



**HAL**  
open science

## Amorçage de fissures de corrosion sous contrainte du Zircaloy-4 en milieu iodé

T. Jezequel, Q. Auzoux, M. Bono, D. Leboulch, E. Andrieu, C. Blanc, V. Chabretou, N. Mozzani, M. Rautenberg

► **To cite this version:**

T. Jezequel, Q. Auzoux, M. Bono, D. Leboulch, E. Andrieu, et al.. Amorçage de fissures de corrosion sous contrainte du Zircaloy-4 en milieu iodé. Journées Jeunes Chercheurs (JJC 2015), EMSE, Apr 2015, Saint-Etienne, France. cea-02506810

**HAL Id: cea-02506810**

**<https://cea.hal.science/cea-02506810>**

Submitted on 12 Mar 2020

**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.

# AMORÇAGE DE FISSURES DE CORROSION SOUS CONTRAINTES DU ZIRCALOY-4 EN MILIEU IODE VAPEUR

*T. JEZEQUEL<sup>(1 & 2)</sup>, Q. AUZOUX<sup>(1)</sup>, M. BONO<sup>(1)</sup>, D. LE BOULCH<sup>(1)</sup>, E. ANDRIEU<sup>(2)</sup>,  
C. BLANC<sup>(2)</sup>, V. CHABRETOU<sup>(3)</sup>, N. MOZZANI<sup>(4)</sup>, M. RAUTENBERG<sup>(5)</sup>*

*(1) CEA, CENTRE DE SACLAY, DEN/DANS, 91191 GIF-SUR-YVETTE*

*(2) INP-TOULOUSE, CIRIMAT-ENSIACET, 31030 TOULOUSE*

*(3) AREVA, AREVA NP, 10 RUE JULIETTE RÉCAMIER, 69456 LYON*

*(4) EDF R&D, SITE DES RENARDIÈRES, 77 818 MORET-SUR-LOING*

*(5) EDF SEPTEN, 69100 VILLEURBANNE*

## RÉSUMÉ

Un modèle phénoménologique a été développé afin de rendre compte de la cinétique d'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte induite par l'iode de gaines en Zircaloy-4 détendu non-irradiées sollicitées en pression interne dans la gamme de température 320-380 °C aussi bien pour des essais de fluage que pour des essais d'écrouissage-relaxation. L'amorçage des fissures est précédé par une phase de piqûration relativement rapide qui intervient dès la fin de montée en température et avant la mise sous pression.

## INTRODUCTION

Les gaines des crayons combustibles en alliages de zirconium sont la première barrière de confinement du combustible et des produits de fission dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Lors de transitoires incidentels de puissance, la pastille se dilate rapidement et impose alors sa déformation à la gaine. Dans ces conditions, le couplage du chargement mécanique imposé à la gaine et de l'environnement agressif, dû notamment à la présence d'iode issu de la réaction de fission, engendre un risque de fissuration de la gaine par corrosion sous contrainte [1].

Notre étude visait à identifier et modéliser les paramètres mécaniques et physico-chimiques mis en jeu dans ce phénomène. Pour cela, des essais de pression interne ont été réalisés sur des tronçons de gaines en Zircaloy-4 non-irradiés en atmosphère iode vapeur pour des températures comprises entre 320°C et 380°C. En parallèle, une étude a été menée sur la formation des iodures de zirconium, issus de la réaction entre l'iode gazeux et le zirconium solide, notamment le tétraiodure  $ZrI_4$  sous ses formes solide et gazeuse.

## MATÉRIAUX ET MÉTHODES

### ESSAIS DE CSC-I EN PRESSION INTERNE

Les tronçons de gaines étudiés étaient en Zircaloy-4 (Zy-4) à l'état détendu non-irradié. La composition chimique de cet alliage était : Sn 1,31%, Fe 0,22%, Cr 0,12%, O 0,12%,

Zr balance (% massiques). Les essais de CSC-I en pression interne (Figure 1) ont été effectués sur des éprouvettes dans lesquels étaient placées des billes d'iode à l'intérieur d'un creuset en zirconium. Une faible pression d'argon (~ 10 bar) était imposée à température ambiante, puis l'éprouvette était chauffée à environ 10°C/min jusqu'à la température d'essai. L'iode se sublime pendant la chauffe, créant l'environnement agressif nécessaire à la corrosion sous contrainte. Le chargement mécanique était appliqué 45 minutes après le début de la chauffe via le contrôle de la pression imposée à l'intérieur de l'éprouvette (argon < 700 bar). Une nappe laser permettait la mesure de la déformation diamétrale du plan médian de l'éprouvette durant l'essai. Les essais ont été menés jusqu'à rupture de la gaine ou déclarés comme non-rompus une fois la durée d'essai maximale de 72h atteinte. Les essais étaient pilotés soit en pression imposée (fluage), soit en vitesse de déformation imposée (rampe), soit en déformation imposée (écrouissage-relaxation). Après essai en iode vapeur, les échantillons ont été préparés, sous forme de tuiles retournées, pour l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) afin d'analyser les faciès de rupture et la paroi interne de la gaine.

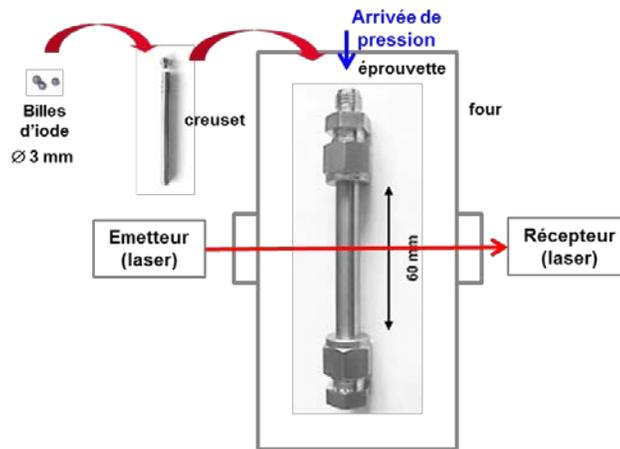


Figure 1: Représentation schématique du dispositif d'essai de CSC-I en pression interne

#### TEST DE COMPATIBILITÉ IODE ZIRCONIUM

Afin de déterminer les cinétiques de formation des espèces gazeuses et solides correspondant à notre protocole d'essai de CSC-I, nous avons procédé à des tests de compatibilité avec les divers éléments constituant notre milieu réactionnel. Plusieurs tubes en Pyrex ont été scellés sous vide, contenant de l'iode et des échantillons de zirconium (coupon en zirconium seul, creuset seul, coupon et creuset, coupon pré-oxydé). Les ampoules ont été placées dans un four, pour une montée en température identique à celle des essais de CSC-I (i.e. 10°C/min), un maintien à 350°C et un refroidissement rapide à l'air. La régulation de la température était contrôlée par un thermocouple, placé vers le milieu de l'ampoule. La configuration du four était telle que les extrémités de l'ampoule constituaient des points froids. L'analyse de ces tests a été réalisée sur la base d'observations visuelles et de données de la littérature.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### RÉACTIVITÉ IODE-ZIRCONIUM ET FISSURATION PAR CSC-I

#### **Interactions iode-zirconium**

Les données thermodynamiques [2] indiquent que, pour nos conditions de température et de pression, la réaction entre l'iode gazeux et le zirconium forme des iodures de zirconium,  $ZrI_x$  ( $1 \leq x \leq 4$ ), solides et que la seule espèce gazeuse produite est le tétraiodure de zirconium, phase en équilibre avec sa forme solide. La réaction générale peut s'écrire :  $Zr_{(s)} + 2I_{2(g)} = ZrI_{4(g)}$ .

Aucune différence notable n'a été observée dans la cinétique de formation des espèces gazeuses et solides pour les différentes ampoules testées, à l'exception de celle avec l'échantillon pré-oxydé. La première phase correspondait à la formation d'une atmosphère homogène d'iode gazeux, vapeurs violette issues de la sublimation des billes d'iode dès 50-60°C, suivie d'une densification progressive de la coloration (Figure 2). Après 20 minutes, il n'y avait plus d'iode solide.



Figure 2: Sublimation de l'iode dans le tube scellé (vapeurs violette)

La deuxième phase débutait à l'apparition de dépôts aux extrémités du tube et la disparition simultanée des vapeurs d'iode (25-30 minutes ; ~270°C). Les dépôts formés présentaient différentes couleurs (Figure 3), d'abord jaune puis rouge en passant par l'orange, correspondant d'après la littérature [3] aux différents iodures de zirconium, le  $ZrI_4$  ayant la coloration rouge orangé la plus foncée. Par la suite, il n'y avait plus de changement visible, seuls restaient les dépôts formés en bout d'ampoule. Pour l'échantillon pré-oxydé, les vapeurs d'iode persistaient même après plusieurs heures en température et il n'y avait pas de dépôts visibles. L'épaisse couche d'oxyde (30  $\mu$ m) a bien joué son rôle protecteur vis-à-vis de l'iode

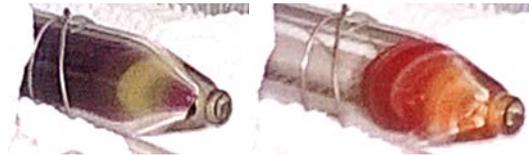


Figure 3: Réaction de l'iode et du zirconium, transport du zirconium et formation des iodures de zirconium solides (dépôts colorés en bout d'ampoule)

#### **Cinétique de piqûration**

La cinétique de piqûration a été étudiée à l'aide d'observations MEB d'éprouvettes exposées, aux vapeurs d'iode à 350°C (montée en température incluse) et une pression totale de 10 bar. Elle peut être décrite en 3 phases (Figure 4). Une première phase d'incubation, où s'établissent les réactions chimiques, une seconde phase de transitoire croissant, avec germination, croissance et coalescence progressives des piqûres de

corrosion et enfin une troisième phase dite de piqûration généralisée où l'ensemble de la surface interne est attaquée par une multitude de piqûres. Le diamètre des piqûres mesuraient entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  sous forme isolées et plusieurs dizaines voire centaines de microns sous forme coalescée, cependant leur profondeur maximale, mesurée à l'interféromètre, était inférieure à la dizaine de microns. Les piqûres de corrosion étaient donc présentes dès la fin de montée en température, avant le début du chargement mécanique de l'éprouvette.

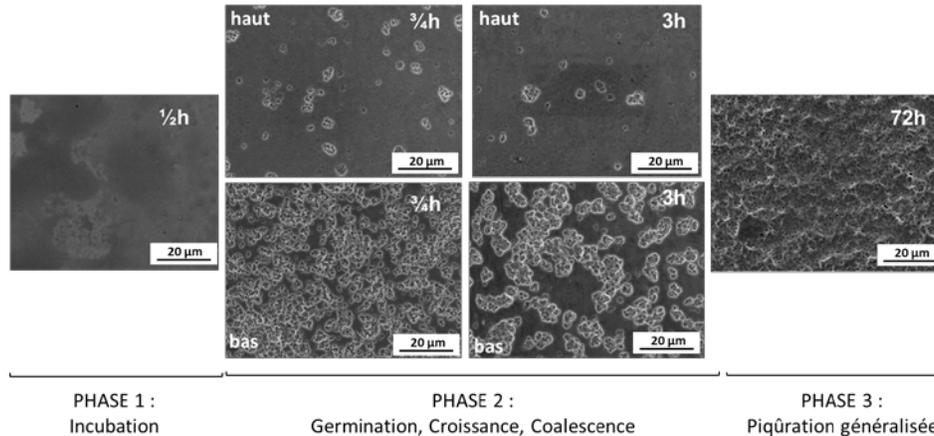


Figure 4: Evolution de la piqûration en fonction du temps d'essai depuis le début de la chauffe (observations MEB de la paroi interne des tronçons)

Dans les essais de moyenne et courte durées, les observations (MEB et binoculaire) ont mis en évidence le caractère hétérogène de l'attaque de l'iode (Figure 4). La portion inférieure de l'éprouvette présentait de nombreuses piqûres, la portion haute était quant à elle peu impactée par l'iode mais présentait une couche d'oxyde de faible épaisseur (100-500 nm). A noter que le diiode (254 u) et les iodures sont bien plus lourds que l'argon (40 u) et le dioxygène (32 u). Ces observations indiquent qu'il existe une compétition entre les réactions d'oxydation et d'attaque par l'iode du zirconium. En nous basant sur les observations présentées sur la Figure 5, nous proposons le mécanisme de formation des piqûres suivant. Dans un premier temps l'oxygène réagirait avec le zirconium pour former une couche de zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), s'ensuivrait une déstabilisation de la zircone (mécanique ou chimique) avec une attaque de l'iode sur le substrat en dessous de la couche de zircone, qui finirait par se craqueler et disparaître formant ainsi une piqûre.

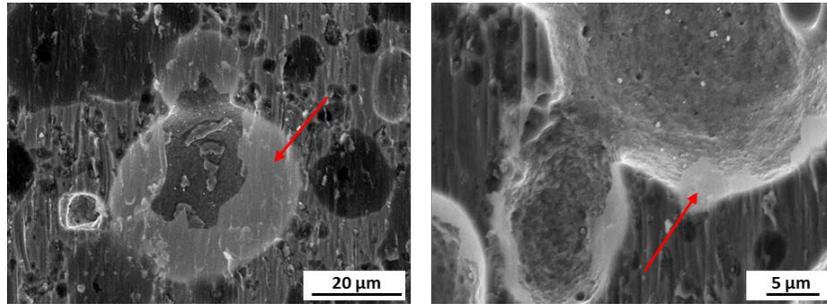


Figure 5: Apparition d'une piqûre en dessous d'une fine couche d'oxyde qui se craquèle (indiquée par les flèches ; observations MEB sur un échantillon exposé 3h à l'iode)

### Fissuration par corrosion sous contrainte des gaines en Zircaloy-4

Les essais de pression interne en milieu inerte conduisent à la rupture par éclatement ductile. Dans le cas de la CSC-I, la synergie entre la sollicitation mécanique et l'environnement agressif, conduit à la rupture de la gaine par fissuration dans le plan radial-axial. La fissure pouvant mesurer plusieurs millimètres est parfois entourée d'un halo des produits de corrosion en face externe. Le caractère fragile de la fissure de CSC-I est bien mis en évidence par l'observation MEB des faciès de rupture (Figure 6), où l'on distingue une surface semi-ellipsoïdale, avec un faciès caractéristique de la CSC-I, à la fois intergranulaire et transgranulaire et de nombreuses piqûres de corrosion par l'iode, observées essentiellement du côté interne de l'éprouvette.

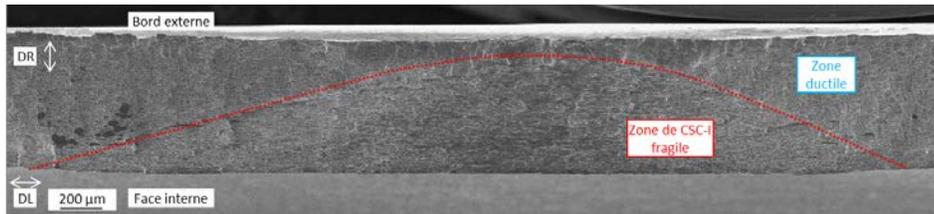


Figure 6: Micrographie MEB d'un faciès de rupture après un essai de pression interne en iode vapeur

Les vitesses de propagation de fissure mesurées sur des éprouvettes pré-fissurées dans le même matériau et dans des conditions expérimentales similaires sont comprises entre  $0,05 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , cette valeur maximale étant rapidement atteinte [4]. La propagation d'une fissure à travers une éprouvette est donc de l'ordre de quelques minutes.

### FLUAGE

#### Essais et données expérimentales – effet de la température

Nous avons étudié l'effet de la température sur la CSC-I dans le domaine compris entre 320 et 380°C en réalisant des essais de fluage en pression interne. Comme attendu, à même niveau de contrainte, les temps à rupture diminuent lorsque la température d'essai est plus élevée (Figure 7). Par ailleurs, la valeur de la contrainte seuil ( $\sim 240$  MPa),

contrainte en-dessous de laquelle il n'y a pas de rupture par CSC-I, semble indépendante de la température d'essai.

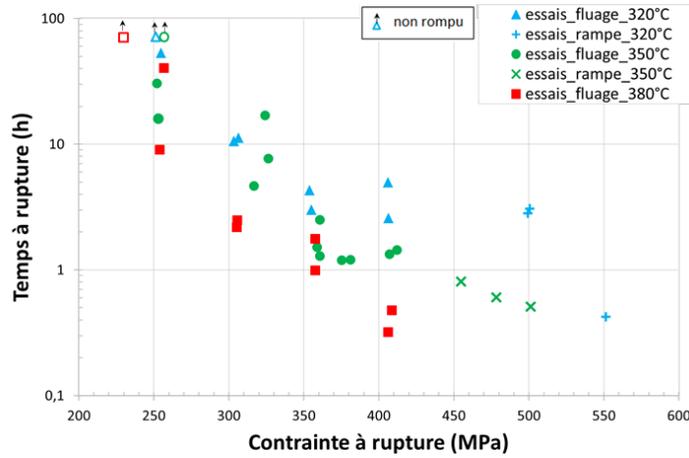


Figure 7: Evolution des contraintes à rupture en fonction des temps à rupture pour la gamme de températures étudiée (320, 350 et 380°C)

### Identification des paramètres du modèle

L'objectif de la modélisation est de prédire le temps à rupture par CSC-I en fonction de l'historique de chargement imposé (contrainte, déformation et température). Le modèle développé regroupe d'une part, les simulations du comportement mécanique du matériau par une loi spécifique de comportement viscoplastique anisotrope de Soniak [5], implémenté dans le module d'intégration MISTRAL utilisable dans CAST3M pour le calcul par éléments-finis, et d'autre part, les prédictions des temps à rupture par une loi d'endommagement de type Kachanov (Equation 1), dans laquelle apparaît la contrainte imposée  $\sigma$ , la contrainte seuil  $\sigma^0$  (déterminée expérimentalement), et les paramètres d'ajustement ( $A_0$ ,  $T_0$  et  $B_0$ ). Les piqûres sont toujours présentes avant le début du chargement, ainsi notre modèle ne comporte pas de phase d'incubation, ni de critère de rupture de la couche de zircone, contrairement au modèle proposé par Fandeur [6].

Un endommagement maximal, quand  $D$  tend vers 1, traduit l'amorçage d'une fissure de CSC-I. La propagation des fissures étant assez rapide, nous avons assimilé temps à rupture et temps à l'amorçage. L'effet de la température ( $T$ ) est pris en compte dans la loi d'endommagement par le terme d'Arrhénius où l'énergie d'activation ( $T_0$ ) de la CSC-I vaut environ 12000 K.

$$dD/dt = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \cdot \left(\frac{\sigma}{(1-D)} - \sigma_0\right)^{B_0} \quad (\text{Equation 1})$$

Afin de reproduire correctement l'ensemble des résultats expérimentaux en fluage, nous avons identifié deux jeux de paramètres, en utilisant d'une part une approche moyenne et d'autre part une approche conservative délimitant les ruptures et non-ruptures (Figure 8).

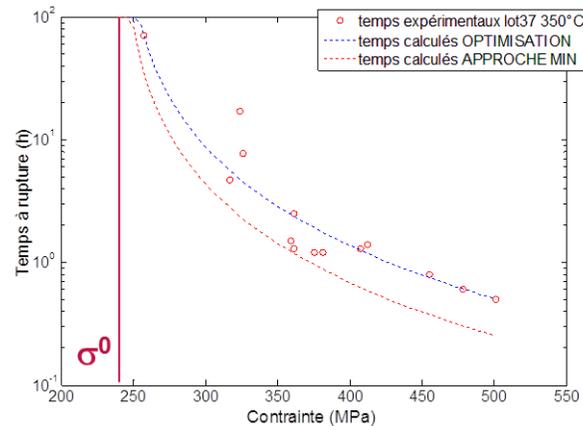


Figure 8: Comparaison des temps à rupture expérimentaux et calculés à 350°C

#### ECROUISSAGE-RELAXATION

##### Essais et résultats expérimentaux à 350°C

Ce type d'essai vise à reproduire le chargement mécanique vu par la gaine lors d'un transitoire de puissance, associant une rapide déformation suivie d'une phase de relaxation des contraintes lorsque la puissance est maintenue constante. Ce type de chargement est particulier du fait que la gaine voit une contrainte assez élevée pendant une courte durée puis cette contrainte diminue, éventuellement jusqu'à une valeur inférieure au seuil en contrainte cité précédemment. Nous avons observé des ruptures pendant la phase de relaxation, cependant la dispersion expérimentale est assez importante dans ces essais car pour des conditions d'essais identiques, nous avons des essais fissurés dès 2h et des essais non-rompus au bout de la durée maximale de 72h (Figure 9).

##### Validation du modèle

Notre modélisation est basée sur des essais de fluages, les essais d'écrouissage-relaxation ont permis de valider notre modèle pour des chargements plus complexes. La simulation du comportement mécanique de la gaine est correcte avec un écart maximum de 5% au pic d'écrouissage. Afin d'améliorer notre modèle, il est prévu d'optimiser les paramètres de la loi de comportement viscoplastique qui n'a pas été identifiée sur le même lot de gaines.

Du fait de la forte dispersion des temps à rupture expérimentaux, la modélisation de l'endommagement par une approche moyenne n'est pas satisfaisante. L'approche plus conservatrice donne un meilleur accord, même si les temps à rupture sont encore légèrement surestimés (Figure 9).

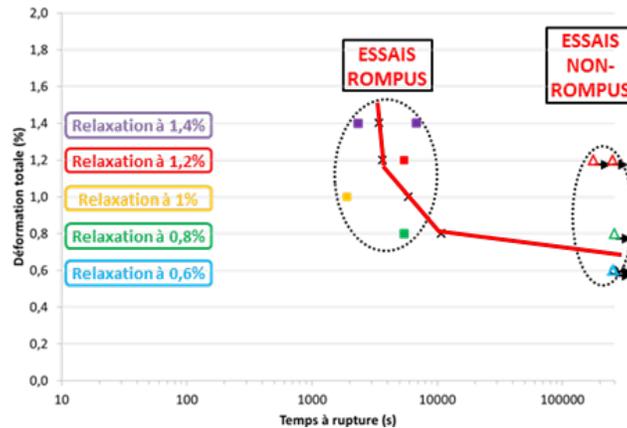


Figure 9: Evolution des temps à rupture en fonction de la déformation imposée - représentation des temps expérimentaux et des temps calculés par la modélisation

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude a montré que la piqûration qui précède l'amorçage des fissures intervient rapidement dès la fin de montée en température et avant la mise sous pression. Les essais de fluage ont montré qu'à même niveau de contrainte, les temps à rupture diminuent lorsque la température augmente, et que le seuil en contrainte semble indépendant de la température. Les essais d'écroutissage-relaxation présentent des ruptures pendant la phase de relaxation et une forte dispersion, néanmoins ils ont permis de valider le modèle numérique identifié sur les essais de fluage, suivant une approche conservative. A l'avenir, il est prévu d'optimiser la loi de comportement pour notre lot de gaine, d'étudier l'effet de la température sur la CSC-I en écroutissage-relaxation, et l'effet de variations de la quantité d'oxygène et d'iode.

## RÉFÉRENCES

- [1] J. H. Davies, H.S. Rosenbaum, Armijo, Proebstle, Rowland, Thompson, Esch, Romeo, Rutkin, Irradiation tests to characterize the PCI failure mechanism, 1977, 230–242.
- [2] D. Cubicciotti, R.L. Jones, B.C. Syrett, Chemical aspects of iodine-induced stress corrosion cracking of Zircaloys, Zr Nucl Ind, 5<sup>th</sup> Conf., ASTM STP 754, 1982, 145–157.
- [3] J.C. Wood, Factors affecting stress corrosion cracking of zircaloy in iodine vapour. J. Nucl. Mat. 45, 1972, 105–122.
- [4] D. Le Boulch, L. Fournier, C. Sainte Catherine, Testing and modelling iodine-induced stress corrosion cracking in stress relieved Zircaloy-4, 2004.
- [5] A. Soniak, N. L'Hullier, J.-P. Mardon, et al.. Irradiation creep behavior of Zr-base alloys, Zr Nucl. Ind.: 13<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1423, 2002, 837-862.
- [6] O. Fandeur, Etude expérimentale et modélisation mécanique de la corrosion sous contrainte des gaines en Zircaloy-4, Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, 2001.