

RX et Matière, Lille, 14/11/17 au 17/11/17

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



« EVOLUTION DES CONTRAINTEs INTERNES GÉNÉRÉES AU SEIN D'UN ALLIAGE DE ZR OXYDÉ À HAUTE TEMPÉRATURE PUIS REFROIDI »

R. GUILLOU^{1*}; M. LE SAUX¹; J.C. BRACHET¹; E. ROUESNE¹, D. HAMON¹; C. TOFFOLON-MASCLET¹; J.L. BECHADE¹; D. MENUT²; D. THIAUDIERE²

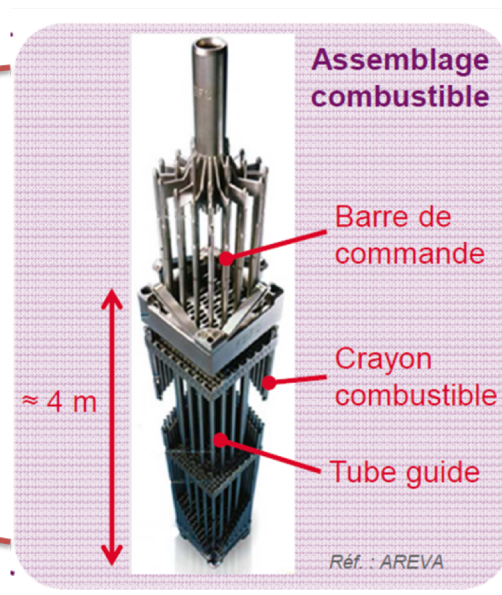
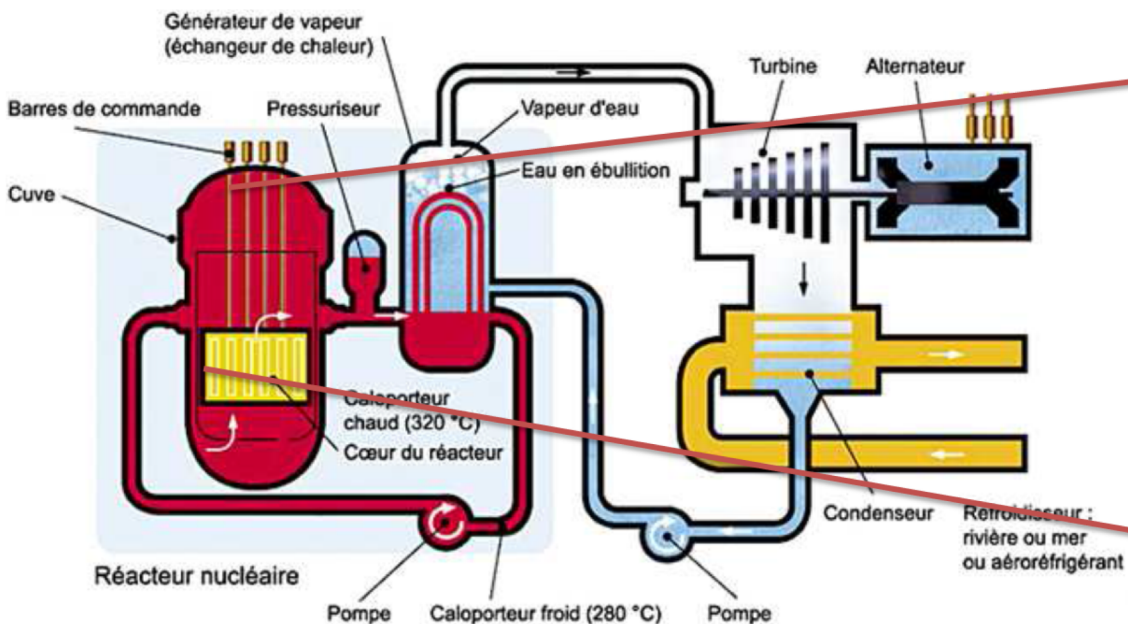
*Corresponding author: raphaelle.guillou@cea.fr

¹ DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

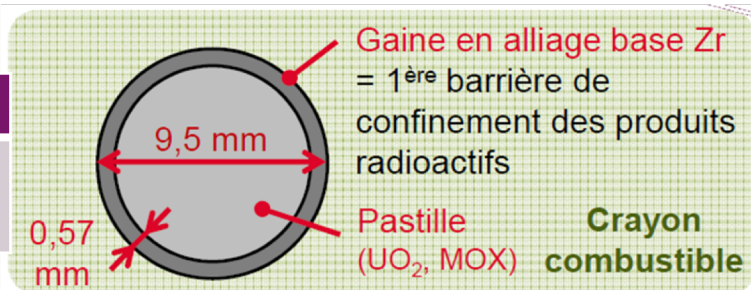
² Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, France

- Contexte / problématique / objectif de l'étude
- Protocole expérimental
- Résultats
- Conclusions et perspectives

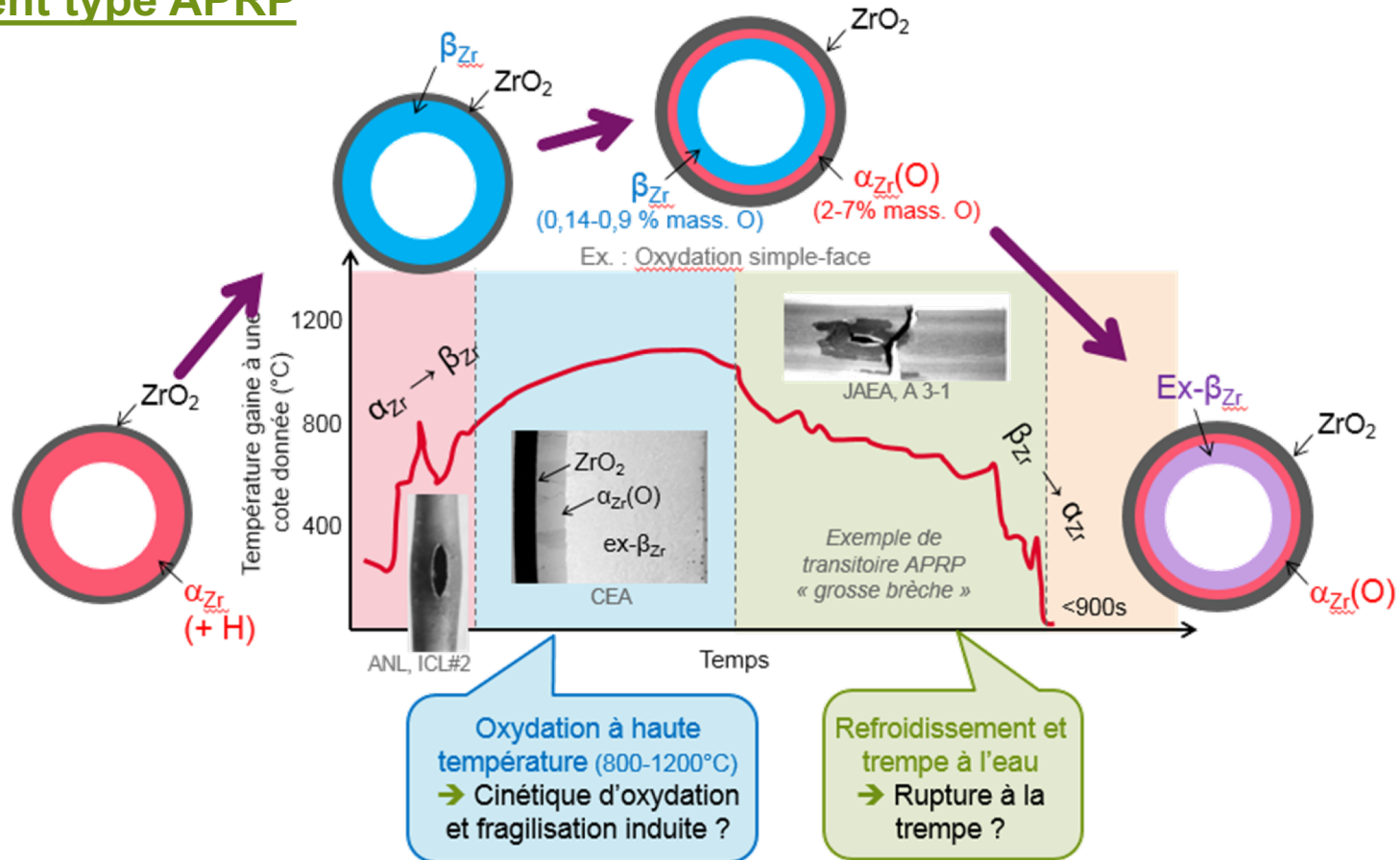
Réacteur à eau pressurisée (REP)



Alliage	Zr	Sn	Fe	Cr	O
Zy-4 (%m)	base	1,30	0,21	0,10	0,12

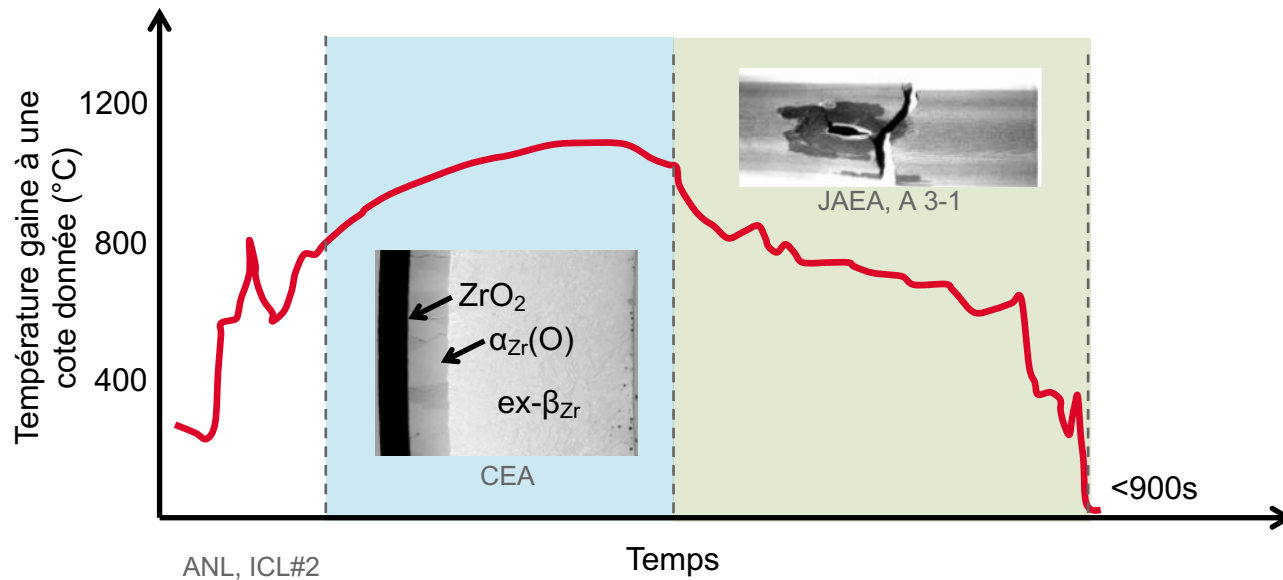


Accident type APRP



- Formation d'une brèche dans le circuit primaire, chute de la pression...
- Perte d'eau dans le circuit primaire, vaporisation de l'eau...

Pendant l'oxydation : Contraintes internes susceptibles d'avoir un effet sur la structure de l'oxyde (e.g. stabilisation de la phase quadratique) et sur la cinétique d'oxydation du matériau (e.g. « breakaway », effet de la pression de vapeur d'eau, ...).



Pendant le refroidissement : Contraintes internes susceptibles de nuire à la tenue mécanique de la gaine (fragilisée par son oxydation) lors du choc thermique et d'avoir des conséquences sur l'évolution à plus long terme du matériau.

Pendant l'oxydation : Contraintes internes susceptibles d'avoir un effet sur la structure de l'oxyde (e.g. stabilisation de la phase quadratique) et sur la cinétique d'oxydation du matériau (e.g. « breakaway », effet de la pression de vapeur d'eau, ...).

Progresser dans l'analyse des évolutions structurales et dans l'évaluation des contraintes internes, à ce jour très mal connues, générées dans l'oxyde et le métal sous-jacent au cours de l'oxydation à haute température et du refroidissement des alliages de zirconium

Pendant le refroidissement : Contraintes internes susceptibles de nuire à la tenue mécanique de la gaine (fragilisée par son oxydation) lors du choc thermique et d'avoir des conséquences sur l'évolution à plus long terme du matériau.

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR LES ESSAIS DE DRX SOUS RAYONNEMENT SYNCHROTRON *IN-SITU* EN COURS D'OXYDATION ET DE REFROIDISSEMENT

Expériences effectuées sur la ligne DiffAbs
(synchrotron SOLEIL) → diffractomètre
kappa 6 cercles

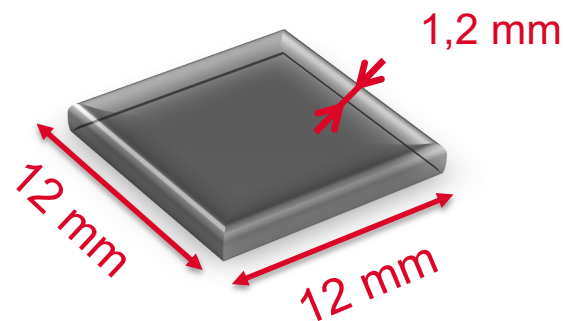
Oxydation (700 / 800 / 900°C)

→ four Anton Paar 900

Mélange oxydant : He 90% / O₂ 10%



Géométrie : plaque → contraintes
géométriques imposées par le four

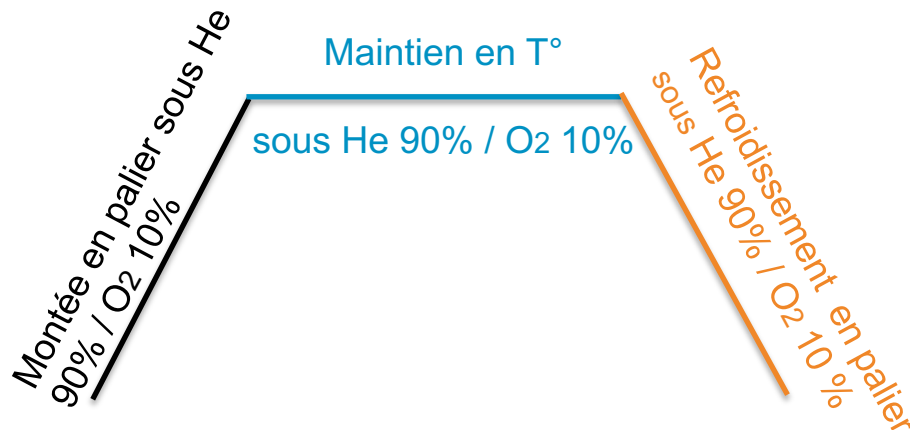


PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR LES ESSAIS DE DRX SOUS RAYONNEMENT SYNCHROTRON *IN-SITU* EN COURS D'OXYDATION ET DE REFROIDISSEMENT

Au vu des températures sondées (700 / 800 / 900°C) et des cinétiques d'oxydation attendues



Choix de l'épaisseur d'oxyde formé finale (pour que la durée des expériences reste raisonnable) → ≈ 10 μm



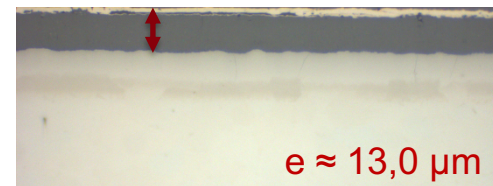
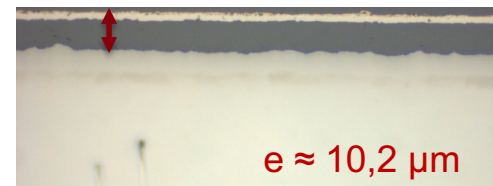
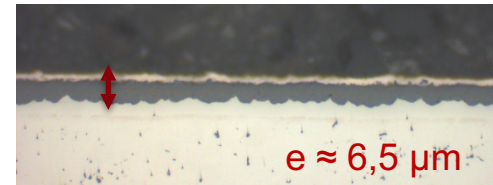
T° oxydation (°C)	Temps maintien oxydation (sec)
700	10 800
800	4500
900	900

Vitesse de chauffe : 20°C / min

Vitesse de refroidissement : 50°C / min

Caractérisation des échantillons par microscopie optique

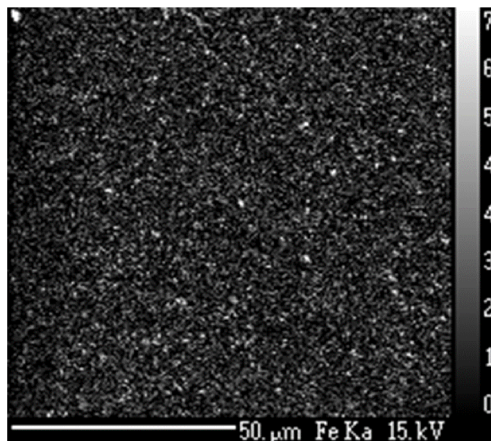
Nom	T° oxydation (°C)	Temps maintien oxydation (sec)
Zy-4 E38-RG035	700	10 800
Zy-4 E38-RG034	800	4500
Zy-4 E38-RG037	900	900



PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR LES ESSAIS DE DRX SOUS RAYONNEMENT SYNCHROTRON *IN-SITU* EN COURS D'OXYDATION ET DE REFROIDISSEMENT

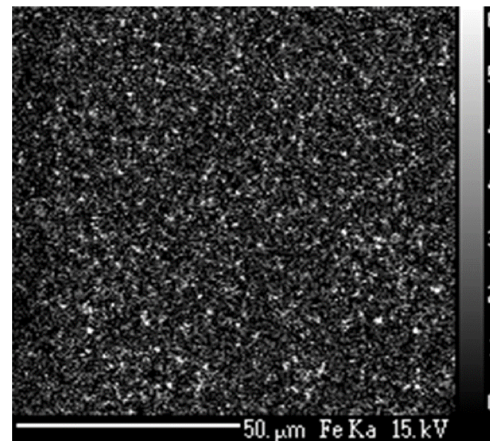
Caractérisation des échantillons par microsonde de Castaing

700°C



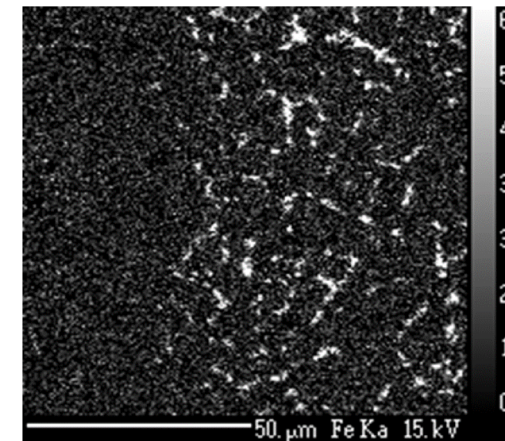
> 100 premiers μm : les répartitions de Fe et Cr (éléments β -gênes) suggèrent que le zirconium est resté en phase αZr
→ T° effectivement proche de 700°C

800°C



> 100 premiers μm : quelques fluctuations des teneurs en Fe et Cr → quelques zones transformées en phase βZr lors du traitement à 800°C
→ T° effectivement proche de 800°C

900°C



> 100 premiers μm : enrichissements locaux de Fe (20% mass) et Cr (12 % mass) → zirconium s'est partiellement transformé en phase βZr
→ T° effectivement proche de 900°C

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR LES ESSAIS DE DRX SOUS RAYONNEMENT SYNCHROTRON *IN-SITU* EN COURS D'OXYDATION ET DE REFROIDISSEMENT

Conditions d'expériences à SOLEIL :

Energie en dessous du seuil d'absorption du Zr (18 keV) → on évite la fluorescence

Energie élevée → grande pénétration des RX ($\approx 50 \mu\text{m}$) : on sonde l'oxyde et le métal

Détecteur XPAD S140 → portions d'anneaux de Debye Scherrer et détecteur rapide et très bien résolu angulairement

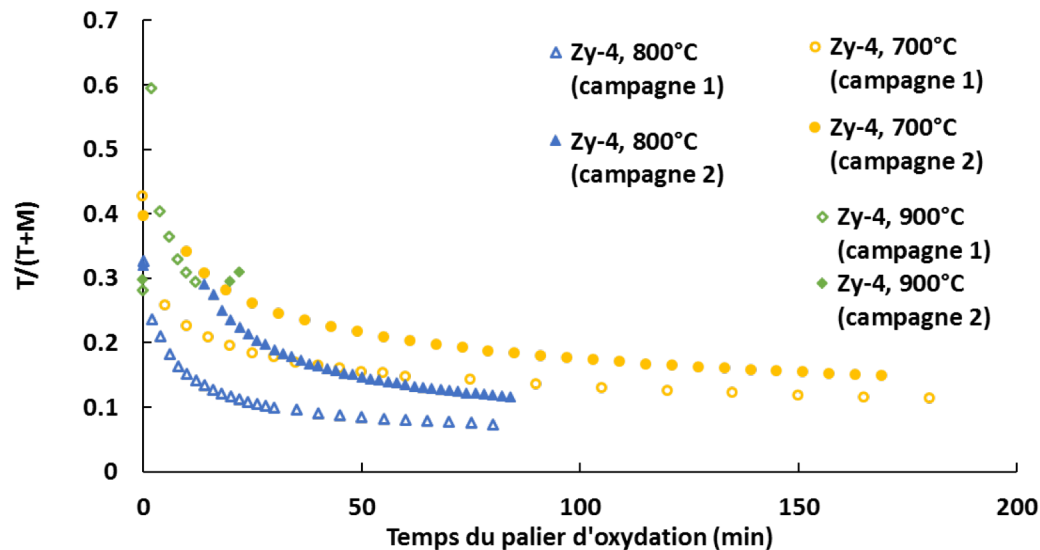
Grande distance détecteur échantillon : meilleure résolution



Analyse pendant l'oxydation

$$\frac{T}{(T + M)} = \frac{T(101)}{[M(-111) + M(111) + T(101)]}$$

Ne prend pas en compte un éventuel effet de texture



Pdt l'oxydation :

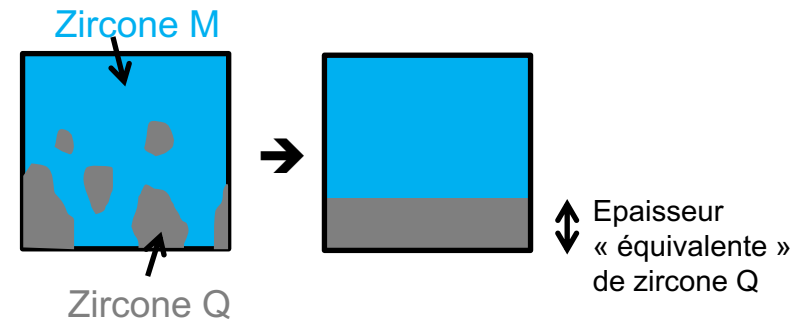
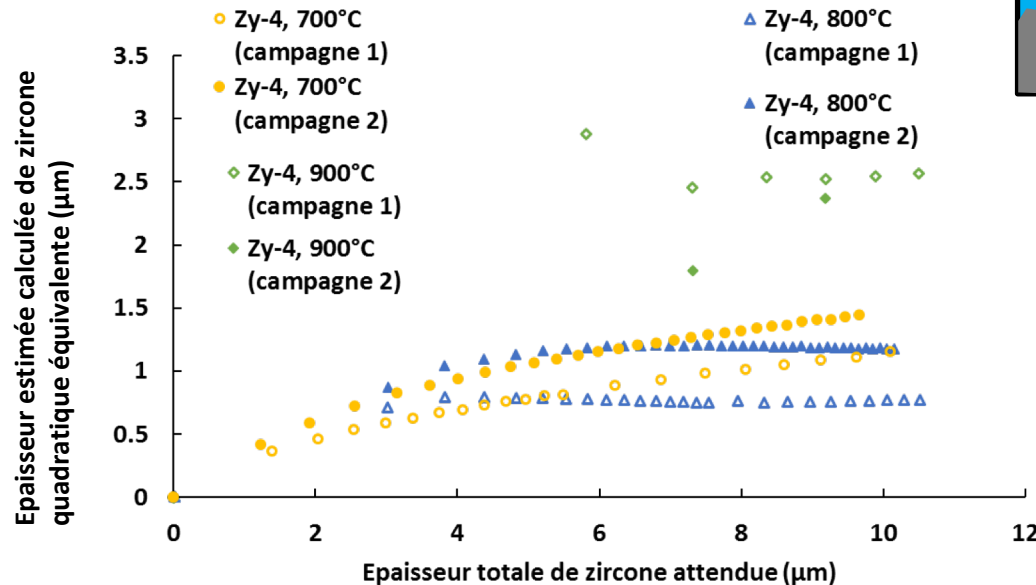
- proportion moyenne de phase quadratique de la zircone plus importante à 900°C qu'à 700 et 800°C pour une même épaisseur d'oxyde

- diminution de ~20 - 30% de la fraction volumique moyenne de phase quadratique de l'oxyde dans le cas des plaquettes oxydées

RÉSULTATS OBTENUS PAR DRX SUR LE ZIRCALOY-4 : ÉVOLUTIONS STRUCTURALES

Analyse pendant l'oxydation

l'épaisseur "équivalente" de zircon Q a été évaluée à partir de l'épaisseur d'oxyde totale « instantanée » attendue et de la proportion « instantanée » de phase quadratique déduite des analyses par DRX



Augmentation relativement faible de « l'épaisseur équivalente » de zircon quadratique pendant l'oxydation

- soit la zircon quadratique se développe essentiellement au tout début de l'oxydation puis ensuite c'est la zircon monoclinique qui se développe majoritairement
- soit l'oxyde qui se forme à l'interface oxyde/métal est un mélange des 2 phases et la phase quadratique se transforme en monoclinique au cours de l'oxydation

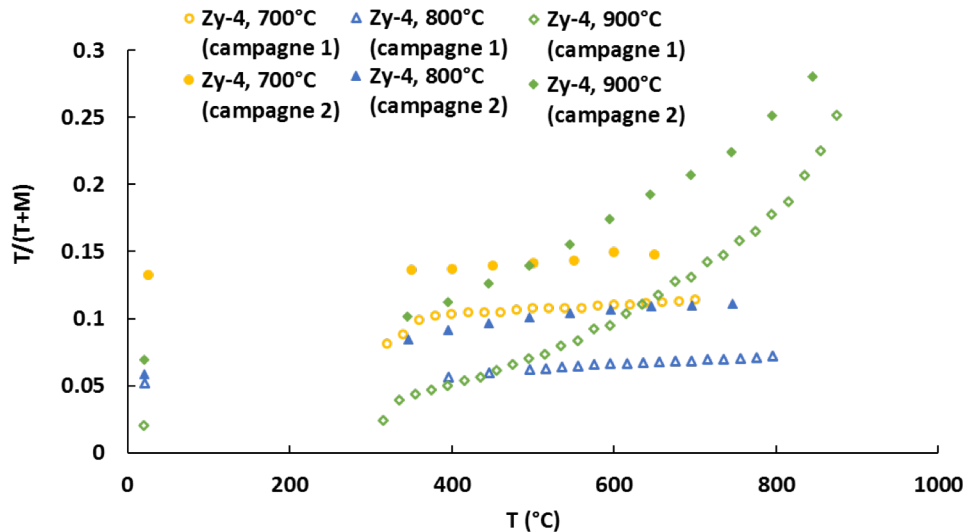
RÉSULTATS OBTENUS PAR DRX SUR LE ZIRCALOY-4 : ÉVOLUTIONS STRUCTURALES

Au cours du refroidissement après oxydation

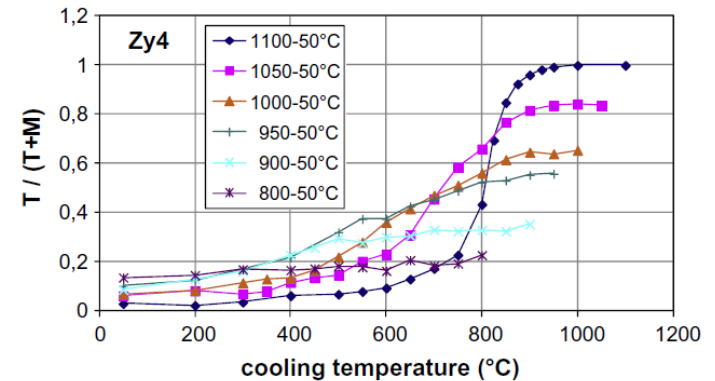
$$\frac{T}{(T + M)} = \frac{T(101)}{[M(-111) + M(111) + T(101)]}$$

Ne prend pas en compte un éventuel effet de texture

DRX synchrotron : pénétration $\approx 50 \mu\text{m}$



DRX laboratoire : pénétration $\approx 5 \mu\text{m}$



Gosset et al, JNM (2015)

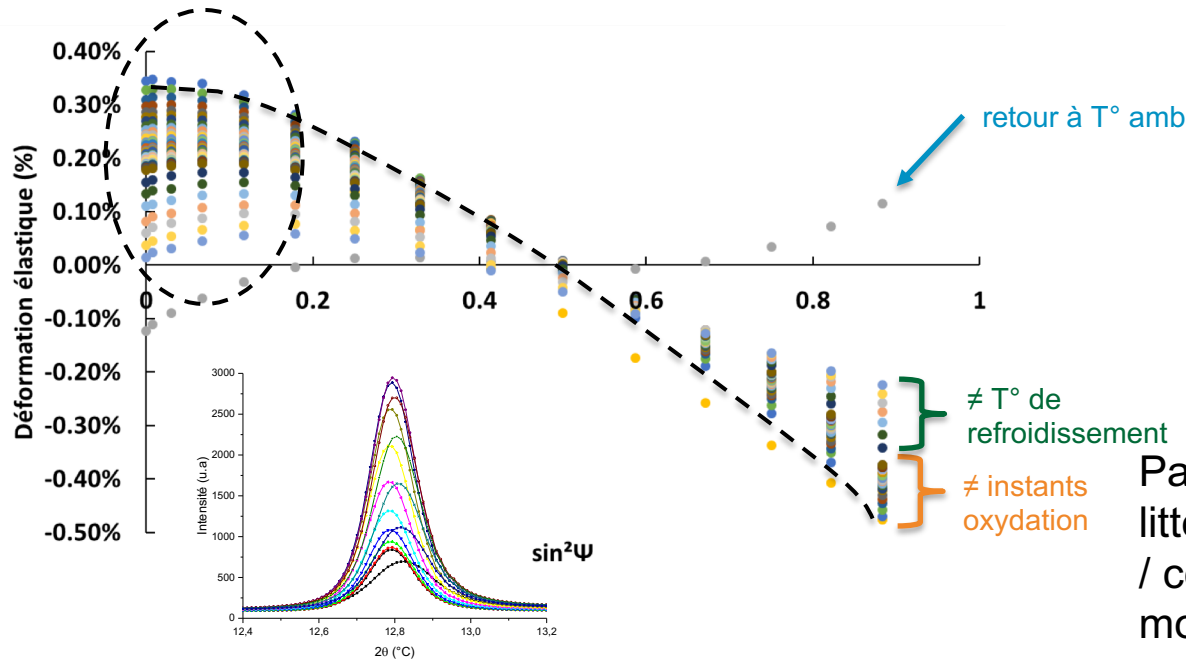
À 900°C : l'essentiel de la zirconne quadratique se transforme en zirconne monoclinique, fraction résiduelle de zirconne quadra. à 20°C faible

Pour 700 et 800 °C : décroissance plus « douce » mais existante de la fraction de phase quadra., fraction résiduelle de zirconne quadra. à Tamb plus importante qu'à 900°C



En accord avec ce qu'avaient vu D. Gosset et al. en DRX labo

RÉSULTATS OBTENUS PAR DRX SUR LE ZIRCALOY-4 : ANALYSES DES CONTRAINTES INTERNES



- Gradient de microstructure
- Anisotropie de texture
- ...

Pas de modèle mécanique dans la littérature pour extraire les déformations / contraintes pour des structures monoclinique / quadratique texturées

Hypothèses :

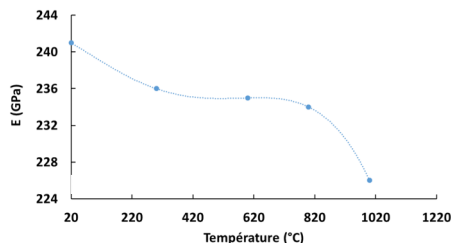
contraintes planes et équilibaxiales

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_r$$

$$\sigma_{33} = 0$$

$$\nu = 0,3$$

$$E = f(T)$$



$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left(\sigma_r \frac{1+\nu}{E}\right) \sin^2\psi - 2\sigma_r \frac{\nu}{E}$$

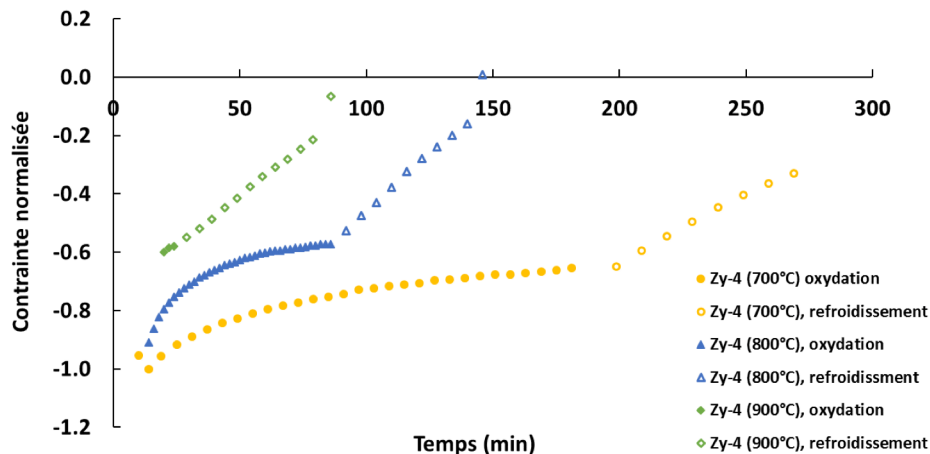
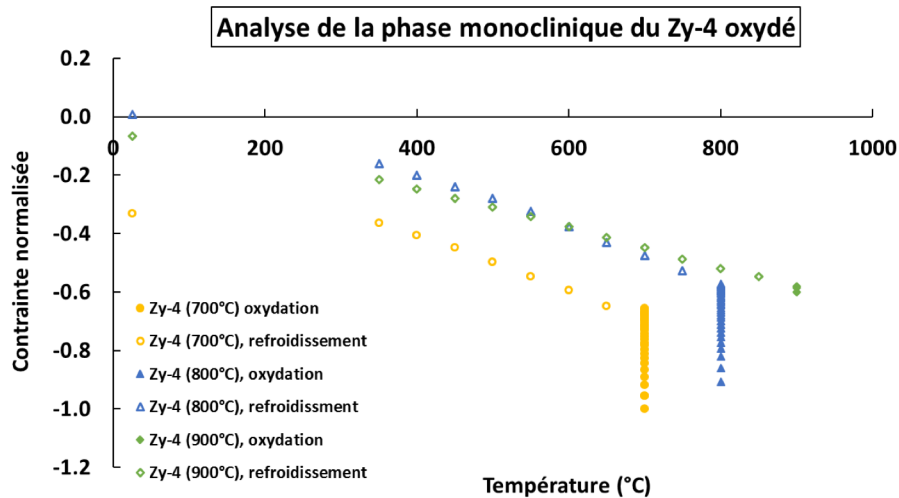
Loi des $\sin^2\psi$

$$\sigma_r = \varepsilon_{\phi\psi} \frac{E}{1+\nu}$$

Calcul de la contrainte moyenne à travers l'épaisseur | PAGE 15

RÉSULTATS OBTENUS PAR DRX SUR LE ZIRCALOY-4 : ANALYSES DES CONTRAINTES INTERNES

On normalise la contrainte par la valeur absolue max des contraintes obtenue en début d'oxydation



Zircone monoclinique :

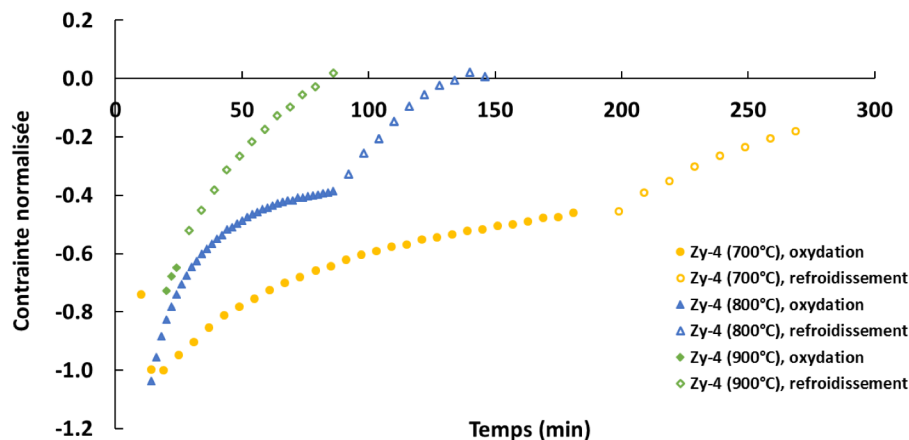
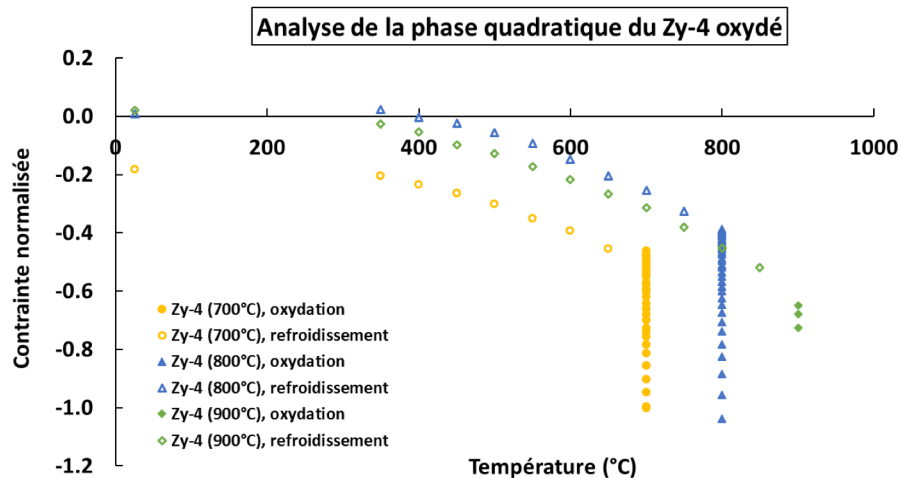
Contraintes de compression perpendiculairement à la direction principale de croissance de l'oxyde

Diminution des contraintes moyennes de compression au cours de l'oxydation (symboles pleins) et du refroidissement (symboles vides)

L'oxyde formé à 700°C reste plus contraint à la fin du cycle thermique que ceux formés à 800 et 900°C

RÉSULTATS OBTENUS PAR DRX SUR LE ZIRCALOY-4 : ANALYSES DES CONTRAINTES INTERNES

On normalise la contrainte par la valeur absolue max des contraintes obtenue en début d'oxydation



Zircone quadratique :

Contraintes de compression perpendiculairement à la direction principale de croissance de l'oxyde

Diminution plus rapide au cours du temps des contraintes moyennes de compression dans la phase quadratique que dans la phase monoclinique

Les contraintes moyennes obtenues dans la phase quadratique présentent une tendance similaire que celles obtenues dans la phase monoclinique

L'oxyde formé à 700°C reste plus contraint à la fin du cycle thermique que ceux formés à 800 et 900°C

- ✓ Réalisation de premières expériences d'oxydation *in-situ* sous rayonnement synchrotron avec analyses par DRX des évolutions structurales ainsi que des contraintes internes générées dans l'oxyde.
- ✓ Mise en lumière d'un effet important de la température d'oxydation sur la structure de l'oxyde (phases quadratique et monoclinique de la zircone) et les contraintes internes pendant l'oxydation et le refroidissement ultérieur
- ✓ Premiers résultats obtenus sur l'évolution des déformations générées dans le Zy-4 lors des expériences *in-situ* dans les phases quadratique et monoclinique de l'oxyde.
 - ✓ La phase monoclinique est en moyenne plus contrainte (compression) que la phase quadratique
 - ✓ Diminution des contraintes moyennes de compression pour les phases monoclinique et quadratique de la zircone au cours de l'oxydation et du refroidissement

Merci de votre attention

