

GDR Concord, Compiègne, les 5 et 6 juin 2019

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



The logo for Framatome is displayed in blue and orange on a red background. It features the word 'framato' in blue and 'me' in orange, with a small orange circle above the 'o'.



[www.cea.fr](http://www.cea.fr)

# LES RAYONS X AU SERVICE DU NUCLÉAIRE: ETUDES DES ÉVOLUTIONS STRUCTURALES AU SEIN D'UN ALLIAGE DE ZR OXYDÉ À HAUTE TEMPÉRATURE

**R. GUILLOU<sup>1\*</sup>; M. LE SAUX<sup>1,4</sup>; J.C. BRACHET<sup>1</sup>; D. HAMON<sup>1</sup>; E. ROUESNE<sup>1</sup>; C. TOFFOLON-MASCLET<sup>1</sup>; J.L. BECHADE<sup>2</sup>; D. MENUT<sup>3</sup>; D. THIAUDIERE<sup>3</sup>**

\*Corresponding author: [raphaelle.guillou@cea.fr](mailto:raphaelle.guillou@cea.fr)

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

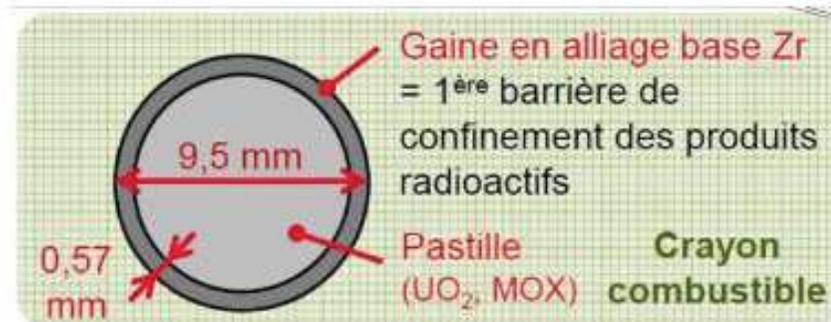
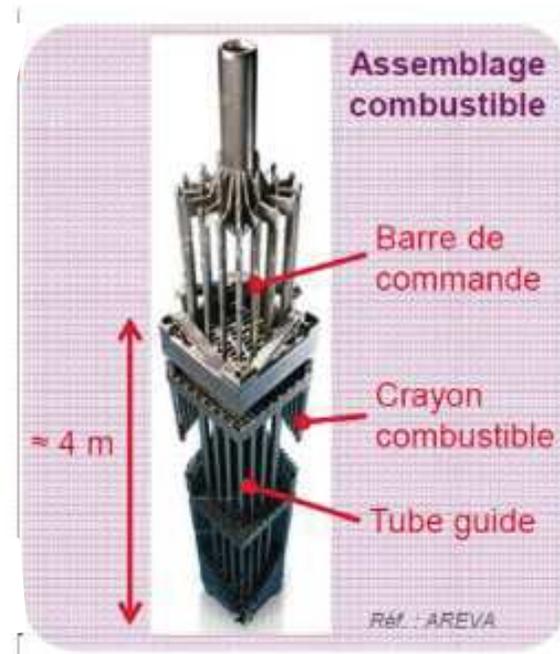
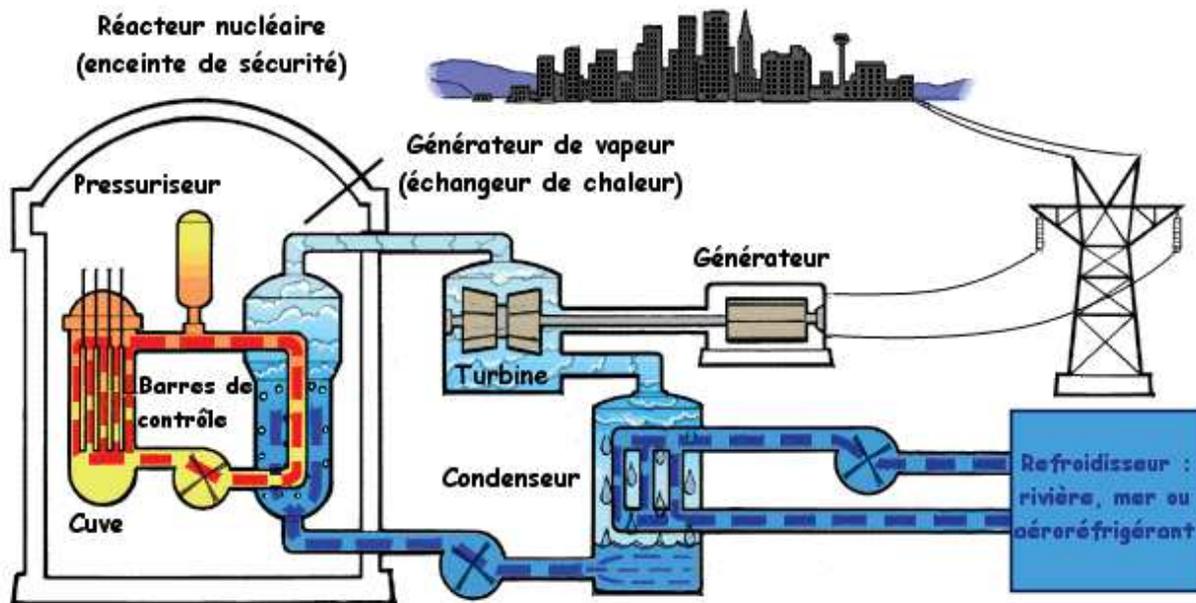
<sup>2</sup> DEN-Service de Recherches Métallurgiques Physique (SRMP), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup> Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, France

<sup>4</sup> Now at ENSTA Bretagne, IRDL, UMR CNRS 6027, F-29200 Brest, France

- Contexte / problématique / objectif de l'étude
- Evolutions structurales de la zircone pendant une oxydation HT par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron
- Analyse par tomographie X de la diffusion de l'oxygène dans le substrat Zr
- Conclusions et perspectives

## Réacteur à eau pressurisée (REP)



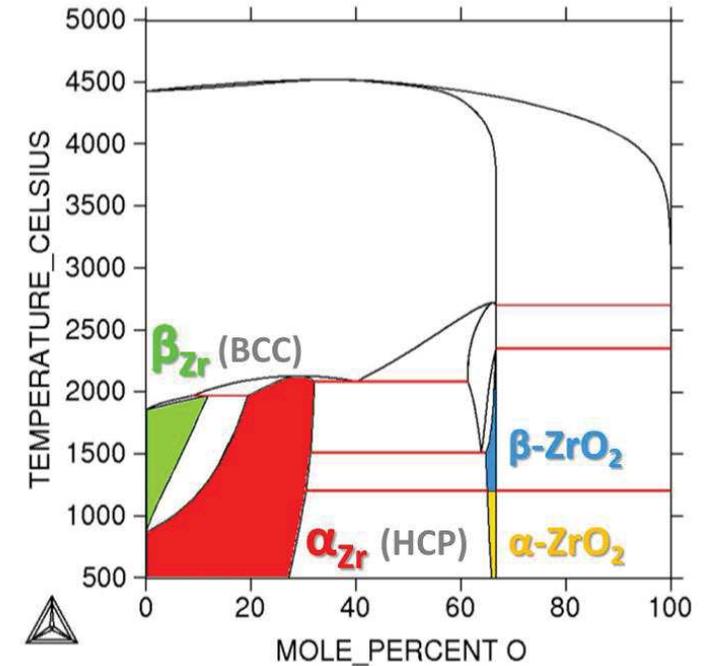
Alliage	Zr	Sn	Fe	Cr	O
Zy-4 (%m)	base	1,30	0,21	0,10	0,12

## Conditions nominales

→ Eau liquide @ 350°C car on est à 150 bars

## Accident type APRP

- Dépressurisation (brèche) → Vaporisation de l'eau
- Montée en température de la gaine



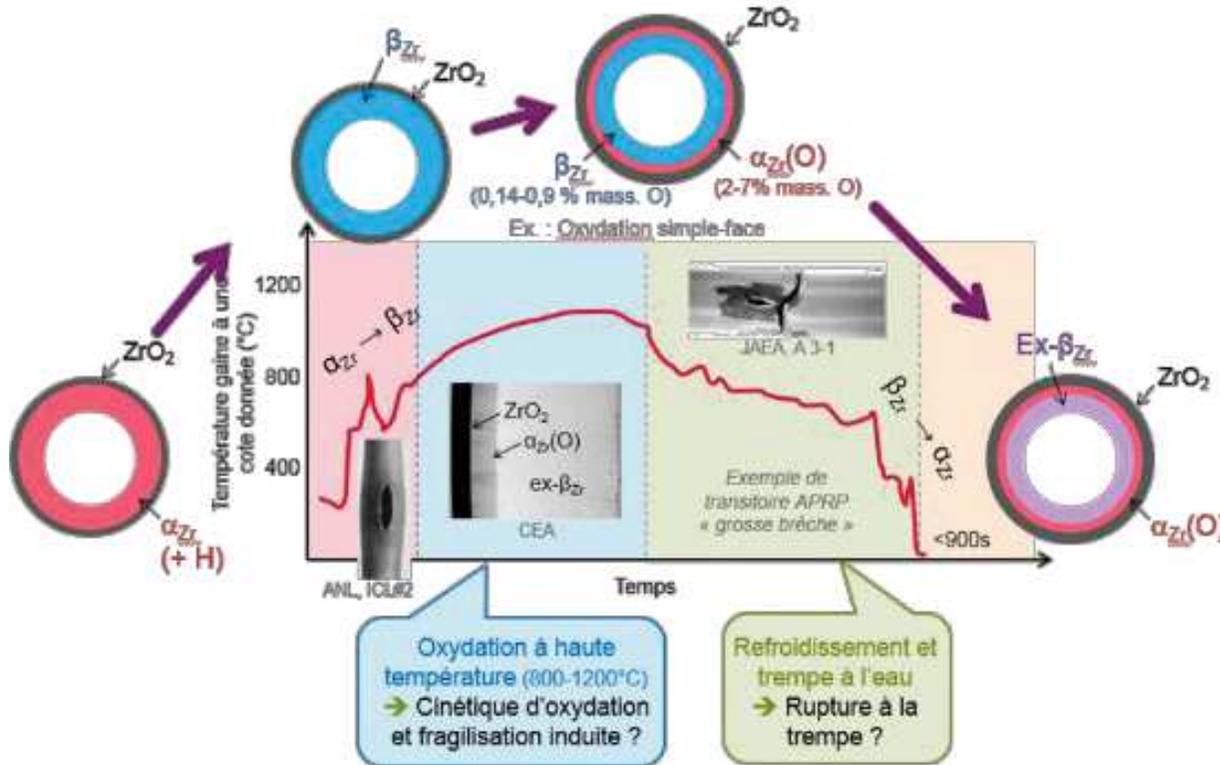
## Évolutions structurales de la gaine:

Formation d'une couche d'oxyde (zircone)

Diffusion d'oxygène dans le métal sous-jacent

Changement de phase du métal et de l'oxyde

Fragilisation et perte de l'intégrité de la gaine possible (gonflement, éclatement...)

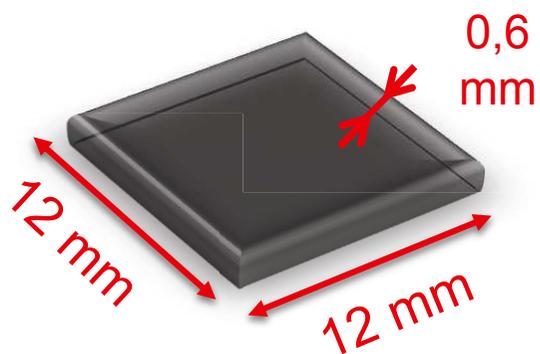


Progresser dans l'analyse des évolutions structurales & microstructurales, à ce jour mal décrites, générées dans l'oxyde et le métal sous-jacent au cours de l'oxydation à haute température et du refroidissement des alliages de zirconium

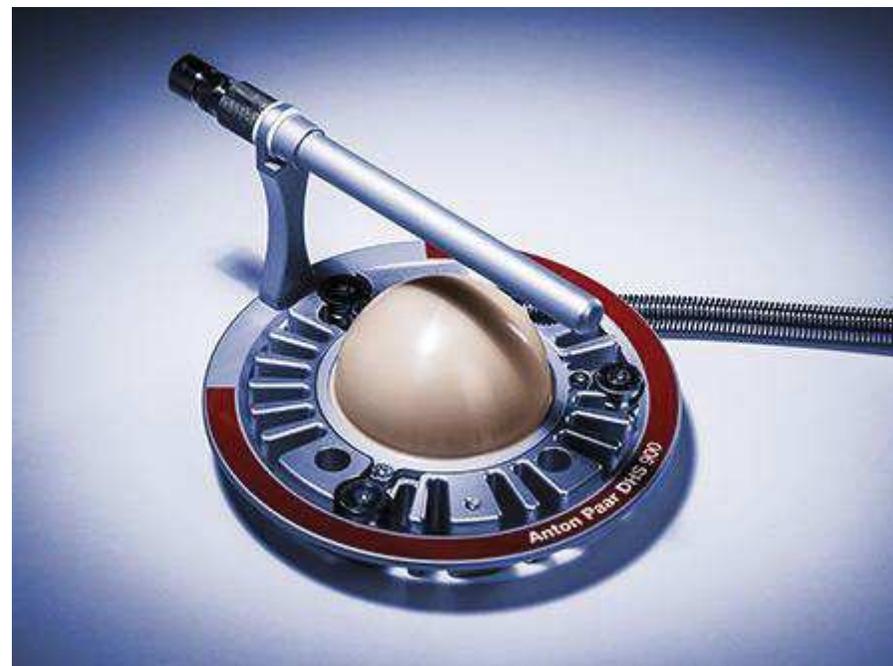


Mise en place d'expériences de diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron  
→ l'objectif est de suivre le processus d'oxydation d'un alliage de Zr (qui peut être très rapide) avec une résolution en temps de l'ordre de la seconde tout en analysant toute l'épaisseur de la couche d'oxyde

Oxydation effectuée sur des plaquettes  
→ contraintes géométriques pour la diffraction



Oxydation → four Anton Paar 900  
limité à 900°C au maximum

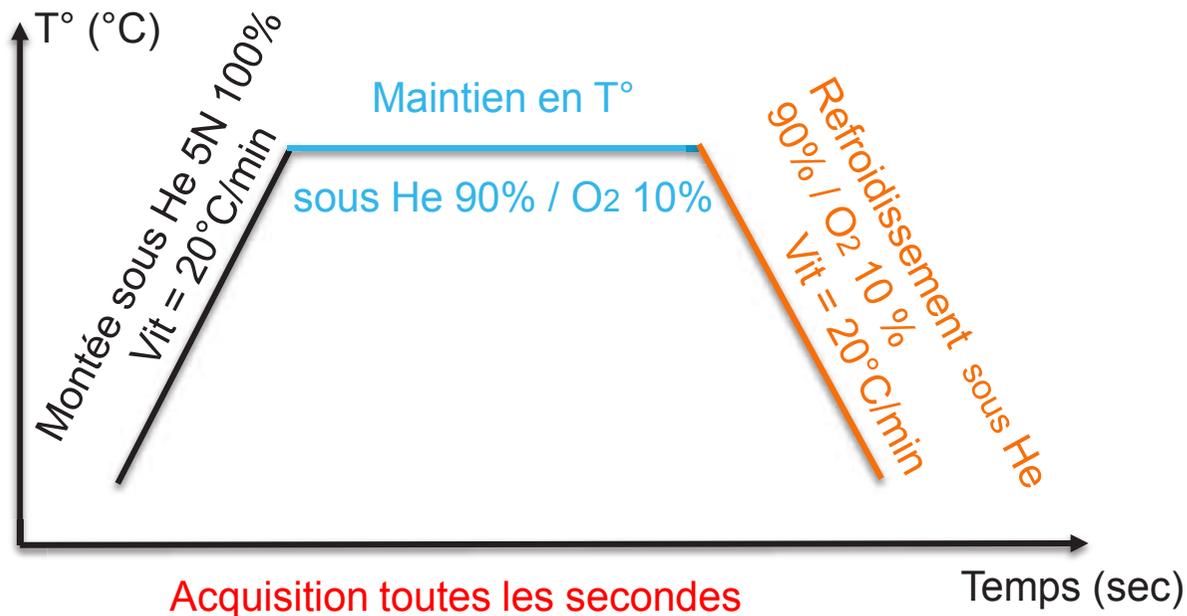


Mélange oxydant : He 90% / O<sub>2</sub> 10%

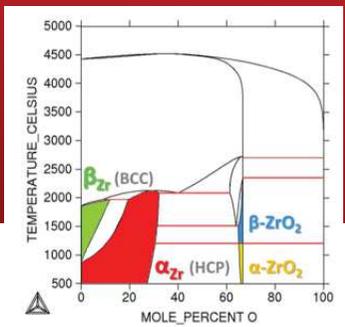
Au vu des températures sondées (700 / 800 / 900°C) et des cinétiques d'oxydation attendues d'après les données CINOG



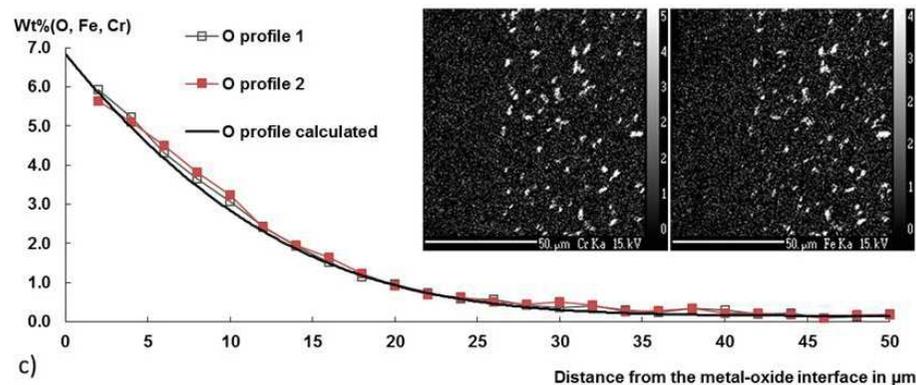
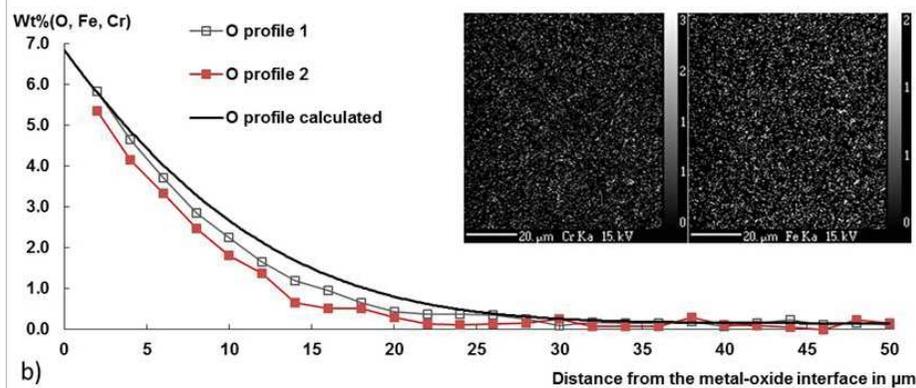
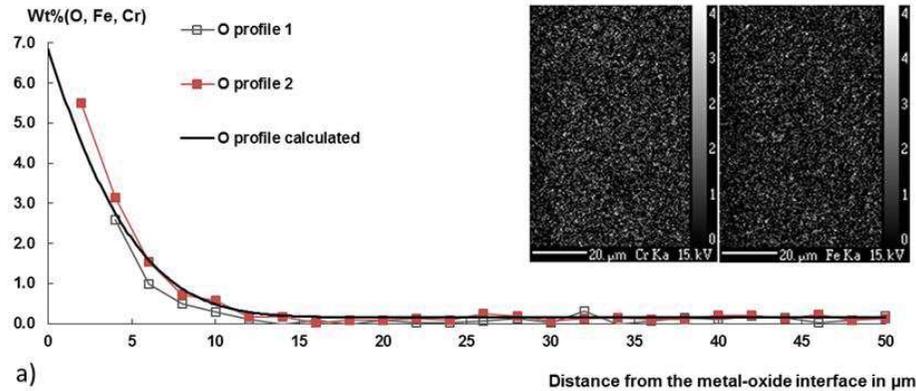
Choix de l'épaisseur d'oxyde formé final (pour que la durée des expériences reste raisonnable) → 10 μm



T° d'oxydation (°C)	Temps d'oxydation (sec)
700	10 800
800	4500
900	900



## Contrôle des températures post-mortem :



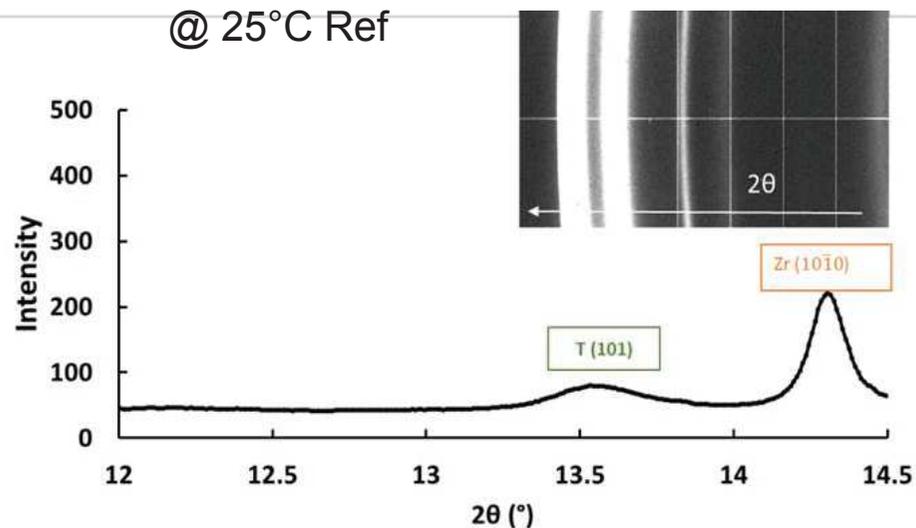
> 100 premiers  $\mu\text{m}$  : les répartitions de Fe et Cr (éléments  $\beta$ -gênes) suggèrent que le zirconium est resté en phase  $\alpha\text{Zr}$   
 →  $T^\circ$  effectivement proche de **700°C**

> 100 premiers  $\mu\text{m}$  : quelques fluctuations des teneurs en Fe et Cr → quelques zones transformées en phase  $\beta\text{Zr}$  lors du traitement à 800°C →  $T^\circ$  effectivement proche de **800°C**

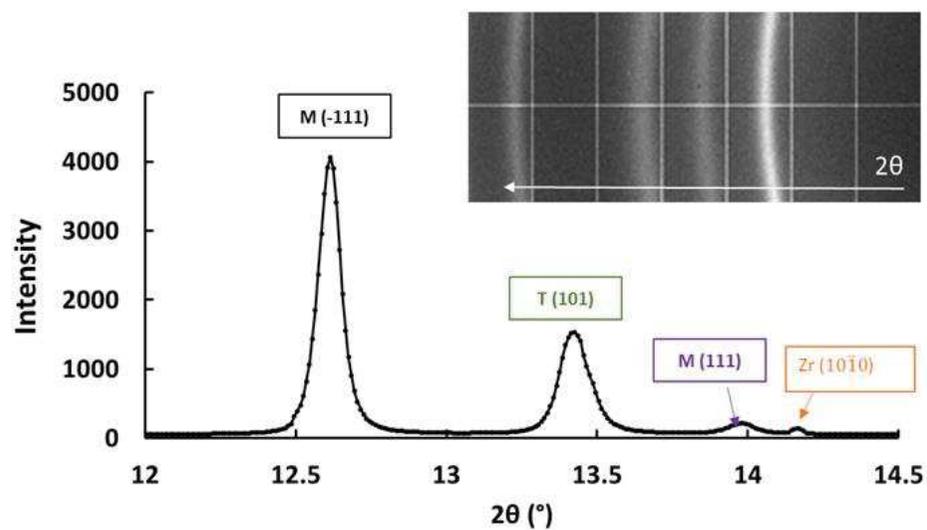
> 100 premiers  $\mu\text{m}$  : enrichissements locaux de Fe (20% mass) et Cr (12 % mass) → zirconium s'est partiellement transformé en phase  $\beta\text{Zr}$   
 →  $T^\circ$  effectivement proche de **900°C**

Conclusions renforcés par la comparaison avec les profils d'oxygène calculés

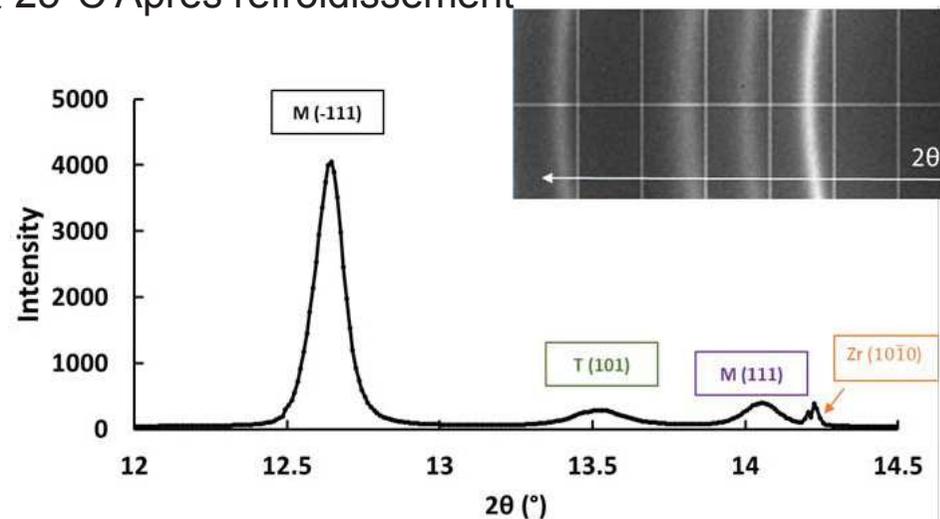
@ 25°C Ref



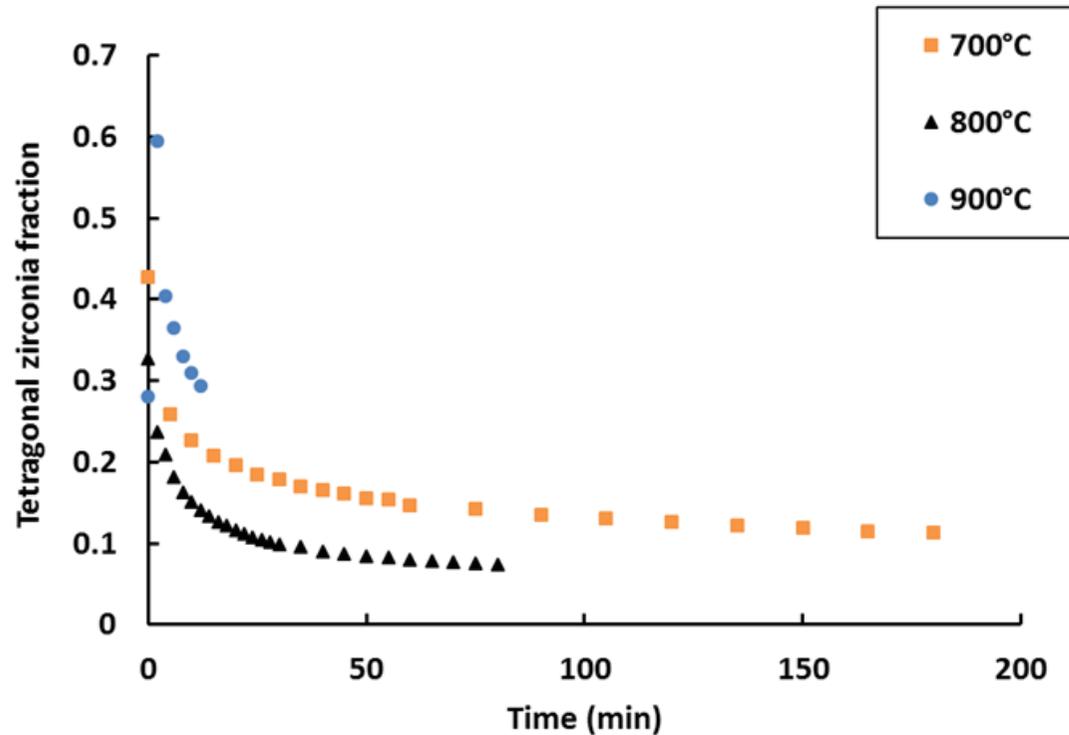
@ 900°C 12 min



@ 25°C Après refroidissement

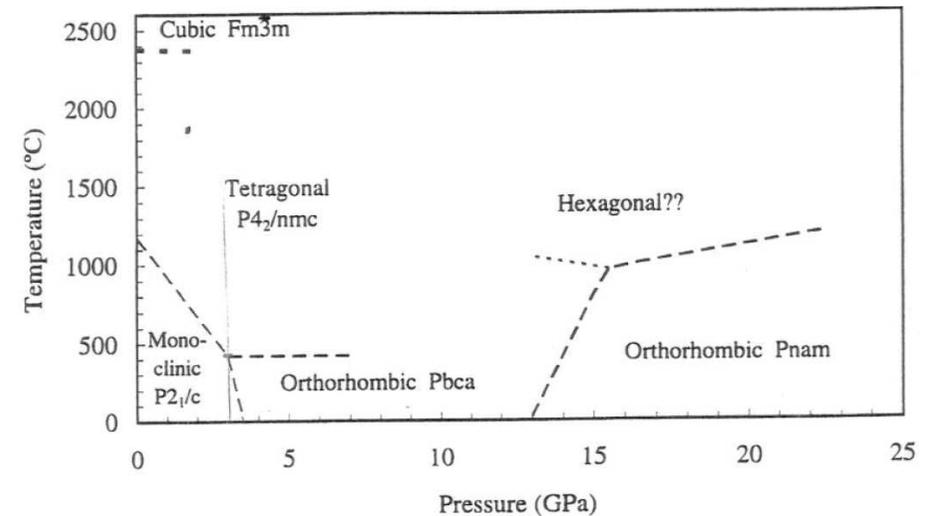


R. Guillou *et al*, Materials Characterization, to be submitted



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

R.C. Garvie *et al*, Journal of Materials Science 20 (1985) 1193-1200  
Hyp : pas de texture  
3 plans analysés

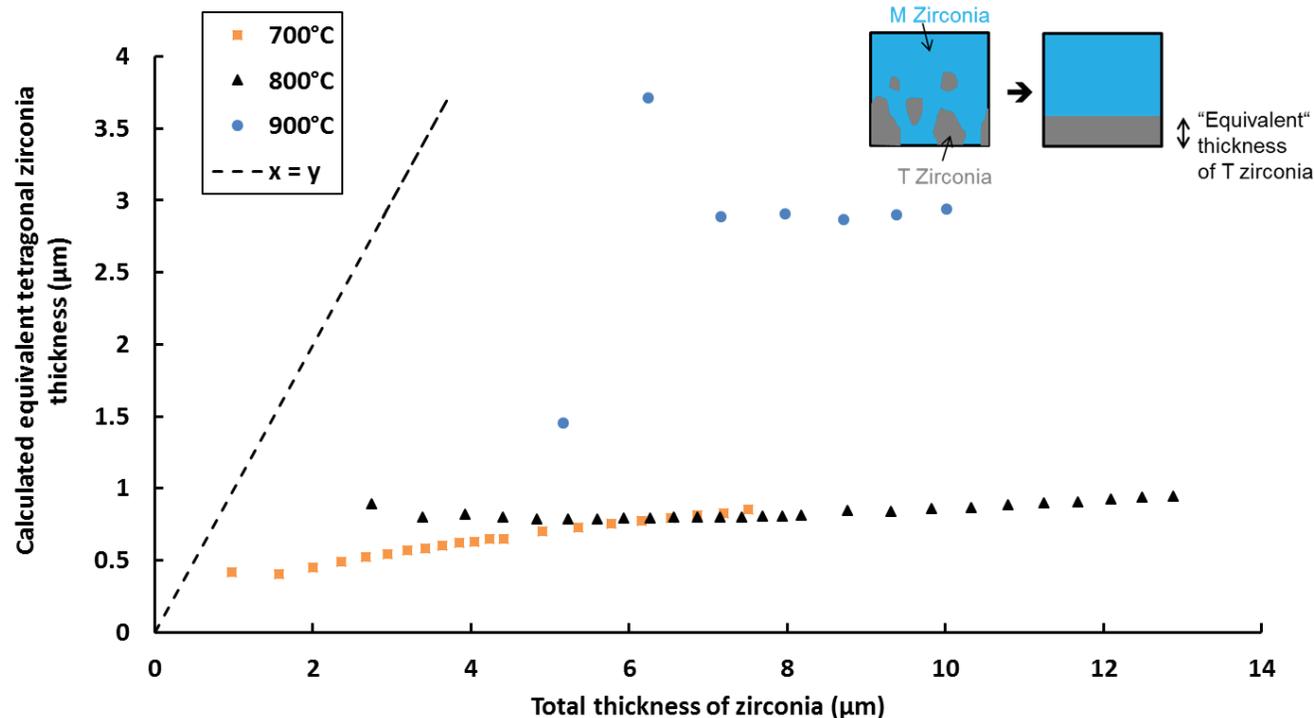


Pdt l'oxydation :

- proportion moyenne de phase quadratique plus importante à 900°C qu'à 700 et 800°C
- diminution de ~20% de la phase quadratique pour les plaquettes oxydées

En l'absence de tout effet extérieur, la température de transition  $m \leftrightarrow q$  est égale à 1170 °C. Ces trois températures illustrent bien que la situation est fortement influencée par des effets microstructuraux (taille de cristallites, contraintes...)

R. Guillou *et al*, Materials Characterization, to be submitted



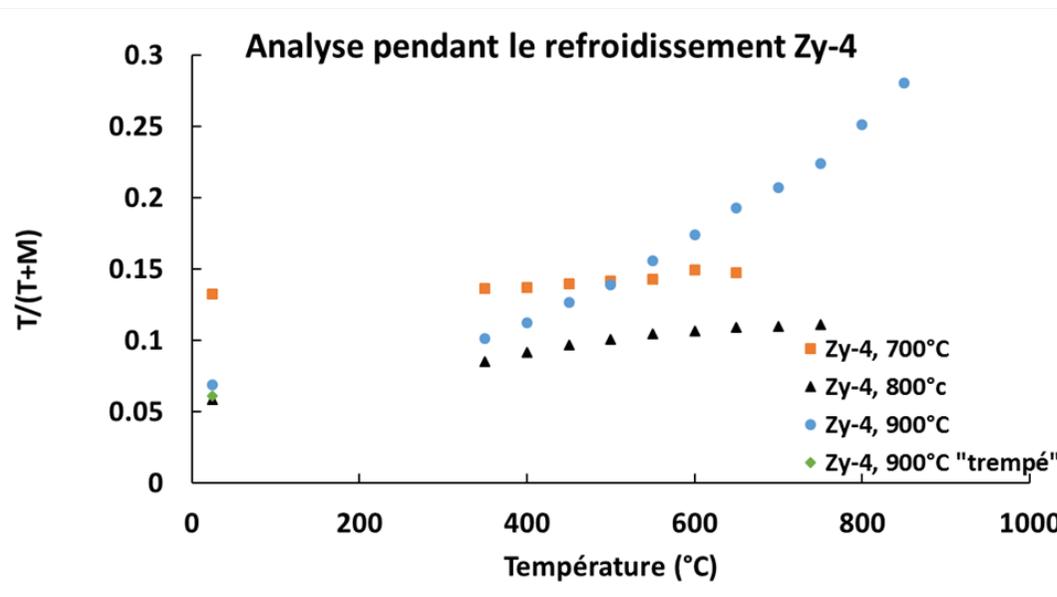
l'épaisseur "équivalente" de zirconite Q a été évaluée à partir de l'épaisseur d'oxyde totale « instantanée » attendue et de la proportion « instantanée » de phase quadratique déduite des analyses par DRX

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

- soit la zirconite quadratique se développe essentiellement au tout début de l'oxydation puis ensuite c'est la zirconite 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

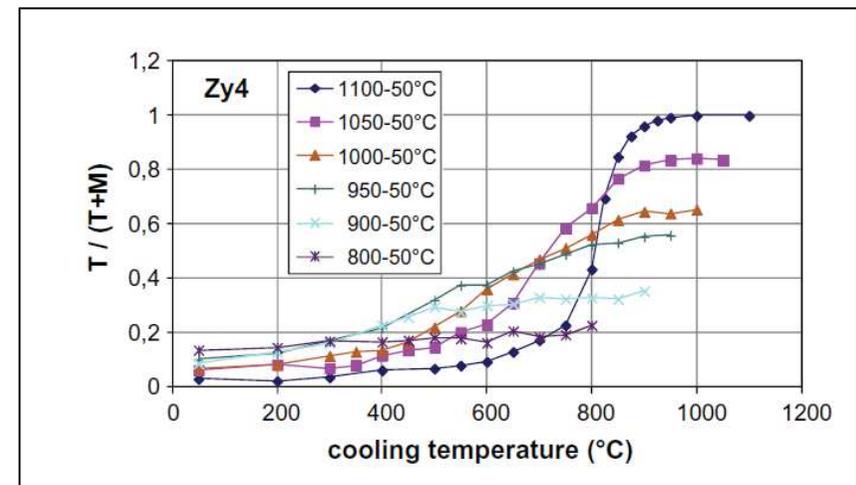
R. Guillou *et al*, Materials Characterization, to be submitted

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



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

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



Gosset *et al*, JNM (2015)

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

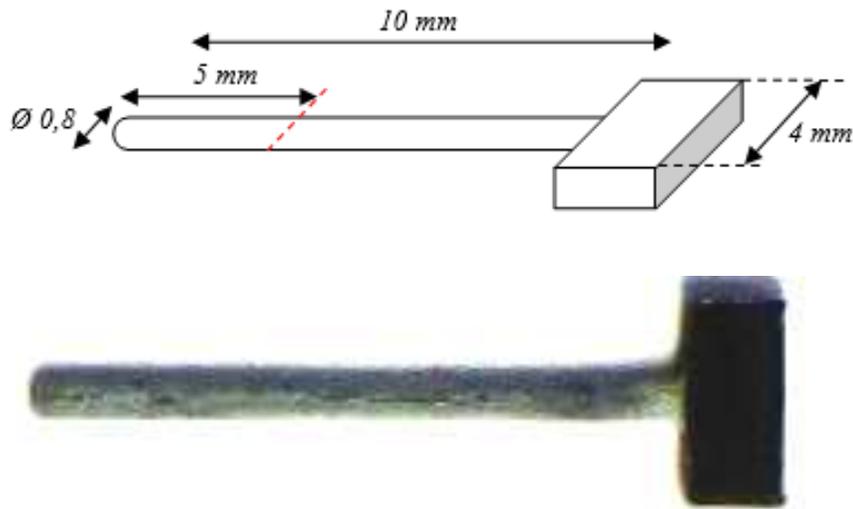
Pour 700 et 800 °C : décroissance plus « douce » mais existante de la fraction de phase quadra., fraction résiduelle de zircone quadra. à Tamb plus importante qu'à 900°C



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

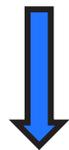
# ANALYSE PAR TOMOGRAPHIE X DE LA DIFFUSION DE L'OXYGÈNE DANS LE SUBSTRAT ZR

Echantillons de Zy-4 oxydés sous vapeur d'eau à 1200°C pendant 300 secondes suivi d'une trempe → scénario APRP

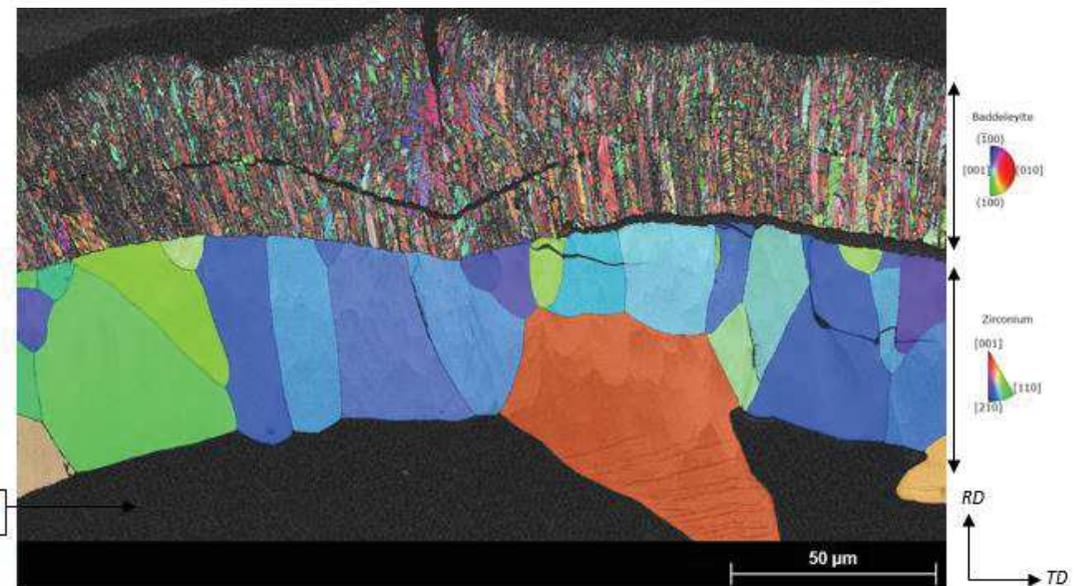
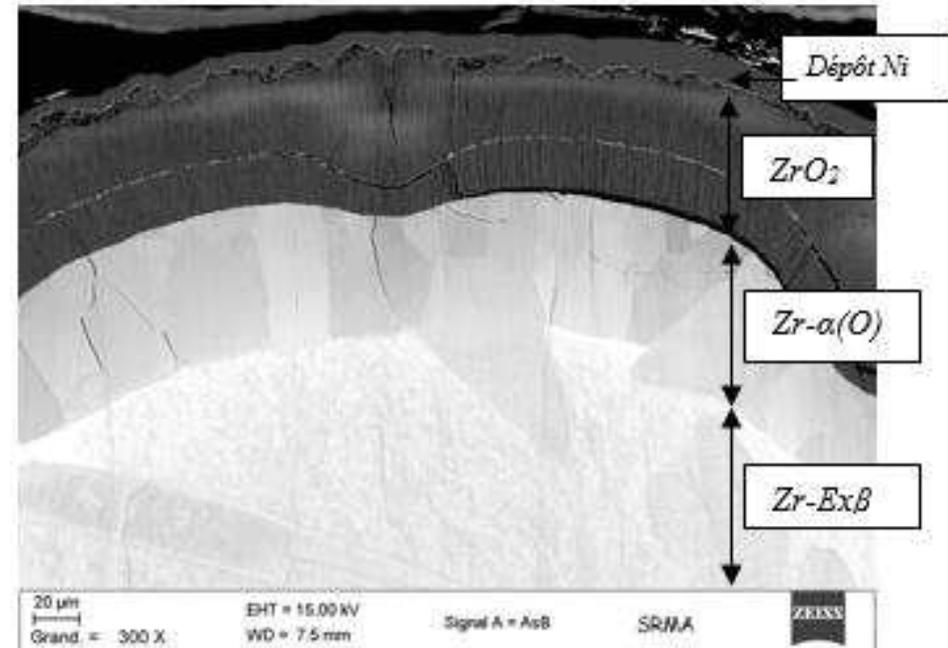


Présence de fissuration sur les clichés MEB

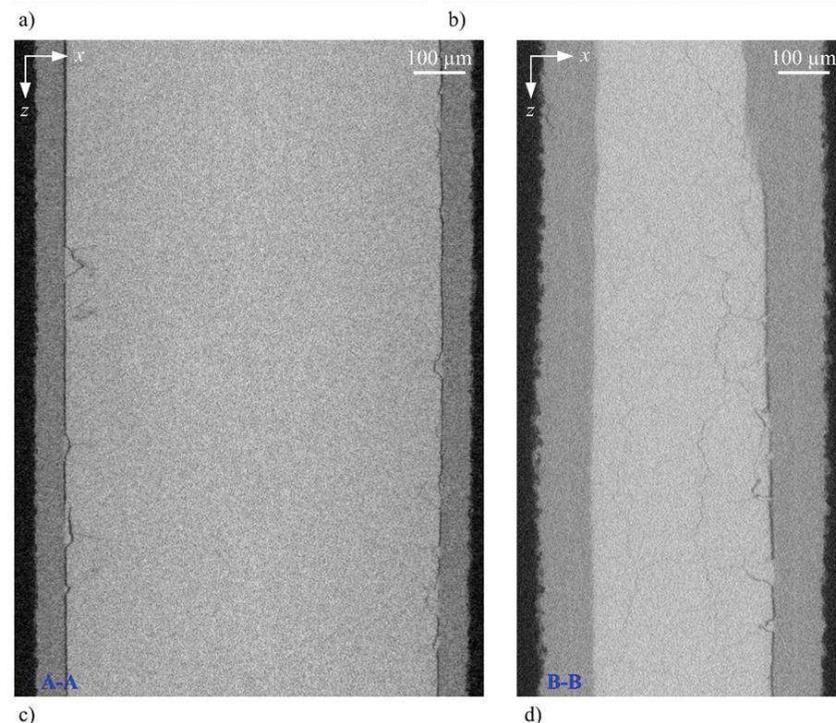
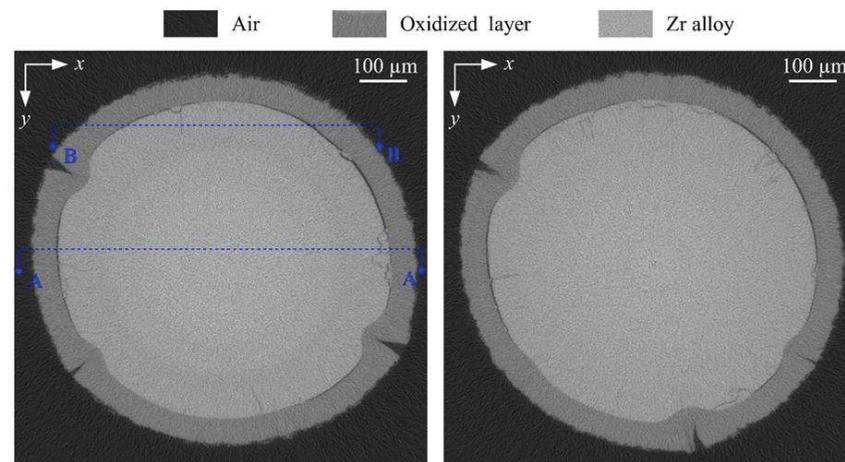
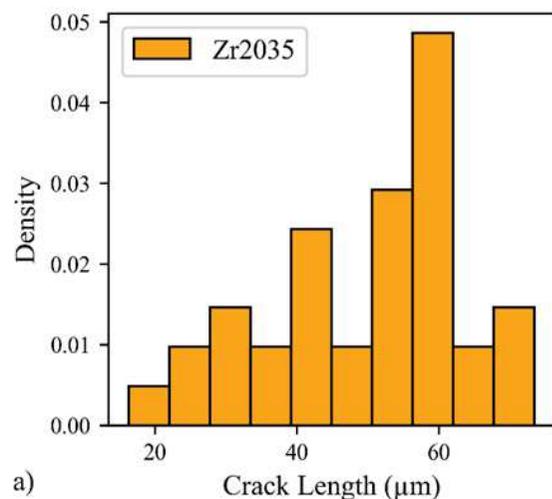
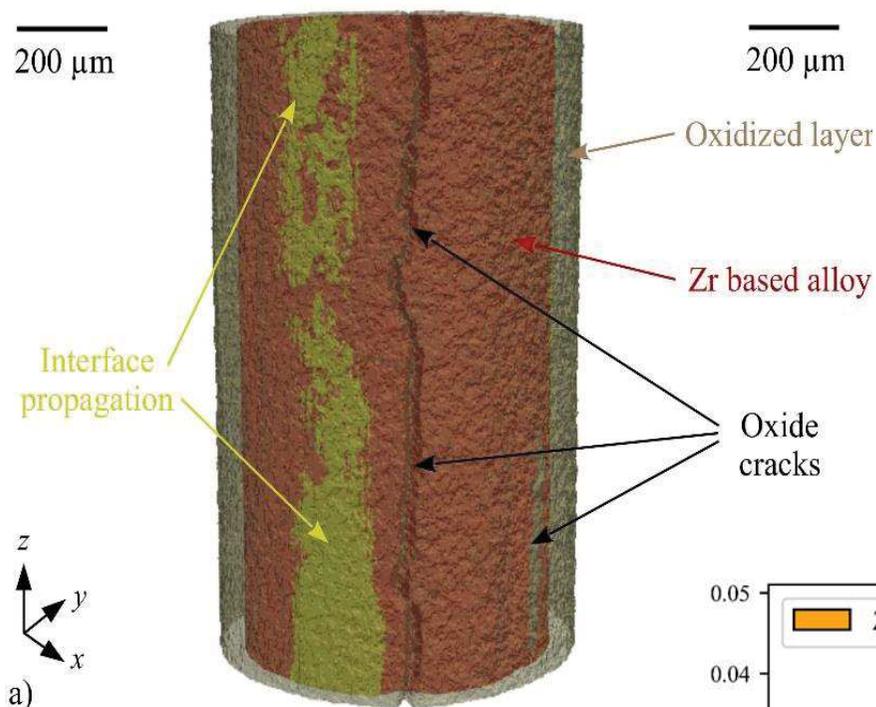
Est-elle apparue pendant le refroidissement après oxydation à HT ou à la découpe?



Expérience de Tomographie X sur notre « marteau »



Expériences de tomographie X effectuées à l'INSA de Lyon (Joël Lachambre) et analysées par Sébastien Dézécot (CEA Saclay)



Présence de fissuration dans la gaine en Zy-4 post-trempe → effet fragilisant de l'oxygène

## Conclusions:

- ✓ Réalisation de premières expériences d'oxydation *in-situ* sous rayonnement synchrotron avec analyses par DRX des évolutions structurales dans l'oxyde.
- ✓ Mise en lumière d'un effet important de la température d'oxydation et de contraintes sur la structure et la stabilité de l'oxyde (phases quadratique et monoclinique de la zircone) pendant l'oxydation et le refroidissement ultérieur
- ✓ Mise en évidence de la fragilisation de la gaine induite par la diffusion de l'oxygène dans le substrat → Fissuration

## Perspectives :

Développement d'un nouveau type de gainage innovant en alliage de Zr revêtu d'une couche de chrome → **Voir POSTER**

Après oxydation en vapeur à 1200°C -6000s (a) Gaine en alliage de Zy-4 non revêtue (b) Gaine en alliage de Zy-4 revêtue de chrome  
J.C. Brachet *et al*, Proceedings 8th. Int. Symposium "Fontevraud 8" on "Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability"



# Merci de votre attention

