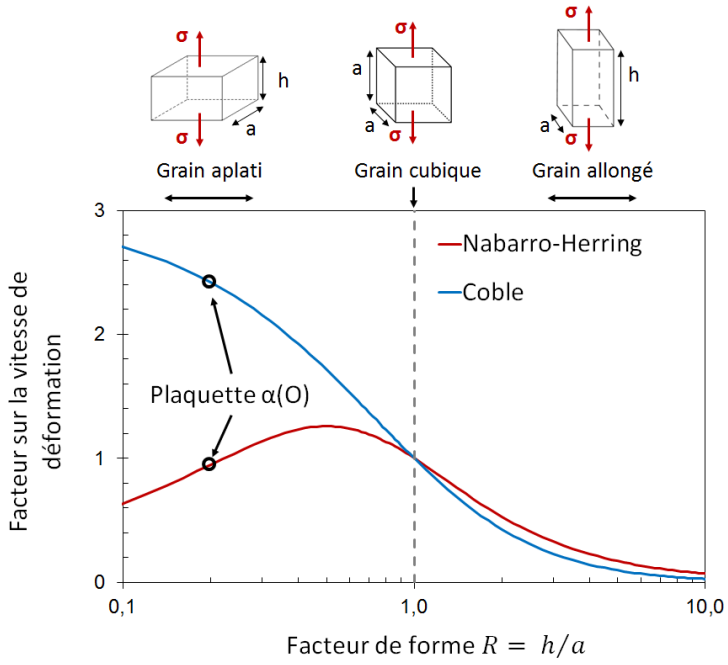


FIGURE III.44 – Sensibilité de la vitesse de fluage au facteur de forme R à volume constant d'un grain parallélépipédique à section carrée, pour les régimes de fluage diffusionnel, d'après Nix [255].

4. La démarche de l'auteur est en fait valable pour tout pavé droit, mais ici, nous pouvons nous contenter du cas simplifié du pavé droit à section carrée

	Plaquette $\alpha(O)$	Grain cubique équivalent		
		Volume	Coble	Nabarro-Herring
Dimensions a et h (µm)	$h = 30$, $a = 150$	$a = h = 88$	$a = h = 66$	$a = h = 90$
$\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_{plaquette}$				
Coble	1,0	0,4	1,0	0,4
Nabarro-Herring	1,0	1,1	1,9	1,0

TABLE III.10 – Tailles de grains cubiques équivalentes aux dimensions typiques d'une plaquette de phase $\alpha(O)$ du point de vue du volume, et des vitesses de fluage dans les régimes de type Coble et Nabarro-Herring, d'après Nix [255].

III.B.4.3 Mécanisme de fluage dans le régime linéaire

Au-dessus de 1000 °C, à basses contraintes (< 10 MPa), un régime linéaire de fluage est observé dans le matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène. Quel est le mécanisme physique sous-jacent ? En première réflexion, un mécanisme diffusionnel de type Coble, identique à celui observé dans la phase α non enrichie est envisageable. Toutefois la taille de grains beaucoup plus élevée dans le matériau « modèle » fragilise cette première hypothèse. D'autres mécanismes de fluage sont potentiellement candidats.

- Le glissement aux joints/interfaces

La présence de la phase β, plus molle, située entre les plaquettes de phase $\alpha(O)$ et percolée, suggère que le fluage pourrait être contrôlé par le glissement aux joints des plaquettes/grains $\alpha(O)$ (les joints sont les zones d'interfaces α/β). Ce phénomène a déjà été proposé pour expliquer le caractère superplastique des alliages de zirconium dans le domaine biphasé (voir la section II.A.3.1 et Garde *et al.* [92]). Au niveau du pic de superplasticité ($\sim$ 850 °C pour les Zircaloys), la phase β est percolée et localisée aux joints des grains α, comme dans le matériau « modèle ». Par contre, la fraction de phase β est plus élevée dans les Zircaloys au niveau du pic de ductilité que dans les matériaux « modèles » dans les conditions explorées : autour de 0,3 contre 0,15. Ainsi, la phase α n'est peut-être pas percolée dans le matériau biphasé à 850 °C tandis qu'elle peut l'être dans le matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène. Autre différence, le contraste de résistance au fluage entre les deux phases est plus élevée dans les matériaux « modèles », si l'on se réfère à la figure III.40 : de l'ordre d'un facteur 1000 contre 10−100 dans le domaine biphasé des Zircaloys.

Les mécanismes de glissement aux joints généralement proposés sont associés à un exposant de Norton n égal à 2, voire supérieur [261] [138]. Cette sensibilité à la contrainte ne correspond pas à celle observée expérimentalement à basses contraintes, de l'ordre de l'unité. Ce mécanisme apparaît donc peu probable.

- Le fluage de type Harper-Dorn

La taille de grains est élevée dans le matériau « modèle » : les dimensions typiques d'une plaquette de phase $\alpha(O)$ sont de l'ordre de $30\times150\times150$ µm^3 et les liserés β ont une orientation cristallographique commune dans les zones occupées par les ex-grains β massifs (> 200 µm). Les mécanismes diffusionnels étant *a priori* inhibés dans ces conditions, un mécanisme de type Harper-Dorn, insensible à la taille de grains et pour lequel la vitesse de fluage varie proportionnellement à la contrainte, peut prévaloir [137]. Ce mécanisme a déjà été mis en évidence à 600 °C pour une taille de grains supérieure à 125 µm dans la phase α non enrichie du zirconium [135] [147].

Le régime de fluage linéaire n'est pas observé dans le matériau « modèle » contenant 3,2 % en masse d'oxygène, dans lequel la taille de grains est très élevée, jusqu'à 500 µm. En écartant la différence de teneur en oxygène pour l'instant, cet élément peut indiquer une dépendance

envers la taille de grains du mécanisme de déformation recherché et le mécanisme de type Harper-Dorn semble donc moins probable que des mécanismes diffusionnels.

- Le fluage de type Coble

Le fluage contrôlé par la diffusion aux joints de grains a déjà été observé dans le zirconium et ses alliages, non enrichis en oxygène, à des températures plus basses ($< 800\,°C$) et jusqu'à des tailles de grains α de $125\,\mu m$ [147]. La taille de grains équivalente d'une plaquette $\alpha(O)$ du point de vue du fluage de type Coble — $66\,\mu m$ d'après notre analyse (section III.B.4.2) — est inférieure à cette valeur. Bien qu'elle soit élevée, la taille de grain du matériau « modèle » ne permet donc pas d'exclure *a priori* un mécanisme diffusionnel de type Coble.

Cependant d'après les travaux de Kaddour [2], l'apparition d'une microstructure en lattes suite à une traitement thermique dans le domaine β, conduit à la disparition du régime linéaire de fluage dans les domaines quasi-α et biphasé de l'alliage M5®. Notons que cette structure de lattes est beaucoup plus fine que celles des matériaux « modèles » de notre étude, avec une largeur typique des lamelles inférieure à $5\,\mu m$ contre $30\,\mu m$ environ.

- Le fluage de type Nabarro-Herring

À la différence du fluage de type Coble, le fluage de type Nabarro-Herring n'a pas été clairement identifié dans le zirconium et ses alliages. Toutefois, ce mécanisme pourrait devenir dominant pour des températures élevées et des tailles de grains modérées, comme c'est le cas pour les essais sur matériaux « modèles ».

Pour déterminer le mécanisme le plus probable, nous ne pouvons pas nous baser sur la comparaison entre les valeurs des énergies d'activation des mécanismes de déformation d'une part, et celles de diffusion du zirconium d'autre part (comme cela a parfois été fait [177]). En effet, l'énergie d'activation apparente de l'auto-diffusion du zirconium est sujette à de fortes variations, restant parfois inexpliquées. Elle varie notamment avec la température, d'environ $300\,kJ\,mol^{-1}$ à basse température à environ $115\,kJ\,mol^{-1}$ à l'approche du transus α/β [262] [263]. Il est donc difficile d'estimer précisément sa valeur au-dessus de $1000\,°C$.

Par contre, une première comparaison peut être faite à partir de données de la littérature (table III.11). Nous utilisons les lois associées aux mécanismes décrits ci-dessus pour quantifier leurs contributions possibles. Dans un premier temps, l'effet de l'oxygène sur ces différents mécanismes de fluage dans la phase α n'est pas pris en compte. Pour les mécanismes de fluage dislocations et Coble, nous avons retenu ceux établis par Fréchinet, Kaddour et Trego [1] [2] [3]. Une dépendance envers la taille de grains est ajouté aux lois de Fréchinet et Kaddour pour obtenir des lois de fluage de la même forme que celle proposée par Trego (la même taille de grains de référence est utilisée, en accord avec les caractéristiques des alliages). Pour les mécanismes de Harper-Dorn, seules des données sur le zirconium pur étaient disponibles [147]. Enfin, c'est l'expression théorique de la loi de fluage de type Nabarro-Herring qui est utilisée, telle qu'elle est exprimée pour le zirconium pur par Prasad *et al.* [136]. La question de l'effet, probablement durcissant, des éléments d'addition sur le fluage type Nabarro-Herring et Harper-Dorn est posée. Il est raisonnable de penser que les vitesses de fluage estimées à partir de ces lois sont des surestimations de la vitesse de fluage dans un alliage de zirconium.

Sur la figure III.45, la vitesse de fluage sous $1\,MPa$ — située donc dans le domaine où le régime linéaire de fluage prédomine dans les matériaux « modèles » — est tracée en fonction de la taille de grains pour deux températures. La première température, $700\,°C$, se situe dans le domaine expérimental où les lois de fluage ont été identifiées. À cette température et pour une taille de grains de l'ordre de $6\,\mu m$, on retrouve la prédominance, observée expérimentalement, du fluage de type Coble. Le fluage de type Harper-Dorn prend le relais pour les tailles de grains supérieures à $30-60\,\mu m$ (expérimentalement, la transition est observée vers $125\,\mu m$ dans le zirconium pur à $600\,°C$ [135]).

Matériau	A ($\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$)	n	Q ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)	d_0 (µm)	m
Fluage de type Harper-Dorn					
Zirconium [147]	$A_{HD}(T)$	1	122	-	-
Fluage de type Nabarro-Herring					
Zirconium [136]	$6{,}94 \times 10^{-4}$	1	217	1×10^6	2
Fluage de type Coble					
Zircaloy-4 [1]	1×10^6	1,3	190	6,3	3
M5® [2]	$6{,}78 \times 10^3$	1	133	6,3	3
M5® [3]	$2{,}7 \times 10^7$	1	200	6,3	3
Fluage dislocations					
Zircaloy-4 [1]	$1{,}63 \times 10^8$	5	316	-	-
M5® [2]	$2{,}28 \times 10^3$	4	194	-	-
M5® [3]	$1{,}2 \times 10^5$	5	250	-	-

A_{HD} dépend de la température, voir [147] pour l'expression exacte.

TABLE III.11 – Paramètres des lois de fluage identifiées pour la phase α, enrichie ou non en oxygène.

À 1000 °C, les lois sont toutes extrapolées car la phase α n'existe pas à cette température sans l'ajout massif d'oxygène. Selon cette extrapolation, le fluage de type Nabarro-Herring prédominerait entre 10−50 µm et 200 µm. Ce mécanisme prédominerait donc aussi dans le matériau « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène, dans lequel la taille de grains équivalente est de l'ordre de 90 µm. Toutefois, l'écart entre les vitesses prédites selon les mécanismes de Nabarro-Herring et de Coble demeure faible, moins d'une décade, ce qui n'est pas significatif au regard des extrapolations faites.

La vitesse de fluage prédite selon le mécanisme de Harper-Dorn est la plus faible à 1000 °C et il semble donc peu probable que ce dernier soit le mécanisme pilotant le fluage linéaire dans le matériau « modèle ». Cette vitesse de fluage faible s'explique par la faible énergie d'activation proposée et la décroissance de A_{HD} lorsque la température augmente (voir [147] dans la table III.11).

Bien qu'éclairante, cette comparaison reste qualitative. L'extrapolation en température implique que le résultat de la comparaison est très sensible aux valeurs des énergies d'activation. Or, ces dernières sont entachées d'une incertitude importante car elles ont été identifiées sur des intervalles de température souvent restreints, typiquement 150 °C. Kassner *et al.* [138] remarquent par exemple que l'énergie d'activation proposée par Novotny *et al.* [135] pour le mécanisme de Harper-Dorn est anormalement faible par rapport aux énergies d'activation des régimes dislocations. En effet, on considère plutôt que les deux mécanismes dépendent tous deux de la diffusion dans le volume. Autre élément, la loi de fluage de type Nabarro-Herring est établie pour le zirconium pur. L'effet durcissant des éléments d'alliage pourrait replacer le mécanisme de Coble comme le mécanisme dominant.

Effet de l'oxygène sur les différents mécanismes de fluage

Un dernier élément est susceptible de modifier la hiérarchie des mécanismes les plus probables pour décrire le régime de fluage linéaire. Il s'agit bien évidemment d'un effet potentiel de l'oxygène, présent en solution solide et en quantité massive dans le matériau « modèle ». Nous connaissons l'effet durcissant exponentiel de l'oxygène sur la résistance au fluage dislocations (voir la section III.A.2.2). À notre connaissance, il n'y a pas de donnée expérimentale sur l'effet de renfort de l'oxygène pour les mécanismes diffusionnels et Harper-Dorn. Il faut donc nous contenter d'éléments de réflexion théoriques.

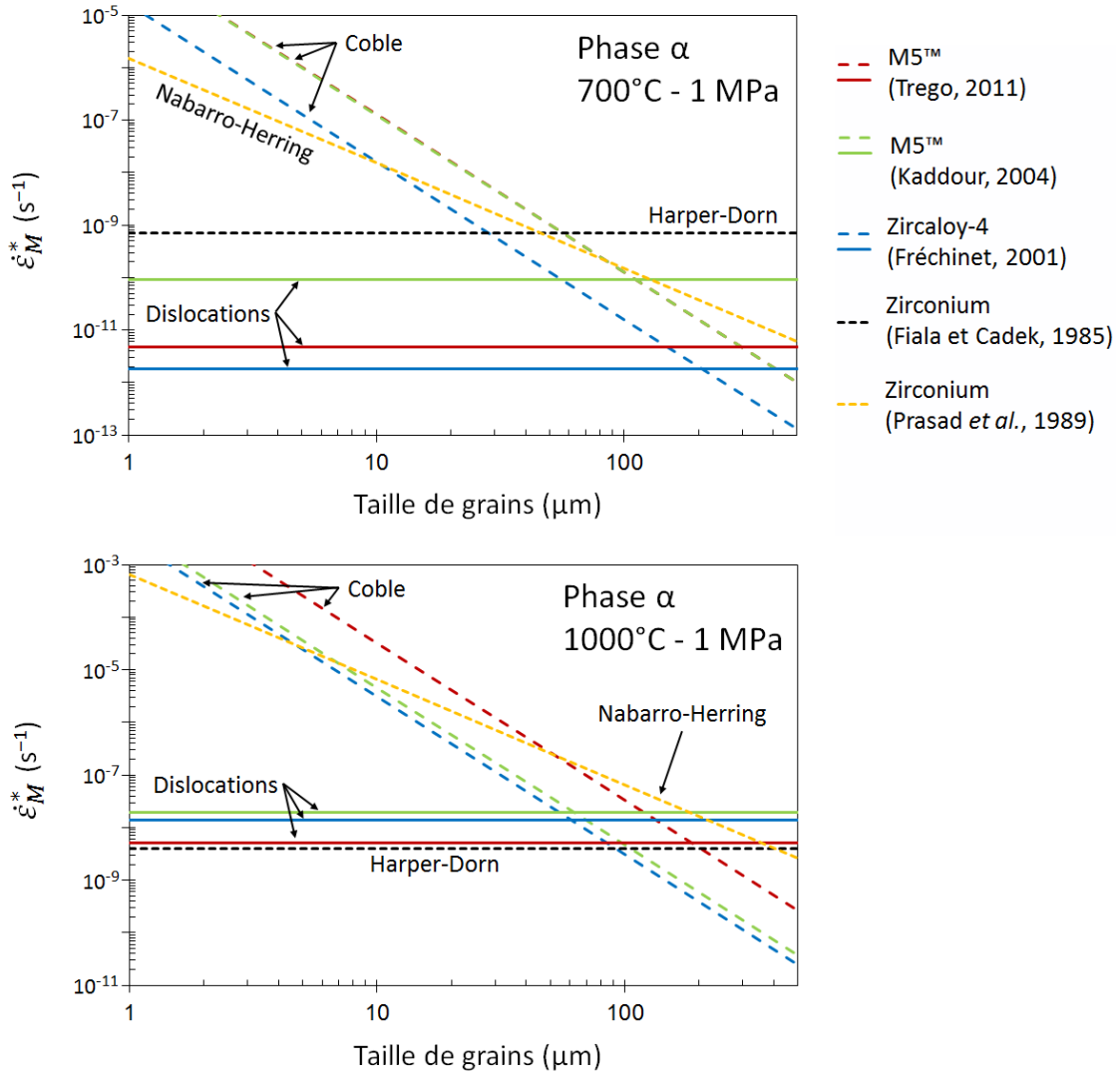


FIGURE III.45 – Vitesse de déformation en fonction de la taille de grains dans le zirconium et ses alliages, selon des lois de fluage associées aux mécanismes de fluage diffusionnels [136] [1] [2] [3], dislocations [1] [2] [3] et de type Harper-Dorn [147], à 700 (zone d'identification) et 1000 °C (extrapolation).

Dans la littérature, le mécanisme de fluage de Harper-Dorn implique généralement les dislocations [138] [139]. En conséquence, l'oxygène pourrait avoir un effet fort sur ce mécanisme, comme dans le régime dislocations. L'ajout d'oxygène rend donc encore moins probable la prédominance du mécanisme de Harper-Dorn dans le régime de fluage linéaire observé.

L'effet de l'oxygène en solution solide sur les mécanismes diffusionnels est peu documenté. Dans le cuivre, la ségrégation de l'oxygène dans les joints de grains pourrait être la cause d'une diminution de la vitesse de fluage selon le mécanisme de Coble [264]. Nous n'avons pas observé de ségrégation de l'oxygène dans les matériaux « modèles », notamment par mesures en microsonde (figure III.33). Nous ne pouvons cependant rien en conclure car la résolution limitée de cette technique ne permet pas de repérer une ségrégation très fine, de l'ordre d'une couche atomique par exemple et capable d'affecter le comportement en fluage.

Intuitivement, on imagine que l'oxygène pourrait avoir un effet sur les mécanismes diffusionnels, via son effet sur la diffusion du solvant, le zirconium. Il n'y malheureusement pas plus d'éléments directs à ce sujet. Un élément en position interstitielle peut augmenter la diffusivité du solvant, via son interaction avec les lacunes du réseau. C'est par exemple le

cas du carbone dans l'austénite [265] ou du fer dans le zirconium [263]. Nakajima *et al.* ont étudié de leur côté l'effet de l'oxygène sur la diffusion du fer, du nickel, du manganèse et du phosphore dans la phase α du titane [266]. Les diffusivités des trois premiers éléments ne sont quasiment pas affectées tandis que celle du phosphore est fortement réduite.

Ces quelques études se limitent à des solutions diluées. Ce n'est pas la cas des matériaux « modèles » pour lesquels la concentration atomique en oxygène dépasse 10 %. Les interactions oxygène/oxygène doivent alors être considérées et il devient périlleux d'associer à l'énergie d'activation apparente de fluage une énergie d'activation d'un coefficient d'auto-diffusion, comme c'est le cas dans un métal pur. Le coefficient de diffusion doit de plus tenir compte des concentrations et des mobilités différentes du zirconium et de l'oxygène [226].

Nous voyons que les éléments nécessaires pour conclure sur l'effet de l'oxygène sur les mécanismes linéaires sont loin d'être réunis. Or, si l'effet durcissant de l'oxygène est par exemple plus faible dans les mécanismes diffusionnels que dans les mécanismes impliquant les dislocations, les premiers peuvent prédominer même pour des tailles de grains élevées.

Finalement, **nous ne pouvons établir avec les données en notre possession quel est le mécanisme physique pilotant la déformation dans le régime linéaire de fluage**. Quelques éléments incitent plutôt à soutenir un régime diffusionnel, de type Nabarro-Herring ou Coble, ceci malgré la taille de grains relativement élevée.

Ainsi, la sensibilité envers la contrainte dans ce régime ne correspond pas au glissement aux joints de grains. De plus, le régime linéaire s'estompe lorsque la taille de grains augmente (matériau « modèle » contenant 3,2 % d'oxygène). Nous devons toutefois noter qu'il est impossible de vérifier pour ce dernier matériau si la disparition du régime linéaire de fluage est causée par l'augmentation de la taille de grains ou par celle de la teneur en oxygène. La seule expression proposée pour le fluage Harper-Dorn prévoit des vitesses de fluage plus faibles que pour les mécanismes diffusionnels. Mais l'effet de l'oxygène sur ces différents mécanismes reste inconnu.

Pour trancher définitivement entre les mécanismes de Nabarro-Herring, de Coble et de Harper-Dorn, il serait nécessaire de réaliser des essais de fluage sur des matériaux « modèles » à tailles de grains variables, pour une teneur en oxygène fixe. Pour obtenir de tels matériaux, nous pourrions envisager d'utiliser du zirconium enrichi en oxygène à la place d'un alliage, l'absence de niobium permettant sans doute d'éviter une structure en lamelles, plus ou moins biphasée.

III.B.4.4 Bilan : paramètres influents de la microstructure et mécanismes de fluage

Dans cette partie, nous avons évalué les effets des caractéristiques de la microstructure sur le comportement en fluage des matériaux « modèles ». À l'aide de nos résultats et de ceux de la littérature, nous avons également tenté d'identifier le mécanisme de déformation dominant dans le régime linéaire. Nous retenons que :

- La présence de phase β au-dessus de 1000 °C pourrait impacter le comportement en fluage global via deux phénomènes aux effets antagonistes : la contribution mécanique de la phase β molle et l'enrichissement en oxygène de la phase $\alpha(O)$.
- Ces effets sur la vitesse de fluage dans le régime linéaire ssemblent négligeables. Dans le régime dislocations, ils sont de même intensité, de l'ordre d'un facteur 2 et se compensent au premier ordre. Nous avons donc choisi de ne pas les prendre en compte.
- La forme et l'orientation des plaquettes $\alpha(O)$ favorisent théoriquement le fluage de type Coble au détriment du fluage de type Nabarro-Herring. Une plaquette $\alpha(O)$

typique ($30 \times 150 \times 150\,\mu m^3$) est équivalente en termes de fluage à des grains cubiques de 66 et 90 µm respectivement pour le fluage type Coble et celui type Nabarro-Herring.

- Le mécanisme de déformation dans le régime linéaire de fluage n'est pas formellement identifié. Plusieurs éléments sont en faveur de la présence de mécanismes diffusionnels malgré la taille de grains élevée. Un mécanisme de type Harper-Dorn ne peut être toutefois définitivement exclu car l'effet de l'oxygène sur ces différents mécanismes est peu connu et donc difficile à évaluer.

III.B.5 Étude de la rupture du matériau « modèle » $\alpha(O)$

Lors de l'étude du comportement en fluage des matériaux « modèles », nous avons également porté notre attention sur leur mode de rupture, bien que les essais de fluage axial se prêtent difficilement à cet exercice. De par la section constante du tube, l'endroit où se produit la rupture varie d'un essai à l'autre et n'est pas nécessairement situé dans la zone utile. De plus, la rupture n'a pas pu être atteinte de manière systématique. Néanmoins, nous avons obtenu des informations inédites sur la ductilité et la rupture de la phase $\alpha(O)$ à haute température.

Dans un premier temps, la ductilité macroscopique des matériaux « modèles » est étudiée. La carte de la transition ductile/fragile, esquissée dans la revue bibliographique (section III.A.2), est complétée par nos résultats. Ensuite, une étude des faciès de rupture en MEB permet de discuter les mécanismes de rupture dans la phase $\alpha(O)$ en fonction de la température et de la concentration en oxygène.

III.B.5.1 Ductilité macroscopique des matériaux « modèles »

Les déformations axiales mesurées pour l'ensemble des essais sont rassemblées sur la figure III.46. Il est indiqué pour chaque essai si la rupture a été atteinte.

Il est nécessaire de préciser deux points avant de commenter ces résultats. Pour les essais où la rupture a été atteinte, la déformation axiale reportée sur la figure n'est pas la déformation axiale à rupture. En effet, les drapeaux, qui permettent la mesure de déformation, se décrochent la plupart du temps pour une déformation comprise entre 4 et 10 %. Le matériau continue ensuite de se déformer jusqu'à rupture sans qu'une mesure *in situ* de la déformation soit possible. La déformation mesurée est donc une borne inférieure de la déformation axiale à rupture. **Pour les essais où la rupture n'a pas été atteinte, la valeur de déformation reportée représente donc une borne inférieure de l'allongement à rupture pour cet essai.**

Entre 2 et 3,5 % en masse d'oxygène, les matériaux « modèles » montrent une déformation axiale à rupture satisfaisante, comprise entre au moins 5 % et 15 %, à toutes les températures. Pour deux essais de fluage à 900 °C, la déformation axiale sans rupture est supérieure à 15 % avec un maximum de 25 %. À l'opposé, les deux essais de fluage réalisés sur des matériaux « modèles » contenant plus de 4 % d'oxygène ont donné lieu à la rupture immédiate des gaines, pour une déformation quasi-nulle. Les contraintes à rupture sont faibles : 3 et 20 MPa pour les matériaux contenant respectivement 4,3 et 5,8 % en masse d'oxygène (soit 20 et 26 % atomiques).

Sur la figure III.47 est présentée l'évolution de la déformation circonférentielle *post mortem* dans la longueur d'une gaine « modèle » contenant 2 % en masse d'oxygène, rompue en fluage à 1000 °C. Cette mesure plus précise de la déformation à rupture a été faite par profilométrie laser.

Nous remarquons d'abord que la déformation circonférentielle dépasse 10 % sur toute la longueur de la gaine exposée au rayonnement du four. Des localisations de la déformation sont présentes aux niveaux des positions des thermocouples et des drapeaux tandis que la déformation est relativement homogène dans la partie utile de la gaine. Ceci valide *a posteriori* le choix de fixer les thermocouples à l'extérieur de la zone utile de la gaine. La déformation s'est localisée au niveau de la position des drapeaux, mais après la chute de ces derniers. En effet, lorsqu'ils sont présents, les drapeaux ont un effet d'ombrage : la température et la vitesse de déformation sont légèrement plus faibles à leurs emplacements. La déformation circonférentielle est maximale au niveau de la zone rompue et vaut 22 %.

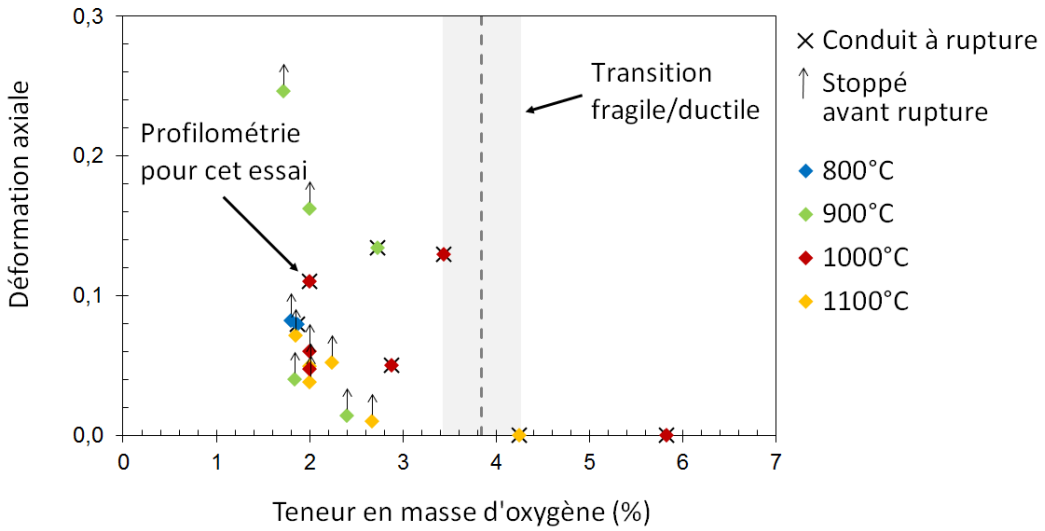


FIGURE III.46 – Évolution, en fonction de la teneur en oxygène, de la déformation axiale maximale mesurée par le dispositif laser (jusqu'à la chute de l'un des drapeaux, la rupture ou l'arrêt intentionnel de l'essai) — essais de fluage axial sous vide sur gaines « modèles » base M5® fortement enrichies en oxygène.

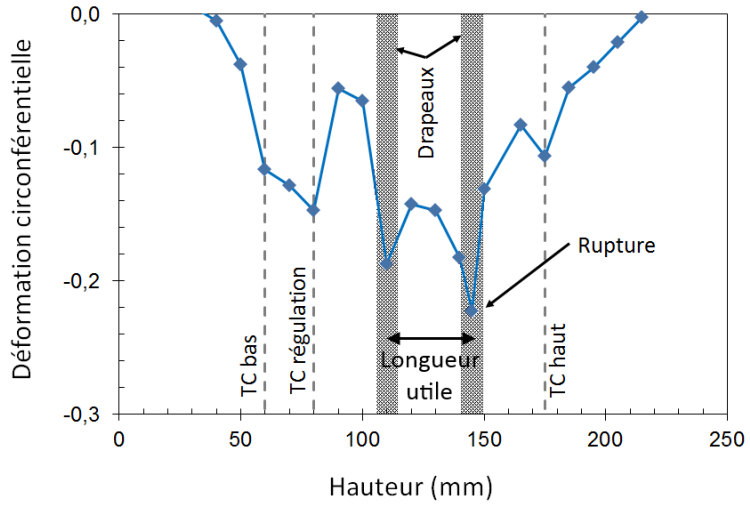


FIGURE III.47 – Évolution de la déformation circonférentielle le long de la gaine, mesurée après essai par profilométrie laser (incertitude relative inférieure à 5 %) — essai de fluage axial sous vide à 1100 °C sur gaine « modèle » base M5® contenant 2 % en masse d'oxygène.

Les matériaux « modèles », contenant jusqu'à 3,2 % en masse d'oxygène, possèdent une ductilité satisfaisante au dessus de 800 °C, avec des niveaux de déformation pouvant dépasser 10 % sans rupture, voire 20 %. Dans la gamme de température explorée, **une transition ductile/fragile du comportement du matériau « modèle » se dessine entre 3,4 et 4,3 % en masse d'oxygène**. Au-delà, les matériaux « modèles » rompent de manière fragile, même à 1100 °C.

À notre connaissance, le comportement mécanique à haute température de la phase α enrichie en oxygène a seulement été étudié jusqu'à 2,3 % en masse. Nos observations sont en accord avec les résultats en compression de Tseng et Tangri [87], pour lesquels une déformation de 8 % a été atteinte dans un Zircaloy-4 contenant 2 % en masse d'oxygène, sans indice de fragilité. Par contre, Garde et Chung [193] montrent le faciès fragile d'un Zircaloy-4, enrichi

en oxygène à hauteur de 2,3 % en masse, rompu sous une sollicitation non précisée à 850 °C.

Nos résultats expérimentaux nous permettent de compléter la carte de la transition ductile/fragile dans le zirconium et ses alliages, en fonction de la température et de la teneur en oxygène (figure III.48). Nous faisons le choix d'écarter le point fragile, pour 2,3 % à 850 °C de Garde et Chung [193], incohérent avec les autres résultats et pour lequel la sollicitation mécanique est inconnue. Toutefois, un effet positif sur la ductilité de la présence de phase β, résiduelle et ductile, dans nos matériaux « modèles » pourrait expliquer la différence de comportement avec le matériau « modèle » étudié par Garde et Chung, de base Zircaloy. Une frontière est proposée entre le domaine fragile et le domaine ductile. Cette frontière peut être exprimée, de manière purement empirique, par l'expression :

$$w_O = 1{,}2 \times 10^{-6}\, T^2 + 1{,}8 \times 10^{-3}\, T + 5{,}7 \tag{III.16}$$

où T et w_O sont respectivement la température (en °C) et la concentration en masse d'oxygène exprimée en pour-cents.

De manière naturelle, le zirconium et ses alliages conservent leur ductilité jusqu'à des teneurs en oxygène d'autant plus grandes que la température est élevée. Nos résultats indiquent toutefois que le matériau est fragile même au-dessus de 1000 °C dès lors que la teneur en oxygène dépasse approximativement 4 % en masse (soit environ 20 % atomiques).

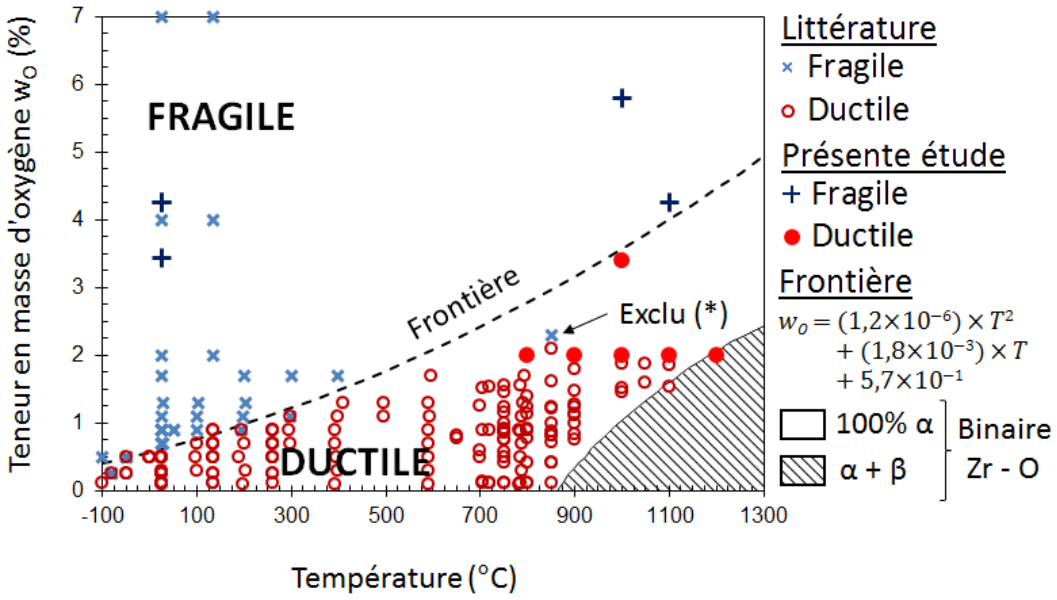


FIGURE III.48 – Transition ductile/fragile dans les alliages de zirconium en fonction de la température et de la teneur en masse d'oxygène — données expérimentales sur M5® (présente étude), Zircaloy-2 et Zircaloy-4, d'après [193] [209] [212] [221] [211] [87] et [88]. (*) Point exclu, tiré de [193] (sollicitation indéterminée) — Transus $\alpha/\alpha+\beta$ dans le système $\mathrm{Zr-O}$ d'après [58].

Par extrapolation, un zirconium contenant 7 % en masse d'oxygène deviendrait ductile vers 1700 °C. La nature du matériau semble donc changer progressivement avec l'enrichissement en oxygène, du métal pur vers un comportement proche de l'oxyde à la limite de solubilité : comportement fragile, mise en ordre, etc.

Cette étude de la rupture de la phase $\alpha(O)$ permet de mieux comprendre l'aspect des faciès de rupture pour l'essai de fluage sous vide sur gaine pré-oxydée (section II.C). En effet, nous avons observé deux modes de rupture dans la couche $\alpha(O)$: l'un fragile dans la partie la plus enrichie de la couche, l'autre plus ductile dans la partie moins enrichie. Les observations sur le mode de rupture de la phase $\alpha(O)$, réalisées sur matériaux « modèles » et sur la gaine pré-oxydée testée en fluage sous vide, sont donc cohérentes entre elles.

III.B.5.2 Faciès de rupture des matériaux « modèles »

Les faciès de rupture des gaines en matériaux « modèles », testées en fluage axial sous vide, ont été observés en microscopie électronique à balayage (voir l'annexe F pour le protocole).

Faciès des matériaux « modèles » ductiles ($w_O \leq 3{,}4\,\%$)

La figure III.50 et III.51 présentent les vues en pleine épaisseur et des éléments caractéristiques des faciès pour les matériaux « modèles » contenant 2 et 3,4 % en masse d'oxygène. Pour ces deux teneurs, les faciès se divisent en deux parties (voir le schéma sur la figure III.49).

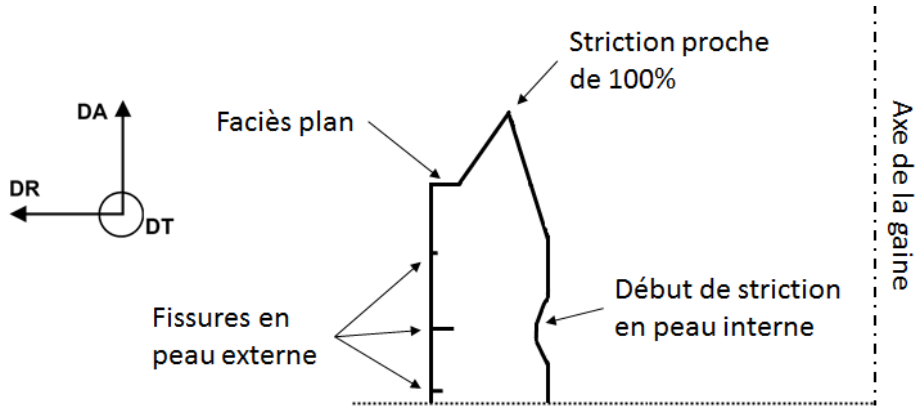


FIGURE III.49 – Schéma de la coupe dans le plan (DR, DA) du faciès de rupture d'une gaine « modèle » contenant entre 2 et 3,2 % en masse d'oxygène.

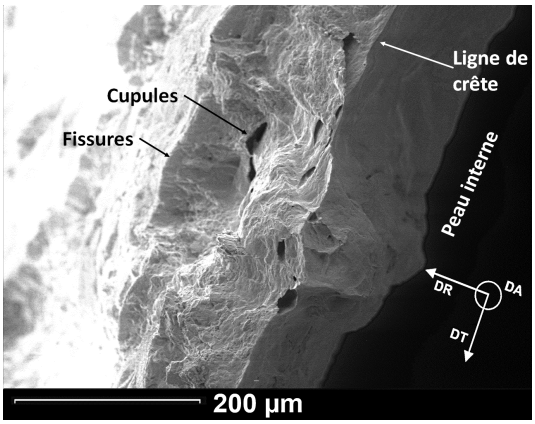
- Fissuration en peau externe

Au niveau de la surface externe, sur un peu moins d'une centaine de micromètres, le faciès est plan et perpendiculaire à la direction de sollicitation, suggérant une rupture quasi-fragile (figure III.50a et b). D'autres fissures de ce type, plus ou moins ouvertes, sont visibles sur les flancs de la gaine. Il s'agit donc vraisemblablement d'une fissure qui est apparue en cours d'essai et qui n'a pas provoqué immédiatement la rupture de l'ensemble de la gaine. À plus fort grossissement, la surface de la fissure s'avère être un enchevêtrement de marches, orientées dans un nombre restreint de directions (figure III.50d).

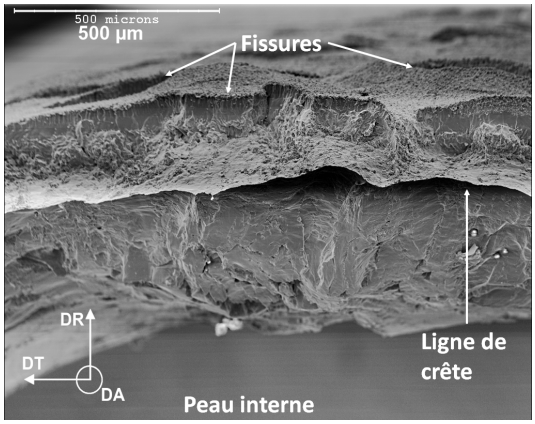
Face à l'aspect surprenant de ce réseau de marches, nous avons d'abord suspecté une évaporation du zirconium sous vide à haute température, après rupture. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons observé le faciès d'une rupture à froid d'une gaine « modèle », ne présentant pas de marches. Après un traitement thermique sous vide de 12 h à 800 °C, aucune évolution du faciès n'a été relevé, écartant la possibilité d'une évaporation du métal à haute température.

Par conséquent, le réseau de marches est bien caractéristique du comportement à rupture de la phase $\alpha(O)$. La nature, fragile ou ductile, de cette zone est indéterminée. Le fait que la fissure soit plane et perpendiculaire implique une déformation globale très faible et une rupture quasi-fragile. Les marches pourraient être des plans de clivage, dans un schéma très régulier comme il est parfois observé dans les minéraux [267]. Les marches pourraient aussi être des marches de glissement, générées par les dislocations atteignant la surface, après l'ouverture de la fissure.

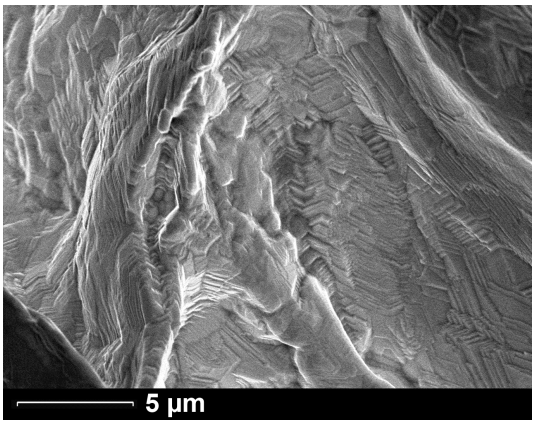
Ces fissures externes trahissent en tout cas un effet d'histoire dans les matériaux « modèles » contenant moins de 3,4 % en masse d'oxygène : le comportement mécanique de la peau externe, où se trouvaient la zircone et la phase $\alpha(O)$ après oxydation, diffère de celui du reste de la gaine, où la phase $\alpha(O)$ s'est formée durant le traitement de dissolution/diffusion.



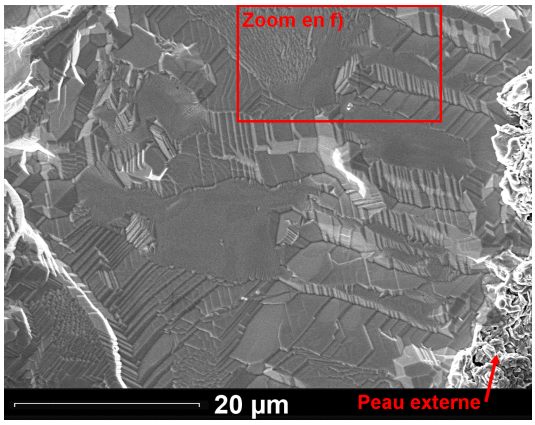
a) $w_O = 2\,\%$ – 1000 °C



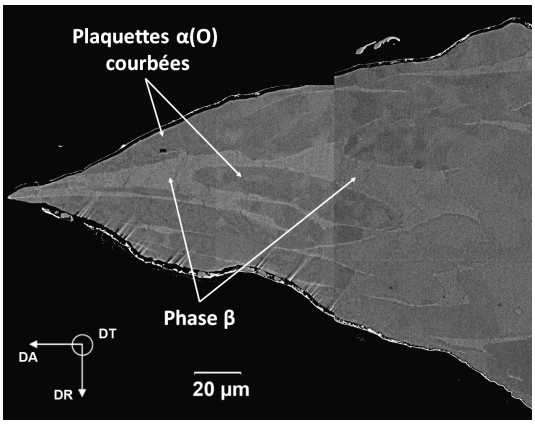
b) $w_O = 3{,}4\,\%$ – 1000 °C



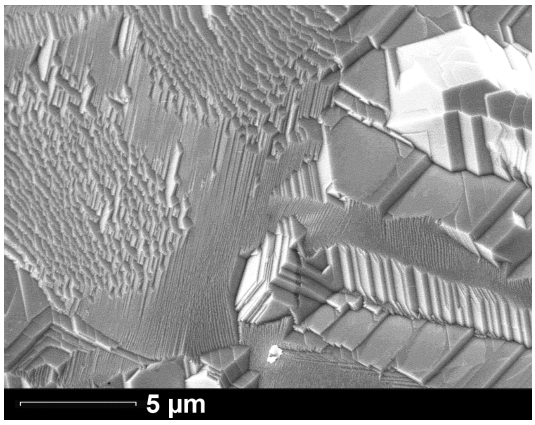
c) Fond de cupule
($w_O = 2\,\%$ – 1000 °C)



d) Zone quasi-fragile
($w_O = 3{,}4\,\%$ – 1000 °C)



e) Coupe longitudinale
($w_O = 2\,\%$ – 1000 °C)



f) Zone quasi-fragile
($w_O = 3{,}4\,\%$ – 1000 °C)

FIGURE III.50 – Fractographies et micrographies en microscopie électronique à balayage — Essais de fluage axial sous vide sur matériaux « modèles » base M5® contenant 2 % (a, c, e) et 3,5 % (b, d, f) en masse d'oxygène.

Paradoxalement, l'étude microstructurale (section III.B.2) n'a pas mis en évidence de différences significatives — en termes de ségrégation chimique, de texture ou de morphologie — entre la peau externe et le reste de la gaine pour les matériaux contenant moins de 3,4 % d'oxygène. Des différences ont été observées dans les matériaux plus enrichis : phase $\alpha(O)$ colonnaire et zircone non-dissoute. La différence se situe donc à petite échelle. L'existence de sous-joints, reliés à la structure de la zircone pré-existante, peut être envisagée, ainsi que des mises en ordre à courte distance.

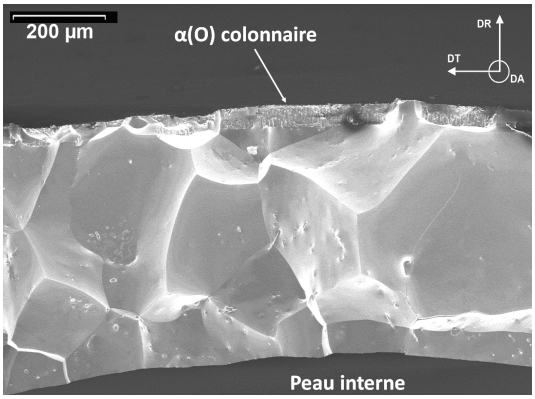
La présence de fissures circonférentielles, de profondeur et de fréquence régulières, formées en cours d'essai et ne provoquant pas la rupture immédiate de la gaine, nous a incité à calculer le facteur d'intensité de contrainte en pointe de fissure. La matériau n'ayant pas rompu, c'est une borne inférieure de la ténacité du matériau. La contrainte maximale appliquée est de 31 MPa et la profondeur de la fissure est de l'ordre de 50 µm. Pour une fissure elliptique [268] et une fissure sur toute la circonférence du tube [269], nous obtenons une borne inférieure de la ténacité en mode I de l'ordre de 0,5 MPa $m^{1/2}$. C'est une valeur faible, en comparaison de la ténacité du verre sodocalcique (verre ordinaire) qui est d'environ 0,8 MPa m^2, et qui n'apporte donc pas d'éclairage sur la ténacité réelle du matériau, qui pourrait être ici nettement supérieure.

- Ductilité en pleine épaisseur

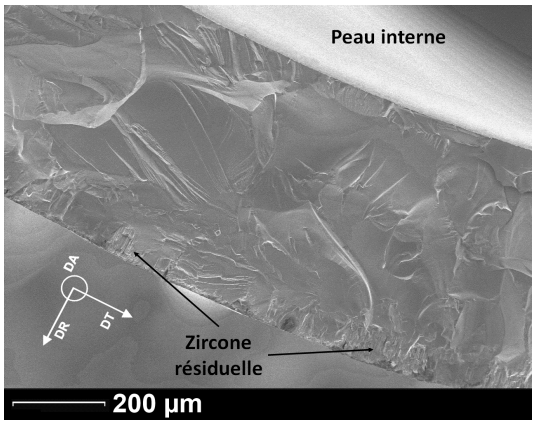
Hormis la couche externe, les gaines présentent un faciès très ductile avec une réduction d'épaisseur progressive, jusqu'à la formation d'une ligne de crête nette (figure III.50a et e). La déformation locale à rupture est proche de 100 %. Des cupules, elliptiques et de dimensions élevées (> 20 µm), sont également présentes dans certaines zones des surfaces de rupture.

L'observation d'une coupe longitudinale (figure III.50e) de la zone rompue de la gaine « modèle » contenant 2 % en oxygène permet de vérifier la présence des deux phases, $\alpha(O)$ et β. Les plaquettes de phase $\alpha(O)$ sont courbées et visibles jusqu'à l'extrémité rompue, mettant en évidence des niveaux de déformation élevés dans la phase $\alpha(O)$. Ainsi, la phase β, qui forme quasiment une matrice continue dans le matériau « modèle » enrichi à 2 % en oxygène, ne supporte pas seule toute la déformation, même dans les derniers instants de l'essai, comme nous aurions pu le suspecter *a priori*. Par contre, elle joue sans doute un rôle dans l'accommodation et la compatibilité des déformations des plaquettes $\alpha(O)$ entre elles, améliorant la ductilité macroscopique de la gaine.

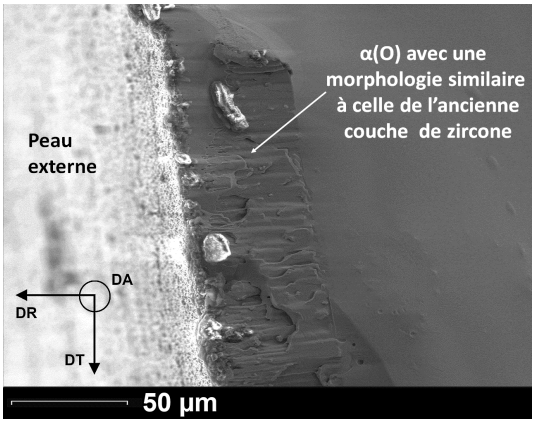
Le réseau de marches, observé dans la zone quasi-fragile, est également présent sur les flancs et le fond des cupules (figure III.50c). **La présence de ces marches sur les flancs de la cupule suggère davantage des marches de glissement qu'une rupture fragile selon une combinaison de plans atomiques.** Les angles formés par les marches, de l'ordre de 90 et 120°, sont compatibles avec la structure hexagonale.



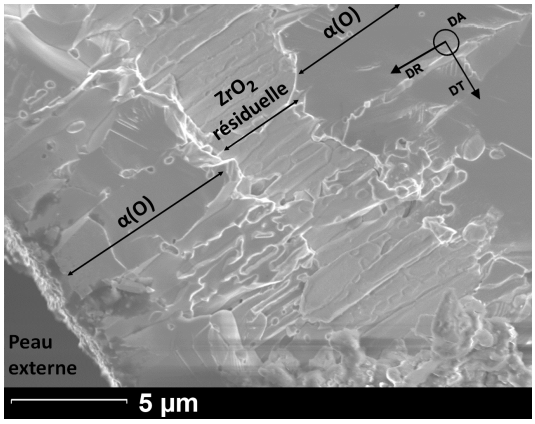
a) $w_O = 4{,}3\,\% - 1100\,°C$



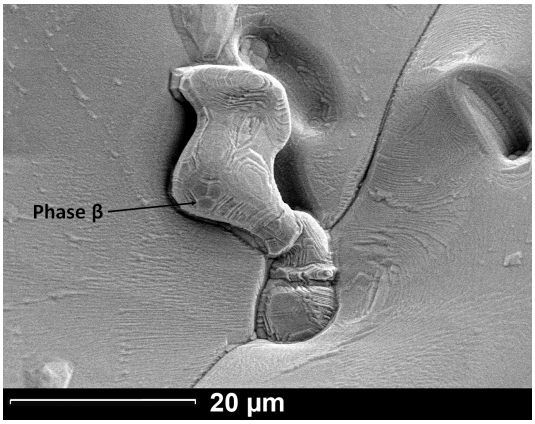
b) $w_O = 5{,}8\,\% - 1000\,°C$



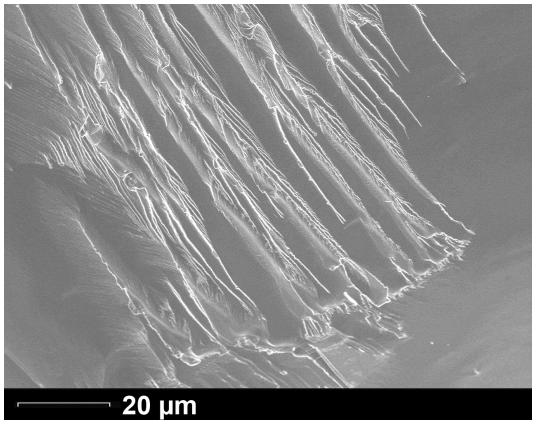
c) Phase $\alpha(O)$ en peau externe
$w_O = 4{,}3\,\% - 1100\,°C$



d) Zircone résiduelle
$w_O = 5{,}8\,\% - 1000\,°C$



e) Phase β
$w_O = 4{,}3\,\% - 1100\,°C$



f) Rivières de clivage
$w_O = 5{,}8\,\% - 1100\,°C$

FIGURE III.51 – Fractographies — Essais de fluage axial sous vide sur matériaux « modèles » base M5® contenant 4,3 % (a, c, e) et 5,8 % (b, d, f) en masse d'oxygène.

Faciès des matériaux « modèles » fragiles ($w_O \geq 4{,}3\,\%$)

Seules deux gaines, contenant 4,3 et 5,8 % d'oxygène respectivement, appartiennent à cette catégorie. Elles ont rompu de manière fragile à 1100 et 1000 °C respectivement. Les faciès sont visibles sur la figure III.51.

Pour 4,3 % en masse d'oxygène, l'aspect de la rupture est nettement intergranulaire (figure III.51a). Les grains sont très gros, certains sont même traversants. En peau externe, une couche d'environ 50 µm se distingue par son aspect (figure III.51c). Son épaisseur et sa morphologie colonnaire correspondent à celles de la couche de zircone formée lors de l'étape d'oxydation sous vapeur. Pourtant, d'après les résultats en microsonde, il s'agit bien de phase $\alpha(O)$.

Cette couche n'a pas été détectée en microscopie optique, où seuls les grains massifs de phase $\alpha(O)$ ont été observés (voir la figure III.31c). Cela pourrait être dû à la préparation des échantillons, en particulier le polissage. Par contre, la phase $\alpha(O)$ colonnaire a déjà été observée dans le matériau « modèle » contenant 5,8 % d'oxygène.

Le traitement de dissolution/diffusion sous vide à haute température n'a donc pas permis d'« effacer » complètement la microstructure oxydée initiale. Une fraction de la phase $\alpha(O)$ formée dans la couche de zircone aurait conservé une morphologie colonnaire. Il est difficile d'évaluer le rôle de cette couche dans la rupture de la gaine bien que sa morphologie différente implique sans doute des propriétés mécaniques différentes.

Sur la figure III.51e, nous voyons ce qui est probablement de la phase β enrichie en niobium, située au niveau d'un joint de grains $\alpha(O)/\alpha(O)$. Elle est partiellement délogée et/ou déformée.

Pour 5,8 % en masse d'oxygène, le clivage est le mode de rupture dominant, avec des rivières de clivage bien visibles (figure III.51b et f). Pour certaines zones, planes et lisses, le mode de rupture reste incertain : cela pourrait être une rupture intergranulaire ou du clivage dans un grain massif.

Le faciès de rupture présente des particularités en peau externe : une couche d'épaisseur faible et d'aspect colonnaire (figure III.51d). Il s'agit cette fois-ci bien de zircone, en accord avec les observations microstructurales faites pour ce matériau (voir la figure III.31d). La rupture de la zircone résiduelle est de type intergranulaire.

La rupture des matériaux « modèles » à haute température, lorsqu'elle est complètement fragile ($w_O \geq 4{,}3\,\%$ en masse), est donc **un mélange de rupture intergranulaire et de clivage.** Nous observons le même mode de rupture que Garde et Chung [193] pour un Zircaloy-4 contenant 2,3 % en masse d'oxygène et testé à 850 °C. C'est également ce qui est constaté à basse température ($\leq 135\,°C$), dès que la teneur en oxygène dépasse 2 % en masse [222] [22] (voir la section III.A.2).

De manière plus fine, une étude de la rupture à la température ambiante suggère que la prépondérance de l'un ou de l'autre des modes de rupture — clivage et intergranulaire — évolue avec la concentration en oxygène [222]. L'augmentation de la teneur en oxygène favoriserait la rupture intergranulaire. Nos observations à haute température ne vont pas dans ce sens avec une rupture essentiellement intergranulaire pour 4,3 % d'oxygène et un clivage majoritaire pour 5,8 %.

Néanmoins, rappelons que la gaine contenant 4,3 % d'oxygène s'est cassée de manière fragile pour une contrainte beaucoup plus faible que celle contenant 5,8 % : 2 MPa contre 20. Ce résultat contre-intuitif pourrait indiquer une fragilisation spécifique à cet essai, qui reste malheureusement unique pour cette teneur en oxygène.

Les caractéristiques du clivage dans les alliages de zirconium ont surtout été étudiées dans des conditions éloignées de celles de cette étude, telle que la corrosion sous contrainte par l'iode des alliages de zirconium en condition de service. Dans ce cas particulier, le clivage se produit dans deux familles de plans : le plan basal et une famille de plans inclinée d'environ 15° par

rapport au premier [270] [271] [272]. Dans les alliages de titane, sous diverses sollicitations, Wanhill répertorie des plans de clivage inclinés de 10 à 15° par rapport au plan basal [273]. Dans le zinc de structure hexagonale compacte et où le rapport c/a est élevé, le plan de clivage préférentiel est le plan basal [274] [275]. Le plan basal, ou des plans proches de celui-ci, semblent donc être les plans préférentiels pour le clivage dans la structure hexagonale. Cependant, la texture circonférentielle des matériaux « modèles » et la sollicitation axiale du tube placent les axes $\langle c \rangle$ dans la situation la plus défavorable pour le clivage basal ou quasi-basal.

L'étude de l'orientation des facettes de clivage des plaquettes testées en flexion par Stern [88] apporte d'autres éléments [222]. Pour rappel, les plaquettes sont en alliages de zirconium, fortement enrichis en oxygène, de 2 à 4 % en masse, selon un procédé d'oxydation puis de dissolution sous vide tout à fait comparable au nôtre. Les plans de clivage ont été déterminés pour ces plaquettes par analyses EBSD [222]. Il s'agit des plans basaux, prismatiques et de plans inclinés à 60° et 30° par rapport au plan basal. Le plan incliné à 60° pourrait être le plan pyramidal π_2 mais le plan à 30° ne correspond pas à un plan de faible indice de la maille hexagonale. D'après l'auteur de l'étude [222], ce plan pourrait être l'un des plans formés par les sites octaédriques occupés par l'oxygène.

Faute de temps, nous n'avons pas repris cette démarche pour déterminer les plans de clivage pour les matériaux « modèles ». C'est une perspective intéressante pour mieux comprendre la rupture fragile du zirconium et l'influence de l'oxygène sur cette dernière, en gardant en mémoire que les grains $\alpha(O)$ formés à haute température présentent une texture particulière et très marquée.

III.B.5.3 Bilan : rupture des matériaux « modèles »

Lors de la campagne d'essais de fluage sur matériaux « modèles », de nouveaux éléments ont été obtenus sur le comportement à rupture de la phase $\alpha(O)$ à haute température :

- Jusqu'à 3,4 % en masse d'oxygène, les matériaux « modèles » sont ductiles de 800 à 1100 °C.
- Localement, la réduction d'épaisseur peut atteindre près de 100 % et des cupules sont observables sur les faciès de rupture.
- Au-dessus de 4,3 % en masse d'oxygène, les matériaux « modèles » sont fragiles à 1000 °C. Rupture intergranulaire et clivage sont tous deux présents sur les faciès de rupture.
- Pour toutes les teneurs en oxygène, la peau externe initialement oxydée des gaines semble avoir un comportement à rupture différent de celui du reste de l'épaisseur, trahissant un effet d'histoire. Pour les teneurs les plus fortes, la phase $\alpha(O)$ en peau externe possède une structure colonnaire, souvenir de la couche de zircone. N'ayant pas d'éléments pour développer, nous ne considérons pas cet élément dans la suite l'étude.
- Un modèle empirique est proposé pour la transition ductile/fragile dans les alliages de zirconium en fonction de la température et de la concentration en masse d'oxygène.

III.B.6 Modélisation de l'effet de l'oxygène sur le comportement en fluage de la phase α

L'analyse des essais de fluage sur matériaux « modèles » confirme quantitativement, d'une part l'augmentation de la résistance au fluage via l'addition d'oxygène jusqu'à plusieurs pourcents massiques, d'autre part son rôle négatif sur la ductilité de la phase α lorsque sa teneur dépasse 3,4 %. Comment modéliser le durcissement en fluage procuré par l'oxygène dans chaque régime de fluage et pour n'importe quelle teneur en oxygène ? En reprenant la loi de fluage de type Norton :

$$\dot{\epsilon} = A/T\sigma^n \exp\left(-Q/RT\right) \tag{III.17}$$

cela revient à déterminer dans un premier temps lesquels des paramètres — A, n et Q — dépendent de la teneur en oxygène, puis dans un second temps à expliciter cette dépendance.

III.B.6.1 Régime de fluage dislocations

Détermination des paramètres de la loi de fluage sensibles à la teneur en oxygène

À fortes contraintes, le régime de fluage observé, défini par un exposant de Norton n proche de 5, est tout à fait similaire aux régimes de fluage type dislocations observés dans la phase α du zirconium et de ses alliages, enrichis en oxygène [209] [211] ou pas [1] [2] [3]. Les mécanismes contrôlant la vitesse de déformation sont le glissement et la montée des dislocations. Égale à 222 kJ mol^{-1}, l'énergie d'activation identifiée pour le matériau « modèle » est comparable aux valeurs établies pour l'alliage M5® dont il est issu (194 [2] et 250 kJ mol^{-1} [3]). Elle est sensiblement plus faible que celles identifiées dans le Zircaloy-4 non enrichi (316 kJ mol^{-1} [1]) ou enrichi (320 kJ mol^{-1} [211]) et le Zircaloy-2 enrichi (290 [209]).

L'ajout d'oxygène, jusqu'à 3,2 % en masse, dans l'alliage M5® ne modifie pas l'énergie d'activation apparente du régime dislocations de manière significative, entre 800 et 1100 °C. Cette observation est cohérente avec celles de Chow *et al.* (Zircaloy-4) et de Burton et Donaldson pour le Zircaloy-4 et -2 respectivement, tous deux enrichis jusqu'à 1,5 % en masse d'oxygène [211]. Cependant, à partir des mêmes résultats que Burton et Donaldson [209], Donaldson [224] propose une sensibilité marquée de l'énergie d'activation. Son étude ne porte que sur des intervalles de température et de teneur en oxygène restreints : 100 °C et 1,5 % en masse. Ceci nous semble trop limité pour évaluer avec précision un potentiel effet de l'oxygène sur l'énergie d'activation.

L'exposant de Norton n ne varie pas non plus significativement avec la teneur en oxygène : Kaddour et Trego ont respectivement proposé les valeurs 4 et 5 pour le M5® à l'état de réception tandis que la valeur 5 dans la loi de fluage identifiée (voir la table III.7) permet de reproduire de manière satisfaisante nos résultats expérimentaux sur matériaux « modèles » base M5®. Ici encore, notre observation est en accord avec celles de Chow *et al.* [211] et de Burton et Donaldson [209]. Ils proposent les valeurs 5,43 et 5,36 respectivement pour le Zircaloy-4 et -2, indifféremment de la teneur en oxygène, jusqu'à 1,5 % en masse.

L'oxygène n'ayant pas d'effet significatif sur n et Q, le durcissement par l'oxygène dans le régime de fluage dislocations peut donc être modélisé en ajoutant à la loi de fluage un terme dépendant de la teneur en oxygène. Dans la littérature, la vitesse de fluage diminue de manière exponentielle avec la teneur en oxygène. Qu'en est-il pour nos matériaux « modèles » base M5® ?

Formulation de l'effet durcissant de l'oxygène

La sensibilité de la vitesse de fluage envers la teneur en masse d'oxygène est visible sur la figure III.52. Seules deux teneurs en oxygène ont été étudiées [5] via les essais de fluage sur matériaux « modèles », ce qui représente un intervalle restreint de concentration, de 2 à 3,2 % en masse. Pour étudier l'effet durcissant de l'oxygène, nous avons donc ajouté les résultats de fluage obtenus par Kaddour [2], dans le domaine α du M5® à l'état de réception. Le domaine de concentration en oxygène s'étend donc de 0,14 à 3,2 % en masse.

Les essais sur M5® à l'état de réception ont été réalisés dans un intervalle de température différent de celui des matériaux « modèles » ($< 760\,°C$), limité par le domaine d'existence de la phase α sans addition massive d'oxygène. Dans le but d'utiliser le plus grand nombre possible de données disponibles, les vitesses de fluage sont normalisées en contrainte et en température, à l'aide des valeurs de n et Q identifiées précédemment (5 et $222\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$).

D'après la figure III.52, le durcissement en fluage dans l'alliage M5® peut être décrit par une fonction exponentielle de la concentration en masse d'oxygène. Du moins, la dispersion des résultats ne permet pas de déceler une évolution de λ avec la teneur en oxygène. Nous combinons par conséquent la formulation adoptée par Chow *et al.* pour modéliser l'effet durcissant de l'oxygène avec la loi de fluage de type Norton :

$$\dot{\epsilon} = \exp\left(-\lambda w_o\right) \frac{A}{T}\, \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{III.18}$$

où w_O est la concentration en masse d'oxygène et λ un paramètre dont nous devons déterminer la valeur.

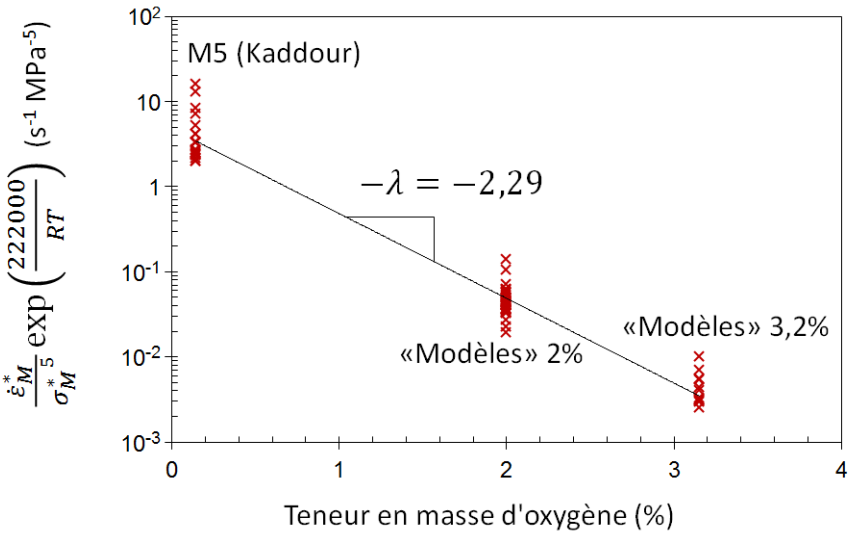


FIGURE III.52 – Vitesses de fluage normalisées en contrainte et température en fonction de la teneur en masse d'oxygène et estimation du coefficent λ — Essais de fluage axial sous vide sur gaines en M5® [2] et en matériaux « modèles » base M5® enrichis en oxygène.

Estimation de λ et des facteurs microstructuraux

À partir de la figure III.52, **la valeur 2,29 est estimée pour λ** à partir des résultats de fluage, sur M5® à l'état de réception [2] et sur matériaux « modèles » base M5®. Cette première estimation reflète l'effet durcissant de l'oxygène mais il est primordial de comprendre ici qu'au moins deux phénomènes parasites ont un impact sur la valeur de λ.

5. Pour être exact, des données viscoplastiques ont été obtenues pour seulement deux teneurs en oxygène.

- Influence des valeurs de n et Q pour l'étape de normalisation

L'estimation de λ est sensible aux valeurs de n et Q utilisées pour normaliser en température et contrainte les vitesses de fluage. Ainsi, en utilisant les exposants et énergies identifiés par Kaddour et Trego pour la phase α non enrichie, les valeurs 2,17 et 2,62 sont respectivement obtenues pour λ.

Pour faire un choix, nous devons nous ramener au but de cette étude : prédire de la manière la plus satisfaisante possible le comportement en fluage au-dessus de 1000 °C de la phase α, contenant plus de 2 % en masse d'oxygène. Au regard de cet objectif, les valeurs de n et Q que nous avons identifiées sur nos résultats de fluage sur matériaux « modèles » sont à notre sens les plus pertinentes pour l'opération de normalisation (5 et 222 kJ mol^{-1}).

- Influence des différences de microstructure entre le M5® et les matériaux « modèles »

La valeur de λ intègre implicitement les effets des différences de microstructure entre les matériaux « modèles » base M5® et l'alliage M5® à l'état de réception : taille de grains, texture, ségrégation chimique, etc. Nous savons déjà qu'une variation de la taille de grains n'a pas d'effet notable dans le régime dislocations. Voyons ce qu'il en est des autres différences de microstructure.

La texture des matériaux « modèles » est très différente de celle des matériaux à réception, dont le comportement en fluage a été étudié dans les mêmes conditions par Fréchinet [1] et Kaddour [143]. Globalement, les axes $\langle c \rangle$ sont dans le plan (DR, DT) dans le matériau « modèle » tandis qu'ils sont à $15-45°$ de l'axe DA dans les matériaux à réception. Ainsi en traction, les matériaux « modèles » sont sollicités perpendiculairement aux axes $\langle c \rangle$ alors que les matériaux à réception sont sollicités à $15-45°$ des axes $\langle c \rangle$.

Nous avons déjà présenté des résultats de la littérature sur l'effet de la texture sur le comportement en fluage (voir la section II.A). Les résultats de MacEwen *et al.* [134] et Brenner [152] tendent à montrer que la résistance en fluage sera d'autant plus élevée que la fraction d'axes $\langle c \rangle$ dans la direction de sollicitation sera grande. La variation de vitesse de fluage à la clé est de l'ordre d'un facteur 1,5 à 2.

Par ailleurs, l'ajout d'oxygène est en mesure de modifier l'anisotropie des propriétés mécaniques. L'interaction entre l'oxygène et la matrice de zirconium peut favoriser ou limiter le glissement dans certains plans (voir la section III.A.2).

D'après les quelques résultats de la littérature, nous voyons finalement que l'effet sur le comportement en fluage de la différence de texture semble modéré (facteur 2 au maximum) et sa dépendance envers la teneur en oxygène reste inconnue. Par conséquent, nous préférons ne pas considérer cet effet dans notre estimation du paramètre λ.

L'alliage M5® et le matériau « modèle » contiennent tous deux 1 % en masse de niobium. Pour les deux matériaux, la moitié de ce niobium est présent en solution solide dans la phase α (limite de solubilité de l'ordre de 0,5 % en masse). Le reste du niobium est présent dans les phases β_{Zr} ou β_{Nb}, dispersées dans le matériau. Dans le M5®, dans le domaine de température dans lequel Kaddour a étudié son comportement en fluage, ces phases sont finement dispersées aux joints et dans les grains α. À l'opposé, la répartition de la phase β est beaucoup plus grossière dans les matériaux « modèles » et l'éventuel durcissement par dispersion fine pourrait être perdu.

D'après les résultats de Trego [3], l'apport de niobium au-delà de la limite de solubilité (0,6 % en masse) augmente la résistance en fluage de moins d'un facteur 2 à 700 °C. De plus, l'effet durcissant semble diminuer quand la température augmente d'après l'auteur. En conséquence, nous considérerons cet effet comme du second ordre.

La valeur de $\lambda = 2{,}29$ est donc retenue pour modéliser l'effet durcissant de l'oxygène dans l'alliage M5®.

Identification de la loi de fluage intégrant l'effet de l'oxygène

À ce stade, nous avons fixé les valeurs de n, Q et λ. Il reste à déterminer la valeur du terme pré-exponentiel A. Pour cela, la loi de fluage est optimisée par la méthode des moindres carrés sur les résultats de fluage de l'alliage M5® (tirés des études de Kaddour [2] et Trego [3]) et des matériaux « modèles » base M5® enrichis en oxygène. Les valeurs des paramètres pour la loi de fluage intégrant l'effet durcissant de l'oxygène sont données dans la table III.12.

III.B.6.2 Régime linéaire de fluage

Dans le régime linéaire de fluage, observé avec certitude uniquement dans le matériau « modèle » contenant 2 % d'oxygène, le mécanisme physique de déformation n'a pas été formellement identifié. Dans ces conditions, la discussion et la modélisation de l'effet durcissant de l'oxygène sont rendues difficiles.

Nous avons décidé de rester descriptif, sans pré-supposer de mécanisme. Une formulation de l'effet de l'oxygène identique à celle dans le régime dislocations est postulée (équation III.18). En conservant les valeurs de n et Q identifiées sur les résultats expérimentaux de fluage (respectivement $n = 1$ et $Q = 180\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$), les valeurs de A et λ sont ajustées pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux sur matériaux « modèles ». Dans ce cadre, nous faisons l'hypothèse que seule la variation de la teneur en oxygène influe sur la vitesse de fluage. Nous écartons les effets de la variation de taille de grains et les autres variations métallurgiques, faute de connaître le mécanisme de fluage.

Par conséquent, l'utilisation de la loi de fluage identifiée pour le régime linéaire dans le but de décrire le comportement d'un matériau avec des propriétés métallurgiques très différentes doit être faite avec précaution. En particulier, une taille de grains faible est susceptible d'avoir un effet significatif sur le comportement en fluage si le mécanisme de déformation réel est diffusionnel.

La valeur $\lambda = 0{,}53$ est identifiée, traduisant un effet durcissant de l'oxygène faible (facteur 10 sur la vitesse de fluage entre 2 et 7 % en masse). Les paramètres de la loi de fluage sont donnés dans la table III.12.

Régime	A ($\mathrm{K\,MPa^{-n}\,s^{-1}}$)	n	Q ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)	λ
Régime linéaire	$5{,}75 \times 10^3$	1	180	0,53
Régime dislocations	$4{,}80 \times 10^3$	5	222	2,29

TABLE III.12 – Paramètres de la loi de fluage $\alpha(O)$ identifiée pour les régimes de fluage linéaire et dislocations de la phase α enrichie en oxygène de l'alliage M5®.

III.B.6.3 Validation et comparaison avec la littérature

La loi de fluage complète, comportant le régime linéaire et le régime dislocations, est appelée **loi de fluage $\boldsymbol{\alpha(O)}$ dans la suite de l'étude**, pour la différencier des lois de fluage établies sur la phase α des matériaux à réception. Les paramètres numériques sont rassemblés dans la table III.12.

La loi de fluage $\alpha(O)$ prédit de manière satisfaisante le comportement en fluage pour toutes les teneurs en oxygène testées, à l'exception du domaine des faibles contraintes pour l'alliage M5® à l'état de réception (figures III.53 et III.54). La taille de grains étant faible ($\sim 5\,\mu\mathrm{m}$), le mécanisme de fluage de type Coble prédomine. Le régime linéaire de la loi $\alpha(O)$, identifié pour une taille de grains supérieure mais construit comme indépendant envers la taille de grain, prédit une vitesse de fluage 1000 plus faible.

La comparaison avec les résultats de la littérature est rendue difficile pour plusieurs raisons : les alliages étudiés diffèrent (Zircaloy-2 et -4), les domaines de température sont parfois

disjoints et les données expérimentales de fluage ne sont pas accessibles (la plupart des données de Chow *et al.* disponibles sont normalisées en contrainte et température à l'aide de la loi de fluage identifiée par les auteurs [211]).

Dans un premier temps, nous constatons que la valeur de λ que nous avons identifiée pour le régime dislocations (2,29) est nettement inférieure à celles proposées par Chow *et al.* [211] pour le Zircaloy-4 enrichi en oxygène (2,8) et par Burton et Donaldson [209] pour le Zircaloy-2 enrichi (3,42). La présence de phase β dans notre matériau « modèle » base M5®, jusqu'à des teneurs élevées en oxygène, pourrait avoir pour effet d'adoucir le matériau par rapport à un Zircaloy enrichi jusqu'à une teneur en oxygène équivalente.

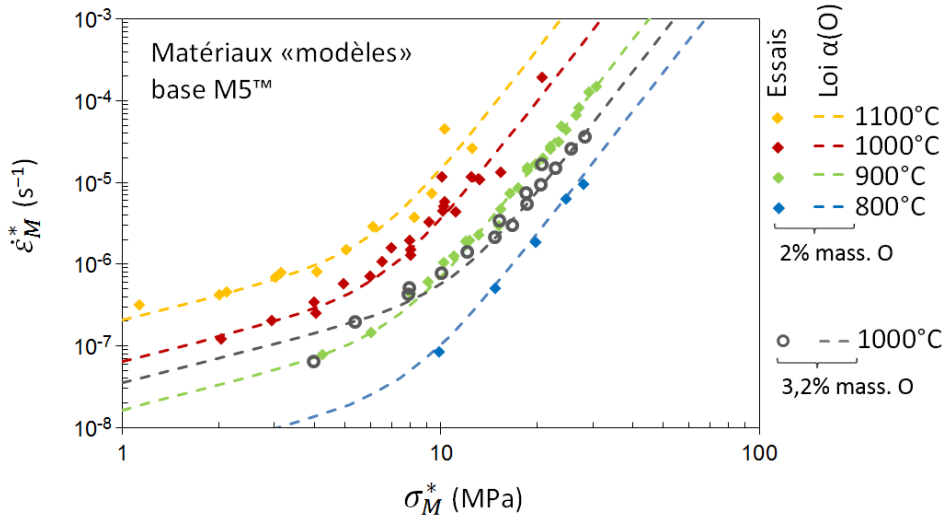


FIGURE III.53 – Vitesses de fluage en fonction de la contrainte — Essais de fluage axial sous vide sur gaines en matériaux « modèles » base M5® enrichis en oxygène et prédictions à l'aide de la loi de fluage $\alpha(O)$.

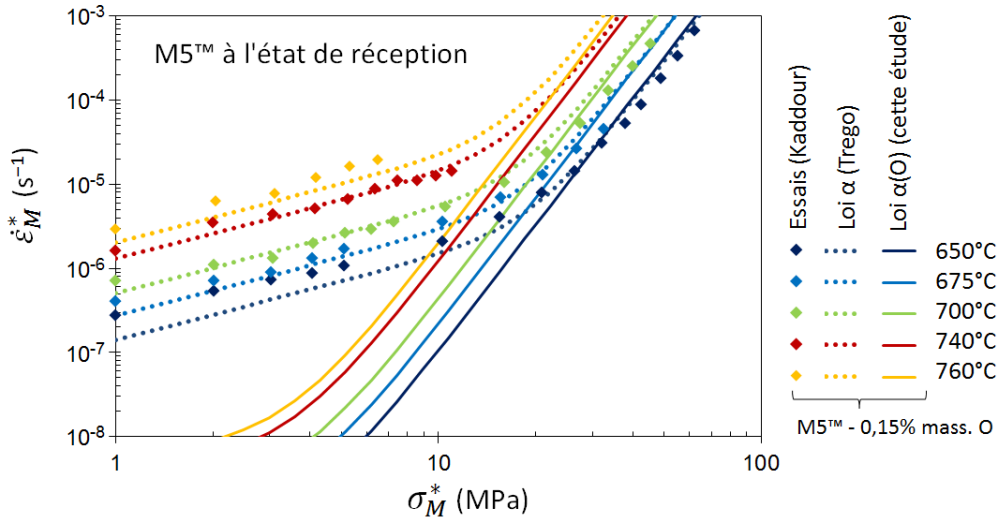


FIGURE III.54 – Vitesses de fluage en fonction de la contrainte — Essais de fluage axial sous vide dans le domaine α du M5® réalisés par Kaddour [2] et prédictions à l'aide de la loi de fluage identifié par Trego [3] et de la loi de fluage $\alpha(O)$ identifiée dans la présente étude.

Les évolutions de la vitesse de fluage avec la concentration en oxygène, prédites par la loi de fluage $\alpha(O)$ et celles de la littérature, sont données sur la figure III.55. La température choisie est représentative des essais de fluage sous vapeur : 1000 °C. Les lois pour la phase α, enrichie ou non, de Fréchinet [1], Kaddour [2], Burton et Donaldson [209] et Donaldson [224] sont extrapolées à cette température. Les prédictions sont faites pour deux contraintes, situées dans chacun des deux régimes de fluage observés : 2 et 20 MPa. La prédiction pour la contrainte la plus faible représente aussi une extrapolation pour les lois tirées de [209] [224] [211]. Les lois de la littérature sont extrapolées au-delà de 1,5 % en masse d'oxygène, la loi $\alpha(O)$ au-delà de 3,2 %.

Sous 20 MPa, les différents résultats sur Zircaloys concordent à proximité de la teneur nominale en oxygène (0,12 %). L'alliage M5® est plus résistant. En raison de la valeur plus élevée de λ, le durcissement est plus efficace dans les Zircaloys que dans le M5®. Entre 2 et 7 % en masse, les prédictions selon la loi $\alpha(o)$ et celle établie par Chow *et al.* sont relativement similaires. Il apparaît ici clairement que le renfort d'une gaine oxydée dépendra directement de la loi de fluage choisie pour décrire le comportement de la phase $\alpha(O)$, la loi de Burton et Donaldson aboutissant au renfort le plus important.

Sous 2 MPa, la loi $\alpha(O)$ se démarque des lois de fluage de la littérature pour les matériaux enrichis en oxygène. L'intégration d'un régime linéaire de fluage, pour la première fois observé dans un alliage fortement enrichi en oxygène, en est la cause. Dans ce régime, le durcissement procuré par l'oxygène est faible. L'écart de vitesse avec la prédiction faite à l'aide de la loi la plus durcissante [209] atteint 10 ordres de grandeur à 7 % en masse d'oxygène.

Les vitesses prédites par Kaddour et Fréchinet sont supérieures en raison de la présence d'un régime de fluage diffusionnel de type Coble.

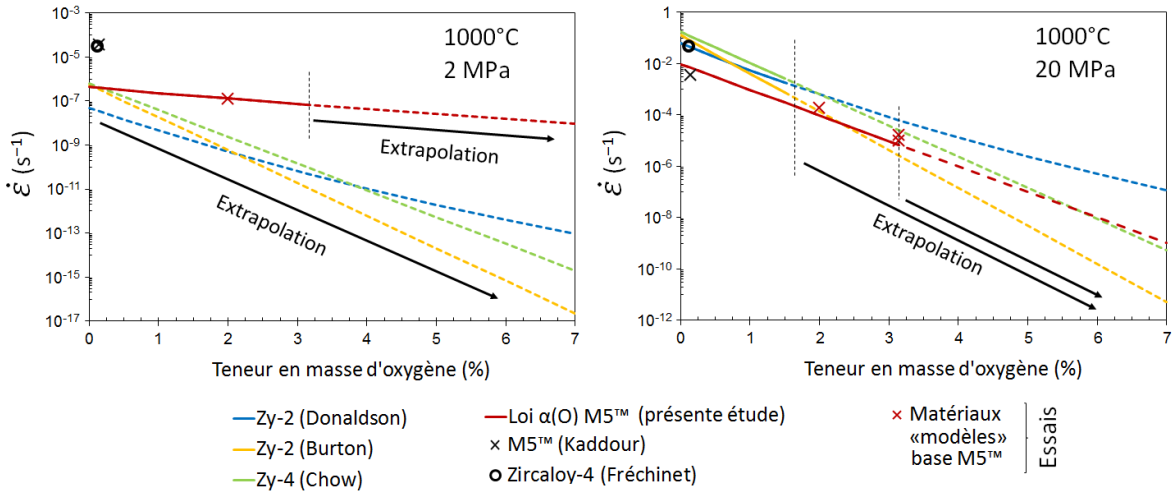


FIGURE III.55 – Extrapolations de l'effet durcissant de l'oxygène sur le comportement en fluage sous 2 et 20 MPa à 1000 °C, d'après les lois de fluage de Burton *et al.* [209], Donaldson [224], Chow *et al.* [211] et la loi $\alpha(O)$ identifiée dans la présente étude.

III.B.6.4 Prise en compte de la transition ductile/fragile

L'extrapolation des lois de fluage jusqu'à 7 % souligne les écarts croissants entre les prédictions. Cependant le comportement à rupture doit également être pris en compte. Au-dessus de 1000 °C, nous avons mis en évidence une transition ductile/fragile du comportement mécanique de la phase $\alpha(O)$ entre 3,4 et 4,3 % en masse d'oxygène. On comprend alors que l'extrapolation des lois de fluage au-delà de ces concentrations en oxygène n'a pas de sens physique.

En ajoutant cette information à la figure III.55, nous obtenons la figure III.56 qui retranscrit plus fidèlement le comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$. Dans le domaine ductile de la phase α enrichie en oxygène, les écarts entre les prédictions des différents modèles sont inférieurs à un facteur 100 pour le régime dislocations (sous 20 MPa).

Que signifient ces résultats pour la couche $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée à haute température ? Pour répondre à cette question, concentrons-nous sur l'intervalle 2-7 % en masse d'oxygène. Dès que la concentration en oxygène dépasse environ 4 %, le matériau est fragile. Entre 2 et 4 %, le comportement en fluage est « comparable » à fortes contraintes (avec tout de même un facteur 10 sur les vitesses). À basses contraintes, le régime linéaire de la loi $\alpha(O)$ induit un durcissement du matériau beaucoup plus faible que ceux déduits de la littérature. En résumé, l'écart entre les prédictions de durcissement par l'oxygène des différents modèles dépend fortement de la contrainte dans la couche de phase $\alpha(O)$.

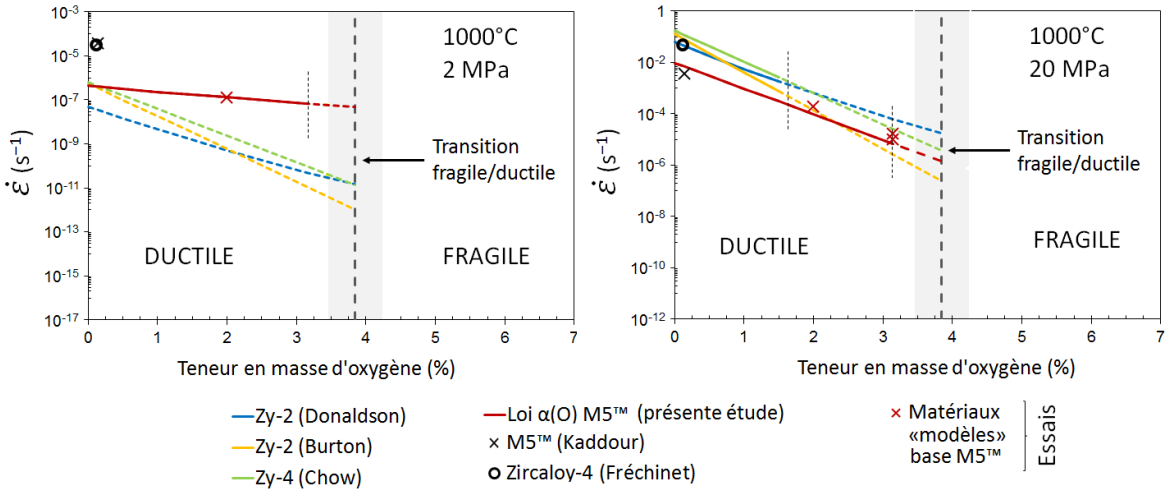


FIGURE III.56 – Extrapolations — avec prise en compte de la rupture — de l'effet durcissant de l'oxygène sur le comportement en fluage sous 2 et 20 MPa à 1000 °C, d'après les lois de fluage de Burton *et al.* [209], Donaldson [224], Chow *et al.* [211] et la loi $\alpha(O)$ identifiée dans la présente étude.

III.B.6.5 Bilan : modélisation de l'effet durcissant de l'oxygène

À partir de nos résultats de fluage sur matériaux « modèles » et de ceux sur M5® non enrichi [2] [3], l'effet durcissant de l'oxygène sur le comportement viscoplastique à haute température a été quantitativement évalué.
Pour le régime dislocations :

- L'exposant de Norton n et l'énergie d'activation Q ne varient pas de manière significative avec la teneur en oxygène (jusqu'à 2 % en masse). Cette observation est en accord avec certains résultats de la littérature [209] [211].
- La résistance au fluage croît exponentiellement avec la teneur en oxygène. Dans les limites imposées par les incertitudes de mesure, cette sensibilité demeure inchangée jusqu'à environ 3,2 % en masse d'oxygène.
- L'effet de l'oxygène peut donc être modélisé par l'ajout, à la loi de fluage de type Norton, d'un terme multiplicatif $\exp(-\lambda w_O)$. Sur la base de nos résultats et de ceux de Kaddour [2], nous obtenons $\lambda = 2{,}29$. Cette valeur est inférieure à celles proposées dans la littérature pour les Zircaloys (~ 3).

Pour le régime linéaire :

- Faute de connaître le mécanisme de déformation, une loi de fluage, purement empirique et de la même forme que celle pour le régime dislocations, a été identifiée.
- L'effet durcissant de l'oxygène est faible d'après cette loi, avec $\lambda = 0{,}53$.
- Son application au cas de matériaux avec des tailles de grains différentes doit être faite avec précaution.

La loi de fluage $\alpha(O)$ complète comprend les lois viscoplastiques identifiées pour les deux régimes de fluage observés, associées à un critère de rupture basé sur la teneur en oxygène et la température. Elle décrit donc le comportement en fluage à haute température, de la phase α de l'alliage M5®, pour toute teneur en oxygène. Son application à la couche de phase $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée, comparée à celles des lois de la littérature, montre que :

- Au-dessus de 10 MPa, dans le régime dislocations, les durcissements prédits par les différentes lois de fluage sont comparables entre 2 et 4 % en masse d'oxygène.
- En-dessous de 10 MPa, la présence du régime linéaire de fluage implique un durcissement beaucoup plus faible selon la loi $\alpha(O)$ que ceux selon les lois de la littérature.
- Au-delà d'environ 4 % en masse d'oxygène, la phase $\alpha(O)$ est fragile à 1000 °C.

III.B.7 Conclusion

Dans la section précédente, une étude bibliographique a été faite, portant sur le comportement mécanique de chacune des couches de la gaine oxydée à haute température. Elle a mis en évidence le besoin de caractériser expérimentalement le comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$ à haute température pour les fortes teneurs en oxygène.

Dans ce but, nous avons fabriqué des matériaux « modèles » représentatifs de la phase $\alpha(O)$ formée à haute température dans la gaine oxydée. À cet effet, nous avons utilisé des gaines en Zircaloy-4 et M5® qui ont subi un procédé en deux étapes. Les gaines sont d'abord oxydées sous vapeur à 1100 °C dans le dispositif EDGAR pendant des durées différentes, permettant l'ajout de la quantité choisie d'oxygène, sous la forme essentiellement des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$. Puis, un traitement thermique sous vide à 1200 °C pendant 3 h a été réalisé, au cours duquel la couche de zircone se dissout et l'oxygène diffuse dans l'épaisseur de la gaine jusqu'à ce que sa concentration soit relativement homogène.

Le matériau « modèle » base Zircaloy-4 s'est avéré inapproprié à la réalisation d'essais mécaniques. Le procédé a par contre été validé pour le matériau « modèle » base M5®, qui est donc le seul dont le comportement mécanique a été étudié.

Des matériaux contenant 2-3,2-4,3 et 5,8 % en masse d'oxygène ont été produits. Pour 2 % en masse, les matériaux « modèles » sont biphasés. Ils contiennent jusqu'à 15 % de phase β, dans laquelle le fer et le niobium sont ségrégés. La phase $\alpha(O)$ est sous forme de plaquettes dont les dimensions longues dépassent 100 µm.

Pour les teneurs supérieures, la fraction de phase β est relativement négligeable et la phase $\alpha(O)$ se présente sous forme de grains massifs. Pour toutes les teneurs, les matériaux « modèles » sont texturés, avec les axes $\langle \mathrm{c} \rangle$ dans le plan $(\mathrm{DR}, \mathrm{DT})$ de la gaine.

Nous avons réalisé des essais de fluage uniaxial en traction, sous vide, entre 800 et 1100 °C et entre 1 et 31 MPa. Les essais de fluage ont été lancés à la suite du traitement de dissolution/-diffusion, sans retour à la température ambiante afin d'éviter d'endommager les matériaux « modèles », fragiles à la température ambiante. La mise en place d'une instrumentation spécifique des essais a de plus été nécessaire.

Le comportement viscoplastique a été étudié jusqu'à 3,2 % en masse d'oxygène. La résistance au fluage des matériaux « modèles » est nettement supérieure, d'un facteur 100 à 1000, à celles des alliages de zirconium à l'état de réception. Deux régimes de fluage ont été observés : un régime linéaire à basses contraintes, et un régime de type dislocations à fortes contraintes. De premières lois viscoplastiques ont été identifiées pour chaque teneur en oxygène (2 et 3,2 % en masse).

Nous avons ensuite relié ces résultats de fluage aux caractéristiques du matériau « modèle », dans le but notamment d'isoler le comportement de la phase $\alpha(O)$. Nous avons ainsi vérifié que la présence limitée de phase β n'a pas d'effet significatif. Par contre, le mécanisme de déformation dans le régime linéaire de fluage n'est pas formellement identifié. Les mécanismes diffusionnels (Nabarro-Herring et Coble) et de Harper-Dorn sont envisageables. Par conséquent, l'application d'une loi de fluage, identifiée pour le régime linéaire, à un matériau dont la taille de grains est différente doit être faite avec précaution.

La rupture en fluage des matériaux « modèles » a également été étudiée. Jusqu'à 3,4 % en masse d'oxygène, les gaines « modèles » ont rompu de manière ductile, avec une déformation uniforme pouvant dépasser 10 %. L'observation des faciès de rupture révèle les signes d'une ductilité locale : cupules et forte réduction d'épaisseur. Pour 4,3 et 5,8 % en masse d'oxygène, la rupture est fragile au-dessus de 1000 °C et mélange clivage et rupture intergranulaire.

À partir de ces nouvelles données et de celles de la littérature, une description de la transition ductile/fragile est proposée, qui dépend de la teneur en oxygène et de la température.

En utilisant nos résultats de fluage sur matériau « modèle » enrichi en oxygène et ceux sur l'alliage M5® non enrichi [2], l'effet durcissant de l'oxygène a été modélisé sous la forme d'un terme, ajouté à la loi de Norton et variant exponentiellement avec la concentration en oxygène. En prenant en compte la transition ductile/fragile, une loi de fluage est établie. Elle est nommée loi de fluage $\alpha(O)$. Elle décrit le comportement en fluage à haute température de la phase α pour toutes teneurs en oxygène, et en particulier celles de la phase $\alpha(O)$.

Nous déduisons de cette étude que le comportement de la phase $\alpha(O)$ d'une gaine fortement oxydée est sans doute mixte. La partie de la couche de la phase $\alpha(O)$, dont l'enrichissement en oxygène dépasse 4 % en masse, est fragile au-dessus de 1000 °C d'après nos résultats. À l'inverse, la partie contenant entre 2 et 4 % en masse d'oxygène est ductile et possède une résistance au fluage bien supérieure à celle du substrat β.

Fort de cette loi de comportement, la modélisation de la gaine oxydée est entreprise dans la section suivante.

III.C Modélisation du comportement en fluage à haute température d'une gaine oxydée

III.C.1 Présentation du modèle

III.C.1.1 Objectif

Notre objectif est la mise en place d'un modèle descriptif de la gaine oxydée, capable de simuler de manière satisfaisante son comportement en fluage à haute température.

On souhaite comprendre l'effet significatif de l'oxydation sur le comportement en fluage d'une gaine à haute température (section II.B). Pour le Zircaloy-4, cet effet se manifeste à partir de 1000 °C. Il se traduit par une augmentation progressive de la résistance au fluage de la gaine, liée à la croissance des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ à sa surface externe (figure III.57, d'après les figures II.50 et II.54 du chapitre II). Cet effet de renfort a également été observé sous vide sur une gaine pré-oxydée sous vapeur à haute température (section II.C).

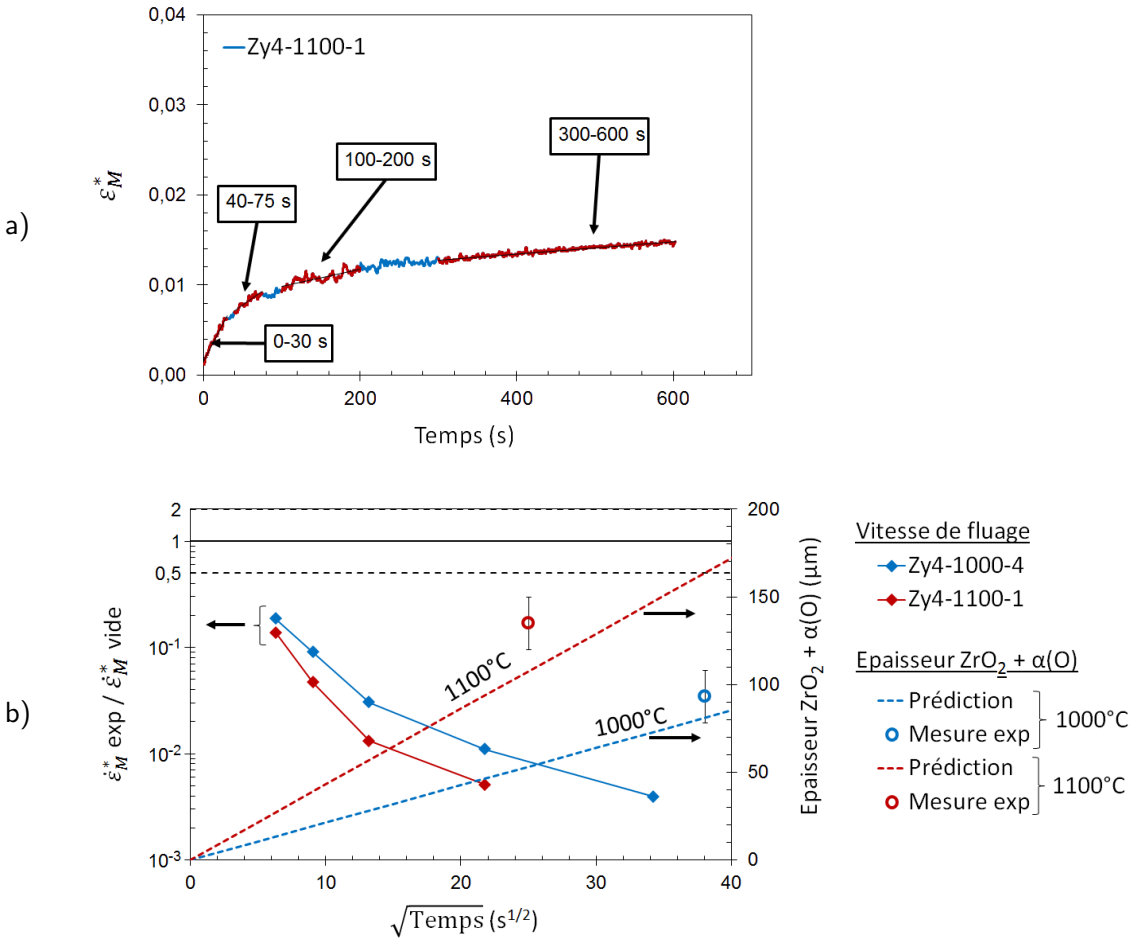


FIGURE III.57 – a) déformation vraie équivalente ϵ^*_M en fonction du temps. Essai de fluage (Zy4-1100-1) à 1100 °C, sous 5 bar ($\sigma^*_M = 2{,}8$ MPa) de pression interne et sous vapeur sur Zircaloy-4 et b) évolution en fonction du temps de l'accord vide/vapeur (à partir de la loi de fluage sous vide identifiée par Fréchinet [1]) et de l'épaisseur cumulée de zircone et de phase $\alpha(O)$ (d'après les données DEZIROX + CINOG BP [117]) — Zircaloy-4, domaine β.

III.C.1.2 Approche et caractéristiques générales de la modélisation

Pour prédire le comportement en fluage de la gaine oxydée, l'approche adoptée utilise plusieurs représentations de la microstructure de la gaine oxydée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II (voir II.B.5) ou au début de ce chapitre (voir III.A), la gaine oxydée est un matériau stratifié dont on rappelle la structure sur la figure III.58. Nous décidons de modéliser son comportement en fluage à partir des comportements en fluage de chacune de ses trois couches : substrat de phase β ou quasi-β, couche de phase $\alpha(O)$ et couche externe de zircone.

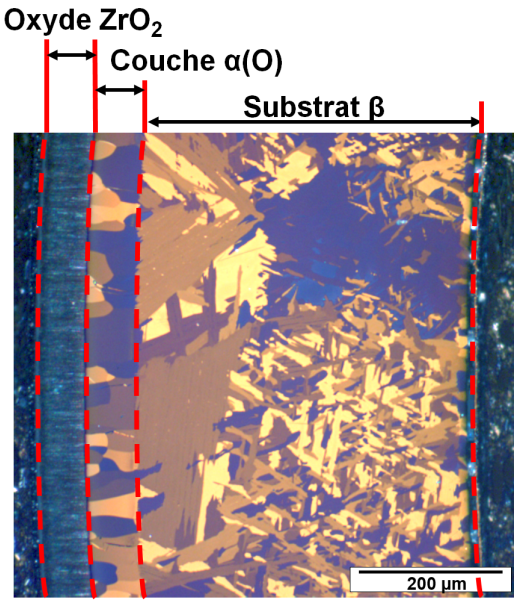


FIGURE III.58 – Micrographie optique d'une gaine en Zircaloy-4 testée en fluage sous 5 bar de pression interne, sous vapeur à 1100 °C pendant 602 s, d'après la figure III.1 (d'après la figure III.1).

Dans la section suivante, trois modèles descriptifs sont présentés. Ils partagent un cadre commun de choix et d'hypothèses, que nous présentons ici, avant d'expliciter leur différences. Ainsi, pour ces trois modèles, les hypothèses suivantes ont été adoptées :

- les comportements mécaniques des phases composant la gaine oxydée sont supposés **isotropes** ;
- l'effet de renfort est étudié pour des **épaisseurs données et constantes** ;
- la rupture à proprement parler n'est pas modélisée ;
- une adhérence parfaite est considérée entre les différentes couches ;
- les contraintes internes générées par l'oxydation ne sont pas considérées.

Comportements isotropes des phases

Le traitement de l'hypothèse de l'isotropie des comportements mécaniques est différent selon les phases. La phase β possède des propriétés mécaniques quasi-isotropes. Ce n'est peut-être pas le cas de la phase $\alpha(O)$ et de la zircone. La couche de phase $\alpha(O)$ possède de plus une texture prononcée (voir la section III.A.2) et c'est sans doute le cas aussi pour la zircone.

À notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales[6] décrivant l'anisotropie potentielle des propriétés mécaniques des deux phases dans la gamme de température étudiée (900−1100 °C). La phase α n'existe pas à cette température sans ajout massif d'oxygène et l'effet de ce dernier sur l'anisotropie des propriétés n'est pas documenté non plus

6. Les caractéristiques de l'anisotropie pourraient être estimées par le calcul, à partir des données sur la texture et d'un modèle décrivant les systèmes de glissement.

à notre connaissance. Toutefois l'étude des données de fluage dans le domaine α a montré que supposer l'isotropie est raisonnable. Une étude métallographique, présentée dans l'annexe confidentielle B, montre de plus que le caractère anisotrope des propriétés mécaniques de la phase α diminue avec l'augmentation de la température, et s'efface quasi-complètement à l'entrée du domaine biphasé ($\sim 750 - 800\,°C$).

Étude du renfort à épaisseurs données et constantes

Pour les modèles mis en place, l'oxydation est une donnée d'entrée, définissant les épaisseurs des couches de phase $\alpha(O)$ et de zircone. Ainsi, l'effet de renfort de ces couches est étudié pour des épaisseurs données, constantes à la déformation viscoplastique près. Par ce choix, nous écartons donc la possibilité d'interactions plus complexes entre l'oxydation et la déformation.

Pour pouvoir **comparer les prédictions de renfort obtenues pour des épaisseurs données**, à l'aide des différents modèles descriptifs, à **l'évolution expérimentale** du comportement en fluage au cours du temps d'une gaine s'oxydant sous vapeur, nous utilisons les **cinétiques de croissance** des couches de phase $\boldsymbol{\alpha(O)}$ et de zircone (données DEZIROX et CINOG, présentées dans la section I.B.7). Nous avons vérifié dans la section II.B que ces cinétiques sont pertinentes pour prédire le niveau d'oxydation lors d'un essai de fluage sous vapeur à haute température.

Par ailleurs, nous ne tenons pas compte de l'expansion volumique consécutive à la formation de zircone et à l'entrée d'oxygène dans le métal. Nous travaillons ainsi sur une épaisseur totale fixe (typiquement 570 µm), partagée entre les trois couches (par exemple 50 µm pour la couche $\alpha(O)$ et 520 µm pour le substrat β).

Rupture non simulée

La rupture n'est pas modélisée à proprement parler, les modèles mis en place se concentrent sur la prédiction du comportement viscoplastique de la gaine oxydée. Ainsi, les éléments obtenus sur la rupture des différentes couches permettent de définir quelles parties de la gaine oxydée contribuent à la tenue mécanique. Le comportement à rupture est également discuté au regard des résultats de simulation, en particulier les niveaux de contraintes prédits.

Adhérence parfaites des couches

Une adhérence parfaite est considérée entre les différentes couches de la gaine oxydée, en accord avec l'expérience et l'état de l'art, à l'exception des cas où un phénomène de *breakaway* se produit, qui peut conduire à la desquamation de la zircone. Aucun phénomène de *breakaway* n'est relevé pour les conditions expérimentales dans lesquelles nous souhaitons étudier le comportement en fluage de la gaine oxydée.

Contraintes internes non prises en compte

Les contraintes internes ne sont pas considérées pour cette étude. Nous n'avons pas connaissance d'éléments permettant de les estimer au-delà de 900 °C. En effet, les analyses *post mortem* ne peuvent nous éclairer sur l'état de contraintes généré par l'oxydation à haute température. Au refroidissement, la transformation de phases $\beta_{ZrO_2} \rightarrow \alpha_{ZrO_2}$ et les différences de dilatation thermique entre les couches modifient de manière irrémédiable la microstructure et l'état de contrainte [107].

Dans le cadre de cette problématique, les résultats de Yang *et al.* [102] sont prometteurs. Par spectroscopie Raman, les auteurs ont mesuré *in situ* les contraintes internes durant l'oxydation, mais seulement jusqu'à 900 °C. La zircone et la couche de phase $\alpha(O)$ sont soumises à une contrainte de compression, d'autant plus faible que la température est élevée. Ainsi, pour la zircone, la contrainte est d'environ 800 MPa à 600 °C contre 200 MPa à 900 °C. Par ailleurs, la valeur de la contrainte interne évolue au cours du temps, et ceci de manière différente selon la température.

La question de l'évolution de cette contrainte compressive à plus haute température reste ouverte. La résistance mécanique du substrat s'affaiblissant avec l'augmentation de la température, nous pouvons probablement nous attendre à une accommodation des contraintes internes par relaxation plus facile et des niveaux de ces dernières plus faibles.

L'existence de contraintes internes de compression pourrait avoir un effet sur la tenue mécanique et la rupture des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$, en annulant en partie la contrainte de traction due au chargement appliqué et en limitant l'ouverture des fissures.

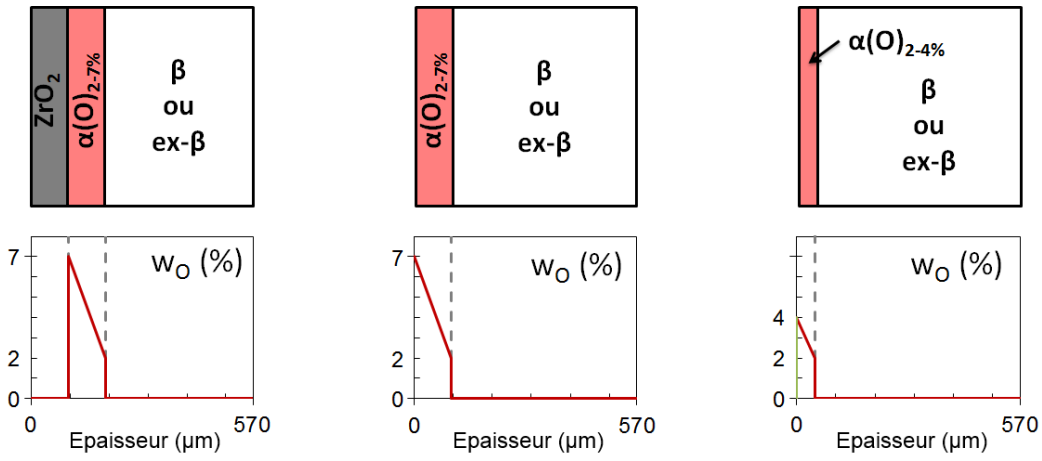
III.C.1.3 Définition des modèles descriptifs

Schématisés sur la figure III.59, trois modèles descriptifs de la gaine oxydée ont été construits :

- modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-4}$, où seul le renfort apporté par la partie de la couche de phase $\alpha(O)$, contenant moins de 4 % en masse d'oxygène, est considéré ;
- modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$, où seul le renfort apporté par la couche de phase $\alpha(O)$, cette fois-ci dans son intégralité, est considéré ;
- modèle tricouche $\beta + \alpha(O)_{2-7} + \mathrm{ZrO_2}$, où les renforts apportés par les deux couches, phase $\alpha(O)$ et zircone, sont considérés.

Les caractéristiques de chaque modèle sont précisées et motivées dans les paragraphes suivants. On s'attend à un effet de renfort d'autant plus important qu'une fraction plus grande des couches de zircone et de phase α est supposée contribuer à la tenue mécanique.

Le premier modèle a été construit à partir de l'ensemble de nos résultats expérimentaux, en particulier sur le matériau « modèle » représentatif de la phase $\alpha(O)$. La validité et l'impact de certaines des hypothèses de ce modèle — notamment sur l'absence de contribution mécanique de la zircone — peuvent être évalués par, d'une part la confrontation des résultats de simulations avec l'expérience, et d'autre part la comparaison avec les prédictions des deux autres modèles.



a) Modèle tricouche $\beta + \alpha(O)_{2-7} + \mathrm{ZrO_2}$

b) Modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$

c) Modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-4}$

FIGURE III.59 – Schémas et profils de la teneur en oxygène dans l'épaisseur de la gaine pour les trois modèles descriptifs d'une gaine oxydée.

Modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-4}$

Dans ce modèle, la gaine se résume au substrat et à la partie de la couche de phase $\alpha(O)$ contenant 2 à 4 % en masse d'oxygène. Autrement dit, la couche de zircone n'est pas considérée, de même que la partie de la couche de phase $\alpha(O)$ contenant plus de 4 % en masse d'oxygène.

L'étude expérimentale en fluage sur matériaux « modèles », représentatifs de la phase $\alpha(O)$, a mis en évidence une transition ductile/fragile à haute température, fonction de la teneur en oxygène. Entre 900 et 1100 °C, la transition se situe autour de 4 % en masse d'oxygène et la contrainte à rupture est de l'ordre de quelques mégapascals. Lors d'un essai de fluage à haute température, nous pouvons donc supposer de manière raisonnable que la partie de la couche $\alpha(O)$ la plus enrichie rompt dès l'imposition d'une contrainte mécanique.

Les études microstructurales et fractographiques sur les gaines « modèles » (voir section III.B.5) et sur la gaine pré-oxydée et testée en fluage sous vide (voir section II.C) indiquent de plus que la fissuration de cette partie de la couche $\alpha(O)$ ne provoque pas la rupture immédiate du reste de la couche. Nous faisons donc le choix de ne pas modéliser un potentiel effet mécanique négatif de la couche rompue sur la couche intègre, telle une concentration de contraintes en pointe de fissure par exemple.

L'observation *post mortem* des gaines testées en fluage sous vapeur (voir II.B) ne permet pas d'établir si la zircone est systématiquement fissurée au début des essais de fluage, pour lesquels un durcissement progressif de la gaine a été observé. La fragilité grandissante de la phase $\alpha(O)$ avec l'augmentation de la teneur en oxygène suggère que la couche de zircone est aussi fragile à haute température. Les résultats de la littérature sur zircones dopées étayent certes un comportement ductile en compression à haute température mais les différences de microstructure sont si fortes que rien ne garantit que la zircone d'une gaine oxydée soit également ductile.

Modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$

Dans ce modèle, il est supposé que l'intégralité de la couche de phase $\alpha(O)$ apporte son renfort à la gaine oxydée.

La quantité de résultats expérimentaux, concernant le comportement à rupture de la phase $\alpha(O)$ à haute température, reste limitée. En conséquence, il est intéressant de tester par la simulation numérique l'hypothèse que mêmes les zones les plus enrichies en oxygène peuvent apporter un renfort mécanique. La comparaison entre les prédictions faites à l'aide de ce modèle et les résultats expérimentaux de fluage sur gaine oxydée peut indiquer si cette hypothèse est réaliste ou non.

Modèle tricouche $\beta + \alpha(O)_{2-7} + \mathrm{ZrO_2}$

Le modèle tricouche suppose que l'intégralité des couches de phase $\alpha(O)$ et de zircone contribue au comportement mécanique global de la gaine. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de trancher définitivement sur le comportement mécanique de la zircone à haute température.

Le modèle tricouche a par conséquent été construit dans le but d'éprouver par la simulation numérique l'hypothèse que la couche de zircone contribue mécaniquement. Si la comparaison entre les simulations basées sur ce modèle et les résultats de fluage expérimentaux montre que cette hypothèse n'est pas irréaliste, une identification inverse du comportement de la couche de zircone peut être faite.

III.C.1.4 Lois d'écoulement viscoplastique

Pour décrire le comportement en fluage de chacune des couches de la gaine oxydée, nous utilisons des lois de fluage en fonction des phases en présence, tirées de la littérature ou identifiées au cours de cette étude, dans le cas de la loi $\alpha(O)$. Les paramètres de l'ensemble de ces lois sont rappelés dans la table III.13.

Plusieurs combinaisons de modèles descriptifs et de lois de fluage sont utilisées pour simuler numériquement le comportement mécanique de la gaine oxydée. Pour identifier ces modèles et leurs caractéristiques pour une simulation donnée, la nomenclature suivante est introduite :

$$\beta^{\text{Kaddour}} + 50\,\mu\text{m}\ \alpha(O)_{2-7}^{\text{Etude}} + 50\,\mu\text{m}\ \text{ZrO}_2^{\text{Ajust}} \tag{III.19}$$

dans laquelle :

- les épaisseurs des couches $\alpha(O)$ et de zircone sont indiquées, il s'agit donc ici d'un modèle tricouche avec 50 µm de phase $\alpha(O)$ et 50 µm de zircone ;
- l'indice $_{2-7}$ précise le profil de la teneur en masse d'oxygène dans la phase $\alpha(O)$;
- l'exposant, ici $^{\text{Kaddour}}$, $^{\text{Etude}}$ et $^{\text{Ajust}}$ indique la loi de fluage utilisée pour décrire le comportement de la phase.

Phase α non enrichie

Pour la phase α non enrichie en oxygène, nous utilisons les lois de fluage identifiées sur Zircaloy-4 par Fréchinet [1] et sur M5® par Kaddour [2] et Trego [3].

Dans le chapitre II, nous avons montré que ces lois de fluage décrivent correctement le comportement en fluage sous pression interne de la phase α, jusqu'à 750-800 °C, c'est-à-dire lorsque l'oxydation est négligeable.

Les lois pour la phase α non enrichie nous serviront pour valider le modèle, via des simulations de cas simples, dans lesquels l'oxydation est négligeable et dans lesquels la gaine est assimilable à un monocouche, ce qui n'est possible que dans le domaine α.

Substrat en phase β

Pour le substrat de phase β d'une gaine oxydée sous vapeur à haute température, nous utilisons également les lois de fluage identifiées sous vide en fluage axial sur Zircaloy-4 par Fréchinet [1] et sur M5® par Kaddour [2] et Trego [3].

Au début de ce chapitre (voir III.A.1), il a été vérifié que la microstructure de la phase β d'une gaine oxydée à haute température ne diffère pas de celle d'une gaine testée en fluage sous vide. En particulier, le faible enrichissement en oxygène, dont la concentration en masse reste inférieure à 0,5 %, n'a pas d'effet significatif sur le comportement en fluage. Par ailleurs, les propriétés mécaniques du substrat sont quasi-isotropes si l'on considère un grand nombre de grains. Le comportement en fluage du substrat β peut donc être prédit à l'aide des lois de fluage identifiées sous vide.

Substrat en phase quasi-β

Une loi de fluage a été identifiée sur les résultats de Trego [3], en fluage sous vide à 900 °C dans le domaine quasi-β, sur matériau base M5® avec une taille de grains de 595 µm. Ceci dans le but de simuler le comportement de la gaine pré-oxydée sous vide lors de l'essai de fluage sous vide à 900 °C (voir la section II.C). En effet, nos observations ont confirmé que la microstructure du substrat de phase quasi-β de la gaine oxydée est similaire à celui du matériau de Trego, en particulier la taille de grains élevée.

Phases et lois	Désignation	Régime	Équation	A[1]	n	Q (kJ mol^{-1})	d_{ref} (µm)	m	λ (% mass.$^{-1}$)
Phase α non enrichie									
Fréchinet [1]	$\alpha^{\text{Frechinet}}$	Linéaire	II.1	$1{,}00 \times 10^{6}$	1,3	190	-	-	-
		Dislocations	II.1	$1{,}63 \times 10^{8}$	5,0	316	-	-	-
Kaddour [2]	α^{Kaddour}	Linéaire	II.1	$6{,}78 \times 10^{3}$	1,0	133	-	-	-
		Dislocations	II.1	$2{,}28 \times 10^{3}$	4,0	194	-	-	-
Trego [3]	α^{Trego}	Coble	II.3	$2{,}7 \times 10^{7}$	1	200	6,3	3	-
		Dislocations	II.1	$1{,}2 \times 10^{5}$	5	250	-	-	-
Phase β									
Fréchinet [1]	$\beta^{\text{Frechinet}}$	Dislocations	II.1	$1{,}00 \times 10^{4}$	4,25	150	-	-	-
Kaddour [2]	β^{Kaddour}	Dislocations	II.1	$1{,}23 \times 10^{3}$	4,3	142	-	-	-
Trego [3]	β^{Trego}	Coble	II.3	$4{,}5 \times 10^{18}$	1	450	20	3	-
		Dislocations	II.1	$7{,}0 \times 10^{4}$	4	180	-	-	-
Phase quasi-β									
D'après Trego [3]	quasi-β^{Trego}	Dislocations	III.9	$9{,}61 \times 10^{3}$	4	180	-	-	-
Phase $\alpha(O)$									
Loi $\alpha(O)$	$\alpha(O)^{\text{Etude}}$	Linéaire	III.18	$5{,}75 \times 10^{3}$	1	180	-	-	0,53
		Dislocations	III.18	$4{,}80 \times 10^{3}$	5	222	-	-	2,29
Burton [209]	$\alpha(O)^{\text{Burton}}$	Dislocations	III.5	$2{,}74 \times 10^{25}$	5,36	290	-	-	3,42
Chow [211]	$\alpha(O)^{\text{Chow}}$	Dislocations	III.8	$2{,}03 \times 10^{5}$	5,43	320	-	-	2,8
Zircone									
Loi ajustée	ZrO_2^{Ajust}	-	III.9	$5{,}08 \times 10^{15}$	1,52	500	-	-	-

[1] Unité en fonction de l'équation de référence.

TABLE III.13 – Paramètres des lois de fluage (les nombres de chiffres significatifs sont ceux proposés par les auteurs).

Couche de phase $\alpha(O)$

Pour la phase $\alpha(O)$, nous utilisons la loi de fluage identifiée dans la section III.B.6, sur la base des essais de fluage sur matériaux « modèles » base M5® que nous avons réalisés. Pour étudier la sensibilité des simulations du comportement global de la gaine oxydée envers le comportement de la seule phase $\alpha(O)$, les lois de fluage tirées des études de Chow *et al.* [211] et Burton *et al.* [209] sont également employées à titre de comparaison. Ces deux lois de fluage ont été identifiées sur des matériaux « modèles » base Zircaloy et diffèrent principalement par l'absence de régime linéaire et une sensibilité λ à l'oxygène plus élevée.

Selon les besoins des modèles, ces trois lois de fluage sont extrapolées jusqu'à 4 ou 7 % en masse d'oxygène. Nous utiliserons indifféremment ces trois lois pour décrire le comportement d'une couche de phase $\alpha(O)$ d'une gaine en Zircaloy-4 ou en M5®. La différence de composition a un effet du second ordre sur le comportement viscoplastique par rapport à la teneur en oxygène. Cette différence tend, de plus, à diminuer au cours de l'oxydation, avec la diffusion de ces éléments (fer, chrome principalement) vers le substrat.

Par contre, l'étude fractographique de l'essai de fluage sur gaine pré-oxydée (section II.C) a montrée que les liserés de phase β enrichie en niobium peuvent gêner la propagation de fissures à travers la couche $\alpha(O)$. Partant de là, une différence de comportement à rupture entre les couches de phase $\alpha(O)$ de gaines en Zircaloy-4 en M5® est envisageable et sera discutée au regard des résultats de simulation.

Couche de zircone

Pour la zircone, la loi d'écoulement, ajustée sur les résultats de fluage en compression sur zircones dopées, est testée (section III.A.3). En raison des nombreuses différences entre notre cadre d'étude et les études en compression, telles que la composition chimique, la taille de grains et l'asymétrie de comportement traction/compression, l'emploi de cette loi est fait uniquement dans un but exploratoire.

III.C.1.5 Procédures numériques

Les différents modèles descriptifs du comportement de la gaine oxydée, précédemment introduits, ont été implémentés à l'aide du code Cast3M [276]. Cast3M est un code de calcul pour l'analyse de structures par la méthode des éléments finis (EF), développé par le laboratoire SEMT du CEA.

Les différentes caractéristiques des modèles implémentés sous Cast3M sont maintenant présentées. Les paramètres numériques ont été choisis en fonction des hypothèses retenues, des conditions d'essai que l'on souhaite modéliser et des options disponibles sous Cast3M.

Géométrie et maillage

Bien que les essais mécaniques que nous souhaitons simuler soient à symétrie cylindrique, nous avons opté pour un modèle à trois dimensions dans le but de ré-utiliser directement l'implémentation de la loi de fluage à deux régimes par Trego [3]. Par conséquent, une portion de la gaine est modélisée. Elle est caractérisée par sa hauteur $h = 2\,\mu m$ et l'angle $\phi = 0{,}02°$ (figure III.60). L'épaisseur totale de la gaine est fixe, quel que soit le modèle descriptif, et égale à l'épaisseur à réception de la gaine de l'essai de fluage que l'on souhaite modéliser (soit entre 570 et 585 µm). Autrement dit, nous ne prenons pas en compte l'expansion de volume consécutive à l'oxydation.

Seules les couches qui contribuent mécaniquement sont modélisées. Par exemple, pour le modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-4}$, la couche de zircone et la couche de phase $\alpha(O)$ contenant plus de 4 % en masse d'oxygène ne sont pas modélisées. Dans cet exemple, l'épaisseur du substrat est par conséquent égale à l'épaisseur totale moins l'épaisseur de phase $\alpha(O)_{2-4}$.

Le maillage de la portion de gaine est réalisé à l'aide d'éléments parallélépipédiques, à 20 nœuds avec une interpolation quadratique [277]. Le choix de h et ϕ assure une géométrie des éléments proche de celle d'un cube.

La densité du maillage est constante dans les couches de phase $\alpha(O)$ et de zircone. Elle est égale à 1 µm par maille si les épaisseurs des couches sont inférieures à 10 µm et à 2 µm dans les autres cas. Pour le substrat, la densité du maillage évolue dans l'épaisseur. Au niveau de l'interface avec la couche de phase $\alpha(O)$, la densité de maillage du substrat est égale à celle dans la couche de phase $\alpha(O)$ (1 ou 2 µm). Au niveau de la surface interne, le maillage est plus grossier (20 µm) (voir les figures III.61 et III.62). Ce maillage progressif assure un temps de calcul raisonnable, sans altérer significativement les résultats de simulation car les gradients des grandeurs et propriétés mécaniques sont faibles au niveau de la surface interne. La sensibilité envers la taille de maille des résultats de simulation a été contrôlée dans la section III.C.2.

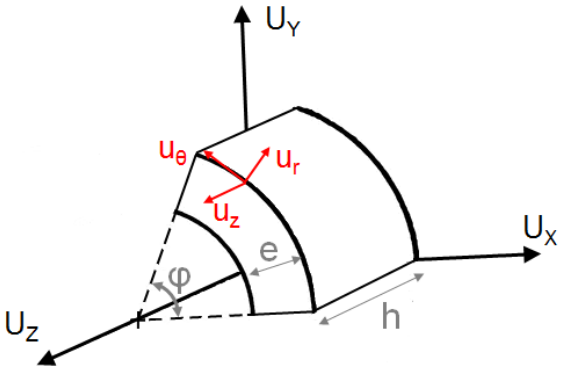


FIGURE III.60 – Schéma en fausses proportions du secteur de tube modélisé sous Cast3M.

Champ de propriétés et modèle mécanique

Les comportements en fluage de toutes les phases présentes dans la gaine sont simulés à l'aide d'un modèle « générique » de fluage, initialement mis en place par Trego [3] et modifié afin de prendre en compte l'effet de l'oxygène. Il s'agit d'un modèle élasto-viscoplastique isotrope (équivalents de von Mises) à seuil nul. La déformation totale est la somme d'une déformation élastique et d'une déformation viscoplastique. La déformation élastique est calculée selon la loi de Hooke avec $E_{\alpha(O)} = E_\beta = 44\,\text{GPa}$, $E_{ZrO_2} = 200\,\text{GPa}$ et $\nu = 0{,}3$. L'étude du renfort se faisant en fluage et petites déformations (sous chargement constant), la vitesse de déformation élastique est nulle.

La vitesse de déformation viscoplastique équivalente $\dot{\epsilon}^*_M$ est la somme des contributions de deux régimes de fluage, typiquement un régime linéaire et un régime dislocations. Chaque régime est caractérisé par un exposant de Norton n, un coefficient A et une sensibilité λ à la teneur en masse d'oxygène w_O :

$$\dot{\epsilon}^*_M = A_1 \left(\sigma^*_M\right)^{n_1} \exp\left(-\lambda_1 w_O\right) + A_2 \left(\sigma^*_M\right)^{n_2} \exp\left(-\lambda_2 w_O\right) \tag{III.20}$$

Les effets de température et de taille de grains sont gérés en amont de la simulation numérique. Ils sont implicitement pris en compte, via la valeur des coefficients A_i de pondération. Si un seul régime de fluage est présent dans la phase considérée (cas de la phase β et de la zircone), le coefficient A du second régime est simplement choisi nul. De même, en l'absence de sensibilité à l'oxygène, λ est choisi nul.

Pour alimenter ce modèle, un champ de points, représentatif de la concentration en oxygène dans la gaine, est créé. Il est défini aux points d'intégration des éléments. En pratique, l'oxygène n'ayant pas d'effet significatif sur le comportement en fluage du substrat et n'étant

pas utile pour décrire le comportement de la zircone, les concentrations en oxygène dans ces phases sont fixées à zéro (figure III.59). Dans la couche de phase $\alpha(O)$, la teneur en oxygène respecte un gradient linéaire, de 2 % à l'interface avec le substrat à 4 % ou 7 % à l'interface opposée, dont la nature dépend du modèle descriptif. Pour les deux modèles bicouches, cette interface est la surface externe, pour le modèle tricouche, elle est l'interface avec la zircone.

Conditions aux limites

Selon le type d'essai mécanique simulé (traction axiale ou pression interne), deux jeux différents de conditions aux limites ont été définis.

- Gaine en traction axiale

Une condition de symétrie est imposée au niveau de la face inférieure (plan (DR, DT)). De même, des conditions de symétrie sont imposées sur les faces latérales.

Sur la face supérieure, une condition de déplacement d'ensemble est imposée, autrement dit les nœuds à la surface ne peuvent se déplacer que simultanément et selon la direction DA. Une pression normale, uniforme et négative est imposée sur la face supérieure, qui traduit la sollicitation de traction.

- Gaine sous pression interne

Une condition de symétrie est imposée aux faces inférieure et supérieure (plans (DR, DT). Le modèle EF, avec le blocage du déplacement suivant DA ainsi réalisé, reste représentatif d'un essai en pression interne sur un tube bouché en raison de l'isotropie du matériau, ce que l'on suppose ici. En effet la déformation axiale est alors nulle (voir la section II.B.2).

Des conditions de symétrie normalement aux faces latérales sont également imposées. Une pression normale et uniforme, égale à la pression atmosphérique, est imposée à la face externe tandis qu'une pression normale et uniforme, égale à la pression d'essai, est imposée à la face interne.

Résolution et options de calcul

À chaque pas de temps, la résolution mécanique combine la méthode de convergence par point fixe, propre à Cast3M [278], à l'échelle de la structure, et une méthode par dichotomie développée par Trego [3] pour la détermination locale des contraintes et déformations viscoplastiques respectant le modèle de fluage (équation III.20).

Les options de calcul diffèrent selon le but de la simulation. Pour simuler un essai de fluage complet, avec son tertiaire « de structure », le calcul EF est réalisé en grandes déformations. Dans le cas d'un essai sous pression interne, il est également nécessaire de définir une procédure spécifique, appelée au début de chaque pas de temps, qui ré-applique la pression sur la géométrie déformée (procédure dite de « pression suiveuse »).

Pour l'étude de l'effet de structure dû aux couches de phases $\alpha(O)$ et de zircone, d'épaisseurs données, les calculs EF sont réalisés avec l'hypothèse des petites déformations. En effet, nous ne souhaitons pas dans ce dernier cas, que la prise en compte de la déformation modifie, par définition, les épaisseurs de chaque couche et change donc le rapport des épaisseurs.

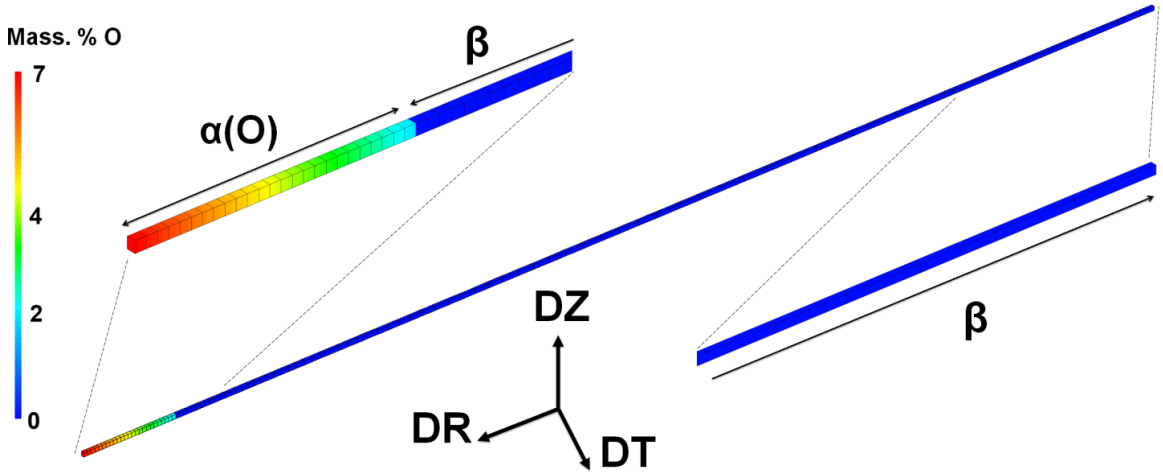


FIGURE III.61 – Schéma du maillage d'un secteur de gaine pour le modèle bicouche $\beta+\alpha(O)_{2-7}$, avec dans la couche $\alpha(O)$ un gradient linéaire de la concentration en oxygène .

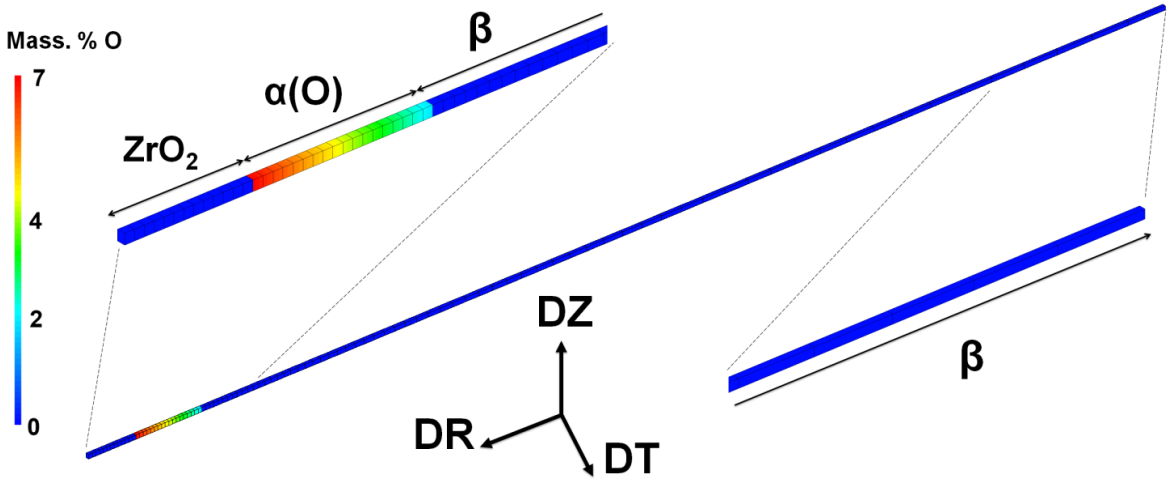


FIGURE III.62 – Schéma du maillage d'un secteur de gaine pour le modèle tricouche $\beta+\alpha(O)_{2-7}+$ ZrO_2, avec dans la couche $\alpha(O)$ un gradient linéaire de la concentration en oxygène.

III.C.2 Validation du modèle numérique

Avant son utilisation pour simuler le comportement en fluage de la gaine oxydée, le modèle EF mis en place a été validé par, d'une part l'étude de sa sensibilité à différents paramètres numériques, d'autre part la comparaison de résultats de simulation avec les résultats expérimentaux pour un cas simple.

III.C.2.1 Étude de la sensibilité aux paramètres numériques

Afin de garantir la signification physique des résultats de simulation EF, il est nécessaire de vérifier la sensibilité du modèle à différents paramètres numériques, en particulier le pas de temps et la densité du maillage. Ces deux paramètres doivent être suffisamment fins pour reproduire précisément les évolutions spatiales et temporelles des grandeurs physiques, sans toutefois impliquer des temps de calcul rédhibitoires.

Sensibilité à la taille de maille

La sensibilité à la taille de maille a été étudiée dans le cas de la simulation d'un essai de fluage en pression interne à 1100 °C sur Zircaloy-4, avec le modèle EF bicouche β + 50 µm $\alpha(O)_{2-7}^{Chow}$ (figures III.63 et III.64).

D'après la figure III.63, la vitesse de convergence du calcul EF et la valeur asymptotique prédite pour la vitesse de déformation ne sont pas sensibles à la taille de maille dans l'intervalle de densité considéré, de 0,5 à 5 µm. Pourtant, selon la taille de maille choisie, les profils prédits de la contrainte circonférentielle σ_θ diffèrent au niveau de l'interface entre le substrat et la phase $\alpha(O)$ (figure III.64). En effet, la transition, théoriquement ponctuelle, est artificiellement répartie par la fonction d'interpolation entre les deux points d'intégration les plus proches.

Le modèle EF se montre donc relativement robuste du point de vue de la taille de maille. Une reproduction un peu trop grossière des évolutions locales, au niveau de l'interface $\beta/\alpha(O)$, ne remet pas en cause la prédiction de la vitesse de déformation globale de la structure.

Lorsque les épaisseurs des couches sont supérieures à 10 µm, une taille de maille de 2 µm s'avère être un compromis satisfaisant du point de vue de la prédiction de la vitesse de déformation, des évolutions locales des contraintes et déformations et du temps de calcul. Pour les épaisseurs inférieures, et jusqu'à 5 µm, une taille de maille de 1 µm est utilisée.

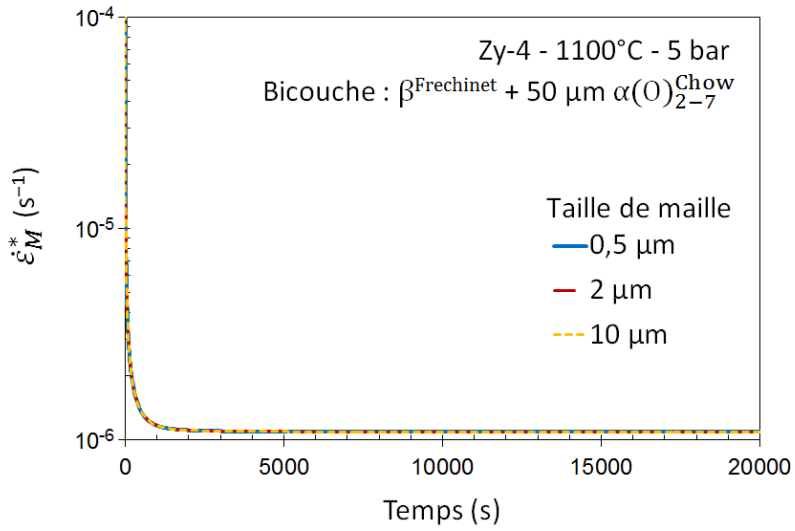


FIGURE III.63 – Vitesse de déformation en fonction du temps pour trois tailles de maille — Simulations EF d'un essai de fluage sur Zircaloy-4 sous 5 bar de pression interne à 1100 °C, modèle bicouche $\beta^{\text{Frechinet}}$ + 50 µm $\alpha(O)_{2-7}^{\text{Chow}}$.

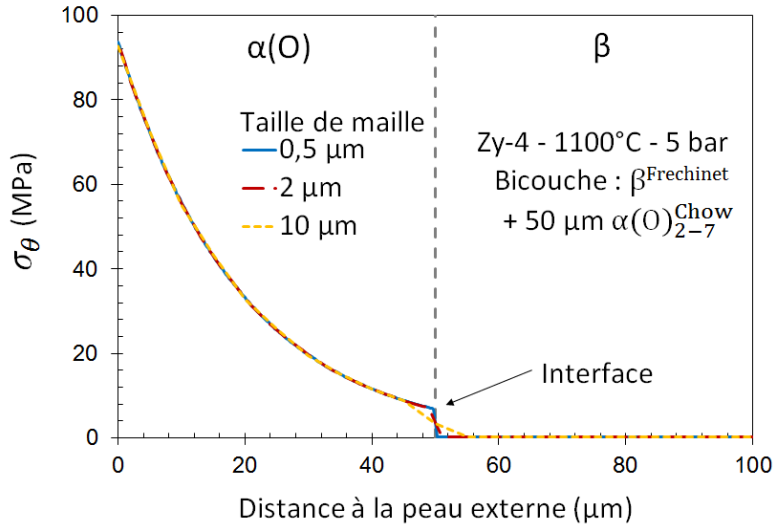


FIGURE III.64 – Profil dans l'épaisseur de la contrainte circonférentielle σ_θ — Simulations EF d'un essai de fluage sur Zircaloy-4 sous 5 bar de pression interne à 1100 °C, modèle bichouche $\beta^{\text{Frechinet}} + 50\,\mu\text{m}\ \alpha(O)^{\text{Chow}}_{2-7}$.

Sensibilité au pas de temps

La figure III.63 montre que la vitesse de déformation diminue significativement au cours du calcul, l'écart entre la valeur initiale et la valeur finale pouvant atteindre plusieurs décades. Pour gérer ce phénomène, le pas de temps est augmenté progressivement, de 0,1 s au premier pas jusqu'au pas de temps final, atteint après une durée d'essai de 500 s. L'influence du pas de temps final sur les résultats de simulation a été étudiée (figure III.65). Pour les trois pas de temps considérés, la vitesse de fluage asymptotique de la structure reste indépendante du pas.

Pour la gamme de vitesses de fluage étudiée (de 1×10^{-2} à $1 \times 10^{-8}\,\text{s}^{-1}$), un pas de temps final d'au maximum 200 s a été utilisé.

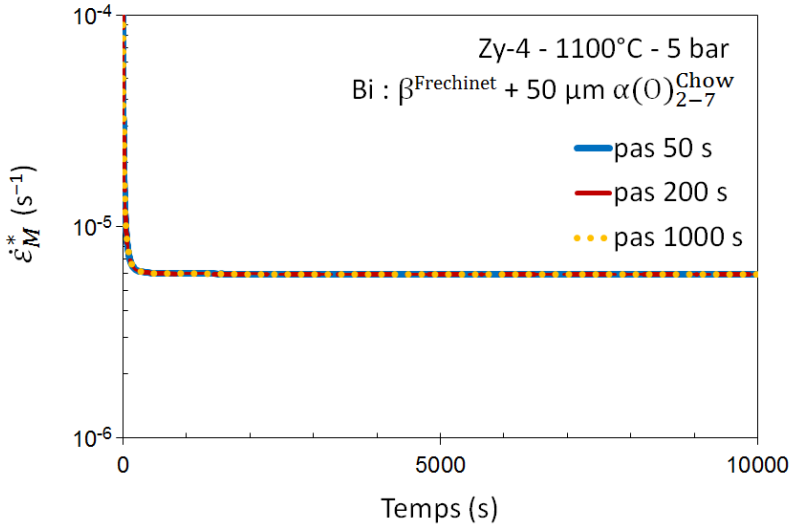


FIGURE III.65 – Vitesse de déformation en fonction du temps pour trois pas de temps finaux — Simulations EF d'un essai de fluage sur Zircaloy-4 sous 5 bar de pression interne à 1100 °C, modèle bichouche $\beta^{\text{Frechinet}} + 50\,\mu\text{m}\ \alpha(O)^{\text{Chow}}_{2-7}$.

III.C.2.2 Simulation du comportement en fluage d'une gaine monocouche

Pour compléter la validation du modèle EF, les résultats de simulation on été comparés dans un cas simple de fluage, aux résultats expérimentaux d'une part et à ceux issus d'un modèle numérique 1D par différences finies d'autre part.

Nous avons montré dans le chapitre II que les lois de fluage établies sous vide permettent de prédire correctement, dans le domaine α, le comportement en fluage d'une gaine sous pression interne et sous vapeur. Dans ce domaine de température (600−800 °C), l'oxydation est négligeable et la gaine est assimilable à un matériau homogène.

Le comportement de la gaine peut alors être simulé via le modèle EF monocouche, alimenté par la loi de fluage adaptée. Par ailleurs, dans ces conditions, les évolutions de la déformation et de la contrainte au cours du temps peuvent aussi être reproduites à l'aide d'un modèle 1D par différences finies, basé sur l'équation II.43 (voir la section II.B.2). En discrétisant le temps, sous la forme d'une suite (t_n), les contraintes et déformations équivalentes σ^*_M et ϵ^*_M sont calculées au pas de temps n suivant les équations :

$$\sigma^*_M(t_n) = \frac{\sqrt{3}}{2}|p_i - p_e|\frac{D_{m0}}{2e_0}\exp\left(\sqrt{3}\epsilon^*_M(t_{n-1})\right) \tag{III.21}$$

$$\epsilon^*_M(t_n) = (t_n - t_{n-1})\dot{\epsilon}^*_M\left(\sigma^*_M(t_n)\right) \tag{III.22}$$

où

- D_{m0} et e_0 sont le diamètre moyen et l'épaisseur de la gaine à l'état initial ;
- p_e et p_i sont les pressions externe et interne ;
- $\dot{\epsilon}^*_M$ la vitesse de déformation, exprimée comme un loi-puissance de la contrainte de von Mises.

Pour s'adapter à l'accélération de la déformation, le pas de temps est diminué progressivement, de manière à ce que l'incrément de déformation reste de l'ordre de 10^{-3}.

Des simulations selon le modèle EF et selon le modèle par différences finies ont ainsi été faites pour un essai de fluage sous pression interne sur Zircaloy-4 [7] à 600 °C (figure III.66). La loi de fluage identifiée par Fréchinet [1] pour le domaine α du Zircaloy-4 ($\alpha^{\text{Frechinet}}$) a alimenté les deux modèles. Le calcul EF a été réalisé en grandes déformations, avec la procédure de pression suiveuse.

Les deux modèles reproduisent correctement l'évolution expérimentale de la déformation et en particulier le phénomène de tertiaire de structure. Sur la figure III.67, les profils dans l'épaisseur, calculés par EF au pas de temps final ($\epsilon^*_M = 0{,}57$), des contraintes et déformations principales sont données. On retrouve les relations $\sigma_\theta \approx 2\sigma_z$ (approchée, avec l'hypothèse de tube mince) et $\epsilon_\theta + \epsilon_r = 0$ (exacte si le matériau est isotrope) propres au tube bouché sous pression interne, aux propriétés mécaniques isotropes. Par ailleurs, le calcul EF confirme que l'hypothèse de tube mince, qui revient à supposer les contraintes constantes dans l'épaisseur, est raisonnable pour ces gaines : la variation de contrainte dans l'épaisseur n'excède pas 10 %. Le modèle EF est donc validé dans ce cas simple du fluage sous pression interne d'une gaine dans le domaine α.

7. Un exercice similaire a été fait pour le M5®, il est présenté dans l'annexe confidentielle E.

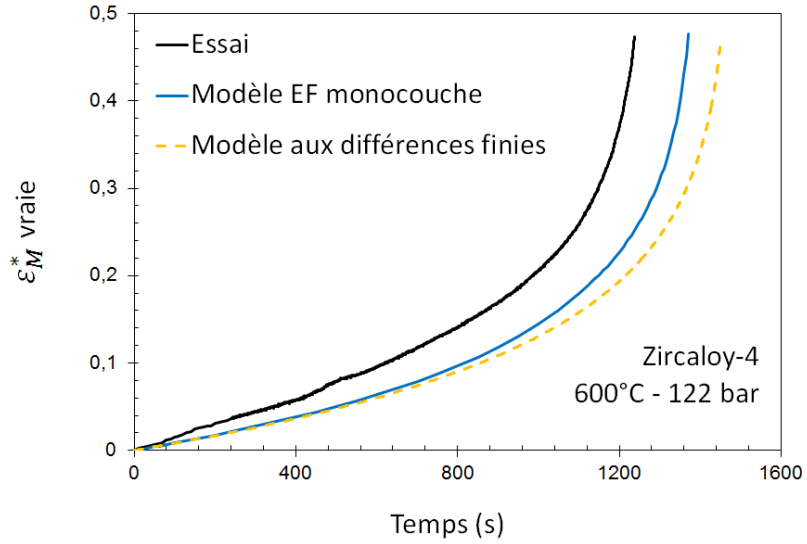


FIGURE III.66 – Évolution de la déformation équivalente moyenne en fonction du temps : résultat expérimental et prédictions du modèle par différences finies et du modèle EF monocouche — Essai de fluage sur Zircaloy-4 sous vapeur à 600 °C sous 122 bar de pression interne.

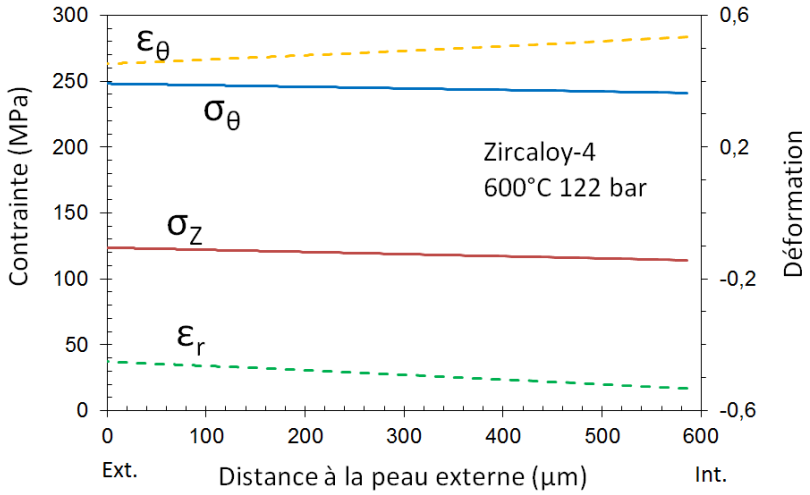


FIGURE III.67 – Profil dans l'épaisseur des contraintes et déformations ($\epsilon_M^* = 0{,}41$) — Simulation EF de l'essai de fluage sous vapeur à 600 °C sous 122 bar de pression interne sur Zircaloy-4.

III.C.2.3 Conclusion

Dans cette section, les effets de la taille de maille et du pas de temps ont été évalués. Le modèle EF est considéré comme suffisamment robuste vis-à-vis de la taille de maille et la vitesse de fluage asymptotique est indépendante du pas de temps, seul le temps nécessaire à la structure pour atteindre un état quasi-stationnaire (vitesse de déformation constante) est influencé.

Le modèle EF a été testé par la simulation d'un cas simple où la gaine est monocouche : un essai de fluage sous pression interne dans le domaine monophasé α. Il reproduit correctement le comportement expérimental de la gaine. À noter dans ce cas simple de fluage, un modèle par différences finies fournit également des résultats satisfaisants.

Le modèle EF a donc été validé pour simuler le comportement en fluage de la gaine oxydée.

III.C.3 Résultats de simulation : fluage sous vide d'une gaine pré-oxydée

Dans un premier temps, le comportement en fluage axial sous vide d'une gaine pré-oxydée a été simulé (voir la section II.C). Pour rappel, la gaine en M5® a été préalablement oxydée 467 s sous vapeur à 1100 °C, puis a subi un traitement thermique sous vide de 1 min à 960 °C et un essai de fluage dans la foulée, à 900 °C. Le fluage sous une contrainte de traction de 13,5 MPa a été simulé.

Dans un premier temps, un modèle monocouche quasi-β a été utilisé dans le but de valider le calcul en traction. Plusieurs simulations ont ensuite été réalisées, à l'aide des trois modèles de gaine oxydée et des lois viscoplastiques disponibles.

- la loi quasi-β pour le substrat ;
- la loi $\alpha(O)$ ou celles tirées des études de Chow *et al.* et de Burton *et al.* pour la phase $\alpha(O)$;
- la loi ajustée pour la zircone.

Les épaisseurs des couches ont été choisies en accord avec les mesures d'épaisseur faites par microscopie optique sur coupes (*post mortem*) et sont rappelées dans la table III.14. Deux épaisseurs de la couche $\alpha(O)$ ont été testées, 50 et 70 µm. Elles correspondent approximativement aux épaisseurs en début et en fin d'essai de fluage.

		Épaisseur (µm)	
		ZrO_2	$\alpha(O)$
Mesures expérimentales	Après oxydation	26±3	43±6
	Après fluage	23±2	75±7
Bicouche quasi-$\beta + \alpha(O)_{2-4}$		0	35
Bicouche quasi-$\beta + \alpha(O)_{2-7}$		0	50 et 70
Tricouche quasi-$\beta + \alpha(O)_{2-7} + ZrO_2$		25	70

TABLE III.14 – Épaisseurs des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$, mesurées expérimentalement et choisies pour la simulation EF — Essai de fluage axial sous vide sur gaine en M5® pré-oxydée sous vapeur.

Vitesses de fluage et niveau de renfort structurel

Les résultats de simulation sont rassemblés avec les données expérimentales sur la figure III.68. Premier constat, le modèle bicouche quasi-$\beta^{\text{Trego}} + \alpha(O)_{2-4}$, quelle que soit la loi viscoplastique retenue pour la phase $\alpha(O)$, prévoit un renfort limité, n'excédant pas un facteur 10 et par conséquent bien inférieur au renfort observé expérimentalement, de l'ordre d'un facteur 1000.

Les renforts estimés par le modèle quasi-$\beta^{\text{Trego}} + \alpha(O)_{2-7}$, avec la loi $\alpha(O)$ ou celle tirée de Chow *et al.* [211], sont quasiment identiques et plus proches du renfort expérimental, qui reste néanmoins 10 fois supérieur.

À l'inverse, en se basant sur la loi de fluage de Burton *et al.* [209], un renfort supérieur à celui expérimental est calculé. Le modèle tricouche quasi-$\beta^{\text{Trego}} + \alpha(O)_{2-7}^{\text{Etude}} + ZrO_2^{\text{Ajust}}$ prévoit également un renfort supérieur.

Bien qu'aucun modèle ne soit complètement satisfaisant à ce stade, la simulation numérique prévoit bien des niveaux de renforts élevés pour des épaisseurs de phase $\alpha(O)$, et éventuellement de zircone, faibles ($\sim 10\,\%$ de l'épaisseur totale).

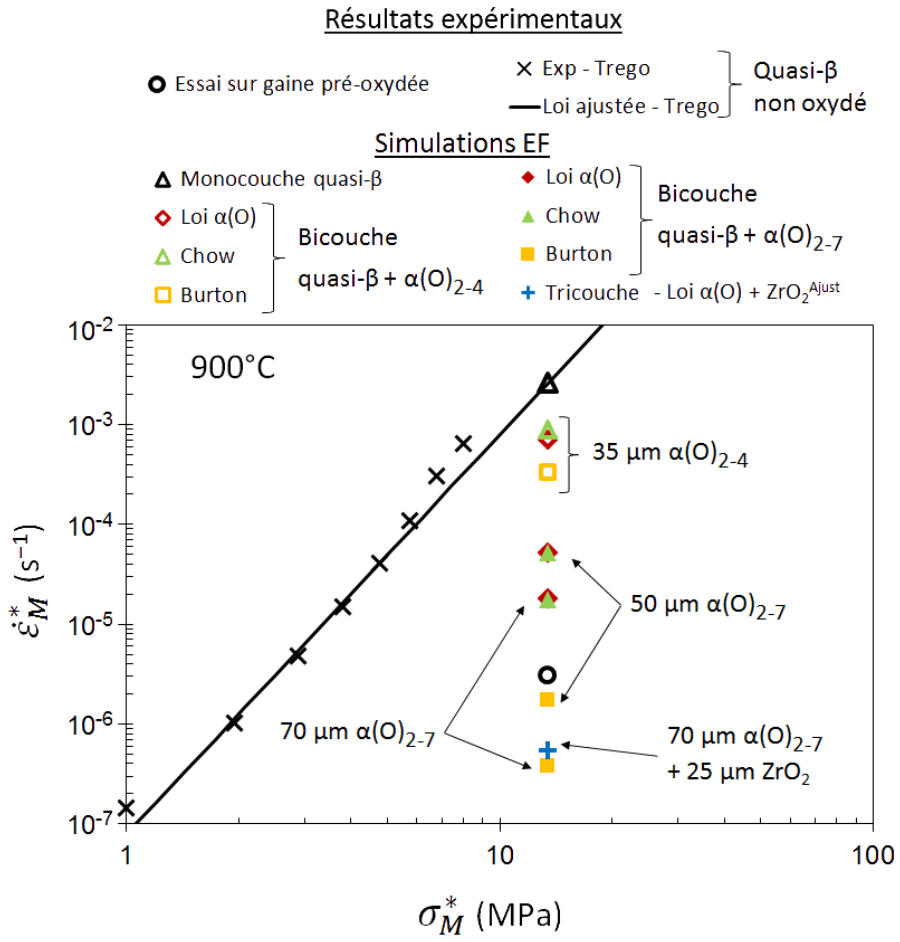


FIGURE III.68 – Vitesse de déformation équivalente en fonction de la contrainte équivalente, fluage sous vide à 900 °C — Résultats expérimentaux sur M5® après traitement thermique sous vide à 960 °C (état quasi-β) après (ou non) pré-oxydation sous vapeur à 1100 °C (voir la section II.C) — Simulations EF sur modèles bicouche et tricouche.

Niveau et distribution des contraintes dans l'épaisseur

Les profils de la contrainte axiale dans l'épaisseur, calculés selon les différents modèles, sont donnés sur la figure III.69. On remarque que les gradients de contraintes sont élevés. La contrainte est de l'ordre de quelques mégapascals dans la phase quasi-β mais elle augmente de manière exponentielle avec la teneur en oxygène dans la phase $\alpha(O)$.

Le niveau de contrainte est d'autant plus élevé que le renfort simulé est élevé. Le renfort est piloté par le transfert de charge vers les couches résistantes, qui sera d'autant plus important que le contraste entre la résistance au fluage de ces couches et celle du substrat sera élevée. À cette température, c'est la zircone qui montre la plus grande résistance au fluage.

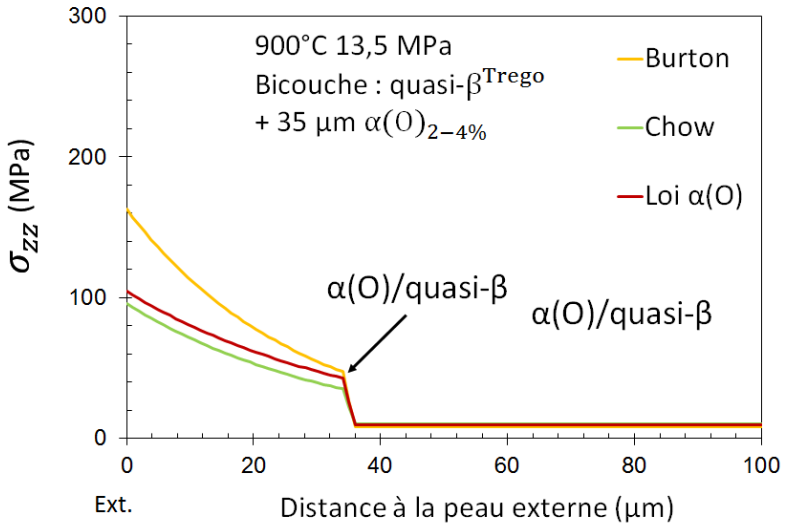
Les valeurs de la contrainte axiale σ_{zz} dans chaque couche sont données dans la table III.15. Pour la couche $\alpha(O)$, la valeur de contrainte n'a pas été relevée au niveau des interfaces, mais à proximité des interfaces. Les vitesses de déformation correspondant à ces contraintes ont été calculées à l'aide des lois-puissance identifiées pour chaque couche. On constate que la vitesse de déformation est uniforme dans l'épaisseur. Ainsi, les conditions aux limites définies aboutissent à une simulation équivalente à une homogénéisation avec une hypothèse de Taylor (vitesse de déformation homogène).

Nous constatons que la reproduction du renfort expérimental par la simulation nécessite des niveaux de contraintes très élevés dans la couche $\alpha(O)$ et celle de zircone, supérieurs à 100 MPa. La signification physique de tels niveaux de contraintes sera discutée plus avant dans cette section. Mais avant cela, intéressons-nous aux résultats de la simulation des essais de fluage sous vapeur.

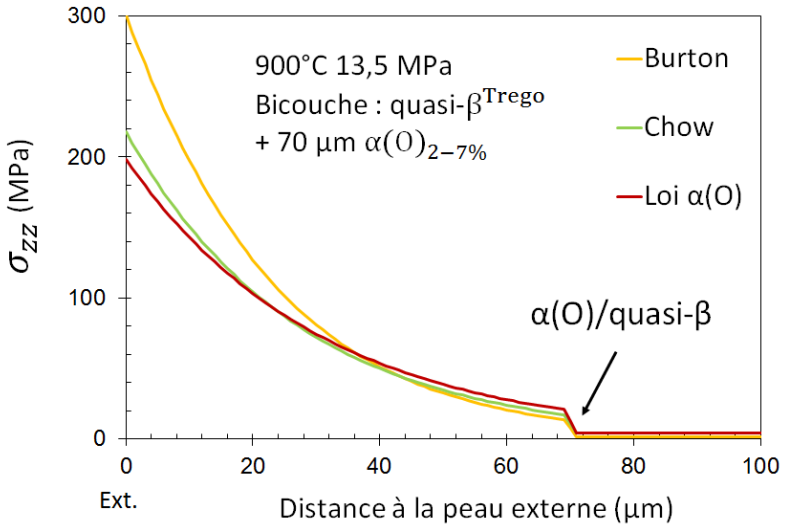
	ZrO_2	$\alpha(O)$		Quasi-β	Gaine oxydée
		$w_O = 6{,}93\,\%$	$w_O = 2{,}07\,\%$		(stratifiée)
σ_{zz} (MPa)	176,2	9,63	90,88	1,68	13,5
$\dot{\epsilon}_{zz}$ (s^{-1})	$5{,}36 \times 10^{-7}$	$5{,}36 \times 10^{-7}$	$5{,}36 \times 10^{-7}$	$5{,}36 \times 10^{-7}$	$5{,}36 \times 10^{-7}$

TABLE III.15 – Valeurs de σ_{zz} prédites par le modèle EF quasi-β^{Trego} + 70 µm $\alpha(O)^{\text{Etude}}_{2-7}$ + 25 µm ZrO_2^{Ajust} dans les différentes couches et vitesses de fluage théoriquement correspondantes (d'après les lois-puissance) — Comparaison avec la vitesse de fluage prédite pour la gaine oxydée.

a)



b)



c)

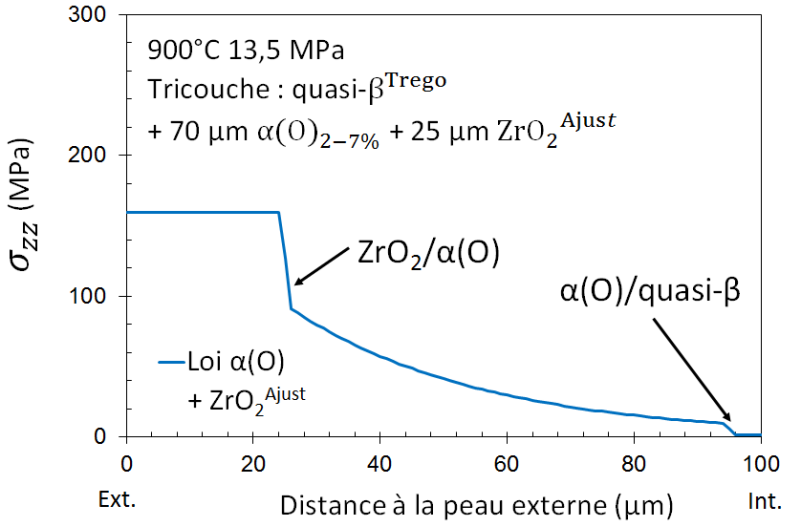


FIGURE III.69 – Profil dans l'épaisseur de la contrainte axiale σ_{zz} — Simulations EF d'un essai de fluage en traction axiale sous 13,5 MPa à 900 °C, a) modèle bicouche quasi-$\beta^{\text{Trego}} + \alpha(O)_{2-4}$, b) modèle bicouche quasi-$\beta^{\text{Trego}}+\alpha(O)_{2-7}$ et c) modèle tricouche quasi-$\beta^{\text{Trego}}+\alpha(O)_{2-7}+\text{ZrO}_2^{\text{Ajust}}$.

III.C.4 Résultats de simulation : fluage sous vapeur

Le travail de simulation EF a porté sur les essais de fluage sous vapeur et sous pression interne, à haute température, au cours desquels un ralentissement rapide de la déformation a été observé. Réalisés dans le dispositif EDGAR, ces essais ont été décrits et étudiés dans la section II.B.5 et l'annexe confidentielle A. Les caractéristiques des essais sur Zircaloy-4 sont rappelées dans la table III.16.

Les résultats de simulation sont présentés en détail pour une condition d'essai (Zircaloy-4, 1100 °C, 5 bar). Pour les autres essais, seules les prédictions des vitesses de fluage sont données, les résultats étant similaires.

Essai	Température (°C)	Pression (bar)	Contrainte équivalente (MPa)	Durée (s)
Zy4-1100-1	1100	5	2,8	602
Zy4-1000-4	1000	6	3,5	1425

TABLE III.16 – Caractéristiques des essais de fluage sous vapeur et sous pression interne simulés.

III.C.4.1 Fluage sous vapeur du Zircaloy-4 à 1100 °C

Évolution de la vitesse de fluage au cours du temps

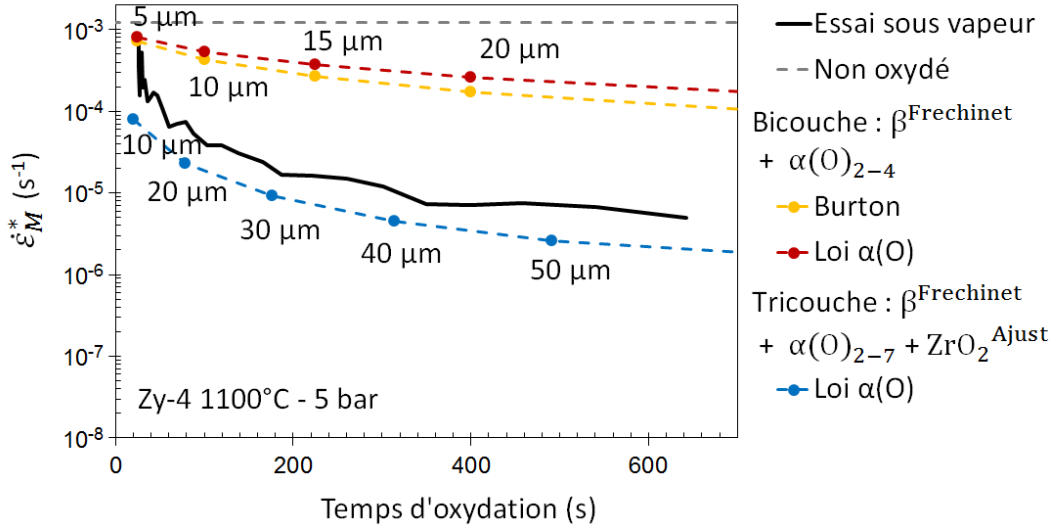
Sur la figure III.70, l'évolution expérimentale de la vitesse de fluage est comparée à celles prédites par les trois modèles, pour les différentes lois de fluage décrivant le comportement de la phase $\alpha(O)$. C'est le temps d'oxydation à la température d'essai qui est reporté en abscisse. Il correspond au temps d'essai de fluage incrémenté d'environ 25 s.

Le modèle $\beta+\alpha(O)_{2-4}$ échoue dans la prédiction de l'évolution expérimentale de la vitesse de fluage, le renfort simulé est faible et augmente peu au cours du temps.

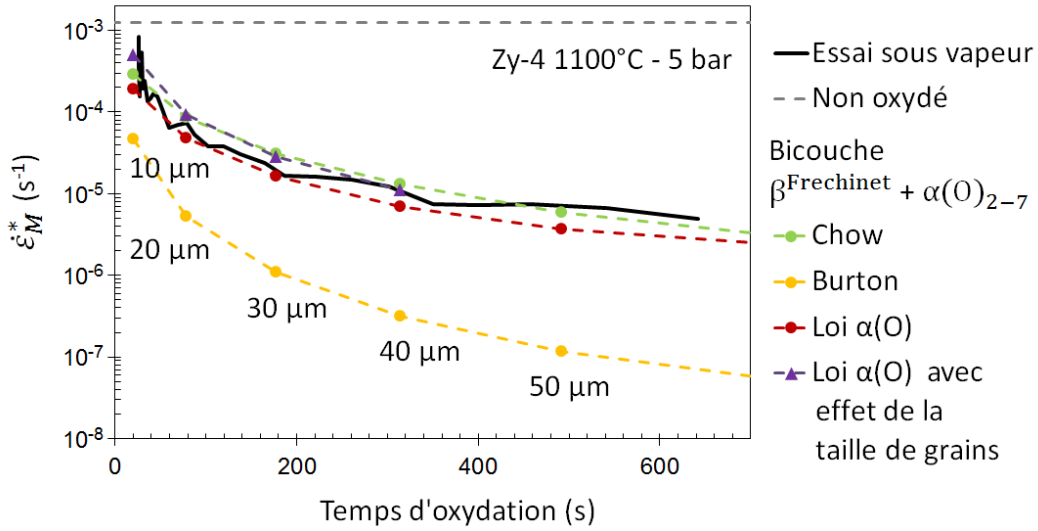
Le modèle, pour lequel l'intégralité de la couche $\alpha(O)$ contribue mécaniquement, donne de bons résultats lorsque la loi $\alpha(O)$ ou celle de Chow *et al.* sont employées. Ces deux lois aboutissent à des résultats très proches. Par contre, la loi établie par Burton *et al.* conduit à une diminution de la vitesse de fluage plus rapide que celle observée expérimentalement.

Enfin, nous remarquons que l'ajout d'une couche de zircone fournit un incrément de renfort limité (facteur 2) par rapport à la seule prise en compte de la couche de phase $\alpha(O)$. Le renfort global résultant est légèrement supérieur au résultat expérimental mais leurs deux évolutions au cours du temps sont comparables.

Il apparaît donc que c'est le modèle $\beta^{\text{Frechinet}} + \alpha(O)_{2-7}$, avec la loi $\alpha(O)$ ou la loi de Chow *et al.* qui donne le meilleur résultat, et non le modèle $\beta^{\text{Frechinet}} + \alpha(O)_{2-4}$, prenant en compte les données obtenues sur la rupture des matériaux « modèles ».



a) Modèles bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-4}$ et tricouche $\beta + \alpha(O)_{2-7} + ZrO_2$



b) Modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$

FIGURE III.70 – Évolution de la vitesse de fluage au cours du temps, essai de fluage sur Zircaloy-4 sous vapeur et sous 5 bar de pression interne à 1100 °C — Résultat expérimental, prédiction pour une gaine non oxydée [1] et résultats de simulations EF.

Effet potentiel de la sensibilité à la taille de grains

La loi $\alpha(O)$ intègre un régime de fluage linéaire. Lors de la caractérisation des matériaux « modèles », nous n'avons pas été en mesure de déterminer si le mécanisme de déformation dans ce régime est sensible à la taille de grains et nous avons alors fait l'hypothèse que le mécanisme n'y était pas sensible.

Nous avons évalué si conserver cette hypothèse avait, ou non, un impact significatif sur les résultats de simulation. Pour cela, nous avons modifié la loi $\alpha(O)$ en ajoutant, dans le régime linéaire, une sensibilité envers la taille de grains à la puissance 3, pour décrire un régime d'écoulement diffusionnel de type Coble. La taille de grains de référence est prise égale à 66 µm, en accord avec l'étude faite dans la section III.B.4.2. En se basant sur les observations faites dans la section III.A.2, la taille des grains de la couche $\alpha(O)$ est considérée égale à l'épaisseur de la couche.

D'après la figure III.70, l'ajout d'un effet de la taille de grains modifie légèrement les résultats de simulation du modèle $\beta^{\text{Frechinet}} + \alpha(O)^{\text{Etude}}_{2-7}$. Les vitesses de fluage prédites sont environ deux fois plus élevées et l'écart diminue logiquement quand l'épaisseur de la couche, et avec elle la taille de grains, augmentent. Cet effet limité peut s'expliquer par les niveaux de contraintes élevées, le régime de dislocations doit prédominer dans la plus grande partie de la couche $\alpha(O)$.

En conclusion, l'existence éventuelle d'une sensibilité à la taille de grains dans le régime linéaire de la loi $\alpha(O)$ ne remet pas en cause de manière significative les résultats et conclusions de l'étude numérique présentée dans cette partie.

Niveau et distribution des contraintes dans l'épaisseur

Un exemple de profil dans l'épaisseur de la contrainte principale σ_θ est visible sur la figure III.71. Les interfaces sont clairement mises en évidence par les forts gradients de contraintes qui y sont situés. Avec de tels gradients, on peut s'inquiéter d'un éventuel écrantage dû à la discrétisation spatiale. La contrainte maximale prédite par la simulation dans la phase $\alpha(O)$, au niveau de l'interface $\alpha(O)/ZrO_2$ où la teneur en masse est de 7 %, est de 109,5 MPa. En se basant sur la vitesse de fluage globale et la loi $\alpha(O)$, la contrainte théorique attendue est égale à 110,7 MPa. L'erreur causée par la discrétisation spatiale — taille de maille de 2 µm — est donc inférieure à 1 %. Les valeurs de contraintes prédites à proximité des interfaces peuvent donc être utilisées et discutées avec confiance.

La résistance exponentielle avec la teneur en oxygène de la phase $\alpha(O)$ se traduit par une contrainte suivant la même évolution. Dans la phase β et la zircone, la contrainte est quasi-constante [8] car les phases sont décrites comme homogènes.

Dans le cas du tricouche, les contraintes sont plus élevées dans la phase $\alpha(O)$ que dans la zircone, autrement dit la phase $\alpha(O)$ est plus résistante au fluage que la zircone. C'est un résultat opposé à celui de la simulation du fluage en traction axiale sous vide à 900 °C de la gaine pré-oxydée. L'explication se trouve dans la différence entre les énergies d'activation des lois de fluage utilisées, de l'ordre de $200-300\,\text{kJ mol}^{-1}$ pour la phase $\alpha(O)$ contre $500\,\text{kJ mol}^{-1}$ dans la zircone. La résistance au fluage de cette dernière phase augmente donc plus rapidement lorsque la température diminue.

Pour le profil de contraintes prédit dans l'épaisseur par le modèle tricouche et présenté sur la figure III.72, nous avons calculé les vitesses de déformation correspondantes selon les lois-puissance choisies dans la simulation pour chaque phase. À la différence de l'essai en traction axiale sous vide, le profil de la vitesse de déformation n'est pas plat. Il est comparé au profil de vitesse attendu dans l'épaisseur d'une gaine monophasée β sous pression interne fluant à la même vitesse de déformation macroscopique (donc sous une pression plus faible, la phase β seule étant moins résistante au fluage).

8. En pression interne, un gradient de la contrainte existe dans l'épaisseur même pour un matériau homogène.

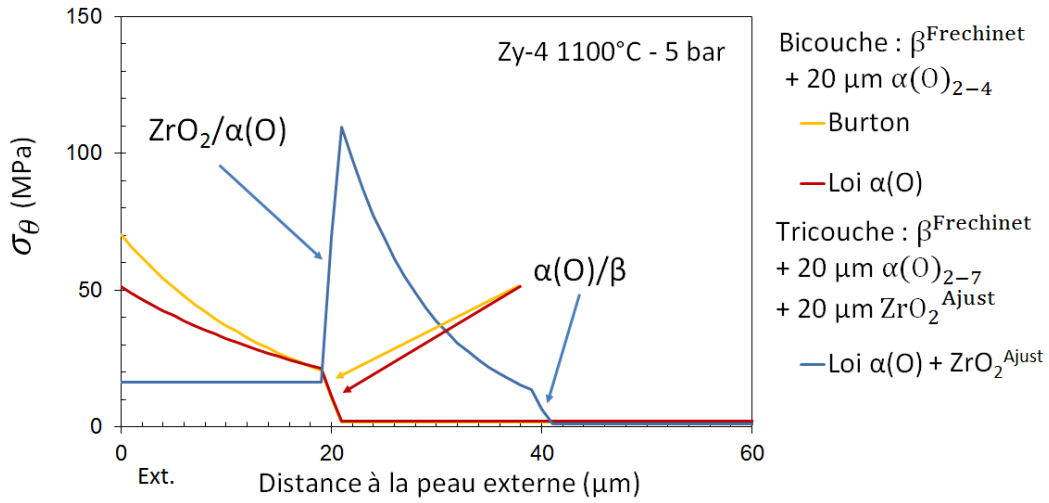


FIGURE III.71 – Profil dans l'épaisseur de la contrainte principale σ_θ — Simulations EF du fluage sur Zircaloy-4 sous 5 bar de pression interne à 1100 °C.

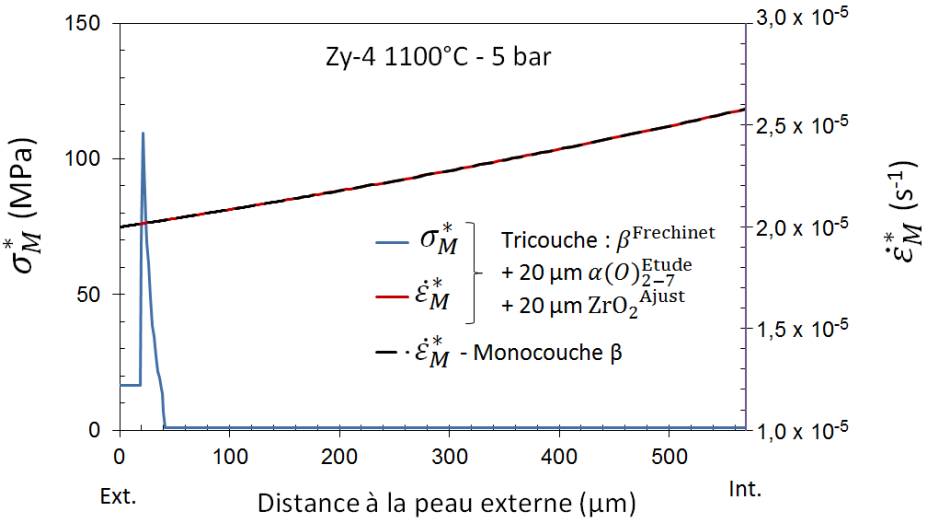
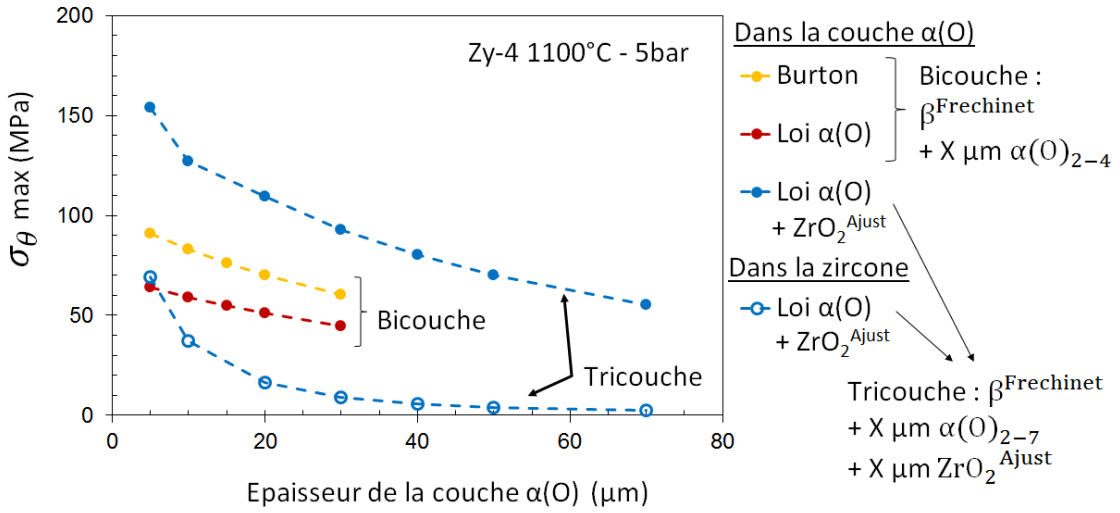
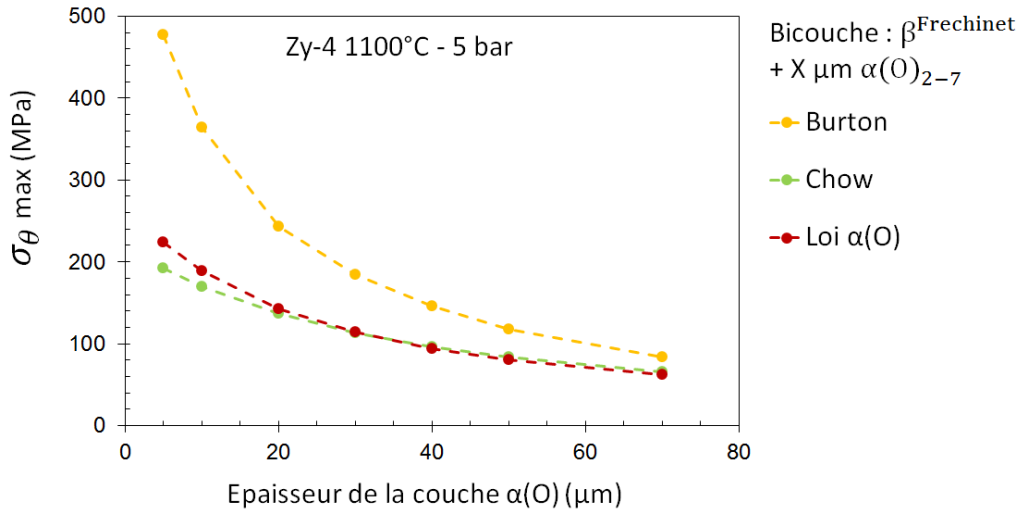


FIGURE III.72 – Profils dans l'épaisseur de la contrainte σ^*_M et de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}^*_M$ — Modèle tricouche $\beta^{\text{Frechinet}} + 20\,\mu\text{m}\ \alpha(O)^{\text{Frechinet}}_{2-7} + 20\,\mu\text{m}\ \text{ZrO}_2^{\text{Ajust}}$ simulant l'essai de fluage sous vapeur sur Zircaloy-4 sous 5 bar de pression interne à 1100 °C et modèle monocouche $\beta^{\text{Frechinet}}$ simulant un essai sous pression interne sur gaine monophasée β fluant à une vitesse macroscopique équivalente.



a) Modèles bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-4}$ et tricouche $\beta + \alpha(O)_{2-7} + \mathrm{ZrO_2}$



b) Modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$

FIGURE III.73 – Contrainte circonférentielle σ_θ maximale dans la couche de phase $\alpha(O)$ et dans la couche de zircone en fonction de l'épaisseur totale de la couche $\alpha(O)$ — Simulations EF du fluage sur Zircaloy-4 sous 5 bar de pression interne à 1100 °C.

Les profils de vitesse sont identiques, ce qui indique que, tel que le modèle numérique est implémenté, la présence de couches aux propriétés mécaniques différentes ne modifie pas le profil dans l'épaisseur de la vitesse de déformation d'une gaine sous pression interne. Seul le profil de contrainte est modifié. Ainsi, les conditions aux limites définies aboutissent à une simulation comparable à une homogénéisation avec une hypothèse de Taylor (vitesse de déformation homogène).

Les valeurs maximales de la contrainte σ_θ dans la couche de phase $\alpha(O)$ (et dans la phase de zircone lorsqu'elle est modélisée) ont été relevées pour chaque simulation. Leurs évolutions en fonction des épaisseurs des couches — donc au cours du temps — sont visibles sur la figure III.73.

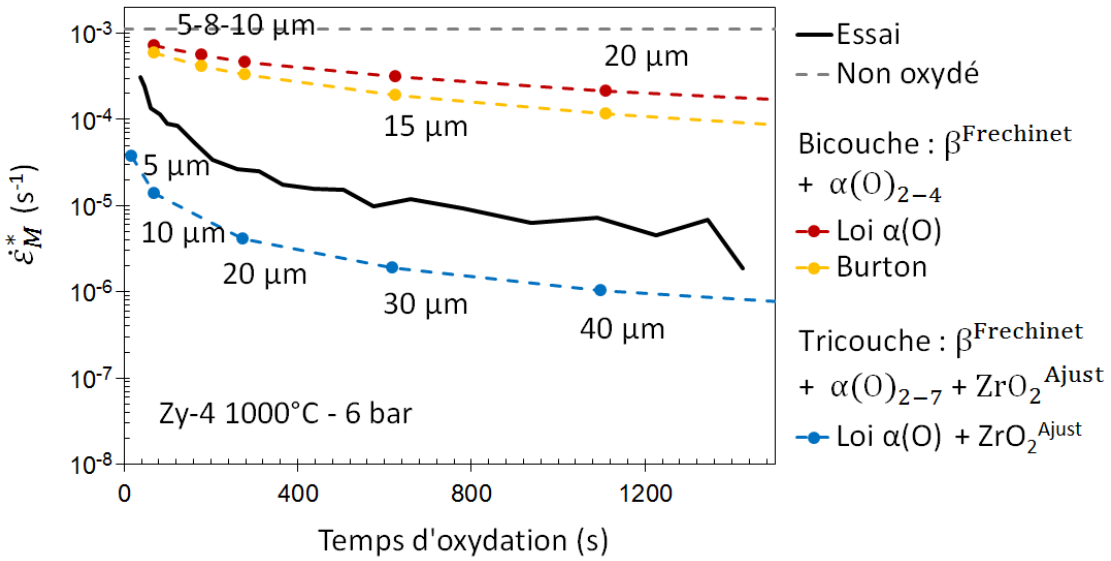
Le niveau de contrainte est d'autant plus élevé que les épaisseurs sont fines. Ainsi, pour une épaisseur de 5 µm, la contrainte dans la phase $\alpha(O)$ atteint plusieurs centaines de mégapascals (jusqu'à 500 MPa pour le modèle $\beta^{\text{Frechinet}} + \alpha(O)_{2-7}^{\text{Burton}}$).

L'écart entre la contrainte maximale dans la phase $\alpha(O)$ et celle dans la zircone est plus faible lorsque les épaisseurs sont fines. Cela est dû à la différence de coefficients de Norton entre les deux phases (1,5 contre 5) : le transfert de charge vers la zircone est d'autant plus élevé que le niveau de contrainte global est élevé, c'est-à-dire que les épaisseurs sont faibles.

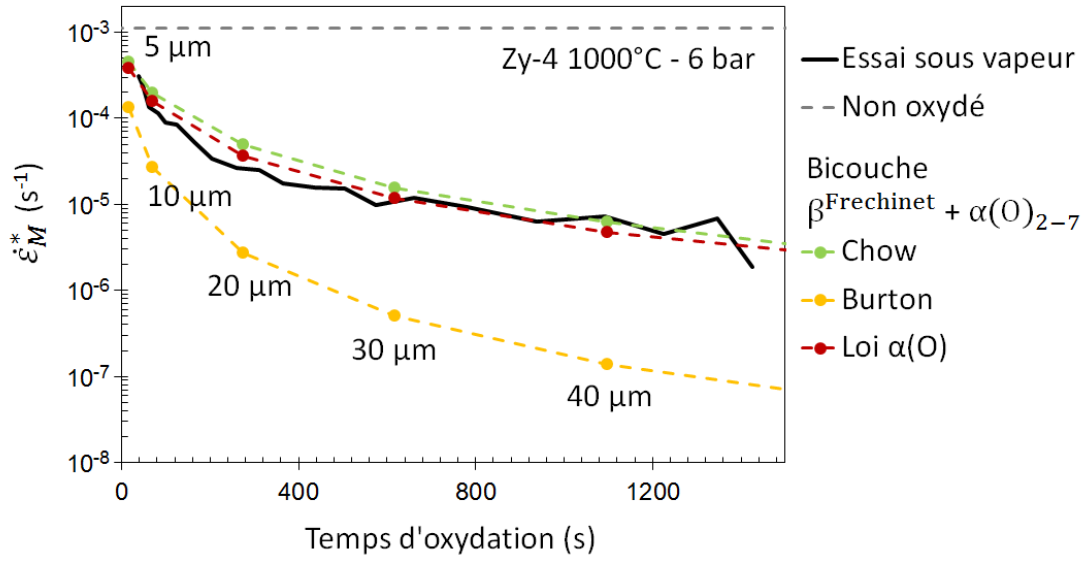
III.C.4.2 Autres essais de fluage sous vapeur simulés

Les autres essais de fluage réalisés dans le dispositif EDGAR et présentant un durcissement progressif de la gaine ont été simulés numériquement (voir la table III.16). Pour l'essai à 1000 °C sur Zircaloy-4, la comparaison entre les résultats expérimentaux et les prédictions des différents modèles est visible sur la figure III.74. Les résultats concernant l'alliage M5® sont donnés dans l'annexe confidentielle E.

La comparaison pour l'essai sur Zircaloy-4 à 1000 °C conduit aux mêmes observations que l'essai à 1100 °C. Ainsi, le modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-4}$ prévoit un durcissement faible et éloigné de la valeur expérimentale. À l'opposé, les résistances au fluage, selon les modèles tricouche $\beta + \alpha(O)_{2-7} + \text{ZrO}_2^{\text{Ajust}}$ et bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$ avec la loi de Burton, sont supérieures à la valeur expérimentale. Le modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$ reproduit de manière satisfaisante le comportement expérimental de la gaine qui s'oxyde.



a) Modèles bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-4}$ et tricouche $\beta + \alpha(O)_{2-7} + \mathrm{ZrO_2}$



b) Modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$

FIGURE III.74 – Évolution de la vitesse de fluage au cours du temps, essai de fluage sur Zircaloy-4 sous vapeur et sous 6 bar de pression interne à 1000 °C — Résultat expérimental, prédiction pour une gaine non oxydée [1] et résultats de simulations EF.

III.C.5 Discussion

La comparaison des résultats de simulation et expérimentaux apporte plusieurs enseignements et soulève plusieurs interrogations.

Premièrement, le modèle $\beta + \alpha(O)_{2-4}$, qui intègre les données obtenues sur la rupture des matériaux « modèles » et la transition ductile/fragile autour de 4 % en masse, ne permet pas de prédire le renfort apporté par l'oxydation. Dans les différentes conditions testées, ce modèle prévoit des renforts limités —de l'ordre d'un facteur 10 — et nettement inférieurs aux renforts observés expérimentalement (de 100 à 1000).

Il est par contre possible de reproduire de manière satisfaisante le comportement expérimental en fluage sous vapeur, en considérant que la couche de phase $\alpha(O)$, dans son intégralité, apporte une contribution mécanique (modèle $\beta + \alpha(O)_{2-7}$). Il est nécessaire alors de décrire le comportement viscoplastique de la couche $\alpha(O)$ à l'aide de la loi $\alpha(O)$, identifiée au cours de cette étude, ou de la loi de fluage établie par Chow *et al.* [211], toutes deux extrapolées aux fortes teneurs en oxygène.

Néanmoins, pour l'essai de fluage sous vide sur gaine pré-oxydée, la prédiction du renfort de ce modèle, avec ces deux lois, est significativement plus faible (facteur 10) que la valeur expérimentale. Avec la loi de Burton *et al.*, la prédiction de renfort est près de 100 fois supérieure au renfort expérimental. Les résultats de simulation sont donc particulièrement sensibles à la valeur de λ et au comportement extrapolé aux fortes teneurs en oxygène (> 4 % en masse).

Ajouter la contribution de la zircone, en utilisant une loi de fluage dont la pertinence est discutable, conduit à un renfort supplémentaire, limité pour les essais sous vapeur (facteur 2) mais élevé pour l'essai sous vide sur gaine pré-oxydée (facteur 100). Dans les deux cas, la résistance au fluage de la gaine oxydée est sur-estimée. Étant donné les bons résultats des modèles bicouches $\beta + \alpha(O)_{2-7}^{\text{Etude/Chow}}$, une identification inverse du comportement de la zircone est écartée car elle n'apporterait pas une amélioration significative de la prédiction du comportement viscoplastique d'une gaine oxydée.

Nous remarquons que ces résultats valident *a posteriori* l'hypothèse que les comportements mécaniques des phases $\alpha(O)$ formées dans le Zircaloy-4 et le M5® sont comparables. En effet, l'un des modèles prédit de manière satisfaisante le comportement des deux alliages.

Pour prédire le comportement viscoplastique expérimentale de la gaine oxydée, il apparaît nécessaire de supposer que la couche $\alpha(O)$ est non fissurée, même partiellement, pour expliquer le renfort. C'est une condition suffisante pour les essais sous vapeur, mais insuffisante pour l'essai de fluage sous vide sur gaine pré-oxydée.

Pour les essais de fluage sous vapeur, l'intégrité de la couche $\alpha(O)$ en température n'a pu être confirmée par des observations métallographiques. Par contre, de nombreuses fissurations ont été observées dans la couche de phase $\alpha(O)$ de la gaine pré-oxydée et testée en fluage sous vide. Le moment où sont apparues ces fissures reste indéterminé mais la cohérence entre les différents éléments — renfort expérimental considérable, plus élevé sous vide que sous vapeur, résultats de simulation — suggèrent que ces fissures sont apparues peu de temps avant la rupture, malgré le passage à la température ambiante entre la pré-oxydation et l'essai de fluage.

La tenue mécanique de l'intégralité de la couche $\alpha(O)$ reste en contradiction avec nos observations sur la rupture des matériaux « modèles ». Cette tenue est de plus surprenante si l'on considère les niveaux de contrainte correspondants, qui atteignent environ 200 MPa dans la zone la plus enrichie en oxygène, selon les modèles numériques les plus pertinents ($\beta + \alpha(O)_{2-7}$ avec la loi $\alpha(O)$ ou celle de Chow *et al.*).

Une première explication pourrait reposer sur l'existence de contraintes internes générées par l'oxydation. Le changement de volume causé par la transformation de phase métal/oxyde et l'entrée d'oxygène dans la phase $\alpha(O)$ imposent aux couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ un

état de compression. Le niveau de contrainte ainsi créé n'est pas connu à haute température mais pourrait annuler partiellement l'effort de traction auquel sont soumises les deux couches lors d'un essai sous pression interne. Pour l'essai sous vide sur gaine pré-oxydée, le renfort apporté par les couches, plus élevé que ceux sous vapeur, laisse également supposer que des contraintes internes pourraient également être présentes. Cependant, l'histoire thermo-mécanique complexe de la gaine ne permet pas de discuter plus amplement ce point.

La différence de renfort en fluage axial en fluage sous pression interne pourrait ainsi être expliquée par des niveaux de contraintes internes différents. Mais l'écart peut aussi être dû aux propriétés mécaniques sans doute anisotropes de la zircone et de la phase $\alpha(O)$. Pour cette dernière, nous avons mis en évidence une texture prononcée. Enfin, nous ne pouvons exclure une interaction plus forte entre l'oxydation et la déformation viscoplastique dans le cas des essais sous vapeur, où ces deux phénomènes sont simultanés.

III.C.6 Conclusion

Nous avons implémenté sous Cast3m et testé plusieurs modèles, décrivant le comportement viscoplastique de la gaine oxydée. Ils font tous l'hypothèse d'un comportement isotrope des différentes phases et l'approche adoptée découple l'oxydation et le comportement mécanique. Un premier modèle bicouche, $\beta + \alpha(O)_{2-4}$, supposait que seule la moitié de la couche $\alpha(O)$ la moins enrichie en oxygène, conformément à nos observations sur matériaux « modèles », contribue à la tenue en fluage. Le modèle bicouche $\beta + \alpha(O)_{2-7}$ supposait que toute la couche de phase $\alpha(O)$ contribue tandis que dans le modèle tricouche $\beta + \alpha(O)_{2-7} + \mathrm{ZrO_2}$, la zircone participe également à la tenue mécanique.

- Les modèles $\beta+\alpha(O)_{2-4}$ et $\beta+\alpha(O)_{2-7}+\mathrm{ZrO_2}$ ne prédisent pas de manière satisfaisante l'évolution de la vitesse de fluage au cours des essais de fluage sous vapeur, le premier sous-estime le renfort tandis que le second le sur-estime.
- Le modèle bicouche $\beta+\alpha(O)_{2-7}$, avec la loi $\alpha(O)$ identifiée dans cette étude ou celle de Chow *et al.*, prédit correctement le renfort induit par l'oxydation à haute température. Ceci suggère que c'est bien l'intégralité de la couche de phase $\alpha(O)$ qui contribue à la tenue mécanique.
- Cependant, cela reste contraire aux observations faites sur matériaux « modèles », fragiles au-delà d'environ 4 % en masse d'oxygène. De plus, la prédiction du renfort expérimental nécessite des niveaux de contraintes élevés dans la couche $\alpha(O)$, pouvant atteindre 200 MPa.
- Cette incohérence peut provenir d'un phénomène non pris en compte jusque là. Ainsi, l'oxydation génère des contraintes internes de compression dans les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$, qui pourraient annuler partiellement l'effort de traction vu par ces couches.
- Une forte anisotropie des propriétés mécaniques de la phase $\alpha(O)$, non prise en compte par la simulation, pourrait aussi conduire à une répartition réelle de la contrainte différente dans l'épaisseur.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Parmi les scénarios accidentels étudiés pour les REP, le scénario APRP implique un chargement thermo-mécanique sévère appliqué aux gainages métalliques, constituant la première barrière de confinement du combustible, dans une atmosphère oxydante de vapeur d'eau. Les démonstrations de sûreté s'appuient sur des lois de comportement établies pour les alliages de zirconium. Pour cette raison, il est nécessaire de caractériser toujours plus finement le comportement mécanique à haute température des alliages de zirconium dans des conditions se rapprochant de celles d'un APRP.

Le comportement en fluage sous vapeur d'eau à haute température et sous pression interne des gaines en alliages de zirconium a fait l'objet de ce travail de thèse. **Une attention particulière a été portée sur la mise en évidence et sur la modélisation de l'effet de l'oxydation sur le comportement en fluage**. Dans cette optique, nous avons étudié le comportement mécanique de la phase α fortement enrichie en oxygène (jusqu'à 30 % atomiques), qui apparaît après une forte oxydation des gaines en milieu vapeur.

Mise en évidence de l'effet de l'oxydation sur le comportement en fluage à haute température

L'effet de l'oxydation a été mis en évidence grâce à la comparaison entre les résultats de fluage axial sous vide [1] [2] [3] d'une part, et ceux de fluage sous pression interne sous vapeur obtenus dans le dispositif EDGAR d'autre part. Nous avons utilisé un modèle mécanique isotrope pour cette comparaison, après avoir démontré — dans le cadre spécifique de la comparaison entre traction axiale et pression interne — qu'il n'est pas nécessaire de prendre explicitement en compte le caractère anisotrope des propriétés mécaniques pour décrire par des contraintes et déformations équivalentes les deux types d'essais.

Dans les domaines α et $\alpha + \beta$, aucun effet significatif de l'oxydation n'est mis en évidence sur le comportement en fluage sous vapeur, ce qui est cohérent avec les faibles niveaux d'oxydation des gaines testées. Les lois de fluage sous vide prédisent de manière satisfaisante le comportement en fluage sous pression interne sous vapeur dans le domaine α tandis que la différence de temps de maintien avant fluage explique au premier ordre les écarts entre les essais sous vide et sous vapeur dans le domaine biphasé.

Dans le domaine β ($> 1000\,°C$), les données existantes et les essais de fluage supplémentaires, conduits sous vapeur ou sous vide sur gaine pré-oxydée, **mettent en évidence l'effet significatif de l'oxydation sur le comportement en fluage**. Il se manifeste par une résistance au fluage sous vapeur augmentant de manière continue au cours du temps et jusqu'à 200 fois supérieure à celle d'une gaine non oxydée. Les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ représentent une fraction significative de l'épaisseur de la gaine oxydée (jusqu'à 20 %). L'augmentation au cours du temps de la résistance au fluage est ainsi associée à la croissance des deux couches.

Modélisation du comportement en fluage de la gaine oxydée

Afin de prédire le comportement en fluage de la gaine oxydée, qui est un matériau stratifié, nous avons adopté une modélisation se basant sur les comportements respectifs de ses trois couches : substrat β, $\alpha(O)$ et zircone. Une synthèse bibliographique a montré que le comportement mécanique à haute température du substrat β était connu, mais que ceux de la phase $\alpha(O)$ et de la zircone étaient peu documentés. Nous avons choisi de caractériser finement le comportement de la phase $\alpha(O)$, autrement dit celui de la phase α contenant de 10 à 30 % atomiques d'oxygène.

Caractérisation du comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$

Des gaines « modèles », contenant de 2 à 5,8 % en masse d'oxygène (de 10 à 26 % atomiques) ont été produites. Une étude microstructurale a permis de vérifier que ces matériaux sont globalement représentatifs de la phase $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée. Des essais de fluage en traction axiale ont été réalisés sous vide à haute température sur de tels matériaux enrichis. **Nous avons ainsi obtenu des résultats expérimentaux inédits sur l'effet de l'oxygène, présent en forte concentration, sur le comportement viscoplastique et sur la rupture de la phase α d'un alliage de zirconium.**

- Comportement viscoplastique de la phase $\alpha(O)$

Le comportement viscoplastique a été étudié jusqu'à 3,2 % en masse d'oxygène. **La résistance au fluage de la phase $\alpha(O)$ est nettement supérieure, d'un facteur 100 à 10 000, à celles des alliages de zirconium à l'état de réception et croît exponentiellement avec la teneur en oxygène**. Deux régimes de fluage ont été observés. Des lois de fluage de type Norton, prenant en compte l'effet de l'oxygène, ont été ajustées.

Au-dessus de 6 MPa, un régime de type dislocations domine ($n \sim 5$). Les vitesses de fluage sont dans ce régime très sensibles à la teneur en oxygène : la résistance au fluage augmente d'environ une décade par pour-cent massique d'oxygène.

Pour les faibles contraintes, un régime linéaire de fluage est observé pour la première fois dans un alliage de zirconium enrichi en oxygène, sans qu'il ait été possible de déterminer le mécanisme de déformation (diffusionnel ou de glissement visqueux type Harper-Dorn). Compte-tenu du faible nombre de données expérimentales pour ce régime, une modélisation préliminaire de l'effet durcissant de l'oxygène est proposée : la résistance au fluage augmente d'environ une demi-décade par pour-cent massique d'oxygène.

- Comportement à rupture de la phase $\alpha(O)$

À haute température, la phase $\alpha(O)$ est ductile jusqu'à au moins 3,4 % en masse d'oxygène. La déformation uniforme peut dépasser 20 % et une ductilité locale est observée : cupules et forte réduction d'épaisseur. **À partir de 4,3 % en masse d'oxygène, la rupture est fragile** au-dessus de 1000 °C et mélange clivage et rupture intergranulaire. Des réseaux de marches de hauteur inférieure au micromètre ont été observés sans qu'il soit possible de les associer clairement à une rupture fragile ou une déformation viscoplastique.

Nous avons construit, à partir de ces résultats et de ceux de la littérature, une carte du mode de rupture de la phase α en fonction de la température et de la teneur en oxygène.

Modélisation du comportement viscoplastique d'une gaine oxydée

À l'aide des résultats obtenus sur la phase $\alpha(O)$, la modélisation par éléments finis du comportement en fluage à haute température de la gaine oxydée a été entreprise, sous diverses hypothèses.

Les résultats expérimentaux sont prédits de manière satisfaisante par un modèle supposant que l'intégralité de la couche $\alpha(O)$ apporte son renfort à la structure. Sous cette hypothèse, considérer une contribution de la zircone ne s'avère pas nécessaire pour reproduire le renfort expérimental. La prise en compte de la fragilité de la phase $\alpha(O)$ au-delà de 4 %, telle qu'observée expérimentalement, conduit à une sous-estimation de la résistance en fluage de la gaine oxydée.

Le travail de modélisation aboutit donc à une prédiction satisfaisante du comportement expérimental, mais au prix d'une contradiction avec la mise en évidence expérimentale d'une transition ductile/fragile dans le comportement de la phase $\alpha(O)$ autour de 4 % en masse d'oxygène aux températures considérées. Un phénomène supplémentaire, encore inconnu, doit donc être pris en compte. Nous proposons en perspectives plusieurs pistes pour le déterminer.

Perspectives

Parmi les nombreuses problématiques soulevées au cours de cette thèse, nous dégageons trois grands axes d'intérêt pour de futures études sur le comportement en fluage des alliages de zirconium et sur l'effet de l'oxygène.

Identification du mécanisme de déformation dans le régime linéaire

Au terme de cette étude, le mécanisme physique sous-jacent dans le régime de fluage linéaire observé pour la phase $\alpha(O)$ reste indéterminé. Les mécanismes de Coble, Harper-Dorn et Nabarro-Herring, ce dernier n'ayant jamais été observé à ce jour pour le zirconium, sont envisageables.

La voie la plus sûre pour déterminer le mécanisme présent passe par **la réalisation d'essais de fluage sur des matériaux à taille de grains contrôlée**, dans une gamme suffisamment large. L'étude de l'effet de la taille de grains dans le régime linéaire, croisée avec l'étude de la sensibilité envers la teneur en oxygène, permettrait :

- de déterminer l'effet durcissant de l'oxygène dans ce régime ;
- d'étudier le régime linéaire de fluage de la phase α à des températures élevées, pour lesquelles cette dernière n'existe pas sans l'ajout d'oxygène.

La fabrication des matériaux à taille de grains α contrôlée peut se faire via des traitements thermo-mécaniques, incluant une déformation à froid, favorisant la recristallisation du matériau [3]. De tels traitements pourraient être appliqués sur des matériaux, plus ou moins enrichis en oxygène, obtenus par élaboration directe, par exemple par fusion à l'arc d'un mélange de zirconium et de zircone. Toutefois cette approche risque d'être limitée par la faible aptitude à la déformation à froid du zirconium enrichi en oxygène.

Une autre option consisterait à réaliser les traitements thermo-mécaniques sur un zirconium non enrichi dans un premier temps. Il serait ensuite enrichi en oxygène à haute température, *in situ* dans le dispositif d'essai, via l'entrée contrôlée d'oxygène pur dans l'enceinte sous vide.

Compréhension de l'interaction oxygène-zirconium

Le comportement mécanique particulier de la phase $\alpha(O)$ pour les fortes teneurs en oxygène est le résultat d'une interaction entre l'oxygène et le zirconium encore mal comprise.

Concernant la viscoplasticité, nous nous sommes limités à une approche phénoménologique pour modéliser le durcissement apporté par l'oxygène à haute température. Une modélisation plus fine se heurte à la difficulté que posent les solutions solides concentrées. Par exemple l'hypothèse de l'absence d'interactions oxygène-oxygène n'est plus respectée. Deux approches pourraient être considérées pour modéliser l'effet durcissant de l'oxygène présent en forte concentration, à travers son interaction avec les dislocations :

- une friction du réseau plus élevée, due à une nature « moins » métallique des liaisons du réseau en présence d'oxygène ;
- un traînage visqueux des dislocations : l'oxygène peut former une atmosphère de Cottrell, qui peut accompagner la dislocation grâce à la diffusion rapide des atomes d'oxygène à haute température (à la différence de l'effet d'épinglage dans le zirconium vers 400 °C).

Une vérification de ces modèles par l'expérience, à haute température, devra être faite. La sonde atomique tomographique pourrait être utilisée pour vérifier l'existence d'atmosphères de Cottrell, après déformation à haute température et trempe à l'ambiante.

Concernant la rupture, le clivage et la rupture intergranulaire coexistent dans la phase $\alpha(O)$ d'après nos observations. Il serait intéressant de déterminer les facteurs — température et teneur en oxygène pour débuter — conduisant à la prépondérance de l'un ou l'autre de ces deux modes de rupture fragile.

Des informations plus locales seraient utiles pour mieux comprendre les conditions de la rupture fragile des alliages enrichis en oxygène. L'analyse par la technique EBSD des faciès de rupture permettrait par exemple de déterminer les plans de clivage. Ces plans pourraient être comparés aux plans « denses » en oxygène, calculés à partir des mises en ordre proposées dans la littérature [73] ou déterminés expérimentalement via les techniques de diffraction des neutrons ou des rayons X. Pour la rupture intergranulaire, il faudrait vérifier s'il existe une micro-ségrégation de l'oxygène aux joints de grains.

Il nous semble également nécessaire d'étudier de manière plus approfondie les réseaux de marches que nous avons observés sur les faciès de rupture, sans parvenir à les associer à la fragilité ou à la déformation viscoplastique. Leurs très faibles dimensions ne permettent sans doute pas le recours à la technique EBSD pour déterminer localement les orientations cristallines.

Interaction entre oxydation et fluage

Une étude *in situ* durant l'oxydation et le fluage apporterait des éléments précieux, répondant à au moins trois problématiques, issues de la discussion des résultats de modélisation, qui sont :

- la grande difficulté dans l'obtention après retour à l'ambiante d'informations sur l'état de la zircone (fragilité, phases présentes) à haute température, durant l'oxydation ;
- la détermination des niveaux de contraintes internes dans les couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ et leur évolution au cours du temps. Ces contraintes, probablement de compression, pourraient expliquer la tenue mécanique de ces couches pour une sollicitation imposée de traction ;
- l'existence éventuelle d'une interaction fine entre l'oxydation et la déformation viscoplastique, via notamment l'absorption ou la production de lacunes par l'interface d'oxydation.

D'après la littérature, des caractérisations directes *in situ* ont été menées jusqu'à 900 °C, notamment par spectroscopies Raman ou des rayons X. La spectroscopie Raman permet de déterminer les phases présentes dans la zircone (monoclinique, tétragonale) et l'état des contraintes internes. Il faudrait déterminer les possibilités qu'offrent ces techniques pour des températures supérieures, jusqu'à 1200 °C.

Pour étudier l'interaction oxydation/viscoplasticité, une solution prometteuse pourrait résider dans la réalisation d'essais de fluage sous environnement cyclé, oxydant et non oxydant. Sous chargement constant, des variations de la vitesse de fluage en fonction de l'atmosphère (vapeur, argon) pourraient ainsi être mises en évidence.

Bibliographie

[1] S. Fréchinet : *Transformations et comportements du Zircaloy-4 en conditions anisothermes*. Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2001.

[2] D. Kaddour : *Fluage isotherme et anisotherme dans les domaines monophasés (α et β) et biphasé ($\alpha + \beta$) d'un alliage Zr-1%NbO*. Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2004.

[3] G. Trego : *Comportement en fluage à haute température dans le domaine biphasé ($\alpha + \beta$) de l'alliage M5*. Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2011.

[4] P. Reuss : *L'épopée de l'énergie nucléaire : une histoire scientifique et industrielle*. EDP Sciences, 2007.

[5] P. M. de La Gorce : *L'aventure de l'atome*. Flammarion, 1992. ISBN 2-08-035203-2.

[6] P. Percebois et C. Mandil : Rapport Energies 2050. Ministère de l'industrie, de l'énergie et de l'économie numérique, février 2012.

[7] K. Aleklett, M. Höök, K. Jakobsson, M. Lardelli, S. Snowden et B. Söderbergh : The peak of the oil age - Analyzing the world oil production reference scenario in word energy outlook 2008. *Energy policy*, 38:1398–1414, 2010.

[8] P. Bacher : Réacteurs nucléaires. Généralités. BN3020. Techniques de l'ingénieur, 2005.

[9] C. Bataille et C. Birraux : Rapport sur la durée de vie des centrales nucléaires et les nouveaux réacteurs. 832. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques - Assemblée nationale, 2003. 13 mai.

[10] J. P. Hutin : Gestion de la durée de vie des centrale nucléaires. BN3307. Techniques de l'ingénieur, 2006.

[11] Bilan électrique 2012. Réseau de transport d'électricité, RTE, 2012.

[12] J. M. Jancovici : Quelle part de l'électricité dans la consommation française d'énergie ? "`http://www.manicore.com/documentation/equivalences.html`", 2004. Accès le 31 janvier 2014.

[13] Wikipedia : Pressurized water reactor. "`http://en.wikipedia.org/wiki/Pressurized_water_reactor`", janvier 2014. Accès le 31 janvier 2014.

[14] P. Boiron : Réacteurs à eau ordinaire pressurisée. BN3100. Techniques de l'ingénieur, 2008.

[15] L. Honorio, J. G. Bartaire, R. Bauerschmidt, T. Ohman, Z. Tihanyi, H. Zeinhofer, J. F. Scowcroft et V. De Janeiro : Efficiency in electricity generation. Eurelectric, juillet 2003.

[16] J. P. Mardon : Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée. BN3700. Techniques de l'ingénieur, 2008.

[17] Y. Guérin et J. Henckes : Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium. BN3620. Techniques de l'ingénieur, 2008.

[18] C. Lemaignan et A. T. Motta : Materials science and technology. Zirconium alloys in nuclear applications, volume 10B, pages 1–51. Wiley, 1994.

[19] A. Barbu et J. P. Massoud : Comportement des matériaux dans le coeur des REP. BN3760. Techniques de l'ingénieur, 2008.

[20] P. Bossis, D. Pecheur, K. Hanifi, J. Thomazet et M. Blat : Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4. *Journal of ASTM international*, 3(1):494–524, 2004.

[21] A. Hellouin de Ménibus : *Formation de blisters d'hydrures et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 en conditions d'accident d'injection de réactivité.* Thèse de doctorat, MINES Paristech, 2012.

[22] A. Cabrera-Salcedo : *Modélisation du comportement mécanique "post-trempe", après oxydation à haute température des gaines de combustible des réacteurs à eau pressurisée.* Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2012.

[23] K. Une et S. Ishimoto : Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy. *Journal of nuclear materials*, 322:66–72, 2003.

[24] K. M. Rose et E. D. Hindle : Diameter increases in steam generating heavy water reactor Zircaloy cans under loss-of-coolant accident conditions. Zirconium in the nuclear industry : fifth international conference, ASTM STP 633, Lowe, A. L. and Parry, G. W., pages 24–35. 1977.

[25] J. Ribis, F. Onimus, J. L. Béchade, S. Doriot, A. Barbu, C. Cappelaere et C. Lemaignan : Experimental study and numerical modelling of the irradiation damage recovery in zirconium alloys. *Journal of nuclear materials*, 403:135–146, 2010.

[26] R. W. L. Fong : Anisotropic deformation of Zr-2.5Nb pressure tube material at high temperatures. *Journal of nuclear materials*, 440(1-3):467–476, 2013.

[27] J. C. Brachet, M. Le Flem et D. Gilbon : Des innovations pour les matériaux de l'assemblage combustible des réacteurs à eau légère. *Les clefs CEA : les matériaux au cœur du processus d'innovation*, (59):10–13, 2010.

[28] B. Adroguer, C. Hueber et M. Trotobas : Behaviour of PWR fuel in LOCA conditions - PHEBUS test 215. *In CSNI/IAEA specialists meeting on water reactor fuel safety and fission product release in off-normal and accident conditions*, Riso National Laboratory, Danemark,, mai 1983.

[29] G. Hache et H. M. Chung : The history of LOCA embrittlement criteria. *In Topical meeting on LOCA fuel safety criteria*, pages 37–64, Aix en Provence, France, mars 2001.

[30] H. M. Chung et T. F. Kassner : Embrittlement criteria for Zircaloy fuel cladding applicable to accident situations in light-water reactors : summary report. NUREG/CR-1344 ANL-79-48. Argonne National Laboratory, janvier 1980.

[31] H. M. Chung : Fuel behavior under loss-of-coolant accident situations. *Nuclear engineering and technology*, 34(4):327–362, 2005.

[32] Nuclear Regulatory Commission : *U.S. Nuclear Regulatory Commission regulations : Title 10, code of federal regulations*, chapitre § 50.46 Acceptance criteria for emergency core cooling systems for light-water nuclear power reactors, pages 664–666. juin 2014.

[33] J. R. Wang, H. T. Lin et C. Shih : International agreement report : assessment of the TRACE code using transient data from Maanshan PWR nuclear power plant. NUREG/IA-0241. National Regulatory Commission, 2010.

[34] P. Chatelard, P. Drai, F. Fichot, J. Fleurot et O. Marchand : Assessment of ICARE/CATHARE V1 severe accident code. *In ICONE 14th international conference on nuclear engineering*, Miami, États-Unis, juillet 2006.

[35] M. Réocreux et E. F. Scott de Martinville : A study of fuel behavior in PWR design basis accident : an analysis of results from PHEBUS and EDGAR experiments. *Nuclear engineering and design*, 124:363–378, 1990.

[36] P. von der Hardt et A. Tattegrain : The Phebus fission product project. *Journal of nuclear materials*, 188:115–130, 1992.

[37] E. Kolstad, W. Wiesenack, B. Oberländer et T. Tverberg : High burn-up fuel behaviour under LOCA conditions as observed in Halden experiments. *In IAEA technical meeting on fuel behaviour and modelling under severe transient and LOCA conditions*, Mito, Japon, octobre 2011. IAEA.

[38] J. Stuckert, M. Grosse, Z. Hozer et M. Steinbrück : Results of the QUENCH-16 bundle experiment on air ingress. Karlsruhe institut of technology, 2013.

[39] L. Portier, T. Bredel, J. C. Brachet, V. Maillot, J. P. Mardon et A. Lesbros : Influence of long service exposures on the thermal-mechanical behavior of Zy-4 and M5 alloys in LOCA conditions. *Journal of ASTM international*, 2(2):1–24, 2005.

[40] T. Forgeron, J. C. Brachet, F. Barcelo, A. Castaing, J. Hivroz, J. P. Mardon et C. Bernaudat : Experiment and modeling of advanced fuel rod cladding behavior under LOCA conditions : alpha-bêta phase transformation kinetics and EDGAR methodology. *Zirconium in the nuclear industry : twelfth international symposium*, ASTM STP 1354:256–278, 2000.

[41] J. C. Brachet, J. Pelchat, D. Hamon, R. Maury, P. Jacques et J. P. Mardon : Mechanical behavior at room temperature and metallurgical study of low-tin Zy-4 and M5 (Zr-NbO) alloys after oxidation at 1100°C and quenching. *In TCM on Fuel behavior under transient and LOCA conditions*, Halden, Norvège, septembre 2001. IAEA.

[42] M. Le Saux, V. Vandenberghe, P. Crébier, J. C. Brachet, D. Gilbon, J. P. Mardon, P. Jacques et A. Cabrera : Influence of steam pressure on the high temperature oxidation and post-cooling mechanical properties of Zircaloy-4 and M5 cladding (LOCA conditions). *In 17th international symposium on zirconium in the nuclear industry*, Hyderabad, Inde, juillet 2013. ASTM. ASTM 2013.

[43] R. Tricot : Zirconium et Hafnium - Métallurgie. M2360. Techniques de l'ingénieur, 1994.

[44] P. Barberis : Propriétés du zirconium et du hafnium. M4785. Techniques de l'ingénieur, 2009.

[45] C. Wang, M. Zinkevich et F. Aldinger : On the thermodynamic modeling of the Zr-O system. *Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*, 28:281–292, 2004.

[46] IAEA : *Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors*, 1496 édition, 2006.

[47] IAEA : *Thermophysical properties of materials for nuclear engineering : a tutorial and collection of data*, 2008.

[48] W. G. Burgers : On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium. *Physica*, 1(7-12):561–586, 1934.

[49] G. Roza : *Understanding the elements of the periodic table. Zirconium.* Rosen Publishing Group, 2009.

[50] M. Armand, D. Charquet, R. Syre et R. Tricot : Le zirconium et ses applications à l'industrie nucléaire. *Revue de métallurgie*, 74(8-9):471–482, 1977.

[51] P. Bihouix et B. de Guillebon : *Quel futur pour les métaux : Raréfaction des métaux : un nouveau défi pour la société.* EDP Sciences, 2010.

[52] P. Rudling, K. Lundblad Vannesjo, G. Vesterlund et A. R. Massih : Influence of second-phase particles on Zircaloy corrosion in BWR environment. Zirconium in the nuclear industry : seventh international symposium, ASTM STP 939, Adamson, R. B. and Van Swam, L. F. P., pages 292–306. 1987.

[53] J. P. Couzinie, B. Barkia, V. Doquet et L. Guillot : Influence of hydrogen and oxygen content on the mechanical behavior of Zr at 300°C and Ti at 20°C. *In 2012 International hydrogen conference*, Jackson Lake, États-Unis, septembre 2012.

[54] O Ruano et G. Elssner : On solid solution hardening in zirconium-oxygen system. *Journal of less common metals*, 40(1):121–128, 1975.

[55] W. A. Mac Inteer, D. L. Baty et K. O. Stein : The influence of tin content on the thermal creep of Zircaloy-4. Zirconium in the nuclear industry : eighth international symposium, ASTM STP 1023, Van Swan, L. F. P. and Eucken, C. M., pages 621–640. 1989.

[56] N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan et J. C. Brachet : A thermodynamic database for zirconium alloys. *Journal of nuclear materials*, 275:287–295, 1999.

[57] C Toffolon-Masclet, J. C. Brachet, C. Servant, J. M. Joubert, P. Barberis, N. Dupin et P. Zeller : Contribution of thermodynamic calculations to metallurgical studies of multi-component zirconium based alloys. *Journal of ASTM international*, 5(7):1–21, 2008.

[58] H. Okamoto : O-Zr (oxygen-zirconium). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 28(5):498, 2007.

[59] M. Christensen, W. Wolf, C. M. Freeman, E. Wimmer, R. B. Adamson, L. Hallstadius, P. E. Cantonwine et E. V. Mader : Effect of alloying elements on the properties of Zr and the Zr-H system. *Journal of nuclear materials*, 445:241–250, 2014.

[60] D. Charquet, R. Hahn, E. Ortlieb, J. P. Gros et J. F. Wadier : Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in ZnSnFeCr alloys. Zirconium in the nuclear industry : eighth international symposium, ASTM STP 1023, Van Swan, L. F. P. and Eucken, C. M., pages 405–422. 1988.

[61] N. V. Bangaru, R. A. Busch et J. H. Schemel : Effect of beta quenching on the microstructure and corrosion of Zircaloys. Zirconium in the nuclear industry : seventh international symposium, ASTM STP 939, Adamson, R. B. and Van Swan, L. F. P., pages 341–363. 1987.

[62] P. Nash et C. S. Jayanth : The Ni-Zr (Nickel-Zirconium) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 5(2):144–148, 1984.

[63] P. van Effenterre : *Etude du diagramme d'équilibre et des transfomations structurales obtenues par tempre à vitesse variable ou par revenu dans les alliages de zirconium-niobium (0 - 55 % Nb)*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 1972.

[64] J. P. Abriata, J. Garces et R. Versaci : The O-Zr (oxygen - zirconium) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 7(2):116–123, 1986.

[65] H. Okamoto : O-Ti (oxygen - titanium). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 32(5):473–474, 2011.

[66] H. Okamoto : Hf-O (hafnium - oxygen). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 29(1):124, 2008.

[67] P. Boisot et G. Béranger : Variations des paramètres cristallins de la solution solide alpha zirconium-oxygène en fonction de la teneur en oxygène. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, série C*, 269:587–590, 1969.

[68] S. Hashimoto, H. Iwasaki, S. Ogawa, S. Yamaguchi et M. Hirabayashi : Atomic ordering and lattice distortion in the Zirconium-Oxygen alloys with 28.2 and 29.2 at. % oxygen. *Journal of applied crystallography*, 7:67–73, 1974.

[69] M. Steinbrück : High-temperature reaction of oxygen-stabilized alpha-Zr(O) with nitrogen. *Journal of nuclear materials*, 447(1-3):46–55, 2014.

[70] S. Golhen : Maille hexagonal et ses sites. `http://perso.univ-rennes1.fr/stephane.golhen/SM2/UE7/ChII/`, 2002.

[71] T. Arai et M. Hirabayashi : Oxygen ordering in the Zr-O alloy : a structural, calorimetric and resistometric study. *Journal of less common metals*, 44:291–300, 1976.

[72] T. M. Giam et F. Claisse : Electrical resistivity of c.p.h. Zr-O alloys. *Journal of nuclear materials*, 34:325–331, 1970.

[73] S. Yamaguchi et M. Hirabayashi : Long-period stacking order of oxygen atoms dissolved in alpha-zirconium near the composition $ZrO_{1/3}$. *Journal of applied crystallography*, 3:319–328, 1970.

[74] M. V. Glazoff, A. Tokuhiro, S. N. Rashkeev et P. Sabharwall : Oxidation and hydrogen uptake in zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 : computational thermodynamics and ab initio calculations. *Journal of nuclear materials*, 444:65–75, 2014.

[75] B. Holmberg : Disorder and order in solid solutions of oxygen in α-Titanium. *Acta chemica scandinavica*, 16:1245–1250, 1962.

[76] J. L. Murray et H. A. Wriedt : The O-Ti (oxygen - titanium) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 8(2):148–165, 1987.

[77] M. Hirabayashi, S. Yamaguchi et T. Arai : Superstructure and order-disorder transfomation of interstitial oxygen in hafnium. *Journal of the physical society of Japan*, 35:473–481, 1973.

[78] S. Hashimoto, H. Iwasaki, S. Ogawa, S. Yamaguchi et M. Hirabayashi : A new type of ordered arrangement of interstitial oxygen atoms in the α solution of Zr-O system. *Journal of the physical society of Japan*, 32:1146, 1972.

[79] M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, T. Arai, H. Asano et S. Hashimoto : Interstitial order-disorder trasnformations in the Zr-O and Hf-O systems near the compositions $ZrO_{1/3}$ and $HfO_{1/6}$. *Journal of the physical society of Japan*, 32:1157, 1972.

[80] T. Tsuji et M. Amaya : Study on order-disorder transition of Zr-O alloys (O/Zr = 0-0.31) by heat capacity measurement. *Journal of nuclear materials*, 223:33–39, 1995.

[81] F. Claisse et T. M. Giam : Transformations in h.c.p. zirconium-oxygen alloys. *Journal of less common metals*, 30:377–385, 1973.

[82] C. Toffolon : *Etude métallurgique et calculs des diagrammes de phases des alliages base zirconium du système : Zr-Nb-Fe-(O,Sn)*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2000.

[83] C. J. Rosa et W. C. Hagel : Oxygen-ion diffusivity in hypostoichiometric zirconium dioxide. *Journal of nuclear materials*, 27:12–20, 1968.

[84] X. Ma, C. Toffolon-Masclet, T. Guilbert, D. Hamon et J. C. Brachet : Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K. *Journal of nuclear materials*, 377:359–369, 2008.

[85] H. M. Chung et T. F. Kassner : Pseudo-binary zircaloy-oxygen phase diagram. *Journal of nuclear materials*, 84(1-2):327–339, 1979.

[86] O. T. Woo et K. Tangri : Transformation characteristics of rapidly heated and quenched Zircaloy-4 oxygen alloys. *Journal of nuclear materials*, 79(1):82–94, 1979.

[87] D. Tseng et K. Tangri : Deformation behavior of duplex Zircaloy-4-oxygen alloys. *Metallurgical transactions A*, 13(6):1077–1082, 1982.

[88] A. Stern : *Comportements métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température.* Thèse de doctorat, Mines Paristech, 2007.

[89] A. S. Rizkalla, R. A. Holt et J. J. Jonas : Effect of oxygen on the deformation of Zircaloy-2 at elevated temperatures. Zirconium in the nuclear industry : fourth conference, ASTM STP 681, Schemel, J. H. and Papazoglou, T. P., pages 497–513. 1979.

[90] J. S. Yoo et I. S. Kim : Effect of $(\alpha + \beta)$ heat treatment on the mechanical properties of Zircaloy-4. *Journal of nuclear materials*, 185:87–95, 1991.

[91] K. Holm, J. D. Embury et G. R. Purdy : The structure and properties of microduplex Zr-Nb alloys. *Acta metallurgica*, 25:1191–1200, 1977.

[92] A. M. Garde, H. M. Chung et T. F. Kassner : Micrograin superplasticity in Zircaloy at 850°C. *Acta metallurgica*, 26:153–166, 1978.

[93] Y. T. Zhu et J. H. Devletian : Determination of equilibrium solid-phase transition temperature using DTA. *Metallurgical and materials transactions A*, 22(9):1993–1998, 1993.

[94] M. Fanfoni et M. Tomellini : The Johnson-Mehl-Avrami-Khonogorov model : a brief review. *Il nuovo cimento D*, 20(7-8):1171–1182, 1998.

[95] H. E. Sills, R. A. Holt et S. Sagat : Model for the kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation in Zircaloy-4. *In Fuel element performance computer modelling*, Blackpool, mars 1980. IAEA.

[96] A. R. Massih : Transformation kinetics of zirconium alloys under non-isothermal conditions. *Journal of nuclear materials*, 384:330–335, 2009.

[97] J. Crépin, T. Bretheau, D. Caldemaison, A. Barbu et G. Jazkierowitcz : Conséquence de la transformation de phase et de la vitesse de refroidissement sur le comportement mécanique du zirconium grade 702 traité bêta. *Journal de Physique IV*, 9:173–178, 1999.

[98] C. Grandjean et G. Hache : A state-of-the-art review of past programmes devoted to fuel behaviour under loss-of-coolant conditions. Part 3 : cladding oxidation. Resistance to quench and post-quench loads. IRSN, 2008.

[99] M. Grosse et R. Simon : Analysis of tin diffusion in Zircaloy-4 and tin redistribution after steam oxidation by means of X-ray fluorescence and measurements. *Advanced engineering materials*, 11(6):483–487, 2009.

[100] G. J. Yurek, J. V. Cathcart et R. E. Pawel : Microstructures of the scales formed on Zircaloy-4 in steam at elevated temperatures. *Oxidation of metals*, 10:255–276, 1976.

[101] A. Cabrera, V. Vandenberghe, J. Besson, M. Le Saux, J. P. Mardon et B. Hafidi : Finite elements modeling of ring compression tests on post-quenched single side oxidized zirconium-based alloys (LOCA conditions). *In Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance*, Orlando, États-Unis, septembre 2010.

[102] F. Yang, X. Zhao et P. Xiao : In situ measurement of stresses and phase compositions of the zirconia scale during oxidation of zirconium by Raman spectroscopy. *Oxidation of metals*, 81:331–343, 2014.

[103] D. H. Bradhurst et P. M. Heuer : The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of Zircaloy-2. *Journal of nuclear materials*, 37:35–47, 1970.

[104] H. X. Zhang, D. Fruchart, E. K. Hlil, L. Ortega, Z. K. Li, J. J. Zhang, J. Sun et L. Zhou : Crystal structure, corrosion kinetics of new zirconium alloys and residual stress analysis of oxide films. *Journal of nuclear materials*, 396:65–70, 2010.

[105] H. El Kadiri, Z. N. Utegulov, M. Khafizov, M. Asle Zaeem, M. Mamivand, A. L. Oppedal, K. Enakoutsa, M. Cherkaoui, R. H. Graham et A. Arockieasamy : Transformations and cracks in zirconia films leading to breakaway oxidation in Zircaloy. *Acta materialia*, 61:3923–3935, 2013.

[106] A. T. Donaldson et H. E. Evans : Oxidation-induced creep in Zircaloy-2 : I. Basic observations. *Journal of nuclear materials*, 99:38–46, 1981.

[107] D. Gosset, M. Le Saux, D. Simeone et D. Gilbon : New insights in structural characterization of zirconium alloys oxidation at high temperature. *Journal of nuclear materials*, 429:19–24, 2012.

[108] L. J. Baker et L. C. Just : Studies of metal-water reactions at high temperatures III. Experimental and theoritical studies of the zirconium-water reaction. ANL-6548. Argonne national laboratory, mai 1962.

[109] J. V. Cathcart, R. E. Pawel, R. A. McKee, R. E. Druschel, G. J. Yurek, J. J. Campbell et S. H. Jury : Zirconium metal-water oxidation kinetics IV. Reaction rate studies. ORNL/NUREG-17. Oak ridge national laboratory, août 1977.

[110] M. Steinbrück et M. Grosse : Deviations from the parabolic kinetics during oxidation of zirconium alloys. *In 17th international symposium on zirconium in the nuclear industry*, Hyderabard, India, juillet 2013. Karlsruhe institute of technology.

[111] J. P. Mardon, J. C. Brachet, L. Portier, V. Maillot, T. Forgeron, A. Lesbros et N. Waeckel : Influence of hydrogen simulating burn-up effects on the metallurgical and thermal-mechanical behaviour of M5 and Zircaloy-4 alloys under LOCA conditions. *In 13th international conference on nuclear engineering*, numéro ICONE13-50457, Beijing, Chine, mai 2005.

[112] J. C. Brachet, V. Vandenberghe-Maillot, L. Portier, D. Gilbon, A. Lesbros, N. Waeckel et J. P. Mardon : Hydrogen content, preoxydation, and cooling scenario effects on post-quenched microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 and M5 alloys in LOCA conditions. *Journal of ASTM international*, 5(5):1–28, 2008.

[113] L. Gosmain, C. Valot, D. Ciosmak et O. Sicardy : Study of stress effects in the oxidation of Zircaloy-4. *Solid state ionics*, 141-142:633–640, 2001.

[114] M. Steinbrück, N. Ver et M. Grosse : Oxidation of advanced zirconium cladding alloys in steam at temperatures in the range 600-1200°C. *Oxidation of metals*, 76(3-4):215–232, 2011.

[115] H. K. Yueh, R. J. Comstock, B. Dunn, M. Le Saux, Y. P. Lin, D. Lutz, D. J. Park, E. Perez-Fero et Y. Yan : Loss of coolant accident testing round robin. *In LWR Fuel performance meeting - Topfuel 2013*, pages 550–556, Charlotte, États-Unis, septembre 2013.

[116] Y. P. Lin, D. R. Lutz et K. Yueh : Factors affecting breakaway oxidation of Zr-alloys. *In LWR Fuel performance meeting - Topfuel 2013*, pages 528–534, Charlotte, États-Unis, septembre 2013.

[117] M. Le Saux, J. C. Brachet, V. Vandenberghe, D. Gilbon, J. P. Mardon et B. Sebbari : Influence of pre-transient oxide on LOCA high temperature steam oxidation and post-quench mechanical properties of Zircaloy-4 and M5 cladding. *In Water reactor fuel performance meeting*, numéro T3-040, Chendgu, Chine, septembre 2011.

[118] R. E. Pawel, R. A. Perkins, R. A. McKee, J. V. Cathcart, G. J. Yurek et R. E. Druschel : Diffusion of oxygen in beta Zircaloy and the temperature Zircaloy steam reaction. Zirconium in the nuclear industry, ASTM STP 633, Lowe, A. L. and Parry, G. W., pages 119–133. 1977.

[119] J. Debuigne : *Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal - Propositions données par la faculté.* Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'université de Paris, 1966.

[120] C. Corvalan-Moya, C. Desgranges, C Toffolon-Masclet, C. Servant et J. C. Brachet : Numerical modeling of oxygen diffusion in the wall-thickness of low-tin Zircaloy-4 fuel cladding tube during high temperature (1100-1250°C) steam oxidation. *Journal of nuclear materials*, 400:196–204, 2010.

[121] C. Toffolon-Masclet, C. Desgranges, C. Corvalan-Moya et J. C. Brachet : Simulation of the $\beta \rightarrow \alpha(O)$ phase transformation due to oxygen diffusion during high temperature oxidation of zirconium alloys. *Solid state phenomena*, 172-174:652–657, 2011.

[122] F. Saint-Antonin : Essais de fluage. M140. Techniques de l'ingénieur, 1995.

[123] Wikipedia : Strain as a function of time due to constant stress over an extended period for a viscoelastic material. the three stages of material creep behavior - primary, secondary, tertiary. `http://commons.wikimedia.org/wiki/File:3StageCreep.svg`, mars 2014. Accès le 10 mars 2014.

[124] P. Rama Rao : Viscous creep in metals. *Current science*, 75:564–579, 1998.

[125] N. Prasad, G. Malakondaiah et P. Rama Rao : Low stress creep behaviour of Zircaloy-2 vis-a-vis zirconium. *Scripta metallurgica et materialia*, 26:541–543, 1992.

[126] I. Charit et K. L. Murty : Creep behavior of niobium-modified zirconium alloys. *Journal of nuclear materials*, 374:354–363, 2008.

[127] F. H. Norton : *The creep of steel at high temperatures.* McGraw-Hill, 1929.

[128] H. J. Frost et M. F. Ashby : *Deformation-mechanism maps : the plasticity and creep of metals and ceramics.* Pergamon press, 1982.

[129] P. M. Sargent et M. F. Ashby : Deformation maps for titanium and zirconium. *Scripta metallurgica*, 16:1415–1422, 1982.

[130] R. L. Coble : A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *Journal of applied physics*, 34(6):1679–1682, 1963.

[131] The physical society of London. *Report of a conference on strength of solids*, Londres, Royaume-Uni, 1948.

[132] C. Herring : Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of applied physics*, 21:437–445, 1950.

[133] T. A. Hayes et M. E. Kassner : Creep of zirconium and zirconium alloys. *Metallurgical and materials transactions A*, 37A:2389–2396, 2006.

[134] S. R. Mac Ewen, R. G. Fleck, E. T. C. Ho et O. T. Woo : Deformation of alpha-zirconium in the vicinity of 0.5 Tm. *Metallurgical transactions A*, 12A:1751–1759, 1981.

[135] J. Novotny, J. Fiala et J. Cadek : Harper-Dorn creep in alpha-zirconium. *Acta metallurgica*, 33(5):905–911, 1985.

[136] N. Prasad, G. Malakondaiah et P. Rama Rao : Low stress creep behaviour of zirconium. *Transactions of the indian instute of metals*, 42:S165–S174, 1989.

[137] J. Harper et J. E. Dorn : Viscous creep of aluminium near its melting temperature. Theory of steady-state. *Acta metallurgica*, 5:654–665, 1957.

[138] M. E. Kassner, P. Kumar et W. Blum : Harper-Dorn creep. *International journal of plasticity*, 23:980–1000, 2007.

[139] A. J. Ardell : Harper-Dorn creep - the dislocation network theory revisited. *Scripta materialia*, 69(7):541–544, 2013.

[140] D. M. Owen et T. G. Langdon : Low stress creep behavior : an examination of Nabarro-Herring and Harper-Dorn creep. *Materials science and engineering A*, 216:20–29, 1996.

[141] R. S. W. Shewfelt, L. W. Lyall et D. P. Godin : A high temperature creep model for Zr-2.5 wt% Nb pressure tubes. *Journal of nuclear materials*, 125:228–235, 1984.

[142] K. L. Murty, J. Ravi et Wiratmo : Transitions in creep mechanisms and creep anisotropy in Zr-1Nb-1Sn-0.2Fe sheet. *Nuclear Engineering and Design*, 156:359–371, 1995.

[143] D. Kaddour, S. Fréchinet, A. F. Gourgues, J. C. Brachet, L. Portier et A. Pineau : Experimental determination of creep properties of zirconium alloys together with phase transformation. *Scripta materialia*, 5(6):515–519, 2004.

[144] G. M. Hood : Diffusion in alpha-Zr, h.c.p and open metals. *Defect and diffusion forum*, 95-98:755–774, 1993.

[145] S. S. Nene, G. Sharma, R. N. Singh et B. P. Kashyap : Microstructural evolution in and flow properties of Zr-2.5Nb pressure tube material at elevated temperature. *Journal of nuclear materials*, 449:62–68, 2014.

[146] D. Kaddour, A. F. Gourgues-Lorenzon, J. C. Brachet, L. Portier et A. Pineau : Microstructural influence on high temperature creep flow of Zr-1%NbO alloy near-α, α+β, and β temperature ranges in a high vacuum environment. *Journal of nuclear materials*, 408:116–124, 2011.

[147] J. Fiala et J. Cadek : Creep in zirconium at low stresses and temperatures from 748 to 973 K. *Materials science and engineering*, 75:117–126, 1985.

[148] J. C. Bokros : Critical recrystallisation of zirconium. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 218:351–353, 1960.

[149] H. E. Sills et R. A. Holt : Predicting high-temperature transient deformation from microstructural models. *Zirconium in the nuclear industry : fourth conference*, ASTM STP 681:325–341, 1979.

[150] R. D. Warda, V. Fidleris et E. Teghtsoonian : Dynamic strain aging during creep of $\alpha - Zr$. *Metallurgical transactions*, 4:1201–1206, 1973.

[151] R. Limon, J. L. Béchade, S. Lehmann, R. Maury, A. Soniak et J. P. Mardon : Influence de la température sur l'anisotropie plastique du Zircaloy-4. *In Le zirconium, Journées d'études "propriétés-microstructures"*, pages 133–143, INSTN, Saclay, France, avril 1995.

[152] R. Brenner : *Influence de la microstructure sur le comportement en fluage thermique d'alliages de zirconium : analyse expérimentale et mise en oeuvre de méthodes d'homogénéisation.* Thèse de doctorat, Université Paris XIII, 2001.

[153] C. Nam, K. H. Kim, M. H. Lee et Y. H. Jeong : Effect of alloying elements on the thermal creep of zirconium alloys. *Journal of the korean nuclear society*, 32(4):372–378, 2000.

[154] M. Pahutova, V. Cerny et J. Cadek : Creep slitin Zr-Nb v intervalu teplot 623 az 823 K - Cast 2 - Stacionari creep slitin Zr-0,5Nb a Zr-4,5%. *Kovore Materialy*, 14:252–274, 1976.

[155] M. Pahutova, J. Cadek et V. Cerny : Steady state creep of Zr-Nb alloys in a temperature interval 350 to 550°C. *Journal of nuclear materials*, 61:285–296, 1976.

[156] Y. I. Jung, Y. N. Seol, B. K. Choi et J. Y. Park : Thermal creep of Zircaloy-4 tubes containing corrosion-induced hydrogen. *Journal of nuclear materials*, 419:213–216, 2011.

[157] D. Setoyama et S. Yamanaka : Indentation creep study of zirconium hydrogen solid solution. *Journal of alloys and compounds*, 379:193–197, 2004.

[158] A. J. Ardell : *Creep and atomic mobility in polycristalline zirconium.* Thèse de doctorat, Standford University, 1964.

[159] B. D. Clay et R. Stride : The creep rupture properties of beta-phase Zircaloy-2 cladding in the region 1000-1500°C. *Nuclear Engineering and Design*, 48:497–504, 1978.

[160] B. Burton, G. L. Reynolds et J. P. Barnes : Tensile creep of beta-phase Zircaloy-2. *Journal of nuclear materials*, 73:70–76, 1978.

[161] C. E. L. Hunt et D. E. Foote : High temperature strain behavior of Zircaloy-4 and Zr-2.5Nb fuel sheaths. *Zirconium in the nuclear industry*, ASTM STP 633:50–65, 1977.

[162] B. S. Rodchenkov et A. N. Semenov : High temperature mechanical behavior of Zr-2.5%Nb alloy. *Nuclear Engineering and Design*, 235:2009–2018, 2005.

[163] H. E. Evans et G. Knowles : On the creep characteristics of β-Zircaloy. *Journal of nuclear materials*, 78:43–48, 1978.

[164] J. Romero, M. Preuss et J. Quinta de Fonseca : Capturing the texture changes in a zirconium alloy during the allotropic phase transformation. *Scripta materialia*, 61:399–402, 2009.

[165] H. R. Wenk, I. Lonardelli et D. Williams : Texture changes in the hcp-bcc-hcp transformation of zirconium studied in situ by neutron diffraction. *Acta materialia*, 52:1899–1907, 2004.

[166] E. D. Hindle et D. Worswick : Variation in the strain anisotropy of zircaloy with temperature and strain. Zirconium in the nuclear industry : sixth conference, ASTM STP 824, Franklin, D. G. and Adamson, R. B., pages 133–156. 1984.

[167] W. R. Clendening : Primary and secondary creep properties for Zircaloy cladding at elevated temperatures of interest in accident analyses. *In Third international conference on structural mechanics in reactor technology*, numéro C2/6, Londres, Royaume-Uni, septembre 1975.

[168] E. Adam, B. Hallau et L. Wetzel : Untersuchungen zum sekundären kriechverhalten von brennelementhüllrohren aus zrnb1 unter extrembelastungen. *Kernenergie*, 28(5): 233–236, 1985.

[169] E. Adam, M. Stephan et L. Wetzel : Standzeit von ZrNb1-Brennelementhüllrohren unter Störfallbedingungen. *Kerntechnik*, 54(3):169–172, 1989.

[170] M. Bocek, P. Hofmann et C. Petersen : Superplasticity of Zircaloy-4. Zirconium in the nuclear industry : fourth international symposium, ASTM STP 633, Lowe, A. L. and Parry, G. W., pages 66–81. 1977.

[171] A. R. Massih : An evaluation of high-temperature creep of zirconium alloys : data versus models. Quantum technologies AB, 2011.

[172] A. R. Massih : High-temperature creep and superplasticity in zirconium alloys. *Journal of nuclear science and technology*, 50:21–34, 2013.

[173] M. F. Ashby et R. A. Verrall : Diffusion-accomodated flow and superplasticity. *Acta metallurgica*, 21:149–163, 1973.

[174] P. Zwigl et D. C. Dunand : Transformation superplasticity of zirconium. *Metallurgical and materials transactions A*, 29A:2571–2582, 1998.

[175] W. J. Evans et G. F. Harrison : Power law steady state creep in alpha/beta titanium alloys. *Journal of materials science*, 18:3449–3455, 1983.

[176] G. Malakondaiah et P. Rama Rao : Effect of polycrystal grain size on steady state creep of titanium. *Scripta metallurgica*, 15:1107–1110, 1981.

[177] G. Malakondaiah et P. Rama-Rao : Creep of alpha-titanium at low stresses. *Acta metallurgica*, 29:1263–1275, 1981.

[178] C. Schuh et D. C. Dunand : An overview of power-law creep in polycristalline beta-titanium. *Scripta Materialia*, 45:1415–1421, 2001.

[179] B. P. Kashyap, A. Arieli et A. K. Mukherjee : Review. Microstructural aspects of superplasticity. *Journal of materials science*, 20:2661–2686, 1985.

[180] N. E. Paton et C. H. Hamilton : Microstructural iinfluence on superplasticity in Ti-6Al-4V. *Metallurgical transactions*, 10A:241–250, 1979.

[181] V. Ramachandran et R. E. Reed-Hill : Dynamic strain aging and ductility minima in zirconium. *Metallurgical transactions*, 1:2105–2109, 1970.

[182] A. M. Hammad, S. M. El-Mashri et M. A. Nasr : Mechanical properties of the Zr-1%Nb alloy at elevated temperatures. *Journal of nuclear materials*, 186:166–176, 1992.

[183] S. K. Kim, J. G. Bang, D. H. Kim, I. S. Lim, Y. S. Yang, K. W. Song et D. S. Kim : Hoop strength and ductility evaluation of irradiated fuel cladding. *Nuclear engineering and design*, 239(2):254–260, 2009.

[184] R. D. Waddell et P. L. Rittenhouse : High-temperature burst strength and ductility of Zircaloy tubing. Oak ridge national laboratory, mars 1971.

[185] B. S. Rodchenkov et A. N. Semenov : High temperature mechanical behavior of Zr-2,5%Nb alloy. *In Transactions of the 17th international conference on structural mechanics in reactor technology (SMiRT 17)*, numéro C05-1, Prague, République tchèque, août 2003.

[186] T. A. Hayes, R. S. Rosen et M. E. Kassner : Creep fracture of zirconium alloys. *Journal of nuclear materials*, 353:109–118, 2006.

[187] B. Burton : Creep fracture process in Zircaloy. *Journal of nuclear materials*, 113:172–178, 1983.

[188] M. Sauzay : Déformation et endommagement des aciers martensitiques revenus à haute température - Fatique, fluage et fatigue-fluage. M4180. Techniques de l'ingénieur, 2012.

[189] C. E. Coleman : Tertiary creep in cold-worked Zircaloy-2. *Journal of nuclear materials*, 42:180–190, 1972.

[190] S. Leistikow, H. V. Berg, R. Jennert, R. Kraft et G. Schanz : Untersuchungen zur Hochtemperatur-Wasserdampf-oxidation von Zircaloy Hüllrohren. Project-Nukleare-Sicherheit - Halbjahresberichten, numéro KfK 2750. Kernforschungszentrum Karlsruhe, octobre 1979.

[191] S. Leistikow, H. V. Berg, R. Jennert, R. Kraft et G. Schanz : Untersuchungen zur Hochtemperatur-Wasserdampf-oxidation von Zircaloy Hüllrohren. Project-Nukleare-Sicherheit - Halbjahresberichten, numéro KfK2700. Kernforschungszentrum Karlsruhe, novembre 1978.

[192] S. Leistikow et G. Schanz : Oxidation kinetics and related phenomena of Zircaloy-4 fuel cladding exposed to high temperature steam and hydrogen-steam mixtures under PWR accident conditions. *Nuclear engineering and design*, 103:65–84, 1987.

[193] A. M. Garde et H. M. Chung : Uniaxial tensile properties of Zircaloy containing oxygen : summary report. ANL-77-30. Argonne national laboratory, 1977.

[194] O. V. Komarov et E. N. Pirogov : Effect of oxidation on the deformation of the N-1 alloy in the 1070-1770 K range. *Atomic Energy*, 72:83–85, 1992.

[195] I. Cambrien : Modélisation de l'effet de l'oxydation sur la déformation et la rupture des gaines en Zy-4 en cas d'APRP. NT 85-1417. Note technique, CEA, 1985.

[196] S. Sagat, H. E. Sills, J. A. Walsworth, D. E. Foote et D. F. Shields : Deformation and failure of zircaloy fuel sheaths under LOCA conditions. Atomic energy of canada limited, Chalk river nuclear laboratories, 1982.

[197] J. H. Kim, M. H. Lee, B. K. Choi et Y. H. Jeong : Deformation of Zircaloy-4 cladding during a {LOCA} transient up to 1200°C. *Nuclear Engineering and Design*, 234:157 – 164, 2004.

[198] J. Hivroz et T. Forgeron : EDGAR - protocole des essais de fluage. Note technique, CEA, 1994.

[199] M. Geoffray : Modélisation du comportement en rampe de température sous pression interne d'un tube de gaine combustible REP en alliage base zirconium. Rapport de stage, École des Mines de Saint-Étienne - CEA, 2010.

[200] R. Limon : Analyse des contraintes de pression dans un tube cylindrique, application à l'interprétation des essais mécaniques. Note technique, CEA, 1991.

[201] R. Hill : A theory of the yielding and plastic flow of anisotropic metals. *Proceedings of the royal society A*, 193:281–297, 1948.

[202] P. Delobelle, P. Robinet, P. Geyer et P. Bouffioux : A model do describe the anisotropic viscoplastic behaviour of Zircaloy-4 tubes. *Journal of nuclear materials*, 238:135–162, 1996.

[203] J. Yan : *Crystallographic texture and creep anisotropy in cold worked and recrystallized Zirlo*. Thèse de doctorat, Department of nuclear engineering, North Carolina state University, 2005.

[204] M. Rautenberg, X. Feaugas, D. Poquillon et J. M. Cloué : Microstructural characterization of creep anisotropy at 673 K in the M5 alloy. *Acta materialia*, 60(10): 4319–4327, 2012.

[205] A. Poty : *Étude de la plasticité dans les métaux hexagonaux à l'échelle atomique : dynamique des dislocations par dynamique moléculaire*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, 2011.

[206] R. Hales, P. S. Dobson et R. E. Smallman : The effect of oxidation on Herring-Nabarro creep in magnesium. *Acta metallurgica*, 17(11):1323–1326, 1969.

[207] A. T. Donaldson et H. E. Evans : Oxidation-induced creep in zircaloy-2 : Ii. Stress distribution in the oxygen-stabilised alpha-phase layer. *Journal of nuclear materials*, 99:47–56, 1981.

[208] A. T. Donaldson et H. E. Evans : Oxidation-induced creep in Zircaloy-2 : Iii. The average stress in the oxide layer. *Journal of nuclear materials*, 99:57–65, 1981.

[209] B. Burton, A. T. Donaldson, G. L. Reynolds et J. P. Barnes : The interaction of oxidation and creep in Zircaloy-2. CEGB-RD/B/N4280. Central electricity generating board, Research division, Berkeley nuclear laboratories, mai 1978.

[210] B. Burton, A. T. Donaldson et G. L. Reynolds : Interaction of oxidation and creep in Zircaloy-2. Zirconium in the nuclear industry : fourth conference, ASTM STP 681, Schemel, J. H. and Papazoglou, T. P., pages 561–585. 1979.

[211] C. K. Chow, H. E. Rosinger et P. C. Bera : Creep behavior of oxidized Zircaloy-4 fuel sheathing. *In Materials in nuclear energy*, Huntsville, Canada, septembre 1982.

[212] R. Choubey : *Effect of oxygen on the high temperature flow and aging behaviour of Zircaloy-2*. Thèse de doctorat, Department of mining and metallurgical engineering, McGill University, 1981.

[213] R. Choubey, J. J. Jonas, R. A. Holt et C. E. Ells : Flow stress of oxygen-enriched Zircaloy-2 between 1023 and 1873 K. Zirconium in the nuclear industry : fifth conference, ASTM STP 754, Franklin, D. G., pages 350–369. 1982.

[214] J. C. Brachet, J. L. Béchade, A. Castaing, L. Le Blanc et T. Jouen : Relationship between crystallographic texture and dilatometric behaviour of a hexagonal polycristalline material. *Materials science forum*, 273-275:529–534, 1998.

[215] L. R. Bunnell, J. L. Bates et G. B. Mellinger : Some high-temperature properties of Zircaloy-oxygen alloys. *Journal of nuclear materials*, 116(2-3):219–232, 1983.

[216] L. R. Bunnell, G. B. Mellinger, J. L. Bates et C. R. Hann : High temperature properties of Zircaloy-oxygen alloys. Batelle, Pacific Northwest laboratories, 1977.

[217] G. R. Wallwork, W. W. Smeltzer et C. J. Rosa : The parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium at 850°C. *Acta metallurgica*, 12(4):409–415, 1964.

[218] A. Dubertret et P. Lehr : Etude de la dureté des alliages zirconium-oxygène. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, série C*, 262: 1147–1151, 1966.

[219] G. Östberg : Comment on "the parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium at 850°C". *Acta metallurgica*, 12(8):947, 1964.

[220] A. Stern, J. C. Brachet, V. Maillot, D. Hamon, F. Barcelo, S. Poissonnet, A. Pineau, J. P. Mardon et A. Lesbros : Investigations of the microstructure and mechanical properties of prior-beta structure as a function of the oxygen content in two zirconium alloys. *Journal of ASTM international*, 5(4):1–20, 2008.

[221] A. Sawatzky : A proposed criterion for the oxygen embrittlement of Zircaloy-4 fuel cladding. *Zirconium in the nuclear industry : fourth conference*, ASTM STP 681:479–496, 1979.

[222] N. Masquelier : Détermination de l'orientation cristallographique des plans de clivage d'alliages de Zirconium enrichis à différentes teneurs en oxygène. Rapport de stage, Polytech'Lille - CEA, 2006.

[223] J. Debuigne et P. Lehr : Sur la dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique au cours de l'oxydation du zirconium à hautes températures. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, série C*, 254:4168–4170, 1962.

[224] A. T. Donaldson : Creep of α-phase Zircaloy-oxygen alloys containing 0 to 8 atomic percent oxygen. CEGB-RD/B/N4488. Central electricity generating board, Research division, Berkeley nuclear laboratories, janvier 1979.

[225] A.H. Cottrell : Theory of dislocations. *Progress in Metal Physics*, 1:77–96, 1949.

[226] J. P. Poirier : *Plasticité à haute température des solides cristallins*. Eyrolles, 1976.

[227] R. L. Fleischer : Solution hardening by tetragonal distorstions : application to irradiation hardening in F.C.C. crystals. *Acta metallurgica*, 10:835–842, 1962.

[228] P. Rodriguez et V. S. Arunachalam : Influence of interstitials on the mechanical properties of group IV b metals. *Symposium on non-ferrous metals technology*, 3:1–14, 1969.

[229] M. Sob, J. Kratochvil et F. Kroupa : Theory of strengthening of alpha titanium by interstitial solutes. *Czechoslovak journal of physics B*, 25(8):872–890, 1975.

[230] I. I. Kornilov, V. V. Glazova et E. M. Kenina : Effect of oxygen on the properties of zirconium at high temperatures. *Soviet atomic energy*, 26:366–369, 1969.

[231] G. A. Sargent et H. Conrad : On the strengthening of titanium by oxygen. *Scripta metallurgica*, 6:1099–1102, 1972.

[232] J. Kratochvil et H. Conrad : Strenghening of alpha titanium by interstitial solutes. *Scripta metallurgica*, 4:815–824, 1970.

[233] H. Suzuki : Segregation of solute atoms to stacking faults. *Journal of the physical society of Japan*, 17:322–325, 1962.

[234] J. C. Fisher : On the strength of solid solution alloys. *Acta metallurgica*, 2(1):9–10, 1954.

[235] S. Graff : *Viscoplastic behavior of zirconium alloys in the temperatures range 20°C-400°C : characterization and modeling of strain ageing phenomena.* Thèse de doctorat, MINES Paristech, 2006.

[236] J. Lankford, R. A. Page et L. Rabenberg : Deformation mechanisms in yttria-stabilized zirconia. *Journal of materials science*, 23:4144–4156, 1988.

[237] W. R. Cannon et T. G. Langdon : Review, creep of ceramics, Part 1 : mechanical characteristics. *Journal of materials science*, 18:1–50, 1983.

[238] U. Betz et H. Hahn : Ductility of nanocrystalline zirconia based ceramics at low temperatures. *Nanostructured materials*, 12:911–914, 1999.

[239] Y. Yoshizawa et T. Sakuma : Role of grain-boundary glass phase on the superplastic deformation of tetragonal zirconia polycrystal. *Journal of the american ceramic society*, 73(10):3069–3073, 1990.

[240] F. Wakai, S. Sakaguchi et Y. Matsuno : Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals. *Advanced ceramic materials*, 1(3):259–263, 1986.

[241] U. Betz, G. Scipione, E. Bonetti et H. Hahn : Low-temperature deformation behavior of nanocrystalline 5 mol % yttria stabilized zirconia under tensile stresses. *Nanostructured materials*, 8:845–853, 1997.

[242] U. Messerschmidt, D. Baither, B. Baufeld et M. Bartsch : Plastic deformation of zirconia single crystals : a review. *Materials science and engineering : A*, 233:61–74, 1997.

[243] B. Baufeld, U. Messerschmidt, M. Bartsch et D. Baither : Plasticity of cubic zirconia between 700°C and 1150°C observed by macroscopic compression and by in situ tensile straining tests. *Key engineering materials*, 97-98:431–436, 1994.

[244] E. Zapata-Solvas, D. Gomez-Garcia, C. Garcia-Ganan et A. Dominguez-Rodriguez : High temperature creep behaviour of 4mol% yttria tetragonal zirconia polycrystals (4-YTZP) with grain sizes between 0.38 and 1.15 µm. *Journal of the european ceramic society*, 27:3325–3329, 2007.

[245] M. J. Roddy, W. R. Cannon, G. Skandan et H. Hahn : Creep behavior of nanocrystalline monoclinic ZrO2. *Journal of the european ceramic society*, 22:2657–2662, 2002.

[246] A. H. Chokshi : Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia. *Scripta materialia*, 48:791–796, 2003.

[247] M. Yoshida, Y. Shinoda, T. Akatsu et F. Wakai : Superplasticity-like deformation of nanocrystalline monoclinic zirconia at elevated temperatures. *Journal of the american ceramic society*, 87(6):1122–1125, 2004.

[248] D. Arias et J. P. Abriata : The Rh-Zr (Rhodium-Zirconium) system. *Journal of phase equilibria*, 14(1):110–117, 1993.

[249] H. Okamoto : Pt-Zr (Platinum-Zirconium). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 29(4):385, 2008.

[250] B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian et L. Kacprzak : *Binary alloy phase diagrams*, volume 3. ASM, ASM International, 1990.

[251] A. Fernandez Guillermet : Phase diagram and thermochemical properties of the Zr-Ta system. An assesment based on Gibbs energy modelling. *Journal of alloys and compounds*, 226:174–184, 1995.

[252] C. Toffolon-Masclet, C. Desgranges, B. Mazères et D. Monceau : Simulation of oxide dissolution in Zr alloys : comparison between numerical EKINOX code and DICTRA calculations. *In XL CALPHAD : Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*, Rio de Janeiro, Brésil, mai 2011.

[253] D. P. Abraham, S. M. McDeavitt et J. Park : Microstructure and phase identification in type 304 stainless steel-zirconium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27A:2151–2159, 1996.

[254] G. I. Taylor : Plastic strain in metals. *Journal institute of metals*, 62:307–324, 1938.

[255] W. D. Nix : The effects of grain shape on Nabarro-Herring and Coble creep processes. *Metals forum*, 4(1&2):38–43, 1981.

[256] G. Malakondaiah et P. Rama Rao : Effect of grain size, grain shape and subgrain size on high temperature creep behaviour. *Defense science journal*, 35(2):201–217, 1985.

[257] J. C. Earthman, K. L. Murty, B. V. Tanikella et J. C. Britt : Effects of grain-shape anisotropy and texture on balanced-biaxial creep of Ti and Zr alloys. *JOM*, 46:48–54, 1994.

[258] G. W. Greenwood : Grain shape effects on interface-controlled diffusional creep under multiaxial stresses. *Acta metallurgica et materialia*, 43:1811–1816, 1995.

[259] G. W. Greenwood : Comparisons and contrasts in creep behaviour. *Materials science and engineering A*, 463:166–170, 2007.

[260] J.H. Schneibel, R. L. Coble et R. M. Cannon : The role of grain size distributions in diffusional creep. *Acta metallurgica*, 29:1285–1290, 1981.

[261] O. A. Ruano, J. Wadsworth et O.D. Sherby : Low stress creep of α-Zr at intermediate temperatures. *Materials science and engineering*, 84:L1–L6, 1986.

[262] J. Horvath, F. Dyment et H. Mehrer : Anomalous self-diffusion in single crystal of α-zirconium. *Journal of nuclear materials*, 126:206–214, 1984.

[263] G. M. Hood : Point defect diffusion in alpha-Zr. *Journal of nuclear materials*, 159:149–175, 1988.

[264] E. D. Hondros et C.R. Lake : Inhibition of diffusion creep in copper by dissolved oxygen. *Journal of materials science*, 5:374–378, 1970.

[265] R. B. McLellan : The thermodynamics of interstitial-vacancy interactions in solid-solutions. *Journal of physics and chemistry of solids*, 49:1213–1217, 1988.

[266] H. Nakajima, M. Ohno, S. Yamaguchi et M. Koiwa : Effect of oxygen on diffusion of iron in α-titanium. *Scripta metallurgica*, 22:1455–1458, 1988.

[267] R. A. Schultz, M. C. Jensen et R. C. Bradt : Single crystal cleavage of brittle materials. *International journal of fracture*, 65:291–312, 1994.

[268] I. S. Raju et J. C. Newman : Stress-intensity factors for circumferential surface cracks in pipes and rods under tension and bending loads. Technical memorandum 87594. NASA, 1985.

[269] Y. Murakami : *Stress intensity factors handbook*. Pergamon press, 1987.

[270] A. Tasooji, R. E. Einziger et A. K. Miller : Modeling of zircaloy stress-corrosion cracking : texture effects and dry storage spent fuel behavior. Zirconium in the nuclear industry : sixth international symposium, ASTM STP 824, Franklin, D. G. and Adamson, R. B., pages 595–626. 1984.

[271] S. B. Farina et G. S. Duffo : Intergranular to transgranular transition in the stress corrosion cracking of Zircaloy-4. *Corrosion science*, 46:2255–2264, 2004.

[272] N. Mozzani : *Amorçage de fissures de corrosion sous contrainte du Zircaloy-4 recristallisé en milieu méthanol iodé*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.

[273] R. J. H. Wanhill : A consideration of cleavage in alpha titanium. *Acta metallurgica*, 21:1253–1258, 1973.

[274] G. M. Hughes, G. E. Smith, P. E. J. Flewitt et A. G. Crocker : The brittle fracture of polycrystalline Zinc. *Proceedings of the royal society A*, 463:2129–2151, 2007.

[275] M. H. Kamdar : Cleavage in Zinc. *Metallurgical transactions*, 2:485–489, 1971.

[276] CEA/SEMT : Cast3m. "`http://www-cast3m.cea.fr/`", janvier 2014. Accès le 31 janvier 2014.

[277] F. Di Paola : *Utiliser Cast3M - Maillage*. CEA, 2011.

[278] T. Charras et F. Di Paola : *Utiliser Cast3M - La procédure PASAPAS*. CEA, 2011.

[279] MINES Paristech : La microscopie électronique à balayage - MEB ZEISS DSM982 Gemini. "`http://www.mat.mines-paristech.fr/Equipements/Caracterisation-microstructurale-et-physico-chimique/MEB/ZEISS-DSM982/`". Accès le 20 septembre 2014.

[280] Laboratoire Léon Brillouin, CEA, CNRS : 6T-1 four circle diffractometer for textures. "`http://www-llb.cea.fr/spectros/spectro/6t1.html`". Accès le 20 septembre 2014.

[281] Laboratoire Léon Brillouin, CEA, CNRS : Experimental facilities - Edition 2003, 2003.

[282] MINES Paristech : La microscopie électronique à balayage - MEB FEI Nova NanoSEM 450. "`http://www.mat.mines-paristech.fr/Equipements/Caracterisation-microstructurale-et-physico-chimique/MEB/FEI-NNS450/`". Accès le 20 septembre 2014.

[283] J. C. Brachet, L. Portier, D. Hamon, P. Trouslard, S. Urvoy, V. Rabeau, A. Lesbros et J. P. Mardon : Quantification of the $\alpha(o)$ and prior-β phase fractions and their oxygen content in high temperature (HT) oxidized Zr alloys (Zy-4, M5). *In Proceedings of SEGFSM-Topical meeting on LOCA*, Chicago, USA, mai 2004. Argonne National Lab.

Annexes

Annexe A

Annexe confidentielle

Annexe B

Annexe confidentielle

Annexe C

Annexe confidentielle

Annexe D

Annexe confidentielle

Annexe E

Annexe confidentielle

Annexe F

Méthodes expérimentales d'expertise métallurgique

F.1 Préparation des échantillons

Pour les diverses techniques d'observation utilisées au cours de cette étude (Microscopie optique, électroniques, EBSD, microsonde, etc.), un protocole commun de préparation des échantillons a été utilisé. Après tronçonnage, les échantillons sont enrobés à chaud dans une résine conductrice, contenant du graphite. Ils subissent ensuite un polissage mécanique sur une succession de papiers SiC abrasifs de rugosité décroissante, puis sur draps diamantés, jusqu'à une finition dite 3 µm. Enfin, un polissage mécano-chimique est réalisé à l'aide d'une solution OPS-HF selon un protocole développé au CEA.

Dans le cas de gaines faiblement ou fortement oxydées, la couche de zircone peut être endommagée, voir détruite, lors du polissage mécanique. Pour protéger l'oxyde, un dépôt en deux étapes est réalisé sur la surface oxydée avant enrobage. La première étape consiste en une pulvérisation cathodique d'or sous vide. Ce premier dépôt, très fin, améliore l'adhérence et l'homogénéité du second dépôt. Ce dernier est un dépôt de nickel, obtenu par voie électrochimique et d'une épaisseur de l'ordre de 5 µm.

F.2 Microscopie optique

Les observations métallographiques ont été faite en lumière blanche et en lumière polarisée sur les échantillons préparés selon le protocole donné en F.1. Pour l'essentiel de ces observations, le dispositif utilisé est un microscope optique MEF3A de REICHERT, équipé d'une caméra Colorview 1 et du logiciel ImageAnalysis d'Olympus.

F.3 Mesures d'épaisseur

Les épaisseurs, de la gaine complète ou des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$, ont été mesurées en microscopie optique, généralement en lumière blanche sur les échantillons préparés selon le protocole décrit en F.1. Les observations ont parfois été faites sur des échantillons dans un état de préparation intermédiaire (voir figure F.1b) si le contraste entre les différentes couches était suffisant pour permettre les mesures d'épaisseur.

Les épaisseurs sont mesurées pour cinq secteurs de la coupe métallographique, chaque position étant séparée d'un angle d'environ $2\pi/5$ (voir figure F.1a). Ceci représente une analyse sur un total d'environ 3 mm le long de la circonférence de la gaine, soit environ 15 % de la circonférence d'une gaine peu déformée.

La mesure de l'épaisseur à proprement parler est faite à l'aide du logiciel ImageAnalysis. Au cours de cette étude, deux méthodes ont été utilisées. Dans un premier temps, nous avons utilisé une méthode manuelle, consistant à relever l'épaisseur en 5 à 10 endroits du secteur, puis à déduire une valeur moyenne. Cette méthode est d'une précision suffisante pour des couches avec des interfaces lisses.

En cours d'étude, nous avons basculé vers une méthode semi-automatique proposée par le logiciel. L'utilisateur trace d'abord les limites de la couche, puis peut corriger si besoin la ligne médiane calculée par ce même logiciel. Ensuite, une mesure automatique est faite sur 150 points, distribués uniformément sur l'image, (figure F.1b). Cette méthode est plus adaptée à la mesure de couches dont l'épaisseur varie localement, typiquement la couche $\alpha(O)$ d'une gaine en M5®, et permet de plus d'accéder à une information statistique (écart-type sur l'épaisseur). Cette dernière méthode a été systématiquement utilisée pour les essais de fluage sous vapeur dans le domaine β et pour l'essai de fluage sous vide sur gaine pré-oxydée.

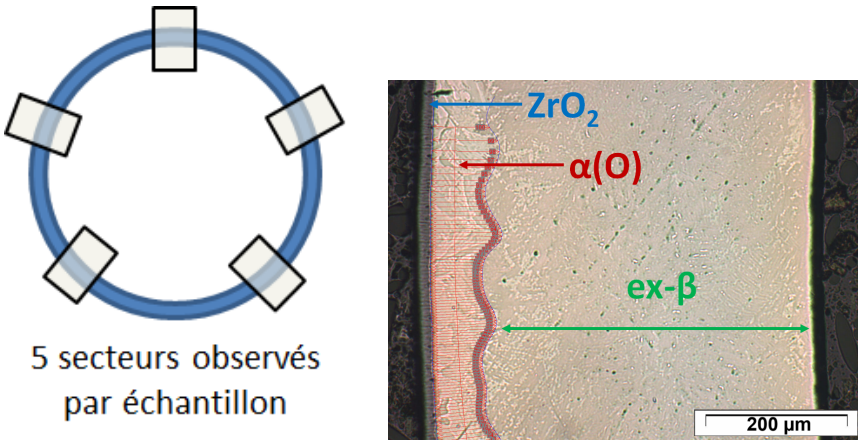


FIGURE F.1 – a) Schéma des cinq secteurs observés par échantillon et b) exemple de mesure de l'épaisseur de la couche $\alpha(O)$ à l'aide du logiciel ImageAnalysis — Gaine en M5® pré-oxydée sous vapeur 467 s à 1100 °C (échantillon prélevé avant fluage).

F.4 Étude fractographique

L'étude fractographique, principalement sur gaines « modèles », a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur le MEB ZEISS DSM982 Gemini au Centre des Matériaux [279]. Il est équipé d'un canon à émission de champ, avec une pointe de Shottky, permettant une résolution nominale de 1 nm à 20 kV et des grandissements utiles jusqu'à 200 000.

Les observations ont été faites par détection des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés ou en mixant les deux signaux. De faibles tensions d'accélération ont été choisies en raison des caractères respectivement isolant et faiblement conducteur de la zircone et de la phase $\alpha(O)$. Deux conditions d'observation ont été utilisées :

- distance de travail de 10 mm sous une tension de 10 kV ;
- distance de travail de 5 mm sous une tension de 5 kV.

F.5 Détermination de la texture

F.5.1 Texture globale : diffraction des neutrons

La texture des matériaux « modèles » a été étudiée via la technique de diffraction des neutrons. En effet, cette technique est particulièrement bien adaptée à l'étude des matériaux « modèles ». Elle ne nécessite pas de préparation spécifique et permet d'analyser dans sa globalité des échantillons massifs. Elle fournit ainsi une information statistiquement représentative de la texture en dépit de la microstructure grossière des matériaux « modèles » (la taille de grain peut atteindre 500 µm). Notons de plus que les figures de pôles obtenues par cette méthode sont complètes.

Les analyses par diffraction des neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin, au CEA Saclay, avec la collaboration de Marie-Hélène Mathon. Le dispositif utilisé est le spectromètre 6T1 à quatre cercles (figure F.2), exploitant un faisceau de neutrons thermiques généré dans le réacteur de type piscine Orphée [280] [281]. Le dépouillement des résultats et le calcul de la fonction d'orientation ont été faits à l'aide du logiciel LaboTech et d'une méthode ADC (*Arbitrarily Defined Cells*).

Les échantillons analysés sont deux tronçons de gaines « modèles » de hauteur 10 mm environ, base Zircaloy-4 et base M5®. Ils contiennent environ 2 % en masse d'oxygène. À la température ambiante, une faible fraction de phase β ou ex-β ($f_\beta \approx 0{,}10 - 0{,}15$) subsiste, dont la texture est plus aléatoire.

Notons que la diffraction des neutrons n'a pas permis de différencier les axes DR et DT, autrement dit nous avons seulement obtenu une information quant à la position des orientations cristallographiques relativement à l'axe DA. Ceci est dû à la géométrie tubulaire de l'échantillon et au protocole de mesure, impliquant une rotation de l'échantillon selon DA.

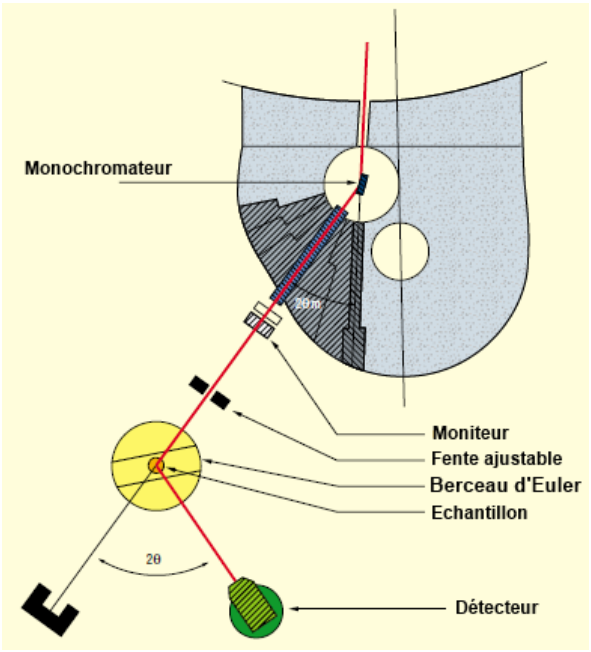


FIGURE F.2 – Schéma de principe du spectromètre 6T1.

F.5.2 Texture locale : MEB et EBSD

La texture cristallographique des matériaux « modèles » et des gaines oxydées a également été étudiée via la technique de diffraction des électrons rétro-diffusés, dite EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*). À l'opposé de la technique de diffraction des neutrons, la technique EBSD donne une information locale, ce qui permet notamment de vérifier les orientations de lamelles de phase $\alpha(O)$ issue d'un même ex-grain β. Nous avons aussi pu déterminer la texture de la couche de phase $\alpha(O)$ d'une gaine oxydée. Enfin, l'analyse par EBSD permet de mesurer la distribution des orientations relativement aux axes DR et DT. Par ailleurs, l'analyse EBSD sur une surface suffisamment grande permet d'accéder à une évaluation quasi-quantitative de la texture du matériau (figure F.3), à comparer aux résultats obtenus par diffraction des neutrons.

Le dispositif utilisé est le MEB FEI Nova NanoSEM 450 du Centre des Matériaux [282]. Il est équipé d'un canon S-FEG avec une pointe de Shottky, permettant une résolution nominale de 1 nm à 15 kV et des grandissements utiles jusqu'à 600 000. Le système d'acquisition EBSD est un modèle EDAX OIM Hikari.

La préparation des échantillons est faite selon le protocole donné en F.1. Les distances et tension de travail sont respectivement 15 mm environ et 20 kV. L'angle de tilt est 70°. Les cartographies des gaines « modèles » ont été réalisées avec un pas de 5 µm, eu égard à leur microstructure grossière. Un pas de 2 µm a été utilisé pour les cartographies des couches $\alpha(O)$ des gaines oxydées.

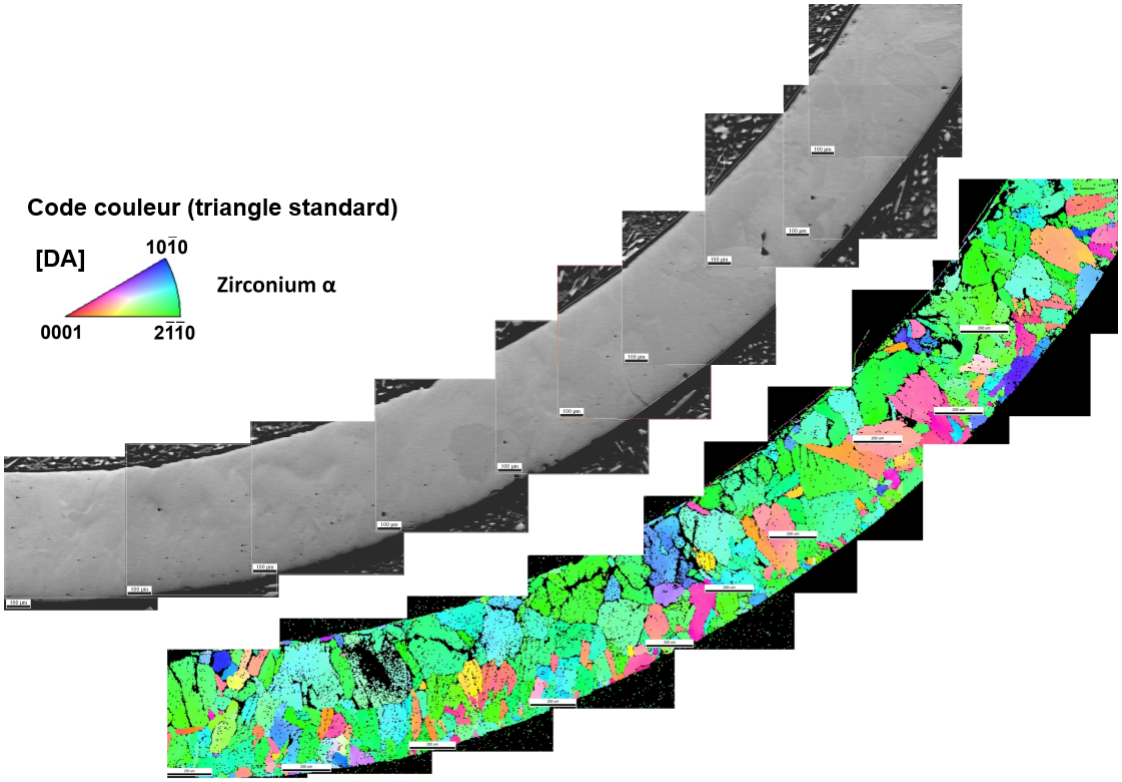


FIGURE F.3 – Cartographie de la texture locale : code couleur correspondant à l'orientation de DA dans le repère du cristal — gaine « modèle » base M5® (oxydée sous vapeur 110 s à 1100 °C puis traitée thermiquement sous vide 3 h à 1200 °C).

F.6 Analyse chimique par microsonde de Castaing

Les analyses microchimiques, cartographies X et profils de mesure dans l'épaisseur des teneurs en éléments d'alliage, ont été réalisées par Didier Hamon à l'aide d'une microsonde de Castaing CAMECA SX100 au CEA/SRMA. L'intérêt de l'analyse en microsonde est d'une part son caractère local, avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 µm, et d'autre part la possibilité de mesurer de manière quantitative la teneur en oxygène.

La mesure par microsonde repose sur l'analyse du spectre X émis par l'échantillon suite à son bombardement électronique. L'analyse est faite en longueur d'onde, par dispersion angulaire sur un monocristal (technique dite WDS, pour *Wavelength Dispersive Spectroscopy*).

Les analyses ont été réalisées sur des échantillons préparés selon le protocole donné en F.1. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- tension d'accélération : 15 kV ;
- courant : 10 nA ;
- pas d'analyse : 2 µm pour les profils dans l'épaisseur, 1 µm pour des mesures locales ;
- cristaux analyseurs (table F.1).

Nom	Type	Symbole	2d (Å)	K_α
LIF	Fluorure de lithium	LiF	4,027	de Mn à Ga
PET	Pentaerythritol	$C_5H_{12}O_4$	8,742	de S à Cr
TAP	Thallium acide phtalate	$C_8H_5O_4Tl$	8,742	de Na à P
PC1	Multicouche	W/Si	60	N, O et F
PC2	Multicouche	Ni/C	95	B et C
PC3	Multicouche	Mo/B_4C	210	BE et B

TABLE F.1 – Caractéristiques des cristaux analyseurs utilisés pour les analyses par microsonde de Castaing.

Pour le dosage de l'oxygène, une correction est nécessaire en raison de la contamination inévitable de la surface de l'échantillon et de la formation d'une couche d'oxyde native. Pour réaliser la correction, les échantillons que l'on souhaite analyser sont systématiquement accompagnés d'échantillons de référence d'alliages de zirconium oxydés, pour lesquels le profil en oxygène et la contamination sont connus [283].

On peut remarquer que les raies $L\alpha$, Ll du chrome sont proches de la raie $K\alpha$ de l'oxygène. Dans la pratique, pour l'alliage Zircaloy-4, cela ne pose pas de problème dans l'estimation de la teneur en oxygène. En effet, la teneur en chrome restant faible dans l'alliage (0,12 % en masse), les pics correspondant aux raies du chrome sont négligeables.

F.7 Évaluation de la fraction de phase

La fraction de phase β présente dans les matériaux « modèles » a été estimée par analyse d'images. Des cartographies X pour le niobium ou des micrographies en électrons rétro-diffusés, dites BSE, obtenues à la microsonde, ont été utilisées, en raison du contraste chimique entre les deux phases. Dans le cas des cartographies X, cela s'explique par la forte ségrégation du niobium, concentré dans la phase β. Dans le cas des clichés BSE, le contraste résulte de l'enrichissement en oxygène, élément léger, de la phase $\alpha(O)$, qui est donc plus sombre.

L'obtention des cartographies X demandant des analyses longues, les images BSE ont été utilisés de manière préférentielle pour déterminer la fraction de phase. Les cartographies X ont été réalisées au moins une fois pour toutes les teneurs en oxygène, de 2 à 5,8 % en masse.

Nous avons vérifié que les deux sources conduisent à des estimations similaires de la fraction de phase.

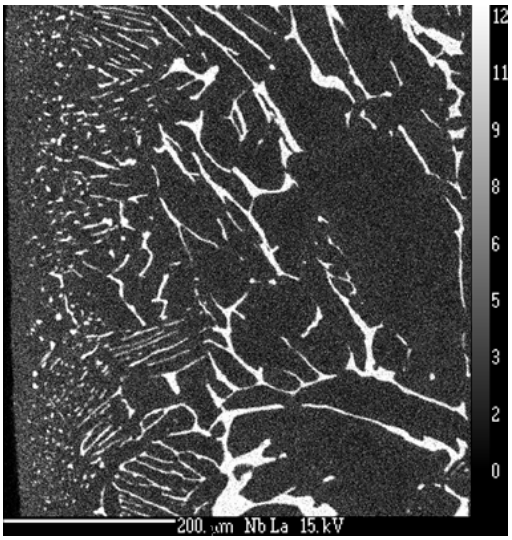
Le traitement des images a été effectué à l'aide du logiciel ImageJ. Si ce n'est pas le cas, l'image de départ est d'abord convertie en niveau de gris. Ensuite l'image est binarisée, le seuil étant fixé manuellement. Pour minimiser les erreurs de jugement, plusieurs seuillages sont effectués (figure F.4) :

- seuillage de la phase β tel que son intégralité soit considérée (borne supérieure pour la phase β) ;
- seuillage de la phase β tel que il n'y ait pas de phase $\alpha(O)$ considérée (borne inférieure de la phase β) ;
- idem pour la phase $\alpha(O)$.

Pour chaque seuil défini, une fraction de phase est calculée. La fraction de phase finale f_β est la moyenne entre les quatre fractions de phases β ainsi estimées (table F.2). Notons que la technique est limité par la résolution spatiale des images traitées : les liserés de phase β les plus fins échappent à la détection. L'incertitude absolue sur la fraction de phase est estimée à $\pm$0,05.

	$f_{\alpha(O)}$	f_β
Valeur minimale	0,85	0,12
Valeur maximale	0,89	0,15
f_β moyenne	0,87	

TABLE F.2 – Estimations des fractions de phase selon les différentes seuillages et valeur moyenne de f_β — Gaine « modèle » base M5® contenant environ 2 % en masse d'oxygène.



a) Cartographie X pour le niobium

b) Seuillage de la phase β

c) Seuillage de la phase $\alpha(O)$

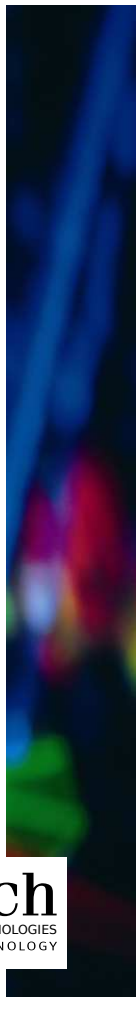
FIGURE F.4 – a) cartographie X pour le niobium obtenue en microsonde et images binaires obtenues après seuillage b) de la phase $\alpha(O)$ et c) de la phase β (la phase quantifiée est en noir)— Gaine « modèle » base M5® contenant environ 2 % en masse d'oxygène.

Étude expérimentale et modélisation du comportement en fluage sous pression interne d'une gaine en alliage de zirconium oxydée en atmosphère vapeur

Résumé : Durant un scénario d'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), les gainages combustible en alliage de zirconium fluent sous pression interne et s'oxydent en présence de vapeur à haute température (HT). La gaine devient un matériau stratifié : des couches de zircone et de phase $\alpha(O)$ fortement enrichie en oxygène, dite $\alpha(O)$, se forment à la surface externe de la gaine, qui est alors en phase β. L'effet durcissant de l'oxydation sur le comportement en fluage des gaines sous pression interne a été mis en évidence dans des essais de laboratoire. Pour modéliser cet effet, le comportement mécanique de chacune des couches doit être déterminé. Cette étude a porté sur la caractérisation expérimentale du comportement en fluage de la phase $\alpha(O)$. Via un procédé original, des matériaux « modèles » contenant de 2 à 7 % en masse d'oxygène et représentatifs de la phase $\alpha(O)$ ont été produits puis testés en fluage axial sous vide. Pour la première fois, deux régimes de fluage ont été observés, pour lesquels les mécanismes physiques et paramètres microstructuraux influents sont discutés. L'effet durcissant de l'oxygène sur le comportement en fluage de la phase α a été quantifié et des lois d'écoulement viscoplastique, intégrant cet effet, ont été identifiées. Une transition ductile/fragile, fonction de la température et de la teneur en oxygène, est proposée. Après avoir discuté leur pertinence, les lois de fluage pour chacune des couches, identifiées dans cette étude ou tirées de la littérature, ont été implémentées dans un modèle par éléments finis, décrivant la gaine comme un matériau stratifié. Ce modèle permet de reproduire une partie du durcissement observé expérimentalement.
Mots clés : alliages de zirconium, fluage sous vide, haute température, oxydation sous vapeur, oxygène, durcissement

Creep behavior under internal pressure of zirconium alloy cladding oxidized in steam at high temperature

Abstract: During hypothetical Loss-Of-Coolant-Accident (LOCA) scenarii, zirconium alloy fuel cladding tubes creep under internal pressure and are oxidized on their outer surface at high temperature (HT). Claddings become stratified materials: zirconia and oxygen-stabilized α phase, called $\alpha(O)$, are formed on the outer surface of the cladding whereas the inner part remains in the β domain. The strengthening effect of oxidation on the cladding creep behavior under internal pressure has been highlighted at HT. In order to model this effect, the creep behavior of each layer had to be determined. This study focused on the characterization of the creep behavior of the $\alpha(O)$ phase at HT, through axial creep tests performed under vacuum on model materials, containing from 2 to 7 wt.% of oxygen and representative of the $\alpha(O)$ phase. For the first time, two creep flow regimes have been observed in this phase. Underlying physical mechanisms and relevant microstructural parameters have been discussed for each regime. The strengthening effect due to oxygen on the $\alpha(O)$ phase creep behavior at HT has been quantified and creep flow equations have been identified. A ductile to brittle transition criterion has been also suggested as a function of temperature and oxygen content. Relevance of the creep flow equations for each layer, identified in this study or from the literature, has been discussed. Then, a finite element model, describing the oxidized cladding as a stratified material, has been built. Based on this model, a fraction of the experimental strengthening during creep is predicted.
Keywords: zirconium alloys, creep under vacuum, high temperature, oxygen, oxidation in steam, strenghening



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY