

Détermination des contraintes de croissance par diffraction des rayons X *in situ*. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation du Zircaloy-4.

Henri Buscail^a, Raphaël Rolland^a, Christophe Issartel^a, Sébastien Perrier^a

^a Université Clermont Auvergne, LVEEM, Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux, 3 rue Lashermes, CS 10219, 43009 Le Puy-en-Velay, France.

Résumé

La détermination du niveau de contrainte dans la couche de zircon et dans le substrat Zircaloy-4 (Zy-4) à la température de fonctionnement est un paramètre important pour la compréhension de l'effet de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation. La diffraction des rayons X (DRX) *in situ* dans des environnements oxydants secs et humides à haute température sur les échantillons de Zy-4 a été utilisée afin de fournir une description précise de la structure et de la microstructure des couches d'oxyde. Le but de ce travail est de montrer l'influence de la vapeur d'eau sur les contraintes de croissance développées à haute température dans la couche d'oxyde.

Introduction

Depuis l'accident de Fukushima, une attention accrue a été accordée à la vulnérabilité des piscines de combustibles nucléaires usés. Cette vulnérabilité est une préoccupation majeure pour la sûreté nucléaire parce que ce sont de grandes structures remplies d'eau qui sont généralement placées à l'extérieur du bâtiment de confinement du réacteur de telle sorte que la gaine du combustible soit la seule barrière autour des produits de fission en cas de dénoyage. Dans le cas d'un accident de perte de refroidissement primaire (APRP) dans un réacteur à eau légère, la gaine en alliage de zirconium serait oxydée dans l'air et la vapeur d'eau à haute température. Pour acquérir des connaissances dans les domaines mentionnés ci-dessus et afin de mieux évaluer les marges de sécurité, l'institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN), en collaboration avec des partenaires des universités françaises a lancé le projet DENOPI (Dénoyage de Piscines). Le paramètre clé pour la compréhension de l'effet de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation est la détermination du niveau de contrainte dans la couche de zircon et dans le substrat Zy-4 à la température de fonctionnement. Afin de fournir une description précise de la structure et de la microstructure des couches d'oxyde, les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées *in situ* dans l'air sec et dans l'air humide à 500°C sur des échantillons plans de Zy-4. Cette température a été choisie pour être plus élevée que les conditions de fonctionnement normal des centrales nucléaires tout en permettant un suivi des contraintes dans le métal et dans l'oxyde tout au long du test. Le but de ce travail est de montrer l'influence de la vapeur d'eau sur les contraintes de croissance développées à haute température dans la couche d'oxyde, ainsi qu'à l'intérieur de l'alliage. L'évolution de la contrainte au cours du refroidissement à la température

ambiante sera également déterminée dans le but de recueillir des données sur l'influence de la vapeur d'eau sur les mécanismes de relaxation des contraintes conduisant aux contraintes résiduelles.

Résultats expérimentaux

La figure 1 montre l'évolution des contraintes de croissance dans la couche de m-ZrO₂ sur un échantillon de Zy-4 oxydé dans l'air sec à 500°C pendant 5 jours (120 heures). Jusqu'à 20 heures d'oxydation, la détermination des contraintes est possible uniquement dans l'alliage parce que la couche d'oxyde n'est pas assez épaisse pour apporter des données fiables sur l'état de contrainte de croissance dans m-ZrO₂.

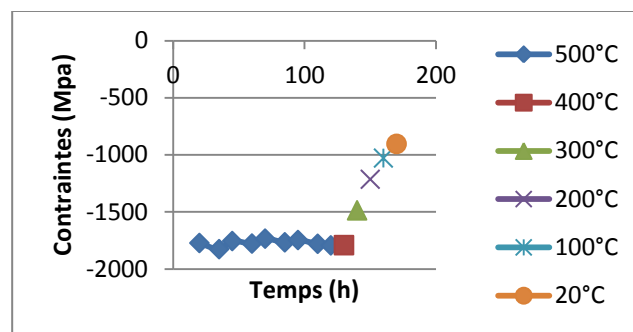


Figure 1. Evolution des contraintes *in situ* dans la couche de m-ZrO₂ sous air sec à 500°C pendant 5 jours (120 heures) et pendant le refroidissement

Dès que la détermination est possible dans la couche de m-ZrO₂, la contrainte de croissance enregistrée est relativement élevée en compression (-1800 ± 200 MPa). Elle reste constante tout au long de l'essai d'oxydation. Pendant le refroidissement, les contraintes de compression ont diminué pour atteindre -850 ± 200 MPa. La diminution (en valeur absolue) des contraintes indique qu'un processus de relaxation s'est produit pendant le refroidissement dû à la formation des fissures et à leur propagation dans la couche de zircon lors du refroidissement.

La figure 2 montre l'évolution des contraintes de croissance dans la couche de m-ZrO₂ sur un échantillon de Zy-4 oxydé sous air humide (15 %vol. H₂O) à 500°C pendant 5 jours (120 heures) et au cours du refroidissement.

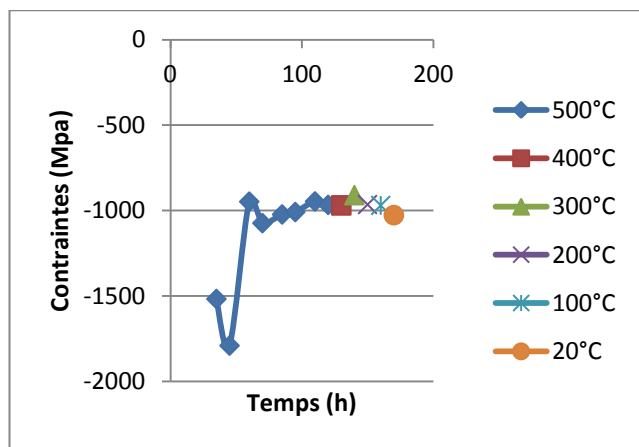


Figure 2. Evolution des contraintes *in situ* dans la couche de m-ZrO₂ sous air humide (15 %vol. H₂O) à 500 °C pendant 5 jours (120 heures) et pendant le refroidissement.

Après 40 heures d'oxydation, la détermination des contraintes devient possible dans la couche de m-ZrO₂ et les contraintes de croissance sont proches de (-1700 ± 200 MPa). Après 50 heures, la contrainte de compression diminue (en valeur absolue) pour atteindre une valeur proche de (-1000 ± 200 MPa). Ensuite, cette valeur reste constante tout au long de l'essai d'oxydation. Les résultats montrent que les contraintes de croissance enregistrées sont des contraintes de compression. Elles sont plus faibles dans l'air humide que sous air sec. Le niveau de contrainte enregistré après 40 heures d'oxydation est dû à un phénomène de relaxation par la formation de fissures parallèles à l'interface. Pendant le refroidissement, les contraintes de compression restent proche de -1000 ± 200 MPa. Cela indique que les contraintes ne sont pas relaxées pendant le refroidissement car elles ont déjà été relaxées à 500°C au cours de l'oxydation sous air humide. Il convient également de noter que les valeurs des contraintes résiduelles obtenues après refroidissement à la température ambiante dans l'air sec et humide sont proches les uns des autres (-1000 ± 200 MPa). Cela est dû à la diminution des contraintes après oxydation sous air sec et au maintien des valeurs de contraintes après oxydation sous l'air humide. Néanmoins, la détermination *in situ* des contraintes de croissance a montré que les contraintes de croissance sont beaucoup plus élevées dans l'air sec à 500°C. Ceci montre l'intérêt de la méthode d'analyse *in situ* et qu'il faut réaliser que les contraintes résiduelles déterminées après refroidissement ne sont pas toujours représentatives du niveau des contraintes de croissance relevé à haute température.

Discussion

Dans l'air sec, les résultats obtenus montrent que les contraintes de croissance en compression dans l'oxyde (-1800 ± 200 MPa) sont proches de l'amplitude moyenne des contraintes résiduelles trouvées dans les couches d'oxyde formée à 500°C sur le zirconium et d'autres alliages (M5, Zy-2) [1,2]. Dans notre étude, les contraintes de croissance déterminées par DRX restent constantes tout au long de l'essai isotherme de 120 heures parce que l'épaisseur de la couche reste inférieure à 10 μm et la technique d'analyse donne une valeur moyenne des contraintes pour l'ensemble

de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Un niveau de contrainte plus faible dans un environnement humide est en conformité avec des résultats antérieurs obtenus à 470°C [3]. Nos résultats montrent aussi que sous air humide (15 vol.% de H₂O), la relaxation des contraintes qui a eu lieu après 40 heures est due à une décohésion partielle de la couche d'oxyde, sans provoquer sa chute. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Duriez qui a montré qu'à 500°C on observe plus d'espace entre la première strate et le reste de la couche formée dans la vapeur d'eau comparé au strates formées sous oxygène sec après 30 jours [4].

Conclusion

La détermination *in situ* des contraintes de croissance dans la couche d'oxyde a montré que les contraintes de compression sont plus importantes lors de l'oxydation sous air sec par rapport à l'oxydation sous air humide à 500°C. Dans l'air humide, les faibles contraintes de croissance peuvent être expliquées par la relaxation des contraintes après le processus de pré-transition en raison de l'effet de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation et le changement des propriétés mécaniques de l'oxyde conduisant à une fissuration précoce de la couche parallèlement à l'interface.

Après oxydation sous air sec, les contraintes de compression diminuent nettement au cours du refroidissement ; à partir -1800 ± 200 MPa pour atteindre -900 ± 200 MPa à la température ambiante. Ceci indique qu'un processus de relaxation a lieu au cours du refroidissement dans la couche de zirconium dû au fluage du métal et / ou de l'oxyde. Après oxydation sous air humide, les contraintes de compression restent proche de -1000 ± 200 MPa, même après refroidissement. Cela indique que les contraintes dans la couche d'oxyde ont déjà été relaxées à 500°C et n'augmentent pas suffisamment au refroidissement pour induire une relaxation supplémentaire des contraintes.

Remerciements

Le projet DENOPI est un travail financé par le gouvernement Français dans le cadre des « investissements pour le futur » référencé ANR-11-RSNR-0006.

Références

- [1] C. Roy, G. David, X-Ray diffraction analyses of zirconia films on Zirconium and Zircaloy-2, *Journal of Nuclear Materials*, 37, 1970, 71-81.
- [2] C. Roy, B. Burgess, A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of Zirconium alloys, *Oxidation of Metals*, 2, 1970, 235-261.
- [3] N. Pétigny-Putigny, P. Barberis, C. Lemaignan, Ch. Valot, M. Lallemand, *In situ* XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and Zr-1NbO, *Journal of Nuclear Materials*, 280, 2000, 318-330.
- [4] C. Duriez, D. Drouan, G. Pouzadoux, Reaction in air and in nitrogen of pre-oxidised Zircaloy-4 and M5™ claddings, *Journal of Nuclear Materials*, 441, 2013, 84-95.