Séminaire GDR COnCOrD

« Couplage méCanique Oxydation Diffusion »

du 7 au 8 Juillet 2021,

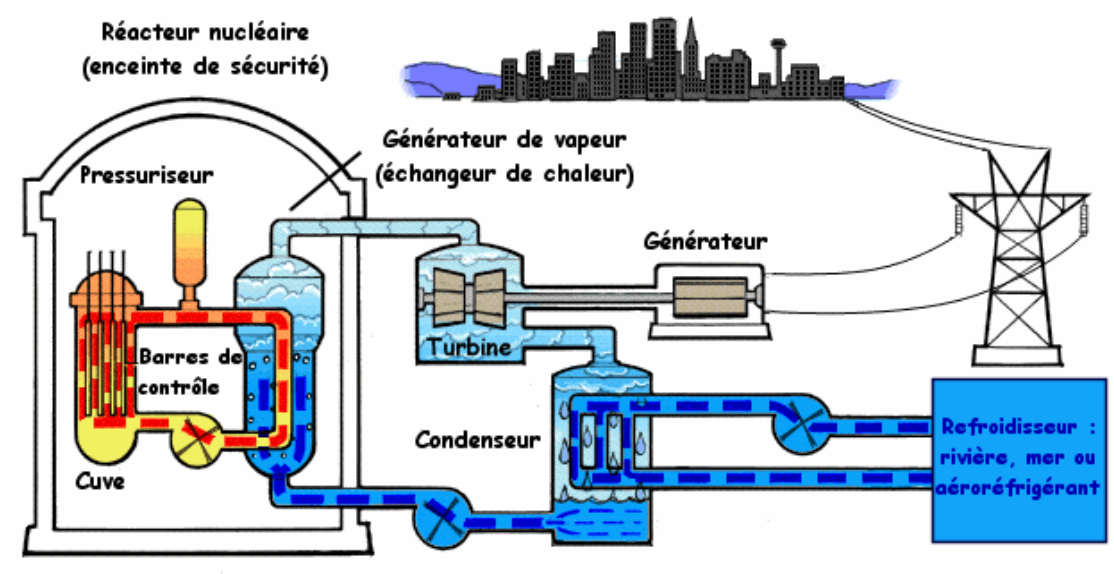
La Rochelle

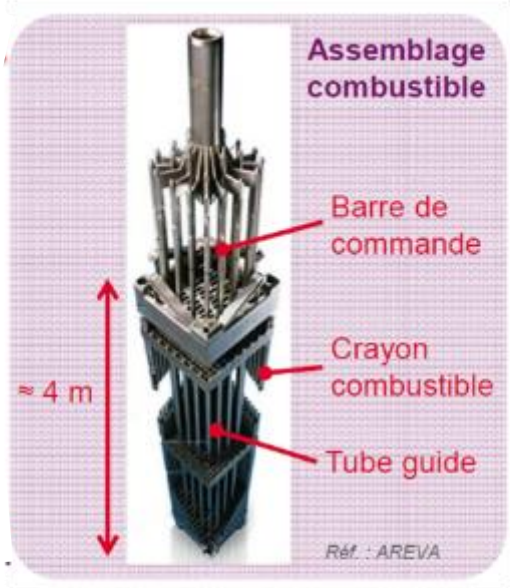
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Evolutions microstructurales et mécaniques in situ au rayonnement synchrotron dans la couche d'oxyde d'alliages de Zr formée lors d'oxydations à haute température.

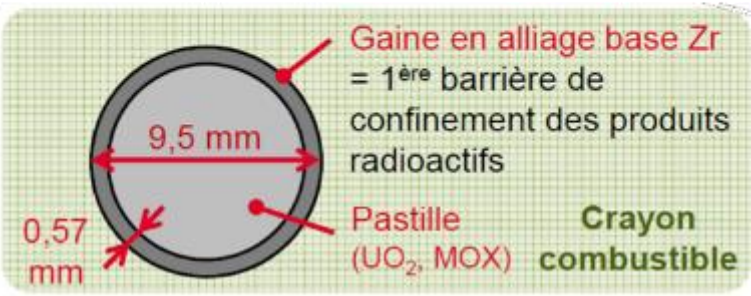
J.-L. Béchade, R. Guillou, M. Le Saux, R. Guinebretière; O. Castelnau, D. Menut, N. Boudet, N. Blanc, S. Arnaud, D. Thiaudière, J. C. Brachet, C. Toffolon, E. Rouesne, D. Hamon

Réacteur à eau pressurisée (REP)





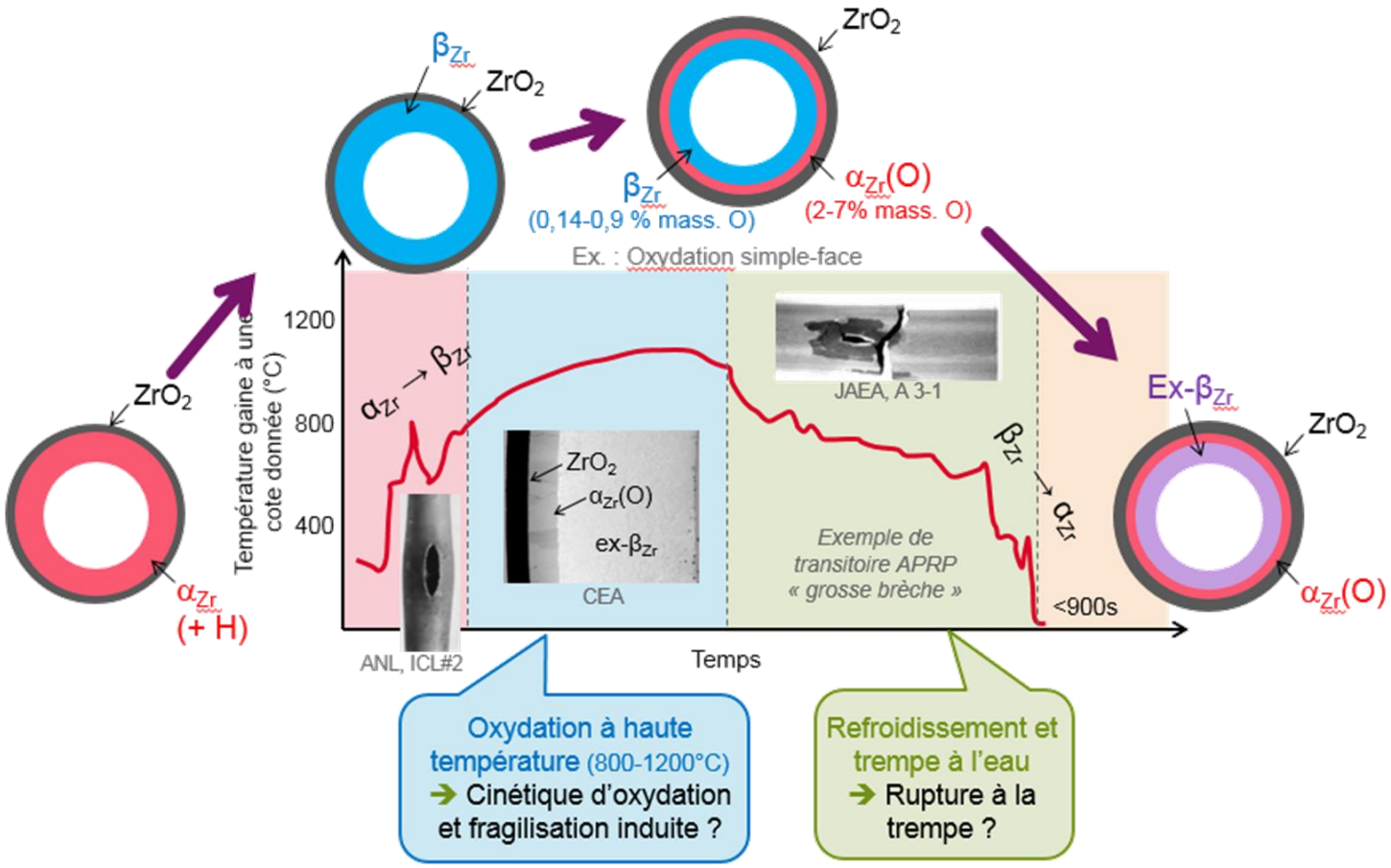
Alliage	Zr	Sn	Fe	Cr	O
Zy-4 (%m)	base	1,30	0,21	0,10	0,12



Conditions nominales

→ Eau liquide @ 350°C sous 155 bars

Conditions accidentelles, APRP



→ Formation d'une brèche dans le circuit primaire, chute de la pression…

→ Perte d'eau dans le circuit primaire, vaporisation de l'eau…

Objectifs des travaux de R&D menés au CEA en collaboration avec Framatome et EDF

Il subsiste de nombreux phénomènes encore mal décrits lors de ces cinétiques rapides à haute température :

- Evolutions structurales & microstructurales ,

- Etat mécanique (contraintes résiduelles)

dans l'oxyde et le métal sous-jacent au cours de l'oxydation à haute température et du refroidissement

Ces éléments impactent fortement le comportement du matériau de gainage en conditions APRP

- **2 types d'expériences sur Zy-4 *in situ* en diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron**

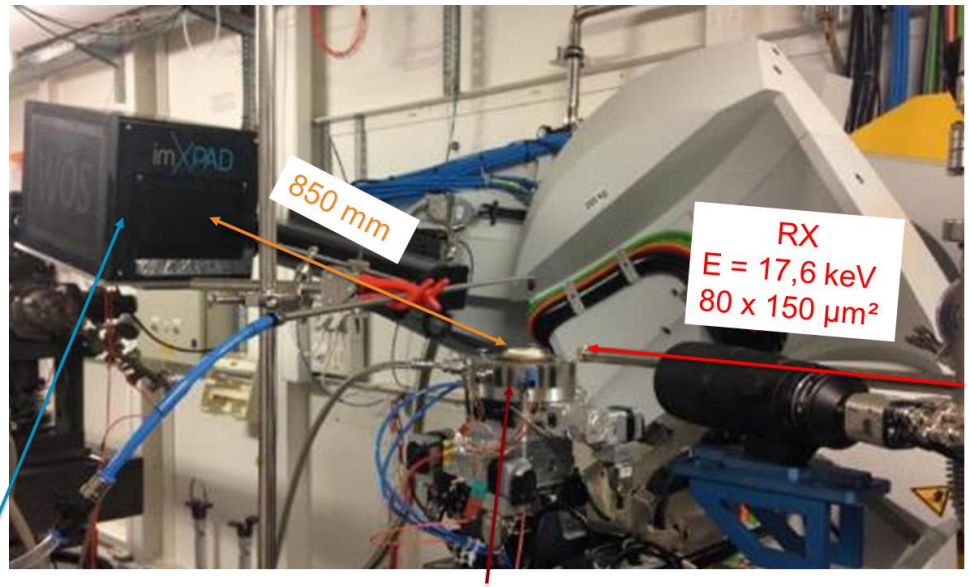
1) **Suivre le processus d'oxydation jusqu'à 1000°C avec une résolution en temps de l'ordre de la seconde tout en analysant la totalité de l'épaisseur de la couche d'oxyde.**
2) **Suivre l'évolution des contraintes résiduelles en cours d'oxydation dans la zircone.**

Suivi de l'évolution structurale de la couche d'oxyde à haute température

Expériences réalisées à ESRF sur la ligne CRG française D2AM « Diffraction Diffusion Anomale Multilongueurs d'ondes » située au synchrotron ESRF (BM02)

→ Ligne de lumière pour la science des matériaux

→ Utilisation du four spécifique développé dans le cadre de l'ANR QMAX (IRCER, Limoges; Institut Néel, Grenoble; Institut Pprime, Poitiers)



Détecteur 2D IMXPAD-WOS

Four QMAX

Exigences liées à l'expérience :

- Pouvoir monter en température au dessus de 1000°C
- Effectuer la montée en température sous atmosphère neutre puis injecter le gaz oxydant de façon contrôlée au début du palier d'oxydation

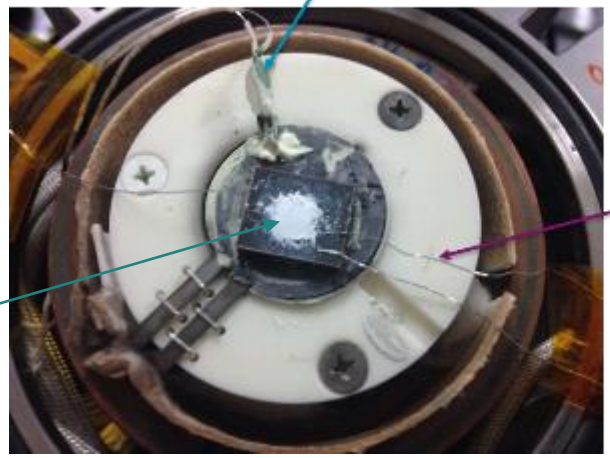
↓

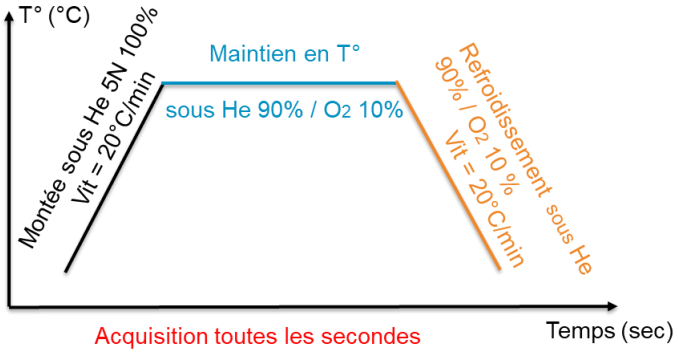
Possible grâce au dispositif de régulation de gaz disponible

1ère expérience de réactivité gaz-solide avec le four QMAX

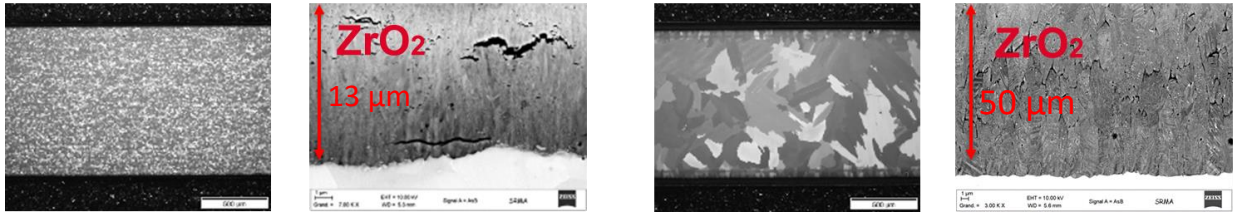
Echantillons et conditions d'oxydation

Plaquette en Zy-4 (même composition que la gaine) possédant un lamage de diamètre 5 mm et de profondeur 100 µm, posée sur la résistance du four.





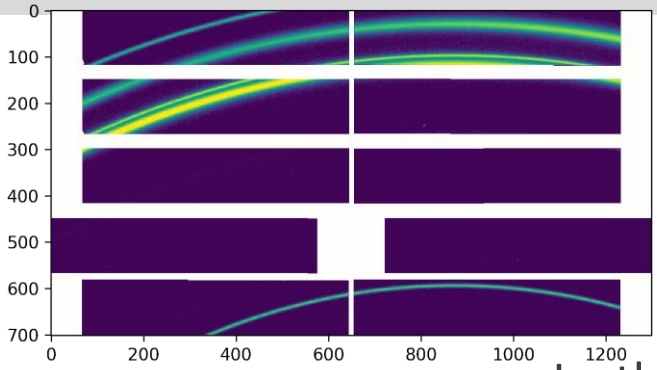
Analyse *post-mortem* de 2 échantillons :



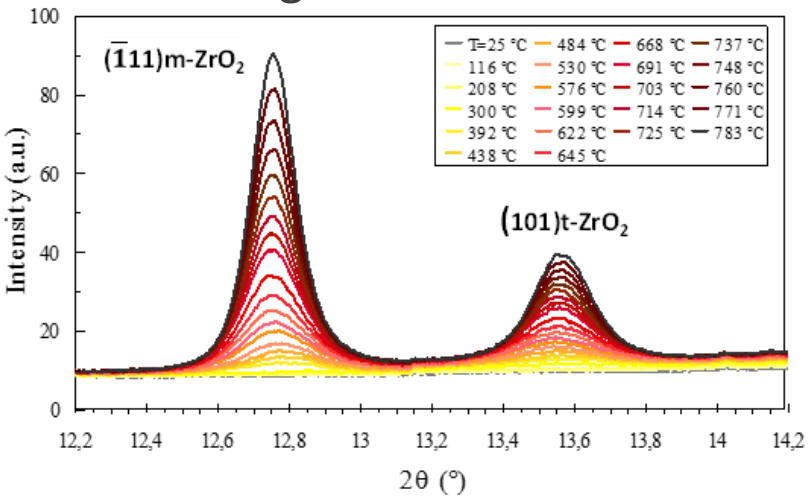
Épaisseur et microstructure conformes aux attentes pour une oxydation sous O_2 10%

Excellent contrôle de la température et de l'atmosphère d'oxydation

Evolution des phases au chauffage et lors du maintien

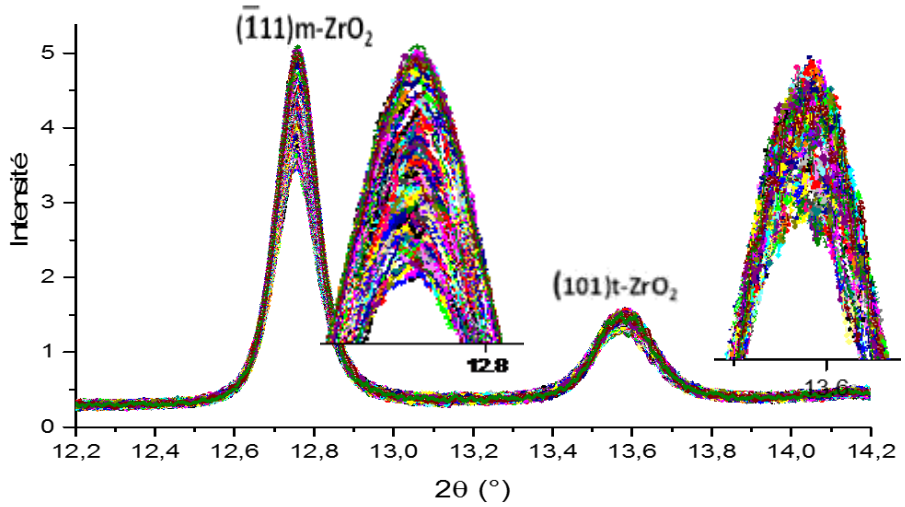


Chauffage de 20 à 800°C sous He



- Pendant le chauffage, oxydation du Zy-4 malgré une montée sous He 5N
- Croissance d'une couche de zircone composée de deux phases : monoclinique (M) et quadratique (T)

Isotherme à 800°C (10% O_2)



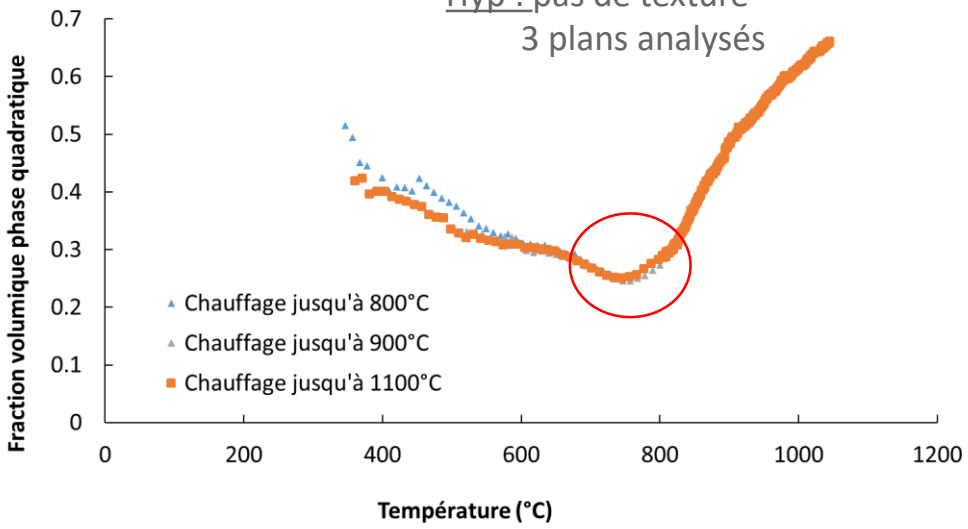
- Suivi de l'oxydation avec une résolution en temps de l'ordre de la seconde
- Augmentation simultanée des quantités de zircone monoclinique et quadratique

Evolutions au chauffage sous He : fractions de phases et taille des cristallites

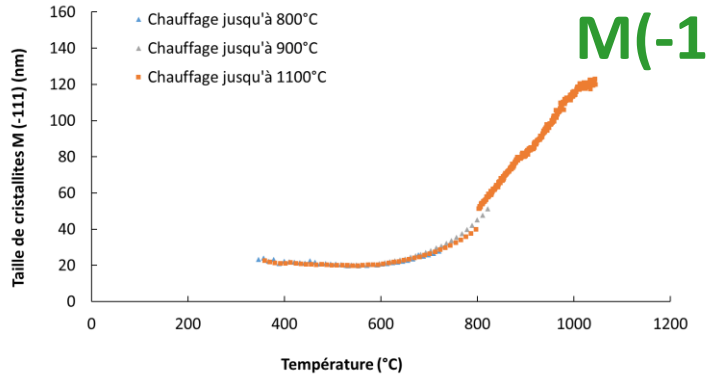
$$\frac{T}{(T+M)} = \frac{T(101)}{[\,M(-111)+M(111)+T(101)]}$$

R.C. Garvie et al, Journal of Materials Science 20 (1985) 1193-1200

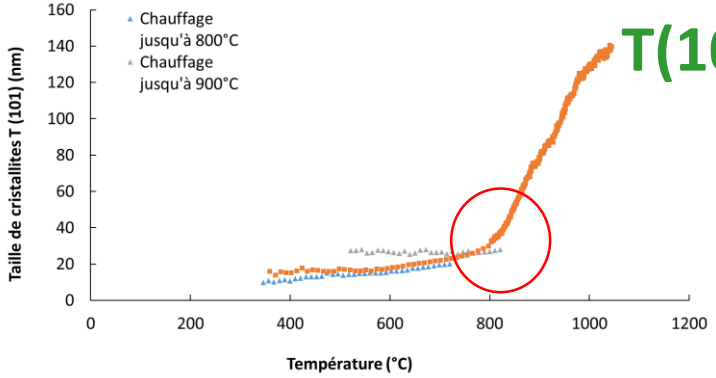
Hyp : pas de texture
3 plans analysés



M(-111)



T(101)



- Jusqu'à 800°C, on retrouve 3 fois la même chose alors qu'il s'agit d'échantillons différents.

La mesure est remarquablement reproductible.

- Entre 750-800°C => minimum de taux de zircone, alors qu'en absence de tout effet extérieur, la température de transition m⇔q est égale à 1170 °C.
- Mise en évidence d'effets microstructuraux (**taille de cristallites*) et mécanique** => **influence les proportions des phases monoclinique et quadratique** (métastable, stabilisée mécaniquement et essentiellement lorsque la taille des cristaux est inférieure à une taille "critique", fonction de la température).

**I. Kasatkin et al, Journal of Nuclear Sciences 39 (2004) 2151-2157*

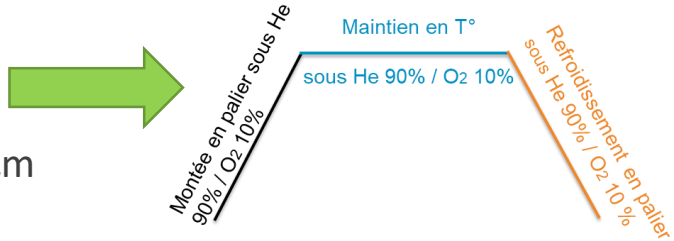
Suivi de l'évolution des contraintes résiduelles en cours d'oxydation haute température dans la zircone

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

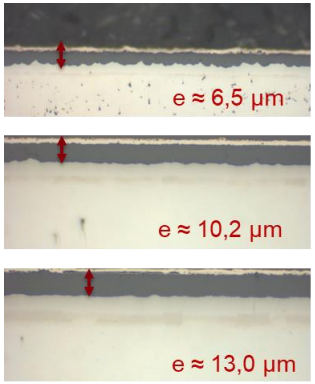
- ✓ Energie en dessous du seuil d'absorption du Zr (18 keV)
  => **on évite la fluorescence**
- ✓ Energie élevée → grande pénétration des RX (≈ 50 µm)
  => **on sonde l'oxyde et le métal**
- ✓ Détecteur XPAD S140, portions d'anneaux de Debye Scherrer => **détecteur rapide et très bien résolu angulairement**
- ✓ Grande distance détecteur échantillon => **meilleure résolution**



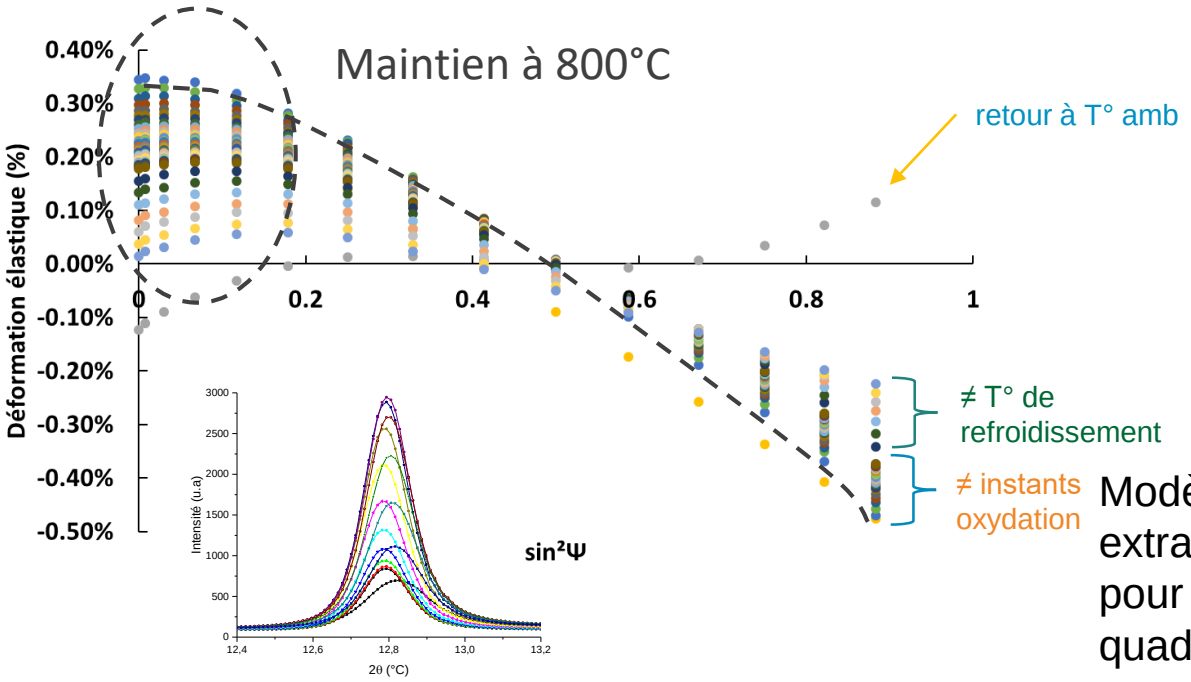
Même échantillons (plaquettes)
Oxydation (700 / 800 / 900°C)
→ four Anton Paar 900, couche de ZrO_2 de 10 µm
Mélange oxydant : He 90% / O_2 10%



Validation des températures atteintes



Rappel du principe de l'analyse de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde



- Gradient de microstructure
- Texture cristallographique
- …

Modèle mécanique simplifié pour extraire les déformations / contraintes pour des structures monoclinique / quadratique

Hypothèses :

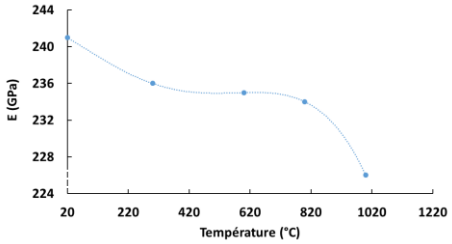
Contraintes planes et équibiaxiales

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

$\sigma_{33} = 0$

$\nu = 0{,}3$

$E = f(T)$



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

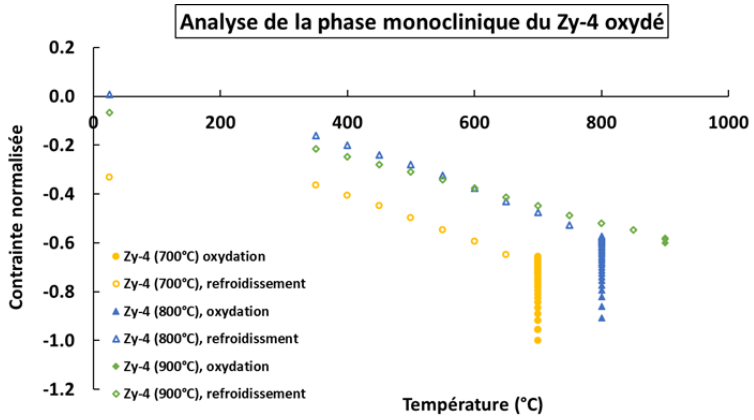
Loi des $\sin^2\Psi$

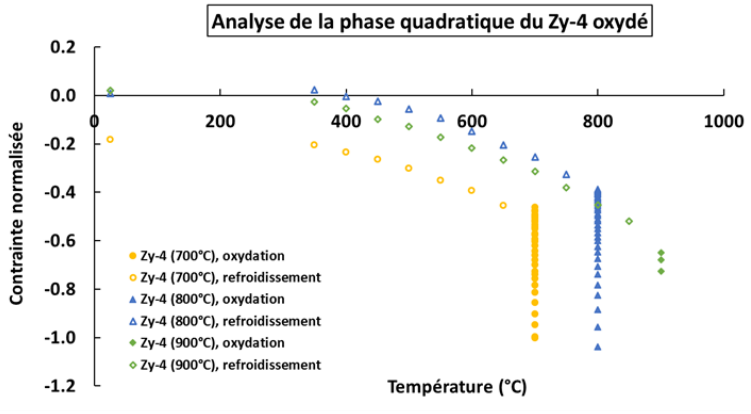
$$\sigma_r = \varepsilon_{\phi\psi} \frac{E}{1+\nu}$$

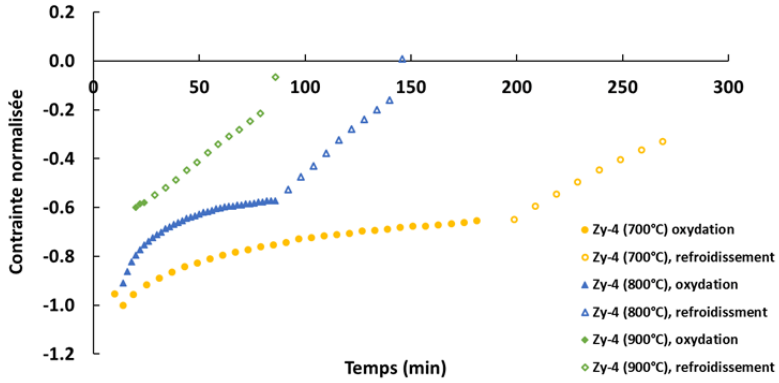
Détermination de la contrainte moyenne à travers l'épaisseur

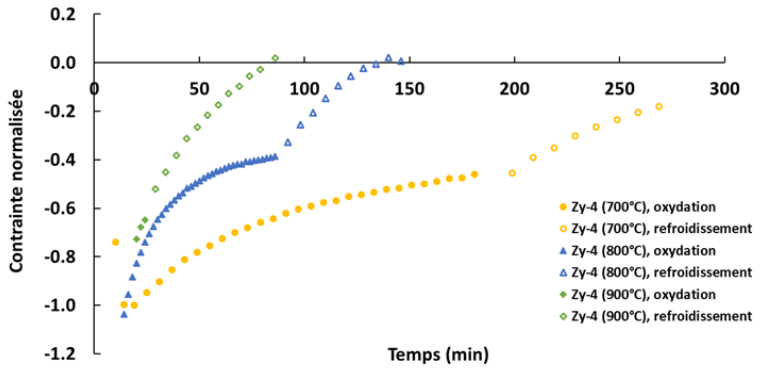
Chan et al, J. Am. Ceram. Soc (1991)

Détermination des contraintes résiduelles in situ dans la phase monoclinique et quadratique









- ✓ Les contraintes moyennes obtenues dans la phase quadratique **présentent une tendance similaire** à celle obtenue dans la phase monoclinique (en compression)
- ✓ **Diminution des contraintes moyennes de compression** au cours de l'oxydation et du refroidissement, plus rapide dans la phase quadratique
- ✓ L'oxyde formé à **700°C reste plus contraint** à la fin du cycle thermique que l'oxyde formé à 800 et 900°C

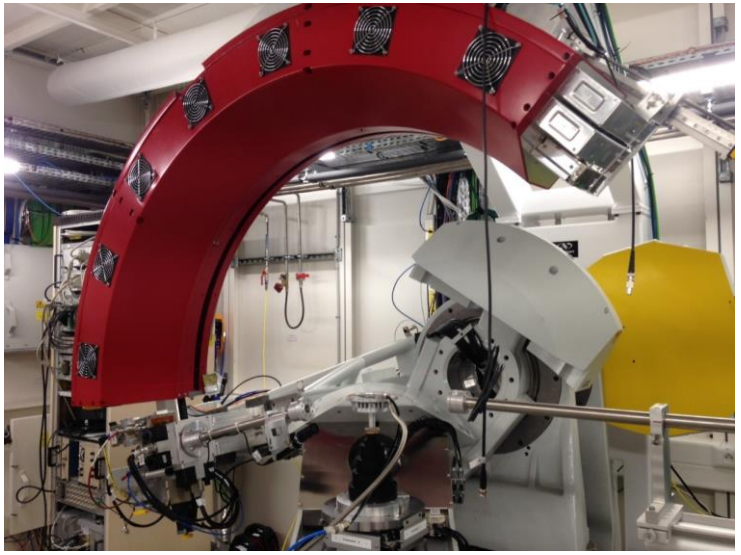
Conclusions et perspectives

Bilan :

- Suivi, avec une résolution de l'ordre de la seconde, de la croissance de la zircone et des évolutions structurales et microstructurales de la zircone en fonction de la température (1000°C) et du temps, durant le chauffage, l'oxydation à haute température et le refroidissement (non présenté ici)
- Réalisation de premières expériences d'oxydation *in situ* sous rayonnement synchrotron avec analyses par DRX des contraintes internes générées dans l'oxyde (900°C).

Mais pas suffisant :

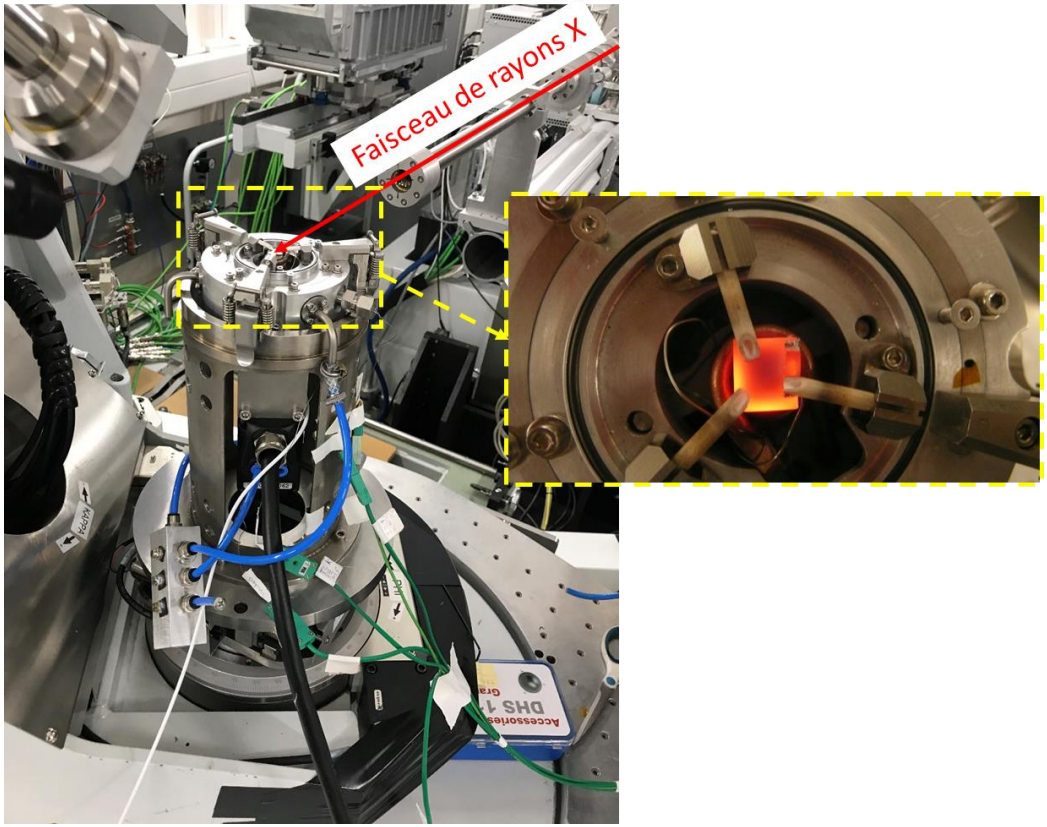
- Besoin de faire des cycles thermiques **très rapides** (jusqu'à 100°C/sec)
- Atteindre des températures de **1200°C**
- Avoir un **contrôle de l'atmosphère** parfaitement maitrisé (gaz réducteur, neutre, oxydant et vide) → choisir / changer / connaitre le débit des gaz utilisés
- Avoir une géométrie dôme pour permettre l'utilisation du détecteur courbe de la ligne DiffAbs : le Cirpad et l'analyse de **texture et de contraintes résiduelles.**



Nouveau four développé au CEA en collaboration avec FRAMATOME et EDF

- **Chauffage par induction** --> mesure et contrôle de la température grâce à un thermocouple (soudé dans un clinquant en Pt sur le côté de l'échantillon) et d'un pyromètre (en dessous de l'échantillon)
- Echantillon maintenu par trois doigts en céramique (de longueur ajustable)
- Mélangeur de gaz (avec débitmètre massique)



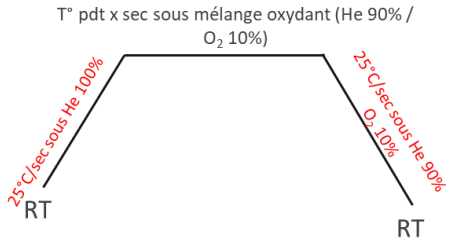


Conception CEA/BCCR

Premier test en Octobre 2020 sur Diffabs pour un alliage base Zr

Conditions d'analyse à SOLEIL sur Diffabs :

- Energie : 17,8 keV
- Taille de faisceau : mode focalisé : X_{fwhm} x Y_{fwhm} = 280 x 290 µm^2
- Détecteur utilisé : Cirpad



Paramètres du four :

- Contrôle de la T° avec le thermocouple et régulation PID
- Mise en place du mélangeur de gaz pour passer de l'He 100% (1L/min) au mélange oxydant

He 90% / O_2 10% (1L/min)

Test à 1200°C :

