

N° d'ordre : 4157

Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du rayonnement et de l'environnement

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Discipline : Science des Matériaux

Préparée au laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux
En collaboration avec le département Matériaux et Mécaniques des Composants d'EDF

Présentée et soutenue publiquement par

ZHAO Zhao

Le 14 02 2008

Identification d'une Nouvelle Phase d'Hydrure de Zirconium et Modélisation à l'Échelle Mésoscopique de sa Précipitation

Directeur de thèse
M. Alexandre LEGRIS

Date de soutenance prévue le 14 février 2008 devant le jury composé de :

M. Alexis DESCHAMPS	Rapporteur
M. Abdelkrim REDJAIMIA	Rapporteur
M. Pierre BARBERIS	Examineur
M. Didier GILBON	Examineur
M. Jean-Paul MORNIROLI	Examineur
Mme Martine BLAT-YRIEIX	Responsable de thèse EDF
M. Alexandre LEGRIS	Directeur de thèse LMPGM

Remerciements

Ce mémoire est le résultat de trois années de travail réalisées au sein du Laboratoire de la Métallurgie Physique et Génie des Matériaux de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I en collaboration avec le Département MMC de la R&D d'EDF.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Abdelkrim REDJAIMIA pour avoir accepté la présidence du jury ainsi que la charge du rapporteur, à Monsieur Alexis Deschamps pour avoir accepté la tâche de rapporter sur mon travail. Je tiens également à remercier Monsieur Pierre Barberis et Monsieur Didier Gilbon, d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

Cette thèse est bien sûr le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais en particulier adresser un grand merci à Alexandre Legris, mon directeur de thèse, qui m'a non seulement guidé dans mes démarches scientifiques mais également épaulé dans des moments difficiles durant ces trois années de thèse. Je ne remercierai jamais assez le Professeur Jean Paul Morniroli pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, mais surtout pour m'avoir initié au monde fabuleux de la microscopie électronique en transmission. La partie expérimentale de ce travail de thèse aurait été bien pauvre s'il n'avait pas été là pour me faire profiter de son expérience et de sa compétence. Je voudrais remercier chaleureusement Ludovic Thuinet, Maître de Conférences à ENSCL, dont les compétences en modélisation par champ de phases ont permis des avancées remarquables dans ce travail de thèse. Je tiens, bien sûr, à remercier Mme Martine BLAT-YRIEIX, ingénieur au département MMC d'EDF, qui a été à l'origine de ce projet et en a assuré un suivi remarquable. Parmi mes interlocuteurs privilégiés au sein d'EDF, il ne faut pas oublier Monsieur Antoine Ambard et Monsieur Laurent Legras, qui ont su m'apporter leurs expériences et compétences.

Je tiens également à remercier tout le personnel du laboratoire LMPGM, en particulier les thésards (Hoang, Daniel, Nico, Stéphanie, Arnaud, Pétré ...) avec lesquels j'ai partagé de très bons moments, mais également Nicole Moreels, pour sa très grande gentillesse et qui a su nous assurer un environnement de travail "sans poussières".

Je remercie vivement les personnes que j'ai côtoyées lors de mon séjour au sein du département MMC. Je voudrais dire un grand merci à Chantal et Gilou pour leur disponibilité et leur bonne humeur. Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Dominique Loinsard, qui m'a fait bénéficier de son savoir-faire sur la préparation des lames minces.

Évidemment, je n'oublie pas les thésards que j'ai rencontré au sein d'EDF (Sanae, Stéphanie, Laur, Frédérique, Amadou, Sylvain et Anaïse), avec qui j'ai partagé des moments inoubliables. Je leur tire mon chapeau car ils ont su me supporter pendant ma période de rédaction de ce fameux manuscrit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....6

CHAPITRE I

Étude bibliographique

I.1 LE ZIRCONIUM ET SES ALLIAGES.....	12
I.1.1 LE ZIRCONIUM.....	12
I.1.2 LE ZIRCALOY-4.....	13
I.1.3 LES ROLES DES ELEMENTS D'ALLIAGE ET DES IMPURETES.....	14
I.2 LES INTERACTIONS ENTRE L'HYDROGENE ET LE ZIRCONIUM.....	16
I.2.1 LE ROLE DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM SUR L'ABSORPTION/DESORPTION DE L'HYDROGENE PAR LE ZIRCONIUM.....	16
I.2.2 LA DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LE ZIRCONIUM.....	17
I.2.3 LA LIMITE DE SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DANS LE ZIRCONIUM.....	19
I.3 LA PRECIPITATION DES HYDRURES DE ZIRCONIUM.....	23
I.3.1 GENERALITES SUR LES PHASES D'HYDRURES DE ZIRCONIUM.....	23
I.3.1.1 Phase δ	23
I.3.1.2 Phase ε	24
I.3.1.3 Phase métastable γ	25
I.3.2 MECANISMES DE FORMATION DES HYDRURES PROPOSES DANS LA LITTERATURE.....	28
I.3.2.1 Mécanismes de formation d'hydrures γ	28
I.3.2.2 Mécanismes de formation de δ	29
I.3.2.3 Mécanisme de formation de ε	30
I.3.3 CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET METALLURGIQUES DES HYDRURES DE ZIRCONIUM.....	31
I.3.3.1 Sites de germination et croissance des hydrures.....	31
I.3.3.2 Relations d'orientation et plans d'habitat des hydrures de zirconium.....	32
I.3.3.3 Effets des facteurs métallurgiques sur la précipitation des hydrures.....	37
I.3.3.4 Effet d'une contrainte sur l'orientation des hydrures.....	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	43

CHAPITRE II

Matériaux et Techniques Expérimentales

II.1 DESCRIPTION DU MATERIAU DE L'ETUDE.....	49
II.1.1 TOLE EN ZIRCALOY-4.....	49
II.1.2 TEXTURE DU MATERIAU ETUDIE.....	50
II.2 HYDRURATION ET DOSAGE DE L'HYDROGENE.....	51
II.2.1 CHARGEMENT PAR VOIE CATHODIQUE.....	51
II.2.2 DOSAGE DE L'HYDROGENE.....	52
II.2.3 HYDRURATION PAR UN PROCESSUS DE CORROSION.....	52
II.3 EFFETS DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA PRECIPITATION DES HYDRURES.....	53
II.4 ESSAIS DE REORIENTATION D'HYDRURES SOUS PRESSION INTERNE.....	53
II.5 VALIDATION DU MODE DE PREPARATION DES LAMES MINCES.....	54
II.5.1 RECHERCHE D'ELECTROLYTE DE POLISSAGE EVITANT LA FORMATION D'HYDRURES D'ARTEFACT.....	55
II.5.2 VERIFICATION DE L'EFFICACITE DES DEUX ELECTROLYTES VIS-A-VIS DE LA FORMATION D'HYDRURES D'ARTEFACT.....	57
II.5.3 DECOUPE DES LAMES MINCES PAR LA TECHNIQUE <u>F</u> OCUSED <u>I</u> ON <u>B</u> EAM (FIB).....	60

II.6 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	62
II.6.1 PRESSION ELECTRONIQUE	62
II.6.2 SPECTROSCOPIE PAR PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS.....	64
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	67

CHAPITRE III

Caractérisation Microstructurale et Structurale des Hydrures de Zirconium

III.1 CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE DES HYDRURES DE ZIRCONIUM – EFFET DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT.....	73
III.1.1 OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE ET AU MEB	74
III.1.1.1 Trempe à l'eau.....	74
III.1.1.2 Trempe air.....	75
III.1.1.3 Refroidissement au four.....	76
III.1.1.4 Synthèse des observations au microscope optique et au MEB.....	78
III.1.2 OBSERVATIONS AU MET DES ECHANTILLONS REFROIDIS A DIFFERENTES VITESSES DE REFROIDISSEMENT	80
III.1.2.1 Trempe à l'eau.....	80
III.1.2.1.1 Hydrures intragranulaires de type I.....	80
III.1.2.1.2 Hydrures intragranulaires de type II.....	81
III.1.2.1.3 Détermination structurale des phases d'hydrures.....	82
III.1.2.2 Trempe à l'air.....	83
III.1.2.2.1 Hydrures intragranulaires de type I et II.....	83
III.1.2.2.2 Hydrures intergranulaires.....	85
III.1.2.2.3 Détermination structurale des phases d'hydrures.....	86
III.1.2.3 Refroidissement four.....	88
III.1.2.3.1 Hydrures intragranulaires de type I et II.....	88
III.1.2.3.2 Hydrures intergranulaires.....	91
III.1.2.3.3 Hydrures transgranulaires.....	92
III.1.2.3.4 Détermination structurale des phases d'hydrures.....	92
III.1.2.4 Représentativité des hydrures formés par un chargement cathodique	94
III.1.2.5 Synthèse des observations au MET.....	98
III.1.3 CONCLUSION PARTIELLE.....	101
III.2 IDENTIFICATION D'UN NOUVEL HYDRURE DE ZIRCONIUM	104
III.2.1 DETERMINATION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE DE L'HYDRURE PAR LA TECHNIQUE DE MICRODIFFRACTION EN MODE PRESSION.....	105
III.2.2 DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HYDRURE PAR LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE PAR PERTE D'ENERGIE DES ELECTRONS	110
III.2.3 DETERMINATION DE LA POSITION DES ATOMES DE ZIRCONIUM ET D'HYDROGENE DANS LA MAILLE ELEMENTAIRE PAR LES CALCULS AB INITIO	112
III.2.4 VALIDATION DE LA STRUCTURE S2.....	113
III.2.5 DISCUSSIONS DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	119
III.2.5.1 Caractère métastable de l'hydrure ζ.....	119
III.2.5.2 L'hydrure ζ – premier stade de développement dans le processus de transformation des hydrures	120
III.2.5.3 Interfaces et effets élastiques.....	121
III.3 REORIENTATION D'HYDRURES SOUS CHARGE EXTERNE	122
III.3.1 OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE ET AU MEB	122
III.3.1.1 Éprouvette après refroidissement sous charge de 40 MPa.....	122
III.3.1.2 Éprouvette après refroidissement sous charge de 140 MPa.....	123
III.3.2 OBSERVATIONS AU MET	125

III.3.2.1	<i>Thèses sur le processus de réorientation des hydrures</i>	125
III.3.2.2	<i>Résultats d'observations MET d'éprouvettes après refroidissement sous charge de 40 MPa et 140 MPa</i>	128
III.3.3	SYNTHESE DES RESULTATS D'OBSERVATION.....	131
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	135

CHAPITRE IV

Modélisation de la Précipitation de l'Hydrure ζ par l'Approche Champ de phase

IV.1	INTRODUCTION.....	137
IV.2	PRESENTATION DU MODELE CHAMP DE PHASES APPLIQUE AUX PHENOMENES DE PRECIPITATION.....	139
IV.2.1	DEFINITION DES PARAMETRES D'ORDRE	140
IV.2.2	FORCE MOTRICE POUR L'EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE	141
IV.2.2.1	<i>Considérations thermodynamiques</i>	141
IV.2.2.2	<i>Énergie élastique induite par la précipitation de l'hydrure ζ</i>	142
IV.2.3	CONSIDERATIONS CINETIQUES ET DIMENSIONNEMENT DES EQUATIONS	143
IV.3	CALIBRAGE DU MODELE.....	145
IV.3.1	CALIBRAGE DE LA DENSITE D'ENERGIE LIBRE F_{HOM}	146
IV.3.2	CALIBRAGE DE L'ECHELLE SPATIALE	148
IV.3.3	CALIBRAGE DE L'ECHELLE TEMPORELLE.....	149
IV.3.4	PARAMETRES ELASTIQUES	149
IV.4	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	150
IV.4.1	MODELISATION DE LA CROISSANCE D'UN PRECIPITE A DEUX DIMENSIONS.....	151
IV.4.1.1	<i>Évolution du précipité ζ dans le plan basal</i>	151
IV.4.1.2	<i>Évolution du précipité dans le plan prismatique</i>	151
IV.4.2	ÉTUDE DE L'EFFET DE GERMINATION AUTO CATALYTIQUE	153
IV.4.3	ESTIMATION DE LA TAILLE DE PERTE DE COHERENCE DE ζ	157
IV.4.4	AU-DELA DU MODELE D'ELASTICITE HOMOGENE	159
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	162

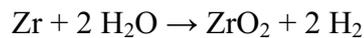
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....164

ANNEXES.....167

Introduction Générale

Contexte industriel

Le combustible des Réacteurs à Eau sous Pression (REP) (Figure A) est confiné par une première barrière appelée gaine combustible constituée d'alliages de zirconium. Différents alliages de zirconium tels que le Zircaloy 4, le Zr-1%Nb (M5™) et le Zr-Sn-Nb-Fe (Zirlo™) sont utilisés comme matériau de gainage combustible. Cependant le Zircaloy 4 représente l'alliage ayant été le plus utilisé jusqu'à présent. En service, ces gaines sont immergées dans le liquide du circuit primaire à une température comprise entre 300°C et 350°C et sous une pression d'environ 155 bars. Un tel environnement favorise l'oxydation de ces gaines selon la réaction suivante :



et l'hydrogène ainsi dégagé est en partie absorbé par l'alliage de zirconium. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, il y a alors précipitation d'hydrures de zirconium.

Après l'exploitation en service des réacteurs, les assemblages sont entreposés temporairement sur site dans des piscines pour être ensuite soit retraités, soit entreposés pour une longue durée. Quel que soit le choix de l'entreposage : à sec ou sous eau, ces solutions restent provisoires. Il sera nécessaire de reprendre ces assemblages combustibles usés après une certaine période pouvant atteindre une centaine d'années. Pendant ce temps, l'intégrité mécanique des assemblages combustibles usés doit être conservée et garantir aussi une intégrité à la reprise afin d'éviter toute contamination radioactive éventuelle.

Or cette intégrité mécanique dépend de l'évolution des propriétés mécaniques des assemblages combustibles durant la période d'entreposage, et ce quelle que soit la solution envisagée, mais également une fois hors service (phases de transport et d'entreposage), il est nécessaire de pouvoir prédire le comportement des alliages de zirconium hydrurés en fonction de l'environnement dans lequel ils se trouvent (changements brusques de température, application d'une contrainte ...). C'est pourquoi, de nombreuses études expérimentales [1-5] sur les propriétés mécaniques des alliages de zirconium hydrurés ont été menées et ont démontré le caractère fragilisant des hydrures de zirconium. Elles ont également révélé que le degré de nocivité des hydrures sur les propriétés mécaniques des alliages dépend de :

- leur répartition dans l'épaisseur du tube de gaine ;
- leur orientation (circonférentielle ou radiale) ;
- leur morphologie (plaquette ou aiguille).

A la lumière des résultats expérimentaux, il apparaît qu'**une caractérisation à l'échelle microscopique des hydrures de zirconium** est nécessaire pour une meilleure compréhension de leur rôle dans la fragilisation des alliages de zirconium. De plus, afin de prédire l'évolution de la précipitation des hydrures de zirconium en fonction des différents traitements thermomécaniques subis par les gaines il semble nécessaire de développer **une modélisation de cette précipitation à une échelle mésoscopique**. Ce double objectif, celui de caractériser expérimentalement et de modéliser la précipitation des hydrures de zirconium a été poursuivi dans ce travail.

Démarche de l'étude

Malgré l'existence d'une littérature abondante sur le sujet, de nombreux points concernant la précipitation des hydrures de zirconium demeurent imparfaitement compris. On peut se référer par exemple aux liens qui existent entre la microstructure à l'échelle mésoscopique, à celle du grain et l'agencement d'hydrures à l'échelle de la métallographie. Ceux-ci semblent dépendre d'un certain nombre de facteurs métallurgiques (la texture des alliages notamment) sans qu'il existe à ce jour une description unanime. Pour illustrer la complexité de ce point particulier, on distingue, par exemple, la notion de plan d'habitat macroscopique (à l'échelle de la métallographie) à celle de plan d'habitat microscopique (à l'échelle du grain) Un deuxième point qui ne semble pas parfaitement élucidé est l'effet d'une contrainte appliquée sur la redistribution ou non des hydrures, ce point étant particulièrement sensible en ce qui concerne la résistance mécanique des gaines. L'une des raisons qui pourrait expliquer cette complexité pour un système chimiquement assez simple (Zr-H) tient à l'existence d'au moins trois phases d'hydrures avec trois cristallographies différentes.

Au cours de ce travail, nous avons essayé, dans un premier temps, de bâtir un protocole expérimental permettant d'apporter des réponses sur les points évoqués précédemment, pour procéder dans un deuxième temps à l'élaboration d'un modèle de précipitation basé sur la méthode de modélisation du champ de phases.

Ainsi, la première étape de notre étude concernant un programme expérimental a permis d'étudier la morphologie et la nature des hydrures de zirconium en fonction de différents paramètres environnementaux. Parmi les paramètres abordés dans la littérature (la teneur en hydrogène, le traitement thermique ...) la vitesse de refroidissement nous est apparue comme celui conduisant à la plus grande variabilité des paramètres morphologiques des hydrures. L'objectif premier de la caractérisation expérimentale a alors été de déterminer l'évolution de la précipitation des hydrures de zirconium de l'échelle optique jusqu'à l'échelle du Microscope Électronique en Transmission (MET) en passant par le Microscope Électronique à Balayage (MEB). Pour cela trois modes de refroidissement ont été appliqués aux tôles de Zircaloy 4 à l'état recristallisé et hydrurées à 200 ppm en hydrogène : une trempe eau, une trempe air et un refroidissement au four.

Lors de la caractérisation microstructurale, les observations au microscope optique et au MEB ont permis d'évaluer la répartition spatiale ainsi que l'arrangement macroscopique des hydrures à une échelle très globale, celle de l'épaisseur de la gaine. Alors qu'au MET ce sont plutôt les caractéristiques telles que la morphologie et la nature cristallographique des hydrures qui ont été étudiées. Le travail consacré à une caractérisation approfondie des phases d'hydrures présentes dans nos échantillons à l'échelle du MET a débouché de façon inattendue sur l'identification d'une nouvelle phase d'hydrure que nous avons désignée par la lettre ζ (zeta). Ses caractéristiques microstructurales telles que la cohérence avec la matrice et son léger désaccord paramétrique avec celle-ci font que la précipitation de ζ induit un champ de déformation élastique capable d'interagir avec une contrainte externe. Ce fait nous a amené à compléter notre étude expérimentale par la réalisation et la caractérisation microstructurale

d'essais de réorientation d'hydrures dans des tubes de gainage dans le but de comprendre le comportement de ζ en présence d'une contrainte externe.

Les renseignements collectés grâce au travail expérimental nous ont permis de bâtir un premier modèle de croissance de précipités à l'échelle mésoscopique qui s'est avéré satisfaisant pour rendre compte d'un certain nombre d'observations, mais qui nécessite une évolution pour tenter de donner une explication plus globale du processus de précipitation.

Plan du mémoire

Le mémoire est composé de 4 chapitres. Le premier est consacré à la présentation d'un état de l'art sur le zirconium et ses alliages en ce qui concerne leurs interactions avec l'hydrogène. Nous nous sommes focalisés essentiellement sur les caractéristiques de la précipitation des hydrures de zirconium ainsi que sur les paramètres qui peuvent l'influencer.

Dans un deuxième temps, les principales caractéristiques du matériau utilisé, le Zircaloy 4 en terme de composition, d'état métallurgique et de texture sont présentées. Ce chapitre II détaille également le programme d'essais réalisés ainsi que les diverses techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Une attention particulière a été portée à la section concernant les techniques de préparation des lames minces et notamment à ce qui touche à la formation d'hydrures d'artéfact causés par un amincissement électrolytique des lames.

Les résultats de la caractérisation morphologique et structurale des hydrures de zirconium sont présentés dans le troisième chapitre. Celui-ci est composé pour une première partie de résultats de caractérisation morphologique des hydrures en fonction de la vitesse de refroidissement. A l'issue de cette étude, de petits hydrures ont été identifiés comme ne correspondant à aucune des phases désignées dans la littérature. De ce fait, la deuxième partie du chapitre III est consacrée à la présentation des résultats obtenus grâce à différentes techniques de microscopie électronique ainsi qu'à des calculs ab initio dans le but d'identifier cette nouvelle phase que nous désignons par ζ . Enfin la dernière partie du chapitre porte sur la présentation de résultats d'observation de tubes en Zircaloy 4 soumis à une pression interne équivalente à une force de traction circonférentielle. Le rôle du nouvel l'hydrure dans le processus de réorientation des hydrures est examiné en étudiant ses plans d'habitats.

Le dernier chapitre du mémoire est consacré à la modélisation de la précipitation de l'hydrure ζ par l'approche des "champs de phases". Ce chapitre débute par une présentation du modèle des champs de phases utilisé et ensuite les premiers résultats de simulation de la croissance d'un précipité ζ sont présentés et analysés.

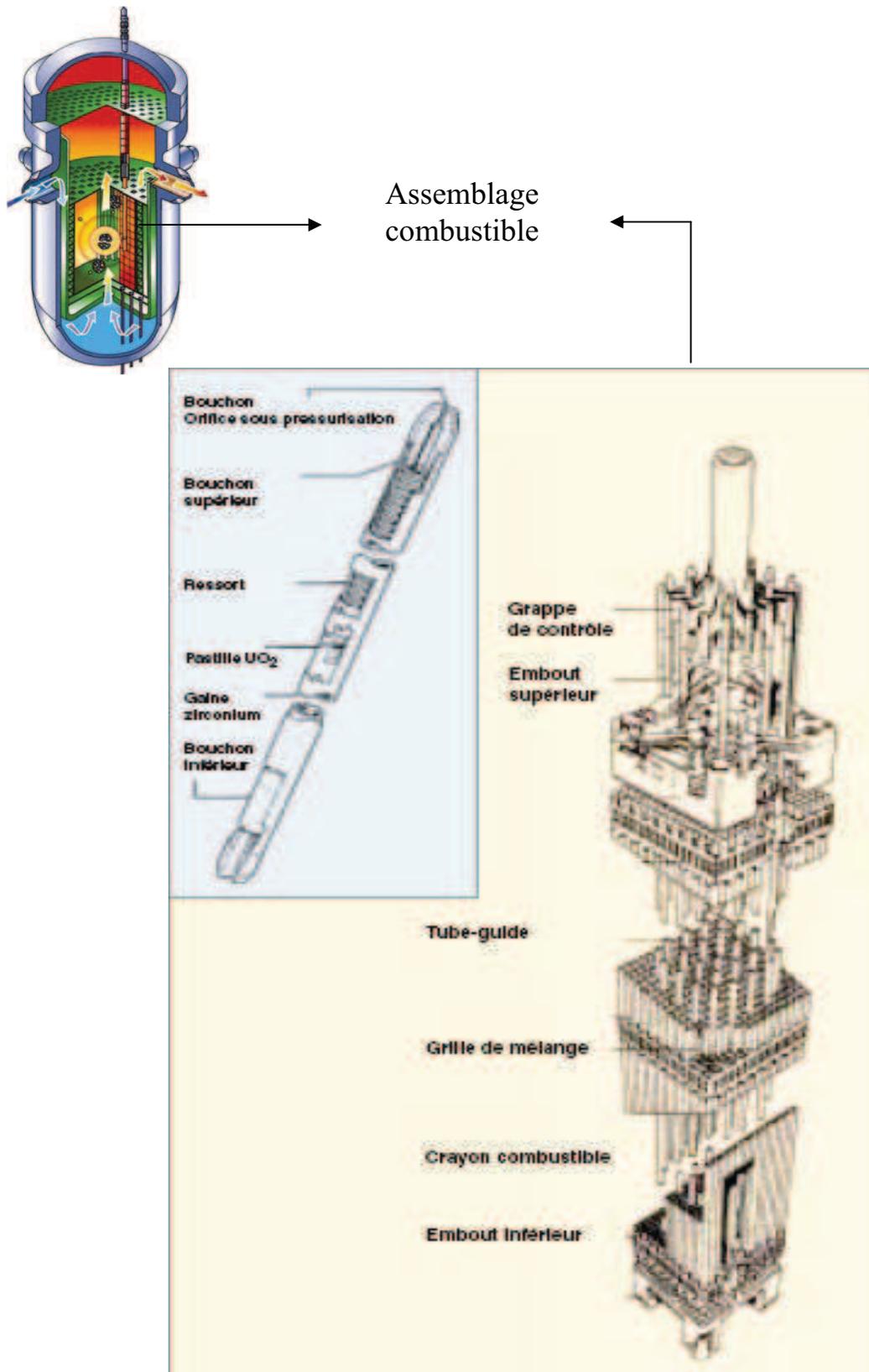


Figure A : Schéma d'un cœur du Réacteur à Eau sous Pression (en haut à gauche) et d'un assemblage combustible d'un REP (en bas à droite).

- [1] Coleman, C.E. and D. Hardie, "The hydrogen embrittlement of zirconium in slow-bend test". *Journal of Nuclear Materials*, **19**, 1966, pp. 1.
- [2] Granger, M., "Fragilisation du zircaloy-4 par l'hydrogène: Comportement, Mécanismes d'endommagement, Interaction avec la couche d'oxyde, Simulation numérique." *Thèse de l'Ecole des Mines*, 1998, pp.
- [3] Huang, J.H. and S.P. Huang, "Effect of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4". *Journal of Nuclear Materials*, **208**(1-2), 1994, pp. 166.
- [4] Puls, M.P., "The influence of hydride size and matrix strength on fracture initiation at hydrides in zirconium alloys". *Metallurgical Transactions A*, **19 A**, 1988, pp. 1507.
- [5] Racine, A., M. Bornert, C. Saint Catherine and D. Caldemaïson, "Etude expérimentale des micro-mécanismes d'endommagement et de rupture des zircaloy hydrurés". *Journal de Physique IV France*, 2003, pp. 106.
-

Chapitre I

Étude Bibliographique

I.1 LE ZIRCONIUM ET SES ALLIAGES.....	12
I.1.1 LE ZIRCONIUM.....	12
I.1.2 LE ZIRCALOY-4	13
I.1.3 LES RÔLES DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE ET DES IMPURETÉS	14
I.2 LES INTERACTIONS ENTRE L'HYDROGÈNE ET LE ZIRCONIUM	16
I.2.1 LE RÔLE DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM SUR L'ABSORPTION/DÉSORPTION DE L'HYDROGÈNE PAR LE ZIRCONIUM.....	16
I.2.2 LA DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE DANS LE ZIRCONIUM	17
I.2.3 LA LIMITE DE SOLUBILITÉ DE L'HYDROGÈNE DANS LE ZIRCONIUM	19
I.3 LA PRÉCIPITATION DES HYDRURES DE ZIRCONIUM.....	23
I.3.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES PHASES D'HYDRURES DE ZIRCONIUM	23
I.3.1.1 Phase δ.....	23
I.3.1.2 Phase ϵ.....	24
I.3.1.3 Phase métastable γ.....	25
I.3.2 MÉCANISMES DE FORMATION DES HYDRURES PROPOSÉS DANS LA LITTÉRATURE.....	28
I.3.2.1 Mécanismes de formation d'hydrures γ.....	28
I.3.2.2 Mécanismes de formation de δ	29
I.3.2.3 Mécanisme de formation de ϵ	30
I.3.3 CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES ET MÉTALLURGIQUES DES HYDRURES DE ZIRCONIUM.....	31
I.3.3.1 Sites de germination et croissance des hydrures	31
I.3.3.2 Relations d'orientation et plans d'habitat des hydrures de zirconium	32
I.3.3.3 Effets des facteurs métallurgiques sur la précipitation des hydrures.....	37
I.3.3.4 Effet d'une contrainte sur l'orientation des hydrures.....	39
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	43

I.1 Le zirconium et ses alliages

I.1.1 Le zirconium

Le zirconium est un métal de la deuxième série de transition. A pression atmosphérique il existe sous deux formes allotropiques : à l'ambiante, la phase α est hexagonale compacte (hc), alors qu'à haute température la phase β cubique centrée (cc) est observée. La transition α - β a lieu à 864°C à pression atmosphérique et la température de fusion se situe à 1855°C à la même pression. Les principales propriétés physiques sont rassemblées dans le Tableau I.1 suivant [6, 23, 29]:

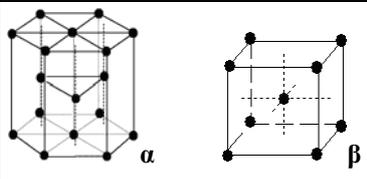
Numéro atomique Poids atomique	40 91,2 uma		
Paramètres de maille de la phase hc à 20°C (a)	a = b = 3,23 Å c = 5,14 Å c/a = 1,593		
Paramètres de maille de la phase cc à 864°C (b)	a = 3,61 Å		
Température de transition α/β Température de fusion	864°C – 1135 K 1850°C – 2123 K		
Masse volumique à 20°C Coefficient de dilatation thermique Conductivité thermique à 20°C	6,5 g/cm ³ 6,7 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ 21,1 W m ⁻¹ °C ⁻¹	<11-20> 5,2 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	[0001] 10,4 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Section de capture des neutrons thermiques	0,2 barn (10 ⁻²⁸ m ²)		
Module d'Young	105 GPa	<11-20> 99 GPa	[0001] 125 GPa

Tableau I.1 - Propriétés physiques de l'élément zirconium.

Les propriétés particulièrement importantes du zirconium intéressant l'industrie nucléaire sont outre sa faible section de capture neutronique, son point de fusion élevé (1840°C), son faible coefficient de dilatation thermique, sa bonne conductivité thermique mais également sa résistance satisfaisante à la corrosion lorsqu'il est sous forme d'alliage.

Le Tableau I.1 illustre également l'anisotropie importante du zirconium pour certaines propriétés physiques. Cette particularité de la maille hexagonale est aussi notable dans les mécanismes de déformation ou de diffusion. La maille élémentaire du $Zr\alpha$, hexagonal compact possède un rapport c/a de l'ordre de 1,593, une valeur légèrement inférieure à celle d'une structure hexagonale compacte idéale qui est de 1,633. Le $Zr\alpha$ possède au moins deux types de sites d'insertion : tétraédrique (T) et octaédrique (O). Chaque maille hexagonale primitive contenant 2 atomes de zirconium comprend 4 sites (T) et 2 sites (O).

La comparaison du rayon de ces sites avec les rayons atomiques des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène montre que, a priori, seuls les atomes d'hydrogène peuvent occuper les sites (T) (Tableau I.2) ce qui a également été vérifié expérimentalement [57].

Nature du site	Rayon du site (Å)
(T)	0,37
(O)	0,68
Élément interstitiel	Rayon atomique (Å)
H	0,46
O	0,60

Tableau I.2 - Rayon des sites (T) et (O) du $Zr\alpha$ et rayons atomiques des éléments H et O.

Domain [23] est arrivé à la même conclusion en étudiant la stabilité relative de l'hydrogène dans les sites (T) et (O) du $Zr\alpha$ par des calculs *ab initio*. Concernant le module d'élasticité du $Zr\alpha$, notons que la symétrie hexagonale impose d'avoir cinq constantes élastiques indépendantes.

I.1.2 Le Zircaloy-4

Le Zircaloy-4 est un alliage de type Zr-1,4Sn-0,2Fe-0,1Cr constitué d'une matrice $Zr\alpha$ au sein de laquelle sont dispersés des précipités de type $Zr(Fe,Cr)_2$ ainsi que Sn et O qui sont en solution solide. Le Tableau I.3 rassemble les teneurs en éléments d'alliage et en impuretés présents dans le Zircaloy-4. Les contraintes de service ont amené les fournisseurs à faire évoluer leur production vers un Zircaloy-4 "optimisé". En terme de composition chimique, cette optimisation concerne essentiellement la teneur en étain qui évolue vers la limite basse de la spécification (1,3 %).

Éléments	Norme ASTM B353-83	Zircaloy-4 standard (fort étain)	Zircaloy-4 optimisé (bas étain)
Éléments d'alliage (% massique)			
Sn	1,2 – 1,7	1,2 – 1,7	1,2 – 1,5
Fe	0,18 – 0,24	0,18 – 0,24	0,18 – 0,24
Cr	0,07 – 0,13	0,07 – 0,13	0,07 – 0,13
Fe + Cr	0,28 – 0,37	0,28 min	0,28 min
O	- (*)	0,09 – 0,16	0,09 - 0,16
Impuretés (ppm)			
Al	75	75	75
C	270	80 – 270	80 -200
Mo	50	50	50
N	80	80	80
Si	120	120	50 – 120

Tableau I.3 - Composition chimique (% massique) des principaux alliages de zirconium.

(*) : La teneur est à préciser à la commande.

I.1.3 Les rôles des éléments d'alliage et des impuretés

Les éléments d'addition jouent un rôle important sur les propriétés d'usage du matériau. L'optimisation de la composition chimique doit aussi prendre en compte tant les aspects de résistance mécanique que la résistance à la corrosion, les éléments d'addition ayant souvent des effets antagonistes sur ces propriétés. Les principaux effets des éléments d'addition sont décrits ci-après :

- ***l'étain***, cet élément contribue, en premier lieu, à l'amélioration de la résistance à la corrosion du Zircaloy 4 en atténuant l'effet néfaste de l'azote. De plus, son ajout semble également améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage, en augmentant la limite d'élasticité du zirconium et en stabilisant les amas d'oxygène qui contribuent à augmenter la résistance au fluage thermique. Différentes études en laboratoire ont montré que la concentration optimale en Sn pour une bonne tenue à la corrosion est de 0,5 % massique [30]. Cependant, cette faible teneur en Sn semble affecter la tenue au fluage du matériau. C'est pourquoi, pour le Zircaloy 4, la limite basse en Sn a été fixée vers 1,3 % massique, un compromis entre la résistance à la corrosion et une bonne tenue mécanique.

L'effet de la concentration en Sn sur la fraction d'hydrogène absorbée est sujet à controverse. Des essais en autoclave ont montré que la fraction d'hydrogène absorbée par le matériau [27] reste inchangée lorsque l'on diminue la teneur en étain (Figure I.1a). A l'inverse, d'autres essais en autoclave [9, 36] ainsi que des retours d'expérience en réacteur [7] semblent montrer qu'une diminution de la teneur en Sn provoquerait une augmentation de la fraction d'hydrogène absorbée. Ces incohérences proviennent probablement de la forte dépendance de la fraction d'hydrogène absorbée en fonction des conditions opératoires telles que la chimie du milieu et de la température d'essai. En réalité, peu de données expliquant l'effet de Sn sur la prise d'hydrogène par le métal sont disponibles dans la littérature. Les seules connues à ce jour ont été présentées par Darby [22], qui grâce à des considérations thermodynamiques, a démontré que Sn a peu ou pas d'effet sur l'absorption de l'hydrogène par le zirconium.

- ***le fer et le chrome*** : ces éléments ont une faible limite de solubilité dans la phase α (0,03% atomique pour le Fe à 800°C) et sont présents sous forme de précipités intermétalliques du type $Zr(Fe,Cr)_2$ (appelés « phases de Laves ») dans le Zircaloy 4. La distribution spatiale et en taille des précipités sera fonction des traitements thermomécaniques subi par le matériau lors de son élaboration. Ces éléments ont été ajoutés afin d'améliorer la tenue à la corrosion du Zircaloy 4 [49]. Les résultats présentés par Lelièvre [48, 46] semblent montrer que les phases de Laves pourraient également influencer la précipitation des hydrures et plus précisément leur lieu de précipitation car ces précipités sont connus pour leur grande capacité à absorber l'hydrogène [75, 81]. D'autres résultats expérimentaux semblent montrer que les teneurs en fer et en chrome influent peu sur le taux d'hydruration (Figure I.1) [18]. De

même que la variation du ratio Fe/Cr ne semble avoir aucun effet sur la fraction d'hydrogène absorbée [18].

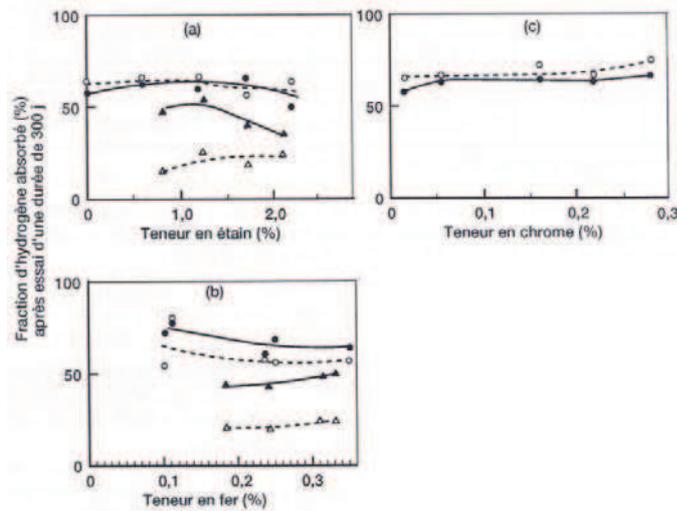


Figure I.1 – Influence de différents éléments d'addition sur la fraction d'hydrogène absorbée : a) l'étain, b) le fer et c) le chrome d'après [18]. Les essais de corrosion ont été menés dans l'eau ainsi que dans la vapeur.

- **L'oxygène** : c'est un élément durcissant. On le retrouve dans la matrice de zirconium en position interstitielle occupant les sites octaédriques. Sa solubilité est élevée, environ 30% atomique à température ambiante dans la phase α , ce qui rend difficile l'élaboration d'un zirconium sans oxygène. Au cours de l'élaboration des alliages de zirconium, il est impératif de maîtriser la quantité d'oxygène. Des études ont mis en évidence l'effet de renfort que l'oxygène induisait sur le comportement mécanique du matériau sans nuire à sa résistance à la corrosion. En effet, Treco et al. [80] ont montré que l'ajout d'une quantité de 0,1% atomique en oxygène conduit à une augmentation de la limite d'élasticité de 130 MPa, à la température ambiante (Figure I.2). Cependant, à des températures plus élevées, l'oxygène semble avoir l'effet inverse sur la limite d'élasticité. En effet, Ruano [71] a observé que les sites octaédriques occupés par l'oxygène ne sont pas répartis de manière aléatoire dans la matrice, favorisant ainsi la formation de petits amas d'oxygène, dont la densité augmente avec la teneur en oxygène. Ces amas ont pour effet d'entraver le mouvement des dislocations et notamment le mouvement des toutes premières dislocations (celles émises lorsque le matériau est proche de la limite d'élasticité). Cet effet diminue notablement avec la température car le franchissement des amas est thermiquement activé, et de plus ces amas peuvent être dissous lorsque la température augmente, ce qui expliquerait la chute importante de la limite d'élasticité avec la température [66].

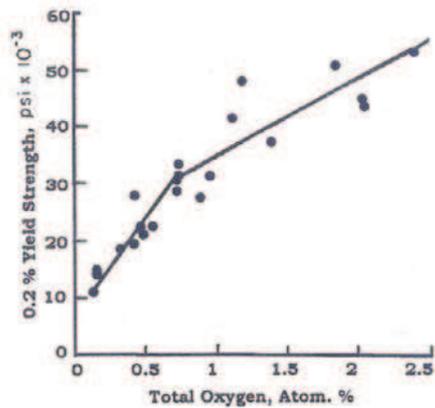
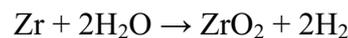


Figure I.2 – Effet de l'oxygène sur la limite d'élasticité du zirconium à la température ambiante [80].

- ***L'hydrogène*** : est un élément d'impureté qui n'est pas introduit volontairement dans le matériau au cours de la fabrication car le zirconium et ses alliages sont réputés être des matériaux avides d'hydrogène. Cependant la concentration initiale des tubes de gainage en hydrogène reste très faible, elle est souvent inférieure à 25 ppm [45]. En réacteur, la prise d'hydrogène s'opère principalement via la corrosion des gaines selon la réaction suivante :



Une partie de l'hydrogène (10% à 20 % massique [10]) ainsi libérée diffuse dans le matériau et lorsque la limite de solubilité est atteinte, il y a alors la précipitation des hydrures de zirconium.

I.2 Les interactions entre l'hydrogène et le zirconium

I.2.1 Le rôle de l'oxyde de zirconium sur l'absorption/désorption de l'hydrogène par le zirconium

Depuis sa découverte le zirconium a été considéré pendant un certain temps comme un métal peu réactif en présence d'hydrogène à température ambiante. L'absorption de l'hydrogène devient significative seulement à partir de températures relativement élevées entre 250 °C à 300 °C [32]. Même à ces températures, l'absorption d'hydrogène semble nécessiter un temps de latence qui peut varier en fonction de la température, de la pression d'hydrogène (liée à son potentiel chimique) et de l'état de surface du métal.

En réalité, le zirconium est extrêmement réactif vis-à-vis de l'hydrogène, l'absorption se produit même à température ambiante. L'inertie apparente et la faible vitesse d'absorption de l'hydrogène par le zirconium sont dues à la présence d'une fine couche d'oxyde de zirconium, communément appelé la zircone, à la surface du métal. L'effet "barrière" de la couche de zircone a été détecté pour la première fois dans les années 1940 [32]. En 1954 Gulbransen et Andrew [33, 34] ont publié des résultats d'une étude concernant l'effet de l'hydrogène sur le zirconium en tenant compte de l'influence de l'oxyde de surface. Ils ont démontré en particulier qu'une surface dépourvue d'oxyde absorberait immédiatement l'hydrogène.

Un mécanisme d'absorption en trois étapes de l'hydrogène par le $Zr\alpha$ a été proposé par Naito [56]. Il consiste en :

- une absorption dissociative de l'hydrogène à la surface du métal dans un premier temps ;
- une insertion des atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels à la surface du métal ensuite ;
- et enfin la diffusion des atomes d'hydrogène vers le cœur du matériau.

La vitesse d'absorption du matériau sera limitée par l'étape de diffusion à cœur. Mais lorsqu'une fine couche d'oxyde de zirconium est présente à la surface du matériau, une étape supplémentaire va alors intervenir, c'est la traversée de la couche d'oxyde. Cette étape devient alors l'étape limitante pour le mécanisme d'absorption car le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde est plus faible que celui dans le métal. Par exemple, Sawatzky [73] a mesuré ce coefficient de diffusion dans un alliage Zircaloy 2. Il est de l'ordre de $4,1 \cdot 10^{-10}$ m²/s pour une température de 400°C, tandis que le coefficient de diffusion est de l'ordre de $1,1 \cdot 10^{-18}$ m²/s dans la couche d'oxyde formée dans un alliage Zircaloy 2 [42] à la même température. L'hydrogène diffuserait donc 10^8 fois plus rapidement dans le métal que dans l'oxyde à des températures voisines de celles de fonctionnement des centrales.

Ainsi, une fois que l'hydrogène traverse la fine couche d'oxyde de surface, il pénètre alors dans le métal sans grande difficulté. Le processus qui contrôle la suite des événements sera la diffusion de l'hydrogène dans le métal. Toutefois, comme nous avons vu précédemment, dans le cas d'un alliage de zirconium, les précipités intermétalliques jouent également un rôle potentiel dans l'absorption d'hydrogène.

I.2.2 La diffusion de l'hydrogène dans le zirconium

Les mesures expérimentales du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le $Zr\alpha$ donnent, suivant le mode opératoire, des énergies d'activation comprises entre 24 kJ/mol et 49 kJ/mol pour des températures supérieures à 300°C. Le Tableau I.4 rassemble les valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène ou de l'un de ses isotopes dans le zirconium et ses alliages obtenues expérimentalement. La gamme de température étudiée est comprise entre 80°C et 650°C. D'après les données du Tableau I.4, il semblerait que le coefficient de diffusion de l'hydrogène soit indépendant de la nature de l'alliage étudié. A 400°C, les coefficients de diffusion varient de $6 \cdot 10^{-11}$ m²/s à $6 \cdot 10^{-10}$ m²/s, il y a donc un ordre de grandeur de différence entre les deux valeurs extrêmes. Cette dispersion est souvent attribuée à l'incertitude de la mesure et aux effets parasites introduits lors des expériences de diffusion.

Le caractère anisotrope de la diffusion de l'hydrogène dans le $Zr\alpha$ n'a pas été clairement mis en évidence expérimentalement. En effet, Kearns *et al.* [41] ont montré que le coefficient de diffusion $D_{//}$ suivant la direction $\langle c \rangle$ du $Zr\alpha$ est plus important que celui dans le plan de base D_{\perp} et que le rapport $D_{//}/D_{\perp}$ est d'environ de 0,9 pour une température de 400°C, alors que Zhang et Li [88] ont mesuré un coefficient $D_{//}$ environ un ordre de grandeur plus élevé que D_{\perp} pour la même température.

Chapitre I : Étude Bibliographique

Matériau	Conditions expérimentales	Isotope	Température (K)	$D = D_0 \exp(E_a/RT)$ D en m ² /s E _a en J/mol	Énergie d'activation (kJ/mol)	D (m ² /s) à 400°C	Référence
Zrα, Zr-2, Zr-4	Section et extraction sous vide	H D _{//}	548 - 973	$7,90 \cdot 10^{-7} \exp(-44920/RT)$	44,92	$2,58 \cdot 10^{-10}$	[41]
		H D _⊥		$7,73 \cdot 10^{-7} \exp(-45340/RT)$	45,34	$2,34 \cdot 10^{-10}$	
Zrα	SIMS et recuit	H D _{//}	923	$3,4 \cdot 10^{-8} \exp(-39980/RT)$	39,98	$2,68 \cdot 10^{-11}$	[88]
		H D _⊥		$1,73 \cdot 10^{-7} \exp(-37150/RT)$	37,15	$2,26 \cdot 10^{-10}$	
Zircaloy 2	Injection de tritium et traitement thermique	T	353 - 473	$2,1 \cdot 10^{-8} \exp(-35613/RT)$	35,61	$3,8 \cdot 10^{-11}$	[3]
Zircaloy 2	Exposition sous hydrogène gazeux et traitement thermique	H	533 - 833	$2,17 \cdot 10^{-7} \exp(-35028/RT)$	35,03	$4,1 \cdot 10^{-10}$	[73]
Zircaloy 2	Bombardement α sur Cu	T	373 - 1073	$1,04 \cdot 10^{-7} \exp(-42092/RT)$	42,09	$6 \cdot 10^{-11}$	[31]
Zircaloy 4 et Zrα	Couple de diffusion	H		$0,8 \cdot 10^{-7} \exp(-32252/RT)$	32,2	$2,5 \cdot 10^{-10}$	[38]
Zrα	Absorption	H	333 - 548	$1,09 \cdot 10^{-7} \exp(-47730/RT)$	47,73	$2,15 \cdot 10^{-11}$	[33]
Zrα	Absorption	H	673 - 873	$4,2 \cdot 10^{-8} \exp(-23860/RT)$	23,86	$6 \cdot 10^{-10}$	[74]

Tableau I.4 - Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages.

Les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion sont utilisées dans le milieu nucléaire par des auteurs comme Ells et al. [26] pour établir une équation de diffusion qui prend en compte les effets habituels des gradients qui peuvent intervenir dans les milieux, c'est-à-dire les gradients de concentrations, de températures et de contraintes :

$$J = -\frac{D_H C_x}{RT} \left[RT \left(\frac{d \ln C_x}{dx} \right) + \frac{Q^*}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{V^*}{3} \frac{d\sigma}{dx} \right] \quad (I.1)$$

où :

$$D_H = 2,17 \exp\left(\frac{-8380}{RT}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (I.2)$$

avec :

- J : flux d'hydrogène ;
- C_x : concentration de l'hydrogène en solution solide au point x ;
- D_H : coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal (à 400 °C, $D_H = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- Q^* : chaleur de transport de l'hydrogène dans le métal ;
- V^* : volume de relaxation de l'hydrogène dans le métal ;
- R : constante des gaz parfaits ($R = 1,9869 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$) ;
- T : température (°C) ;
- σ : contrainte de traction.

D'après cette équation, l'hydrogène diffuse vers les zones où :

- la concentration d'hydrogène est la plus faible ;
- la température est la plus basse ;
- la contrainte de traction est la plus élevée.

Ainsi, les lieux soumis à une diffusion préférentielle de l'hydrogène peuvent donc prioritairement atteindre localement une concentration en soluté qui aura dépassé la limite de solubilité de l'hydrogène dans le milieu. Il se produit alors la précipitation des hydrures de zirconium.

I.2.3 La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium

L'analyse de l'effet de ces gradients sur la diffusion de l'hydrogène dans le métal a conduit à considérer un autre paramètre intervenant dans la précipitation des hydrures qui est la limite de solubilité de l'hydrogène dans le $Zr\alpha$.

La limite de solubilité (Figure I.3) de l'hydrogène dans le $Zr\alpha$ est fortement dépendante de la température. Elle obéit à une loi de type Arrhenius (I.3) :

$$C_s = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{I.3})$$

avec :

- C_s : limite de solubilité exprimée le plus souvent en ppm (masse) voir en atome% ;
- A : constante ;
- ΔH : écart entre les chaleurs molaires partielles de dissolution de l'hydrogène dans la matrice Zr α et dans l'hydrure (J mol^{-1}) ;
- R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ;
- T : température (K).

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zr α est très faible, voire quasiment nulle à la température ambiante : inférieure à 1 ppm. Elle augmente cependant rapidement avec la température (Figure I.3).

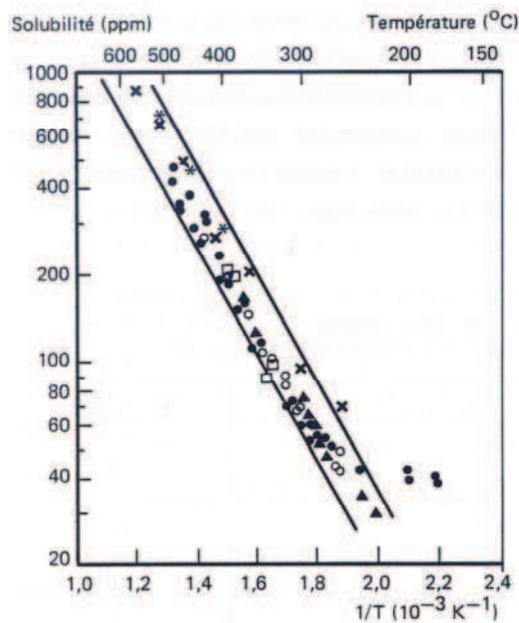


Figure I.3 - Solubilité de l'hydrogène dans les alliages Zircaloy-2 et Zircaloy-4 [24, 28]

Kearns [40] a estimé dans le cas du Zircaloy 4, pour des températures en dessous de 550°C (à l'équilibre thermodynamique) la valeur du coefficient préexponentiel A et celle de l'enthalpie libre ΔH :

$$C_s = 9,9 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{8250}{RT}\right) = 9,9 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{4152}{T}\right) \quad (\text{I.4})$$

avec :

- C_s : limite de solubilité exprimée le plus souvent en ppm (masse) voir en atome% ;
- T : température (K) ;
- R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

L'application de la formule I.4 nous a fourni une estimation de la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy 4 pour différentes températures (Tableau I.5) :

Température (°C)	20	150	200	300	350	400	450
C _s (ppm)	< 1	5	15	70	125	210	320

Tableau I.5 – Limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium à différentes températures. Valeurs calculées d'après l'équation I.4 [40].

Les différents travaux relatifs à l'étude de la solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium ont montré que la microstructure des alliages a peu d'influence sur la limite de solubilité de l'hydrogène pour les températures correspondant au fonctionnement normal du réacteur REP [30]. En revanche, Puls [68] a montré que la quantité d'oxygène interstitiel peut influencer sur la solubilité de l'hydrogène dans le Zr α . Par exemple, la Figure I.4 montre que pour une solution solide de fraction atomique O/Zr allant jusqu'à 0,176 et pour des températures comprises entre 600°C et 750°C, la solubilité de l'hydrogène dans le Zr α aurait tendance à augmenter, alors qu'au-delà de ce taux la solubilité de l'hydrogène semble diminuer. Dans le cas d'un alliage Zircaloy 4, la fraction atomique O/Zr a été estimée à 0,086 ainsi la solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy 4 serait légèrement supérieure à celle du métal pur. Le même résultat a été rapporté par Yamanaka et al. [87]. Rappelons que la constante de Sievert K_H est reliée à la concentration en hydrogène par la loi de Sievert :

$$C_H = K_H * P_H^{1/2}$$

Cette relation reste valable tant que la solubilité limite de l'hydrogène dans le matériau n'est pas atteinte.

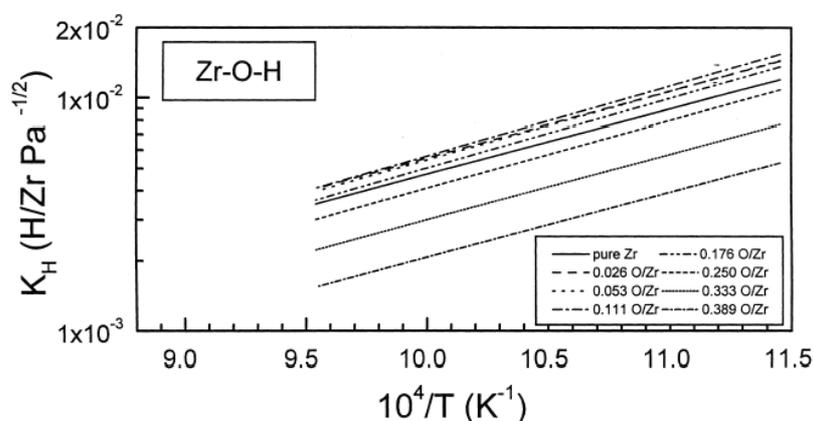


Figure I.4 - Dépendance en température de la constante de Sievert pour l'hydrogène dans le zirconium pur et dans les solutions solides zirconium-oxygène [68].

Hystérésis de la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium

Lors du refroidissement du Zr α contenant de l'hydrogène, l'apparition des phases d'hydrures se produit rarement à la température prédite par le diagramme de phases d'équilibre, mais plutôt à des températures inférieures. Ce phénomène de **sursaturation**, caractéristique des transitions de phase du premier ordre qui procèdent par germination et croissance a été évoqué par Slattery [78] et constaté par de nombreux auteurs [34, 55] (Figure I.5). Cette sursaturation et sa contrepartie, la persistance de la présence d'hydrures au-delà de température de remise en solution sont naturellement présentées comme un phénomène

d'hystérésis associé à toute transformation du premier ordre, mais cette hystérésis aurait des traits particuliers dans ce cas précis.

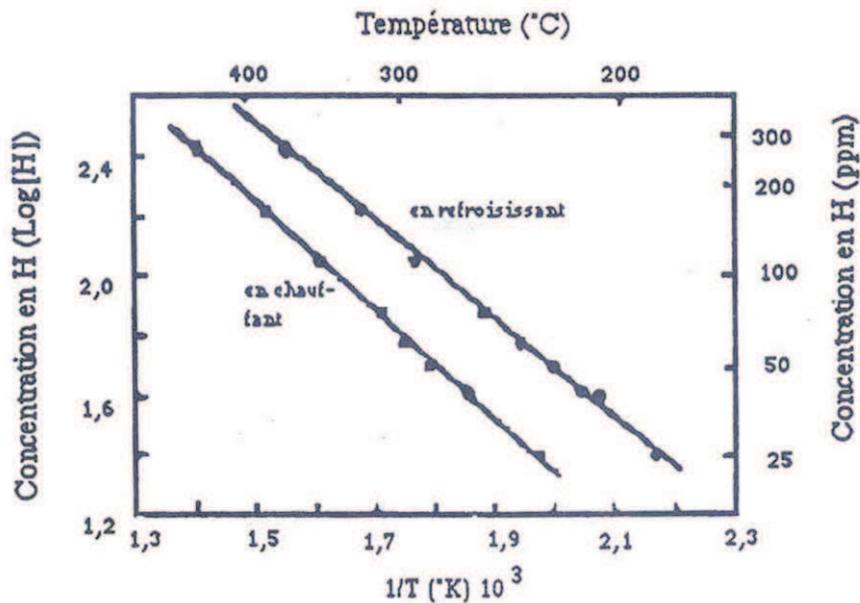


Figure I.5 - Évolution de la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium au chauffage et au refroidissement [78].

Une des explications possibles de l'origine de ce phénomène d'hystérésis chauffage/refroidissement a été donnée par Puls [68] qui l'associe aux contraintes internes induites par la formation des hydrures. Les hydrures ayant une densité plus faible que la matrice, leur formation engendre une déformation de la matrice qui les entoure. Celle-ci ne peut être accommodée à faible température par le transport d'atomes individuels (auto-diffusion) de la matrice. Il en résulte soit une déformation élastique de la matrice, soit une émission de dislocations "misfit". Les différents travaux de Puls [67, 68] suggèrent que la germination des hydrures est retardée par la déformation élastique issue de la précipitation qui vient contrecarrer la force motrice de germination. Inversement, lors du chauffage-dissolution c'est l'énergie élastique du réseau de dislocations de misfit qui entourent les grands hydrures qui stabilise ces derniers et retarde leur dissolution au-delà de la température d'équilibre. Malgré ces résultats, il demeure néanmoins un point relativement flou dans ce scénario dans la mesure où les phases d'hydrures connues jusqu'à présent possèdent des structures tétraogonales ou cubiques qui ne permettent pas de produire des précipités parfaitement cohérents avec une matrice hc. De ce fait, la précipitation de ces phases serait au mieux semi-cohérente ce qui entraîne forcément une relaxation partielle sinon totale de l'énergie élastique potentiellement associée à la précipitation.

I.3 La précipitation des hydrures de zirconium

I.3.1 Généralités sur les phases d'hydrures de zirconium

D'après le diagramme de phases du système Zr-H présenté sur la (Figure I.6), on distingue deux phases d'hydrure stables appelées δ et ϵ . Dans les années 1950, Gulbransen et Andrew [33] ont montré qu'il existe également une troisième phase d'hydrure désignée par γ , qui est métastable. Les principales caractéristiques microstructurales et cristallographiques de ces trois phases d'hydrure sont regroupées dans le Tableau I.6.

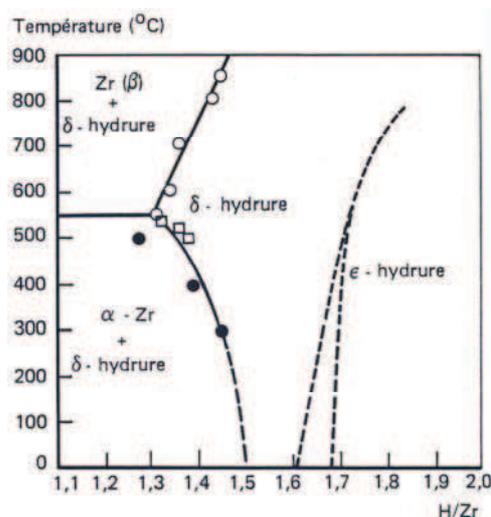


Figure I.6 - Diagramme de phases d'équilibre du système zirconium-hydrogène [24].

I.3.1.1 Phase δ

Les études expérimentales de diffraction de rayons X (DRX) et de diffraction de neutrons ont révélé un cristal de structure **cubique à faces centrées** de type fluorite CaF_2 avec la localisation des atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels tétraédriques **sans ordre particulier** [77]. Le paramètre de maille à température ambiante de la structure est de 0,478 nm d'après Zuzek et al. [89]. La composition d'un hydrure δ peut varier de $\text{ZrH}_{1,5}$ (60 at% H) à $\text{ZrH}_{1,66}$ (66 at% H) à la température ambiante. Pour des températures plus élevées (550°C) sa composition peut varier de $\text{ZrH}_{1,3}$ à $\text{ZrH}_{1,7}$ [1]. Sa formation est favorisée lorsque l'échantillon est refroidi lentement ($V_{\text{ref}} < 2^\circ\text{C}/\text{min}$ [12]). Sa précipitation s'accompagne d'une dilatation volumique moyenne de l'ordre de 17,2% [16]. Ces hydrures se présentent sous forme de grandes plaquettes assez massives qui se trouvent le plus souvent aux joints de grains mais peuvent également être transgranulaires (Figure I.7) [59, 60].

Le type de transformation qui donnerait lieu à la naissance de la phase d'hydrure δ a été présenté par Northwood [61]. Il a évoqué une transformation de type martensitique qui suppose une transformation de la maille hexagonale du $\text{Zr}\alpha$ en maille cubique à faces centrées (cfc), puis une dilatation de cette maille cfc sous l'influence des atomes d'hydrogène qui occuperaient aléatoirement des sites tétraédriques de la structure.

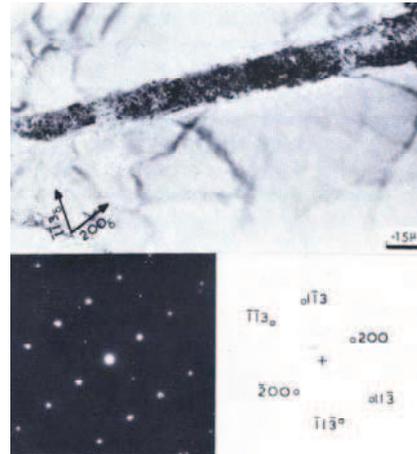


Figure I.7 - Micrographie MET d'un hydrure δ intragranulaire dans un alliage type Zircaloy [59].

I.3.1.2 Phase ϵ

Cette phase d'hydrure a une structure **tétragonale centrée** de type ThH_2 avec les atomes d'hydrogène situés sur les sites interstitiels tétraédriques. La maille quadratique a un rapport $c/a < 1$. Sa composition varie entre $\text{ZrH}_{1,7}$ à ZrH_2 . Pour un hydrure de composition $\text{ZrH}_{1,77}$, les paramètres de maille à température ambiante valent $a = 0,419 \text{ nm}$ et $c = 0,454 \text{ nm}$. Avec l'augmentation de la température, le rapport c/a de la structure augmente aussi et la tendance est la diminution de a et l'augmentation de c . Whitwham [85], dans son étude métallographique des hydrures de zirconium, a estimé que la densité de la phase ϵ est de l'ordre de 5,62 contre 6,50 pour le zirconium pur, ce qui représente une augmentation de volume d'environ 16 %. D'après la Figure I.8 [85], la structure métallographique de la phase ϵ présente des grains équiaxes, divisés en bandes parallèles. De plus, dans un même grain, il existe quelques fois deux ou trois familles de bandes qui souvent s'entrecroisent. La phase ϵ tend à disparaître pour des températures supérieures à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [55].

De nombreux auteurs [51, 60, 84] ont proposé une formation de la phase d'hydrure ϵ par transformation pseudo-martensitique (à basse température, sans diffusion) à partir de la phase δ .

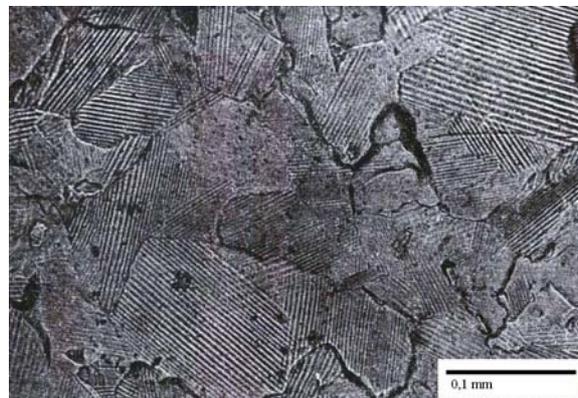


Figure I.8 - Micrographie optique des hydrures ϵ dans un alliage de zirconium à 64 at.% H après chauffage à 600°C et refroidissement lent [85].

I.3.1.3 Phase métastable γ

Cette phase d'hydrures est thermodynamiquement métastable et peut exister à basse température dans la région $\alpha + \delta$ du diagramme d'équilibre. Elle possède une structure **tétraгонаle à faces centrées** avec $c/a > 1$. L'hydrure γ a une composition ZrH, c'est-à-dire que les atomes d'hydrogène n'occupent que la moitié des sites tétraédriques de la maille, mais cette occupation est ordonnée, les atomes d'hydrogène occupant des sites alternés. Cette phase se présente souvent sous la forme de fines aiguilles à l'intérieur des grains et sa formation s'accompagne d'une dilatation moyenne du réseau de 12,3% en volume. De nombreuses études ont mis en évidence qu'un refroidissement rapide favorise la formation des hydrures γ ($2^\circ\text{C}/\text{min} \leq V_{\text{ref}} \leq 10^\circ\text{C}/\text{min}$ [12, 57, 86]). Les aiguilles γ sont orientées suivant les trois directions équivalentes $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [59] de la matrice Zr hc.

La phase γ se formerait à partir de la phase Zr α par un processus hybride, impliquant un cisaillement de la maille hexagonale et simultanément une migration d'hydrogène (diffusion) [89]. Ces aspects du mécanisme de transformation seront décrits plus en détail dans le paragraphe I.3.2.1.



Figure I.9 - Micrographie MET en champ sombre d'un hydrure γ dans un alliage Zr-1Nb [57].

Dans le Tableau I.6 sont résumées les principales caractéristiques microstructurales et cristallographiques des trois phases d'hydrures δ , ϵ et γ présentées dans les paragraphes précédents.

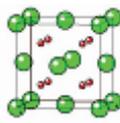
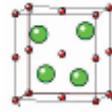
Composition	Phases stables		Phase métastable
	δ ($ZrH_{1,6 \leq x \leq 1,66}$)	ϵ ($ZrH_{1,71 \leq x \leq 2}$)	γ (ZrH)
Structure et paramètres cristallin des phases d'hydrure	 Cubique à faces centrées $a = 0,478$ nm	 Tétragonale centrée $a = 0,489$ $c = 0,458$ $c/a < 1$	 Tétragonale à faces centrées $a = 0,459$ $c = 0,497$ $c/a > 1$
Symbole de Pearson	cF12	tI6	tP6
Groupe d'espace	Fm-3m	I4/mmm	P4 ₂ /n
Condition de formation	$V_{ref} < 10^\circ C/s$	Le facteur limitant est la teneur en hydrogène : H > 60 at.%	$2^\circ C/min \leq V_{ref} \leq 10^\circ C/min$
Morphologie	Plaquettes	Grains divisés en bandes	Fines aiguilles
Dilatation volumique	16,3% - 17,2%	16%	12,3% - 15,7%

Tableau I.6 - Principales caractéristiques des trois types d'hydrures [16, 59, 85].

Signalons que dans la plupart des études qui nous ont intéressées au cours de ce travail les phases observées sont γ et δ , et ceci parce que la phase ϵ ne peut être observée qu'à partir d'une très forte teneur en hydrogène jamais atteinte en réacteur dans les conditions normales de fonctionnement.

Effet des traitements thermiques et de la concentration en hydrogène sur la nature des phases d'hydrures précipitées

La formation d'une phase plutôt qu'une autre semble dépendre fortement du traitement thermique appliqué, et plus particulièrement de la vitesse de refroidissement imposée en fin du cycle thermique (Tableau I.6). Un refroidissement lent semble favoriser la formation d'hydrures δ , alors qu'une trempe rapide produirait une majorité d'hydrures γ [59, 58, 60]. Les observations faites par Bailey [5] ne semblent pas corroborer entièrement ces constatations. En effet, dans un échantillon en zirconium pur et refroidi lentement, il a observé des hydrures en forme de plaquettes et d'aiguilles. L'étude de diffraction électronique sur ces hydrures a montré qu'ils étaient de type γ , alors qu'on s'attendrait à ce qu'ils soient plutôt du type δ étant donné la vitesse de refroidissement lente. Cependant pour des vitesses de refroidissement beaucoup plus rapides (trempe à l'eau glacée), une majorité d'hydrures sous forme de fines aiguilles a été observée et dont la nature cristallographique correspondrait à la phase γ . Il semble donc que l'influence de la vitesse de refroidissement sur la nature de la phase d'hydrure précipitée nécessite encore des éclaircissements.

Chaque phase d'hydrure semble avoir une morphologie propre : les hydrures en forme de grandes plaquettes massives ont souvent été identifiés comme étant δ , les fines aiguilles ou

petites plaquettes ont souvent été considérées comme des hydrures γ , et les grains divisés en bandes sont caractéristiques de la phase ε . Cependant, ces observations semblent être très sensibles aux conditions expérimentales. Par exemple, Nath et al. [58] ont observé dans un échantillon en zirconium pur, trempé à l'eau et recuit à une température de 150°C pendant 3 semaines, deux hydrures intergranulaires tous deux en forme de plaquette avec des tailles comparables l'un a été identifié comme étant du type γ , tandis que l'autre était un hydrure δ . Ainsi, le lien entre la nature cristallographique de l'hydrure et sa morphologie ne semble pas être aussi direct. La morphologie des hydrures ne semble pas être seulement conditionnée par leur nature cristallographique mais également par des facteurs comme le traitement thermique appliqué ou encore la vitesse de refroidissement.

Les phases d'hydrures présentes dans un échantillon peuvent dépendre de la concentration en hydrogène initialement introduite. Un certain nombre d'études s'accordent à dire que le taux d'hydrures δ augmente avec la teneur en hydrogène et la diminution de la vitesse de refroidissement [59, 60], alors que la formation d'hydrures γ semble pouvoir se produire après refroidissement à température ambiante dès que la concentration dépasse 7 ppm en hydrogène [60]. La Figure I.10 présente un tableau récapitulatif des résultats d'observations obtenus par Northwood et al. [60], montrant l'effet de la vitesse de refroidissement et de la teneur en hydrogène sur les phases d'hydrures présentes dans un alliage Zr-2,5Nb.

Hydrogen Content (ppm by weight)	Quenching Media				
	Brine	Water	Oil	Air	Furnace
7	γ	γ	γ	γ	γ
46	γ (γ)	γ (γ)	γ (γ)	$\gamma + \delta$ (γ)	$\delta + \gamma$ ($\delta + \gamma$)
150	$\delta + \gamma$ ($\delta + \gamma$)				
300	$\delta + \gamma$ ($\delta + \gamma$)	$\delta + \gamma$ ($\delta + \gamma$)	$\delta + \gamma$ ($\delta + \gamma$)	δ (δ)	δ (δ)

N.B.: If two hydrides present, predominant hydride given first; data in parentheses from *x*-ray diffraction; other from SAD.

Figure I.10 – Effet de la vitesse de refroidissement et de la teneur en hydrogène sur les phases d'hydrures précipitées [60].

Ainsi, les traitements thermiques appliqués aux alliages de zirconium ont une forte influence sur les caractéristiques microstructurales des hydrures. Afin d'acquérir une compréhension plus approfondie sur la précipitation des hydrures en fonction des conditions extérieures imposées (traitement thermique, vitesse de refroidissement, contrainte appliquée), une meilleure connaissance des mécanismes de formation des hydrures semble utile.

I.3.2 Mécanismes de formation des hydrures proposés dans la littérature

I.3.2.1 Mécanismes de formation d'hydrures γ

Un premier mécanisme de formation des hydrures γ dans les alliages de zirconium a été proposé par Bradbrook et al. [12]. Ce mécanisme de précipitation comporte deux étapes successives :

- ① dans un premier temps la matrice hc se transforme en phase cfc ;
- ② suit alors une diffusion et réorganisation rapide des atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques de la maille cfc.

Selon la quantité d'hydrogène, la maille cubique peut être dilatée soit suivant la direction **c** (maille tfc des hydrures γ), soit suivant la direction **a** (maille tc des hydrures ϵ).

En s'appuyant sur les résultats de Bradbrook [12], Carpenter [17] a proposé un mécanisme de transformation de la matrice $Zr\alpha$ en hydrure γ . La transformation se produirait par un cisaillement du réseau hc qui provoquerait l'émission de dislocations partielles de Shockley dont le vecteur de Burgers serait de type $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ dans les plans de base du zirconium, et ce quel que soit le mode de germination des hydrures (homogène ou non). La formation locale d'un arrangement de type cfc (Figure I.11) deviendrait du type tfc par déformation de la maille cubique. La grande différence par rapport au mécanisme de Bradbrook est que Carpenter suppose que l'émission des dislocations de Shockley provient des régions de la matrice enrichies en hydrogène. Dans ce cas, une condensation des atomes d'hydrogène en 'amas' serait la condition nécessaire pour enclencher le processus de transformation. Signalons que Hägg [35] a le premier, dans les années 30, évoqué la possible existence d'une phase d'hydrures hexagonale qu'il a nommé γ à l'époque et qui correspond aux amas d'hydrogène de Carpenter. L'impossibilité expérimentale de confirmer l'intuition de Hägg a fait que par la suite la dénomination γ a été réservée à la phase métastable ZrH de structure tfc.

Ainsi, d'après Carpenter [17], la transformation de la solution solide (hcp) en hydrures γ (tfc) passe par la formation d'une autre phase métastable dont la maille serait hexagonale.

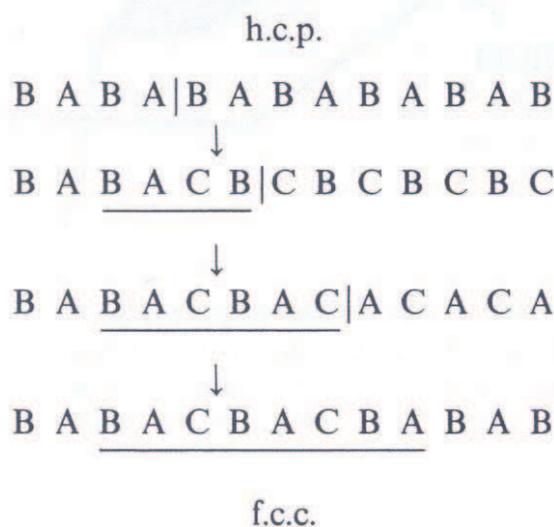


Figure I.11 – Schéma explicatif de la transformation d'un empilement hc en un empilement fcc.

I.3.2.2 Mécanismes de formation de δ

Dans la littérature, le mécanisme de formation d'un hydrure δ à partir de la solution solide ne semble pas encore complètement identifié. D'après Cann et al. [15], l'énergie d'accommodation associée à la formation d'un hydrure γ est plus faible que celle de l'hydrure δ . Il semblerait donc que la germination d'un hydrure γ soit plus aisée que celle d'un hydrure δ . Par conséquent, les auteurs pensent que les hydrures δ observés à température ambiante résulteraient d'une transformation de la phase γ .

D'autres auteurs [69, 70, 77, 79] prétendent avoir prouvé le processus inverse. Root et al. [69] ont observé par diffraction des neutrons qu'en chauffant un échantillon (contenant préalablement une majorité d'hydrures γ et des hydrures δ) au dessus d'une certaine température $T_{\delta \rightarrow \gamma} = 180 \pm 10$ °C (température caractéristique de la transition δ vers γ), les hydrures γ voient leur taille diminuer pendant que celle des hydrures δ augmente. Cette expérience semble démontrer que la phase γ n'est stable qu'à basse température. Autrement dit, lors d'un refroidissement, la première phase d'hydrures précipitée serait la phase δ et non la phase γ qui ne se formerait que lorsque l'on s'approche de la température ambiante. Les travaux menés par Small et al. [79] semblent confirmer cette suggestion. Toujours par diffraction de neutrons, les auteurs [79] ont observé une croissance accrue des hydrures γ au détriment de la phase δ lorsque la température était passée en dessous de la $T_{\delta \rightarrow \gamma}$.

Les mêmes auteurs se sont ensuite intéressés [69, 70] à la cinétique de transformation de $\delta \rightarrow \gamma$. Pour cela ils ont porté l'échantillon à une température supérieure à 400 °C, causant ainsi la dissolution totale des deux phases d'hydrures. Durant le refroidissement, les hydrures de "re-précipitation" semblent être majoritairement δ . Même lorsque la température est passée en dessous de 180 °C, la phase γ reste minoritaire par rapport à la phase δ . Ces observations semblent suggérer que la cinétique de transformation $\delta \rightarrow \gamma$ doit être trop lente pour être observable durant le refroidissement. Il semblerait que l'échelle de temps caractéristique de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ se mesure en jours. Ainsi, les auteurs [70] pensent qu'une fois la

température passée en dessous de $T_{\delta \rightarrow \gamma}$ il y aurait une dissolution partielle ou totale de l'hydrure δ et que les atomes d'hydrogène ainsi "relâchés" dans la matrice environnante vont alors contribuer à la formation d'hydrures γ .

I.3.2.3 Mécanisme de formation de ϵ

Concernant le mode de formation de l'hydrure ϵ , certains auteurs ont prédit une transformation de type pseudo-martensitique [51, 60, 84] à partir de la phase δ . Elle se produirait par ajout d'atomes d'hydrogène dans la maille cfc de l'hydrure δ [85]. Rundle, Shull et Wollen [72] ont établi, par diffraction des neutrons, la position des atomes d'hydrogène ou plutôt de deutérium, dans la phase quadratique ϵ (Figure I.12) qui occupent les sites tétraédriques de la maille quadratique de ϵ . Si tous les sites tétraédriques sont occupés, cette structure possède alors une composition stœchiométrique de type ZrD_2 (ou encore ZrH_2), mais les données expérimentales montrent que la fraction atomique de l'hydrogène dans l'hydrure ϵ peut varier de 1,7 à 2. Dans la phase δ , de réseau cubique à faces centrées, trois sites tétraédriques sur quatre en moyenne contiennent un atome d'hydrogène. La transformation de δ en ϵ serait accompagnée du raccourcissement d'un axe cubique et de la dilatation des deux autres axes, le tout produisant une augmentation de volume d'environ 1 %. D'après Sidhu et al. [76], il s'agirait d'une transformation de premier ordre avec changement discontinu de réseau et de volume.

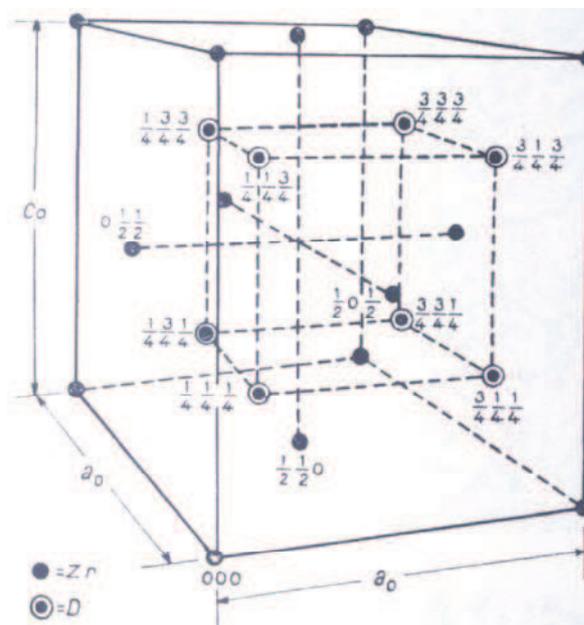


Figure I.12 – Schéma montrant la position des atomes de deutérium dans la phase quadratique ϵ [72].

En résumé, il n'existe pas une littérature très abondante sur les mécanismes de formation des phases d'hydrure de zirconium mais néanmoins le mécanisme de formation de l'hydrure γ semble avoir attiré plus particulièrement l'attention des équipes de recherche.

L'hydrure γ se formerait à partir de la solution solide en passant par la précipitation d'une phase métastable intermédiaire. La croissance de cette dernière pour se transformer

finalement en γ se ferait d'après Carpenter [17] par émission de dislocations partielles de Shockley.

Certains auteurs prétendent contrairement aux idées reçues que les hydrures δ précipiteraient avant les hydrures γ et que la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ s'opèrerait par la dissolution partielle ou totale de l'hydrure δ . Cette théorie semble néanmoins supposer que la phase γ est plus stable que δ à basse température en contradiction avec le diagramme d'équilibre établi à ce jour. Enfin la formation de l'hydrure ε a été présentée comme une transformation de type pseudo martensitique à partir de la phase δ .

I.3.3 Caractéristiques structurales et métallurgiques des hydrures de zirconium

I.3.3.1 Sites de germination et croissance des hydrures

Sites de germination

Concernant les sites de germination des hydrures, des désaccords existent entre différents travaux et il semble à ce jour qu'il n'y ait pas de site de germination privilégié clairement identifié. Cette constatation n'est pas surprenante puisque le lieu de germination des hydrures dépend à la fois de la vitesse de refroidissement et de la microstructure de l'alliage étudié. Par exemple, Whitwham [85] a constaté qu'une phase $Zr\alpha$ composée de grains fins et équiaxes favoriserait une précipitation des hydrures aux joints de grains, constatation qui ne doit pas surprendre si les conditions de précipitation favorisent la germination hétérogène. En revanche, si le zirconium a été recuit en phase $Zr\beta$ et présente, après refroidissement, des colonies de grains allongés de phase $Zr\alpha$, la germination hétérogène des hydrures ne se produirait qu'au niveau de certains joints de grains. D'autres auteurs [2, 54] ont montré que dans le cas du Zircaloy 2, des joints de grains se trouvant placés suivant une certaine direction par rapport aux grains adjacents se sont révélés être des sites privilégiés pour la précipitation des hydrures. Les sites les plus favorables semblent être les joints de grains qui font des angles de 35° - 40° et 60° - 75° par rapport aux plans de base des grains adjacents [2].

Dans le cas des alliages Zircaloy 4, des auteurs [47, 75, 81] ont constaté que les précipités intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ avaient une grande capacité d'absorption de l'hydrogène. De plus, Lelièvre [48] a mis en évidence que, lors du refroidissement ou lors de la corrosion du métal, ces précipités semblent jouer un rôle de court-circuit dans la diffusion de l'hydrogène au sein de la matrice $Zr\alpha$. Tout ceci favoriserait la formation d'hydrures dans le voisinage des phases de Laves, outre les autres caractères métallurgiques de taille de grain ou de solution solide par exemple.

Croissance par germination autocatalytique

Une fois que la germination des hydrures a eu lieu, Perovic et al. [62] semblent penser que leur croissance est assurée par un processus auto-catalytique. Ce dernier consiste en la formation d'un germe qui conduit à déformer localement la matrice de zirconium entraînant ainsi une augmentation de la contrainte locale autour de l'hydrure. Ce gradient de contrainte combiné à un gradient de concentration locale en hydrogène autour du précipité, conduit à une diffusion des atomes d'hydrogène de la matrice de zirconium vers la fine plaquette d'hydrure. Ainsi, la teneur en hydrogène va augmenter au fur et à mesure jusqu'à la formation d'un nouveau précipité proche de la première plaquette. Ce mécanisme est auto-entretenu. Par la suite, si la concentration en hydrogène est suffisante, il peut y avoir alors coalescence de ces petits précipités pour former un hydrure plus massif. Cet empilement des hydrures à l'échelle microscopique a été observé par de nombreux auteurs [39, 52, 83]. C'est par ailleurs par le biais de ce processus que Perovic et Weatherley [63] ont expliqué la forme en "S" de certains hydrures, couramment observés dans les alliages de zirconium à l'état détendu. Notons que ce mécanisme suppose que la précipitation s'accompagne d'une déformation élastique de la matrice et, dans ce cas, ne saurait être totalement incohérente.

Ces études ont naturellement amené les auteurs à s'intéresser aux relations d'orientation des hydrures avec la matrice $Zr\alpha$ que nous présentons ci-dessous.

I.3.3.2 Relations d'orientation et plans d'habitat des hydrures de zirconium

Étant donné le mode de précipitation et de croissance des hydrures évoqué précédemment, il convient de considérer d'une part les relations d'orientation entre ces hydrures et la matrice de zirconium et d'autre part dans quels plans de la matrice $Zr\alpha$ ces précipités sont localisés. Cependant, il semble qu'il y ait plusieurs échelles d'observation des précipités, qui peuvent conduire à des interprétations différentes. Ainsi, cette ambiguïté concernant la notion même d'hydrure et leur taille caractéristique a rendu difficile l'étude des plans d'habitat et des relations d'orientation hydrure-matrice $Zr\alpha$. Pendant longtemps les auteurs se sont contentés de donner des relations d'orientation de plaquettes macroscopiques, alors que Perovic et al. [65] par exemple, ont observé des hydrures macroscopiques qui sont constitués, comme le montrent des observations à plus fort grossissement par un empilement de plus petits hydrures. Ils ont alors introduit la notion d'hydrure apparent, qui est celui observé aux échelles des microscopes optique et à balayage.

Il apparaît donc qu'il existe plusieurs échelles d'observation des hydrures de zirconium :

- à l'échelle optique, selon les traitements thermiques appliqués et la teneur en hydrogène, les hydrures se présentent sous la forme de "chenilles" plus ou moins longues [21]. Leur répartition dans le matériau semble dépendre de la vitesse de refroidissement imposée [59] (Figure I.13) ;

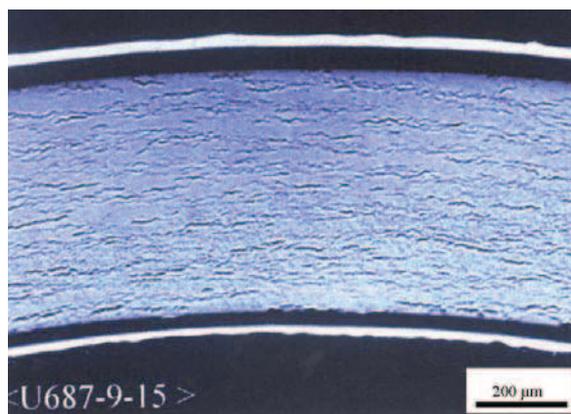


Figure I.13 – Micrographie optique montrant une répartition homogène d'hydrures macroscopiques précipités dans un tube de gainage détendu en Zircaloy 4 après un chargement cathodique suivi d'un traitement thermique d'homogénéisation [11].

- à l'échelle du Microscope Électronique à Balayage (MEB), il a été constaté que les longues "chenilles" d'hydrures, visibles à l'échelle optique, sont en fait composées d'un empilement d'hydrures de longueur plus faible [21, 65] (Figure I.14) ;

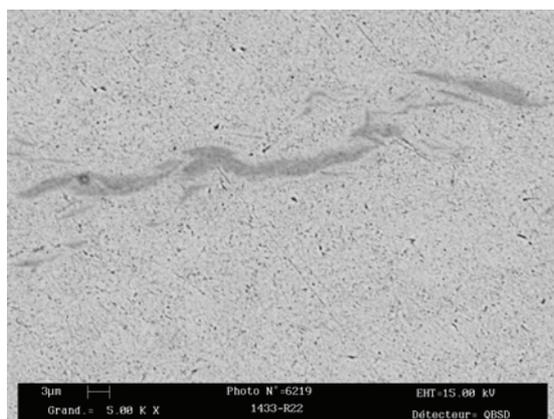


Figure I.14 – Micrographie MEB montrant plusieurs hydrures alignés les uns à la suite des autres pour former un seul hydrure "macroscopique" observé à l'échelle optique.

- à l'échelle du Microscope Électronique en Transmission (MET), la microstructure des hydrures est totalement différente de celle qu'on a pu observer à l'échelle optique ou MEB. A cette échelle, il a été possible de distinguer la présence de petits hydrures précipités au sein des grains qui étaient invisibles jusque là (Figure I.15). C'est également à cette échelle d'observation que certains auteurs [5, 21, 65] ont identifié les relations d'orientation et les plans d'habitats des hydrures "microscopiques".



Figure I.15 – Micrographie MET montrant des hydrures intragranulaires invisibles au microscope optique et au MEB dans le zirconium pur [58].

Le Tableau I.7 présente les différents plans d'habitat et les différentes relations d'orientation des hydrures dans les alliages de zirconium recensés dans la littérature. D'après ce tableau, il semblerait que les plans d'habitat et les relations d'orientation sont certes différents selon la phase d'hydrures étudiée, mais qu'ils dépendent également de la nature de l'alliage, de la technique de détermination utilisée et enfin de la technique de chargement en hydrogène [83]. Il est difficile de tirer des conclusions pertinentes à partir des différents résultats. Dans une optique de clarification, Westlake [83] a repris les matériaux étudiés par les différents auteurs ayant publié sur le sujet. Il a ensuite utilisé les mêmes méthodes d'observation pour déterminer les plans d'habitat des hydrures. Cette initiative a permis de démontrer que le plan d'habitat macroscopique prépondérant pour la précipitation des hydrures dans un alliage Zircaloy 4 était le plan $\{10\bar{1}7\}$ de la matrice de zirconium. Ce plan faisant un angle de 14° par rapport au plan basal.

Signalons que la détermination des plans d'habitat des hydrures a souvent été réalisée à l'échelle macroscopique. Cependant la détermination des relations d'orientation des hydrures nécessite des examens à l'échelle microscopique. C'est pourquoi, Weatherly [82] a tenté de construire un outil théorique dans le but de prédire les relations d'orientation des hydrures γ en fonction de leur plan d'habitat macroscopique. Pour cela il a supposé que la transformation des hydrures γ serait de type bainitique, dans laquelle interviennent à la fois la diffusion des atomes d'hydrogène et le cisaillement du réseau de $Zr\alpha$. En s'appuyant sur cette hypothèse, il a essayé de définir en fonction des plans d'habitat des hydrures γ , les directions invariantes dans la transformation d'un réseau hc en tfc pour en déduire au final les relations d'orientation entre l'hydrure γ et la matrice $Zr\alpha$. Les résultats de ce travail sont résumés dans le Tableau I.7. Signalons que les relations d'orientation présentées dans ce tableau ont pour la majorité été déterminées à l'échelle microscopique.

Les éléments du Tableau I.7 semblent indiquer que les relations d'orientation de l'hydrure δ avec la matrice soient assez bien déterminées, elles consisteraient en :

$$\begin{aligned} \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 110 \rangle_{\delta} \\ \{0001\}_{\alpha} // \{111\}_{\delta} \end{aligned}$$

ce qui classiquement fait coïncider plans et directions denses des deux cotés de l'interface.

De plus, ces relations d'orientation semblent être indépendantes de la nature de l'alliage, puisqu'elles ont été identifiées aussi bien dans le zirconium, les alliages Zircaloy que dans les alliages Zr-2,5%Nb (Tableau I.7). Il semblerait également que le type de plan d'habitat n'a aucune incidence sur les relations d'orientation de δ avec la matrice [65].

En revanche, les hydrures γ auraient plusieurs relations d'orientation possibles avec la matrice selon le plan d'habitat considéré. Ainsi, Weatherly [82] a constaté que pour un plan d'habitat de type $\{10\bar{l}l\}_{\alpha}$ (avec $l > 5$), les relations d'orientation qui lient l'hydrure γ à la matrice sont du type (Tableau I.7) :

$$\begin{aligned} \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\gamma} \\ \{0001\}_{\alpha} // \{111\}_{\gamma} \end{aligned}$$

Alors qu'avec un plan d'habitat type $\{10\bar{1}l\}_{\alpha}$, l'hydrure γ aurait deux types de relations d'orientation, l'une identique à celle du plan $\{10\bar{l}l\}_{\alpha}$ l'autre serait de la forme (Tableau I.7) :

$$\begin{aligned} \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\alpha} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\gamma} \\ \{0001\}_{\alpha} // \{100\}_{\gamma} \end{aligned}$$

Signalons, concernant les hydrures γ , que ceux-ci se présentant souvent sous la forme d'aiguilles ou bâtonnets, il est aisé de donner la direction de leur grand axe ($\langle 1\bar{2}10 \rangle$ en l'occurrence) mais moins facile de définir leur plan d'habitat.

La difficulté à déterminer proprement les plans d'habitat microscopiques des hydrures a déjà été évoquée et les résultats rassemblés dans le Tableau I.7 semblent confirmer ce constat. Cette difficulté provient, pour essentiel, des facteurs métallurgiques de l'alliage étudié [14, 39, 52] (texture, taille de grain, traitement thermique appliqué ou encore contrainte extérieure ...).

Alliage	Hydrure	Relations d'orientation	Plan d'habitat	Année
Zirconium	γ	$\langle \bar{1}100 \rangle_{\alpha} // \langle \bar{1}11 \rangle_{\gamma}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$ $\{11\bar{2}0\}_{\alpha} // \{110\}_{\gamma}$ $\{10\bar{1}0\}_{\alpha} // \{131\}_{\gamma}$	$\{11\bar{2}0\}_{\alpha}$ $\{10\bar{1}0\}_{\alpha}$	63 [5]
Zirconium	δ	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\delta}$ $\{0001\}_{\alpha} // \{111\}_{\delta}$		72 [13]
	γ	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\gamma}$ $\{0001\}_{\alpha} // \{111\}_{\gamma}$		
Zirconium	γ	-	$\{0001\}_{\alpha}$	78 [17]
Zirconium	γ	$\langle 1\bar{2}10 \rangle_{\alpha} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\gamma}$ $\{0001\}_{\alpha} // \{111\}_{\gamma}$	$\{10\bar{1}l\}_{\alpha}$ avec $l > 5$	81 [82]
		(a) : $\langle 1\bar{2}10 \rangle_{\alpha} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\gamma}$ $\{0001\}_{\alpha} // \{111\}_{\gamma}$ (b) : $\langle 1\bar{2}10 \rangle_{\alpha} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\gamma}$ $\{0001\}_{\alpha} // \{100\}_{\gamma}$	$\{10\bar{1}0\}_{\alpha}$	
Zircaloy 2	-	-	$\{10\bar{1}0\}_{\alpha}, \{11\bar{2}1\}_{\alpha}, \{10\bar{1}1\}_{\alpha}$ $\{10\bar{1}2\}_{\alpha}, \{10\bar{1}3\}_{\alpha}, \{11\bar{2}2\}_{\alpha}$	66 [44]
Zircaloy 4	-	-	$\{10\bar{1}l\}_{\alpha}, \{11\bar{2}l\}_{\alpha}, \{21\bar{3}l\}_{\alpha}$	67 [4]
Zircaloy 4	-	-	$\{10\bar{1}7\}_{\alpha} \pm 0,5^{\circ}$	68 [83]
Zircaloy	δ	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\delta}$ $\{0001\}_{\alpha} // \{111\}_{\delta}$	$\{10\bar{1}7\}_{\alpha}$	92 [65]
			$\{10\bar{1}1\}_{\alpha}$	
Zr-2,5%Nb	δ précipité à l'interface α/β	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 011 \rangle_{\delta}$ $\{0001\}_{\alpha} // \{1\bar{1}1\}_{\delta}$		83 [64]
	δ précipité au sein d'un grain α	$\langle 1\bar{1}00 \rangle_{\alpha} // \langle 110 \rangle_{\delta}$ $\{0001\}_{\alpha} // \{001\}_{\delta}$		

Tableau I.7 – Les plans d'habitat et les relations d'orientation des phases d'hydrure δ et γ recensés dans la littérature.

I.3.3.3 Effets des facteurs métallurgiques sur la précipitation des hydrures

Taille et forme des grains

Cheadle et al. [19] se sont intéressés à l'effet de la taille et de la forme des grains sur l'orientation macroscopique des hydrures et leur potentialité de réorientation sous l'effet d'une contrainte de traction. Leur travail a porté sur des alliages Zircaloy 2, Zr-2,5%Nb et Excel à l'état écroui et à l'état recristallisé. L'état écroui de ces alliages est caractérisé par des grains α plus ou moins allongés selon la direction de la déformation avec une épaisseur comprise entre 4×10^{-3} (Excel) et 8×10^{-3} (Zircaloy 2) mm et un état recristallisé de ces alliages se distingue par des grains α équiaxes avec un diamètre qui varie de 2×10^{-3} (Excel) à 20×10^{-3} mm. D'après leurs résultats d'observation, il semblerait que les grains de forme allongée favorisent l'orientation des hydrures selon le plan circonférentiel-axial du tube (Figure I.19) alors que des grains équiaxes conduiraient à une orientation plus aléatoire des hydrures [19]. En revanche, ni la taille, ni la forme du grain semblent influencer l'orientation des hydrures lorsque le matériau est soumis à une contrainte de traction. Dans tous les cas, les hydrures macroscopiques auront tendance à s'orienter perpendiculairement à la direction principale de la contrainte de traction. Ces résultats sont en contradiction avec ceux annoncés par Kearns et Woods [39] qui montrent que pour des échantillons tubulaires de type Zircaloy, la taille des grains a un effet notable sur l'orientation des hydrures dans des échantillons contraints (Figure I.16).

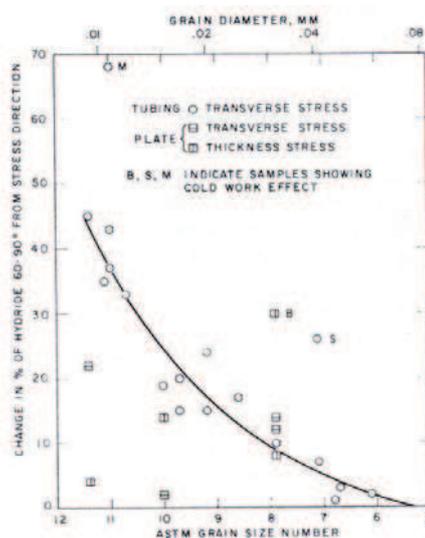


Figure I.16 – Effet de la taille des grains sur l'orientation des hydrures dans des échantillons contraints d'après Kearns et Woods [39].

La Figure I.16 semble montrer que plus la taille des grains est faible, plus l'orientation des hydrures sera sensible à la contrainte de traction.

En étudiant l'effet de la taille et de la forme des grains sur l'orientation des hydrures, les auteurs ont constaté l'importance de l'orientation des grains par rapport à celle des hydrures, ce qui nous a amené à examiner l'effet de la texture du matériau sur l'orientation des hydrures.

Texture et mode de mise en forme

De nombreux auteurs s'accordent à dire que la texture du matériau semble être un facteur important pour l'orientation et le plan d'habitat des hydrures. Kearns et Woods [39] ont montré que pour les alliages type Zircaloy, l'orientation des hydrures serait proche de la direction basale, ce résultat est en accord avec celui de Babyak [4]. En effet, la Figure I.17 tirée de [39] montre un graphe représentant la corrélation entre les orientations des hydrures et les textures du pôle basal dans des échantillons tubulaires et des produits plats. Ce graphe signale l'existence d'une relation linéaire entre le pourcentage d'hydrures ayant une orientation comprise entre 60° et 90° par rapport à la direction de référence (c'est-à-dire la direction d'observation de l'échantillon qui peut être soit selon l'épaisseur soit selon la direction transverse) et la fraction de pôles basaux orientés entre 0° et 30° par rapport à la même direction de référence. Cette linéarité semble démontrer que l'orientation des hydrures serait étroitement liée à celle des directions basales. Ce résultat n'est valable que dans le cas d'un échantillon non contraint.

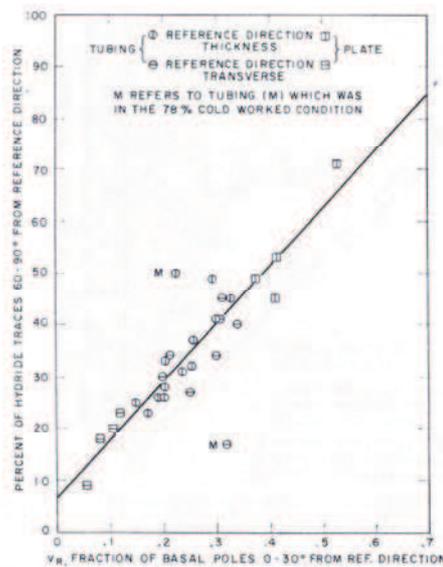


Figure I.17 – Graphique montrant une relation linéaire entre les orientations des hydrures et celles des pôles basaux par rapport à la direction de référence [39].

Marshall [52] a étudié l'orientation des hydrures en fonction des paramètres de fabrication des tubes en Zircaloy. Ces analyses indiquent que les orientations des plaquettes d'hydrures dans les plans transversaux et longitudinaux du tube sont en premier lieu reliées à l'histoire de la déformation du matériau lors de la fabrication de ce dernier. Selon Marshall, il semblerait qu'une déformation de type compression aurait une influence plus importante qu'une déformation de type traction sur l'orientation des plaquettes d'hydrures. Il pense également que les plaquettes devraient avoir plusieurs plans d'habitats suivant le mode de fabrication employé. Entre autres, les résultats de ce travail ont permis à Marshall de prédire des orientations d'hydrures en fonction du mode de mise en forme des alliages type Zircaloy (Figure I.18).

Parmi tous les procédés de mise en forme présentés sur la Figure I.18 qui concernent à la fois les Zircaloy tubulaire et en feuillard, un grand nombre d'entre eux semble favoriser une orientation selon la direction traverse pour une tôle et radiale pour un matériau tubulaire, alors que dans la pratique les fabricants cherchent plutôt à orienter les hydrures suivant la direction circonférentielle d'un matériau tubulaire, car de nombreux travaux ont démontré l'effet fragilisant des hydrures radiaux dans ce type de matériau.

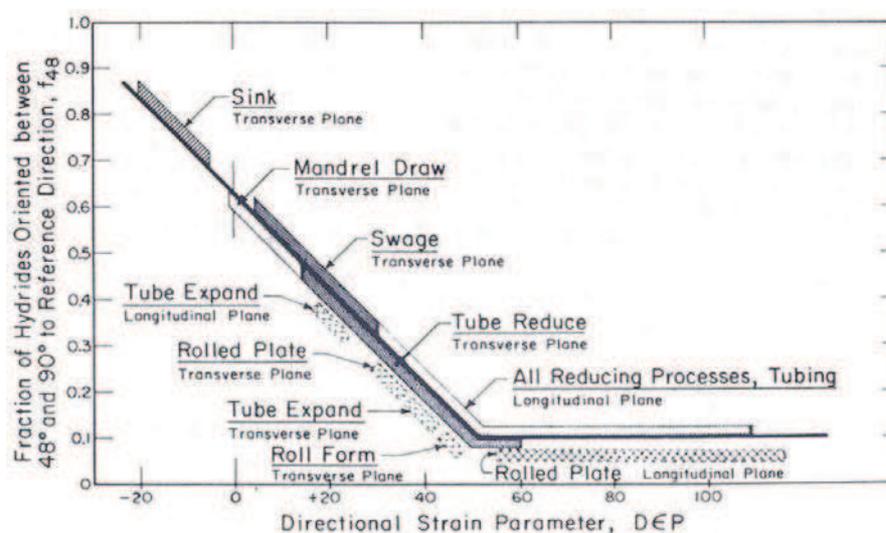


Figure I.18 – Prédiction de l'orientation des hydrures selon la méthode de mise en forme des alliages en Zircaloy [52].

I.3.3.4 Effet d'une contrainte sur l'orientation des hydrures

La notion d'orientation des hydrures évoquée dans ce paragraphe concerne les hydrures "macroscopiques". Conformément aux rappels bibliographiques, dans un matériau tubulaire non contraint les hydrures formés sont orientés circonférentiellement, résultat du procédé de mise en forme du matériau (Figure I.13) [37, 52].

En revanche, lorsque le matériau est soumis à une contrainte, l'orientation des hydrures macroscopiques dépend à la fois de la texture et de la contrainte appliquée. De nombreuses études [8, 20, 37, 39, 43] ont montré que lorsqu'on applique une contrainte de traction au matériau, les hydrures auraient tendance à s'orienter suivant la direction perpendiculaire à la direction principale de traction (Figure I.19). Cette réorganisation des hydrures en présence d'une contrainte extérieure serait due :

- soit à l'interaction entre la contraction volumique de la matrice provoquée par la précipitation de l'hydrure et la contrainte appliquée [16] (là encore on suppose que la précipitation garde une certaine cohérence) ;
- soit à une interaction entre la contrainte appliquée et la diffusion des atomes d'hydrogène qui influencerait sur le lieu de germination et l'orientation des hydrures.

Une grande partie des travaux concernant la réorientation des hydrures sous l'effet d'une contrainte signale que l'étape clé de la réorientation est la phase de germination des hydrures à

partir de la solution solide sursaturée. Ells [25], en utilisant la théorie de Li [50] relative à l'orientation sous contrainte de précipités ayant la forme d'un disque, a montré que l'orientation sous contrainte de l'hydrure serait conditionnée par celle des germes plutôt que par une croissance préférentielle des germes stables. Toutefois, ces prédictions théoriques n'ont pas pu être vérifiées entièrement par les données expérimentales de l'époque. Plus tard, le même auteur [26] semble avancer que l'effet de la contrainte aurait un rôle sur la croissance des hydrures après leur phase de germination.

Les résultats expérimentaux obtenus par Mishima et al. [53], à partir d'observations MET in situ à haute température de la croissance d'hydrures induite par l'application d'une contrainte semblent confirmer les suppositions de Ells [26]. En effet, Mishima et al. ont observé que l'application d'une contrainte de traction entraînait la dissolution de deux variantes sur trois et la croissance accélérée de la troisième lorsque les hydrures se présentent sous la forme d'aiguilles allongées selon $\langle 1\bar{2}10 \rangle_\alpha$ (trois directions équivalentes) ne dépassant pas quelques centaines de nanomètres. Cependant les auteurs n'indiquent pas dans leur travail l'orientation de la contrainte appliquée par rapport aux directions cristallographiques.

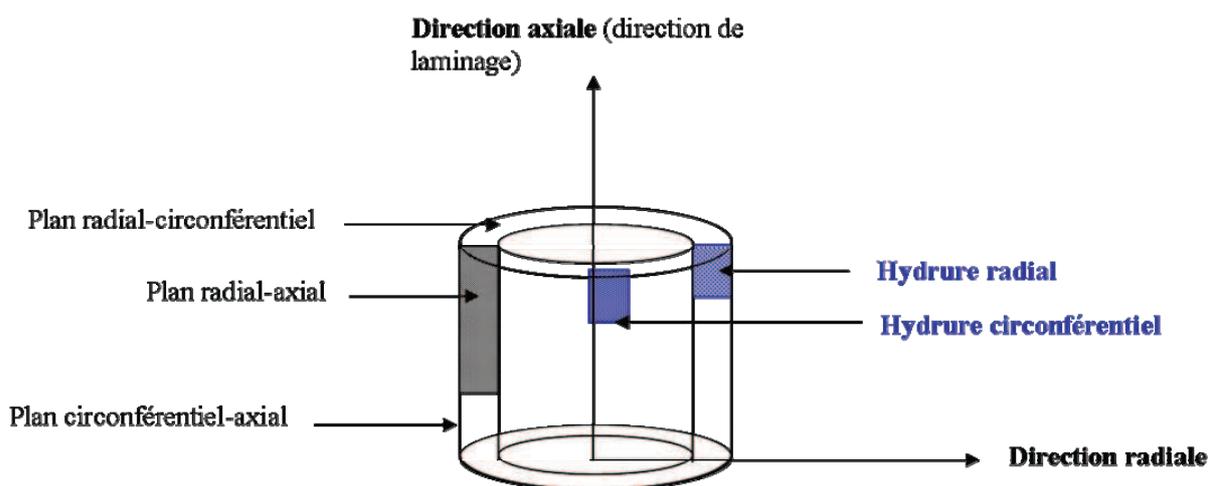


Figure I.19 – Schéma explicatif des plans caractéristiques d'un matériau tubulaire et représentation schématique d'un hydrure circonferentiel et d'un hydrure radial.

Signalons aussi que l'étude de Chung et al. [21] est la seule, à notre connaissance, à avoir mené une étude MET sur les hydrures radiaux issus d'une réorientation sous une pression interne appliquée à un tube de gainage de Zircaloy 4 à l'état détendu. D'après les auteurs, l'application d'une contrainte tangentielle induit une modification substantielle de l'orientation d'aiguilles δ qui précipitent alors dans des plans pyramidaux de première espèce plutôt que dans des plans proches du plan de base en l'absence de contraintes. Nous reviendrons sur ces aspects plus en détail dans le troisième chapitre de ce mémoire.

Cette partie de l'étude bibliographique montre, en premier lieu, que la littérature qui traite des alliages de zirconium contenant de l'hydrogène est très étendue. Cependant, du fait de la diversité des alliages étudiés (composition chimique, traitement thermique, état métallurgique

...), de la forme des éprouvettes, des conditions expérimentales utilisées, les résultats relevés sont parfois en contradiction ou du moins ne sont pas toujours totalement concluants à cause d'imprécisions.

Toutefois, cette étude a fait ressortir les caractéristiques suivantes concernant la précipitation des hydrures dans les alliages de zirconium et plus particulièrement le Zircaloy 4 :

- les sites de germination préférentiels des hydrures semblent être les joints de grains (avec une certaine désorientation) et les précipités intermétalliques. Le premier constat paraît naturel si les conditions de précipitation favorisent la germination hétérogène ;

- la germination et la croissance des hydrures semblent être régies par un processus autocatalytique. Dans ce cas, les mécanismes avancés font souvent état d'une interaction entre la germination/croissance et la contrainte générée par la précipitation ce qui suppose implicitement que la contrainte associée à la précipitation n'est pas entièrement relaxée ;

- l'orientation des hydrures peut se définir à au moins deux échelles distinctes : l'échelle macroscopique (microscope optique, MEB) et l'échelle microscopique (MET). Au MET, l'orientation des hydrures semble être indépendante de la nature de l'alliage et de leur état métallurgique, alors qu'à l'échelle optique, l'orientation des hydrures macroscopiques dépend de plusieurs facteurs :

- la texture et le mode de mise en forme du matériau ;
 - la taille et la forme des grains ;
 - la présence d'une contrainte appliquée durant la précipitation.
-

En résumé

On peut remarquer à l'issue de cette étude bibliographique la complexité du processus de précipitation des hydrures dans le zirconium et ses alliages. A la complexité thermodynamique (plusieurs phases d'hydrures possibles) s'ajoute celle, dans un matériau élastiquement anisotrope, de l'influence de contraintes (internes ou appliquées) sur le processus de germination/croissance. A cela viennent se greffer d'autres facteurs tels que la microstructure de l'alliage et la vitesse de refroidissement par exemple.

Devant le nombre de points d'interrogation qui demeurent, nous avons opté dans ce travail pour la réalisation d'une caractérisation aussi minutieuse que possible de la microstructure des hydrures aux échelles macroscopiques et MET et pour la mise en place d'une simulation mésoscopique de la précipitation en adoptant la méthodologie des champs de phases. Après une présentation des techniques expérimentales dans le chapitre II, nous présentons les résultats expérimentaux dans le chapitre III et les premiers résultats de modélisation dans le chapitre IV.

Références Bibliographiques

- [1] Aladjem, A., *Zirconium-Hydrogen*, in *Solid State Phenomenon*. 1996. p. 281.
- [2] Ambler, J.F.R., "Grain boundary hydride habit in Zircaloy-2". *Journal of Nuclear Materials*, **28**, 1968, pp. 237.
- [3] Austine, S.H., T.S. Elleman and K. Verghese, "Tritium diffusion in Zircaloy-2 in the temperature range 78 to 204 °C". *Journal of Nuclear Materials*, **51**, 1974, pp. 321.
- [4] Babyak, W.J., "Hydride habit in zirconium and in unstressed and stressed zircaloy-4". *Transactions of The Metallurgical Society of Aime*, **239**, 1967, pp. 252.
- [5] Bailey, J.E., "Electron microscope observations on the precipitation of zirconium hydride in zirconium". *Acta Metallurgica*, **11**, 1963, pp. 267.
- [6] Bakkar H., B.H.P., Bruff C.M., Dayananda M.A., Gust W., Horvath J., Kaur I., Kindson G.V., Le Claire A.D., Mehrer H., Murch G.E., Neumann G., Stolica N., et Stolwijk N.A., *Diffusion in solid metals and alloys*, Vol. Volume III/26. 1990.
- [7] Bart, G., F. Garzarolli, O. Gebhardt, A. Hermann and I.L.F. Ray, "Gösgen Project: Post irradiation characterization: project summary and preliminary conclusions", *26th NFIR steering commitee* 1994.
- [8] Beevers, C.J. and M.R. Warren, "The effect of prior deformation on the fracture characteristics of zirconium-hydrogen alloys". *Journal of Nuclear Materials*, **32**(1), 1969, pp. 146.
- [9] Blat, M., "Etude de la corrosion généralisée d'alliages de Zircaloy 4 en milieux vapeur (400°C), primaire (350°C) et boriqués à forte teneur en lithine (360°C)", HT-45/NEQ 1513-A, Document EDF R&D, 1993.
- [10] Blat, M., "Evaluation de la croissance des éléments de structure des assemblages combustibles en fonction de la prise d'hydrogène: cas du Zircaloy-4", HT-29/04/086/A, Document EDF R&D, 2005.
- [11] Bouffioux, P., "Transport et entreposage des assemblages combustibles usés: Dégradation assistée par l'hydrogène des gaines en Zircaloy 4", HT-25/05/069/A, Document EDF R&D, 2006.
- [12] Bradbrook J.S., L.G.W., et Ridley N., "The precipitation of zirconium hydride in Zirconium and Zircaloy-2". *Journal of Nuclear Materials*, **42**, 1972, pp. 142.
- [13] Bradbrook, J.S., G.W. Lorimer and N. Ridley, "The precipitation of zirconium hydride in zirconium and zircaloy-2". *Journal of Nuclear Materials*, **42**(2), 1972, pp. 142.
- [14] Cann, C.D. and A. Atrens, "A metallographic study of the terminal solubility of hydrogen in zirconium at low hydrogen concentrations". *Journal of Nuclear Materials*, **88**, 1980, pp. 42.
- [15] Cann, C.D. and E.E. Sexton, "An electron optical study of hydride precipitation and growth at crack tips in zirconium". *Acta Metallurgica*, **28**(9), 1980, pp. 1215.
- [16] Carpenter, G.J.C., "The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium". *Journal of Nuclear Materials*, **48**, 1973, pp. 264.
- [17] Carpenter, G.J.C., "The precipitation of [gamma]-zirconium hydride in zirconium". *Acta Metallurgica*, **26**(8), 1978, pp. 1225.
- [18] Charquet, D., P. Rudling, P. Mikes-Lindbäck and P. Barberis, "Hydrogen absorption kinetics during zircaloy oxydation in steam", *Zirconium in the Nuclear Industry, 10th International Symposium*. ASTM STP1245 1993, 80.
- [19] Cheadle, A., E. Christopher, Coleman and M. Ipohorski, "Orientation of hydrides in zirconium alloy tubes", *Zirconium in the Nuclear Industry: 6th International Symposium*. ASTM STP 824 1984, 210.

-
- [20] Chealdle, A., E. Christopher, Coleman and M. Ipohorski, "Orientation of hydrides in zirconium alloy tubes", *Sixth International Symposium, ASTM STP 1984*, 210.
- [21] Chung, H.M., R.S. Daum, J.M. Hiller and M.C. Billon, "Characteristics of hydride precipitation and reorientation in spent-fuel cladding", *Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium, ASTM STP 1423 2002*, 561.
- [22] Darby, M.I., M.N. Read and K.N.R. Taylor, "Factors affecting the absorption of hydrogen by Zircaloy", *Hydrogen in Metals 1979*.
- [23] Domain, C., "Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogène et de l'iode dans le zirconium." Thèse de Doctorat, 2002, Université de Science et Technologies de Lille.
- [24] Douglass, D.L., "The metallurgy of zirconium". *IAEA-Atomic Energy Review*, 1971, pp. 123.
- [25] Ells, C.E., "The stress orientation of hydride in zirconium alloys". *Journal of Nuclear Materials*, **35**, 1970, pp. 306.
- [26] Ells, C.E. and C.J. Simpson, "Stress induced movement of hydrogen in zirconium alloys", *International conference on the effects of hydrogen on materials properties and selection and structural design 1973*, 345.
- [27] Garde, A.M., S.R. Pati, M.A. Krammen, G.P. Smith and R.K. Endter, "Corrosion behavior of zircaloy 4 cladding with varying tin content in high-temperature PWRs", *10th International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP1245 1994*, 760.
- [28] Garzarolli, F., R.V. Jan and H. Stehle, "The main causes of fuel element failure in water-cooled power reactors". *Atomic Energy Review*, **17**, 1979, pp. 31.
- [29] Grange, M., "Fragilisation du zircaloy-4 par l'hydrogène: Comportement, Mécanismes d'endommagement, Interaction avec la couche d'oxyde, Simulation numérique." Thèse de Doctorat, 1998, Ecole des Mines de Paris.
- [30] Gras, J.M., "Etude bibliographique de la corrosion généralisée des alliages Zircaloy dans des conditions intéressant le fonctionnement des réacteurs à eau légère", HT-45/PV/D/645, Document EDF R&D, 1988.
- [31] Greger, G.U., H. Munzel, W. Kunz and S. Schwierczinski, "Diffusion of tritium in Zircaloy 2". *Journal of Nuclear Materials*, **2**, 1980, pp. 62.
- [32] Gulbransen, E.A. and K.F. Andrew, *Journal of Metals*, **1**(8), 1949, pp. 515.
- [33] Gulbransen, E.A. and K.F. Andrew, *Journal of Electrochemical Society*, **101**, 1954, pp. 560.
- [34] Gulbransen, E.A. and K.F. Andrew, "Solubility and decomposition pressures of hydrogen in alpha-zirconium". *Journal of Metals. Transactions AIME*, **7**, 1955, pp. 136.
- [35] Hägg, G., "Eigenschaften der Phasen von Übergangselementen in binären Systemen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff". *Z. Phys. Chem.*, **B6**, 1930, pp. 221.
- [36] Harada, M., M. Kimpara and K. Abe, "Effects of alloying elements on uniform corrosion resistance of zirconium-based alloys in 360°C water and 400°C steam", *Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium. ASTM STP1132 1990*, 368.
- [37] Hardie, D. and M.W. Shanahan, "Stress reorientation of hydrides in zirconium-2.5% niobium". *Journal of Nuclear Materials*, **55**(1), 1975, pp. 1.
- [38] Kammenzind, B.F., D.G. Franklin, R.H. Peters and W.J. Duffin, "Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4", *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium. ASTM STP 1295 1996*, 338.
- [39] Kearns, J.J. and C.R. Woods, "Effects of texture, grain size, and cold work on the precipitation of oriented hydrides in zircaloy tubing and plate". *Journal of Nuclear Materials*, **20**, 1966, pp. 241.
-

-
- [40] Kearns, J.J., "Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4". *Journal of Nuclear Materials*, **22**, 1967, pp. 292.
- [41] Kearns, J.J., "Diffusion coefficient of hydrogen in alpha Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4". *Journal of Nuclear Materials*, **43**, 1972, pp. 330.
- [42] Khatamian, D.K. and F.D. Manchester, "An ion beam study of hydrogen diffusion in oxides of Zr and Zircaloy-2". *Journal of Nuclear Materials*, **166**, 1989, pp. 300.
- [43] Kim, Y.S., Y. Perlovich, M. Isaenkova, S.S. Kim and Y.M. Cheong, "Precipitation of reoriented hydrides and textural change of [alpha]-zirconium grains during delayed hydride cracking of Zr-2.5%Nb pressure tube". *Journal of Nuclear Materials*, **297**(3), 2001, pp. 292.
- [44] Lauthan, M.R. and C.L. Angerman, *Transactions of the American Institution of Mining and Engineerings*, **236**, 1966, pp. 221.
- [45] Legras, L., "Influence du transport et de l'entreposage à sec sur la structure métallurgique du matériau de gainage. Représentativité du matériau d'étude", HT-41/98/008/A, Document EDF R&D, 1998.
- [46] Lelievre, G., C. Tessier, X. Iltis, B. Berthier and F. Lefebvre, "Impact of intermetallic precipitates on hydrogen distribution in the oxide layers formed on zirconium alloys in a steam atmosphere: a 2D(3He,p)[alpha] nuclear analysis study in microbeam mode". *Journal of Alloys and Compounds*, **268**(1-2), 1998, pp. 308.
- [47] Lelievre, G., D. Fruchart, P. Convert and F. Lefevre-Joud, "Characterization by neutron diffraction in high temperature pressurized water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of Zircaloy-4". *Journal of Alloys and Compounds*, **347**(1-2), 2002, pp. 288.
- [48] Lelièvre, G., "Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium", Thèse de Doctorat, 1998, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- [49] Lemaignan, C., *Science des matériaux pour le nucléaire*. 2004.
- [50] Li, J.C.M., "Appendix to Y. Nakada, W.C. Leslie and T.P. Churay". *Transactions of ASM*, **60**, 1967, pp. 223.
- [51] Libowitz, G.G., "A pressure-composition-temperature study of the Zirconium-Hydrogen system at high hydrogen contents". *Journal of Nuclear Materials*, **5**, 1962, pp. 228.
- [52] Marshall, R.P., "Control of hydride orientation in zircaloy by fabrication practice". *Journal of Nuclear Materials*, **24**, 1967, pp. 49.
- [53] Mishima, Y., S. Ishino and H. Kawanishi, "Some observations on the dissolution and precipitation hydrides in alpha-zirconium by electron microscopy", *L'Hydrogène dans les métaux*. 2 1972, 489.
- [54] Mishima, Y., S. Ishino and H. Kawanishi, "Grain boundary hydride precipitation in Zircaloy 2", *L'Hydrogène dans les Métaux*. 2 1972, 469.
- [55] Moore, K.E. and W.A. Young, "Phases studies of the Zr-H system at high hydrogen concentration". *Journal of Nuclear Materials*, **27**, 1968, pp. 316.
- [56] Naito, S., "Kinetics of hydrogen absorption by alpha-zirconium". *Journal of Chemical Physics*, **79**(6), 1983, pp. 3113.
- [57] Narang, P.P., G.L. Paul and K.N.R. Taylor, "Location of hydrogen in [alpha]-zirconium". *Journal of the Less Common Metals*, **56**(1), 1977, pp. 125.
- [58] Nath, B., G.W. Lorimer and N. Ridley, "The relationship between gamma and delta hydrides in zirconium-hydrogen alloys of low hydrogen concentration". *Journal of Nuclear Materials*, **49**(3), 1974, pp. 262.
-

-
- [59] Nath, B., G.W. Lorimer and N. Ridley, "Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in alpha-zirconium". *Journal of Nuclear Materials*, **58**, 1975, pp. 153.
- [60] Northwood, D.O. and D.T.H. Lim, "A TEM metallographic study of hydrides in a Zr-2.5wt%Nb alloy". *Metallography*, **14**(1), 1981, pp. 21.
- [61] Northwood, D.O. and U. Kosasih, "Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys ". *International Metal review*, **28**(2), 1983, pp. 92.
- [62] Perovic, V., G.R. Purdy and L.M. Brown, "Autocatalytic nucleation and elastic stabilization of linear arrays of plate-shaped precipitates". *Acta Metallurgica*, **29**, 1981, pp. 899.
- [63] Perovic, V., G.C. Weatherly and C.J. Simpson, "The role of elastic strains in the formation of stacks of hydride precipitates in zirconium alloys". *Scripta Metallurgica*, **16**(4), 1982, pp. 409.
- [64] Perovic, V., G.C. Weatherly and C.J. Simpson, "Hydride precipitation in [alpha]/[beta] zirconium alloys". *Acta Metallurgica*, **31**(9), 1983, pp. 1381.
- [65] Perovic, V., G.C. Weatherly, S.R. MacEwen and M. Leger, "The influence of prior deformation on hydride precipitation in zircaloy". *Acta Metallurgica et Materialia*, **40**(2), 1992, pp. 363.
- [66] Prat, F., "Etude et modélisation de l'effet d'hydruration sur le comportement mécanique de composants de structure en Zircaloy-4", Thèse de Doctorat, 1994, Ecole des Mines de Paris.
- [67] Puls, M.P., "The effects of misfit and external stresses on terminal solid solubility in hydride-forming metals". *Acta Metallurgica*, **29**, 1981, pp. 1961.
- [68] Puls, M.P., "Elastic and plastic accommodation effects on metal-hydride solubility". *Acta Metallurgica*, **32**(8), 1984, pp. 1259.
- [69] Root, J.H. and R.W.L. Fong, "Neutron diffraction study of the precipitation and dissolution of hydrides in Zr-2.5Nb pressure tube material". *Journal of Nuclear Materials*, **232**(1), 1996, pp. 75.
- [70] Root, J.H., W.M. Small, D. Khatamian and O.T. Woo, "Kinetics of the [delta] to [gamma] zirconium hydride transformation in Zr-2.5Nb". *Acta Materialia*, **51**(7), 2003, pp. 2053.
- [71] Ruano, O. and G. Elssner, "On solid solution hardening in the zirconium-oxygen system". *Journal of Less Common Metals*, **40**, 1975, pp. 121.
- [72] Rundle, R.E., C.G. Shull and E.O. Wollen, "The crystal structure of thorium and zirconium dihydrides by X-ray and neutron diffraction". *Acta Crystallographica*, **5**, 1952, pp. 22.
- [73] Sawatzky, A. and E. Vogt, "Mathematics of the thermal diffusion of hydrogen in Zircaloy-2". *Transactions of The Metallurgical Society of Aime*, **227**, 1963, pp. 917.
- [74] Schwartz, C.M. and M.W. Mallett, "Observation on the behavior of hydrogen in zirconium". *Transactions of The American Society Metals*, **46**, 1954, pp. 640.
- [75] Shaltiel, D., I. Jacob and J. Davidov, "Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ Laves-Phases pseudobinary compounds". *Journal of Less Common Metals*, **53**, 1977, pp. 117.
- [76] Sidhu, S.S., L. Heaton and D.D. Zauberis, "Neutron diffraction studies of hafnium-hydrogen and titanium-hydrogen systems". *Acta Crystallographica*, **9**, 1956, pp. 607.
- [77] Sidhu, S.S., F.P. Murthy, F.P. Campos and D.D. Zauberis, *Advances in Chemistry Series*, **39**, 1963, pp. 87.
- [78] Slattery, G.F., "The terminal solubility of hydrogen in zirconium alloys between 30 and 400°C". *Journal of the Institut of Metals*, **95**, 1967, pp. 43.
-

-
- [79] Small, W.M., J.H. Root and D. Khatamian, "Observation of kinetics of [gamma] zirconium hydride formation in Zr-2.5Nb by neutron diffraction". *Journal of Nuclear Materials*, **256**(2-3), 1998, pp. 107.
- [80] Treco, R.M., "Some properties of high purity zirconium and dilute alloys with oxygen". *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, **45**, 1953, pp. 873.
- [81] Van Essen, R.M. and K.H.J. Buschow, "Hydrogen absorption in various zirconium and hafnium-based intermetallic compounds". *Journal of Less Common Metals*, **64**, 1979, pp. 227.
- [82] Weatherly, G.C., "The precipitation of [gamma]-hydride plates in zirconium". *Acta Metallurgica*, **29**(3), 1981, pp. 501.
- [83] Westlake, D.G., "The habit planes of zirconium hydride in zirconium and zircaloy". *Journal of Nuclear Materials*, **26**, 1968, pp. 208.
- [84] Whitwham, D., M.A. Huber and J. Hérenghuel, "Transformation pseudo-martensitique dans l'hydrure de zirconium". *Acta Metallurgica*, **7**, 1959, pp. 65.
- [85] Whitwham, D., "Etude métallographique des alliages zirconium-hydrogène". *Revue de Métallurgie*, **57**(1), 1960, pp. 2.
- [86] Yamanaka, S., T. Tanaka and M. Miyake, "Effect of Oxygen on Hydrogen solubility in Zirconium". *Journal of Nuclear Materials*, **167**, 1989, pp. 231.
- [87] Yamanaka, S., M. Miyake and M. Katsura, "Study on the hydrogen solubility in zirconium alloys". *Journal of Nuclear Materials*, **247**, 1997, pp. 315.
- [88] Zhang, C.S., B. Li and P.R. Norton, "The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(10-10) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work function, Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis". *Journal of Alloys and Compounds*, **231**, 1995, pp. 354.
- [89] Zuzek, E., J.P. Abriata, A. San-Martin and F.D. Manchester, "The H-Zr system". *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **11**(4), 1990, pp. 385.
-

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

II.1 DESCRIPTION DU MATÉRIAU DE L'ÉTUDE	49
II.1.1 TÔLE EN ZIRCALOY-4	49
II.1.2 TEXTURE DU MATÉRIAU ÉTUDIÉ	50
II.2 HYDRURATION ET DOSAGE DE L'HYDROGÈNE.....	51
II.2.1 CHARGEMENT PAR VOIE CATHODIQUE	51
II.2.2 DOSAGE DE L'HYDROGÈNE	52
II.2.3 HYDRURATION PAR UN PROCESSUS DE CORROSION	52
II.3 EFFETS DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA PRÉCIPITATION DES HYDRURES	53
II.4 ESSAIS DE RÉORIENTATION D'HYDRURES SOUS PRESSION INTERNE	53
II.5 VALIDATION DU MODE DE PRÉPARATION DES LAMES MINCES	54
II.5.1 RECHERCHE D'ÉLECTROLYTE DE POLISSAGE ÉVITANT LA FORMATION D'HYDRURES D'ARTÉFACT	55
II.5.2 VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ DES DEUX ÉLECTROLYTES VIS-À-VIS DE LA FORMATION D'HYDRURES D'ARTÉFACT	57
II.5.3 DÉCOUPE DES LAMES MINCES PAR LA TECHNIQUE FOCUSED ION BEAM (FIB)	60
II.6 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION	62
II.6.1 PRÉCESSION ÉLECTRONIQUE	62
II.6.2 SPECTROSCOPIE PAR PERTES D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS	64
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

II.1 Description du matériau de l'étude

II.1.1 Tôle en Zircaloy-4

La tôle en Zircaloy-4 étudiée dans cette étude a été fournie par CEZUS. Ce produit a été fabriqué selon la gamme de fabrication des grilles des assemblages combustibles et fourni en l'état brut de laminage. L'épaisseur de cette tôle a été mesurée à $0,45 \pm 0,03$ mm. La Figure II.1 présente les notations pour le repérage des différents plans des tôles. La composition chimique de ce produit est rassemblée dans le Tableau II.1 suivant :

Éléments d'alliage				Éléments d'impuretés						
Sn	Fe	Cr	O (ppm)	C (ppm)	S (ppm)	N (ppm)	H (ppm)	Ni* (ppm)	V* (ppm)	Nb* (ppm)
1,28	0,21	0,10	1265	139	4	31	< 20	< 40	< 20	< 50

(dosage effectué au laboratoire analyse chimique du département MMC ou par le fournisseur*)

Tableau II.1 – Composition chimique de la tôle étudiée (% massique).

Afin de faciliter les observations au Microscope Electronique en Transmission (MET), toutes les éprouvettes ont été prélevées sur un coupon de la tôle à l'état recristallisé. Le traitement de recristallisation a été mené sous vide à une température de 590°C pendant 2h30. A l'issue du traitement, les échantillons ont été refroidis à la vitesse de refroidissement du four.

La microstructure des échantillons, après le traitement de recristallisation, a été observée en microscopie optique et est représentée sur la Figure II.2. Elle est caractéristique de l'état métallurgique de l'échantillon : une structure composée de grains équiaxes dont la taille varie entre $5\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$.

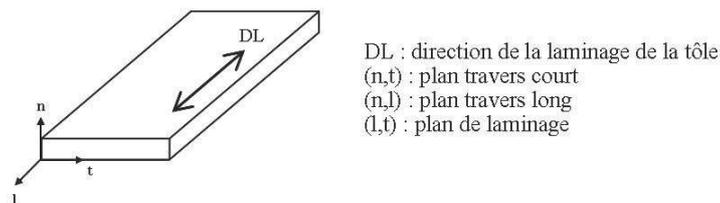


Figure II.1 - Repérage des différents plans d'une tôle de Zircaloy 4 à l'état recristallisée.

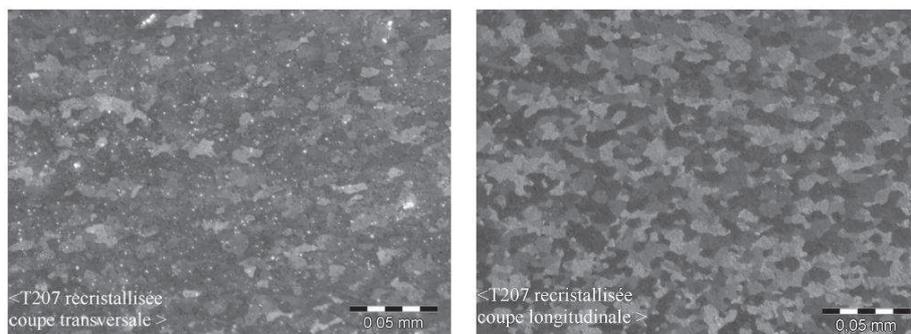


Figure II.2 – Microstructure des éprouvettes prélevées sur la tôle étudiée – observation par microscopie optique en lumière polarisée.

II.1.2 Texture du matériau étudié

Dans le précédent chapitre, la texture du matériau a été évoquée comme un paramètre métallurgique qui pouvait influencer les caractéristiques microstructurales des hydrures, il nous paraît donc nécessaire de mieux connaître la texture du matériau de l'étude.

D'un point de vue général, les alliages de zirconium utilisés dans les différents constituants d'assemblages combustibles présentent une anisotropie de texture cristallographique marquée (les directions du réseau cristallin sont distribuées suivant des orientations préférentielles). Ces textures résultent de l'anisotropie et des déformations que la tôle étudiée a subies lors de sa mise en forme.

La caractérisation de la texture a été réalisée par diffraction des rayons X au département MMC. Des mesures à cœur de l'éprouvette ont été effectuées sur des coupons de tôle amincis chimiquement.

Les figures de pôles (Figure II.3a) associées aux plans de base $\{0002\}$ font apparaître des pics d'intensité dans le plan de laminage, autour des directions inclinées à $\pm 30^\circ$ par rapport à la normale. Les figures de pôles $\{10\bar{1}0\}$ (Figure II.3a) montrent une rotation incomplète des plans prismatiques autour de l'axe c. La Figure II.3b représente une schématisation de l'orientation des cristaux dans une tôle en Zircaloy 4 à l'état recristallisé vue selon le plan de laminage.

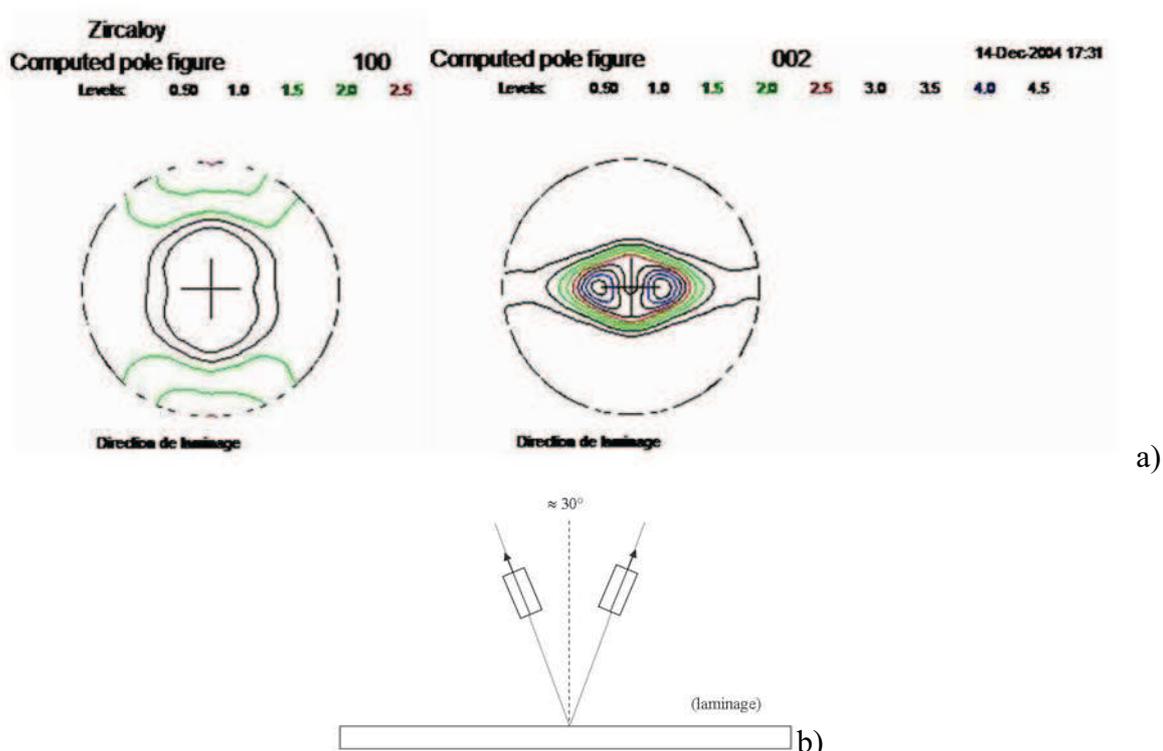


Figure II.3 – a) Texture cristallographique de la tôle en Zircaloy-4 à l'état recristallisé selon son état métallurgique : la figure de pôles à gauche est associée au plan $\{10\bar{1}0\}$ et la figure de pôles à droite est associée au plan $\{0002\}$. b) Schématisation de la texture d'une tôle de Zircaloy 4 à l'état recristallisé selon le plan de laminage.

II.2 Hydruration et dosage de l'hydrogène

Afin d'étudier le comportement des hydrures dans un alliage Zircaloy 4, les coupons de Zircaloy 4 à l'état recristallisé ont tous subis une hydruration à l'aide de la technique de chargement par voie cathodique. Les chargements ont été réalisés au département MMC et la quantité d'hydrogène visée est de 200 ppm environ.

II.2.1 Chargement par voie cathodique

Le chargement par voie cathodique consiste à placer dans un électrolyte, une solution 0,1N de H_2SO_4 , le matériau à charger en hydrogène à la cathode. Lors de la réaction de réduction, l'hydrogène libéré est majoritairement évacué sous forme gazeuse mais une partie est absorbée par le matériau. Par ce procédé d'absorption, réalisé à température ambiante, la totalité de l'hydrogène absorbé par le matériau précipite sous forme d'hydrures massifs à la surface du matériau car la limite de solubilité de l'hydrogène est quasi nulle à une telle température. Afin d'obtenir une répartition des hydrures plus homogène dans l'épaisseur, un traitement thermique d'homogénéisation sous gaz neutre est requis. Il permet de remettre en solution totalement ou partiellement l'hydrogène introduit, en accord avec la limite de solubilité à la température du traitement thermique. Dans le cas présent, les échantillons chargés en hydrogène ont subi un traitement de 430°C pendant 24 heures. A une telle température, la limite de solubilité de l'hydrogène est alors estimée à 270 ppm.

Par conséquent, selon la quantité d'hydrogène initialement chargée dans l'échantillon, soit tout l'hydrogène a été remis en solution pendant le traitement thermique (si $[H] < 270$ ppm) et la distribution des précipités d'hydrures sera alors homogène dans l'épaisseur de l'échantillon (Figure II.4a), soit une partie seulement de l'hydrogène a été remis en solution (si $[H] > 270$ ppm) et un rim dense d'hydrures sera encore présent en surface externe de l'échantillon (Figure II.4b). On retrouve, dans ce cas, une distribution d'hydrures du type de celle observée sur les crayons du combustible pour les forts taux de combustion [3].

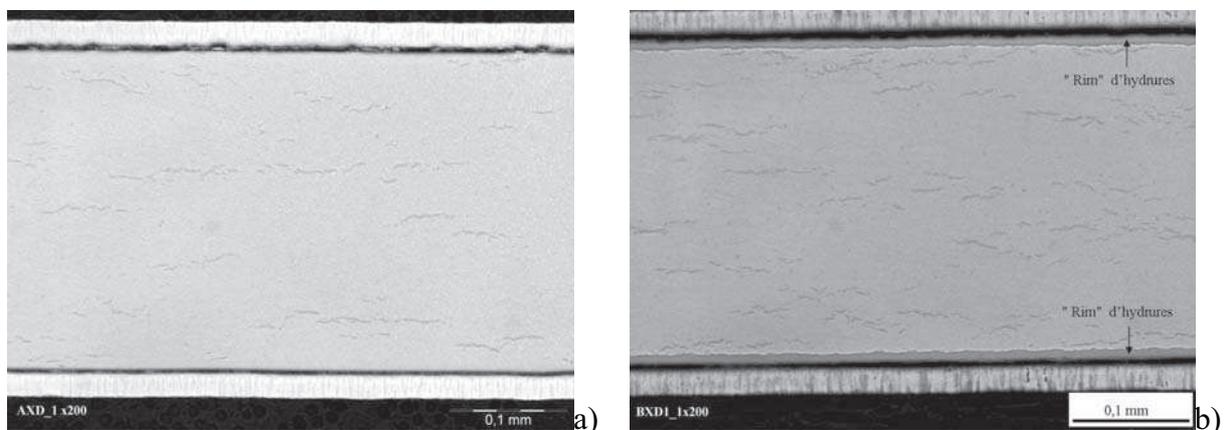


Figure II.4 – Micrographies optiques des coupons de tôle de Zircaloy-4 à l'état recristallisé, chargés en hydrogène par voie cathodique et traités thermiquement à 430°C pendant 24 heures. a) Distribution homogène d'hydrures dans l'épaisseur de l'échantillon (150 ppm en H). b) Présence de "rim" d'hydrures au niveau des faces externes de l'échantillon (550 ppm en H).

Dans le cadre de cette étude, la concentration en hydrogène des coupons de Zircaloy 4 à l'état recristallisé est de 200 ppm environ, la distribution des hydrures est alors homogène dans l'épaisseur du coupon.

II.2.2 Dosage de l'hydrogène

La teneur en hydrogène dans les éprouvettes étudiées a été déterminée par deux techniques différentes. De manière générale, une première mesure par **Pouvoir Thermo Electrique** (PTE) est effectuée pour une estimation grossière de la teneur en hydrogène de l'échantillon. Cette méthode a le mérite d'être non destructive et permet de vérifier si l'hydruration a bien été réalisée dans la gamme de concentrations souhaitée [11].

Puis, une détermination quantitative plus fine de la teneur en hydrogène est menée par **mesure de conductivité thermique** après fusion de l'échantillon dans un four à induction. La concentration globale dans le fragment de métal analysé est mesurée à l'aide d'un analyseur du type H-MAT 2500 de marque Ströhlein. La mesure se fait par fusion à 1550°C de l'échantillon, après l'étalonnage de l'appareil avec des échantillons témoins à teneur certifiée. Lors de la fusion, l'hydrogène se dégage et est entraîné par un gaz vecteur devant un détecteur qui mesure la différence de conductivité thermique entre le mélange gaz-hydrogène et le gaz pur.

La mesure obtenue correspond à la teneur moyenne présente dans l'épaisseur du fragment analysé. La masse de ce dernier est environ de 20 mg. La faible taille des morceaux analysés permet une analyse en différents endroits de l'échantillon. De manière générale, les analyses sont effectuées en trois zones différentes de l'échantillon : les deux extrémités et la partie médiane.

II.2.3 Hydruration par un processus de corrosion

Afin de s'assurer de la représentativité des hydrures issus d'un chargement artificiel tel que le chargement par voie cathodique, des échantillons de Zircaloy-4 à l'état recristallisé corrodés en milieu aqueux ont également été étudiés. Ces échantillons ont été corrodés en autoclave à 360°C dans un milieu de type primaire (2 ppm de Li, 1000 ppm de Bore et ajout de 4 bars d'hydrogène). Sachant que la fraction d'hydrogène absorbée est environ de 15% à 20 % et que la teneur en hydrogène souhaitée est de 200 ppm (afin de comparer avec les éprouvettes chargées cathodiquement) des échantillons avec une durée d'essai aux environs de 400 jours ont été observés.

A la température de 360°C, la limite de solubilité de l'hydrogène est estimée à 140 ppm environ. Étant donné que la teneur en hydrogène souhaitée est de 200 ppm, il y a donc 60 ppm d'hydrogène qui auraient précipité à cette température. Les 140 ppm d'hydrogène restant demeurent en solution solide durant l'essai et précipitent lors du refroidissement après l'arrêt de l'autoclave. Ainsi, la majorité des hydrures observés à température ambiante auront précipité au refroidissement tout comme ceux formés suite à un chargement cathodique.

II.3 Effets des traitements thermiques sur la précipitation des hydrures

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur les caractéristiques microstructurales des hydrures dans un alliage Zircaloy 4 à l'état recristallisé, des échantillons ont été pré-hydrurés par voie cathodique à une teneur de **200 ppm** environ en hydrogène. Ils ont ensuite été soumis au traitement thermique d'homogénéisation selon la procédure décrite dans le paragraphe II.2.1.1. Rappelons qu'à 430°C les 200 ppm d'hydrogène sont remis en solution solide. Suite à ce traitement thermique, différents modes de refroidissement ont été réalisés. Ces modes de refroidissement sont :

- **une trempe à l'eau** : elle doit permettre d'atteindre une vitesse de refroidissement de l'ordre de $6 \cdot 10^3$ °C/min [15]. Une telle vitesse de refroidissement devrait produire essentiellement une distribution homogène d'hydrures intragranulaires de la phase métastable γ [15].

- **une trempe à l'air** : un tel traitement conduit à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 1100°C/min. Cette estimation a été obtenue à l'aide d'un enregistreur de température avec un thermocouple intégré. Pour ce type de refroidissement, l'équipe de Nath [15] avait observé à la fois des hydrures γ et δ précipités soit en intragranulaire, soit en intergranulaire.

- **un refroidissement lent au four fermé** : la vitesse de refroidissement du four fermé a été estimée à environ 0,5°C/min. Toujours d'après Nath [15], une telle vitesse de refroidissement favorise la coalescence d'hydrures et ce d'autant plus que la teneur en hydrogène est importante. La phase d'hydrure majoritaire présente dans ce cas est la phase stable δ .

Les éprouvettes sortant des différents traitements thermiques ont été soumises à un examen au microscope optique et au MEB pour être enfin observées au Microscope Électronique en Transmission (MET). Nous nous sommes intéressés en particulier aux aspects morphologiques, distribution spatiale et nature cristalline des hydrures.

II.4 Essais de réorientation d'hydrures sous pression interne

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes également intéressés au phénomène de **réorientation des hydrures** causée par l'application d'une contrainte extérieure. Jusqu'à présent la majorité des travaux étudiés [5, 7, 10, 16, 20] dans ce domaine concernent l'impact des hydrures réorientés sur les propriétés mécaniques des alliages de zirconium. Ils fournissent seulement des informations sur les propriétés physiques macroscopiques des alliages étudiés. En revanche, peu d'auteurs se sont intéressés à ce phénomène de réorientation d'hydrures à une échelle microscopique, c'est-à-dire aux comportements des hydrures pris individuellement. Par conséquent, dans le présent travail, nous avons voulu apporter quelques éléments de compréhension sur la réorientation des hydrures à travers une étude à l'échelle microscopique en essayant de déterminer le processus qui régit la réorientation des hydrures. Dans ce but, des essais de réorientation d'hydrures sous une pression interne ont été entrepris.

Des échantillons **tubulaires** de **Zircaloy-4 toujours à l'état recristallisé**¹ ont été hydrurés à environ **350 ppm** selon la procédure décrite au paragraphe II.2.1.1. Ces tubes sont ensuite soumis à un traitement de réorientation. Il consiste à appliquer aux tubes une contrainte circonférentielle, en température et de la maintenir lors du refroidissement, de façon à ce que la quantité d'hydrogène remise en solution solide re-précipite sous charge. Selon l'intensité de la charge appliquée, une partie plus ou moins importante d'hydrures sera orientée perpendiculairement à la direction principale de la contrainte de traction appliquée, c'est-à-dire suivant la direction radiale du tube (Cf Figure I.19).

Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé à deux contraintes différentes :

- l'une à **40 MPa**, une telle contrainte ne doit pas engendrer un taux de réorientation d'hydrures très élevé. Cet essai doit donc nous permettre d'observer les premiers hydrures réorientés et peut être d'étudier une interaction éventuelle entre les hydrures précipitant radialement et ceux qui ont précipité circonférentiellement ;

- l'autre à **140 MPa**, cette contrainte doit provoquer une réorientation quasi totale des hydrures. Cet échantillon nous permettra une caractérisation plus fine des hydrures réorientés.

II.5 Validation du mode de préparation des lames minces

Les échantillons doivent subir, en vu de leur examen au microscope électronique en transmission, une préparation superficielle soignée qui comporte en général un polissage mécanique et un polissage électrolytique dans le cas des lames minces conventionnelles. Il est bien connu que le polissage électrolytique des matériaux comme le zirconium peut conduire, assez localement, à la formation "d'hydrures de polissage". Bailey [1] a, par exemple, observé dans un échantillon qui a été traité à 800°C pendant plusieurs heures sous un vide d'environ 10^{-5} mm de Hg, de petits amas d'hydrogène (Figure II.5) qu'il attribue aux effets de l'électrolyte de polissage.

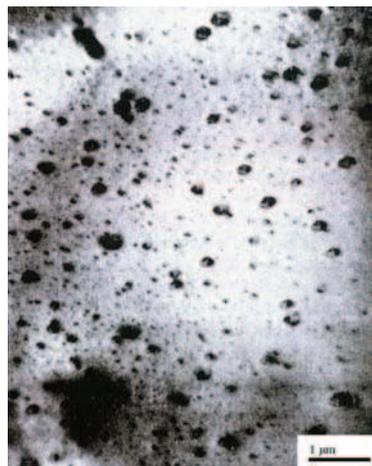


Figure II.5 – Petits amas d'hydrogène observés dans une lame mince amincie par un polissage électrolytique d'après Bailey [1].

¹ Alliage Zircaloy 4 optimisé (AFA 26) ayant subi une gamme classique industrielle de fabrication à l'exception du dernier traitement thermique qui a consisté en un traitement de 2h à 620°C afin d'obtenir une recristallisation du matériau.

A la lumière de ces constatations, dans la présente étude de caractérisation des hydrures, nous avons donc porté une attention particulière à la préparation de nos lames minces afin de s'affranchir au maximum d'un tel artéfact et ce d'autant que des hydrures de petite taille sont présents sur nos lames. Ils pourraient être facilement confondus avec des hydrures d'artéfact produits lors de la préparation de la lame mince.

En premier lieu, une attention particulière a été portée sur le choix des électrolytes de polissage. L'électrolyte utilisé ne devrait pas en principe provoquer la formation d'hydrures de polissage. Dans un deuxième temps, nous avons eu recours à la technique FIB pour la préparation de lames minces en section transverse. Cette technique de préparation consiste en une découpe directe de la lame sous vide à partir de l'échantillon étudié. Elle ne fait donc intervenir à aucun moment une source potentielle d'hydrogène. Ainsi, de telles lames ne sont pas susceptibles de présenter des hydrures d'artéfact. Elles constituent ainsi une preuve irréfutable de l'origine des hydrures présents.

II.5.1 Recherche d'électrolyte de polissage évitant la formation d'hydrures d'artéfact

Avant l'étape de polissage électrolytique, il faut, au préalable, découper les ébauches de lames minces et les amincir par un polissage mécanique. Ainsi, des disques de 3 mm de diamètre et d'une épaisseur de 0,45 mm ont été prélevés par électroérosion sur des coupons (Figure II.6) de Zircaloy-4 à l'état recristallisé dans le plan de laminage. L'intérêt principal de l'électroérosion est de réaliser la découpe avec des couches d'écrouissage minimales. Les ébauches sont alors polies mécaniquement avec du papier abrasif jusqu'à une épaisseur résiduelle de 80 μm environ.

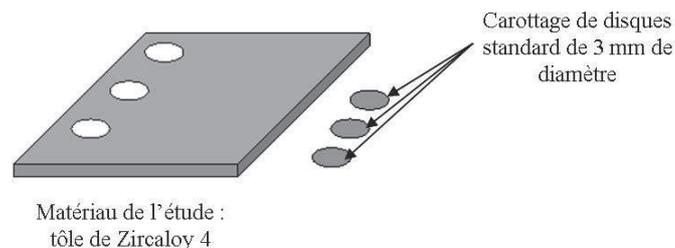


Figure II.6 - Schéma explicatif du prélèvement des ébauches de lames minces sur un coupon de Zircaloy 4.

L'étape finale de la préparation est le perçage de la lame mince en pratiquant un amincissement électrolytique. Cette étape de la préparation a été effectuée à l'aide de l'appareil "Tenupol 5" de marque Struers. Les premiers électrolytes habituellement utilisés pour le polissage électrolytique de matériaux à base de Nb, de Ta, de Zr ou de Ti avaient une composition constituée d'un acide fort tel que l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou encore l'acide fluorhydrique (HF) [4, 6, 21]. Or l'utilisation d'une solution électrolytique à base d'acide peut provoquer une absorption d'hydrogène par l'échantillon lors de l'étape de polissage électrolytique. Étant donné que la limite de solubilité de l'hydrogène est quasi nulle à la température ambiante, il y a alors formation "d'hydrures de polissage" qui

peuvent perturber les résultats des examens au MET. Il faut donc trouver un électrolyte de polissage qui soit efficace contre la formation d'hydrures d'artéfact tout en gardant son efficacité pour l'amincissement de la lame.

Une recherche bibliographique nous a permis de trouver deux types d'électrolyte, qui ont été spécialement développés en vue de s'affranchir de la formation d'hydrures de polissage.

Un premier électrolyte développé pour cette application fut élaboré par Schober et Westlake [18]. Cet électrolyte est constitué de 0,5 mol/L de $Mg(ClO_4)_2$ dissous dans du méthanol. La température du polissage doit rester inférieure à $-30^\circ C$ dans ce cas. Kestel [9] optimisa l'électrolyte de Schober en ajoutant du sel de chlorure de lithium et en abaissant la température du polissage, qui est comprise entre $-50^\circ C$ et $-60^\circ C$ (électrolyte BK-2). Afin de prouver l'innocuité de cet électrolyte vis-à-vis de la production d'hydrures d'artéfact, l'auteur a, dans un premier temps, aminci un échantillon de zirconium pur à l'aide de l'électrolyte BK-2 (Figure II.7a). La micrographie MET correspondante (Figure II.7a) montre la présence d'hydrures de morphologie aciculaire. L'auteur attribue cette présence à une contamination initiale en hydrogène du zirconium pur. Afin d'éliminer l'hydrogène initialement présent dans le zirconium, l'échantillon a été soumis à un traitement thermique de 3 heures à $1125^\circ C$ sous un vide de 3×10^{-8} Torr. Il a ensuite été aminci dans l'électrolyte BK-2 et cette fois-ci l'auteur n'a détecté aucun hydrure sur la lame (Figure II.7b). Ce résultat démontre clairement que l'électrolyte BK-2 ne produit pas d'hydrures d'artéfact.

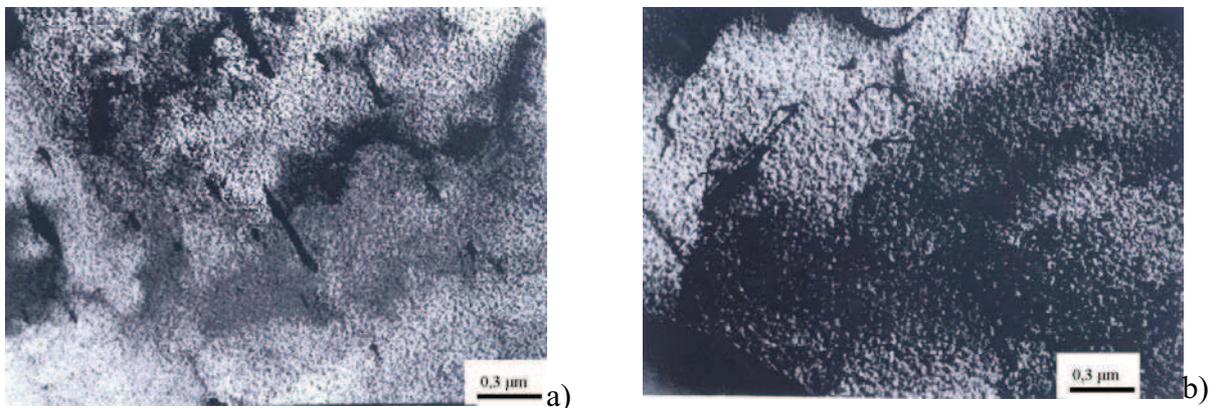


Figure II.7 – (a) : Micrographie MET d'une lame mince de zirconium pur montrant la présence d'hydrures malgré l'utilisation de l'électrolyte BK-2, (b) : Micrographie MET d'une lame mince qui a subi un traitement thermique sous vide dans le but d'éliminer l'hydrogène parasite dans le matériau. L'image MET montre que l'électrolyte BK-2 ne provoque pas de formation d'hydrures de polissage.

Le deuxième électrolyte développé pour cette application fut élaboré par Blackburn et Martin [2] pour la préparation de lames minces en titane, il est commercialisé sous l'appellation A3 par la société STRUERS. Cet électrolyte est constitué d'acide perchlorique et d'un mélange de deux solvants organiques : le 2-butoxyéthanol et le méthanol, la température lors du polissage doit rester inférieure à $-25^\circ C$.

II.5.2 Vérification de l'efficacité des deux électrolytes vis-à-vis de la formation d'hydrures d'artéfact

Suite à ces informations, nous avons procédé alors à une vérification de l'effet des deux électrolytes sur des lames prélevées sur un coupon de notre tôle en Zircaloy 4 à l'état recristallisé non hydruré.

Les conditions opératoires du polissage électrolytique pour chaque électrolyte sont présentées dans le tableau ci-dessous [13]:

Polissage électrolytique	
Électrolyte	Conditions expérimentales
A3 Struers : HClO ₄ 78ml, 2-butoxyéthanol + méthanol 988ml	Température ≈ -35°C, -30°C Voltage ≈ 19.5V
Schober et Kestel: 0,5 mol/L de Mg(ClO ₄) ₂ dissous dans du méthanol	Température ≈ -40°C, -30°C Voltage ≈ 12 V - 15V

Tableau II.2 – Récapitulatif des conditions expérimentales de polissage électrolytique en fonction de l'électrolyte utilisé.

Les lames amincies par l'électrolyte A3 présentent une fraction non négligeable d'hydrures dont certains peuvent atteindre une longueur de 1,5 μm environ (Fig II10). Cet électrolyte ne permet donc pas de s'affranchir de la formation d'hydrures d'artéfact dans le Zircaloy 4.

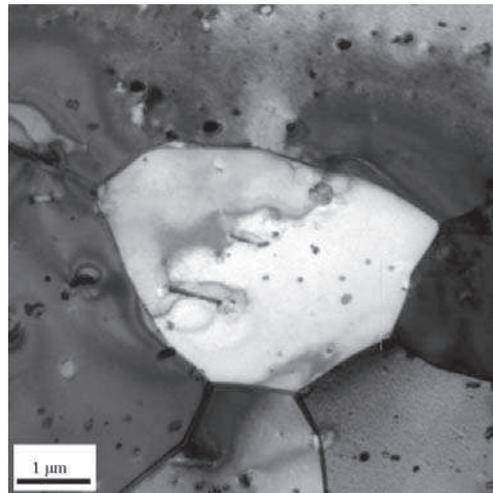


Figure II.8 – Micrographie MET d'un grain de Zircaloy 4 à l'état recristallisé contenant des hydrures dont la formation est attribuée à l'électrolyte de polissage A3.

Dans le cas de l'électrolyte type BK-2 de Schober les conditions opératoires ont été soigneusement choisies afin éviter la formation d'hydrures d'artéfact. Selon les conditions expérimentales préconisées par Schober, la température du bain doit être en dessous de -30°C et le potentiel à appliquer doit être compris entre 12 V et 15 V. Nous avons alors procédé à un amincissement de lames minces selon les conditions présentées dans le Tableau II.2. La Figure II.9 présente la courbe Intensité – Potentiel à partir de laquelle nous avons défini nos conditions d'amincissement. Cette courbe indique que le potentiel préconisé pour la température de -36°C est de 14 V. Le principe d'utilisation d'une courbe I/P est détaillé dans l'annexe II.

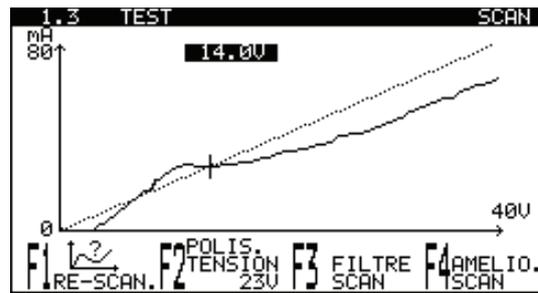


Figure II.9 – Courbe Intensité – Potentiel enregistrée pour la température de -36°C . Elle indique que le potentiel idéal à appliquer pour le polissage électrolytique est de 14 V.

La Figure II. 12a montre des micrographies MET d'une lame mince préparées dans les conditions présentées précédemment. Nous avons observé deux catégories d'hydrures, la première constituée de petits hydrures en forme de bâtonnets dont la longueur ne dépasse pas les 100 nm et la seconde composée d'hydrures de taille plus importante mais précipités exclusivement au voisinage proche des phases de Laves. La première catégorie correspond vraisemblablement à des hydrures produits uniquement par l'amincissement électrolytique. Leur morphologie est très différente de celle des petits hydrures que nous observons dans nos caractérisations (Figure II. 12b).

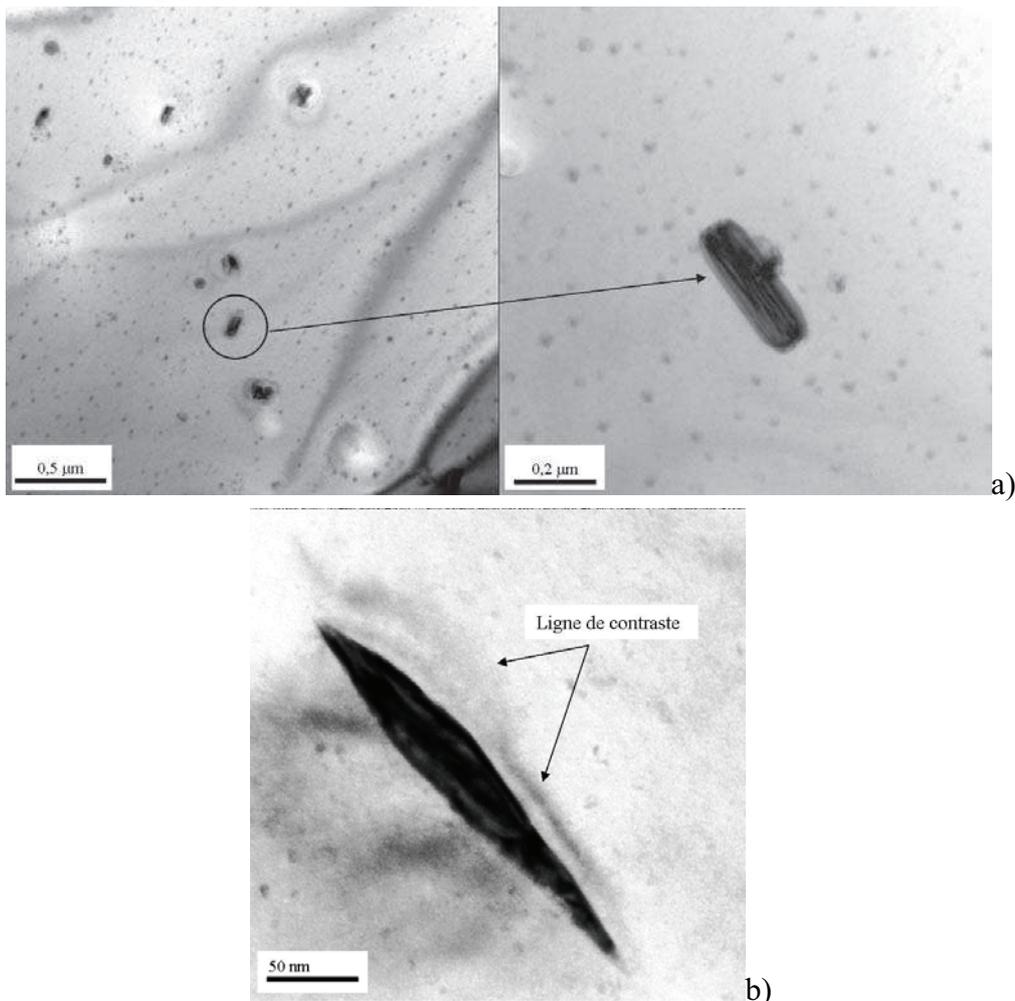


Figure II.10 – Micrographies MET montrant la différence de morphologie entre (a) les hydrures d'artéfact en forme de bâtonnet produits par l'électrolyte de Schober et (b) un petit hydrure dans un échantillon chargé cathodiquement qui a été trempé à l'air et aminci à l'aide de l'électrolyte de Schober.

La deuxième catégorie d'hydrures a une morphologie beaucoup plus ressemblante à celle des hydrures présents dans nos échantillons hydrurés (Figure II.13), leur présence est attribuée à l'hydrogène initialement présent dans le matériau "vierge". En effet, l'hydrogène peut être présent en très faible quantité dans les alliages de zirconium. Dans le cas du Zircaloy 4, cette teneur est comprise entre 10 ppm à 20 ppm [17]. Cet hydrogène peut précipiter lors de l'opération d'amincissement. La précipitation de ce type d'hydrures est catalysée par la présence de phases de Laves. Nous avons déjà évoqué dans le précédent chapitre (Cf I. 1.3) la forte affinité des phases intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ avec l'hydrogène à hautes températures (400°C) [19, 22]. Lelièvre [12] explique cette présence d'hydrures à l'aplomb des phases de Laves par une différence de solubilité de l'hydrogène entre les précipités intermétalliques et la matrice $Zr\alpha$ qui sera accentuée au cours du refroidissement de l'échantillon. En effet, le refroidissement devrait provoquer une diminution notable de la solubilité de l'hydrogène dans la matrice [8], de plus les phases de Laves sont connues pour désorber aisément l'hydrogène avec la diminution de la température. Il s'établit alors un flux d'hydrogène entre le précipité intermétallique et la matrice de zirconium, ce qui conduit à la précipitation de petits hydrures juste au voisinage des phases de Laves. Les hydrures ainsi formés ne peuvent être considérés comme des hydrures d'artéfact puisqu'ils ont été formés par des atomes d'hydrogène déjà présents dans le matériau avant la phase de polissage électrolytique.

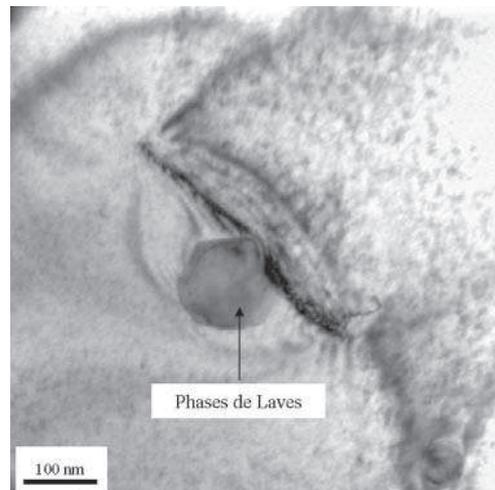


Figure II.11 – Micrographie MET d'un hydrure à l'aplomb d'un précipité intermétallique formé suite à un amincissement par l'électrolyte de Schober.

Bien que l'électrolyte de Schober ne permet pas de s'affranchir totalement de la formation d'hydrures d'artéfact, ceux-ci présentent une morphologie totalement différente de celle des hydrures que nous avons observé lors de notre étude de caractérisation ce qui éventuellement permet de les différencier. Dans cette étude, nous avons donc choisi d'utiliser l'électrolyte de Schober pour l'amincissement de la plupart de nos lames minces et lors de nos caractérisations nous n'avons pas observé d'hydrures ayant une morphologie similaire à celle présentée sur la Figure II.10a.

II.5.3 Découpe des lames minces par la technique **Focused Ion Beam (FIB)**

Dans la partie de l'étude concernant la réorientation des hydrures sous l'effet d'une contrainte extérieure, on a eu besoin d'examiner des hydrures orientés radialement dans la section du tube de gainage. La Figure II.14 montre un échantillon après un essai de réorientation sous une traction circonférentielle de 140 MPa. Dans ce cas tous les hydrures ont été réorientés suivant la direction radiale du tube de gainage et on souhaite étudier les caractéristiques microstructurales de ces hydrures réorientés. Étant donné l'arrangement en bandes, il est difficile d'effectuer une découpe traditionnelle par un moyen mécanique ou par électroérosion tout en contrôlant la précision du lieu de prélèvement sur l'échantillon. C'est pourquoi nous avons eu recours à la technique de prélèvement par **Focused Ion Beam (FIB)**.

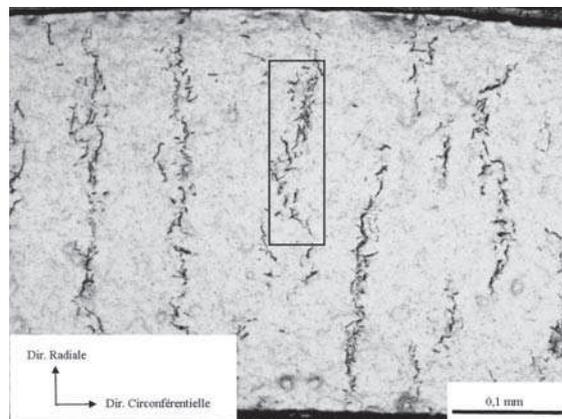


Figure II.12 – Micrographie optique présentant des hydrures réorientés suivant la direction radiale du tube de gainage. La zone encadrée indique le lieu souhaité pour le prélèvement de la lame.

La découpe par FIB est une technique récente, remarquable pour fabriquer des lames minces d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres tout en contrôlant avec précision l'emplacement où l'on effectue le prélèvement. Le FIB est une technique particulièrement bien adaptée pour la réalisation de lames minces en section transverse pour les observations MET. La méthode de coupe FIB consiste à découper une lamelle de matière ($\sim 100 \text{ nm} * 4 \text{ }\mu\text{m} * 10 \text{ }\mu\text{m}$) à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions gallium accélérés entre 15keV à 30 keV suivant la dureté du matériau à découper. La lamelle de matière est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous. Elle est maintenue sur cette grille par les simples forces d'attraction de surface entre la lame mince et le film de carbone.

Dans le cas de la technique FIB les principaux désavantages sont : la création d'une couche d'amorphisation à la surface de l'échantillon, l'implantation d'ions gallium dans l'échantillon et un effet de "waterfall" à la surface de l'échantillon. Ces artéfacts rendent les lames plus difficiles à exploiter en mode imagerie. L'inconvénient supplémentaire qui pourrait être le plus limitatif dans le cadre de cette étude c'est la faible surface observable de la lame produite par FIB et sa faible capacité à être tiltée au sein du MET. Cependant le problème de

tilt peut être évité en faisant le prélèvement FIB sur un échantillon qui a déjà été aminci préalablement.

La description de la technique de découpe par FIB montre bien qu'à aucun moment dans la procédure de prélèvement, on ne fait intervenir de l'hydrogène. Les lames minces issues de cette technique ne doivent donc pas être sujettes à la formation d'hydrures d'artéfact car l'opération de prélèvement s'effectue sous vide.

De telles lames ont donc été examinées au MET, elles présentent une surface observable d'environ 4 à 6 grains. Quel que soit le passé thermique et mécanique de l'échantillon, nous avons toujours observé les mêmes petits hydrures que ceux qui ont été observés sur les lames préparées par polissage électrolytique (Figure II.13). Les micrographies de la Figure II.15 montrent toutes deux de petits hydrures intragranulaires, orientés suivant la même direction à l'échelle du grain. Quel que soit le mode de préparation des lames, les petits hydrures sont comparables en termes de taille et de morphologie. Leur longueur est comprise entre 200 nm et 400 nm et leur largeur est de quelques dizaines de nanomètres.

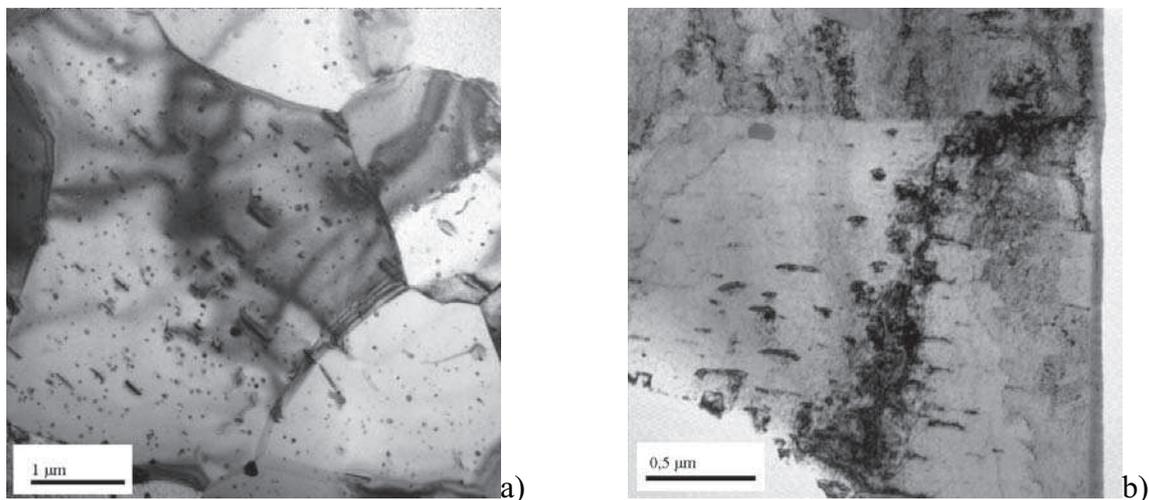


Figure II.13 – (a) Micrographie MET d'une lame mince préparée par polissage électrolytique et montrant de petits hydrures intragranulaires. (b) Micrographie MET d'une lame mince prélevée par FIB et montrant également de petits hydrures intragranulaires.

Dans cette étude des hydrures réorientés, des lames minces ont été prélevées suivant deux orientations du tube de gainage : la direction circonférentielle du tube et dans le plan radial – circonférentiel du tube de gainage (Figure II.14).

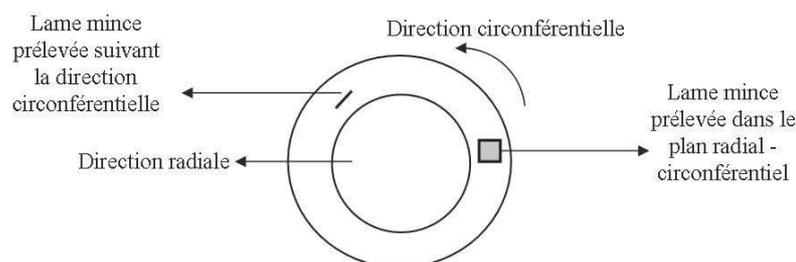


Figure II.14 – Schéma explicatif du prélèvement des lames minces par FIB à partir d'un tronçon de tube de Zircaloy 4 à l'état recristallisé selon la section transverse (plan radial-circonférentiel) et la direction circonférentielle.

Cette partie de l'étude rassemble les informations concernant les techniques de préparation des lames minces sans production d'hydrures d'artéfact. Il en ressort que pour une préparation classique de lames par polissage électrolytique, l'électrolyte de Schober (BK-2) semble être le mieux adapté pour préparer des lames sans une production significative d'hydrures d'artéfact. La technique de prélèvement par FIB est également une méthode de préparation de lames minces fiable pour s'affranchir de la formation d'hydrures d'artéfact.

II.6 Microscopie Électronique en Transmission

L'un des objectifs de ce travail est d'étudier les caractéristiques microstructurales des hydrures de zirconium à l'aide du Microscope Électronique en Transmission (MET). Nous avons procédé en premier lieu à une caractérisation morphologique des hydrures, puis nous nous sommes intéressés à leur nature cristallographique. Cette partie de l'étude a montré, entre autres, que de petits hydrures de longueur inférieure à 500 nm environ ne correspondaient à aucune des phases d'hydrures déjà citées dans la littérature. Nous avons alors menée une étude d'identification structurale en utilisant différentes techniques de la microscopie électronique en transmission. Parmi les techniques employées (outre les techniques classiques de diffraction électronique), certaines sont bien connues du monde de la microscopie électronique comme la **spectroscopie par pertes d'énergie des électrons** (plus couramment désignée par sa traduction en anglais : Electron Energy Loss Spectrometry (EELS)), d'autres ont été mises au point très récemment comme la technique de la **précession électronique**, dont l'Université de Lille possède le premier appareil mis sur le marché.

II.6.1 Précession électronique

De manière générale, la détermination de structures par le biais des techniques de diffraction électronique est difficile à mettre en œuvre car il est impossible de collecter des informations exactes concernant l'intensité des réflexions de diffraction. Afin de pallier ce défaut qui a donné à la diffraction électronique la réputation de "parent pauvre" par rapport à la technique de diffraction des rayons-X, Vincent et Midgley [23] ont développé une nouvelle technique alliant le principe de la diffraction des faisceaux convergents et celui du cristal tournant dans la diffraction des rayons-X. C'est la technique de la "précession électronique".

Dans la précession électronique, le faisceau incident convergent effectue un mouvement de rotation en décrivant un cône dont l'axe est dirigé parallèlement à un axe de zone ou à l'axe optique. Grâce à ce mouvement de précession du faisceau incident, un maximum de nœuds du réseau réciproque va être balayé successivement par la sphère d'Ewald (Figure II.15). On obtient ainsi des clichés de diffraction composés de disques lumineux avec une intensité uniforme qui sera facilement exploitable.

Les conditions de diffraction durant le mouvement de précession du faisceau incident peuvent être interprétées de différentes manières : soit en considérant que c'est le spot central

qui décrit le cercle de Laue zéro, soit en considérant que c'est la rotation du cercle de Laue par rapport au spot central (Figure II.15b). Récemment, il a été démontré que la précession électronique permet entre autres d'identifier le groupe spatial de la structure étudiée à partir des clichés de diffraction électronique [14].

Sur la Figure II.16 sont présentés deux clichés de microdiffraction enregistrés suivant le même axe de zone, l'un sans précession (à gauche) et l'autre avec. En comparaison, le cliché de droite fournit plus d'informations concernant l'intensité des taches de diffraction. Par exemple, l'effet de la double diffraction a été considérablement atténué sur ce cliché.

Ainsi, la précession permet d'améliorer la diffraction électronique en plusieurs points : elle atténue par exemple le phénomène de diffractions multiples, diminue l'effet de sensibilité à l'épaisseur de l'échantillon, ces améliorations font qu'il est désormais possible grâce à cette méthode de prendre en compte l'intensité des taches dans un cliché de diffraction électronique, ce qui constitue une qualité majeure en vue de l'identification de phases cristallographiques.

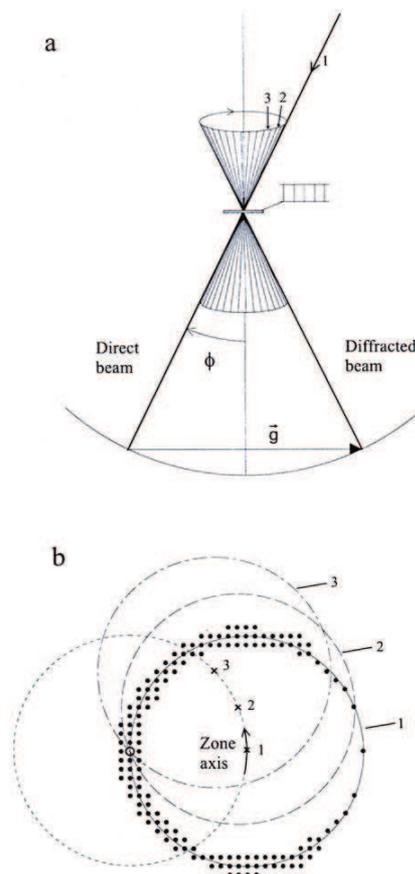


Figure II.15 – Schéma explicatif du fonctionnement de la précession électronique :

a) Le faisceau incident en mouvement de précession avec un angle Φ constant autour de l'axe optique.

b) Durant la précession le cercle de Laue tourne autour du spot central et balaye ainsi la zone de Laue zéro.

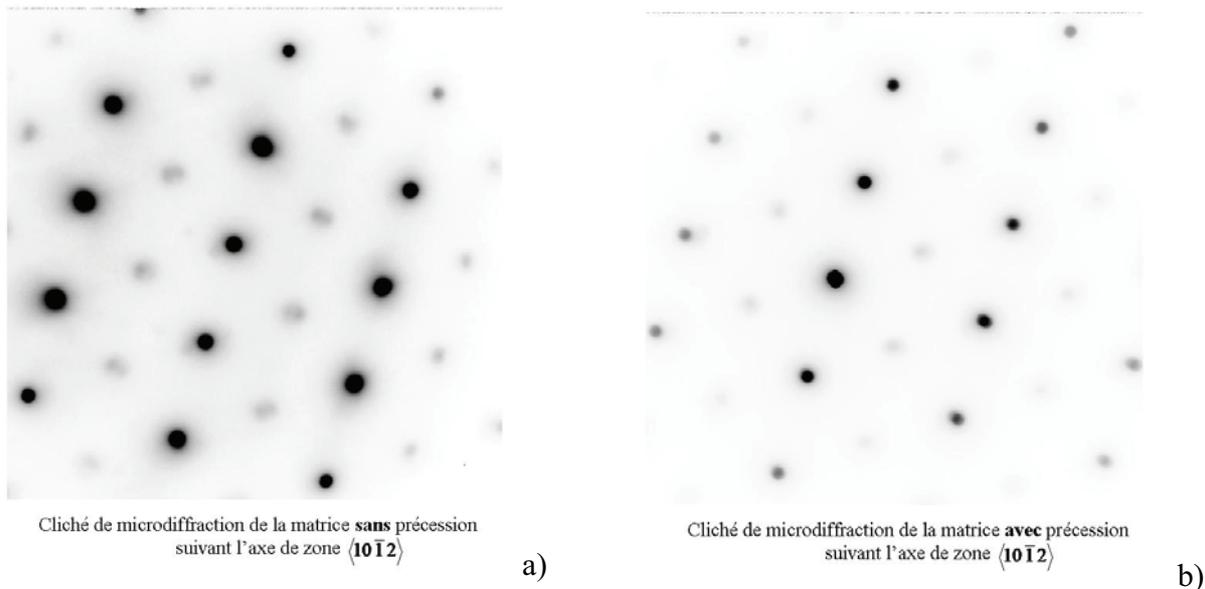


Figure II.16 – Exemple de clichés de microdiffraction illustrant l'intérêt pratique de la précession électronique sur la qualité des clichés de microdiffraction.

II.6.2 Spectroscopie par pertes d'énergie des électrons

La technique de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectrometry : EELS) permet non seulement d'identifier et de quantifier les éléments chimiques (même les plus légers tels que l'hydrogène) présents dans l'échantillon mais également d'obtenir des informations sur la structure électronique, les liaisons chimiques et l'environnement cristallographique local.

Dans le cadre de cette étude sur la caractérisation microstructurale des hydrures de zirconium, l'EELS a permis de déterminer la composition chimique d'une phase d'hydrure jusqu'alors non identifiée.

La technique repose sur le principe d'analyse des pertes d'énergie des électrons diffusés inélastiquement par les atomes de l'échantillon. L'évaluation de l'énergie ΔE perdue par l'électron incident peut-être comparée à l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron sur un niveau N augmentée de son énergie cinétique ou d'un atome de l'échantillon. Cette comparaison permettra l'identification du niveau en question et donc de l'élément analysé.

Dans un spectre EELS, il existe trois régions distinctes classées par des valeurs croissantes de pertes d'énergie. Chaque région correspondant à des interactions bien spécifiques des électrons avec la matière analysée :

- Région des pertes nulles (HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectrometry) : représentée par un pic intense appelé pic élastique ou encore pic "Zero Loss". Les valeurs de perte d'énergie contenues dans cette région mettent en évidence des interactions élastiques ou quasi-élastiques des électrons diffusés avec l'échantillon. La largeur de ce pic représente essentiellement la dispersion des électrons dans le canon convoluée avec la résolution du spectromètre (Figure II.17).

- Région des pertes d'énergie faibles (EELS : Electron Energy Loss Spectrometry) : cette région s'étend sur un domaine d'environ 50 eV à partir du pic élastique. Elle résulte des

excitations des électrons peu liés. Dans ce régime, les pertes d'énergie consécutives aux interactions électrons – matière sont de deux types:

- Des **excitations collectives des électrons de valence**. Dans cette configuration, le quantum d'énergie d'oscillation du gaz d'électrons (plasma) est appelé **plasmon** $\hbar\omega_p$, avec ω_p pulsation de l'oscillation longitudinale :

$$\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{4\pi\rho_e e^2}{m_e}} \quad (2)$$

Avec

m_e et e : la masse et la charge de l'électron libre,

ρ_e : la densité volumique d'électrons libres ($\text{nb } e^-/\text{L}^3$)

- Des **excitations individuelles** qui consistent en la transition d'un électron vers un niveau d'énergie inoccupé, soit une **transition intrabande**, soit une **transition interbande** (Figure II.17).

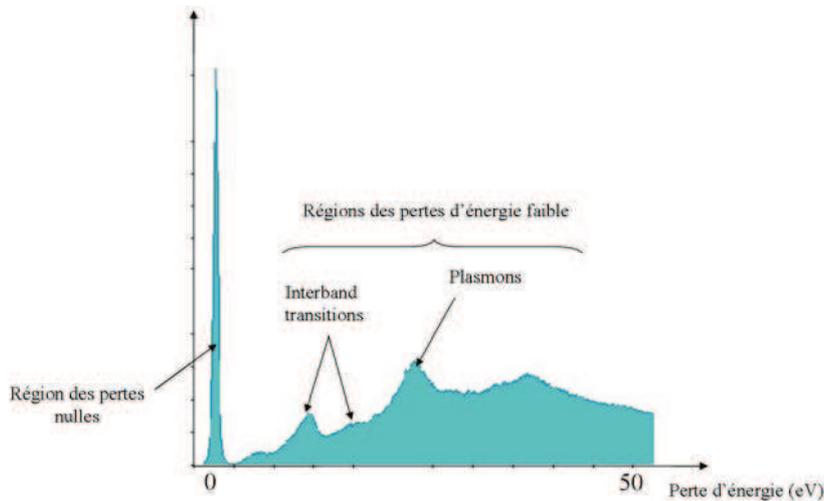


Figure II.17 – Exemple d'un spectre de pertes d'énergie indiquant les régions des pertes nulles et des pertes d'énergies faibles.

- *Région des pertes d'énergie élevées* (EXELFS : EXtended Electron energy Loss Fine Structures) : elle représente les pertes d'énergie élevées avec $\Delta E > 50$ eV. Ces importantes pertes d'énergie correspondent aux **excitations des niveaux électroniques profonds** K (1s), L₁ (2s), L_{2,3} (2p) ... des atomes constitutifs de l'échantillon. Ainsi, le spectre de "pertes élevées" est constitué de pertes d'énergie correspondant au seuil d'ionisation (Figure II.18).

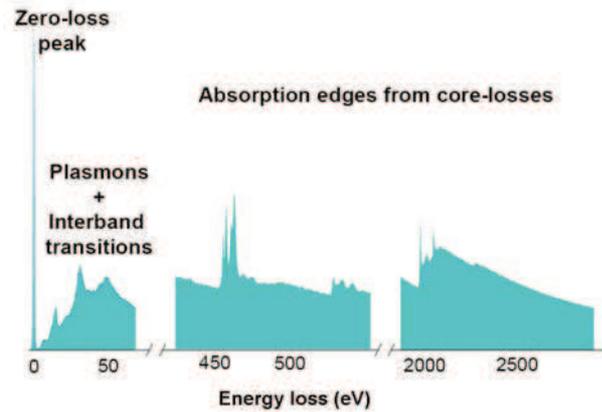


Figure II.18 – Exemple de spectre de pertes d'énergie indiquant les régions des pertes d'énergie élevées.

Dans l'étude des hydrures de zirconium, le besoin étant de détecter et de quantifier les atomes d'hydrogène présents dans le milieu, c'est donc la région des pertes d'énergie faibles qui est la plus intéressante pour cette étude.

En résumé

Ce chapitre nous a permis de présenter le matériau de l'étude ainsi que les différentes techniques employées (caractérisation par microscopie électronique et mécanique) pour le caractériser et l'étudier. Nos échantillons ont été prélevés à partir de tôles minces de Zircaloy 4 à l'état recristallisé, hydrurées à 200 ppm en hydrogène par la méthode de chargement cathodique.

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la précipitation des hydrures, différents modes de refroidissement ont été appliqués allant de la trempe eau à un refroidissement en four.

Le travail de caractérisation microstructurale des hydrures nécessite l'observation de lames minces. Dans ce contexte la formation d'hydrures d'artéfact lors de l'étape de polissage électrolytique des lames est un problème bien connu. Nous avons effectué alors une recherche approfondie sur les différents moyens de préparation de lames minces permettant de s'affranchir des hydrures d'artéfact. A l'issue de cette recherche, il s'avère que l'électrolyte développé initialement par Schober est le plus efficace pour éviter la formation d'hydrures d'artéfact. La technique de prélèvement par FIB a également été retenue pour la préparation d'une partie de nos lames minces.

Références Bibliographiques

- [1] Bailey, J.E., "Electron microscope observations on the precipitation of zirconium hydride in zirconium". *Acta Metallurgica*, **11**, 1963, pp. 267.
- [2] Blackburn, M.J. and J.C. Williams, "Preparation of thin of titanium alloys". *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **239**, 1967, pp. 287.
- [3] Blat, M. and J. Bourgoïn, "Corrosion behaviour of Zircaloy-4 cladding material: evaluation of the hydriding effect", *International Topic Meeting on Light Water Reactor Fuel*, ANS. 1997.
- [4] Goodhew, P.J., *Specimens Preparation in Materials Science*. Amsterdam 1973.
- [5] Hardie, D. and M.W. Shanahan, "Stress reorientation of hydrides in zirconium-2.5% niobium". *Journal of Nuclear Materials*, **55**(1), 1975, pp. 1.
- [6] Hirsch, P.B., A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*. London 1965.
- [7] Hong, S.I. and K.W. Lee, "Stress-induced reorientation of hydrides and mechanical properties of Zircaloy-4 cladding tubes". *Journal of Nuclear Materials*, **340**(2-3), 2005, pp. 203.
- [8] Kearns, J.J., "Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 ". *Journal of Nuclear Materials*, **22**, 1967, pp. 292.
- [9] Kestel, B.J., "Non-acid electrolyte thins many materials for TEM without causing hydride formation". *Ultramicroscopy*, **19**, 1986, pp. 205.
- [10] Kim, Y.S., Y. Perlovich, M. Isaenkova, S.S. Kim and Y.M. Cheong, "Precipitation of reoriented hydrides and textural change of [alpha]-zirconium grains during delayed hydride cracking of Zr-2.5%Nb pressure tube". *Journal of Nuclear Materials*, **297**(3), 2001, pp. 292.
- [11] Legras, L., "Utilisation du PTE pour suivre la cinétique de restauration du Zircaloy-4 et estimer la teneur en H", *PTE workshop* 1999.
- [12] Lelièvre, G., "Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium", Thèse de Doctorat, 1998, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- [13] Loïnard, D., "Consignes particulières et barrières technologiques nécessaires pour l'utilisation de l'appareil de polissage électrolytique des lames minces: Tenupol - 5 ", HT-27/07/011/F, Document EDF R&D, 2007.
- [14] Morniroli, J.P., A. Redjaïmia and S. Nicolopoulos, "Contribution of electron precession to the identification of the space group from microdiffraction patterns". *Ultramicroscopy*, 2007, pp. 132.
- [15] Nath, B., G.W. Lorimer and N. Ridley, "Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in alpha-zirconium". *Journal of Nuclear Materials*, **58**, 1975, pp. 153.
- [16] Northwood, D.O. and R.W. Gilbert, "Hydrides in zirconium-2.5wt% niobium alloy pressure tubing". *Journal of Nuclear Materials*, **78**, 1978, pp. 112.
- [17] Rupa, N., "Effet de l'hydrogène et des hydrures sur le comportement viscoplastique du zircaloy-4 recristallisé", Thèse de Doctorat, 2000, Université de Technologie de Compiègne.
- [18] Schober, T. and D.G. Westlake, "New techniques for electropolishing Nb, Ta, Zr and Ti for transmission electron microscopy". *Metallography*, **14**, 1981, pp.
-

-
- [19] Shaltiel, D., I. Jacob and J. Davidov, "Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ Laves-Phases pseudobinary compounds". *Journal of Less Common Metals*, **53**, 1977, pp. 117.
- [20] Singh, R.N., R. Kishore, S.S. Singh, T.K. Sinha and B.P. Kashyap, "Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5 wt%Nb pressure tube alloy". *Journal of Nuclear Materials*, **325**, 2004, pp. 26.
- [21] Thompson-Russell, K.C. and J.W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Vol. 5. London 1977.
- [22] Van Essen, R.M. and K.H.J. Buschow, "Hydrogen absorption in various zirconium and hafnium-based intermetallic compounds". *Journal of Less Common Metals*, **64**, 1979, pp. 227.
- [23] Vincent, R. and P.A. Midgley, "Double conical beam-rocking system for measurement of intergrated electron diffraction intensities". *Ultramicroscopy*, **53**(3), 1994, pp. 271.
-

Chapitre III

Caractérisation Microstructurale et Structurale des Hydrures de Zirconium

III.1	CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE DES HYDRURES DE ZIRCONIUM – EFFET DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT.....	72
III.1.1	OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE ET AU MEB	73
III.1.1.1	<i>Trempe à l'eau</i>	73
III.1.1.2	<i>Trempe air</i>	74
III.1.1.3	<i>Refroidissement au four</i>	75
III.1.1.4	<i>Synthèse des observations au microscope optique et au MEB</i>	77
III.1.2	OBSERVATIONS AU MET DES ÉCHANTILLONS REFROIDIS À DIFFÉRENTES VITESSES DE REFROIDISSEMENT	79
III.1.2.1	<i>Trempe à l'eau</i>	79
III.1.2.1.1	<i>Hydrures intragranulaires de type I</i>	79
III.1.2.1.2	<i>Hydrures intragranulaires de type II</i>	80
III.1.2.1.3	<i>Détermination structurale des phases d'hydrures</i>	81
III.1.2.2	<i>Trempe à l'air</i>	82
III.1.2.2.1	<i>Hydrures intragranulaires de type I et II</i>	82
III.1.2.2.2	<i>Hydrures intergranulaires</i>	84
III.1.2.2.3	<i>Détermination structurale des phases d'hydrures</i>	85
III.1.2.3	<i>Refroidissement four</i>	87
III.1.2.3.1	<i>Hydrures intragranulaires de type I et II</i>	87
III.1.2.3.2	<i>Hydrures intergranulaires</i>	90
III.1.2.3.3	<i>Hydrures transgranulaires</i>	91
III.1.2.3.4	<i>Détermination structurale des phases d'hydrures</i>	91
III.1.2.4	<i>Représentativité des hydrures formés par un chargement cathodique</i>	93
III.1.2.5	<i>Synthèse des observations au MET</i>	97
III.1.5	CONCLUSION PARTIELLE	100
III.2	IDENTIFICATION D'UN NOUVEL HYDRURE DE ZIRCONIUM.....	103
III.2.1	DÉTERMINATION DE LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE DE L'HYDRURE PAR LA TECHNIQUE DE MICRODIFFRACTION EN MODE PRÉCESSION.....	104
III.2.2	DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HYDRURE PAR LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE PAR PERTE D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS	109
III.2.3	DÉTERMINATION DE LA POSITION DES ATOMES DE ZIRCONIUM ET D'HYDROGÈNE DANS LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE PAR LES CALCULS AB INITIO	111
III.2.4	VALIDATION DE LA STRUCTURE S2.....	112
III.2.5	DISCUSSIONS DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	119
III.2.5.1	<i>Caractère métastable de l'hydrure ζ</i>	119
III.2.5.2	<i>L'hydrure ζ – premier stade de développement dans le processus de transformation des hydrures</i>	120
III.2.5.3	<i>Interfaces et effets élastiques</i>	121
III.3	RÉORIENTATION D'HYDRURES SOUS CHARGE EXTERNE.....	122
III.3.1	OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE ET AU MEB	122
III.3.1.1	<i>Éprouvette après refroidissement sous charge de 40 MPa</i>	122
III.3.1.2	<i>Éprouvette après refroidissement sous charge de 140 MPa</i>	123
III.3.2	OBSERVATIONS AU MET	125

<i>III.3.2.1</i>	<i>Thèses sur le processus de réorientation des hydrures.....</i>	<i>125</i>
<i>III.3.2.2</i>	<i>Résultats d'observations MET d'éprouvettes après refroidissement sous charge de 40 MPa et 140 MPa.....</i>	<i>128</i>
III.3.3	SYNTHÈSE DES RÉSULTATS D'OBSERVATION.....	131
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	135

Il est actuellement bien connu que la fragilisation par l'hydrogène des alliages de zirconium est principalement due à la formation des hydrures de zirconium et non à l'hydrogène en solution solide [11, 30]. Ces travaux ont également démontré l'importance des caractéristiques microstructurales des hydrures de zirconium dans la compréhension de leurs effets sur le comportement mécanique des tubes de gainages en service ou en entreposage. En effet, la morphologie, l'orientation, la distribution et la nature cristallographique des hydrures de zirconium ont été identifiées comme étant des paramètres qui peuvent influencer les propriétés mécaniques des alliages de zirconium [2, 3, 16, 24].

La précipitation des hydrures de zirconium est également sous la dépendance de caractéristiques qui sont :

- liés au matériau : son état métallurgique, le procédé de mise en forme employé ;
- liés aux traitements postérieurs subi par le matériau : les vitesses de refroidissement, un traitement de vieillissement... .

En particulier, la microstructure des hydrures de zirconium semble être fortement influencée par la vitesse de refroidissement après un traitement thermique [29]. Toutefois, les études antérieures [4, 29] révèlent des résultats controversés concernant la relation entre la vitesse de refroidissement et la nature morphologique et cristallographique des phases d'hydrures.

De plus, l'orientation des hydrures peut jouer un rôle très important sur la tenue mécanique des alliages de zirconium. De nombreuses études [3, 9, 10] ont démontré les effets fragilisants des hydrures réorientés radialement par rapport à la section du tube sous l'application d'une traction circonférentielle. Par exemple, Singh et al. [35] ont mis en évidence l'effet nocif des hydrures radiaux en comparant la valeur de la contrainte à rupture des éprouvettes hydrurées et réorientées à celle des éprouvettes non hydrurées. Ils ont montré que les éprouvettes réorientées possèdent des valeurs de contrainte à rupture plus faibles que celles d'éprouvettes non hydrurées. La même tendance a été constatée pour la limite d'élasticité.

Suite à ces constatations, il est évident qu'une meilleure compréhension de l'effet des hydrures sur les propriétés d'usage du Zircaloy 4 passe nécessairement par une caractérisation plus approfondie des hydrures à l'échelle microscopique. Leur morphologie, leur orientation ou encore leur structure cristallographique peuvent être des données précieuses dans l'interprétation des comportements mécaniques du Zircaloy 4 hydruré à une échelle macroscopique. De manière plus fondamentale, une meilleure connaissance dans le processus de transformation des hydrures permettrait, à terme, de mieux maîtriser leur précipitation et par conséquent leur nocivité.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux effets de la vitesse de refroidissement sur la précipitation des hydrures de zirconium. Ainsi, trois modes de refroidissement ont été étudiés : une trempe eau, une trempe air et un refroidissement lent (au four). Les autres paramètres étant fixés par la nature de l'alliage étudié (Zircaloy-4) et par la technique d'hydruration utilisée (chargement par voie cathodique). Les résultats obtenus sont comparés avec la précipitation d'hydrures observée sur des échantillons corrodés en milieu aqueux avec une chimie de type milieu primaire.

III.1 Caractérisation de la morphologie des hydrures de zirconium – Effet de la vitesse de refroidissement

Une étude morphologique des hydrures de zirconium doit aboutir à la description des hydrures en termes de longueur, de largeur et de répartition spatiale relative. La répartition macroscopique des hydrures dans l'échantillon est également un facteur important qui peut influencer les propriétés mécaniques du matériau de gainage (notamment le phénomène de réorientation des hydrures sous une charge externe). C'est pourquoi, dans la présente étude, les observations ont été réalisées à différentes échelles, de la microscopie optique jusqu'au MET.

Dans cette partie de l'étude, les échantillons étudiés sont issus d'une tôle en Zircaloy 4 à l'état recristallisé. Ils ont été hydrurés à 200 ppm en hydrogène environ à l'aide de la technique de chargement par voie cathodique. Ils ont ensuite été soumis à un traitement d'homogénéisation qui consiste en un chauffage à 430°C pendant 24 heures. Suite au traitement d'homogénéisation les échantillons ont ensuite été divisés en trois lots :

- le premier a subi une trempe à l'eau ;
- le second a subi une trempe à l'air à la sortie du four ;
- et enfin le dernier a été laissé dans le four après l'interruption du chauffage, il a refroidi à la vitesse de refroidissement du four.

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer le plan d'observation le plus pertinent pour caractériser une évolution de la précipitation des hydrures à l'échelle macroscopique. Pour cela des observations au microscope optique selon les trois plans d'un coupon de tôle en Zircaloy 4 (Cf Figure II.1) hydruré par voie cathodique et refroidi au four, ont été réalisées.

Les micrographies optiques (Figure III.1) de l'éprouvette montrent que selon les plans travers long et travers court, la répartition et la morphologie des hydrures dans l'épaisseur de l'échantillon sont très similaires, bien que dans le plan travers long les hydrures macroscopiques semblent présenter un plus fort alignement. Les deux plans travers présentent des hydrures macroscopiques en forme de plaquette dont la longueur peut dépasser les 150 μm . La normale aux plaquettes est pratiquement parallèle à la normale de la tôle. Selon le plan de laminage, l'image optique présente une microstructure composée à la fois d'hydrures individuels orientés de manière aléatoire et de regroupement d'hydrures en forme d'amas massifs. Leur taille est beaucoup plus faible que celle des hydrures observés dans les plans travers, elle varie de 1 μm à 10 μm pour les hydrures individuels et les amas d'hydrures occupent une surface de 200 μm^2 environ. La microstructure des hydrures selon le plan de laminage est plus aléatoire et par conséquent plus difficile à suivre que celle des plans travers.

Ainsi, les plans d'observations les plus pertinents pour suivre l'évolution de la précipitation des hydrures en fonction de la vitesse de refroidissement imposée sont vraisemblablement les plans (n,t) et (n,l). C'est pourquoi, dans la suite de l'étude toutes les observations par microscopie optique et MEB seront menées suivant la section transverse courte (n,t) de la tôle de Zircaloy 4 à l'état recristallisé puisque les plans travers court et

travers long présentent une microstructure d'hydrures très similaire. En revanche, pour des raisons techniques de préparation, les observations au MET seront réalisées sur des lames minces "conventionnelles" prélevées dans le plan de laminage de la tôle.

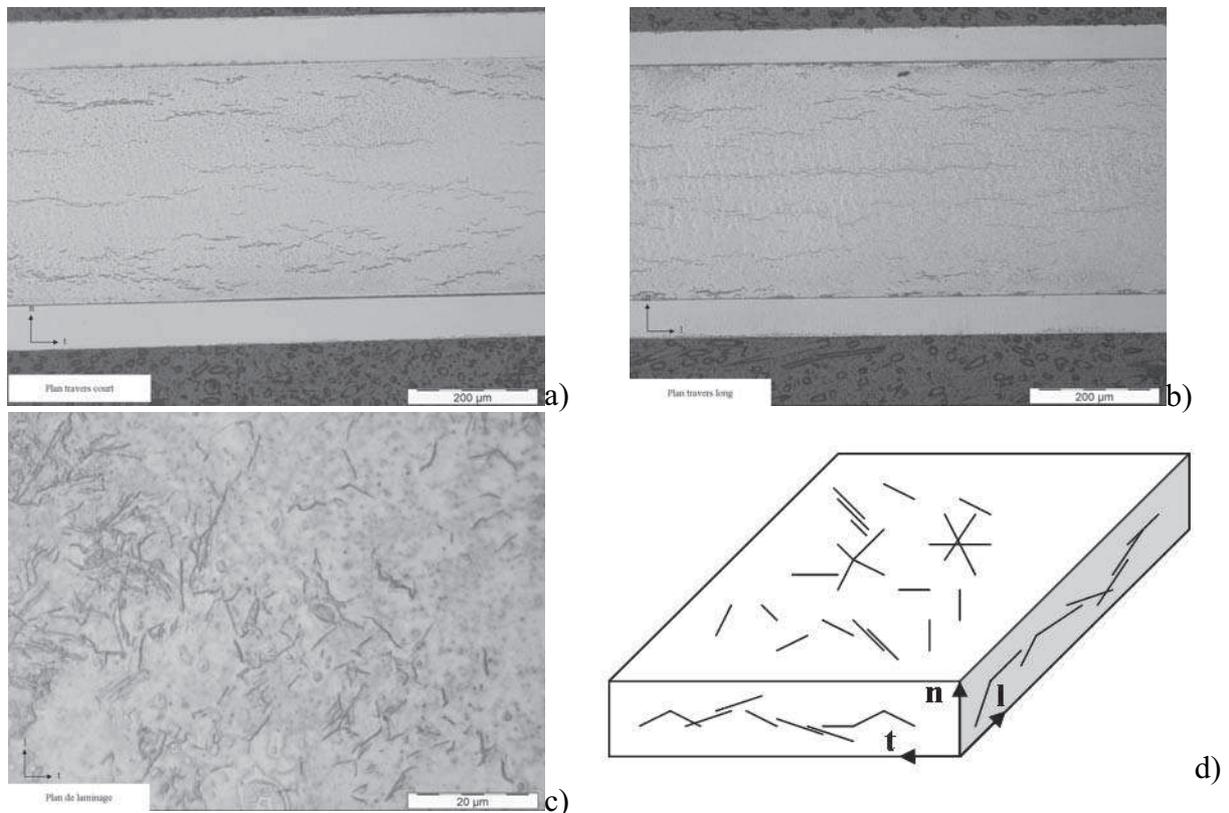


Figure III.1 – Micrographies optique d'une tôle de Zircaloy 4 recristallisée présentant des hydrures observés selon les trois plans d'observation de la tôle : travers court, travers long et plan de laminage. L'image (d) est une schématisation de la répartition spatiale des hydrures selon les trois plans d'observation.

III.1.1 Observations au microscope optique et au MEB

III.1.1.1 Trempe à l'eau

La Figure III.2a présente une observation par microscopie optique de l'échantillon trempé eau. Elle semble montrer une absence totale d'hydrures dans le plan travers court (n,t). En augmentant le grandissement, des "taches" de couleur plus foncées supposées être des hydrures sont devenues visibles (Figure III.2b).

Ce n'est qu'à l'échelle du MEB que nous avons pu distinguer (Figure III.2c) une distribution homogène d'hydrures que nous qualifierons de "mésoscopiques", dans le plan d'observation. Ces hydrures mésoscopiques, à un plus fort grossissement, se présentent sous la forme de plaquettes avec une longueur moyenne variant de **2 µm** à **10 µm** et une largeur moyenne de **quelques centaines de nanomètres** (Figure III.2d). Cependant certains hydrures de longueur plus importante ont adopté une forme en zigzag comme s'ils étaient composés d'un enchaînement de plusieurs hydrures de longueur plus faible (Figure III.2d). L'orientation

des hydrures mésoscopiques est assez aléatoire même si les hydrures en zigzag semblent être orientés selon le sens travers de l'éprouvette (Figure III.2c et Figure III.2d).

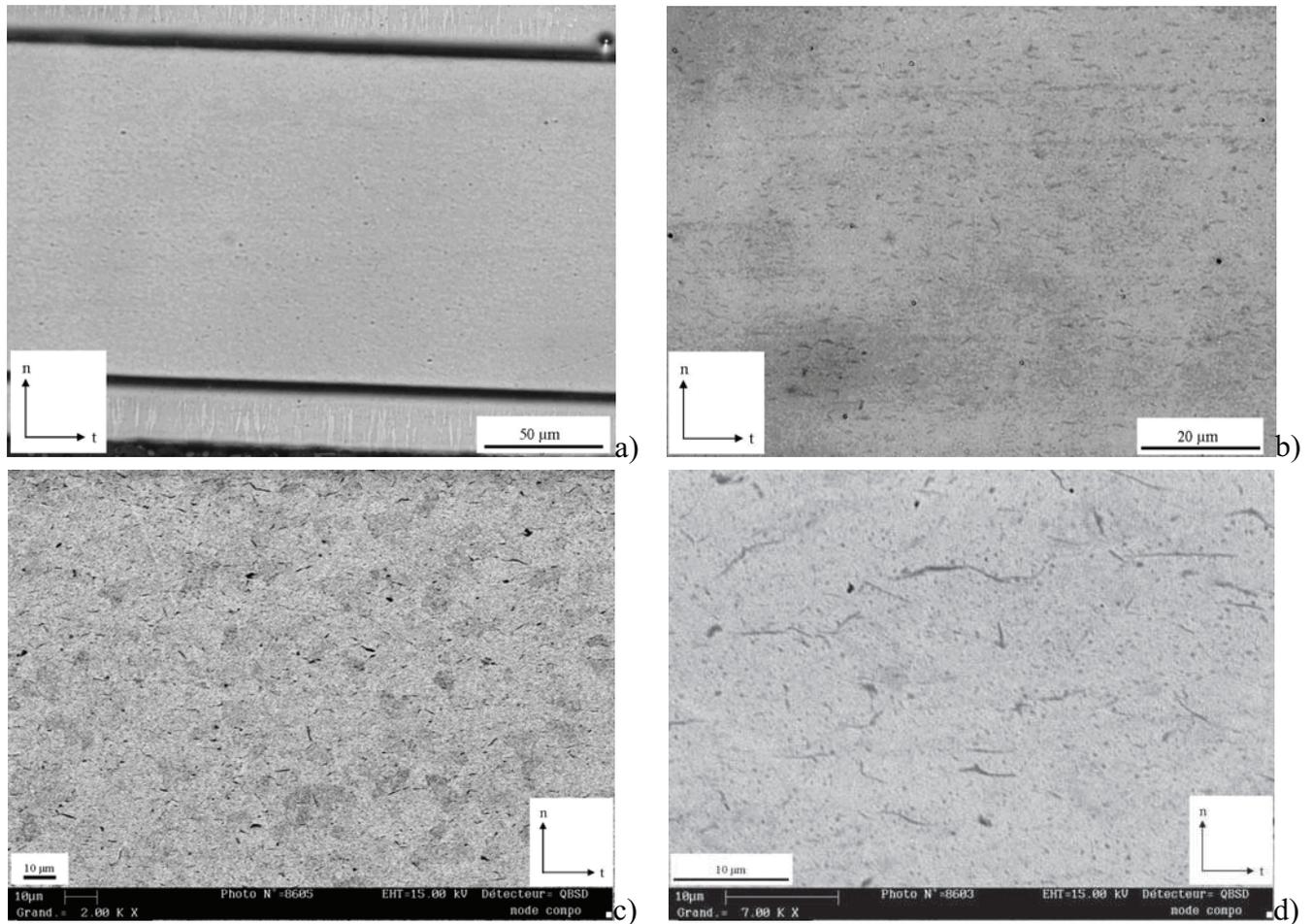


Figure III.2 – Micrographies optiques et MEB de l'échantillon trempé à l'eau (sans attaque spécifique pour révéler les hydrures).

III.1.1.2 Trempe air

La Figure III.3a montre une forte densité d'hydrures dans le plan (n,t), avec une distribution homogène tant dans l'épaisseur que dans le sens travers court de l'éprouvette. A cette échelle d'observation, la majorité des hydrures que nous qualifierons de "macroscopiques" sont orientés selon la direction traverse. Leur longueur moyenne varie de **10 μm à 70 μm**.

Aux plus forts grossissements, les hydrures macroscopiques, se révèlent être un agencement d'hydrures mésoscopiques plus petits (Figure III.3b). Leur longueur moyenne est comprise entre **2 μm et 10 μm**, leur largeur moyenne est de **quelques centaines de nanomètres**. Ces hydrures mésoscopiques s'empilent sur un plan d'habitat parallèle à la direction traverse courte de l'éprouvette qui coïnciderait probablement avec un plan de base cristallographique d'après la texture du matériau (Figure III.3c), alors que les hydrures mésoscopiques "individuels" sont orientés de manière plus aléatoire par rapport à cette direction.

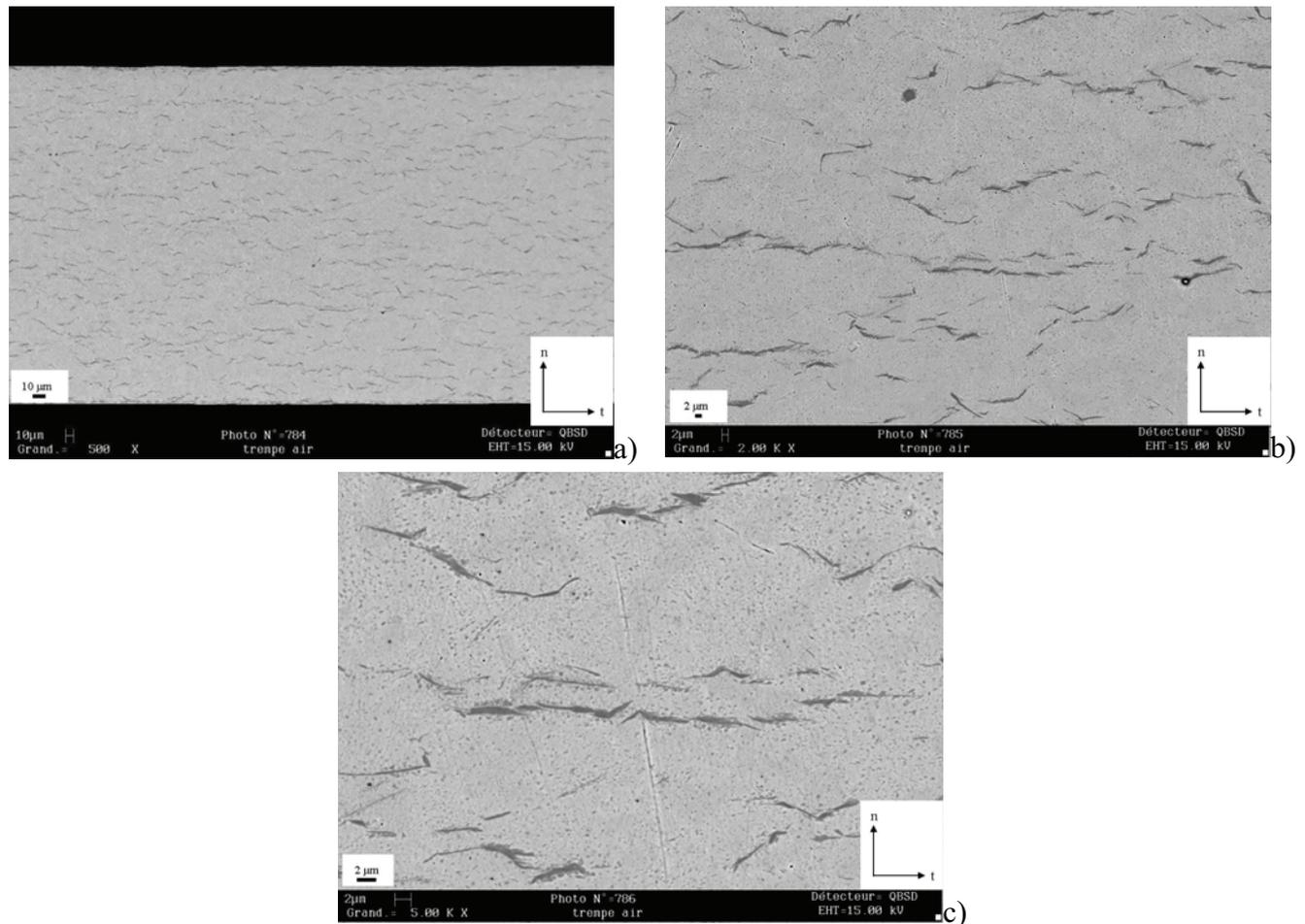


Figure III.3 - Micrographies optiques et MEB de l'échantillon trempé à l'air (sans attaque spécifique pour révéler les hydrures).

III.1.1.3 Refroidissement au four

L'échantillon refroidi au four présente une forte proportion de longs hydrures macroscopiques observables dès l'échelle de la microscopie optique (Figure III.4a). Leur distribution dans l'éprouvette est devenue hétérogène, du fait de la formation d'agglomérats d'hydrures macroscopiques précipités en bandes. Certains agglomérats d'hydrures peuvent atteindre une longueur approchant les **100 µm**, mais la longueur moyenne de la majorité des hydrures macroscopiques reste plutôt comprise entre **30 µm et 80 µm** (Figure III.4b). La micrographie MEB met en évidence que les hydrures macroscopiques résultent d'un agglomérat d'hydrures mésoscopiques ayant une longueur moyenne comprise entre **1 µm et 10 µm** et une largeur moyenne de **quelques centaines de nanomètres**. Dans cet échantillon, la majorité des hydrures sont orientés selon le sens travers de l'éprouvette.

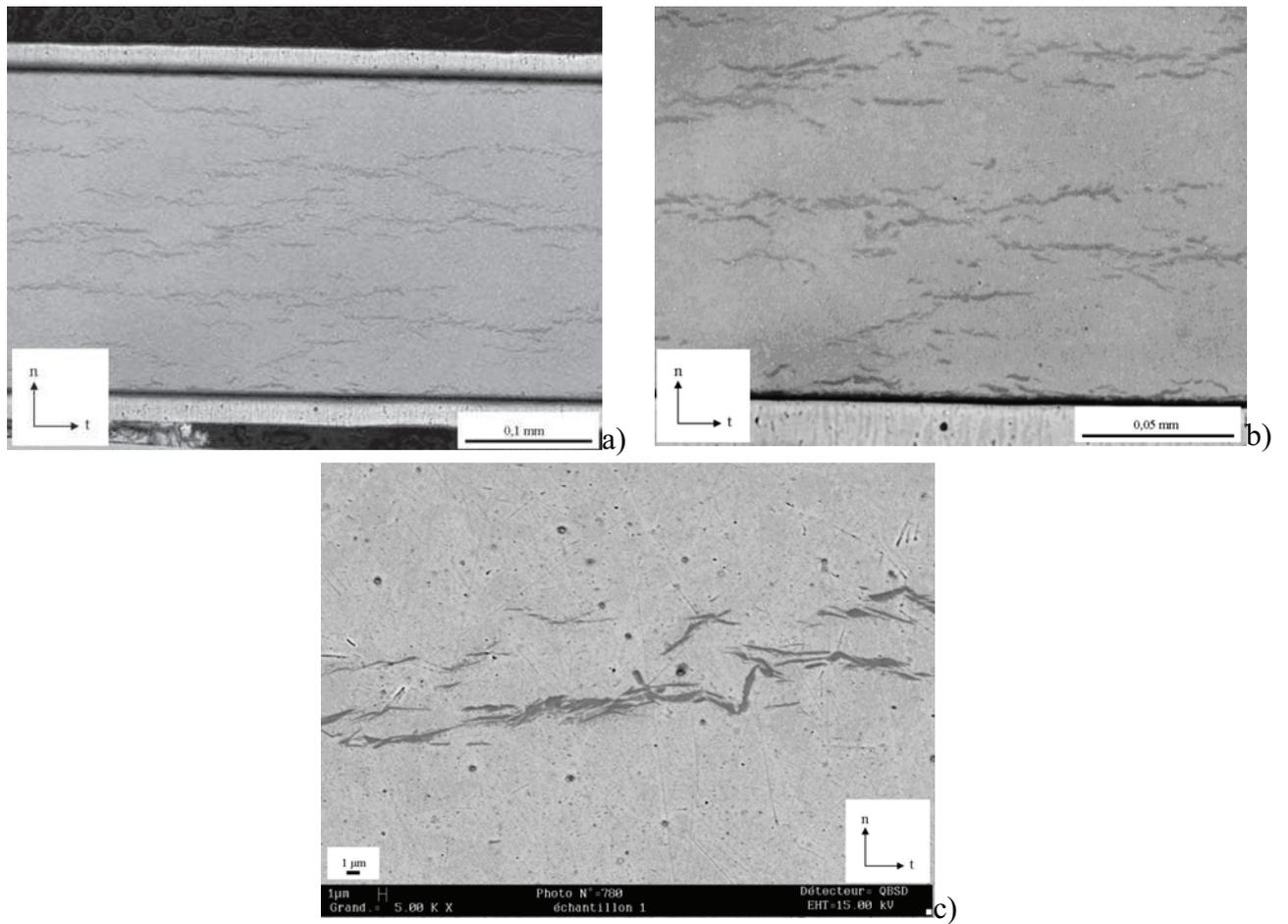


Figure III.4 - Micrographies optiques et MEB de l'échantillon refroidi à la vitesse de refroidissement du four (sans attaque spécifique pour révéler les hydrures).

III.1.1.4 Synthèse des observations au microscope optique et au MEB

Le Tableau III.1 présente un récapitulatif des résultats d'observations des hydrures en fonction de l'échelle d'observation et selon la vitesse de refroidissement appliquée :

	Hydrures macroscopiques	Hydrures mésoscopiques
Trempe eau	-	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \mu\text{m} < L < 10 \mu\text{m}$ $l =$ quelques centaines de nm ; • distribution homogène d'une majorité d'hydrures "individuels" dans le plan travers court (n,t) ; • forte densité d'hydrures ; • hydrures plus longs en forme de zigzag.
Trempe air	<ul style="list-style-type: none"> • $10 \mu\text{m} < L < 70 \mu\text{m}$; • distribution homogène dans le plan travers court (n,t). 	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \mu\text{m} < L < 10 \mu\text{m}$ $l =$ quelques centaines de nm ; • distribution homogène dans le plan travers court (n,t) ; • forte densité d'hydrures ; • empilement pour former un hydrure macroscopique.
Refroidissement au four	<ul style="list-style-type: none"> • $30 \mu\text{m} < L < 100 \mu\text{m}$; • distribution hétérogène caractérisée par une agglomération d'hydrures macroscopiques. 	<ul style="list-style-type: none"> • $1 \mu\text{m} < L < 10 \mu\text{m}$ $l =$ quelques centaines de nm ; • distribution hétérogène ; • densité plus faible ; • s'agglomèrent pour former un hydrure macroscopique.

Tableau III.1 – Récapitulatifs des résultats d'observation au microscope optique et au MEB des hydrures dans les échantillons trempés eau, air et refroidis au four.

La variation de la vitesse de refroidissement semble avoir influencé deux caractéristiques principales de la précipitation des hydrures à l'échelle macro et mésoscopique.

Le premier effet est **la variation de la densité et de la distribution des hydrures en fonction de la vitesse de refroidissement**. En effet, les trempes ont produit une forte densité d'hydrures, répartis de manière homogène dans le plan (n,t). Ce résultat confirme qu'un refroidissement rapide conduit à un taux de germination élevé et à une précipitation indépendante des précipités dans le volume (sans effet auto catalytique qui sera évoqué dans le prochain paragraphe). Par ailleurs, ce type de vitesse de refroidissement devrait favoriser la formation de phases métastables au détriment de phases stables en présence d'une solution solide sursaturée en solutés.

En revanche, le refroidissement au four a produit une densité d'hydrures plus faible, qui sont distribués de manière hétérogène dans le plan travers court et formant des regroupements d'hydrures. Il est bien connu qu'un refroidissement lent favorise l'agglomération de précipités ou encore leur coalescence.

Les résultats d'observation indiquent également **une augmentation progressive de la taille des hydrures macroscopiques lorsque la vitesse de refroidissement diminue**. A première vue, cette évolution semble traduire un phénomène de coalescence des hydrures, c'est-à-dire une croissance préférentielle d'hydrures qui ont atteint une taille critique au détriment d'autres hydrures de taille plus faible. Mais en examinant les hydrures à l'échelle du MEB, le problème semble être beaucoup plus complexe car les hydrures macroscopiques sont en réalité des empilements d'hydrures mésoscopiques dont la longueur ne dépasse pas les 10 μm (Tableau III.1). De plus, l'arrangement des hydrures mésoscopiques se fait toujours selon le sens travers, ce qui indique une forte interaction entre les hydrures mésoscopiques d'un empilement. Une première explication possible de tels empilements a été donnée par Perovic et al. [31] qui supposent que la précipitation s'accompagne d'un champ de contrainte induit. Par des estimations numériques de l'énergie élastique d'interaction entre précipités, les auteurs ont évalué la possibilité d'existence de différents arrangements entre précipités. Leurs résultats laissent penser que l'arrangement le plus stable semble être la configuration où les précipités s'empilent selon leur sens long. Une telle configuration est la conséquence directe d'une germination influencée par le champ de déformation associé à un précipité préexistant. En effet, les auteurs supposent que les premiers précipités sont produits par germination homogène ou hétérogène alors que la germination des précipités suivants s'est produite sous l'effet du champ de déformation de leurs prédécesseurs et donc de manière hétérogène. Ce processus est connu sous le nom de **germination auto catalytique**.

Les hydrures mésoscopiques sont également caractérisés par une longueur moyenne qui est indépendante du mode de refroidissement, puisque quelle que soit la vitesse de refroidissement, les hydrures mésoscopiques ont toujours une longueur moyenne comprise entre 1 μm et 10 μm (Tableau III.1). Ainsi, à l'échelle macroscopique, les changements de modes de refroidissement affectent seulement la répartition spatiale des hydrures mésoscopiques sans modifier, pour autant, leurs caractéristiques morphologiques.

Pour obtenir une compréhension plus complète du processus de précipitation des hydrures, il reste à déterminer la structure des hydrures mésoscopiques et l'origine de leur interaction qui conduit à la formation de longues chaînes d'hydrures macroscopiques dans le sens travers lors des refroidissements lents. Pour cela des observations au microscope électronique en transmission ont été réalisées.

III.1.2 Observations au MET des échantillons refroidis à différentes vitesses de refroidissement

Afin d'obtenir des renseignements sur le comportement des hydrures à une échelle microscopique, des observations au MET ont été entreprises sur des lames minces prélevées dans le plan de laminage de la tôle de Zircaloy 4 à l'état recristallisé.

Dans la suite du texte, les termes suivants seront utilisés pour désigner les différentes catégories d'hydrures selon leur lieu de précipitation :

- **intragranulaire** :

- **type I** : un hydrure qui a germé au sein d'un grain sans être forcément proche d'un joint de grains et dont la croissance s'est faite à l'intérieur du périmètre du grain (délimité par les joints de grains) ;

- **type II** : un hydrure qui a germé dans le joint de grains et qui a évolué vers l'intérieur du grain.

- **intergranulaire** : un hydrure qui a germé dans le joint de grains et qui a évolué le long du joint de grains.

- **transgranulaire** : un hydrure qui a germé au sein d'un grain mais dont la croissance a conduit à traverser un joint de grains.

III.1.2.1 Trempe à l'eau

A la suite de la trempe eau, la plupart des hydrures présents dans l'échantillon appartiennent à la catégorie intragranulaire de type I ou II. Ils sont distribués de manière homogène à l'échelle de la lame mince. Ils présentent une taille sensiblement identique et leur orientation semble être dictée par la cristallographie de la matrice.

III.1.2.1.1 Hydrures intragranulaires de type I

La Figure III.5 présente un grain de Zircaloy 4 contenant de nombreux hydrures intragranulaires de type I, c'est-à-dire ceux qui ont germé au milieu du grain. Ces hydrures intragranulaires de type I ont une morphologie de plaquettes dont la longueur varie entre **0,1 μm à 1 μm** . Dans le plan perpendiculaire à leur longueur, leur taille est de l'ordre de **quelques dizaines de nanomètres**. Les hydrures qui ont précipité dans le même grain sont, pour la plupart, parallèles entre eux, néanmoins dans certains grains on y distingue trois variantes d'orientation qui sont approximativement à 120 °C l'une de l'autre (Figure III.5c). Une analyse de trace de ces hydrures par la technique de LACBED (Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction) a montré que ces hydrures intragranulaires de type I sont orientés suivant la famille de directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ de la matrice $\text{Zr}\alpha$ et que leurs facette se situent dans des plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}_{\text{Zr}}$ et dans le plan de base (0001). Étant donné leur faible taille, le microscope optique ou encore le MEB ne peuvent que difficilement révéler leur présence.

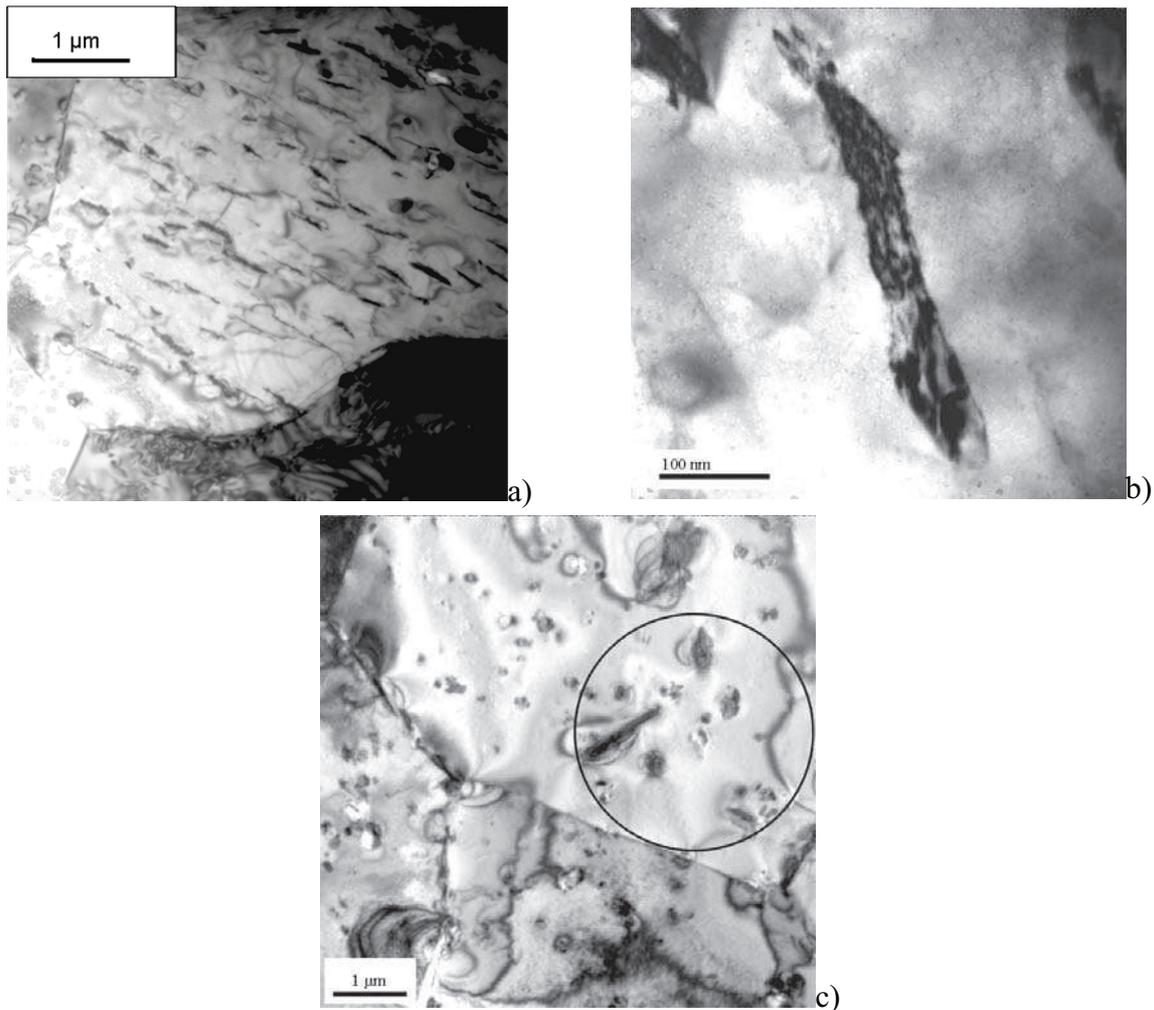


Figure III.5 – Micrographie MET (a) d'un grain de Zircaloy 4 contenant des hydrures intragranulaires de type I orientés tous suivant la même direction et (b) d'un hydrure intragranulaire de type I en forme de plaquette.

III.1.2.1.2 Hydrures intragranulaires de type II

En plus des hydrures intragranulaires qui ont germé à l'intérieur du grain, des hydrures **intragranulaires de type II** ont également été observés (Figure III.6). Il s'agit de ceux qui ont germé au niveau d'un joint de grains et qui ont évolué **vers l'intérieur du grain**. Ces derniers ont la même morphologie, la même taille moyenne et sont orientés de la même façon que les hydrures intragranulaires de type I. En proportion, leur nombre est beaucoup plus faible que celui des hydrures intragranulaires de type I.

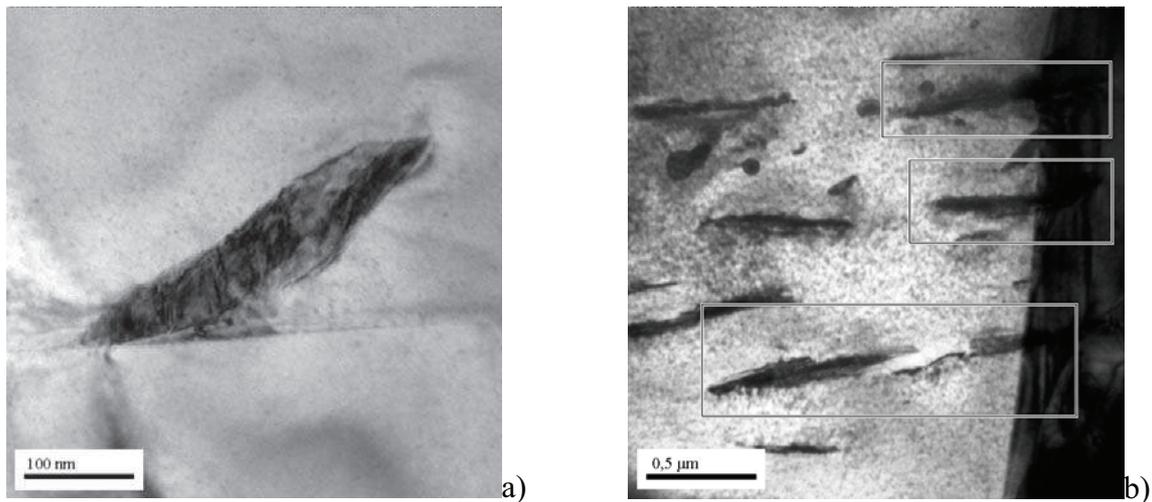


Figure III.6 – Micrographies MET d'hydrures intragranulaires de type II.

Au voisinage de la majorité d'hydrures intragranulaires, des **lignes de contraste** ont été observées (Figure III.7). En général, leur présence indique une déformation locale du réseau de la matrice due à un désaccord de paramètres de maille entre le réseau de l'hydrure et celui de la matrice.

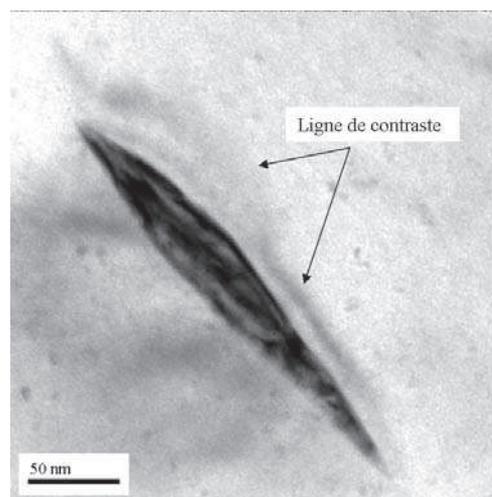


Figure III.7 – Micrographie MET montrant un hydrure entouré de lignes de contraste. Cette présence atteste d'une déformation locale du réseau de la matrice.

III.1.2.1.3 Détermination structurale des phases d'hydrures

Nous avons ensuite cherché à identifier la nature cristallographique des hydrures présents dans l'échantillon. C'est pourquoi, une étude de diffraction électronique a été entreprise. Elle a révélé que les hydrures de longueur inférieure à 500 nm présentent des clichés de diffraction qui n'ont pas pu être indexés en utilisant les données cristallographiques des phases d'hydrures déjà connues, c'est-à-dire γ , δ ou encore ϵ . En revanche, les hydrures dont la longueur dépasse les 500 nm sont associés à la phase métastable γ (Figure III.8), les phases stables δ et ϵ n'ont pas été détectées dans cet échantillon trempé eau.

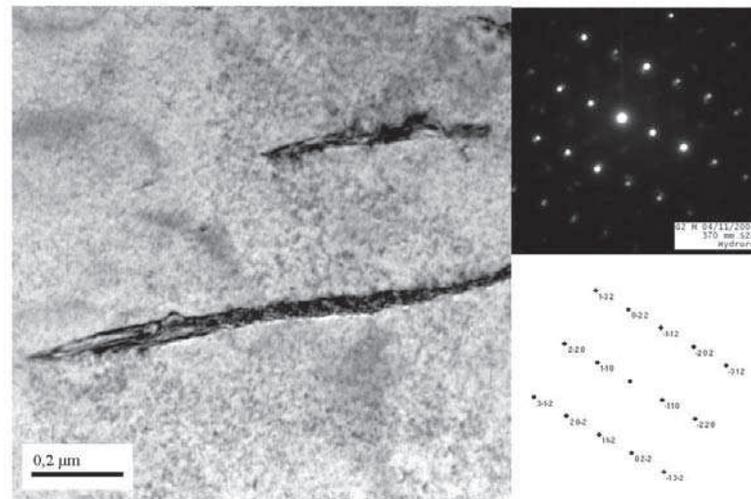


Figure III.8 – Identification de la phase d'hydrure γ au sein de l'échantillon trempé eau. Cliché de diffraction de l'hydrure γ selon l'axe de zone $[111]_{\gamma}$.

Ainsi, dans l'échantillon trempé à l'eau, un fort taux d'hydrures intragranulaires (de type I et II) a été observé, ce qui est caractéristique d'une germination homogène. Quel que soit le site de germination des hydrures (au sein du grain ou au joint de grains), leur taille et leur morphologie sont comparables. Étant donné la faible taille de ces hydrures, il n'est donc pas surprenant qu'ils soient difficilement observables par microscopie optique ou au MEB.

L'identification de la nature cristallographique des hydrures montre la présence de la phase métastable γ pour les hydrures qui ont une longueur supérieure à 500 nm environ ainsi qu'une phase d'hydrures de longueur inférieure à 500 nm et dont la nature cristallographique n'a pas pu être identifiée.

III.1.2.2 Trempe à l'air

Dans cette série de lames minces, les hydrures **intragranulaires de type I** sont moins nombreux en proportion que dans l'échantillon trempé eau. On distingue en revanche un nombre plus important d'**hydrures intragranulaires de type II** ainsi que la présence d'**hydrures intergranulaires**.

III.1.2.2.1 Hydrures intragranulaires de type I et II

La morphologie des hydrures **intragranulaires de type I** (Figure III.9) est très similaire à celle observée dans l'échantillon trempé eau. Leur répartition spatiale ainsi que leur taille (Longueur et largeur) restent homogènes à l'échelle d'un grain. Leur longueur moyenne est d'environ **1 μm** et leur largeur de quelques **dizaines de nanomètres**.

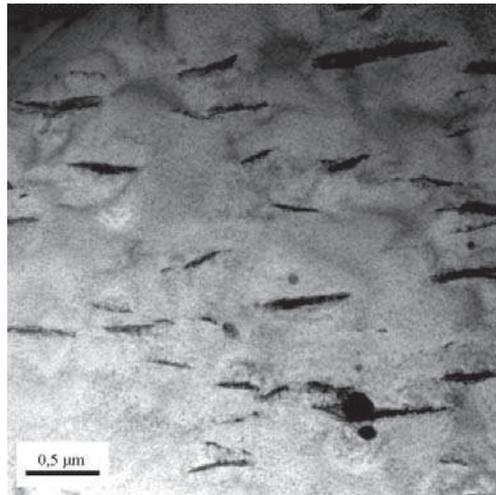


Figure III.9 – Micrographie MET illustrant des hydrures intragranulaires de type I dans l'échantillon refroidi à l'air.

En revanche la taille des hydrures **intragranulaires de type II** a eu une augmentation significative par rapport celle des hydrures observés dans l'échantillon trempé eau (Figure III.10). Les micrographies MET révèlent que leur longueur moyenne peut atteindre les **4 µm** et leur largeur peut être supérieure à **500 nm**. Étant donné leur taille, ils correspondent vraisemblablement aux "petits" hydrures observés au MEB (Figure III.2d, Figure III.3c, Figure III.4c)

De tels hydrures intragranulaires de type II sont souvent accompagnés de lignes de dislocations dans leur voisinage proche. Cette observation a déjà été reportée par d'autres auteurs [4, 6, 7], qui ont observé que la croissance de l'hydrure s'accompagne, au-delà d'une certaine taille du précipité, d'émission d'un réseau de dislocations appelées dislocation d'**accommodation** ou de "**misfit**". Ces lignes de dislocation peuvent être distinguées d'autres dislocations par leur lieu de germination qui est au contact du précipité. Souvent elles se présentent comme des lignes reliées à l'une des extrémités de l'hydrure (Figure III.11). Certains auteurs interprètent [7] l'apparition de ces lignes de dislocations comme un changement de la nature de l'interface hydrure/matrice. En effet, lorsque le désaccord des paramètres entre l'hydrure et la matrice devient trop élevé au cours de la croissance de l'hydrure, l'énergie élastique est réduite par un relâchement des distorsions du réseau grâce à la production de dislocations réparties périodiquement, générant ainsi une interface hydrure/matrice qui sera considérée comme **semi-cohérente**. Cette relaxation de la contrainte élastique devrait réduire notablement l'interaction du précipité avec une contrainte extérieure.

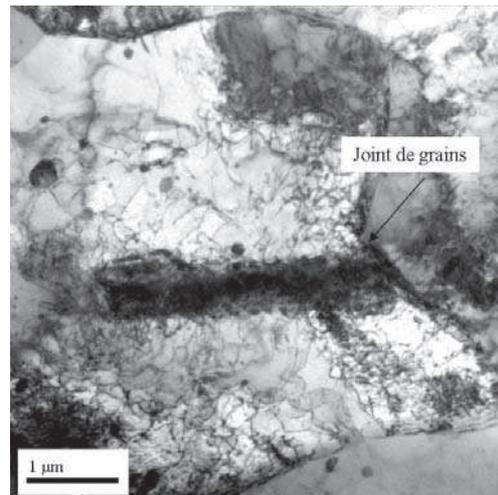


Figure III.10 – Micrographie MET de l'échantillon trempé air présentant un hydrure intragranulaire de type II avec une morphologie de plaquette.

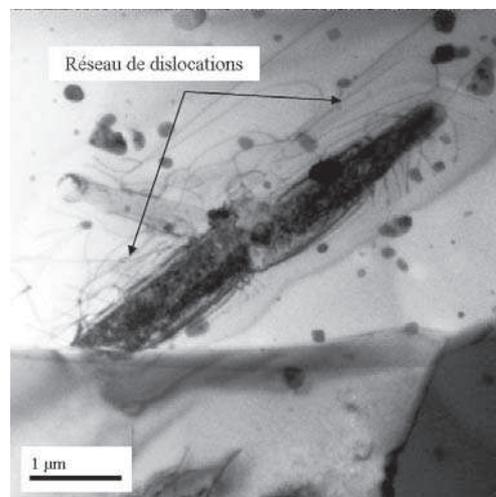


Figure III.11 – Micrographie MET d'un hydrure intragranulaire de type II avec son réseau de dislocations d'accommodation.

III.1.2.2.2 Hydrures intergranulaires

Les **hydrures intergranulaires** constituent une nouvelle catégorie d'hydrures observés dans l'échantillon trempé air. Deux micrographies MET de tels hydrures sont présentées sur la Figure III.12.

Ces hydrures ont soit une morphologie de longue plaquette qui "épouse" la forme du contour du joint de grain à partir duquel ils ont germé comme le montre la Figure III.12a, soit ils semblent être dans leur tout premier stade de développement comme le montre la Figure III.12b, du fait de leur très faible taille. La longueur moyenne des longs hydrures intergranulaires est de l'ordre de **2 µm** avec une largeur de **70 nm**. Les petits hydrures intergranulaires ne dépassent pas les **90 nm** de longueur et leur largeur est de même ordre de grandeur.

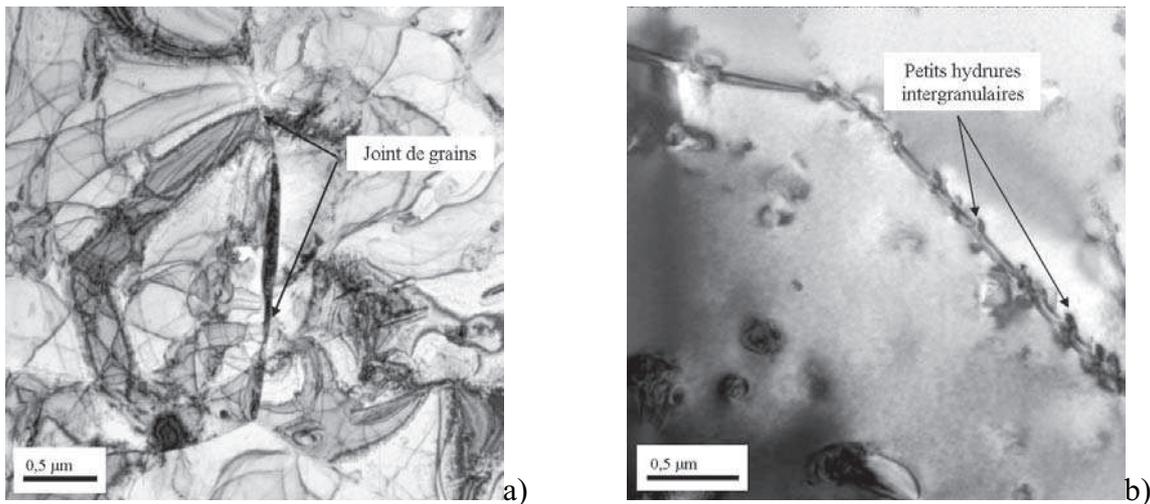


Figure III.12 – Micrographies MET (a) d'un hydrure intergranulaire en forme de longue plaquette et (b) des germes d'hydrures le long d'un joint de grain avec une zone au voisinage du joint de grain dépourvue d'autres hydrures.

Sur la Figure III.12b on peut également noter, dans un périmètre proche des hydrures intergranulaires, la présence d'une bande totalement dépourvue d'autres hydrures. L'existence de cette bande peut être expliquée en considérant que la précipitation s'amorce en premier lieu sur le joint de grain, les régions proches de ce joint de grains subiraient un appauvrissement en atomes d'hydrogène, ce qui rendrait plus difficile dans ces régions la germination d'autres hydrures.

III.1.2.2.3 Détermination structurale des phases d'hydrures

Cette étude morphologique est encore une fois suivie d'une étude de diffraction électronique afin de corréliser la morphologie des hydrures avec leur nature cristallographique. L'identification des petits hydrures intragranulaires s'est avéré une nouvelle fois infructueuse alors que les hydrures dont la longueur dépasse les 500 nm sont toujours associés à la phase γ (Figure III.13). Ce résultat reste valable quelle que soit la catégorie d'hydrures. La phase δ a été détectée dans l'échantillon trempé air (Figure III.14) mais sa proportion reste faible par rapport à celle des hydrures γ ou encore à celle des petits hydrures non identifiés.

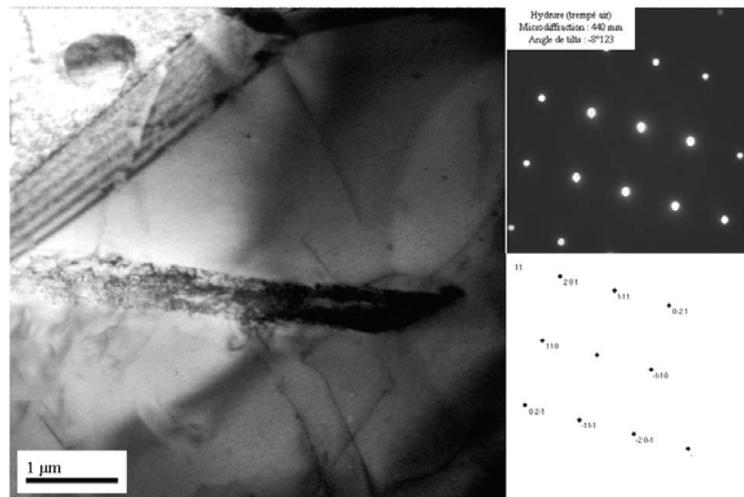


Figure III.13 – Identification de la phase γ par la technique de la microdiffraction électronique dans l'échantillon trempé air. L'axe de zone étudié est $[112]_{\delta}$.

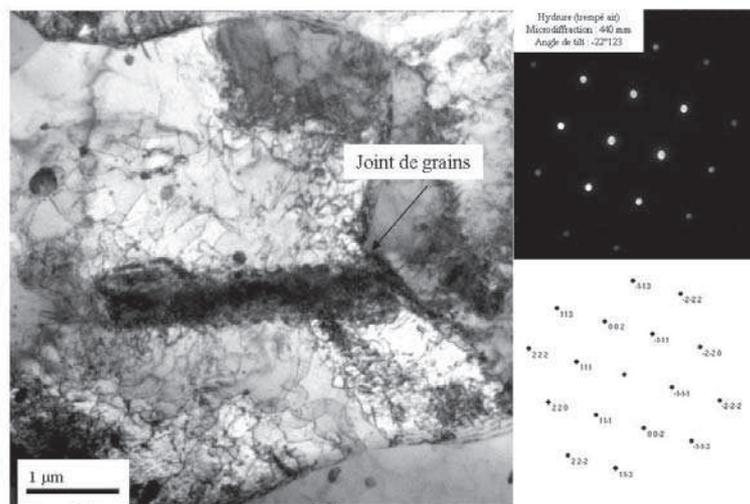


Figure III.14 - Identification de la phase δ par la technique de la microdiffraction électronique dans l'échantillon trempé air. L'axe de zone étudié est $[\bar{1}10]_{\delta}$.

Ainsi, dans l'échantillon trempé air, on retrouve à la fois des hydrures **intragranulaires** (de **type I et II**) et des hydrures **intergranulaires**. La taille moyenne des hydrures intragranulaires de type I reste sensiblement la même que celle observée dans l'échantillon trempé eau. Leur distribution reste homogène à l'échelle du grain, mais leur nombre a diminué par rapport à l'échantillon trempé eau. Les changements les plus notables concernent les hydrures intragranulaires de type II. En plus de l'augmentation de leur taille moyenne dans l'échantillon trempé air, on remarque également que certains d'entre eux ont dans leur voisinage proche un réseau de dislocations dues certainement à une relaxation de contrainte de la matrice.

Les clichés de diffractions ont montré que :

- les petits hydrures intragranulaires de type I dont la longueur ne dépasse pas les 500 nm ne correspondent à aucune des phases d'hydrures déjà identifiées dans la littérature ;

- les autres hydrures intragranulaires de type I ou II correspondant à la phase métastable γ ;
- les plaquettes d'hydrures intergranulaires de longueur supérieure à 3 μm correspondent à la phase stable δ ;
- les hydrures ε sont toujours absents de cet échantillon.

III.1.2.3 Refroidissement four

Les premiers examens au MET montrent la présence de trois catégories d'hydrures, les **intragranulaires de type I et II**. Leur longueur et largeur moyenne ont peu varié par rapport à celles estimées dans les échantillons trempés. Des hydrures **intergranulaires** et des hydrures **transgranulaires** sont également présents.

III.1.2.3.1 *Hydrures intragranulaires de type I et II*

Hydrures intragranulaires de type I

Dans l'échantillon à refroidissement lent, les hydrures **intragranulaires de type I** ont une longueur qui varie entre **80 nm** et **1 μm** et leur largeur est en moyenne de **quelques dizaines de nanomètres**. Ces valeurs restent comparables à celles des échantillons trempés. En revanche, la densité des hydrures intragranulaires de type I a notablement diminué (Figure III.15a) et leur distribution en taille est devenue hétérogène à l'échelle du grain (Figure III.15a). De plus, dans certains grains les hydrures intragranulaires de type I ne sont plus orientés parallèlement entre eux au sein d'un grain. Comme le laisse supposer la Figure III.15b, les hydrures intragranulaires sont vraisemblablement orientés selon les 3 directions denses $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du plan basal.

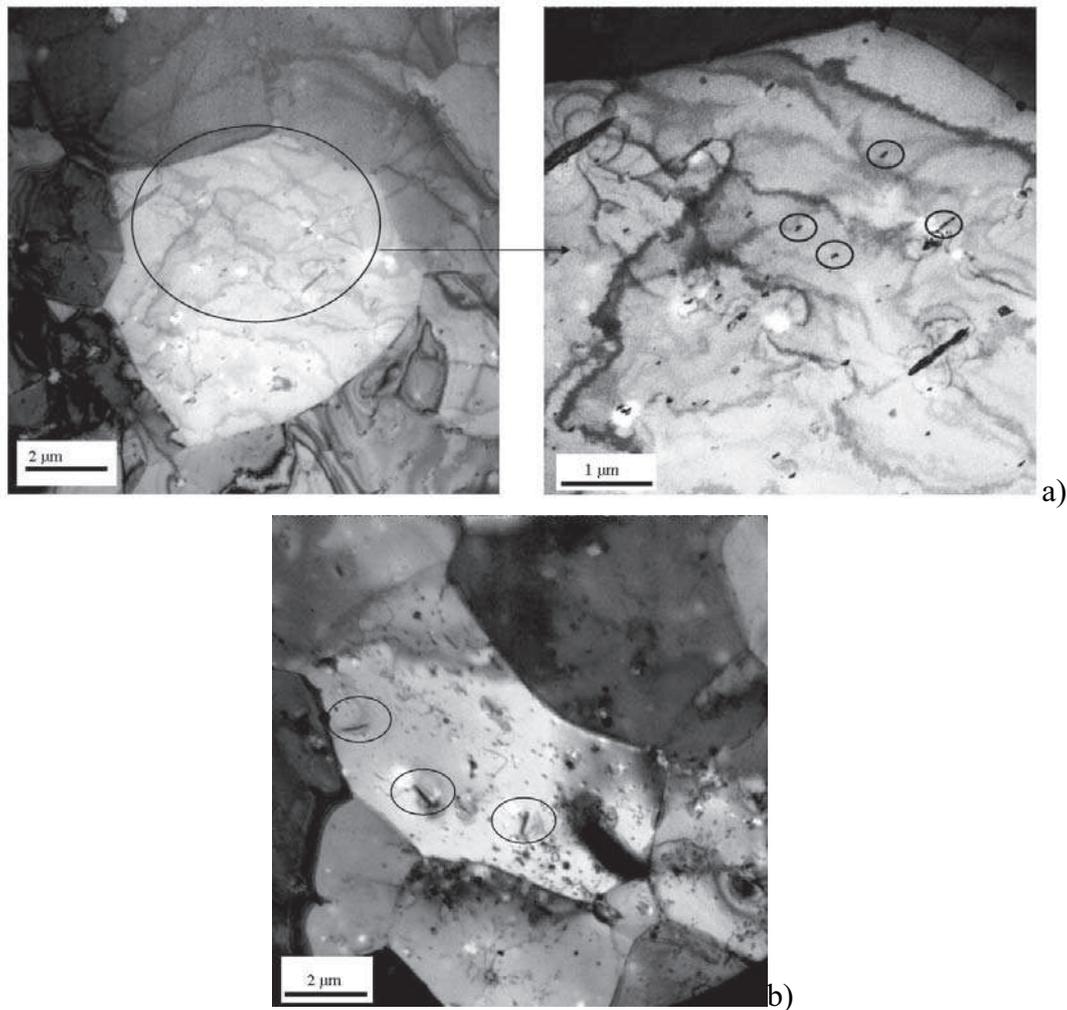


Figure III.15 – Micrographies MET de deux grains de Zircaloy 4 à l'état recristallisé : a) présente un grain contenant des hydrures intragranulaires de taille très hétérogène orientés parallèlement entre eux. La micrographie b) présente un grain avec des hydrures qui sont vraisemblablement orientés selon les trois directions denses $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du plan de base de la matrice.

Hydrures intragranulaires de type II

Les hydrures **intragranulaires de type II** ont augmenté en densité dans cet échantillon. Un certain nombre d'entre eux commence à présenter une longueur supérieure à **5 µm** et une largeur de plus de **350 nm**. Ils traversent alors le grain de part en part (Figure III.16) puisque la taille moyenne des grains dans le Zircaloy 4 à l'état recristallisé varie entre 5 µm et 10 µm (Cf II.1.1). Avec une telle longueur, ces hydrures pourraient bien correspondre aux hydrures mésoscopiques observés au MEB. Cependant, contrairement aux observations de microscopie optique et MEB qui révèlent des empilements ou enchaînements d'hydrures mésoscopiques, la disposition de ces hydrures à l'échelle du MET semble être assez indépendante. De surcroît, ces hydrures sont souvent uniques dans un grain. Il est souvent difficile de déceler la présence d'autres hydrures dans leur voisinage proche, comme si la croissance de ces hydrures s'était faite au détriment d'autres hydrures ce qui est compatible avec le phénomène de coalescence.

Du fait de leur taille importante, la croissance de ces hydrures est souvent accompagnée d'un réseau de dislocations ce qui semble indiquer qu'il resterait peu de contraintes résiduelles autour d'eux (Figure III.17).

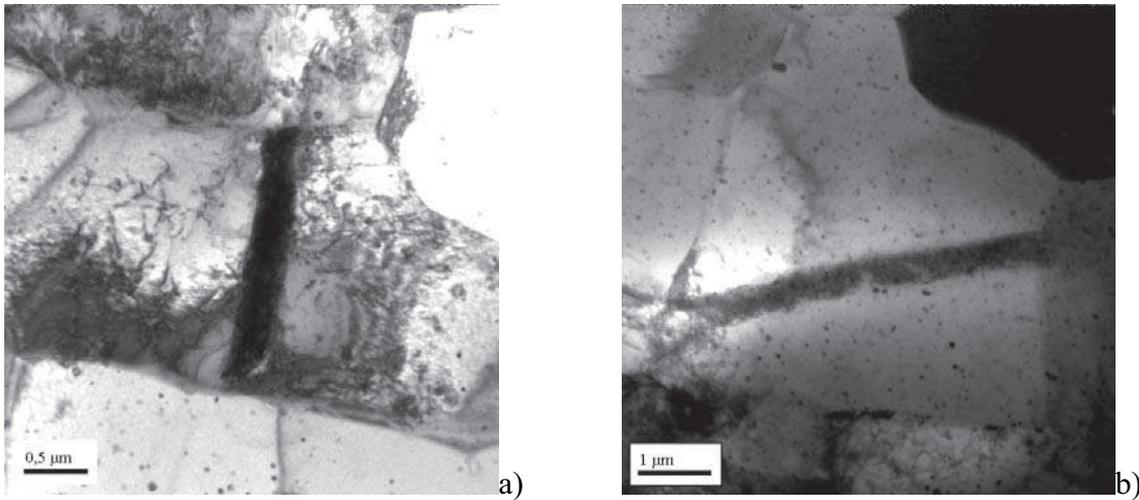


Figure III.16 – Micrographie MET d'hydrures intragranulaires de type I qui traversent le grain de part en part dans l'échantillon à refroidissement lent.

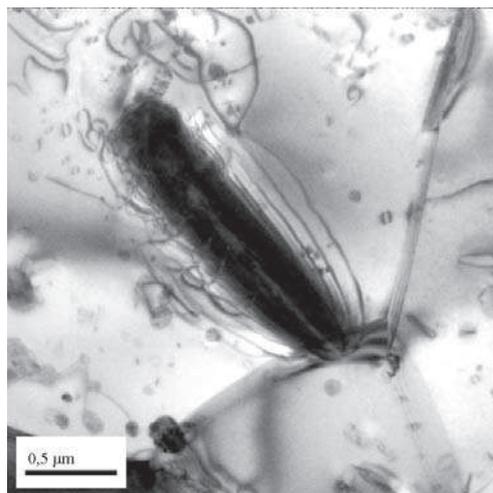


Figure III.17 – Micrographie MET d'un hydrure intragranulaire de type II avec son réseau de dislocations dit de "misfit" dans un échantillon refroidi lentement.

D'autres hydrures intragranulaires de type II avec une morphologie de longues plaquettes très fines ont été observés (Figure III.18). Leur longueur varie de **1,5 μm à plus de 6 μm** avec une largeur moyenne de **180 nm** environ. Du fait de leur longueur, ils pourraient aussi correspondre aux hydrures mésoscopiques observés au MEB. Contrairement aux hydrures intragranulaires "massifs", plusieurs de ces hydrures en forme de longues plaquettes très fines peuvent être présents dans un même grain. La présence de dislocations au voisinage de ces hydrures est beaucoup moins prononcée qu'autour des hydrures massifs.

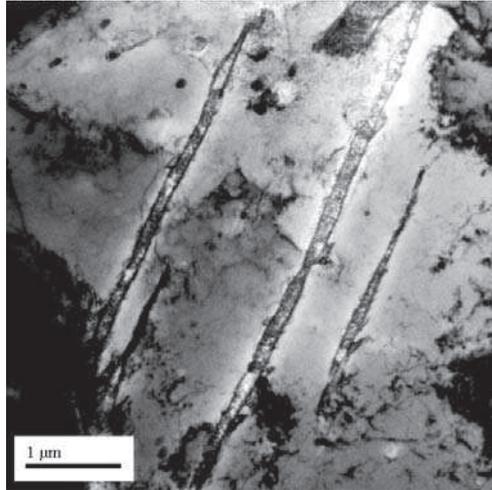


Figure III.18 – Micrographie MET des hydrures intragranulaires de type II en forme de longues plaquettes très fines.

III.1.2.3.2 Hydrures intergranulaires

Bien que très peu nombreux, quelques hydrures **intergranulaires** ont tout de même été observés dans l'échantillon à refroidissement lent. Ces hydrures intergranulaires ont une morphologie de plaquettes plus ou moins larges (Figure III.19). Ils ont généralement une largeur de **quelques centaines de nanomètres** mais de longueur très variable comprise entre **1 µm à 11 µm**. Ainsi, ces hydrures intergranulaires ont aussi pu être observés à l'échelle du MEB. Les plus imposants ont engendré un réseau de dislocations d'accommodation autour d'eux (Figure III.19).

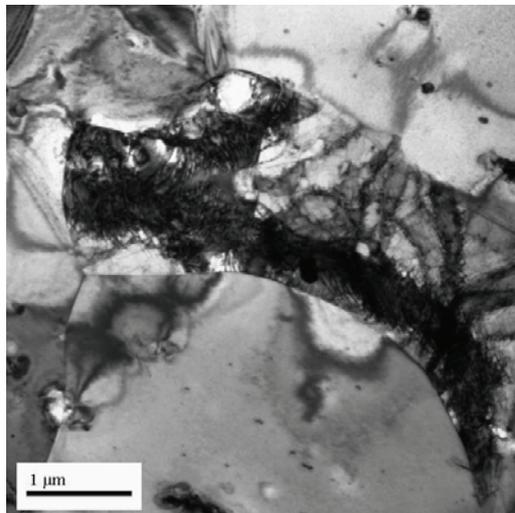


Figure III.19 – Micrographies MET montrant un hydrure intergranulaire en forme de grande plaquette dans l'échantillon refroidi lentement.

III.1.2.3.3 Hydrures transgranulaires

Les hydrures transgranulaires constituent la dernière catégorie d'hydrures observée dans l'échantillon refroidi lentement. Ils se présentent sous forme de grandes plaquettes qui traversent au moins deux grains consécutifs. Leur nombre est très faible en comparaison de celui d'hydrures intragranulaires et intergranulaires. Leur longueur varie de **4 μm** à plus de **10 μm** et ils ont environ **quelques centaines de nanomètres** de largeur (Figure III.20). Étant donné leur taille, ils correspondent probablement, eux aussi, aux hydrures mésoscopiques observés par la microscopie optique et au MEB.

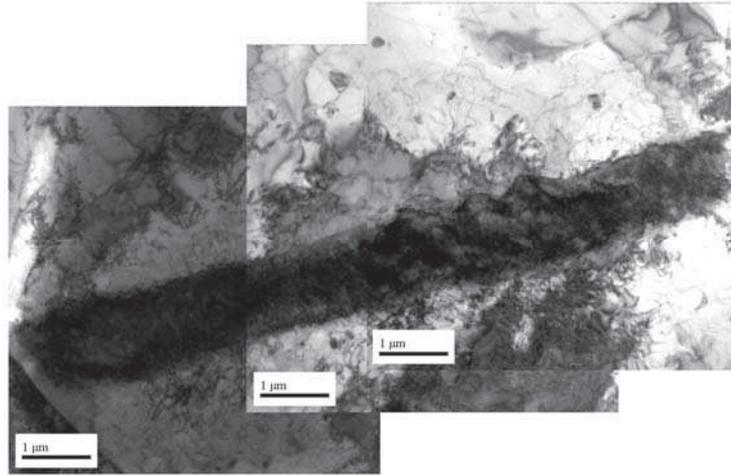


Figure III.20 – Micrographie MET d'un hydrure transgranulaire dans un échantillon refroidi lentement.

Comme dans le cas des hydrures intragranulaires qui traversent le grain de part en part, les grains contenant les hydrures transgranulaires sont généralement dépourvus d'autres hydrures.

La Figure III.20 révèle également que les grains traversés par l'hydrure transgranulaire ont un taux d'écrouissage relativement important. Cela se traduit par la présence de nombreuses lignes de dislocations au sein du grain.

III.1.2.3.4 Détermination structurale des phases d'hydrures

Dans cet échantillon ayant subi un refroidissement lent, l'étude de diffraction électronique a révélé que certains hydrures intragranulaires de type II qui traversent le grain de part en part ainsi que les hydrures transgranulaires correspondent à la phase stable δ . La proportion de phase δ a donc augmenté par rapport à la trempe air et cette augmentation s'est faite au détriment des petits hydrures intragranulaires. Les hydrures de longueur comprise entre 500 nm et 3 μm environ semblent correspondre à la phase γ . Enfin, la nature cristallographique des petits hydrures intragranulaires de type I ou II reste non identifiée.

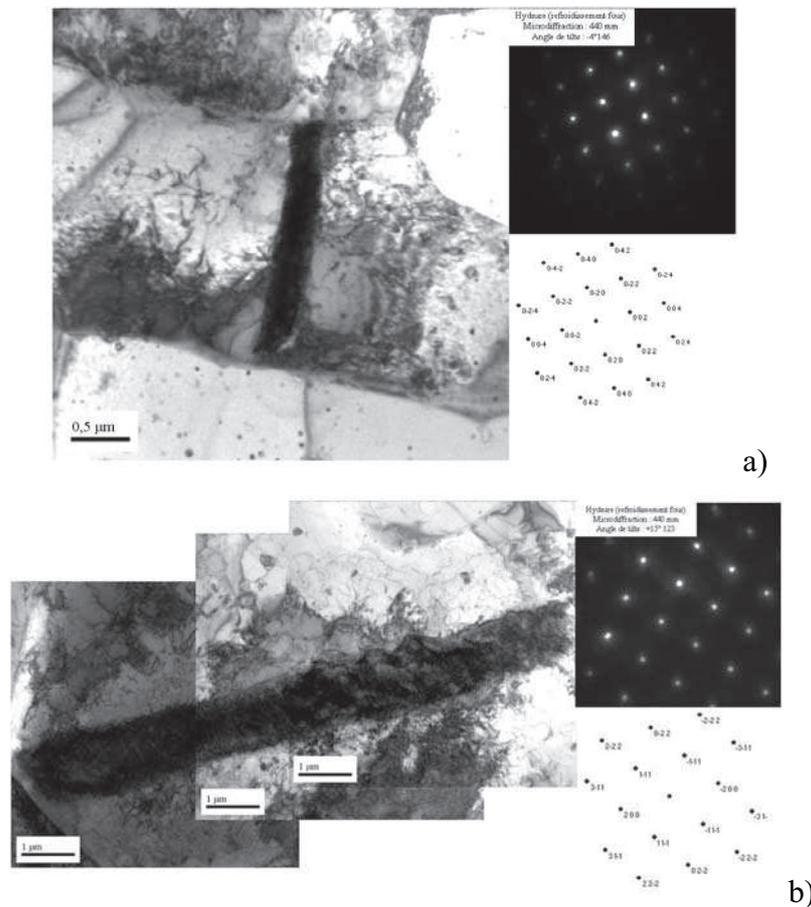


Figure III.21 – Identification d'un hydrure (a) intragranulaire de type II et d'un hydrure (b) transgranulaire comme étant de type δ par la technique de la microdiffraction. Le cliché de diffraction (a) est obtenu selon l'axe de zone $[001]_{\delta}$ et le cliché de diffraction (b) est suivant l'axe de zone $[01\bar{1}]_{\delta}$.

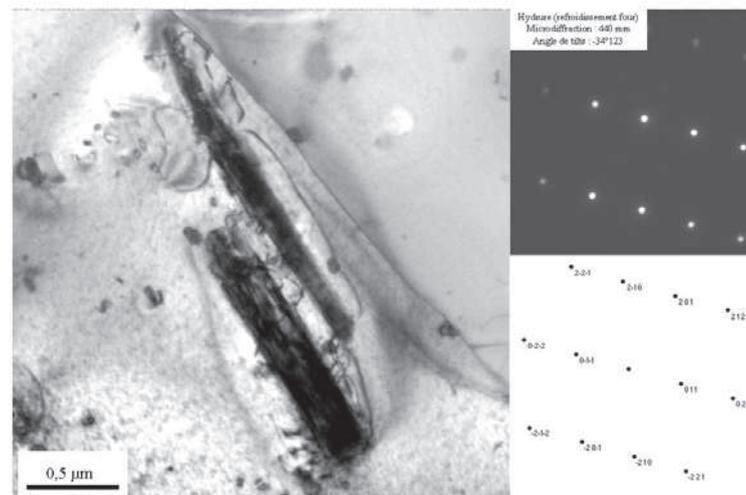


Figure III.22 – Identification de la phase γ par la technique de la microdiffraction dans l'échantillon refroidi lentement. Le cliché de diffraction est selon l'axe de zone $[12\bar{2}]_{\gamma}$.

Pour résumer, dans l'échantillon refroidi lentement, trois catégories d'hydrures ont été observées : **les intragranulaires (de type I et II), les intergranulaires et les transgranulaires.**

Quelle que soit la catégorie d'hydrures, leur morphologie reste toujours en forme de plaquette, seule leur longueur et largeur les différencient.

A refroidissement lent, la densité d'hydrures intragranulaires de type I a notablement diminué au profit d'hydrures plus "massifs" comme les hydrures intragranulaires qui traversent le grain de part en part et les transgranulaires. En outre, leur taille est telle qu'ils devraient être observables au MEB, ils peuvent donc correspondre aux hydrures mésoscopiques évoqués dans la précédente partie (III.1.1).

Quant aux clichés de diffraction électroniques, ils ont révélé la présence de phases d'hydrures suivantes :

- les petits hydrures intragranulaires de type I ou II (Longueur < 500 nm) restent toujours inconnus ;
- les hydrures intragranulaire de type II (500 nm < Longueur < 3 μ m) correspondent à la phase γ ;
- les hydrures intragranulaires de type II (Longueur > 3 μ m) et les hydrures transgranulaires appartiennent à la phase δ .

Signalons que dans cet échantillon refroidi lentement, la phase d'hydrure ϵ est également absente.

III.1.2.4 Représentativité des hydrures formés par un chargement cathodique

Les résultats présentés jusqu'ici ont été obtenus avec des échantillons qui ont été hydrurés par la méthode de chargement cathodique (Cf II.2). Le mécanisme d'hydruration associé à cette méthode repose sur l'adsorption de l'hydrogène à la surface externe du matériau à température ambiante, entraînant ainsi la formation d'un "rim" d'hydrures très dense sur les faces externes de l'échantillon. Dans la présente étude, le traitement thermique d'homogénéisation consiste en un maintien pendant 24 heures à une température de 430°C. A une telle température, la solubilité théorique de l'hydrogène remis en solution solide selon Kearns [18] est estimée à 270 ppm. Sachant que la teneur en hydrogène visée est de 200 ppm pour les échantillons étudiés, tout l'hydrogène introduit par le chargement cathodique a été remis en solution solide lors du traitement d'homogénéisation et l'ensemble des hydrures observés auront précipité lors de la phase de refroidissement.

Or, dans les réacteurs REP, la prise d'hydrogène par les tubes de gainage, est due essentiellement à une réaction de corrosion au contact du milieu primaire, le mécanisme d'hydruration mis en jeu est ainsi totalement différent de celui d'un chargement cathodique. En effet, seul environ 15 % à 20 % de l'hydrogène dégagé par la réaction de corrosion "pénètre" dans le métal. Par ailleurs, les mécanismes exacts de prise d'hydrogène, de transport de l'hydrogène dans la couche d'oxyde ne sont pas encore clairement définis à ce jour et dépendent éventuellement de l'alliage étudié. Dans le cas présent les joints de grains et les

phases de Laves (pour les alliages Zircaloy-2 et Zircaloy 4 : Cf II.4) constitueraient des courts-circuits et seraient donc des chemins de diffusion préférentiels pour l'hydrogène.

Par conséquent, il est intéressant de vérifier si le mécanisme d'hydruration pourrait avoir un impact sur le mode de précipitation des hydrures. Afin d'apporter des éléments de compréhension sur ce point, un échantillon issu d'un essai de corrosion en autoclave a fait l'objet d'un examen au MET dans l'objectif de comparer les caractéristiques morphologiques des hydrures issus d'un processus de corrosion avec celles d'hydrures formés par la voie cathodique.

Les conditions expérimentales en autoclave et la durée de l'essai ont été déterminées à partir de la fraction d'hydrogène absorbée par le matériau durant l'essai de corrosion que l'on souhaite être comparable avec la teneur en hydrogène des échantillons chargés par voie cathodique. D'après les calculs de la fraction d'hydrogène absorbée, il a été déterminé qu'une éprouvette en Zircaloy 4 recristallisée corrodée à 360°C pendant 400 jours devrait contenir 200 ppm d'hydrogène environ. Des lames minces ont été usinées à partir de cet échantillon et les micrographies MET des hydrures observés ont été comparées à celles obtenues avec l'échantillon refroidi lentement (au four). Le choix de la vitesse de refroidissement se justifie par les conditions de refroidissement de l'autoclave dont l'inertie thermique est certainement plus proche de celle du four que des autres conditions de refroidissement.

La Figure III.23 présente une comparaison des hydrures intragranulaires de type I dans deux échantillons, l'une issue de la corrosion l'autre du chargement cathodique et refroidi dans le four. On remarque la même morphologie en forme de bâtonnets des petits hydrures qui sont tous orientés parallèlement entre eux. On constate également que la taille de ces hydrures est hétérogène à l'échelle du grain. La taille des hydrures formés suite à un processus de corrosion semble être plus faible que celle des hydrures de chargement. Leur longueur est comprise entre **50 nm à 500 nm** et leur largeur est de quelques dizaines de nanomètres, tandis que les hydrures de chargement cathodique présentent des longueurs comprises entre **80 nm et 1 µm**.

Des hydrures intragranulaires de type II ont également été observés dans l'échantillon corrodé, ils ont une morphologie très similaire à celle de la même catégorie d'hydrures formés par chargement cathodique (Figure III.24). Là encore les hydrures de corrosion sont plus petits que les hydrures de chargement.

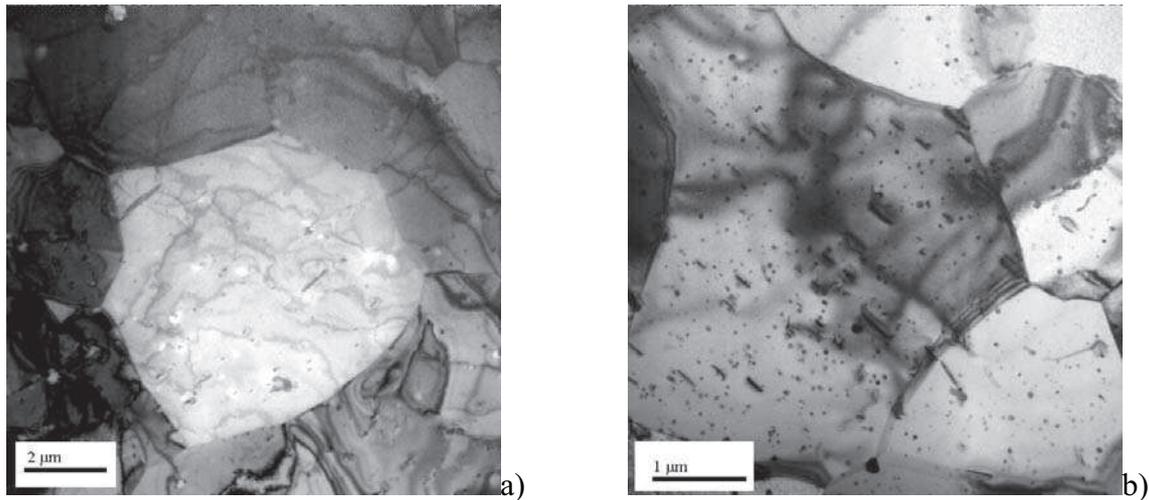


Figure III.23 – Micrographies MET représentant a) des hydrures intragranulaires de type I dans l'échantillon chargé en hydrogène par voie cathodique et b) des hydrures intragranulaires de type I dans l'échantillon corrodé.

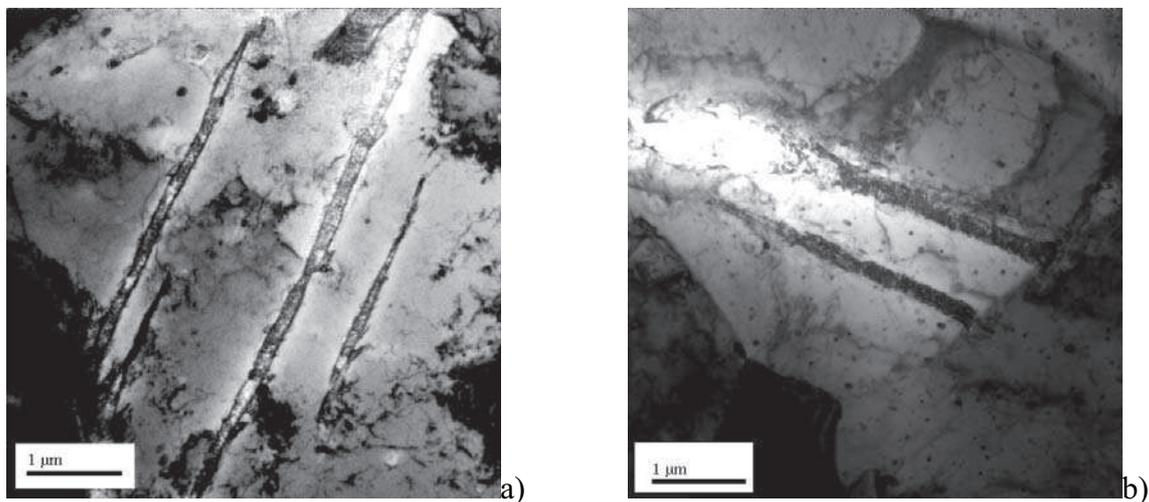


Figure III.24 – Micrographies MET représentant a) des hydrures intragranulaires de type II dans l'échantillon chargé en hydrogène par voie cathodique et b) des hydrures intragranulaires de type II dans l'échantillon corrodé.

En effet, la longueur des hydrures de corrosion est comprise entre **2,5 µm et 3 µm** et leur largeur est d'une **centaine de nanomètres**, tandis que les hydrures de chargement ont en moyenne une longueur comprise entre **3 µm et 5 µm**, avec des largeurs comparables à celles des hydrures de corrosion.

Encore une fois peu d'hydrures intergranulaires ont été relevés dans l'échantillon corrodé (Figure III.25). La longueur de l'hydrure intergranulaire présenté ci-dessous est de **4 µm** et son épaisseur est de **600 nm** environ. Sa morphologie et sa taille sont tout à fait comparables à celles de l'hydrure intergranulaire de l'échantillon refroidi au four.

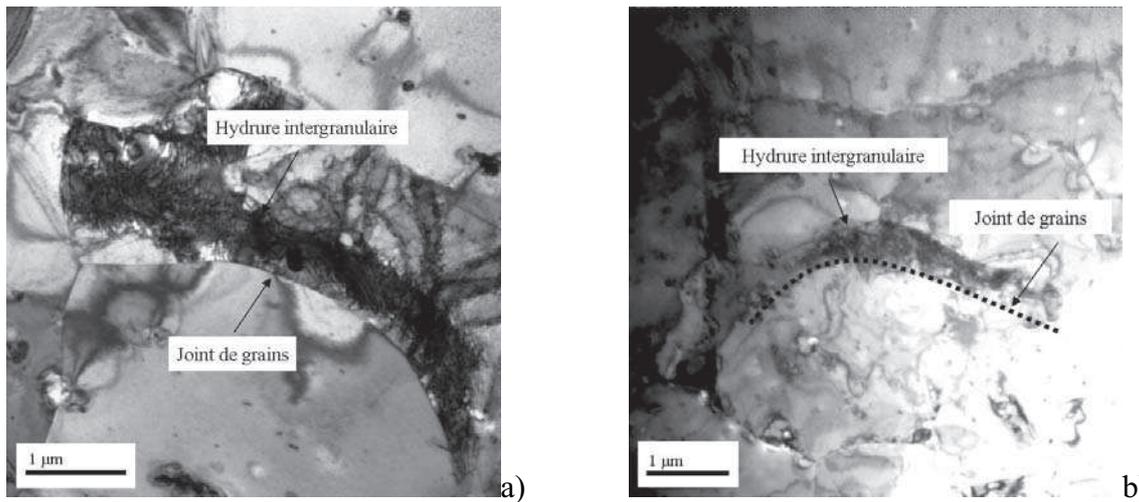


Figure III.25 - Micrographies MET représentant a) des hydrures intergranulaires dans l'échantillon chargé en hydrogène par voie cathodique et b) des hydrures intergranulaires dans l'échantillon corrodé.

Enfin, les hydrures transgranulaires ont été observés dans l'échantillon corrodé, leur morphologie est en tout point analogue à celle des hydrures formés après un chargement par voie cathodique. Comme dans le cas des hydrures intragranulaires de type I et II, l'hydrure transgranulaire de corrosion a une longueur plus faible que celle de l'hydrure de chargement, sa longueur est supérieure à $8 \mu\text{m}$ et il a une largeur de plus d' $1 \mu\text{m}$. L'hydrure transgranulaire de chargement se différencie par sa longueur qui est supérieure à $10 \mu\text{m}$, en revanche il a une largeur analogue à celle de l'hydrure de corrosion.

Ainsi, toutes catégories d'hydrures confondues, on remarque que les hydrures de corrosion ont une taille qui peut parfois être deux fois plus faible que celle des hydrures de chargement cathodique. En revanche l'échantillon corrodé présente une densité d'hydrures intragranulaires plus importante que l'échantillon de chargement, mais leur morphologie reste tout à fait comparable.

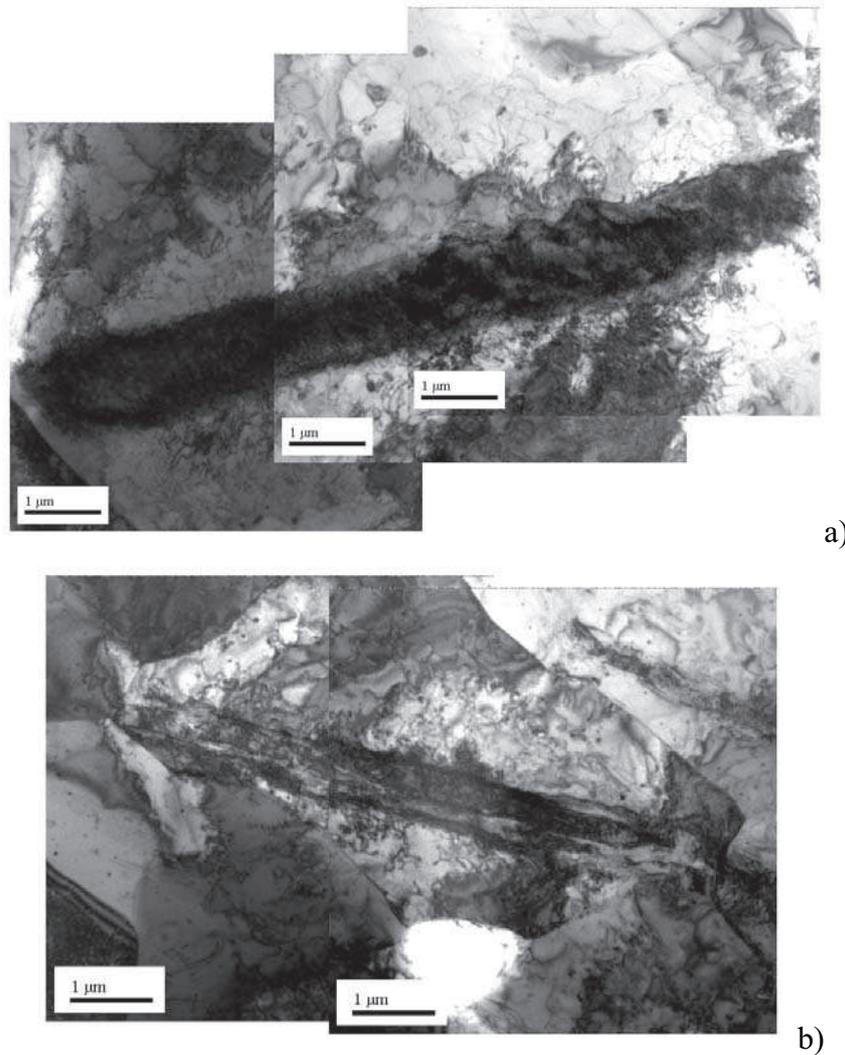


Figure III.26 - Micrographies MET représentant a) un hydrure transgranulaire dans l'échantillon chargé en hydrogène par voie cathodique et b) un hydrure transgranulaire dans l'échantillon corrodé.

Cette étude comparative montre que **le mode de chargement en hydrogène n'a pas d'impact majeur sur la morphologie et la répartition des hydrures au sein du matériau.** En revanche, le traitement thermique appliqué et surtout la vitesse de refroidissement imposée semblent être des facteurs déterminants pour la microstructure des hydrures de zirconium.

III.1.2.5 Synthèse des observations au MET

Les principaux résultats d'observations MET des hydrures de zirconium pour chaque vitesse de refroidissement et en fonction de chaque catégorie d'hydrures (définies au début du chapitre) sont résumés dans le Tableau III.2.

Hydrures intragranulaires de type I

Une trempe à l'eau entraîne la formation exclusive d'hydrures **intragranulaires de type I et II** avec une longueur variant de **0,1 à 1 µm** et une largeur de **quelques dizaines de nanomètres**. Ces petits précipités sont répartis de manière homogène dans le grain et sont en

général orientés suivant une même direction cristallographique qui correspond avec une direction dense $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ de la matrice. Ce résultat est en accord avec les observations faites par Bradbrook [5], Nath et al. [29] et Bailey [4] sur du zirconium pur et/ou du Zircaloy 2 après un refroidissement rapide.

Il est bien admis qu'une trempe rapide favorise la formation de phases dites "métastables" et dans notre échantillon trempé eau, outre la phase d'hydrures non identifiée, seule la phase métastable γ a été détectée. Des résultats similaires ont été reportés par Bradbrook et al. [5] qui ont observé, suite à un refroidissement rapide, que la phase d'hydrures majoritaire est la phase métastable γ qui se présente sous forme de précipités intragranulaires. Nath et al. [29] ont expliqué la germination préférentielle des hydrures γ à la suite d'une trempe rapide par une plus faible énergie de déformation engendrée par la formation de ces hydrures γ (métastable) par rapport à celle d'hydrures δ (stable). De ce fait, la barrière d'énergie de germination de la phase γ est abaissée par rapport à celle de la phase δ lorsque la matrice est sursaturée en solutés, d'où un plus fort taux de germination de la phase métastable γ . Le point qui reste discutable dans cette explication est dans quelle mesure les phases γ et δ dont les réseaux sont différents de ceux de la matrice pourraient demeurer au moins partiellement cohérentes pour engendrer un champ de déformation élastique qui diminuerait la force motrice de précipitation.

La diminution de la vitesse de refroidissement engendre une diminution de la densité d'hydrures intragranulaires de type I, ainsi qu'une hétérogénéité dans la taille moyenne de ces hydrures au sein d'un grain (Figure III.15). Concernant la nature cristallographique des hydrures intragranulaires de type I, tant que leur longueur ne dépasse pas les 500 nm, leur identification semble montrer qu'ils n'appartiennent à aucune des phases d'hydrures déjà identifiées. Lorsqu'ils ont une longueur supérieure à 500 nm, ils ont été identifiés comme des hydrures de type γ .

Hydrures intragranulaires de type II

Concernant les hydrures **intragranulaires de type II**, il y a une augmentation de leur densité ainsi que de leur taille moyenne au fur et à mesure que la vitesse de refroidissement diminue. Entre la trempe à l'eau et la trempe à l'air les hydrures intragranulaires de type II passent d'une longueur moyenne **inférieure à 1 μm** à une longueur **supérieure à 3 μm** . Le refroidissement au four conduit à la formation d'hydrures intragranulaires de type II qui traversent les grains de part en part, c'est-à-dire que leur longueur moyenne est généralement supérieure à **5 μm** . Leur croissance privilégiée pourrait être expliquée par le fait que les défauts présents dans la microstructure comme les joints de grains ou encore les dislocations pourraient se comporter comme des court-circuits de diffusion. Lorsqu'un précipité germe au niveau d'un de ces défauts, la matière transportée par ces court-circuits serait prépondérante devant celle qui diffuse à travers le volume, d'où une croissance plus rapide. Cependant il faut noter qu'on ne retrouve pas la même tendance dans l'échantillon trempé à l'eau, l'effet de la sursaturation dans les grains semble l'emporter sur la diffusion aux joints de grains, d'où des tailles similaires entre les hydrures intragranulaires de type I et de type II après un

refroidissement rapide. Il se peut aussi que lors d'un refroidissement lent ce soit la germination hétérogène qui est mise en œuvre, c'est pourquoi les hydrures aux joints de grains devraient être plus "vieux", d'où leur longueur plus importante.

D'un point de vue cristallographique, les hydrures intragranulaires de type II montrent la même tendance que les hydrures intragranulaires de type I (pour $L < 500$ nm ce sont des hydrures non identifiés et pour $L > 500$ nm ils correspondent à la phase γ). Les hydrures qui ont une longueur qui traverse le grain de part en part ont été identifiés comme étant du δ . C'est le cas de certains hydrures intragranulaires de type II dans l'échantillon trempé eau mais également dans l'échantillon refroidi au four.

Hydrures intergranulaires et transgranulaires

Les hydrures **intergranulaires** n'ont été observés qu'à partir de la trempe air. Il est difficile de dresser un schéma cohérent de leur évolution à cause de leur faible densité. Cependant il semblerait qu'il y ait tout de même une différence de taille entre les hydrures intergranulaires dans l'échantillon trempé air et ceux issus d'un refroidissement lent. Le fait d'avoir peu d'hydrures intergranulaires semble être, à première vue, en contradiction avec les observations de travaux antérieurs. Par exemple, Arsène [1] a constaté que dans un alliage Zircaloy 4 recristallisé, avec une teneur en hydrogène de 800 ppm, les hydrures se formaient préférentiellement aux joints de grains. D'après Ridley et al. [33], le taux d'hydrures intergranulaires semble augmenter avec la concentration en hydrogène. Dans notre cas, le fait d'avoir si peu d'hydrures intergranulaires est sans doute dû à la faible concentration en hydrogène.

Enfin les hydrures **transgranulaires** n'ont pu être observés que dans l'échantillon à refroidissement lent. Ils résulteraient d'un phénomène de coalescence. L'identification d'un des hydrures transgranulaires a montré qu'ils correspondent à la phase δ . Cependant, les analyses EELS (Cf II. 5.2), dont les principaux résultats seront présentés dans la prochaine section, ont révélé qu'un hydrure transgranulaire pouvait avoir à la fois une composition ZrH (structure tfc) à l'une de ses extrémités et à l'autre une composition $ZrH_{1,6}$ (structure cfc). Tout semble indiquer dans ce cas que cet hydrure transgranulaire est en cours de transformation progressive de la phase γ vers la phase δ . D'un point de vue général, pour l'échantillon à refroidissement lent, il y a un plus fort taux d'hydrures correspondant à la phase δ , ce qui est en accord avec les travaux antérieurs [29, 28].

III.1.3 Conclusion partielle

Cette partie de l'étude nous a permis de dresser une vue d'ensemble de la précipitation des hydrures dans un alliage Zircaloy 4 recristallisé, en fonction de différentes vitesses de refroidissement. Elle nous a permis, entre autres, d'avoir une meilleure connaissance des différentes catégories d'hydrures, notamment des hydrures intragranulaires de type II et les transgranulaires. Ces deux catégories d'hydrures ont été rarement citées dans la littérature.

Les examens par microscopie optique et MEB ont révélé que les changements de mode de refroidissement influent sur l'arrangement des hydrures mésoscopiques, d'où la variation de la microstructure des hydrures macroscopiques. Cependant les caractéristiques morphologiques des hydrures mésoscopiques semblent être indépendantes de la vitesse de refroidissement.

Les observations au MET ont révélé qu'une **trempe rapide** a tendance à produire une microstructure très fine d'hydrures, c'est-à-dire une **distribution homogène** de petits hydrures intragranulaires de type I et II à l'échelle du grain (trempe air) ou même à l'échelle de la lame (trempe eau). Une trempe rapide favorise donc une **germination homogène** et une **forte densité** d'hydrures, un résultat déjà obtenu lors des examens métallographiques.

Lorsque la vitesse de **refroidissement diminue**, la croissance des hydrures semble l'emporter sur la phase de germination. En effet, plus le refroidissement est lent plus le **taux de petits hydrures intragranulaires est faible** et leur taille devient également de plus en plus **hétérogène**. Parallèlement, certains hydrures intragranulaires de type II ont acquis une taille assez conséquente pour être observables à l'échelle du MEB. C'est par exemple le cas des hydrures qui traversent le grain de part en part. D'autres ont eu le temps de croître par coalescence jusqu'à atteindre une taille qui peut traverser plusieurs grains.

Concernant **l'orientation** des grands axes des hydrures nous avons systématiquement remarqué que lorsque dans un grain cohabitent des hydrures de type I de faible taille et d'autres types d'hydrures ils semblent tous être approximativement parallèles à des directions de type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, un résultat en accord avec les observations de Mishima et al. [28]. Ceci constitue une indication forte du fait que **les hydrures de plus forte taille héritent de l'orientation des petits hydrures non identifiés**.

Il demeure difficile de relier nos résultats d'observation du MET à ceux du MEB ou par microscopie optique car les plans d'observation ne coïncident pas. Signalons cependant que l'objectif principal de cette partie de l'étude est d'évaluer les variations de la précipitation des hydrures en fonction de la vitesse de refroidissement imposée. A l'échelle macroscopique, les plans d'observation les plus pertinents sont ceux qui révèlent les changements de distributions "globales" des hydrures à l'échelle de l'éprouvette. Au début de cette partie, nous avons montré que ce sont plutôt les plans travers court et travers long de l'éprouvette qui sont les mieux adaptés pour cette étude (Figure III.1), c'est pourquoi nous avons choisi le plan d'observation travers pour les observations optiques et MEB. A l'échelle du MET, nous nous focalisons plutôt sur les caractéristiques "individuelles" des hydrures, c'est-à-dire à leur morphologie, leur nature cristalline et leur orientation par rapport à la matrice, dans ce

contexte le choix d'un plan de coup est moins crucial et pour des raisons de simplicité de préparation des lames conventionnelles prises dans le plan de laminage ont été préparées.

Concernant la nature cristallographique des hydrures observés, la phase γ est généralement associée aux hydrures intragranulaires de type I ou II dont la longueur est comprise entre 500 nm et 3 μm . La phase stable δ est celle des hydrures "massifs" intragranulaires de type II et des hydrures transgranulaires.

En revanche la phase stable ϵ n'a jamais été détectée dans nos échantillons. Ceci n'est pas surprenant car leur formation nécessite une forte concentration en hydrogène correspondant à une fraction atomique supérieure à 0,6, et ce qui est loin d'être atteint dans nos échantillons qui ne contiennent que 200 ppm massiques d'hydrogène. De plus, nos échantillons ont subi un traitement d'homogénéisation après le chargement cathodique, il est donc peu probable qu'il y ait localement de fortes concentrations en hydrogène dans la matrice qui dépasseraient la fraction atomique 0,6. Nous nous n'attendions donc pas à détecter la présence de cette phase d'hydrures dans nos échantillons, ce qui a été vérifié expérimentalement.

Cependant, quel que soit le mode de refroidissement, nous avons toujours observé des petits hydrures intragranulaires de type I dont la longueur ne dépasse pas les 500 nm et pour lesquels toutes les tentatives d'identification par des phases connues ont été infructueuses jusqu'à présent. De plus, les caractéristiques microstructurales de ces petits hydrures intragranulaires (petite taille, champ de déformation) semblent indiquer qu'ils pourraient constituer une étape importante dans la séquence de précipitation des hydrures.

Les hydrures intragranulaires de type I, bien que de faible taille ne devraient pas être des hydrures d'artéfact évoqués dans le précédent chapitre (Cf § II.5) et ce pour deux raisons :

- nos lames minces ont été amincies à l'aide de l'électrolyte de Schober : les petits hydrures d'artéfact présentés sur la Figure II.12 n'ont pas la même morphologie que les petits intragranulaires de type I observés dans nos échantillons (Cf § II.5.2 ; Figure II.12) ;
- de plus, les résultats d'observation au MET montrent que la densité de petits hydrures intragranulaires de type I est fonction de la vitesse à laquelle l'échantillon a été refroidi. Ceci est donc une preuve supplémentaire que ces petits hydrures ne sont pas un produit d'artéfact du polissage électrolytique.

-enfin, ces mêmes hydrures sont présents dans les lames minces prélevées par FIB, ce qui exclut toute possibilité d'artéfact dans ce cas.

A la suite de ces observations répétées, une identification structurale rigoureuse a été entreprise à l'aide de différentes techniques de la microscopie électronique mais également de calculs de l'énergie de formation des différentes phases étudiées en utilisant des calculs ab initio d'énergie à l'échelle atomique.

	Trempe à l'eau	Trempe à l'air	Refroidissement Four
Intragranulaire I	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : 0,1 μm – 1 μm ; • Largeur : quelques dizaines de nanomètres ; • Morphologie : petits bâtonnets ; • Distribution de taille homogène à l'échelle du grain et même à l'échelle de la lame ; • Présence de lignes de contraste. 	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : 0,15 μm – 1 μm ; • Largeur : quelques dizaines de nanomètres ; • Morphologie : petits bâtonnets ; • Distribution de taille homogène à l'échelle du grain ; • Présence de lignes de contraste. 	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : 0,08 μm – 1 μm ; • Largeur : quelques dizaines de nanomètres ; • Morphologie : petits bâtonnets ; • Distribution en taille hétérogène à l'échelle du grain ;
Intragranulaire II	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : 0,1 μm – 1,2 μm ; • Largeur : quelques dizaines de nanomètres ; • Morphologie : petits bâtonnets ; • Présence de lignes de contraste. 	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : > 3 μm ; • Largeur : 150 nm – 650 nm ; • Morphologie : bâtonnets avec une certaine largeur ; • Réseau de dislocations d'accommodation autour des hydrures les plus larges. 	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : > 5 μm ; • Largeur : 0,2 μm – 0,5 μm ; • Morphologie : longs bâtonnets qui traversent le grain de part en part ; • Réseau de dislocations d'accommodation, le grain est écroui au voisinage de l'hydrure.
Intergranulaire	-	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : 0,05 μm – 2,5 μm ; • Largeur : quelques dizaines de nanomètres ; • Morphologie : bâtonnets ; • Pas de présence de dislocations d'accommodation ; 	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : 1,5 μm – 11,5 μm ; • Largeur : quelques centaines de nanomètres ; • Morphologie : longs bâtonnets ; • Présence de dislocations d'accommodation autour des grandes plaquettes.
Transgranulaire	-	-	<ul style="list-style-type: none"> • Longueur : > 10 μm ; • Largeur : quelques centaines de nanomètres ; • Morphologie : longs bâtonnets ; • Présence de dislocations distribuées de manière homogène dans le grain.

Tableau III.2 – Récapitulatif des résultats d'observation MET des hydrures pour chaque vitesse de refroidissement.

III.2 Identification d'un nouvel hydrure de zirconium

Le travail d'identification a été entrepris sur de petits hydrures intragranulaires de type I dont la longueur ne dépasse pas les 500 nm (Figure III.27). Les résultats qui seront présentés par la suite ont été obtenus à partir de l'échantillon de Zircaloy 4 recristallisé, hydruré à 200 ppm et refroidi au four.

La démarche expérimentale entreprise a été la suivante :

① Dans un premier temps, des clichés de microdiffraction électronique en mode précession (Cf II.5.1) ont été enregistrés à partir d'hydrures en forme de petits bâtonnets comme ceux présentés sur la Figure III.27. Cette première étape a abouti à la détermination de la maille du nouvel hydrure et nous a également donné des indications concernant le système cristallin auquel il appartient.

② Afin de déterminer la composition chimique de l'hydrure, nous avons eu recours à l'utilisation de la technique de la Spectroscopie par Perte d'Énergie des Electrons (Electron Energy-Loss Spectroscopy : EELS).

③ La dernière étape consistait à déterminer la position des atomes constitutifs de l'hydrure dans sa maille. Cette partie du travail a été menée à l'aide du code de calcul ab initio VASP.

④ Une dernière étape de validation a été entreprise en comparant les clichés de diffraction calculés pour les différents axes de zone testés aux clichés expérimentaux.

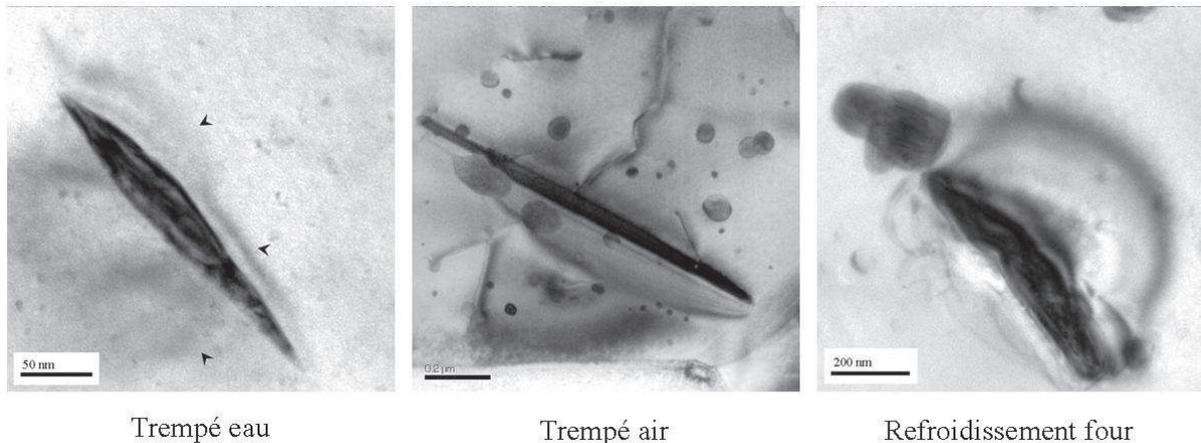


Figure III.27 – Micrographies MET d'hydrures intragranulaires obtenus pour différentes vitesses de refroidissement et dont les clichés de diffraction ne correspondent à aucune des phases d'hydrures déjà connues.

III.2.1 Détermination de la maille élémentaire de l'hydrure par la technique de microdiffraction en mode précession

Lors des observations MET, les clichés de **microdiffraction** de l'hydrure présentent les mêmes taches que celles observées sur les clichés de la matrice de $Zr\alpha$, mais ils contiennent également des réflexions supplémentaires liées à la présence de l'hydrogène. De tels clichés de diffraction (taches communes à la matrice et taches supplémentaires) indiquent que l'hydrure présente une **surstructure** par rapport au réseau de la matrice. Le réseau réciproque de l'hydrure peut donc être reconstitué en se basant sur celui de la phase $Zr\alpha$.

Après ces premières observations, la matrice de zirconium a été examinée suivant différents axes de zone respectant la symétrie 6mm du cristal. Deux familles de directions cristallographiques autour de l'axe de zone $[0001]$ ont été choisies, elles sont $\langle 11\bar{2}6 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}04 \rangle$ soit 12 axes de zone au total. Pour chaque axe de zone, deux clichés de microdiffraction ont été enregistrés. Le premier en pointant la sonde dans la matrice et le second en plaçant le faisceau incident sur l'hydrure de telle manière qu'on puisse repérer facilement les réflexions dues à la présence de l'hydrogène dans l'hydrure. Un exemple de clichés obtenus par microdiffraction électronique en mode précession est présenté sur la Figure III.28. Les clichés correspondent à la diffraction de la matrice et de l'hydrure suivant un axe de zone de la famille de directions $\langle 11\bar{2}6 \rangle$.

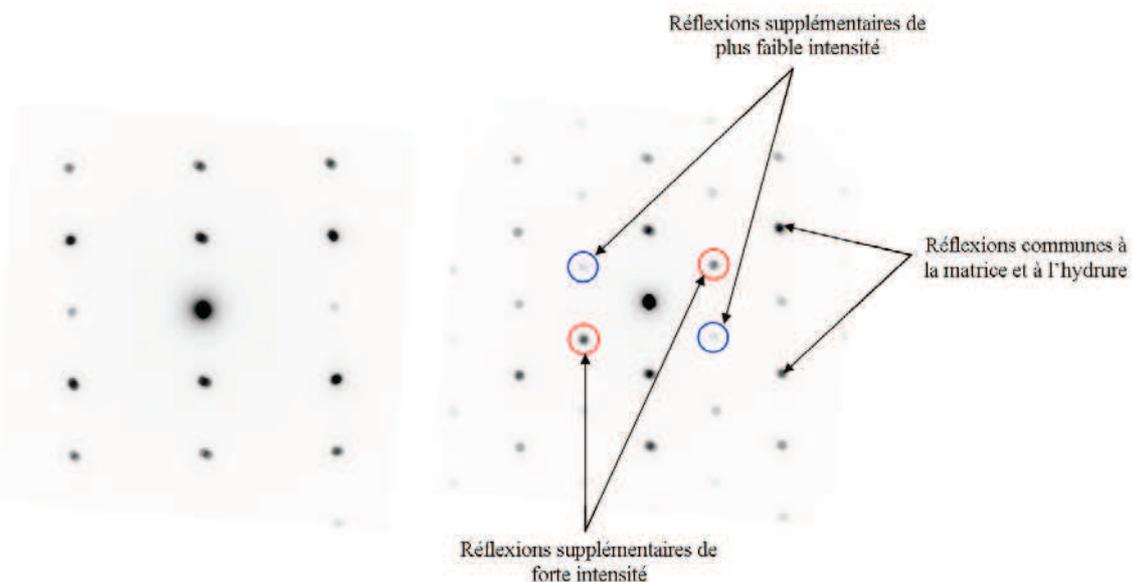


Figure III.28 – Clichés de microdiffraction électronique en mode précession suivant un axe de zone $[1\bar{1}26]$ de la matrice (cliché de gauche) et de l'hydrure (cliché de droite).

Le cliché de diffraction enregistré à partir de l'hydrure montre à la fois des réflexions communes à celles de la matrice et des réflexions supplémentaires attribuées à l'hydrogène. Trois remarques peuvent être faites concernant les clichés :

- la première concerne l'orientation des clichés : il n'y a pas de rotation apparente entre le cliché de la matrice et celui de l'hydrure

-la seconde concerne la position particulière de ces réflexions supplémentaires. Elles sont situées à mi-distance par rapport aux réflexions du $Zr\alpha$ et uniquement dans les strates du réseau réciproque parallèles au plan basal.;

- la troisième concerne l'intensité des réflexions supplémentaires. En effet, parmi les quatre réflexions encadrées de la Figure III.28, celles entourées en rouge présentent une plus forte intensité que celles entourées en bleu. Cette différence d'intensité nous permettra de déterminer le système cristallin de l'hydrure.

Étant donné les positions particulières des taches de diffraction supplémentaires dues à l'hydrogène de la phase hydrure par rapport à celles de la matrice $Zr\alpha$, la reconstitution du réseau réciproque de l'hydrure se fera en fonction de celui de la matrice de zirconium.

Les clichés de diffraction enregistrés à partir de l'hydrure pour chaque axe de zone examiné ont été alors indexés via le logiciel *Electron Diffraction* et reportés sur une maquette en 3 dimensions afin d'obtenir une vue en 3D du réseau réciproque de la matrice ainsi que la position des réflexions de surstructure de l'hydrure.

Les taches supplémentaires provenant de la diffraction de l'hydrure se trouvent exclusivement dans les plans situés à mi-hauteur suivant la direction c^* de la matrice $Zr\alpha$. Sur la Figure III.29 est présenté un plan situé à mi-hauteur du réseau réciproque de la matrice avec les points en rouge représentant les réflexions de diffraction supplémentaires de l'hydrure. Il apparaît ainsi que la périodicité du réseau réciproque de l'hydrure est deux fois plus faible que celle de la matrice parallèlement à c^* alors qu'elle demeure la même dans le plan (a^*, b^*) .

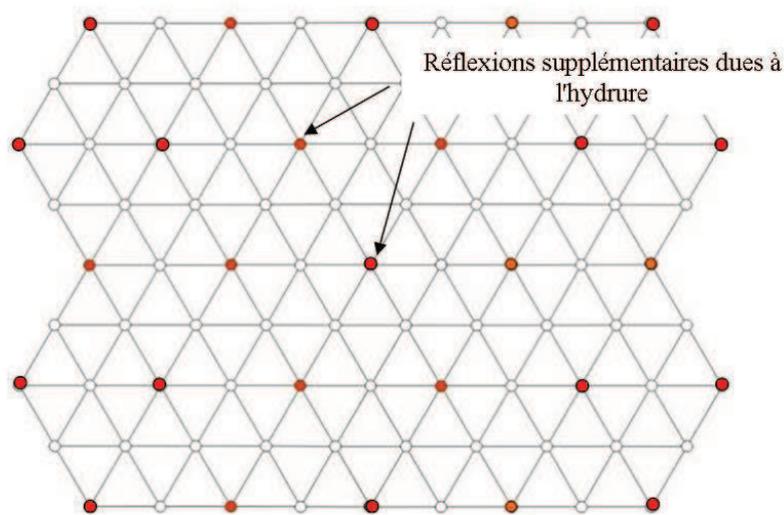


Figure III.29 – Position des nœuds de surstructure correspondant à l'hydrure dans le plan à mi-hauteur suivant c^* du réseau réciproque de la matrice $Zr\alpha$.

Ceci indique que le réseau cristallin de l'hydrure peut être décrit à l'aide d'une maille élémentaire hexagonale (Figure III.30) dont les paramètres de maille sont reliés à ceux de la matrice $Zr\alpha$ par la relation :

$$a_{hyd} = a_{Zr}; c_{hyd} = 2 \times c_{Zr}$$

Le nouvel hydrure a donc une maille élémentaire hexagonale avec le même paramètre de maille (ou très proche) a que celui de la matrice $Zr\alpha$, et le paramètre suivant la direction c est par rapport à celui de la matrice $Zr\alpha$.

En revanche, si on tient compte de l'intensité relative des taches, il apparaît que les miroirs m_2 , m_4 , et m_6 de la Figure III.31b, qui constituent des opérations de symétrie pour les clichés de la matrice de $Zr\alpha$, ne sont plus des éléments de symétrie pour les clichés de l'hydrure (Figure III.31a). A partir des éléments de symétrie présents dans la clichés de diffraction, il en ressort que la symétrie idéale [26] qui tient compte à la fois des positions et des intensités des réflexions, correspond à la classe $\underline{6mm}$ si l'on s'intéresse à la seule zone de Laue d'ordre zéro (ZOLZ) alors que si l'ensemble du réseau de diffraction (Whole Pattern) est pris en compte sa symétrie ponctuelle n'est plus que $\underline{3m}$. Ces résultats, comme le montre le Tableau III.3 tiré de [26], indiquent que l'hydrure appartient à la classe de Laue -3 m et donc au **système cristallin trigonal** et non plus au système **hexagonal** comme le $Zr\alpha$ hc. Les paramètres de la nouvelle maille ont été déterminés en fonction de ceux de la matrice et sont présentés ci-dessous :

$$a_{hyd} = 0,33nm$$

$$c_{hyd} = 1,095nm$$

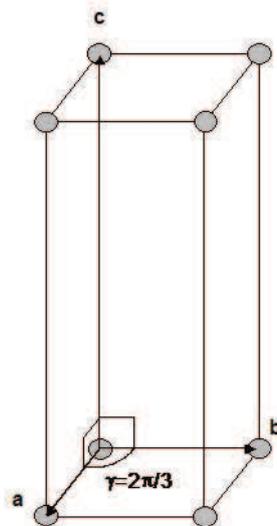


Figure III.30 – Représentation de la maille élémentaire hexagonale de l'hydrure étudié avec $a = 0,33$ nm et $c = 1,095$ nm.

Ainsi dans cette première partie du travail d'identification, la maille élémentaire de l'hydrure étudié a été déterminée grâce aux clichés de microdiffraction enregistrés à partir de l'hydrure et de la matrice. La technique de microscopie qui a permis d'obtenir des informations sur la symétrie ponctuelle de l'hydrure et non pas uniquement sur son réseau cristallin est sans conteste la précession électronique. A ce stade de l'étude, nous savons que le nouvel hydrure possède une **maille élémentaire hexagonale** (Figure III.30) et que sa structure cristalline appartient à un **groupe d'espace trigonal**. Par la suite, cette nouvelle phase d'hydrure sera désignée par la lettre ζ .

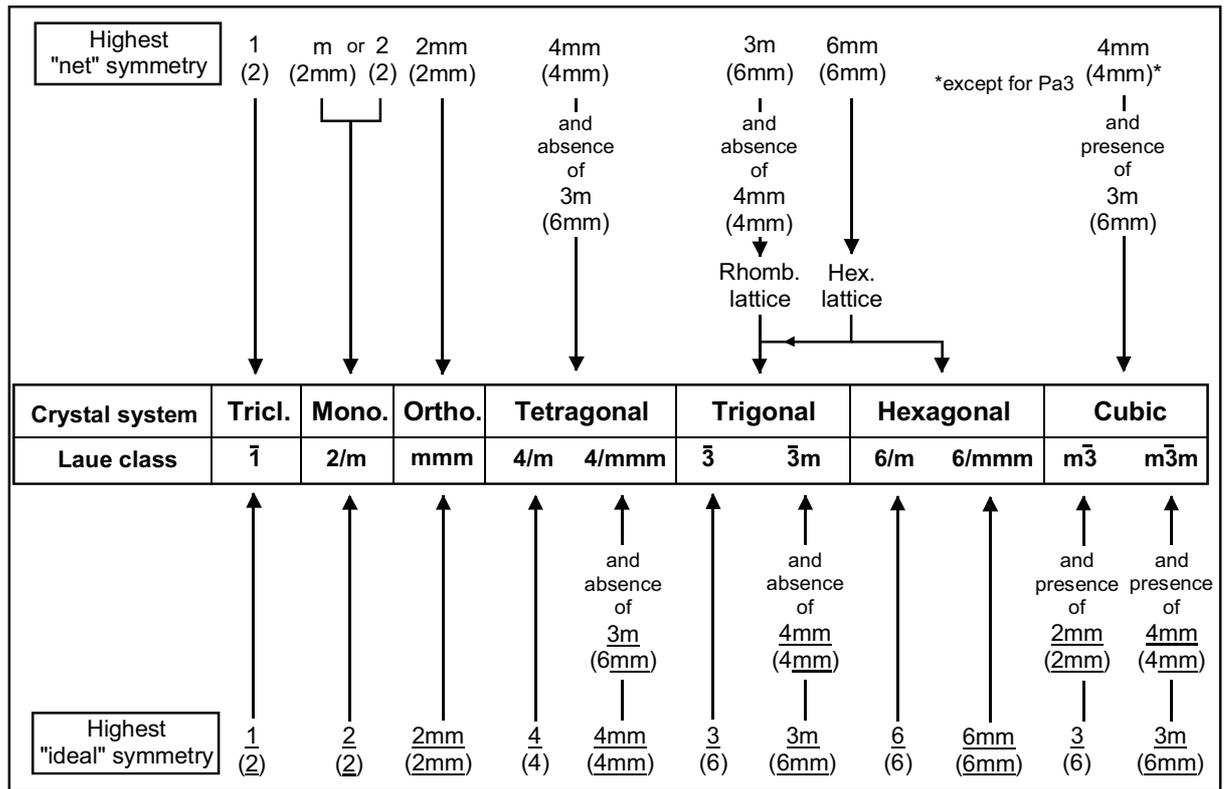


Tableau III.3 - Lien entre symétries des clichés (entre parenthèses symétrie de la ZOLZ, sans parenthèses symétrie de l'ensemble du réseau de diffraction) et classes de Laue, puis systèmes cristallins. La symétrie idéale tient compte de l'intensité des réflexions, contrairement à la symétrie 'net' pour laquelle seule l'absence ou la présence d'une réflexion compte. D'après [26]

La prochaine étape de ce travail consiste à identifier et à quantifier les atomes du motif qui se situent à l'intérieur de la maille élémentaire hexagonale. La plus grande difficulté dans ce cas consiste à détecter une faible quantité d'hydrogène à l'aide des moyens d'analyse usuels tels que la diffraction des rayons X. Les échantillons de cette étude ne possèdent probablement pas une fraction volumique assez importante de ces petits hydrures non identifiés pour qu'on puisse effectuer une analyse DRX pertinente. En revanche, la technique de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons est particulièrement bien adaptée pour la détection d'éléments légers comme l'hydrogène car les mesures de pertes d'énergie sont directement reliées à la densité d'électrons libres d'un composé.

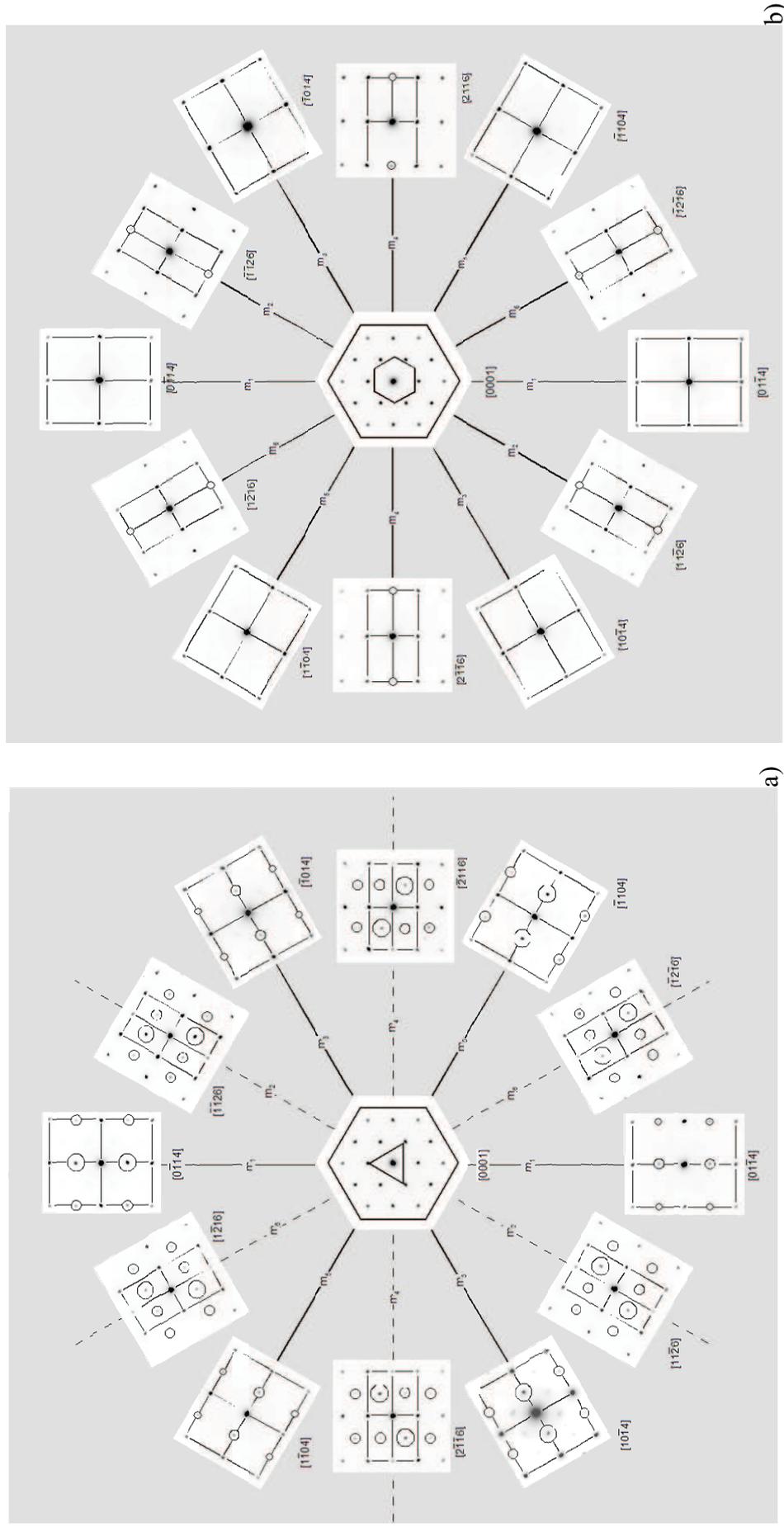


Figure III.31 – Ensemble des clichés de microdiffraction enregistrés à partir de a) l'hydrure et b) de la matrice suivant deux familles d'axes de zone $[1\bar{1}04]$ et $[11\bar{2}6]$.

III.2.2 Détermination de la composition chimique de l'hydrure par la technique de spectroscopie par perte d'énergie des électrons

Après la détermination de la maille élémentaire hexagonale du nouvel hydrure, il faut désormais déterminer la nature et le nombre d'atomes qui la composent. Cette partie du travail a été accomplie à l'aide de la **spectroscopie par perte d'énergie** dont le principe de fonctionnement a été présenté dans le chapitre II (Cf §II.5.2). Concernant l'interprétation des résultats, rappelons que la valeur de la perte d'énergie est proportionnelle en première approximation à la racine carrée de la densité d'électrons libres du système étudié. Sur la Figure III.32 sont présentés les spectres de perte d'énergie pour chaque phase analysée et les valeurs des pertes d'énergie pour chacune des phases sont reportées dans le Tableau III.4.

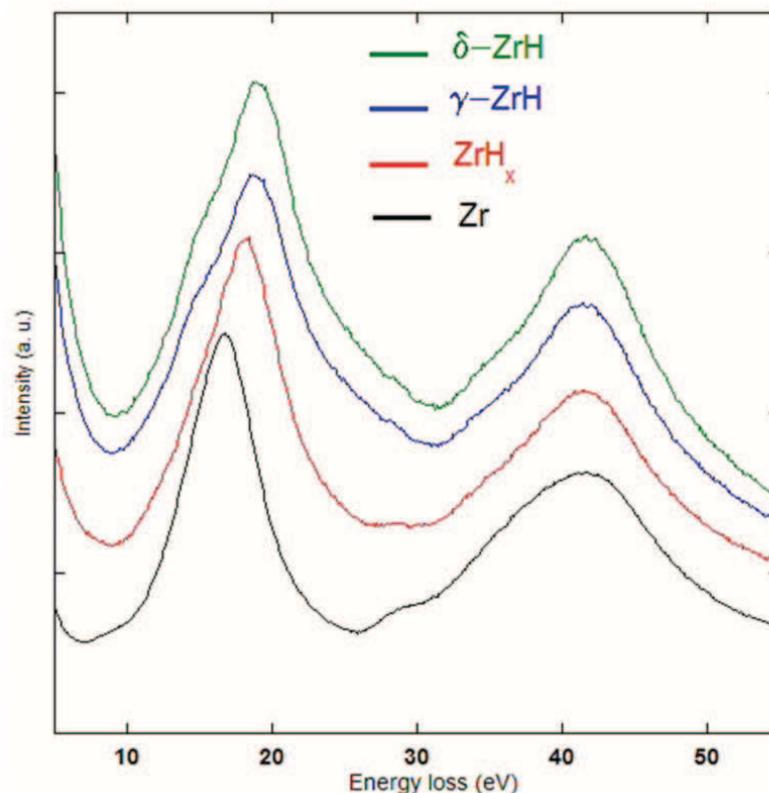


Figure III.32 – Spectres de perte d'énergie des plasmons des trois phases d'hydrure et de la matrice de Zr.

Les valeurs des pertes d'énergie mesurées sont bien en accord avec ce que prévoit la théorie. C'est-à-dire que plus une phase hydrure compte d'atomes d'hydrogène dans sa composition plus la valeur de perte d'énergie de plasmons est grande. On obtient donc la plus forte valeur de perte d'énergie pour la phase d'hydrures δ de composition chimique $ZrH_{1,6-1,67}$, en deuxième lieu on retrouve la phase d'hydrures γ qui a une composition chimique ZrH et enfin la phase d'hydrures ζ affiche la plus faible valeur de perte d'énergie qui est comprise entre 17,3 eV et 17,5 eV. De plus, les valeurs de perte d'énergie des plasmons déterminée

pour la matrice et les phases d'hydrures connues sont en parfait accord avec les résultats de Woo et Carpenter [37] concernant des hydrures dans un alliage Zr-2,5%Nb.

La détermination de la composition en hydrogène de l'hydrure ζ s'est faite via la relation (1), établie par Y. Khin [23] dans le cas des hydrures de titane et qui repose sur un développement limité de la densité électronique autour de la valeur correspondant au métal pur. Étant donné la grande similitude entre les hydrures de titane et les hydrures de zirconium, nous avons donc directement appliqué cette relation empirique à notre hydrure Tableau III.4:

$$E_p(\text{ZrH}_x) = E_p(\text{Zr}\alpha) + kx \quad (1)$$

Avec : - $E_p(\text{ZrH}_x)$ et $E_p(\text{Zr}\alpha)$ les valeurs respectives de perte d'énergie des plasmons de la phase d'hydrure ζ et de la matrice $\text{Zr}\alpha$;

- k : une constante à déterminer à l'aide de données expérimentales ;

- x : la fraction atomique H/Zr ($x = 1,6$ pour l'hydrure δ et $x = 1$ pour l'hydrure γ).

Les valeurs de perte d'énergie de plasmons mesurées à partir des phases d'hydrures δ et γ nous ont permis de déterminer la valeur de la constante empirique k estimée à 1,39 eV en moyenne. L'équation (1) permet donc de déterminer qu'une perte d'énergie de plasmons comprise entre 17,3 eV et 17,5 eV conduirait à une fraction atomique $x = 0,3$ et $x = 0,5$. Le Tableau III.4 résume les valeurs de perte d'énergie de plasmons pour les différentes phases étudiées ainsi que les valeurs de x correspondantes.

Morphologie	Pertes d'énergie des plasmons (eV)		Hydrure
	Zr4 (présente étude)	Zr-2,5%Nb [36]	
Matrice $\text{Zr}\alpha$	16,7-16,8	16,8 ± 0,2	Matrice $\text{Zr}\alpha$
Grandes aiguilles	18,3 ± 0,1	18,3 ± 0,2	Hydrure γ (ZrH)
Grandes plaquettes	19 ± 0,1	19,2 ± 0,2	Hydrure δ ($\text{ZrH}_{1,6-1,67}$)
Petits bâtonnets	17,3-17,5	—	$\text{ZrH}_{0,3-0,5}$

Tableau III.4 - Résultats de l'analyse par l'EELS de l'échantillon Zircaly 4 et comparaison avec les résultats obtenus par [36].

Afin de déterminer la valeur de x pour l'hydrure ζ , des mesures de ΔE_p sur un certain nombre d'hydrures correspondant morphologiquement à l'hydrure ζ ont été menées. D'un point de vue statistique, le résultat montre qu'un plus grand nombre d'hydrures conduit à la valeur de $\Delta E_p = 17,5$ eV. L'hydrure ζ a donc une grande probabilité d'avoir une fraction atomique x égale à 0,5 ce qui conduit à une stoechiométrie Zr_2H . Néanmoins, compte tenu des incertitudes expérimentales, une composition Zr_4H (pour $x = 0,2$) ne peut être exclue. Les deux stoechiométries possibles ont été retenues dans l'hypothèse où l'hydrogène occupe les sites tétraédriques de la matrice et où le nombre d'occupation des sites est un entier (composé stoechiométrique). L'étape suivante est de déterminer la stoechiométrie de l'hydrure ζ et d'en déduire la structure correspondant à la stoechiométrie.

III.2.3 Détermination de la position des atomes de zirconium et d'hydrogène dans la maille élémentaire par les calculs *ab initio*

Il reste donc à trouver la répartition des atomes d'hydrogène dans la maille hexagonale pour chacune des stoechiométries proposées : Zr_2H et Zr_4H , et à déterminer pour quelle composition la phase sera la plus stable d'un point de vue thermodynamique. Pour finaliser cette étude de caractérisation nous avons, dans un premier temps, recensé toutes les structures potentielles et avons évalué en parallèle leur énergie totale (stabilité thermodynamique). Enfin nous avons comparé leurs clichés de microdiffraction à ceux observés expérimentalement. Ceci nous a permis d'obtenir une structure unique en supposant que l'hydrure possède une composition stoechiométrique.

L'évaluation de l'énergie totale a été réalisée à l'aide de calculs à l'échelle atomique dits "ab initio". En effet, cette technique de simulation permet de calculer l'énergie totale et la structure électronique d'un ensemble quelconque d'atomes. Il s'agit à ce jour des méthodes de simulation à l'échelle atomique les plus précises (ce qui ne veut pas dire nécessairement exactes) mais qui consomment d'importantes ressources informatiques limitant leur utilisation à des systèmes de petite taille (quelques centaines d'atomes au plus). Actuellement, la plupart des codes de calcul utilisés en science des matériaux reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Fonctionnal Theory) souvent dans le cadre de l'approximation des gradients généralisés (GGA : Generalised Gradient Approximation). Les calculs atomiques de cette étude ont été réalisés à l'aide du code ab initio VASP [22, 20, 21]

Le calcul de l'enthalpie de formation des différentes phases d'hydrures a été validé dans les travaux de C. Domain [13, 14]. Par exemple, grâce à cette méthode de calcul, il a été possible de déterminer l'arrangement le plus stable des atomes d'hydrogène dans la structure ZrH (hydrure γ). Il correspond à la configuration où tous les atomes d'hydrogène sont dans un même plan (110) [13], ce qui est en accord avec l'expérience [5]. Nous estimons ainsi disposer d'un modèle fiable qui nous permet de déterminer les enthalpies de formation de l'hydrure étudié.

Cette partie de l'étude repose sur l'idée que pour une composition chimique donnée, la structure ayant la plus grande probabilité d'exister, à basse température, est celle qui possède la plus faible enthalpie de formation. Mais auparavant il est nécessaire de déterminer où et comment placer les atomes d'hydrogène dans la maille hexagonale du nouvel hydrure.

De nombreux travaux expérimentaux et théoriques [12, 14, 15, 19, 27] ont démontré que dans le système Zr-H les atomes d'hydrogène s'insèrent préférentiellement dans les sites tétraédriques quelle que soit la phase considérée. Sachant qu'une maille type hc compte 4 sites tétraédriques (Figure III.33) et que celle de l'hydrure ζ est en tout point identique à celle de la matrice $Zr\alpha$ à ceci près qu'elle est doublée suivant la direction c , il existe par conséquent 8 sites tétraédriques disponibles dans la maille de l'hydrure ζ (Figure III.33).

La localisation de l'atome d'hydrogène pour la stoechiométrie Zr_4H est immédiate, puisque tous les sites tétraédriques de la matrice $Zr\alpha$ sont équivalents, il n'existe donc qu'une

structure possible. En revanche, la stoechiométrie Zr_2H conduit à C_2^8 nombres d'arrangements possibles de deux atomes d'hydrogène parmi les 8 sites tétraédriques disponibles. Cependant, si on prend en compte la symétrie de translation, il ne reste au final plus que 7 structures distinctes. Parmi ces structures potentielles, 6 possèdent une maille doublée suivant la direction c et une structure garde les mêmes paramètres de maille que celle de la matrice $Zr\alpha$. Une représentation schématique des 6 structures "candidates" de la stoechiométrie Zr_2H ainsi que de la structure correspondant à la stoechiométrie Zr_4H est présentée sur la Figure III.33.

L'énergie totale de chaque structure a ensuite été déterminée à l'aide du code VASP. Les calculs ont été menés avec les paramètres d'entrée utilisés dans les travaux antérieurs [14, 15] basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalised Gradient Approximation). L'énergie totale des 7 structures calculées à l'aide du code VASP est présentée également sur la Figure III.33.

On constate qu'il y a peu d'écart entre les différentes valeurs d'énergie calculées pour la composition Zr_2H . La structure atomique la plus stable, autrement dit celle qui a la plus faible énergie totale correspond à **S2**. Son énergie a ensuite été comparée à celle de la structure dont la maille n'a pas été doublée selon la direction c . La comparaison confirme que la structure S2 a effectivement l'énergie la plus faible parmi toutes les structures potentielles de même composition. Les calculs montrent en particulier que pour une composition Zr_2H c'est bien la phase S2 avec le paramètre c doublé qui possède la plus faible énergie même lorsqu'on la compare à la phase de même composition mais de paramètre c non doublé, ce qui est en accord avec les résultats de diffraction électronique

Il reste encore à comparer l'énergie de S2 à celle de la structure S7 qui correspond à la stoechiométrie Zr_4H (Figure III.33). Cette fois-ci la comparaison s'avère plus complexe puisque les deux structures n'ont pas la même composition chimique. Un moyen qualitatif consiste à calculer l'énergie par atome des deux structures ainsi que celle du Zr pur et de porter ces valeurs sur un diagramme énergie-composition. Ce tracé montre que le point associé à la composition Zr_4H semble être légèrement (de quelques meV) en-dessus du segment joignant le Zr pur à la phase Zr_2H . Ceci indique que la structure S2 Zr_2H semble être, à 0 K, une structure légèrement plus stable que Zr_4H .

Toutefois les valeurs d'énergie totale calculées restent des estimations obtenues à l'aide d'un modèle théorique. Elles ne permettent pas de démontrer définitivement la validité de la structure S2 pour représenter l'hydrure ζ . Nous avons poursuivi donc cette étape de validation en comparant le cliché de diffraction calculé de chacune des structures candidates aux spectres expérimentaux.

III.2.4 Validation de la structure S2

Cette nouvelle structure (S2) ainsi déterminée a donc été soumise à une validation via le calcul de ses clichés de microdiffraction en mode précession à l'aide du logiciel *Jems* qui permet de faire des calculs d'intensité en mode précession électronique.

Les résultats de simulation pour la structure S2 sont présentés sur la Figure III.34a. Ces clichés obtenus par simulation montrent la présence des mêmes réflexions de surstructure que

les clichés expérimentaux et surtout elles ont la même différence d'intensité entre elles que dans les clichés expérimentaux. Ces observations permettent de conclure que la nouvelle structure identifiée correspond selon toute vraisemblance à l'hydrure étudié.

Cependant, les calculs ab initio montrent que les 6 structures de la composition Zr_2H présentent des valeurs d'énergies qui ont peu d'écart entre elles, il se pose alors la question de savoir si seule S2 permet de reproduire les clichés expérimentaux. Pour répondre à cette question nous avons procédé à une vérification exhaustive en réalisant les mêmes simulations pour l'ensemble des structures possibles. Un exemple des résultats obtenus est présenté sur la Figure III.35 où les clichés calculés des 7 structures candidates pour l'axe de zone $[1\bar{2}13]$ sont comparés au cliché expérimental. Le résultat montre que les structures Zr_4H (S7), S1 et S6 ne peuvent représenter ζ car leur cliché de microdiffraction ne présente pas de différence d'intensité entre les réflexions $0\bar{1}1\bar{1}$ et $1\bar{1}0\bar{1}$ d'une part et les réflexions $\bar{1}101$ et $01\bar{1}1$ d'autre part. Cette différence d'intensité est produite uniquement par les structures S2, S3, S4 et S5. Cependant les structures S3 et S5 seront à leur tour écartées car elles ne présentent pas les réflexions $1\bar{2}12$ et $\bar{1}2\bar{1}2$. Seules les structures S2 et S4 présentent un cliché calculé en accord avec le cliché expérimental. Afin de vérifier si S4 peut correspondre ou non à la structure de l'hydrure étudié, nous avons calculé les 12 clichés de cette structure qui sont présentés sur la Figure III.36b. Nous avons ensuite comparé ces clichés calculés à ceux obtenus expérimentalement (Figure III.36a). Il s'avère que les clichés de la structure S4 ne présentent pas d'alternance d'intensité selon les axes de zone $\langle 01\bar{1}2 \rangle$ (Figure III.36), contrairement aux clichés expérimentaux, tandis que la structure S2 présente des clichés calculés qui sont en excellent accord avec les clichés expérimentaux (Figure III.31).

Ainsi, tous les résultats obtenus que ce soit par des moyens expérimentaux ou théoriques convergent vers la structure S2 Zr_2H pour représenter l'hydrure ζ . Ce travail a donc permis d'identifier une nouvelle phase d'hydrure dont les caractéristiques cristallographiques sont résumées dans Tableau III.5 suivant :

Maille élémentaire	Hexagonale : $a_{Hyd} = 0,33 \text{ nm}$ $c_{Hyd} = 1,029 \text{ nm}$	
Système cristallin	Trigonal	
Symétrie du groupe spatiale	P3m1	
Positions de Wyckoff 1b	Zr	H
	$1/3 \ 2/3 \ 5/8$ $1/3 \ 2/3 \ 1/8$	$1/3 \ 2/3 \ 1/16$
Positions de Wyckoff 1c	$2/3 \ 1/3 \ 3/8$ $2/3 \ 1/3 \ 7/8$	$2/3 \ 1/3 \ 3/16$

Tableau III.5 – Caractéristiques cristallographiques et positions de Wyckoff des atomes de Zr et de H pour l'hydrure ζ .

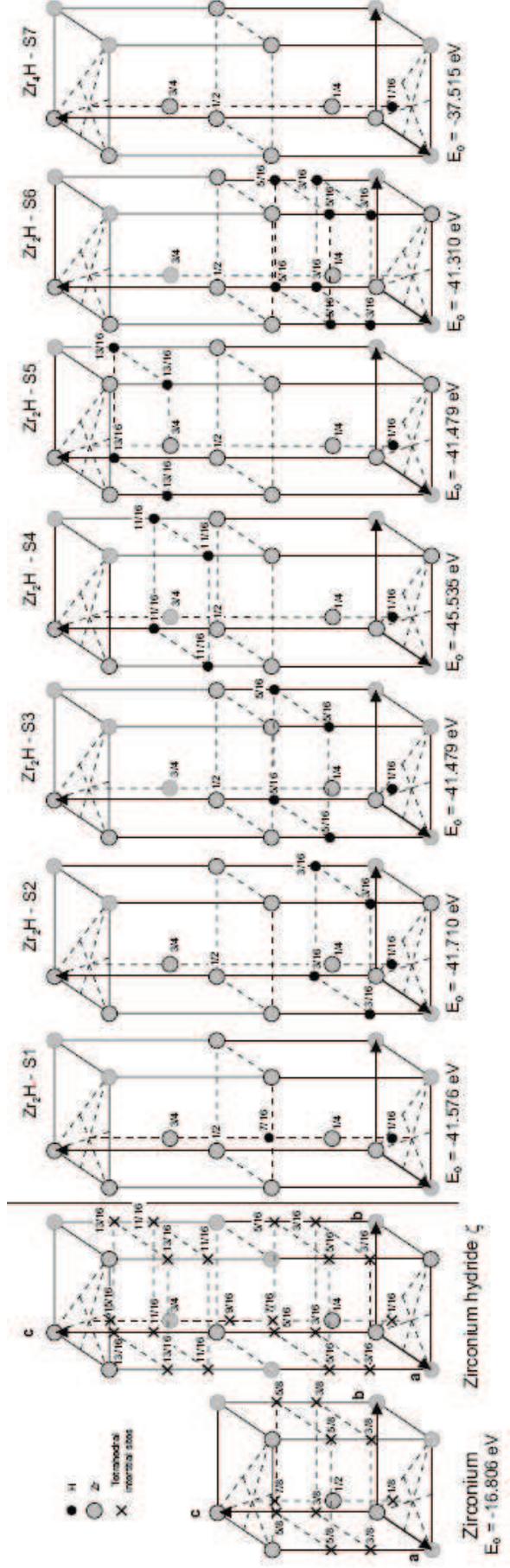


Figure III.33 – Représentation des structures étudiées :

A gauche : la maille élémentaire du $Zr\alpha$ et de l'hydrure ζ avec les atomes de zirconium et les sites tétraédriques ;

A droite, les 6 structures atomiques "candidates" de stœchiométrie Zr_2H (S1 – S6) et la seule structure (S7) de stœchiométrie Zr_2H . En-dessous de chaque structure atomique est indiquée son énergie totale par maille élémentaire calculée ab initio.

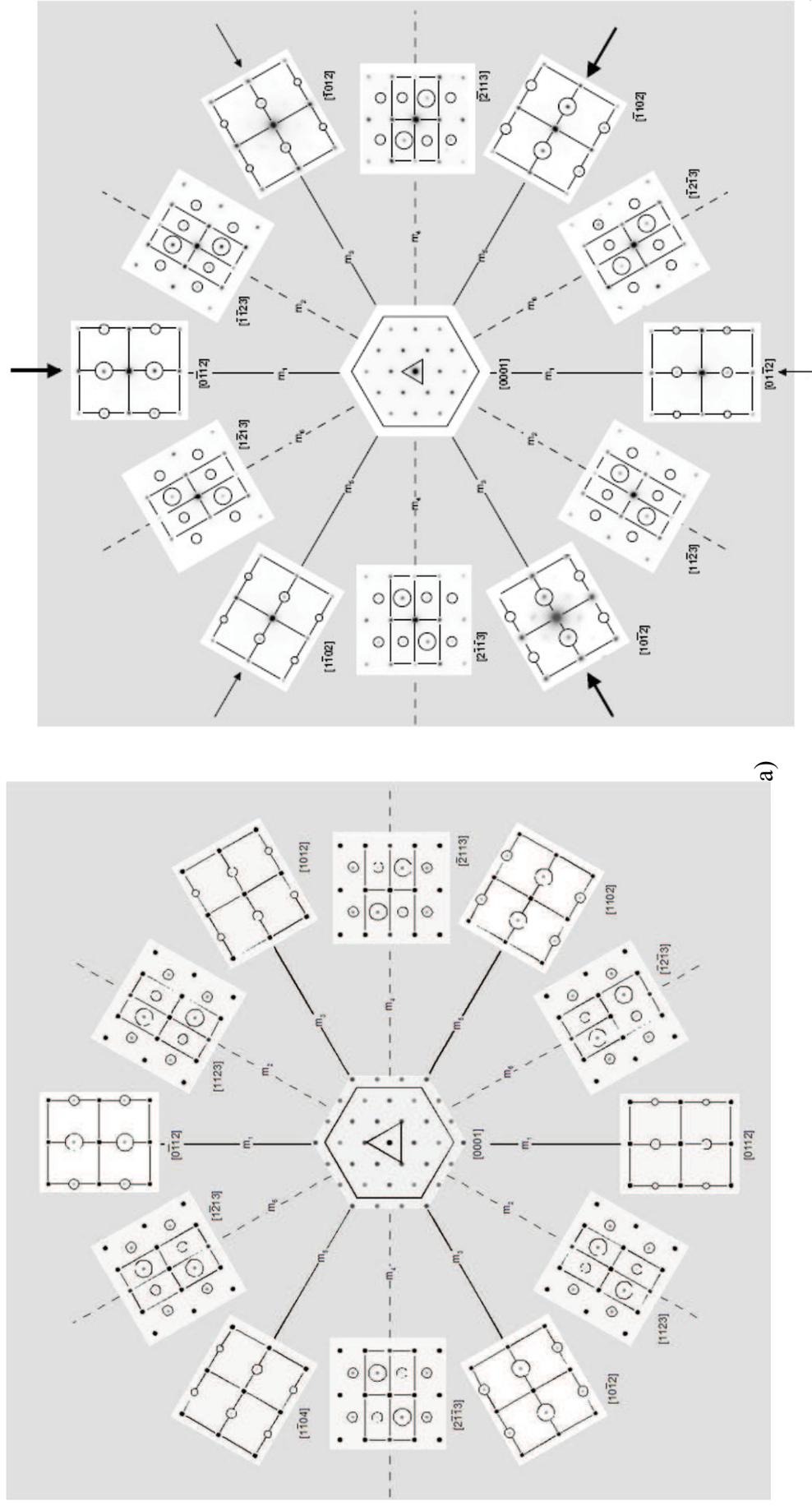


Figure III.34 – a) Clichés de microdiffraction en mode précession calculés par simulation pour S2 et b) clichés de microdiffraction en mode précession expérimentaux réalisés suivant les axes de zone $\langle 01\bar{1}2 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}3 \rangle$.

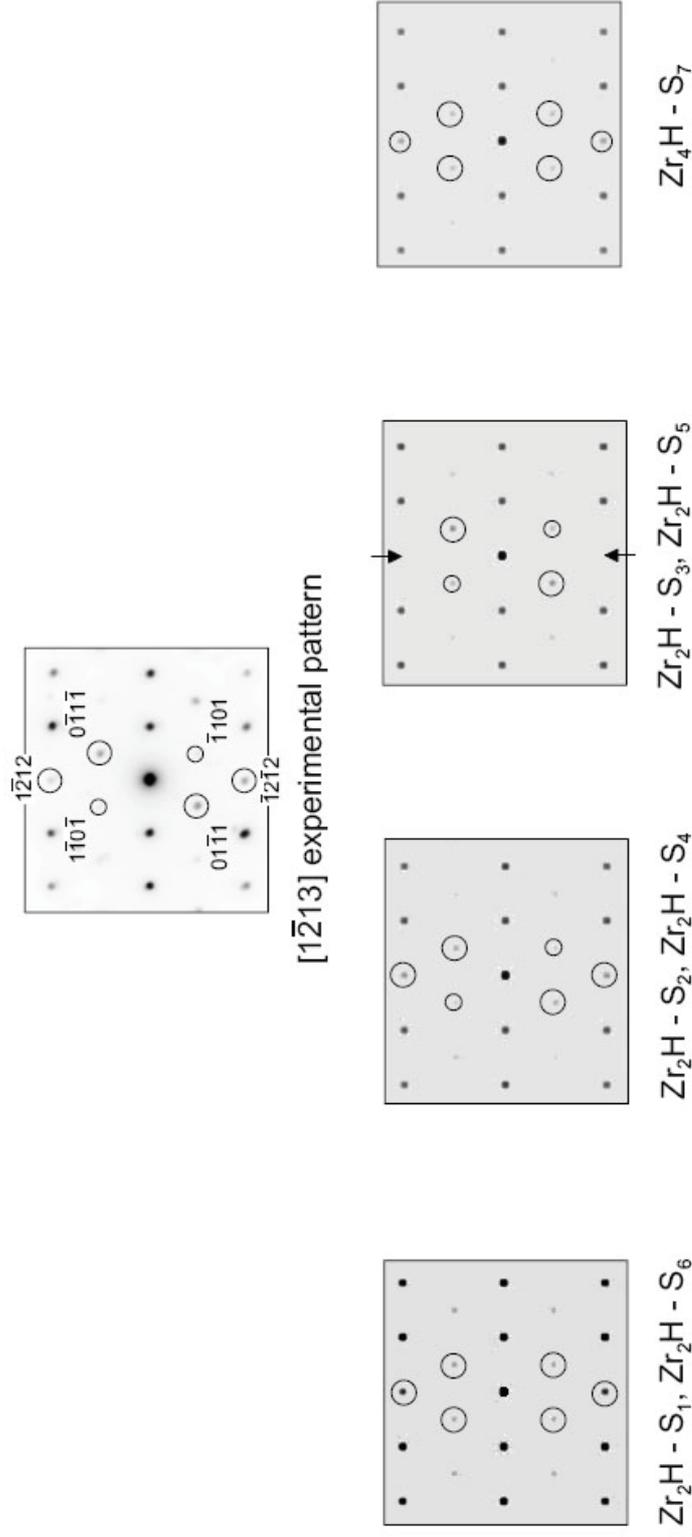


Figure III.35 – Comparaison du cliché calculé des 7 structures avec le cliché expérimental pour l'axe de zone $\langle 1\bar{2}13 \rangle$.

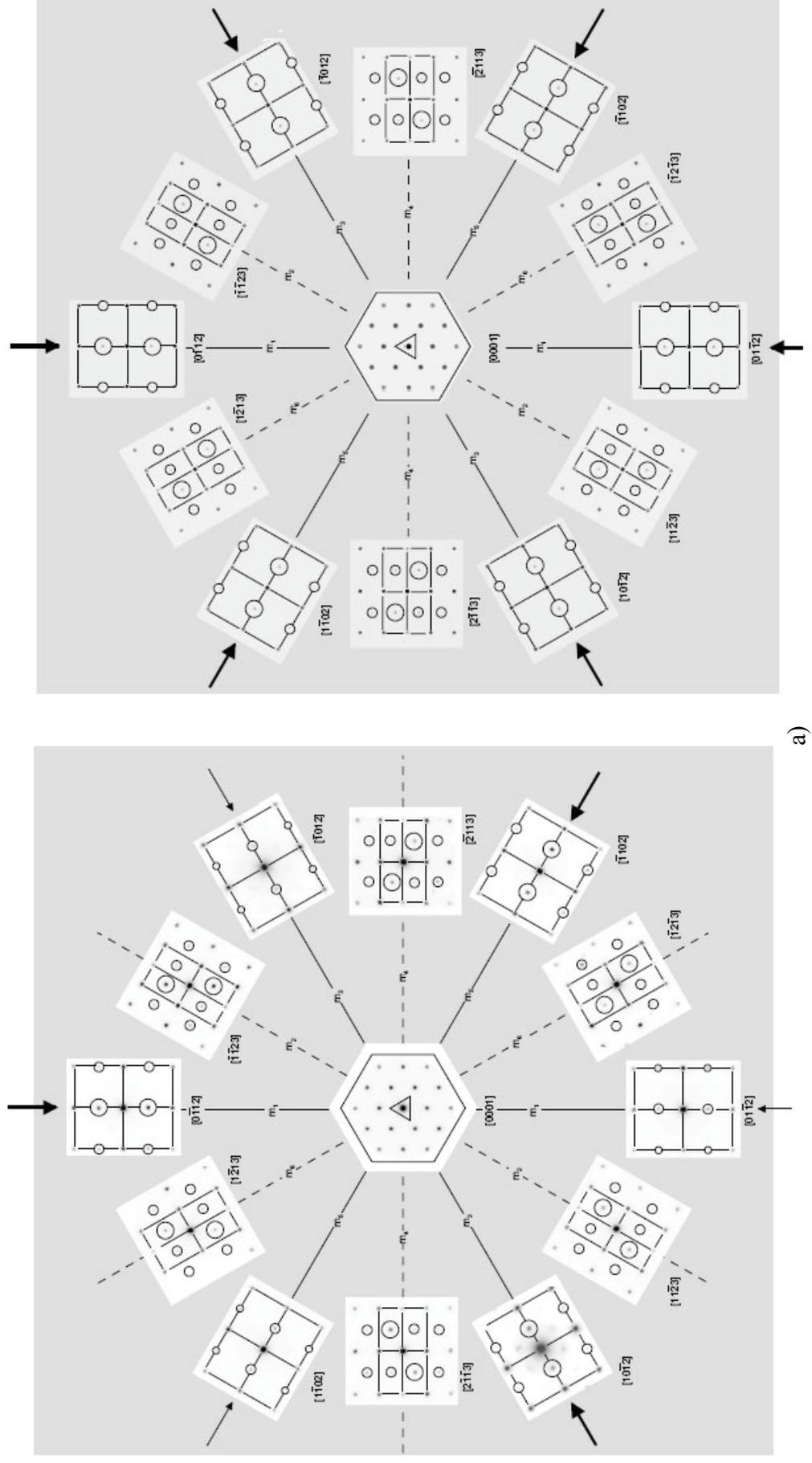


Figure III.36 – a) Clichés expérimentaux de microdiffraction en mode précession de l'hydrure ζ montrant une alternance des clichés selon la famille de directions $\langle 01 \bar{1}2 \rangle$. b) clichés calculés de la structure S4 montrant l'absence de l'alternance des clichés pour les axes de zone $\langle 01 \bar{1}2 \rangle$.

III.2.5 Discussions des résultats expérimentaux

III.2.5.1 Caractère métastable de l'hydrure ζ

Il est vraisemblable que l'hydrure ζ , de par sa petite taille et sa structure cohérente avec la matrice, constitue une phase dont la formation est antérieure à celle de la phase métastable γ . Cette hypothèse n'est pas très étonnante car nombreux sont les exemples métallurgiques qui conduisent à des premiers stades de précipitation cohérents alors que le précipité macroscopique ne possède pas la même structure cristallographique que la matrice (cf par exemple les zones de Guinier-Preston). Dans le cas du système Zr-H la phase ζ doit être métastable car elle n'est plus observée pour des précipités de taille suffisamment grande. Afin de vérifier la validité de cette supposition, la valeur de l'énergie par atome des différentes phases d'hydrures ainsi que celle de la phase du zirconium α ont été calculées à l'aide du code VASP. Nous avons ensuite déduit la pente des droites reliant le métal pur à la phase d'hydrure considérée dans un diagramme énergie/fraction atomique (Figure III.37). Le Tableau III.6 regroupe les différentes valeurs des enthalpies libres de chaque phase.

	Zr α	Hydrure δ	Hydrure γ	Hydrure ζ
G (eV)	- 8,404	- 5,9	- 6,328	- 6,951

Tableau III.6 – Valeur des énergies par atome déterminées par calcul ab initio des différentes phases intervenant dans la précipitation des hydrures de zirconium.

On peut dire qu'en première approximation, la valeur des pentes décroît avec la stabilité des phases. Les valeurs des pentes pour chaque phase d'hydrure sont présentées dans le Tableau III.7. Il s'avère que ζ a une pente très légèrement supérieure à celle de γ . Ceci indique la métastabilité de ζ ainsi que celle de γ par rapport à la phase δ .

	Valeur de la pente de la tangente
Hydrure δ	3,756
Hydrure γ	4,152
Hydrure ζ	4,359

Tableau III.7 – Valeur de la pente des droites sur le figure III.39 pour chaque phase d'hydrure étudiée.

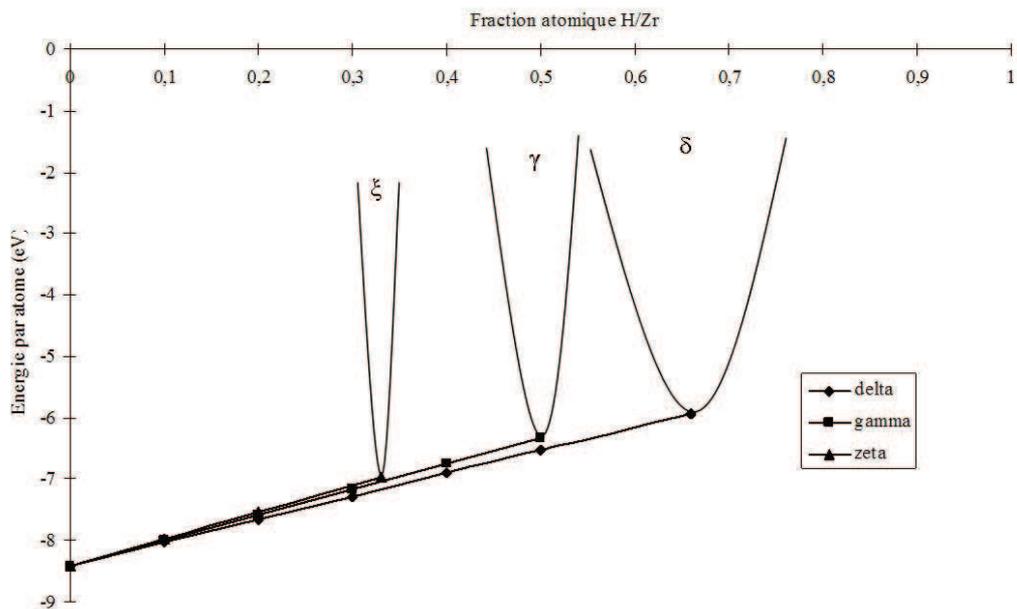


Figure III.37 – Diagramme montrant la métastabilité de la phase ζ rapport à la phase γ et à la phase δ .

III.2.5.2 L'hydrure ζ – premier stade de développement dans le processus de transformation des hydrures

Les petites tailles des hydrures identifiés et leur cohérence avec la matrice nous amènent à penser que la nouvelle phase ζ devrait constituer une étape incontournable dans le processus de précipitation des hydrures de zirconium. Le scénario de précipitation proposé serait qu'à partir de la solution solide sursaturée en hydrogène, il y a, dans un premier temps, la formation d'hydrures cohérents ζ car ils possèdent une faible énergie d'interface, et ce quel que soit l'historique thermo-mécanique du matériau. Puis, en fonction du mode de refroidissement appliqué, l'hydrure ζ se transformerait en hydrure γ (si l'on procède à une trempe) ou en hydrure δ (si l'on applique un refroidissement lent) avec un passage intermédiaire ou pas par une phase γ .

Par ailleurs, l'existence d'une phase d'hydrure antérieure à la formation de l'hydrure γ a déjà été prédite par certains auteurs. Hägg [17], dans les années 30, a évoqué la possible existence d'une telle phase qui aurait une structure cristallographique hexagonale. Malheureusement son hypothèse n'a pu être étayée par des analyses ultérieures. Toutefois, Carpenter [8], dans ses travaux sur le processus de précipitation des hydrures γ , a réintroduit cette idée de Hägg en supposant que la formation d'un hydrure γ à partir de la phase $Zr\alpha$ se produirait en passant d'abord par la constitution "d'amas" d'atomes d'hydrogène en insertion dans les sites tétraédriques de la maille hexagonale de la matrice de zirconium α . Si cette nouvelle phase métastable induit un champ de déformation assez conséquent pour provoquer une émission de dislocations partielles, nécessaire pour le passage d'un empilement hc en cfc, alors la transformation de ce composé métastable en hydrure γ aura lieu (Cf I.3.2.1). Ainsi, le

mécanisme de transformation de l'hydrure γ avancé par Carpenter s'appuie principalement sur l'hypothèse de l'existence d'une phase qu'il a appelé "germe métastable hcp" (Figure III.38)

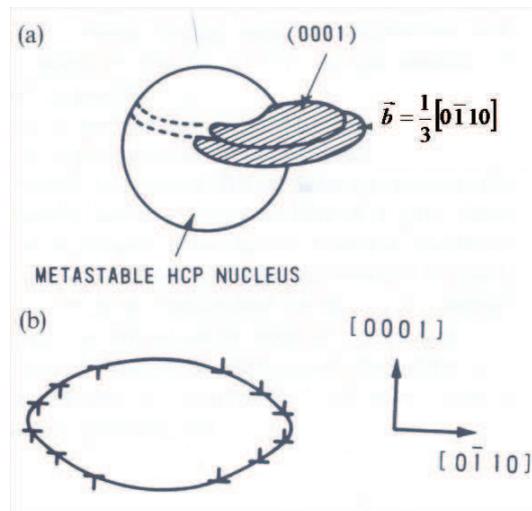


Figure III.38 – Un mécanisme possible de la germination homogène d'un hydrure γ : (a) émission de boucles de dislocations partielles de vecteur de Burgers $\frac{1}{3}[0\bar{1}10]$ par le germe métastable hcp, (b) une représentation en coupe de l'hydrure γ résultant [8].

L'hydrure ζ identifié dans le présent travail, possède toutes les caractéristiques du "germe métastable hcp" de Carpenter. Il répond aux exigences cristallographiques avec une maille qui reste hexagonale et des atomes d'hydrogène qui occupent les positions interstitielles dans les sites tétraédriques de la maille de la matrice.

III.2.5.3 Interfaces et effets élastiques

L'hydrure ζ est donc cohérent avec la matrice $Zr\alpha$. De plus comme le montrent les calculs *ab initio*, la densité de l'hydrure est moins importante que dans la matrice, ce qui implique que sa précipitation s'accompagne d'une déformation du réseau induisant l'apparition de contraintes élastiques. Expérimentalement, les distorsions élastiques de la matrice sont caractérisées par la présence de lignes de contraste suivant la longueur des petits hydrures. Cependant, le caractère cohérent de la précipitation peut évoluer au cours de la croissance du précipité. Généralement, on s'attend à une perte de cohérence à partir d'une certaine taille du précipité. Lorsqu'il existe un désaccord paramétrique entre la matrice et le précipité, elle s'accompagne par l'émission de dislocations qui permettent de relaxer l'énergie élastique de cohérence du précipité.

Dans le cas de l'hydrure ζ , il a été observé expérimentalement que les transformations ζ en γ ou ζ en δ s'accompagnent de l'émission de dislocations de misfit. Il est vraisemblable que les hydrures γ ou δ , bien que moins denses que la matrice ne génèrent que de faibles contraintes résiduelles dans leur voisinage à cause de la présence du réseau de dislocations qui les entoure. De ce fait, les hydrures γ ou δ ne seraient pas capables d'interagir avec les contraintes extérieures.

Le léger désaccord de paramètre de maille entre l'hydrure ζ et la matrice $Zr\alpha$, indique également que la précipitation de ζ s'accompagne de l'établissement d'un champ de déformation élastique (champ induit). Ainsi, l'application d'une contrainte extérieure devrait interagir plus facilement avec ce champ de déformation induit. Cette interaction pourrait alors être à l'origine de la réorientation des hydrures sous charge extérieure observée expérimentalement [32, 34, 35]. De même elle pourrait intervenir dans la formation des alignements d'hydrures tels que ceux présentés à la Figure III.4c dans le cas d'un refroidissement lent (Cf III.1.1.3). Soulignons que seuls les précipités cohérents qui génèrent un champ de déformation élastique lors de leur précipitation sont a priori capables d'interagir avec une contrainte extérieure quel que soit son origine.

III.3 Réorientation d'hydrures sous charge externe

L'objectif principal de cette partie du travail est d'apporter quelques éléments de compréhension sur le rôle que peuvent jouer les hydrures ζ nouvellement identifiés dans le processus de réorientation des hydrures. En effet, du fait de l'existence du champ de déformation élastique induit au voisinage des hydrures ζ , ils devraient pouvoir interagir avec une sollicitation extérieure. Afin de valider cette hypothèse, des essais de réorientation ont été réalisés avec deux intensités différentes de contraintes externes 40 MPa et 140 MPa sur des tronçons de tube de gainage en Zircaloy 4 à l'état recristallisé. Nous cherchons ainsi à obtenir différents taux d'hydrures réorientés. La mise en œuvre de cet essai a été décrite dans le précédent chapitre (Cf. § II.4). Encore une fois, une caractérisation multi-échelles a été réalisée dans le but d'évaluer les changements microstructuraux des hydrures en fonction de l'intensité de la contrainte appliquée.

III.3.1 Observations au microscope optique et au MEB

III.3.1.1 Éprouvette après refroidissement sous charge de 40 MPa

L'éprouvette chargée à 40 MPa montre un arrangement en "briques" des hydrures (Figure III.39a). En proportion, le nombre d'hydrures orientés selon la direction radiale du tube de gainage est plus faible que celui des hydrures circonférentiels. D'un point de vue général, les hydrures circonférentiels (macroscopiques) se présentent sous la forme de longues "chenilles", une morphologie déjà observée dans le cas de l'échantillon refroidi au four, alors que les hydrures radiaux (mésoscopiques) ont généralement une longueur plus faible. Les hydrures circonférentiels macroscopiques peuvent atteindre une longueur moyenne d'environ **100 μm** , alors qu'il est difficile d'évaluer la taille des hydrures radiaux à l'échelle de la microscopie optique.

Encore une fois, l'observation au MEB a révélé que les hydrures circonférentiels macroscopiques sont en fait constitués d'empilement d'hydrures mésoscopiques de taille plus faible (Figure III.39b), leur longueur variant entre **3,5 μm** et **5 μm** . La taille des hydrures

radiaux est en moyenne deux fois plus faible que celle des hydrures mésoscopiques, elle varie de **1,5 μm à 3 μm** (Figure III.39c). Pour les hydrures radiaux les plus longs, l'observation au MEB montre également qu'ils sont composés d'alignements d'hydrures radiaux plus petits (Figure III.39c).

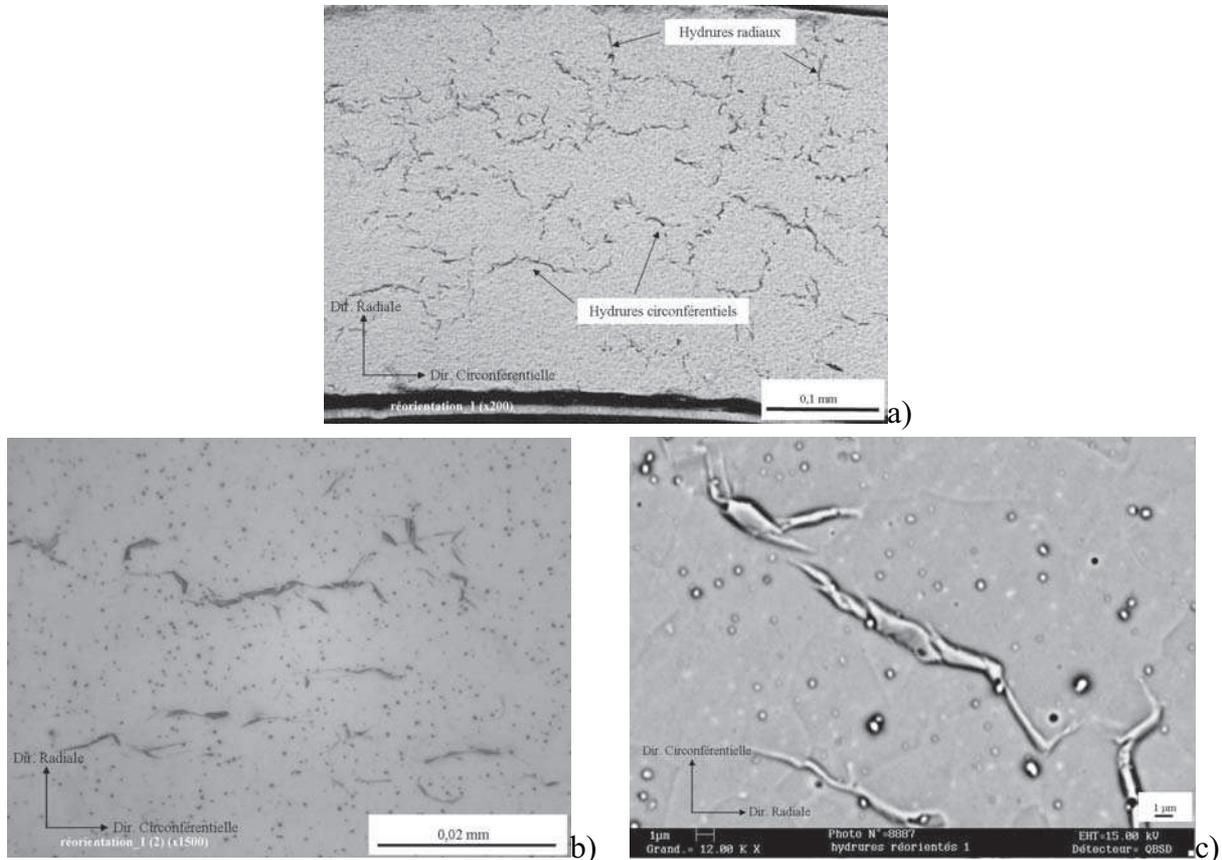


Figure III.39 – Micrographies optiques (a, b) et MEB (c) de l'échantillon refroidi sous une charge de 40 MPa (après attaque chimique pour révéler les hydrures). Elles montrent des hydrures radiaux et circonférentiels. Noter le changement d'orientation entre les micrographies optique (direction circonférentielle horizontale) et MEB (direction circonférentielle verticale).

III.3.1.2 Éprouvette après refroidissement sous charge de 140 MPa

Après un refroidissement sous une charge de 140 MPa, les micrographies par microscopie optique montrent une réorientation totale des hydrures suivant la direction radiale du tube de gainage (Figure III.40a). Les hydrures s'alignent en bandes qui traversent l'épaisseur du tube. Ces bandes d'hydrures ont une épaisseur de quelques dizaines de microns et sont constituées de nombreux hydrures de faible taille (Figure III.40a). Il est également intéressant de remarquer qu'à l'échelle de la microscopie optique, les espaces inter-bandes semblent être dépourvus d'hydrures.

Aux plus forts grossissements, les bandes d'hydrures apparaissent comme des empilements d'hydrures mésoscopiques orientés de façon aléatoire (Figure III.40c,d). Leur longueur moyenne a été estimée entre **1,5 μm et 10 μm** . D'après les Figure III.40c et d, les

hydrures radiaux et circonférentiels les plus imposants sont constitués d'empilements d'hydrures plus petits.

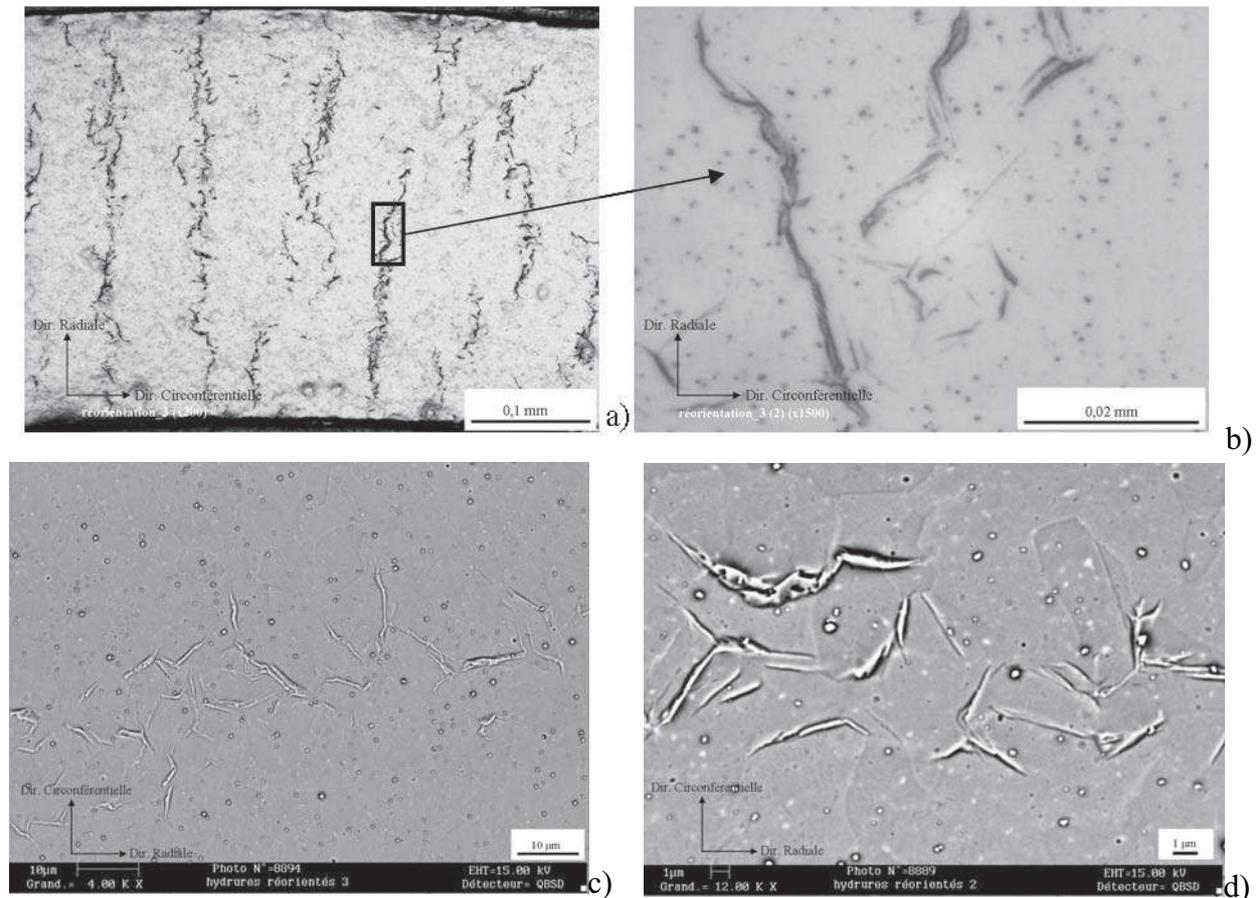


Figure III.40 - Micrographies optiques (a,b) et MEB (c,d) de l'échantillon refroidi sous une charge de 140 MPa (après attaque chimique pour révéler les hydrures). Elles montrent des hydrures radiaux et circonférentiels. Noter le changement d'orientation entre les micrographies optique (direction circonférentielle horizontale) et MEB (direction circonférentielle verticale).

Pour résumer les observations optiques et MEB des tubes soumis à une charge mécanique on peut dire que la réorientation des hydrures, partielle pour une charge de 40 MPa et beaucoup plus marquée (presque complète) pour une charge de 140 MPa est un processus complexe qui recouvre ou moins deux phénomènes distincts : d'une part l'empilement des hydrures mésoscopiques plutôt que de se faire parallèlement à la direction circonférentielle (formation des « chenilles » en l'absence des contraintes) se fait parallèlement à la direction radiale ; d'autre part l'orientation des hydrures mésoscopiques pris individuellement semble également changer : ils ne seraient plus préférentiellement alignés le long de la direction circonférentielle, ce qui compte tenu de la texture signifie qu'ils seraient contenus dans les plans de base, mais ils seraient pour certains d'entre eux, plutôt alignés avec la direction radiale.

III.3.2 Observations au MET

L'objectif principal de cette partie de l'étude est de comprendre le comportement de l'hydrure ζ , nouvellement identifié, en présence d'une contrainte extérieure dans le but de mieux cerner le processus de réorientation. A cause de la faible taille des hydrures ζ il faut procéder à des observations au niveau microscopique pour obtenir des informations exploitables, raison pour laquelle des observations au MET ont été entreprises. Dans cette partie de l'étude, les lames minces ont été prélevées par FIB et ce pour deux raisons :

- premièrement, cette technique de prélèvement de lames permet de s'affranchir de l'étape de polissage électrolytique. Ce problème a déjà été évoqué dans le précédent chapitre concernant les moyens mis en place pour s'affranchir de la formation d'hydrures d'artéfact (Cf. § II.5.2 et § II.5.3). Ainsi, grâce au FIB, il nous a été possible de préparer des lames minces sans les exposer à aucune source d'hydrogène, de telles lames ne peuvent donc contenir d'hydrures d'artéfact.

- deuxièmement, la caractérisation au MET des hydrures radiaux nécessite un prélèvement de lames en section transverse (radial-circconférentiel) du tronçon de tube, et il est bien connu que le FIB est particulièrement bien adaptée (Cf. II.4) pour ce type de préparation. En plus de ces lames, des lames prélevées dans le même sens que les lames classiques fabriquées par électropolissage (plan circconférentiel-axial) ont également été réalisées par FIB dans le but de comparer les hydrures obtenus à ceux étudiés précédemment. Si la préparation des lames prélevées dans le sens classique s'est avérée un succès, les lames en section transverse n'ont pu pour des raisons techniques liées à leur préparation, être exploitées.

III.3.2.1 Thèses sur le processus de réorientation des hydrures

Avant de présenter nos observations MET, nous commentons les travaux antérieurs sur la caractérisation de la réorientation des hydrures à l'échelle microscopique. D'après nos connaissances actuelles, seuls deux travaux ont été consacrés à l'étude de la réorientation des hydrures à l'échelle microscopique et leurs conclusions sont différentes.

Thèse de la réorientation des hydrures par un changement de plan d'habitat

Chung et al. [10] ont distingué, sur des lames minces prélevées en section transverse dans une éprouvette de Zircaloy 4 à l'état détendu contrainte circconférentiellement à 190 MPa, des hydrures orientés à la fois selon la direction radiale du tube et d'autres selon la direction circconférentielle. Ils ont rapporté que les petits hydrures radiaux semblent être associés à la phase δ et que leur plan d'habitat est de type pyramidal $\langle 01\bar{1}1 \rangle_{Zr}$, alors que les hydrures circconférentiels ont précipité dans des plans proches de $\{10\bar{1}4\}_{Zr}$ (cf. Figure III 43). Ces résultats indiquent donc un changement de plan d'habitat lorsque les hydrures se réorientent selon la direction radiale. Ainsi, d'après Chung et al. [10] la réorientation des hydrures s'opère par un changement du plan d'habitat des hydrures microscopiques.

Un deuxième point de discussion sur les travaux de Chung et al. [10] concerne la phase cristalline des petits hydrures. Les auteurs ont identifié leur petits hydrures intragranulaires comme étant δ en indexant un cliché de diffraction d'aire sélectionnée comprenant à la fois des réflexions de l'hydrure et celles de la matrice $Zr\alpha$. Cependant un examen plus minutieux de l'indexation du cliché de diffraction d'aire sélectionnée de Chung et révèle ce qui semblent être des incohérences :

- en premier lieu, l'indexation des clichés n'a pu être faite selon les axes de zone présentés sur la Figure III 44. Au lieu de la direction $[0\bar{1}\bar{1}]_{Zr}$ indiquée par les auteurs, une indexation cohérente nous indique plutôt que l'axe de zone est en réalité $[01\bar{1}]_{Zr}$. Malgré la correction précédente, il n'y que 4 réflexions $001, 011, 00\bar{1}$ et $0\bar{1}\bar{1}$ qui semblent être indexées correctement. Les corrections des indexations que nous avons apportées sont reportées sur la Figure III.41 en rouge.

- de plus, il y a eu probablement une confusion entre les indexations $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ de la matrice et celles de la phase δ . Par exemple, la réflexion indexée comme $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ δ correspond plutôt à la réflexion -222 de la phase $Zr\alpha$

- enfin, les indexations des réflexions qui sont censées provenir de la phase δ semblent être incorrectes car selon l'axe de zone $[00\bar{2}]_{\delta}$ de la structure du δ (cfc) indiqué par les auteurs on ne peut indexer des réflexions 201 ou encore $\bar{2}0\bar{1}$, il en est de même pour les réflexions $\bar{2}20$ et $2\bar{2}0$. Par conséquent l'indexation du cliché de points expérimental de la Figure III.41 correspondant en principe à la phase δ orientée selon un axe de zone $[00\bar{2}]_{\delta}$ semble être erronée. Dans la Figure III 44 b) nous avons calculé le cliché correspondant à un axe de zone $[0\bar{2}0]_{\delta}$ qui semble correspondre le mieux au cliché expérimental.

Nous avons ensuite procédé à une indexation du cliché expérimental de Chung et al. [10] en supposant que leurs petits hydrures sont de phase ζ plutôt que δ . Ayant identifié que l'axe de zone correspond à la direction $[01\bar{1}]_{Zr}$ (après correction) du $Zr\alpha$, cela correspond pour la structure ζ à la direction $[02\bar{1}]_{\zeta}$. Le cliché de points calculé de la phase ζ est présenté sur la Figure III.42c, il contient les mêmes réflexions que la matrice $Zr\alpha$ suivant l'axe de zone $[01\bar{1}]_{Zr}$ (Figure III.42a) et permet de rendre compte parfaitement des réflexions observées. En comparant les différents clichés il apparait que le cliché de δ ne correspond qu'imparfaitement aux résultats expérimentaux. Ainsi, même s'il est risqué de se prononcer à partir d'un unique cliché de diffraction, il est probable que les hydrures observés par Chung et al. [10] soient des hydrures ζ plutôt que δ .

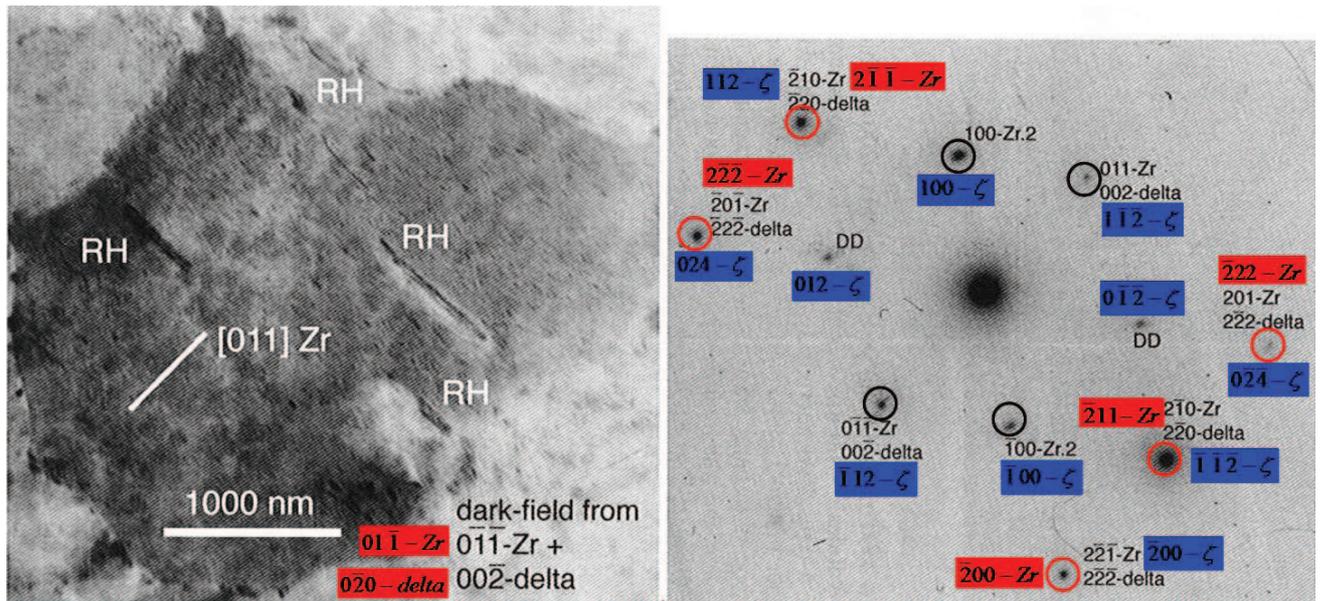


Figure III.41 – Figure extraite de l'article de Chung et al. superposée aux corrections apportées dans la présente étude. A gauche une image en champ sombre des hydrures réorientés. A droite le cliché de points expérimental avec l'indexation des auteurs en noir, l'indexation corrigée en rouge et l'indexation correspondant à la phase ζ en bleu.

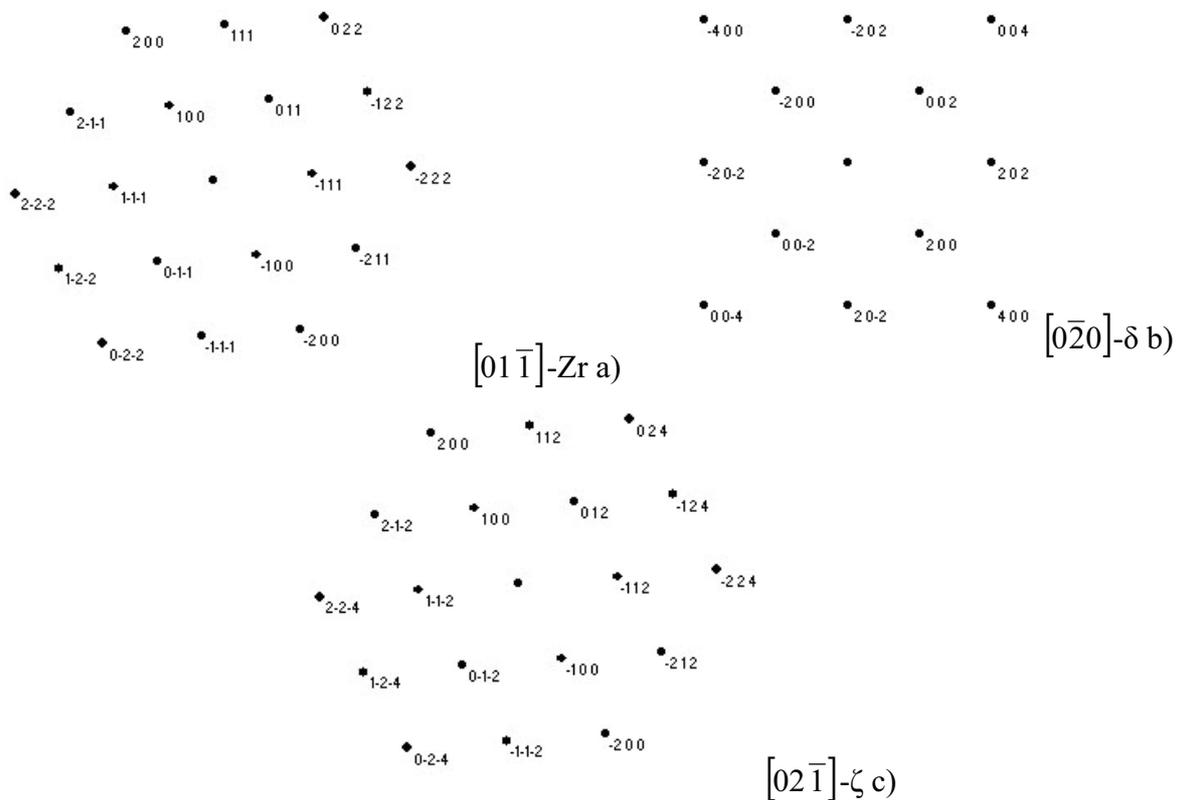


Figure III.42 – Clichés de points calculés par le logiciel *Electron Diffraction* selon les axes de zone $[01\bar{1}]$ du $\text{Zr}\alpha$ (a), $[0\bar{2}0]$ de la phase δ (b) et $[02\bar{1}]$ de la phase ζ (c).

Thèse de la réorientation des hydrures par la croissance préférentielle des hydrures favorablement orientés par rapport à la direction de la sollicitation

Mishima et al. [25] ont mené, dans les années 70, des expériences de traction in-situ au MET sur des lames minces en zirconium hydruré. Avant l'application de la contrainte ils ont observé une microstructure d'hydrures présentant une distribution aléatoire de petits hydrures de quelques centaines de nanomètres de longueur alignés suivant les trois directions denses équivalentes $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ de la matrice. La morphologie et la taille des hydrures observés correspondent à celles des hydrures ζ . En plus de ces hydrures, des hydrures de taille plus importante entourés de dislocations et correspondant vraisemblablement à des hydrures γ ou δ ont également été observés. Après l'application de la contrainte, les auteurs ont observé la croissance préférentielle d'une des trois variantes d'orientation des petits hydrures alors que les deux autres variantes se dissolvent sous le faisceau. Les hydrures entourés de dislocations ne sont pas eux affectés par l'application de la contrainte, du moins de manière visible. Ainsi, Mishima et al [25] ont mis en évidence que l'application d'une contrainte sélectionne l'une des variantes des petits hydrures, mais n'ayant pas repéré la direction de la contrainte appliquée il ne peuvent dire comment sont orientés les hydrures sélectionnés par rapport à la contrainte. Notons que concernant l'effet mis en évidence par Mishima et al. il est impropre de parler de réorientation mais qu'il faudrait parler plutôt de sélection de variante.

Enfin qu'il s'agisse des observations de Mishima et al. [25] ou de celles de Chung et al. [10] elles ne concernent qu'un aspect de la réorientation des hydrures, celui qui a trait à l'orientation individuelle. Les effets collectifs d'empilement parallèle à une direction radiale signalés précédemment ne sont pas abordés par ces études.

III.3.2.2 Résultats d'observations MET d'éprouvettes après refroidissement sous charge de 40 MPa et 140 MPa

Éprouvette après refroidissement sous charge de 40 MPa

Rappelons que les micrographies à l'échelle macroscopique de l'éprouvette chargée à 40 MPa ont montré une réorientation partielle des hydrures (Figure III.39a). Ceci indique que la contrainte appliquée a eu peu d'effet sur l'orientation des hydrures. De ce fait on s'attend à ce que la microstructure ressemble à celle de l'échantillon refroidi au four hors contraintes. La Figure III.43 montre de petits hydrures intragranulaires de type I dans le plan de base orientés vraisemblablement selon les 3 directions denses. Ces observations sont comparables à celles effectués sur l'échantillon refroidi au four, à ceci près que les hydrures de la Figure III.46 ont une taille moyenne de **70 nm** ce qui est faible comparée à celle (80 nm – 1 μ m) des hydrures présents dans l'échantillon non contraint.

Les petits hydrures intragranulaires de type I ont ensuite été identifiés par diffraction électronique en utilisant la méthodologie décrite précédemment (Cf III.2). On a alors pu

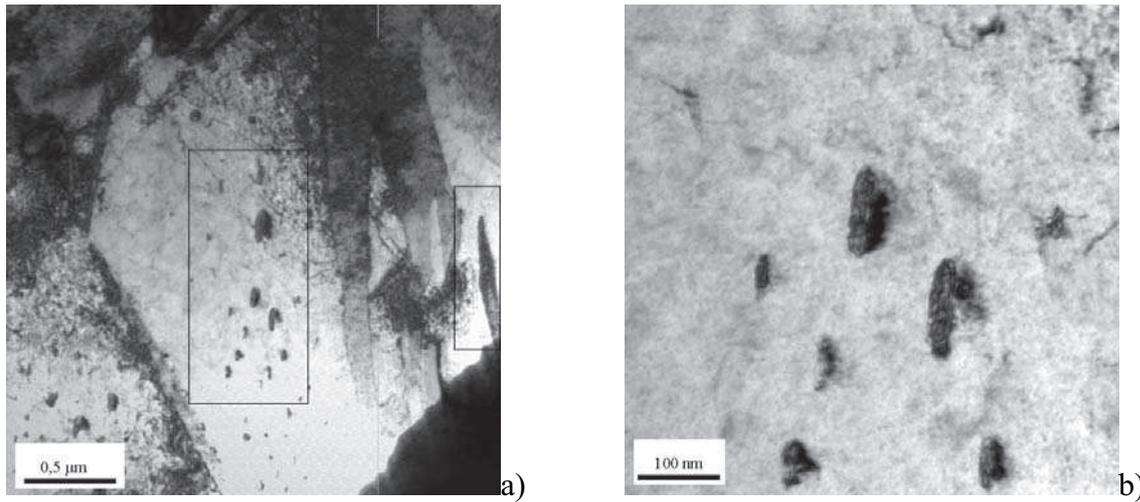


Figure III.45 – Micrographies MET de l'éprouvette refroidie sous une charge de 140 MPa : a) montrant de petits hydrures intragranulaires de type I orientés parallèlement entre eux et b) les mêmes hydrures intragranulaires à un plus fort grandissement.

Le travail d'identification sur les petits hydrures intragranulaires de type I démontre encore une fois que ces petits hydrures sont associés à la phase ζ (Figure III.46).

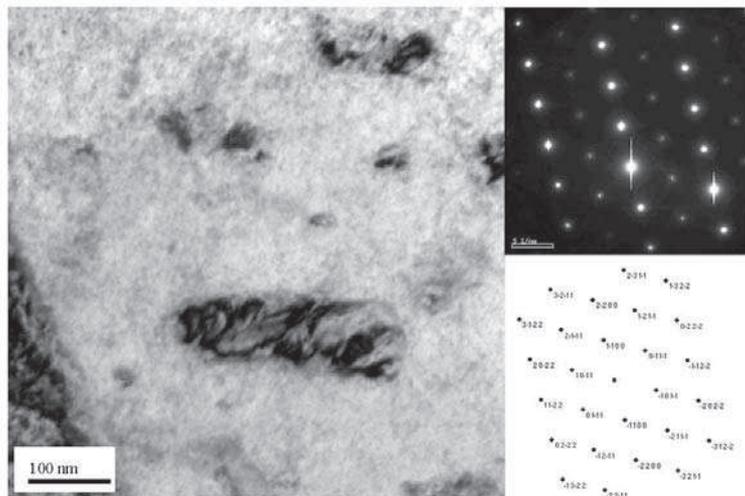


Figure III.46 – Détermination de l'hydrure ζ : cliché de diffraction selon l'axe de zone $[0\bar{1}12]_{\zeta}$.

Suite au travail d'identification de phase nous avons également effectué une analyse de trace sur les petites plaquettes d'hydrures ζ (Figure III.). Le résultat montre que les hydrures ζ précipitent parallèlement à la direction $[\bar{2}110]_{Zr}$.

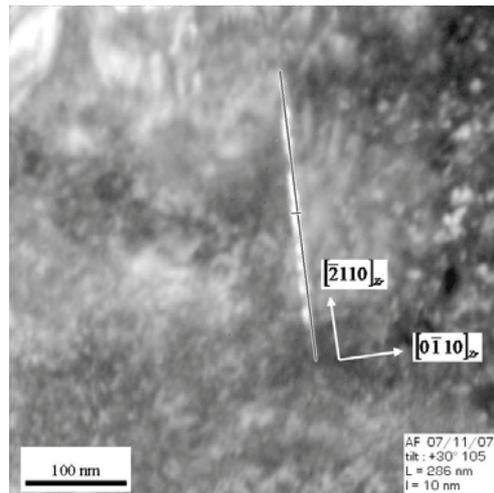


Figure III.49 – Micrographie MET en champ noir d'un hydrure ζ qui précipité sous une charge de 140 MPa.

Ainsi, que l'échantillon soit contraint ou non, les hydrures ζ précipitent toujours selon les directions denses du plan de base $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Zr}}$. Si nous supposons que les hydrures ζ analysés dans l'échantillon contraint à 140 MPa ont subi l'effet de la contrainte, nos résultats montrent alors que **la précipitation des hydrures sous charge ne conduit pas nécessairement à un changement de plan d'habitat des hydrures ζ .**

III.3.3 Synthèse des résultats d'observation

Les observations par microscopie optique et MEB ont permis de mettre en évidence l'influence de l'intensité de la contrainte appliquée sur le taux d'hydrures radiaux. Nos résultats montrent qu'une charge de 40 MPa ne produit qu'une réorientation partielle des hydrures tandis qu'à 140 MPa, nous observons une majorité d'hydrures radiaux.

Les observations MET ont permis d'examiner le comportement des petits hydrures intragranulaires de type I, il en ressort :

La confirmation de la phase ζ

Nos résultats d'observation montrent en premier lieu la présence de petits hydrures ζ repérés dans les éprouvettes contraintes à 40 MPa et à 140 MPa. Ce résultat obtenu sur des lames préparées par la méthode FIB permet de confirmer définitivement que la phase ζ n'est pas associée à un artefact de préparation.

Rôle de l'hydrure ζ dans le processus de réorientation des hydrures

- En ce qui concerne le rôle des hydrures ζ dans le phénomène de réorientation des hydrures, nos résultats ne semblent pas confirmer ceux présentés par Chung et al. [10] qui décrivent un changement de plan d'habitat que nous n'avons pas observé.

Deux éléments au moins peuvent être avancés pour expliquer le désaccord entre nos résultats et ceux de Chung et al. [10] :

- le premier provient du fait que nous ne disposons pas de lames prélevées dans le sens travers ou dans le plan radial ce qui aurait permis d'avoir différents points de vue et rechercher d'éventuels nouveaux plans d'habitat pour les hydrures ζ ;

- le changement de texture peut également expliquer le désaccord entre nos résultats et ceux de Chung et al. [10] qui ont observé un alliage de Zircaloy 4 à l'état détendu alors que notre matériau d'étude est du Zircaloy 4 à l'état recristallisé. Cette différence de microstructure entraîne une différence de texture qui pourrait expliquer un changement du plan d'habitat comme le suggèrent les auteurs.

• En revanche, nos résultats semblent confirmer la thèse de Mishima et al. [25] qui consiste en une croissance assistée par la contrainte d'hydrures orientés selon une direction particulière par rapport à la direction de la sollicitation. En effet, notre échantillon contraint à 40 MPa présente une microstructure composée d'hydrures ζ orientés selon les 3 directions denses équivalentes du plan de base de la matrice $Zr\alpha$ (Figure III.43). A 140 MPa, nous n'avons plus observé cette microstructure contenant différentes variantes, et tous les petits hydrures ζ sont orientés plus ou moins parallèlement entre eux au sein d'un même grain le long d'une direction dense $\langle \bar{2}110 \rangle_{Zr}$. La variante sélectionnée est celle pour laquelle les bâtonnets d'hydrures font près de 90° avec la contrainte appliquée.

Nos observations semblent corroborer que **le processus de réorientation des hydrures sous l'effet d'une charge extérieure résulterait au moins partiellement d'une croissance sélective des hydrures ζ orientés perpendiculairement à la direction de sollicitation.** Cependant nous ne pouvons exclure la thèse de Chung et al. [10] qui est basée sur un changement de plan d'habitat des hydrures ζ radiaux par rapport aux hydrures circonférentiels. Pour corroborer cette hypothèse l'élaboration de lames minces en section transverse paraît indispensable pour disposer de points de vue plus adaptés pour mettre en évidence ce phénomène s'il a effectivement lieu.

Notons enfin que notre étude MET n'a pas permis d'aborder la question de l'arrangement des hydrures mésoscopiques le long de la direction radiale ce qui constitue un deuxième aspect du processus de réorientation.

En résumé

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux qui nous ont conduit à la découverte d'une nouvelle phase d'hydrures appelée ζ . Nous avons ensuite cherché à déterminer quel peut être le rôle de la phase ζ dans la séquence de précipitation ainsi que dans le processus de réorientation des hydrures.

Une première partie de l'étude a été consacrée à la caractérisation multi-échelles de la précipitation des hydrures en fonction du mode de refroidissement appliqué.

- Les observations au microscope optique et au MEB ont révélé une évolution de la distribution et de la taille des hydrures avec la diminution de la vitesse de refroidissement. Les variations des deux caractéristiques microstructurales sont d'ailleurs corrélées, puisqu'une diminution de la vitesse de refroidissement conduit à une réduction de la densité des hydrures mais engendre parallèlement une augmentation de leur taille. Selon l'échelle d'observation (au microscope optique ou au MEB), les hydrures apparaissent sous la forme de longues "chenilles" (au microscope optique) que nous avons qualifié d'hydrures macroscopiques qui sont en réalité composés d'empilements ou d'enchaînements d'hydrures mésoscopiques de longueur moyenne comprise entre 1 μm et 10 μm cette qui semble indépendante de la vitesse de refroidissement appliquée. Ceci nous a conduit à considérer les hydrures mésoscopiques comme des "briques" élémentaires constituant les hydrures à l'échelle macroscopique.

- Les examens au MET nous ont permis d'apprécier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la précipitation des hydrures à l'échelle microscopique. Ils ont montré, entre autres, qu'une augmentation de la taille de certaines catégories d'hydrures (les intergranulaires, les intragranulaires de type II et les transgranulaires) avec la diminution de la vitesse de refroidissement s'accompagne d'une diminution du nombre des hydrures intragranulaires de type I. La diffraction électronique a révélé que les hydrures intragranulaires de type I ou II de longueur moyenne comprise entre 500 nm et 3 μm sont généralement associés à la phase métastable γ . Les hydrures, intragranulaires de type II, intergranulaires et transgranulaires de longueur supérieure à 3 μm sont associés à la phase stable δ . Les refroidissements rapides favorisent la formation des hydrures métastables γ alors que la diminution de la vitesse de refroidissement conduit à une augmentation du taux d'hydrures stables δ . Ce travail de caractérisation a, en particulier, permis de mettre en évidence que les petits hydrures intragranulaires de type I dont la longueur moyenne ne dépasse pas les 500 nm ne correspondent à aucune des phases d'hydrures déjà identifiées. Ils sont généralement orientés selon les directions denses du plan de base $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Zr}}$.

A la lumière de ces résultats nous nous sommes consacré dans la deuxième partie du travail expérimental à identifier la structure cristalline de cette nouvelle phase d'hydrures.

Pour cela nous avons eu recours aux différentes techniques de la microscopie électronique en transmission ainsi qu'aux calculs ab initio.

- *La microdiffraction électronique en mode précession nous a permis de déterminer la maille élémentaire de l'hydrure non identifié. Tout comme celle de la matrice Zr α , elle est **hexagonale** mais avec le paramètre selon la direction c doublé par rapport à la maille de la phase Zr α . L'analyse de la symétrie des clichés de diffraction a permis de déterminer le système cristallin **trigonal** de l'hydrure. La stoechiométrie **Zr $_2$ H** de l'hydrure a été déterminée à l'aide de la technique de la spectrométrie de pertes d'énergie des électrons. La structure cristallographique finale de l'hydrure a été obtenue par des calculs ab initio d'énergie totale et sa validation a été accomplie par comparaison des clichés de diffraction expérimentaux et calculés. Par la suite cet hydrure a été désigné par la lettre ζ . De par leur faible taille ($L < 500$ nm) et leur réseau cohérent avec celui de la matrice ces hydrures constituent vraisemblablement la première étape dans la séquence de précipitation.*

La précipitation cohérente des hydrures ζ engendre un champ de déformation élastique. Ce dernier est alors susceptible d'interagir avec une sollicitation mécanique extérieure. Cette interaction pourrait être à l'origine du phénomène connu sous le nom de réorientation d'hydrures sous charge ce qui nous a amené à évaluer le comportement de l'hydrure ζ en présence d'une traction circonférentielle dans la troisième partie de cette étude expérimentale.

- *Cette partie de l'étude a, en premier lieu, permis de confirmer l'existence des hydrures ζ dans le processus de précipitation thermique puisque cette phase a été observée sur des lames préparées par la méthode FIB sans qu'aucun électrolyte susceptible de donner lieu à des hydrures d'artefact n'ait été utilisé dans le processus de préparation des lames MET. L'analyse de trace des hydrures ζ indique qu'ils sont orientés selon la famille de directions denses du plan de base $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Zr}}$ et qu'ils possèdent de plans d'habitat prismatiques $\{0\bar{1}10\}_{\text{Zr}}$. Nos résultats semblent montrer que le processus de réorientation des hydrures consisterait au moins partiellement en une croissance sélective d'hydrures orientés perpendiculairement à la direction de la traction circonférentielle.*

Désormais, nous disposons des renseignements expérimentaux sur le nouvel hydrure ζ qui nous ont permis de modéliser certains aspects de leur précipitation par l'approche des «champs de phases» comme nous l'exposons dans la prochaine partie de ce document.

Références bibliographiques

- [1] Arsène, S., "Effet de la microstructure et de la température sur la transition ductile-fragile des Zircalloys hydrurés", Thèse de Doctorat, 1997, Ecole Centrale de Paris.
- [2] Arsène, S., J.B. Bai and P. Bompard, "Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of Pressurized Water Reactor (PWR) and Boiling-Water Reactor (BWR) Zircaloy cladding tubes: Part III. Mechanical behavior of hydride in stress-relieved, annealed and recrystallized Zircalloys at 20°C and 300°C". *Metallurgical and Materials Transactions A*, **34A**(3), 2003, pp. 579.
- [3] Bai, J.B., N. Ji, D. Gilbon, C. Prioul and D. François, "Hydride embrittlement in Zircaloy-4 plate: Part II. Interaction between the tensile stress and the hydride morphology". *Metallurgical and Materials Transactions A*, **25A**(3), 1994, pp. 1199.
- [4] Bailey, J.E., "Electron microscope observations on the precipitation of zirconium hydride in zirconium". *Acta Metallurgica*, **11**, 1963, pp. 267.
- [5] Bradbrook, J.S., G.W. Lorimer and N. Ridley, "The precipitation of zirconium hydride in zirconium and zircaloy-2". *Journal of Nuclear Materials*, **42**(2), 1972, pp. 142.
- [6] Carpenter, G.J.C., "The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium". *Journal of Nuclear Materials*, **48**, 1973, pp. 264.
- [7] Carpenter, G.J.C., J.F. Watters and R.W. Gilbert, "Dislocations generated by zirconium hydride precipitates in zirconium and some of its alloys". *Journal of Nuclear Materials*, **48**, 1973, pp. 267.
- [8] Carpenter, G.J.C., "The precipitation of [gamma]-zirconium hydride in zirconium". *Acta Metallurgica*, **26**(8), 1978, pp. 1225.
- [9] Chu, H.C., S.K. Wu, K.F. Chien and R.C. Kuo, "Effect of radial hydrides on the axial and hoop mechanical properties of Zircaloy-4 cladding". *Journal of Nuclear Materials*, **362**, 2007, pp. 93.
- [10] Chung, H.M., R.S. Daum, J.M. Hiller and M.C. Billon, "Characteristics of hydride precipitation and reorientation in spent-fuel cladding", *Zirconium in the Nuclear Industry: 13th International Symposium, ASTM STP 1423* 2002, 561.
- [11] Coleman, C.E. and D. Hardie, "The hydrogen embrittlement of alpha zirconium - A review". *Journal of Less Common Metals*, **2**, 1966, pp. 168.
- [12] Darby, M.I., M.N. Read and K.N.R. Taylor, "The energy of interstitial hydrogen in alpha-zirconium". *Phys. stat. sol.*, **a50**, 1978, pp. 203.
- [13] Domain, C., "Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogène et de l'iode dans le zirconium." Thèse de Doctorat, 2002, Université de Science et Technologies de Lille.
- [14] Domain, C., R. Besson and A. Legris, "Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties". *Acta Materialia*, **50**(13), 2002, pp. 3526.
- [15] Domain, C., R. Besson and A. Legris, "Atomic-scale ab initio study of the Zr-H system: II. Interaction of H with plane defects and mechanical properties". *Acta Materialia*, **52**(6), 2004, pp. 1502.
- [16] Ells, C.E., "Hydride precipitation in zirconium alloys". *Journal of Nuclear Materials*, **28**, 1968, pp. 129.
- [17] Hägg, G., "Eigenschaften der Phasen von Übergangselementen in binären Systemen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff". *Z. Phys. Chem.*, **B6**, 1930, pp. 221.
- [18] Kearns, J.J., "Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4". *Journal of Nuclear Materials*, **22**, 1967, pp. 292.
- [19] Khoda-Bakhsh, R. and D.K. Ross, *J. Phys F Met Phys*, **12**, 1982, pp. 15.

-
- [20] Kresse, G. and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics of liquid metals". *Phys. Rev.*, **B 47**, 1993, pp. 558.
- [21] Kresse, G. and J. Hafner, "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements". *J. Phys. C. Condens. Mater.*, **6**, 1994, pp. 8245.
- [22] Kresse, G. and J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germination". *Phys. Rev.*, **B 49**, 1994, pp. 14251.
- [23] Lamartine, B.C., T.W. Haas and J.S. Salomon, *Applied Surface Science*, **4**, 1980, pp. 537.
- [24] Mishima, Y., S. Ishino and S. Nakajima, "A resistometric study of the solution and precipitation of hydrides in unalloyed zirconium". *Journal of Nuclear Materials*, **27**(3), 1968, pp. 335.
- [25] Mishima, Y., S. Ishino and H. Kawanishi, "Some observations on the dissolution and precipitation hydrides in alpha-zirconium by electron microscopy", *L'Hydrogène dans les métaux*. 2 1972, 489.
- [26] Morniroli, J.P. and J.W. Steeds, "Microdiffraction as a tool for crystal structure identification and determination". *Ultramicroscopy*, **45**(2), 1992, pp. 219.
- [27] Narang, P.P., G.L. Paul and K.N.R. Taylor, "Location of hydrogen in [alpha]-zirconium". *Journal of the Less Common Metals*, **56**(1), 1977, pp. 125.
- [28] Nath, B., G.W. Lorimer and N. Ridley, "The relationship between gamma and delta hydrides in zirconium-hydrogen alloys of low hydrogen concentration". *Journal of Nuclear Materials*, **49**(3), 1974, pp. 262.
- [29] Nath, B., G.W. Lorimer and N. Ridley, "Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in alpha-zirconium". *Journal of Nuclear Materials*, **58**, 1975, pp. 153.
- [30] Northwood, D.O. and U. Kosasih, "Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys ". *International Metal review*, **28**(2), 1983, pp. 92.
- [31] Perovic, V., G.R. Purdy and L.M. Brown, "Autocatalytic nucleation and elastic stabilization of linear arrays of plate-shaped precipitates". *Acta Metallurgica*, **29**, 1981, pp. 899.
- [32] Racine, A., "Influence de l'orientation des hydrures sur les modes de déformation, d'endommagement et de rupture du Zircaloy-4 hydruré", Thèse de Doctorat, 2005, Ecole Polytechnique.
- [33] Ridley, N., K.C. Caulkin and G.W. Lorimer, *L'Hydrogène Dans les Métaux* 1972.
- [34] Shi, S.Q., "The effect of external stress on hydride precipitation temperature in zirconium for a given hydrogen concentration in solid solution". *Scripta Materialia*, **41**(10), 1999, pp. 1115.
- [35] Singh, R.N., R. Kishore, S.S. Singh, T.K. Sinha and B.P. Kashyap, "Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5 wt%Nb pressure tube alloy". *Journal of Nuclear Materials*, **325**, 2004, pp. 26.
- [36] Woo, O.T. and G.J.C. Carpenter, "EELS characterization of zirconium hydrides". *Microscopy, Microanalysis and Microstructure*, **3**, 1992, pp. 35.
- [37] Woo, O.T.a. and G.J.C.b. Carpenter, "Identification of zirconium hydrides by electron loss spectroscopy". *Scripta Metallurgica*, **20**, 1986, pp. 423.
-

Chapitre IV:

Modélisation de la précipitation de l'hydrure ζ par l'approche champ de phases

IV.1 INTRODUCTION	137
IV.2 PRÉSENTATION DU MODÈLE CHAMP DE PHASES APPLIQUÉ AUX PHÉNOMÈNES DE PRÉCIPITATION.....	139
IV.2.1 DÉFINITION DES PARAMÈTRES D'ORDRE.....	140
IV.2.2 FORCE MOTRICE POUR L'ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE.....	141
IV.2.2.1 <i>Considérations thermodynamiques</i>	141
IV.2.2.2 <i>Énergie élastique induite par la précipitation de l'hydrure ζ</i>	142
IV.2.3 CONSIDÉRATIONS CINÉTIQUES ET DIMENSIONNEMENT DES ÉQUATIONS.....	144
IV.3 CALIBRAGE DU MODÈLE.....	145
IV.3.1 CALIBRAGE DE LA DENSITÉ D'ÉNERGIE LIBRE F_{HOM}	146
IV.3.2 CALIBRAGE DE L'ÉCHELLE SPATIALE	148
IV.3.3 CALIBRAGE DE L'ÉCHELLE TEMPORELLE	149
IV.3.4 PARAMÈTRES ÉLASTIQUES	149
IV.4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	150
IV.4.1 MODÉLISATION DE LA CROISSANCE D'UN PRÉCIPITE À DEUX DIMENSIONS.....	151
IV.4.1.1 <i>Évolution du précipité ζ dans le plan basal</i>	151
IV.4.1.2 <i>Évolution du précipité dans le plan prismatique</i>	151
IV.4.2 ÉTUDE DE L'EFFET DE GERMINATION AUTO CATALYTIQUE.....	153
IV.4.3 ESTIMATION DE LA TAILLE DE PERTE DE COHÉRENCE DE ζ	157
IV.4.4 AU-DELÀ DU MODÈLE D'ÉLASTICITÉ HOMOGÈNE	159
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	162

IV.1 Introduction

L'objectif principal de cette partie du travail est de construire les premières bases d'un code de calcul numérique basé sur la méthode « champs de phases » qui contribuerait, à terme, à prédire l'évolution microstructurale des hydrures de zirconium (morphologie des précipités, longueurs caractéristiques, lois de croissance, corrélation spatiale) en fonction de paramètres tels que la température, la concentration en hydrogène et la contrainte appliquée.

De nombreux modèles ont été développés dans le but de décrire la précipitation des hydrures de zirconium. Pour la plupart, ces modèles se sont inspirés des travaux de Sawastzky [26], et admettent généralement deux hypothèses de travail :

- le flux d'hydrogène, qui est à l'origine de la croissance de l'hydrure, est généré par un champ de contrainte et un gradient de température [23, 25, 28, 29] et il s'additionne au flux induit par le gradient de concentration ;

- seule la croissance de l'hydrure est décrite, l'influence des paramètres externes sur le stade de germination des hydrures n'est pas prise en compte dans ces modèles.

En revanche, d'autres auteurs insistent sur le fait que l'étape de germination a une influence fondamentale sur la distribution des hydrures au sein de la microstructure [6, 15]. Par exemple, Chan [6] a supposé que l'orientation des hydrures est déterminée par l'étape de germination et que leur croissance ultérieure n'affectera plus cette orientation. Il a introduit l'effet d'une contrainte externe en ajoutant tout simplement un terme $P\Delta V$ dans l'expression de l'énergie d'activation de la germination, avec P la composante hydrostatique du tenseur de contrainte et ΔV la dilatation volumique générée par la précipitation de l'hydrure. Bien que ces modèles soient très utiles pour décrire des situations bien particulières pour lesquelles ils ont été développés, ils manquent cependant de généralité et sont incapables par exemple de rendre compte de la réorientation des hydrures sous l'effet d'une contrainte homogène [8].

Récemment, Ma et al. [17-19] ont simulé la précipitation d'hydrures γ à l'aide d'une approche champs de phases. Grâce à leur modèle ils ont étudié la croissance de trois variantes d'orientation en supposant, et s'agit là d'une hypothèse sujette à caution, que la déformation induite par la transformation de phase est entièrement transmise à la matrice, autrement dit qu'il n'y pas de glissement à l'interface lors de la transformation. Ceci est communément admis pour une précipitation cohérente mais semble difficile à imaginer dans le cas présent étant donné la différence de réseaux entre la matrice (hc) et le précipité γ (tfc). Dans ce contexte, ils ont montré que l'application d'une contrainte externe favorise la germination/croissance d'une des trois variantes, celle pour laquelle la force thermodynamique associée à la contrainte (contraction de la contrainte σ et de la déformation propre ε^0 soit $\sigma_{ij}\varepsilon^0_{ij}$) est maximale, chaque variante p étant caractérisée par une déformation propre ε^0_p .

La mise en évidence et la caractérisation de la phase ζ remet en cause cette vision des choses. En effet, si l'on admet l'idée assez répandue que, à cause de son caractère cohérent et sa faible taille la phase ζ est la phase qui précipite en premier et que, au delà d'une taille de

l'ordre de 500 nm elle se transforme en γ par exemple, alors, conformément aux observations MET présentées dans le chapitre précédent on s'aperçoit que les hydrures γ voire δ héritent de l'orientation de la phase ζ à partir de laquelle ils sont issus. Ainsi l'orientation et la position des hydrures seraient dictées, du moins en l'absence de contrainte appliquée, par le comportement de la phase ζ .

La phase ζ est cohérente avec la matrice, elle peut donc transmettre de la déformation élastique lors de sa précipitation. Cette déformation peut entraîner, comme le montre notre modèle basé sur l'élasticité homogène, le processus auto catalytique de précipitation mentionné dans les chapitres précédents.

A la différence de la phase γ qui possède trois variantes d'orientation caractérisées par trois tenseurs différents de déformation propre ε^0_1 , ε^0_2 et ε^0_3 , la phase ζ ne possède qu'une variante d'orientation caractérisée par une déformation propre ε^0 qui de plus est isotrope dans le plan de base. Ceci a notamment deux conséquences majeures :

- i- si pour la précipitation de γ une contrainte externe sélectionne l'une des trois variantes, induisant ainsi une « réorientation » des hydrures sous contraintes, pour la phase ζ ce phénomène n'est plus possible : dans le cadre de l'élasticité homogène il n'y a pas d'interaction entre la contrainte appliquée et le précipité qui permette de sélectionner une direction de germination/croissance parmi les trois orientations possibles observées expérimentalement (aiguilles de ζ parallèles à $\langle 1\bar{2}10 \rangle$)
- ii- ε^0 est isotrope dans le plan de base ce qui signifie qu'un précipité ζ doit avoir une symétrie de révolution dans le plan de base ce qui exclut toute forme allongée dans ce plan.

Concernant le premier point, un modèle élastique hétérogène [12, 14], qui tient compte de la différence (même faible) de modules d'élasticité entre la matrice et ζ , fait apparaître des interactions non uniformes entre une contrainte appliquée et un précipité qui, favorisant la germination/croissance selon certaines directions plutôt que d'autres, peuvent induire la redistribution des hydrures sous contraintes d'une part et le passage d'une forme à symétrie de révolution dans le plans de base à une forme allongée se rapprochant d'une aiguille d'autre part. Le modèle inhomogène permettrait aussi d'expliquer qu'en l'absence de contrainte un hydrure s'écarte de la forme d'ellipsoïde de révolution pour adopter une forme plus allongée. En effet, il a été montré [21] que dans le cas limite d'un précipité indéformable dans une matrice isotrope la forme aiguille possède une énergie moindre à volume de précipité constant que la sphère. Néanmoins c'est le disque aplati qui possède la plus faible énergie. Ainsi dans le cas qui nous intéresse ici (précipité élastiquement déformable, élasticité anisotrope) il n'est pas exclu qu'un modèle élastique hétérogène puisse conduire à une forme de précipité se rapprochant des aiguilles observées expérimentalement.

Dans le cas où finalement l'élasticité soit responsable de la forme allongée des précipités, il reste à déterminer pourquoi ceux-ci, s'allongent préférentiellement le long des directions $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ plutôt que parallèlement à d'autres directions. L'élasticité hétérogène peut, là encore, apporter des éléments de réponse car la symétrie de ζ étant moindre que celle de la matrice (symétrie trigonale avec sept constantes élastiques indépendantes au lieu d'hexagonale avec cinq constantes élastiques indépendantes) l'isotropie dans le plan de base (qui dans le cas homogène comprend celle des constantes élastiques et de la déformation propre ε^0) peut être brisée et certaines directions particulières peuvent être favorisées. D'autres paramètres physiques tels que l'anisotropie de l'énergie libre d'interface pourraient le cas échéant rendre compte d'une orientation particulière des aiguilles dans le plan de base.

Dans la suite nous allons donc nous intéresser à la modélisation de la précipitation d'un hydrure ζ à l'aide de la méthode des champs de phases. Dans un premier temps, seront présentées les équations constitutives de la méthode. Puis nous décrirons la calibration des équations pour décrire le système Zr-H. Enfin, nous présenterons les premiers résultats de simulation de la croissance d'un précipité ζ au sein d'une matrice de $Zr\alpha$.

IV.2 Présentation du modèle champ de phases appliqué aux phénomènes de précipitation

Avant l'avènement de la méthode champs de phases dans les années 80, une microstructure comprenant plusieurs phases était essentiellement décrite par la géométrie des interfaces délimitant les différentes phases. Dans un tel formalisme, l'évolution de la microstructure devient un problème de mouvement des interfaces ce qui pose un certain nombre de problèmes topologiques.

Dans le cadre de la théorie cinétique des champs, le système polyconstitué est décrit par une série de paramètres continus dits **paramètres d'ordre** $\Psi_p(\mathbf{r},t)$, les interfaces correspondant dans ce cas aux régions de l'espace pour lesquelles de forts gradients des paramètres d'ordre sont observés.

Ainsi, les évolutions spatiales et temporelles de la microstructure seront décrites par ces champs variables via les équations de Guinzburg-Landau [11] dont la forme générique est :

$$\frac{\partial \Psi_p}{\partial t} = -\hat{M}_{pq} \frac{\delta F}{\delta \Psi_p} \quad (1)$$

où :

- $\Psi_p(\mathbf{r},t)$ représente le champ variable ;
- F est une fonctionnelle d'énergie libre des fonctions $\Psi_p(\mathbf{r},t)$;
- $p = 1, 2, \dots, n$ représente le nombre de champs dynamiques nécessaires pour la description complète de la microstructure ;
- t représente le temps ;

- \hat{M}_{pq} représente une matrice qui rend compte de l'aspect cinétique (coefficients d'Onsager) ;

L'équation (1) montre que la vitesse de variation du champ $\Psi_p(\mathbf{r},t)$ est linéairement proportionnelle à la force motrice thermodynamique, représentée par $\delta F/\delta \Psi_q$. Les solutions de ces équations cinétiques peuvent conduire le système à transiter par des états métastables et instables de la microstructure le long de son chemin de transformation. Par conséquent, les informations concernant le mouvement des interfaces ou des joints de grains entre les différentes phases n'ont pas besoin d'être spécifiées à l'avance, mais elles se dégagent naturellement des solutions numériques obtenues. Ainsi, cette méthode des champs variables fournit une plus grande flexibilité par rapport à l'approche classique des interfaces. On entrevoit ici tout de même l'une des limitations numériques de la méthode, dans le cas (courant et adopté ici) où une grille numérique uniforme est utilisée pour résoudre numériquement les équations cinétiques, le pas de grille sera imposé par les régions interfaciales ce qui conduit à une description beaucoup trop détaillée (et coûteuse) des régions monophasées. Un recours utile consiste alors à élargir artificiellement la région d'interface, on parle alors d'**interfaces diffuses**.

IV.2.1 Définition des paramètres d'ordre

L'idée fondamentale de l'approche des champs continus est de pouvoir choisir un petit nombre de paramètres d'ordre structuraux mésoscopiques dont l'évolution dynamique est assez lente comparée à celle des degrés de liberté à l'échelle microscopique. Ainsi, il est plus facile de suivre leur évolution à l'aide des méthodes numériques qui ne seront pas trop coûteuses en temps de calcul. Le choix des paramètres d'ordre a une importance cruciale, puisqu'ils doivent être assez pertinents pour décrire une caractéristique physique du système étudié mais leur nombre ne doit pas être trop important sous peine de rendre la méthode inexploitable.

Dans le cas de la précipitation des hydrures ζ , deux paramètres d'ordre, qui dépendent des coordonnées spatiales et temporelles, ont été considérés :

- un premier paramètre d'ordre est $c(\mathbf{r},t)$, il représente la concentration en hydrogène dans le milieu. Ce paramètre $c(\mathbf{r},t)$ est *conservatif*, c'est-à-dire qu'il vérifie les lois de conservation : il s'agit ici de l'intégrale spatiale de la concentration sur le volume total du système étudié qui est conservée ;

- un deuxième paramètre d'ordre est $\eta(\mathbf{r},t)$, il caractérise les changements de symétrie du cristal associés à la transformation de phase. Ainsi, ce paramètre permet de rendre compte du changement structural entre la structure cristalline de la solution solide, supposée avoir la même symétrie que celle de la matrice de $Zr\alpha$, c'est-à-dire hexagonale et celle de l'hydrure ζ dont la symétrie est trigonale (Cf § III.2.1). En revanche, le paramètre d'ordre $\eta(\mathbf{r},t)$ n'est pas conservatif. En pratique, $\eta(\mathbf{r},t)$ est nul dans la matrice, et strictement positif dans l'hydrure.

Comme nous l'avons souligné précédemment, pour modéliser l'hydrure ζ un seul paramètre d'ordre d'orientation est nécessaire. Il faut cependant en toute rigueur considérer la possibilité de l'établissement de parois d'antiphase dans la structure ζ ce qui conduit à introduire des paramètres d'ordre supplémentaires pour décrire des variantes de translation. Dans la version forcément simple du modèle développée au cours de ce travail cette possibilité n'a pas été retenue.

IV.2.2 Force motrice pour l'évolution de la microstructure

En plus de leurs significations physiques, les paramètres $c(\mathbf{r},t)$ et $\eta(\mathbf{r},t)$ constituent également les variables fondamentales pour la détermination de l'énergie libre F du système. Rappelons que, dans le formalisme champs de phases, F est une fonctionnelle des paramètres d'ordre, elle définit les propriétés thermodynamiques du système étudié. Cette énergie libre F permet de rendre compte à la fois, des interactions chimiques et structurales lors de la transition de phase F_{ch} , ainsi que des effets élastiques induits par la transformation de phase $E_{élast}$.

D'un point de vue thermodynamique, à température et volume fixés, une microstructure aura toujours tendance à évoluer vers un état qui minimise son énergie libre F . Dans un système où la microstructure est composée d'une phase mère et des particules de seconde phase, cohérentes avec la matrice, la force motrice qui est à l'origine de son évolution dans le temps, comporte les contributions suivantes :

- une réduction de l'énergie libre chimique locale ;
- une diminution de l'énergie libre d'interface ;
- une relaxation de la déformation élastique due à un désaccord entre les réseaux de la matrice et celui de l'hydrure.

Dans l'expression suivante de l'énergie libre totale, les deux premières contributions sont prises en compte dans le terme F_{ch} et l'effet élastique est pris en compte dans le terme $E_{élast}$.

$$F = F_{ch} + E_{élast} \quad (2)$$

IV.2.2.1 Considérations thermodynamiques

L'expression de la fonctionnelle F_{ch} d'énergie libre liée aux interactions chimiques et structurales est donnée par une intégrale sur le volume total du matériau considéré V_m :

$$F_{ch} = \iiint_{V_m} \left[f_{\text{hom}}(c(r,t), \eta(r,t)) + \frac{\alpha}{2} (\nabla \eta)^2 + \frac{\beta}{2} (\nabla c)^2 \right] dV \quad (3)$$

Le terme $f_{\text{hom}}(c, \eta)$ représente la densité volumique d'énergie libre chimique d'un système uniforme caractérisé par des valeurs des paramètres d'ordre qui coïncident avec les

valeurs locales $c(\mathbf{r},t)$, $\eta(\mathbf{r},t)$. Elle prend en compte la thermodynamique de la transformation de phase et sera calibrée à l'aide des courbes d'énergie libre de la solution solide et de la phase ζ .

Les termes de gradients donnent une contribution à F seulement dans les régions où les paramètres d'ordre $c(\mathbf{r},t)$ et $\eta(\mathbf{r},t)$ sont soumis à des variations spatiales, c'est-à-dire dans les régions interfaciales entre la matrice $Zr\alpha$ et l'hydrure ζ , les coefficients α et β permettent de déterminer l'énergie libre d'excès d'interface γ .

En pratique, l'intégrale continue dans l'expression de F_{ch} sera transformée en une somme discrète. Schématiquement, les paramètres d'ordre seront évalués en chaque nœud d'une grille numérique de pas a .

IV.2.2.2 Énergie élastique induite par la précipitation de l'hydrure ζ

Les interfaces entre l'hydrure ζ et la solution solide sont cohérentes, c'est pourquoi les effets élastiques causés par la différence de densité entre la matrice et le précipité ne sont pas négligeables. Rigoureusement, une autre contribution à l'énergie élastique peut provenir de la solution solide elle-même, puisque les paramètres de maille dépendent de la concentration en hydrogène, et si l'on suppose qu'une loi de type Vegard est applicable, alors plus la concentration en hydrogène sera grande, et plus la matrice sera comprimée.

Dans la modélisation présentée ici deux cas limites ont été considérés. Dans le modèle de l'inclusion, seule la contribution élastique induite par la précipitation sera considérée, alors que dans le modèle de la solution solide étendue, la déformation propre associée au précipité sera celle prévue par la loi de Vegard pour la composition $x_H = 1/3$.

Pour simplifier la présentation nous décrivons plus en détail l'expression de l'énergie élastique due à une inclusion cohérente caractérisée par une déformation propre ε^0 qui correspond à la déformation d'un volume de matrice ayant subi la transformation de phase à contrainte nulle. Dans les expressions rappelées ci dessous, deux hypothèses fortes ont été adoptées :

- i : en premier lieu on suppose qu'à tout moment la microstructure se trouve à l'équilibre mécanique, c'est-à-dire que les vitesses de déplacement des interfaces sont faibles par rapport à la vitesse du son qui caractérise la propagation des ondes élastiques. Cette hypothèse n'est plus vérifiée dans le cas de transformations purement martensitiques par exemple ;

- ii : la deuxième hypothèse consiste à supposer en première approximation que la matrice et le précipité possèdent les mêmes propriétés élastiques, ainsi du point de vue de l'élasticité, le système est homogène.

Moyennant ces hypothèses, $E_{\text{élas}}$ à une expression relativement simple dans l'espace réciproque popularisée par Khachaturyan [13] :

$$E_{\text{élas}} = \frac{V_m}{2} \sum_{q \neq 0} B(q) \eta(q) \eta^*(q) - V_p \sigma_{ij}^a \varepsilon_{ij}^0 \quad (4)$$

Dans cette expression :

- V_m représente le volume total ;

- ε_{ij}^0 représente la déformation à contrainte libre du précipité ;

- σ_{ij}^a représente la contrainte appliquée ;

- V_p représente le volume total du précipité ;

- \mathbf{q} est un vecteur de l'espace réciproque situé dans la première zone de Brillouin. Si q_i est la $i^{\text{ème}}$ coordonnée cartésienne de \mathbf{q} et $L_i = N_i a$ est la longueur du domaine dans la $i^{\text{ème}}$ dimension discrétisée en N_i points, alors :

$$q_i = 2\pi \frac{n_i}{L_i} \quad (5)$$

avec n_i un entier inférieur ou égal à $N_i/2$ et strictement supérieur à $-N_i/2$.

- $\eta(q)$ est la transformée de Fourier de $\eta(\mathbf{r})$ (on a supposé ici sans perte de généralité que $\eta=0$ dans la matrice et $\eta=1$ dans ζ).

En introduisant $G_{ij}(q)$ la transformée de Fourier de la fonction élastique de Green dont l'expression est extrêmement simple dans l'espace réciproque : $G_{ij}^{-1} = C_{imjl} q_m q_l$, l'expression de $B(q)$ devient :

$$B(q) = \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0 - q_i \sigma_{ij}^0 G_{jm}(q) \sigma_{mn}^0 q_n \quad (6)$$

avec σ_{ij}^0 et ε_{ij}^0 sont liés par l'élasticité linéaire. Dans les résultats présentés ici, la modélisation de la croissance des hydrures a été réalisée sans l'introduction d'une contrainte externe ($\sigma_{ij}^a \equiv 0$). La fonction $B(\mathbf{q})$ comporte toutes les informations sur les propriétés élastiques et cristallographiques de la transformation de phase contenues respectivement dans la fonction de Green $G_{ij}(q)$ et les coefficients ε_{ij}^0 .

Lorsque les désaccords paramétriques sont induits par des variations de concentration les expressions sont similaires et l'on a remplacé dans (4) $\eta(\mathbf{r})$ par $c(\mathbf{r})$ et dans (6) ε^0 par u^0 le tenseur associé à la loi de Vegard qui relie la déformation du réseau associée à une concentration donnée en hydrogène.

Soulignons qu'à terme il est prévu d'inclure dans le code champs de phases la possibilité de traiter le modèle de l'inclusion et de la solution solide au cours d'une même simulation.

IV.2.3 Considérations cinétiques et dimensionnement des équations

Du point de vue thermodynamique un système régi par les équations de type Ginzburg-Landau est dit dissipatif car son énergie libre diminue au cours du temps. Dans ce qui suit nous supposons que la transformation de phase se produit de façon isotherme, cela signifie que la conductivité thermique est supposée être assez élevée pour que la matrice puisse évacuer la chaleur dissipée par la précipitation dès que la transformation a lieu. Plus précisément, dans le cas précis qui nous occupe ici nous avons résolu les équations suivantes :

$$\frac{\partial \eta(r,t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta(r,t)} + \varepsilon(r,t) \quad (7)$$

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = M\nabla^2 \frac{\delta F}{\delta c(r,t)} + \xi(r,t) \quad (8)$$

Les équations (7) et (8) sont connues sous le nom d'Allen-Cahn [1] et Cahn-Hilliard [4], respectivement. Elles régissent l'évolution spatio-temporelle des champs considérés. Les termes $\varepsilon(r,t)$ et $\xi(r,t)$ représentent les termes de bruits de Langevin, ils vérifient le théorème de fluctuation-dissipation. L'ajout de ces termes permet en principe de prendre en compte l'étape de germination des hydrures. Il a néanmoins été montré récemment [3] que la nature même des bruits stochastiques est associée à la longueur ou au volume caractéristique qui permettent d'obtenir des fonctionnelles d'énergie libre moyennées, ce qui rend leur utilisation bien plus problématique qu'il n'y paraît de prime abord.

Dans ce qui suit nous nous sommes intéressés essentiellement à la croissance d'hydrures et par conséquent nous n'avons pas tenu compte des termes stochastiques.

Les termes L et M sont des paramètres cinétiques qui sont liés respectivement à la mobilité de l'interface et à la mobilité atomique, elle-même reliée au coefficient de diffusion.

Afin de faciliter les calculs numériques, les équations d'évolution ont été résolues dans l'espace de Fourier. Les équations cinétiques sans les termes de bruit deviennent alors :

$$\frac{\partial \eta(q,t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta(r,t)}(q,t) \quad (9)$$

$$\frac{\partial c(q,t)}{\partial t} = Mq^2 \frac{\delta F}{\delta c(r,t)}(q,t) \quad (10)$$

Les équations (9) et (10) ont ensuite été modifiées en introduisant les quantités sans dimension :

$$\tilde{q}_i = \frac{2\pi m_i}{\tilde{L}_i} \quad (11)$$

Avec $\tilde{L}_i = L_i / a$ (ce qui est équivalent à $\tilde{q} = a \cdot q$)

$$\tilde{t} = \frac{t}{t_0} \quad (12)$$

Avec $t_0 = a^2 / MA_1$ (A_1 sera présenté ultérieurement dans l'équation (17) ci-après)

$$\tilde{f}_{\text{hom}} = \frac{f_{\text{hom}}}{A_1} \quad (13)$$

$$\tilde{E}_{\text{elas}} = \frac{\tilde{V}_m}{2} \sum_{\tilde{q} \neq 0} \tilde{B}(\tilde{q}) \eta(\tilde{q}) \eta^*(\tilde{q}) \quad (14)$$

Avec $\tilde{V}_m = \prod_i \tilde{L}_i$ et $\tilde{B} = \frac{B}{A_1}$

Les équations cinétiques (10) et (11) peuvent alors être écrites comme :

$$\frac{\partial \eta(\tilde{q}, t)}{\partial t} = -\tilde{L} \left[\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \eta}(\tilde{q}, t) - \tilde{\alpha} \cdot \tilde{q}^2 \eta(\tilde{q}, t) + \frac{\delta \tilde{E}_{\text{elas}}}{\delta \eta}(\tilde{q}, t) \right] \quad (15)$$

$$\frac{\partial c(\tilde{q}, t)}{\partial t} = -\tilde{q}^2 \left[\frac{\partial \tilde{f}}{\partial c}(\tilde{q}, t) - \tilde{\beta} \cdot \tilde{q}^2 c(\tilde{q}, t) \right] \quad (16)$$

Avec $\tilde{L} = \frac{La^2}{M}$, $\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{a^2 A_1}$ et $\tilde{\beta} = \frac{\beta}{a^2 A_1}$

Les équations (15) et (16) ont été résolues en utilisant un algorithme semi-implicite décrit dans [7]. On possède à ce stade de l'étude tous les outils numériques nécessaires pour modéliser la précipitation d'un hydrure ζ dans un cas assez général. La suite du travail a consisté à calibrer les équations génériques pour les adapter au cas de la précipitation d'un hydrure ζ .

IV.3 Calibrage du modèle

L'étape de calibrage a été réalisée dans le but d'adapter les équations génériques au cas plus spécifiques de notre étude, c'est-à-dire à l'étude de la précipitation de l'hydrure ζ . L'un des choix importants à faire est celui de déterminer la forme de la fonctionnelle d'énergie libre. Dans le cas présent, nous avons adopté une forme tout à fait générique, utilisée par de

nombreux auteurs et en particulier par Ma et al. [18] pour simuler la précipitation de la phase γ dans le $Zr\alpha$.

IV.3.1 Calibrage de la densité d'énergie libre f_{hom}

Pour f_{hom} , nous avons choisi une fonction polynomiale de type Landau dont l'expression est :

$$f_{\text{hom}}(c, \eta) = \frac{A_1}{2}(c - c_1)^2 + \frac{A_2}{2}(c - c_2)\eta^2 - \frac{A_3}{4}\eta^4 + \frac{A_4}{6}\eta^6 \quad (17)$$

avec $c_1, c_2, A_1, A_2, A_3, A_4$ les paramètres qu'il faut ajuster en fonction :

- de la limite de solubilité expérimentale ;
- de la force motrice de germination f_{germ} pour une composition nominale donnée de la solution solide supérieure à la limite de solubilité.

Un bon ajustement de l'équation (17) est extrêmement important car elle contient les informations thermodynamiques du système étudié. Dans le cas de la précipitation des hydruures, le travail consiste à ajuster les valeurs A_i, c_1 et c_2 par rapport aux données fournies par le diagramme d'équilibre zirconium - hydrogène. Rappelons qu'en principe les polynômes de Ginzburg-Landau résultent de considérations de symétrie appliquées à un développement limité de l'énergie libre au voisinage d'un point critique. Pour les applications recherchées (transitions du premier ordre, éloignées d'un point critique) le choix de ce type de fonction ne s'impose absolument pas, nous les avons retenues pour une question de simplicité et l'adoption de fonctions plus proches de celles utilisées par ThermoCalc par exemple n'est pas exclue à l'avenir.

Sur la Figure IV.1 sont présentées les courbes d'évolution de l'énergie libre par unité de volume en fonction de la concentration, tracée pour une température de 600 K. Les deux courbes associées à la solution solide et à l'hydruure ζ ont été obtenues en imposant une limite de solubilité calculée (donnée par la règle de la tangente commune), $c_s(600\text{ K})=0,9\%$ proche de la valeur expérimentale $c_s^{\text{exp}}(600\text{ K})=0,8\%$ donnée par la relation suivante (Cf. chapitre I) :

$$c_s = 16,075 \exp\left(-\frac{4562}{T}\right) \quad (18)$$

L'hypothèse de cette partie du travail consiste à supposer que la limite de solubilité est imposée par la phase ζ qui n'est pourtant pas la phase stable. En toute rigueur cette phase devrait conduire comme le montrent les calculs ab initio présentés au chapitre précédent (Cf III.2.5.1) à une limite de solubilité supérieure à celle déduite de la phase δ qui est la phase stable. Faute de données expérimentales fiables permettant de connaître la phase imposant sa limite de solubilité, nous avons décidé d'attribuer la valeur expérimentale à la phase ζ qui est censée précipiter en premier lieu.

Les courbes de la Figure IV.1, où η n'est pas explicitement indiqué, ont été obtenues en minimisant f_{hom} par rapport à η pour une concentration nominale c . Cette opération a conduit à l'apparition de deux branches, celle de la solution solide correspondant à $\eta = 0$, et celle de la phase ζ correspondant à $\eta > 0$.

Un examen de l'expression de f_{hom} révèle qu'en multipliant les coefficients A_i par une constante, la valeur de c_s reste inchangée, ceci indique que l'ajustement des courbes d'énergie libre par rapport au seul diagramme de phases ne suffit pas à lever toutes les indéterminations et il demeure un degré de liberté qui est la dimension de A_1 par exemple.

La détermination du coefficient A_1 a été réalisée en essayant de reproduire f_{germ} , la force motrice de germination de la phase ζ , à la température 600 K et pour une concentration nominale de la solution solide homogène de $c = 0,02$ ($c_s = 0,008$ à 600 K). La force motrice f_{germ} a été calculée en fonction de A_1 en utilisant les courbes de la Figure IV.1.

La valeur de f_{germ} obtenue a ensuite été comparée à celle calculée en utilisant un modèle simple de solution solide paramétré à l'aide des données ab initio fournies par le code VASP et en considérant le composé ζ comme un composé point. Dans le modèle de solution solide considéré, le terme d'entropie de mélange est celui d'une solution idéale, obtenu en distribuant aléatoirement les N_H atomes d'hydrogène dans les $2N_{Zr}$ sites tétraédriques disponibles (N_{Zr} est le nombre d'atomes de zirconium dans l'échantillon considéré). Ainsi, l'enthalpie par atome de la solution solide pour une composition atomique c est donnée simplement par :

$$H(c) = cE^H + (1 - c)E^{Zr} \quad (19)$$

Où :

- E^H est l'énergie d'un atome H isolé, localisé dans le site tétraédrique de la maille hexagonale compacte du $Zr\alpha$;
- E^{Zr} est l'énergie par atome dans du zirconium pur.

E^H et E^{Zr} ont été déterminées par calcul ab initio en utilisant le code VASP. L'hypothèse la plus forte de ce modèle est qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes d'hydrogène ce qui reste vrai dans le cas où la solution est très diluée. Par ailleurs dans l'expression de l'énergie libre d'autres types de défauts (excitations de basse énergie) n'ont pas été prises en compte. Pour ce qui est de ζ , nous l'avons représentée par un composé point caractérisé par une énergie libre par atome, f_ζ , que nous avons choisie de sorte à obtenir une valeur de c_s égale à 0,8 % pour obtenir un modèle compatible avec le précédent. Cette valeur de f_ζ est 0,15 eV en dessous de la valeur de l'énergie à 0K de la phase ζ calculée avec le code VASP. Cette différence, bien que modeste est significative et pourrait être due, au moins partiellement, à un effet de température mais nous n'avons pas vérifié ce point au cours de notre travail.

Grâce à ce modèle simple une valeur de la force motrice f_{germ} peut alors être calculée analytiquement. La comparaison avec l'expression obtenue en utilisant f_{hom} conduit à $A_1 = 10^{11} \text{ J/m}^3$. Les paramètres A_i , ramenés à la valeur de A_1 , valent alors : $A_1 = 1$, $A_2 = -0,222625$, $A_3 = 0,074275$, $A_4 = 0,0255$, $c_1 = 0,0076659$, $c_2 = 0,33$.

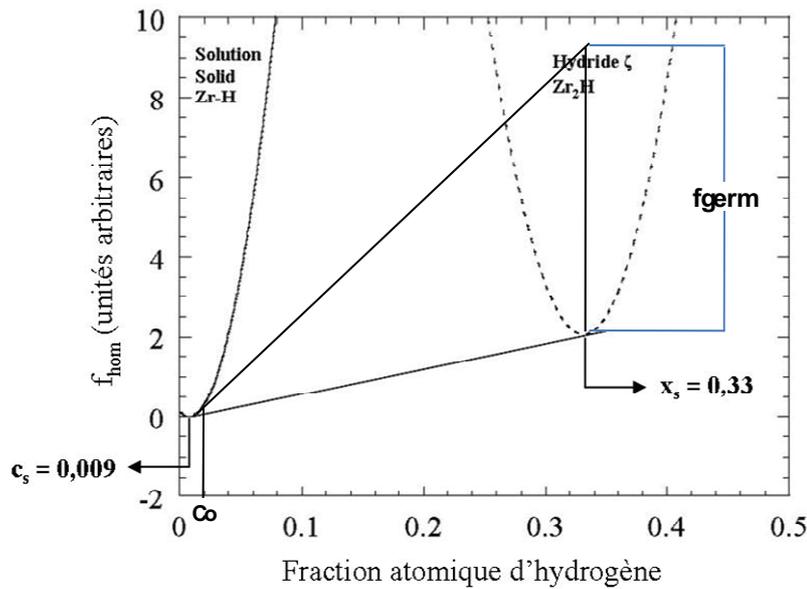


Figure IV.1 – Courbes d'énergie libre de la solution solide et de la phase ζ en fonction de la fraction atomique d'hydrogène.

IV.3.2 Calibrage de l'échelle spatiale

Ainsi que d'autres auteurs [3, 24] nous avons constaté que si une interface est décrite par moins de 4 nœuds de la grille numérique sa mobilité est fortement réduite à cause de problèmes numériques (ancrage numérique), pour cette raison il convient de décrire les interfaces par au moins cinq nœuds. La largeur de l'interface est contrôlée par les valeurs $\tilde{\alpha}$ et $\tilde{\beta}$ dans les équations cinétiques (14) et (15). Des tests effectués à une dimension ont montré que l'interface va contenir 4 nœuds de la grille si on impose à $\tilde{\alpha}$ et à $\tilde{\beta}$ une valeur de 0,05. Avec de telles valeurs, on aura une énergie libre d'excès d'interface $\gamma = 2,22 \cdot 10^{-2} A_1 a$.

Ainsi, en considérant que $A_1 = 10^{11} \text{ J/m}^3$ et en choisissant $a = 1 \text{ nm}$, on obtient alors une valeur de $\gamma = 2,2 \text{ J/m}^2$. Une telle valeur de l'énergie libre interfaciale est beaucoup trop élevée pour décrire une interface cohérente, puisqu'en règle générale l'énergie libre d'excès d'une interface cohérente ne dépasse pas les 200 mJ/m^2 .

Cependant, la valeur de γ déterminée précédemment ne devrait pas jouer un rôle trop important dans nos simulations tant que nous nous intéressons à la croissance des précipités et à la force motrice de germination. Remarquons cependant qu'une valeur raisonnable de γ serait obtenue en utilisant $a = 0,1 \text{ nm}$ mais dans ce cas le caractère mésoscopique des simulations est compromis. Une piste à explorer à l'avenir pour régler ce problème serait de tester d'autres types de fonctions d'énergie libre.

IV.3.3 Calibrage de l'échelle temporelle

La relation entre le coefficient de diffusion et la mobilité de l'interface M est donnée par :

$$D(T) = M(T) \frac{\partial^2 f_{\text{hom}}}{\partial c^2} = M(T) A_1(T) \quad (20)$$

D'après les calculs ab initio et la comparaison avec les résultats expérimentaux [9, 10], les relations suivantes ont été proposées pour le calcul de D_{\perp} (le coefficient de diffusion dans le plan basal) et $D_{//}$ (le coefficient de diffusion dans les plans parallèles à l'axe c) :

$$D_{\perp} = 6,7 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{0,395}{k_B T}\right) \text{cm}^2 / \text{s} \quad (21)$$

$$D_{//} = 4,1 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{0,387}{k_B T}\right) \text{cm}^2 / \text{s} \quad (22)$$

avec $k_B T$ mesuré en eV. A une température $T = 600\text{K}$, on a alors $D_{\perp}(600\text{K}) \approx D_{//}(600\text{K}) \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s} = D$, ce qui implique

$$t_0 = \frac{a^2}{MA_1} = \frac{a^2}{D} = 3,3 \times 10^{-9} \text{s}.$$

Concernant la valeur de la mobilité de l'interface L, on a fixé $\tilde{L} = 10 \tilde{M} = 10$. Cela signifie que le mouvement de l'interface est contrôlé par la diffusion.

IV.3.4 Paramètres élastiques

Rappelons que dans le cadre de l'élasticité homogène, toutes les phases en présence possèdent les mêmes constantes élastiques. Dans les simulations, il a été supposé que la solution solide et l'hydrure ζ possèdent les mêmes constantes élastiques que le zirconium pur dont les constantes de Voigt sont :

$$C = \begin{bmatrix} 155 & 68 & 65 & 0 & 0 & 0 \\ 68 & 155 & 65 & 0 & 0 & 0 \\ 65 & 65 & 173 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 36 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 36 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 44 \end{bmatrix} \text{GPa}$$

Il s'agit là des valeurs expérimentales à température ambiante plutôt que des valeurs calculées ab initio. De façon générale nous avons toujours privilégié les données expérimentales plutôt que les calculées lorsque les premières sont disponibles.

Les paramètres de maille de l'hydrure ζ ont également été déterminés à température et pression nuls en utilisant le code VASP ce qui nous a permis de calculer le tenseur de déformation propre ε^0 :

$$\varepsilon^0 = \begin{bmatrix} 0,0094 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0094 & 0 \\ 0 & 0 & 0,041 \end{bmatrix}$$

De façon analogue, u^0 , le tenseur correspondant à la loi de Vegard pour la solution solide a été déterminé en utilisant une cellule contenant un atome d'hydrogène et 36 atomes de zirconium. On trouve :

$$u^0 = \begin{bmatrix} 0,025 & 0 & 0 \\ 0 & 0,025 & 0 \\ 0 & 0 & 0,109 \end{bmatrix}$$

Notons que le rapport (autour de 4) entre déformations parallèlement à l'axe c et dans le plan basal est conservé dans les deux cas. L'application de la loi de Vegard

$$\varepsilon = u^0 c$$

au cas de ζ avec $c = 0,33$ conduit au bon ordre de grandeur de la déformation propre (à 20 % près) ce qui justifie l'utilisation du modèle de la solution solide adopté dans certaines modélisations.

IV.4 Résultats et discussions

Suite au calibrage du modèle, les premiers essais de modélisation de la précipitation d'un hydrure ζ ont été entrepris. Nous avons réalisé trois types de simulation :

- i- dans un premier temps nous avons modélisé la croissance de petits précipités, circulaires à l'origine (simulation à deux dimensions), en l'absence et en présence d'interactions élastiques (modèle de l'inclusion) dans un plan basal et dans un plan prismatique ;
- ii- ensuite nous avons étudié l'influence qu'un précipité préexistant dans un plan prismatique pouvait avoir sur la force motrice de germination en incluant le terme élastique traité par le modèle de l'inclusion ou les termes chimiques et élastiques traités par le modèle de la solution solide ;
- iii- enfin nous avons réalisé des modélisations à trois dimensions pour évaluer l'ordre de grandeur de la taille que doit avoir un ellipsoïde de révolution censé représenter ζ pour relaxer son énergie élastique et créer une interface incohérente.

IV.4.1 Modélisation de la croissance d'un précipité à deux dimensions

Les premières modélisations que nous avons menées ont consisté à simuler l'évolution morphologique à deux dimensions d'un précipité ζ à une température de 600 K qui est proche de la température de fonctionnement d'un réacteur nucléaire REP (300°C – 350°C). L'accent est mis plus sur l'évolution morphologique d'un précipité circulaire au départ que sur la cinétique de croissance, des cinétiques plus réalistes étant attendues pour des simulations à trois dimensions. Pour mettre en évidence l'influence de l'anisotropie élastique, la croissance a été étudiée dans deux plans : dans le plan basal et dans un plan prismatique de type $\{10\bar{1}0\}$ en activant ou non le module correspondant à l'énergie élastique.

Toutes les simulations ont été réalisées avec une grille contenant 128 x 128 nœuds qui après vérification par comparaison avec la solution analytique du problème de l'inclusion isotrope s'est avérée suffisante. Le pas de temps utilisé est $\Delta t = 0,1t_0 = 3,3 \times 10^{-10}$ s. Afin de représenter l'évolution morphologique du germe ζ dans le temps, une image du précipité a été élaborée à différents temps de calcul pour arriver à la forme finale du précipité à l'état d'équilibre. Les résultats obtenus pour chaque plan d'habitat sont présentés sur la Figure IV.2.

IV.4.1.1 Évolution du précipité ζ dans le plan basal

Hormis les configurations finales qui montrent une déviation à la symétrie de révolution sans doute à cause des effets de bord, l'évolution de la taille du précipité se fait en gardant une forme circulaire en présence et en l'absence d'interactions élastiques. Ceci n'est pas étonnant dans la mesure où aussi bien les constantes élastiques que la déformation propre de ζ sont isotropes dans le plan de base. L'effet le plus marqué de l'élasticité est qu'elle retarde la croissance, ce qui compte tenu du fait que les constantes cinétiques sont restées inchangées dans ces deux simulations, ne peut être imputé qu'à la force motrice. Celle-ci est purement d'origine chimique puisqu'en l'absence de la contribution élastique, elle est amputée de l'énergie élastique associée à la précipitation dans le deuxième cas ce qui diminue la vitesse de croissance du précipité.

IV.4.1.2 Évolution du précipité dans le plan prismatique

Lorsque l'élasticité est prise en compte dans le plan prismatique, la forme du précipité varie au cours du temps avec un aplatissement progressif parallèlement à l'axe c . Ceci est dû au fait que aussi bien la déformation propre que la rigidité sont plus importantes dans cette direction. Bien que nous ne nous sommes placés dans les meilleures conditions pour étudier cet aspect, il apparaît que l'effet de l'élasticité sur la vitesse de croissance est beaucoup moins net que dans le cas précédent. Alors qu'en principe on s'attendrait là encore à un ralentissement pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment, celui-ci ne semble pas avoir lieu. Une hypothèse que l'on peut émettre tient au fait que l'évolution de forme s'accompagne forcément d'une redistribution du champ de concentration autour du précipité

qui peut localement augmenter (régions en surconcentration) la force motrice chimique et compenser partiellement ou totalement l'effet de retard induit par l'élasticité. Ces effets devraient être transitoires et disparaître progressivement au cours de la croissance lorsque la taille du précipité devient suffisamment importante. Faute de temps nous n'avons pas vérifié ce point.

Temps (s)	25000 Δt	50000 Δt	75000 Δt	État d'équilibre
Plan basal				
Avec effet élastique				
Sans effet élastique				
Plan prismatique				
Avec effet élastique				
Sans effet élastique				

Figure IV.2 – Résultats de simulation de la croissance du précipité ζ , dans le plan basal et le plan prismatique, avec ou sans effet élastique.

IV.4.2 Étude de l'effet de germination auto catalytique

Les observations MEB présentées au chapitre III concernant les échantillons hydrurés et refroidis lentement au four montraient clairement que les hydrures mésoscopiques ont tendance à s'aligner dans le plan de base pour former des hydrures macroscopiques. Ce phénomène laisse penser qu'il existe un processus de germination autocatalytique comme l'ont suggéré certains auteurs [22], au cours duquel un hydrure verrait sa germination induite par la présence d'un ou plusieurs hydrures préexistants. Pour vérifier la possibilité d'un tel mécanisme nous avons entrepris de calculer la force motrice de germination qui est une grandeur qui dépend de la position (il s'agit d'un champ) au voisinage d'un hydrure préexistant qui se trouve en état d'équilibre thermodynamique avec la matrice. La densité volumique de force motrice possède deux contributions, que pour des raisons de simplicité nous avons supposées découplées. Il existe d'une part une densité d'origine élastique qui est donnée par la contraction de la contrainte locale et de la déformation propre $\sigma_{ij}(\mathbf{r})\varepsilon_{ij}^0$, d'autre part il existe une force motrice d'origine chimique qui dépend de la concentration locale et peut être déterminée comme indiqué sur la Figure IV.1.

Pour étudier l'influence qu'un précipité préexistant peut avoir sur la germination d'un deuxième précipité dans son voisinage, nous avons dans un premier temps utilisé le modèle de l'inclusion dans un plan prismatique à deux dimensions. Sur la Figure IV.3 nous avons représenté, à titre d'illustration l'opposée de la pression hydrostatique autour du défaut. Rappelons que dans le cas d'un précipité sphérique dans un milieu isotrope, la trace du tenseur de contraintes est nulle, et que donc la précipitation induit uniquement des cisssions. Dans le cas présent, la situation est différente car d'une part le précipité n'est pas circulaire et d'autre part le milieu n'est pas isotrope du point de vue élastique. Les résultats montrent que le précipité est soumis à une compression assez homogène alors que la matrice montre un comportement hétérogène : parallèlement à l'axe \mathbf{c} elle en compression alors qu'il existe des poches en traction dans les régions proches du précipité le long du plan de base.

Pour donner une idée plus précise de l'influence de la présence d'un précipité sur le taux de germination dans son voisinage nous avons calculé le champ correspondant à la densité volumique de force motrice d'origine élastique $f_{\text{élas}} = -\sigma_{ij}(\mathbf{r})\varepsilon_{ij}^0$. Les résultats présentés sur la Figure IV.4 confirment la tendance esquissée par les résultats précédents, à savoir que le taux de germination sera plus élevé dans le plan de base au voisinage du précipité qu'ailleurs dans la matrice. Par contre parallèlement à la direction \mathbf{c} le taux de germination sera moins élevé que loin du précipité dans la matrice.

Les résultats précédents ont été obtenus en utilisant le modèle de l'inclusion dans lequel la concentration en soluté dans la solution solide de la matrice ne ressent pas l'effet d'une contrainte extérieure. Pour rendre compte de la diffusion du soluté dans un champ de contrainte externe (effet Gorski), nous avons procédé aux simulations dans le cadre du modèle de la solution solide dans lequel la déformation propre, aussi bien dans la matrice que dans la précipité est décrite par une loi de Vegard.

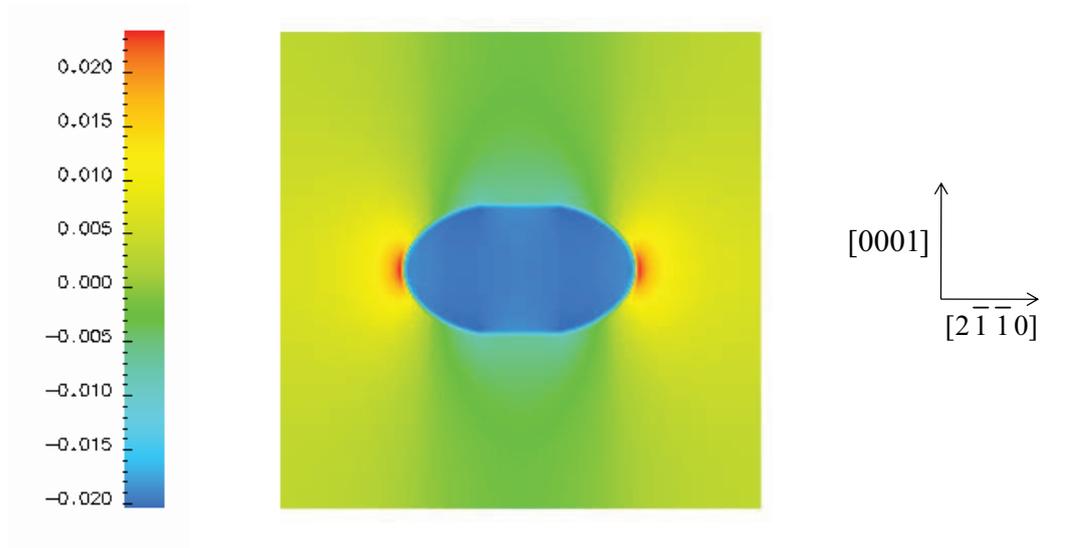


Figure IV.3 - Opposé du champ de pression hydrostatique autour d'un précipité à l'équilibre thermodynamique avec la matrice. Les unités sont en 10^{11} Pa.

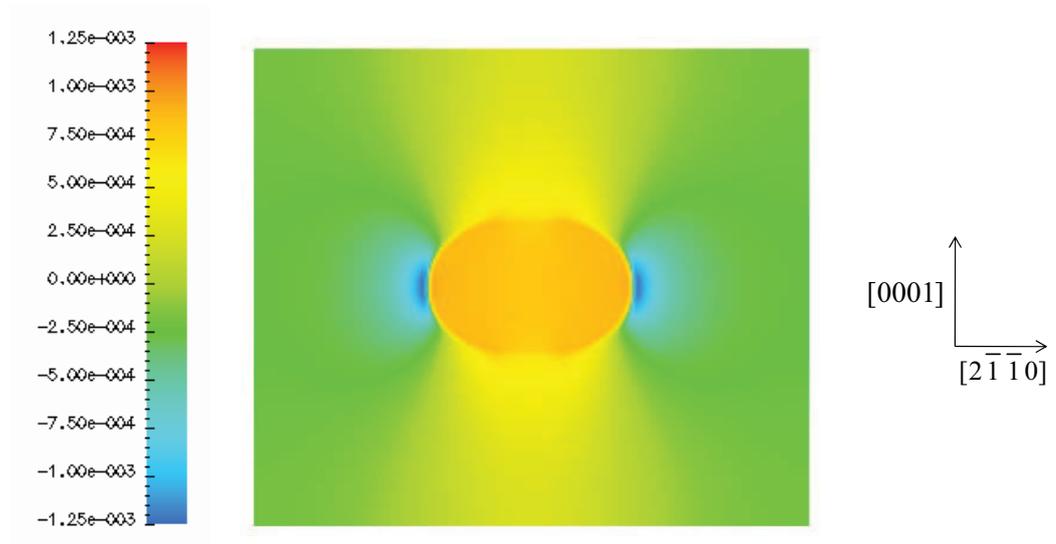


Figure IV.4 - Densité volumique de force motrice de germination d'origine élastique $f_{\text{élas}} = -\sigma_{ij}(r)\epsilon_{ij}^0$ autour d'un précipité préexistant. Les unités sont en 10^{11} Pa.

Ces simulations nous permettent d'explorer l'effet de la contrainte induite par le précipité sur le champ de concentration au voisinage du précipité et d'évaluer les contributions de la chimie et de l'élasticité sur la force de germination. Concernant le deuxième point, sur la Figure IV.5, nous avons présenté la densité de force motrice d'origine élastique qui dans ce cas s'exprime par $f_{\text{élas}} = -\sigma_{ij}(\mathbf{r})u_{ij}^0$ avec u^0 le tenseur associé à la loi de Vegard. Les commentaires sont en tout point semblables à ceux du modèle précédent à savoir que l'élasticité favorise une germination dans le plan de base au voisinage du précipité.

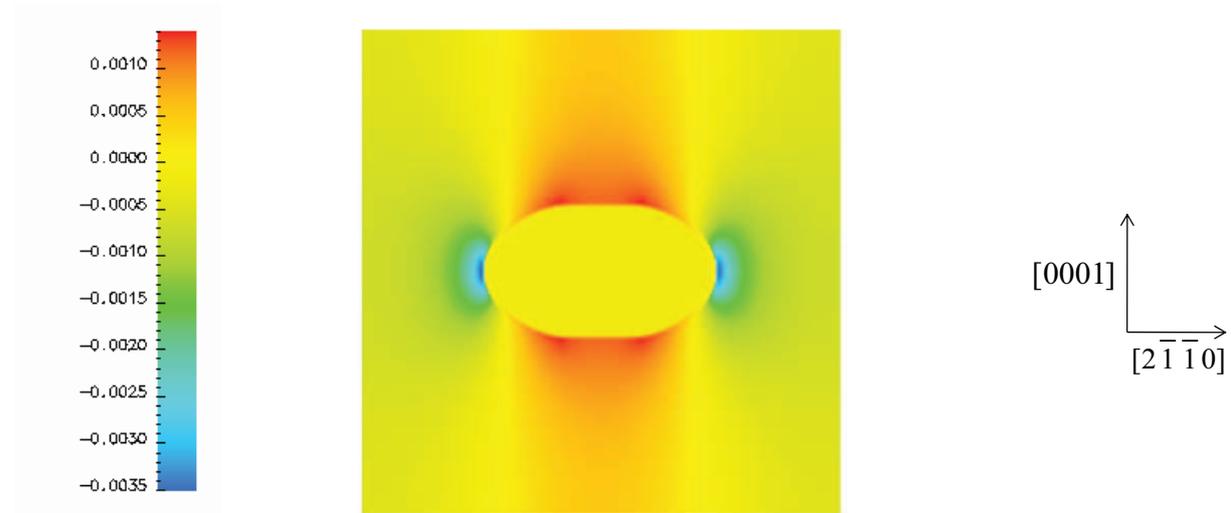


Figure IV.5 - Densité volumique de force motrice de germination d'origine élastique $f_{\text{élas}} = -\sigma_{ij}(\mathbf{r})u_{ij}^0$ autour d'un précipité préexistant dans le cadre du modèle de la solution solide. Les unités sont en 10^{11} Pa.

Grâce au modèle de la solution solide, nous avons pu mettre en évidence et quantifier le fait que les zones en traction vont intuitivement attirer les atomes d'hydrogène alors que les zones en compression vont les repousser. Cet effet est mis en évidence dans la Figure IV.6 dans laquelle nous reportons le champ de concentration autour d'un précipité en équilibre thermodynamique avec la matrice.

Sur la Figure IV.6 on apprécie clairement une région lenticulaire qui entoure le précipité au dessus et en dessous du plan basal médian dans laquelle les atomes d'hydrogène sont pratiquement exclus. Ce résultat n'est pas étonnant en soi car en dehors des régimes de décomposition spinodale, les régions de la matrice au voisinage d'un précipité sont en général appauvries en atomes de soluté ce qui permet d'entretenir le flux de matière vers le précipité. Lorsque l'on s'intéresse au voisinage du précipité dans le plan de base médian la zone d'exclusion est beaucoup moins marquée à cause de l'effet de la contrainte induite par la précipitation qui dans ce cas tend à contrecarrer l'effet d'appauvrissement d'origine cinétique.

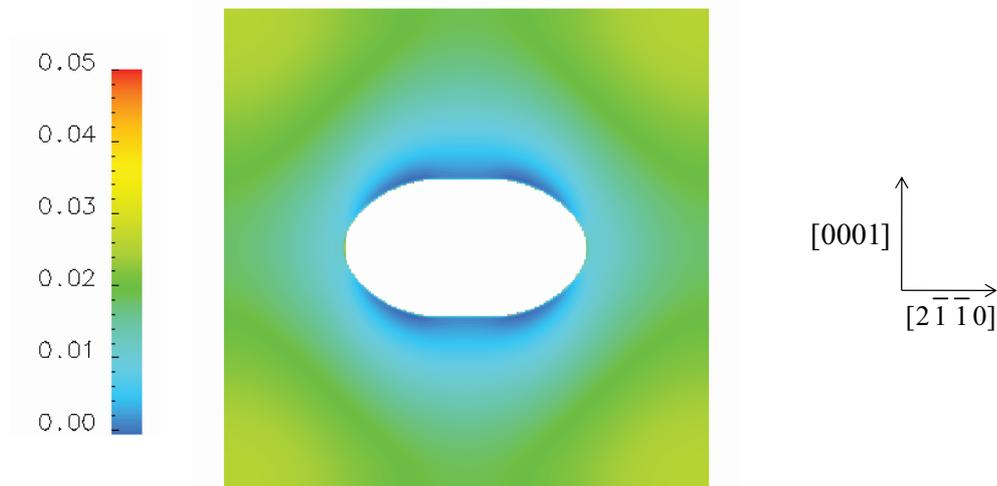


Figure IV.6 - Champ de concentration autour d'un précipité calculé dans le cadre du modèle de la solution solide.

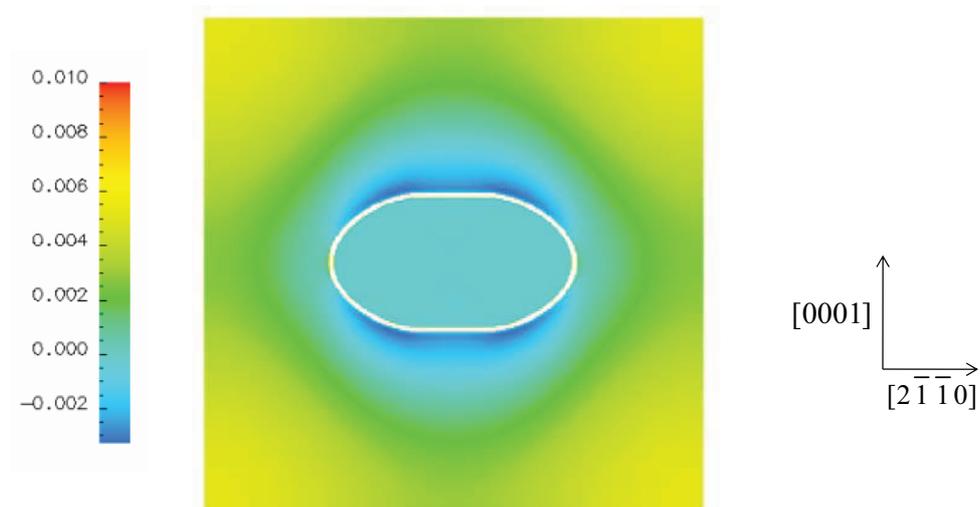


Figure IV.7 - Densité volumique de la force motrice de germination d'origine chimique calculée à partir du champ de concentration issu du modèle de la solution solide. Les unités sont en 10^{11} Pa.

Nous avons, à partir de ce champ de concentration, calculé la densité de force motrice de germination d'origine chimique et les résultats sont présentés sur la Figure IV.7. Il en ressort qu'au voisinage du précipité la force motrice de germination est plus faible que dans la matrice relativement loin du précipité mais que l'écart est beaucoup plus marqué lorsque l'on s'approche du précipité le long de l'axe c qu'en suivant un plan de base.

Si l'on tient compte à la fois des effets élastique et chimiques, il existe une étroite zone dans le plan de base médian au voisinage du précipité dans laquelle la force motrice de germination est légèrement supérieure que dans la matrice, néanmoins des conclusions définitives concernant ce point particulier nécessiteraient une analyse plus fine car les deux effets (chimiques et élastiques) ne sont pas additifs dans le cas d'un champ conservatif [27].

Les résultats présentés ici doivent être considérés comme qualitatifs car il reste à affiner le modèle pour rendre compte aussi bien de l'élasticité associée à la solution solide et de celle issue du modèle de l'inclusion. Il faudrait de plus effectuer des simulations de plus grande taille pour s'affranchir des effets de taille de boîte et à trois dimensions pour s'approcher d'une situation plus réaliste. Nos résultats sont néanmoins prometteurs car ils suggèrent la possibilité que les effets élastiques autour d'un précipité, de par leur anisotropie, peuvent favoriser la germination hétérogène au voisinage du précipité dans son plan de base médian. Cet effet permettrait de rendre compte des résultats expérimentaux présentés dans la chapitre III et qui montrent, dans le cas d'un refroidissement lent qui tend à favoriser la germination hétérogène, un agencement d'hydrures mésoscopiques dans le plan de base qui donne lieu à des hydrures macroscopiques.

IV.4.3 Estimation de la taille de perte de cohérence de ζ

Le déroulement de la précipitation des hydrures γ exposé précédemment (Cf I.3.2.1) suppose, dans les premiers stades de la germination, la formation de la phase métastable ζ , qui est parfaitement cohérente avec la matrice de zirconium α . Par ailleurs, les observations expérimentales ont révélé une longueur caractéristique maximale des hydrures ζ de l'ordre de 500 nm. En d'autres termes, cela signifierait qu'au cours de la précipitation, il y aurait formation des hydrures ζ puis perte de cohérence entre ces hydrures et la matrice lorsque ceux-ci atteindraient une longueur critique L_{crit} aux alentours de 500 nm. Cette perte de cohérence s'accompagnerait d'émission de dislocations partielles de Shockley donnant naissance à la phase γ comme suggéré par Carpenter [5]. Afin de vérifier la plausibilité d'un tel scénario, cette partie de l'étude a pour objectif de déterminer par le calcul de L_{crit} dans le cas des hydrures ζ .

Rappelons que la variation d'énergie libre qui accompagne une précipitation cohérente $\Delta G(\text{cohérent})$ comporte 3 contributions distinctes :

- Une variation d'énergie chimique ΔG^{ch} ;
- Une variation d'énergie ΔG^{int} due à la formation d'une interface entre le précipité et la matrice. On désignera par la suite S_p la surface du précipité. Dans le cas d'une interface cohérente :

$$\Delta G^{\text{int}}(\text{cohérent}) = S_p \gamma_{\text{coh}}$$

γ_{coh} supposée isotrope, est l'énergie d'interface associée à une interface cohérente.

- Une variation d'énergie ΔG^{el} due aux déformations élastiques du réseau cristallin pour maintenir l'interface cohérente.

Pour garder les mêmes hypothèses que celles utilisées pour bâtir le modèle, et faute d'informations plus précises à ce sujet, nous supposons que les phases ζ , γ , et δ ont toutes la même stabilité thermodynamique ce qui revient à dire que ΔG^{ch} est le même dans le cas d'une précipitation cohérente que dans le cas d'une précipitation incohérente : cette contribution n'est pas affectée par la nature des interfaces. En revanche, l'énergie d'une interface incohérente γ_{incoh} comporte une contribution structurale supplémentaire γ_{st} par rapport à une interface cohérente. Par conséquent :

$$\Delta G^{\text{int}}(\text{incohérent}) = S_p \gamma_{\text{incoh}}$$

Enfin, la présence de dislocations au niveau des interfaces incohérentes permet de relaxer les déformations élastiques si bien que le terme ΔG^{el} devient négligeable. D'un point de vue énergétique, la perte de cohérence se produit donc si :

$$\Delta G(\text{cohérent}) > \Delta G(\text{incohérent})$$

Soit

$$\Delta G^{\text{el}} > S_p (\gamma_{\text{incoh}} - \gamma_{\text{coh}})$$

Dans la suite, on prendra pour $(\gamma_{\text{incoh}} - \gamma_{\text{coh}})$ une valeur typique de 1 J/m^2 .

Pour calculer ΔG^{el} et S_p , on suppose que la morphologie du précipité peut être approchée par une ellipsoïde de révolution de type « cigare » : si a , b et c désignent les 3 demi grand axes de l'ellipsoïde, alors dans ce cas, $b = c$ et $a > b$ (Figure IV.8). Cette forme a été adoptée car elle est assez proche de celle des hydrures ζ observée expérimentalement et est de plus relativement simple à modéliser.

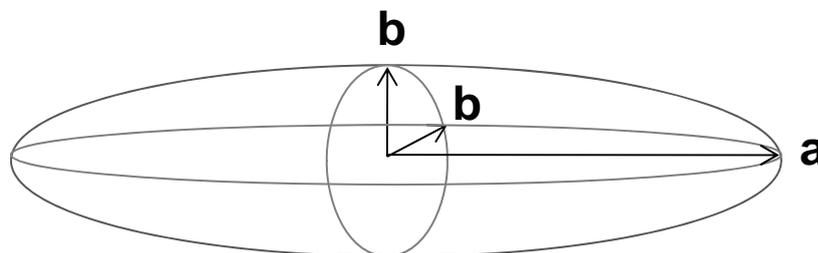


Figure IV.8 - Approximation de la forme des hydrures ζ par une ellipsoïde de révolution de type cigare.

Pour calculer ΔG^{el} , nous avons utilisé le modèle de l'inclusion à trois dimensions. Deux calculs distincts ont été effectués, où l'on a fait varier la forme du précipité. Dans un premier calcul, $a = 2b$ et $b = 10a_0$ où a_0 désigne le pas de grille du maillage numérique. Dans un second calcul, $a = 4b$ et $b = 5a_0$. Dans chacun des calculs, la taille du domaine de simulation

est approximativement égale à $6b \times 6b \times 6a$ afin d'obtenir une valeur correcte de l'énergie élastique dans la matrice. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IV.1.

	Taille de la boîte de simulation	ΔG^{el}	S_p	a_{0crit}	$L_{crit} (=2a)$
a = 2b b = 10a ₀ a = 20a ₀	64×64×128	$10^{12} a_0^3$	$8600 a_0^2$	8,6 nm	344 nm
a = 4b b = 5a ₀ a = 20a ₀	32×32×128	$2,44 \times 10^{11} a_0^3$	$4040 a_0^2$	16,5 nm	660 nm

Tableau IV.1 - Valeurs de L_{crit} obtenues pour chaque forme de précipité.

Les résultats de la modélisation prédisent une perte de cohérence pour des longueurs de précipités (respectivement 344 nm et 660 nm) qui sont du même ordre de grandeur que celles des hydrures ζ observées expérimentalement. Ces calculs basés sur des hypothèses simples et raisonnables renforcent l'hypothèse d'un processus de précipitation qui débiterait par la précipitation de ζ .

IV.4.4 Au-delà du modèle d'élasticité homogène

Le modèle d'élasticité homogène implémenté en utilisant la méthodologie champs de phases permet, comme il vient d'être montré, de rendre compte d'un certain nombre d'observations expérimentales. Il ne peut cependant expliquer un certain nombre d'autres observations à savoir

- i- pourquoi l'hydrure ζ précipite sous la forme d'un bâtonnet et non d'un disque aplati dans le plan de base comme prévu par le modèle ?
- ii- pourquoi les bâtonnets de ζ s'alignent, en l'absence de contrainte extérieure, suivant les directions denses de la matrice et non pas selon une direction quelconque ?
- iii- comment expliquer que les hydrures ζ interagissent avec une contrainte externe comme l'indiquent les résultats de Mishima et al. [20] et semblent le montrer nos observations MET sur des échantillons soumis à une contrainte externe ?

Comme le montrent les premiers résultats de simulation présentés, les hydrures ζ développent dans le cadre de l'élasticité homogène une forme de sphère aplatie selon l'axe c . La symétrie de révolution dans le plan de base n'est pas surprenante si l'on tient compte du fait que la matrice (et le précipité) ont un comportement élastique isotrope dans le plan de base et du fait que le tenseur de déformation propre ϵ^0 est isotrope dans le plan de base. Ainsi, dans le cadre de l'élasticité homogène, la forme de ζ ne peut être qu'isotrope dans le plan de base. La situation est complètement différente dès lors que l'on suppose que le précipité et la matrice n'ont pas les mêmes modules d'élasticité : aux résultats précédemment cités de Nabarro [21] se sont ajoutés ceux plus récents de Lee [16] et de Boussinot [2] qui par des

simulations à l'échelle atomique et champ de phases ont respectivement montré que même dans le cas de l'élasticité isotrope, si l'on suppose que la matrice et le précipité n'ont pas les mêmes coefficients élastiques la forme d'équilibre du précipité n'est plus circulaire (à 2D) mais allongée. Ceci montre qu'un modèle élastique hétérogène permet, en principe, de répondre au point (i) ci-dessus.

Les simulations de Boussinot [2], ont permis de mettre en évidence que la direction le long de laquelle s'allonge le précipité résulte de son interaction avec la boîte de simulation (boîte carrée et conditions aux limites périodiques). Dans le cas de ζ , en revanche, les résultats expérimentaux montrent qu'en l'absence de contraintes les précipités sont alignés parallèlement aux directions denses $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Ce résultat pourrait être dû à une légère anisotropie de l'énergie de surface par exemple ou au fait qu'en élasticité hétérogène, l'élasticité dans le plan de base n'est plus homogène pour le précipité car celui-ci appartient au système trigonal et possède en accord avec sa classe de symétrie six constantes élastiques ce qui brise la symétrie de révolution dans le plan basal. Potentiellement donc, un modèle d'élasticité hétérogène pourrait rendre compte de l'orientation des hydrures (point ii) mais seule la mise en œuvre de ce type de simulation permettra de vérifier cette hypothèse.

En ce qui concerne l'absence d'interaction de ζ avec une contrainte appliquée dans le cadre de l'élasticité homogène, ce résultat peut se comprendre assez simplement en rappelant que la force généralisée d'origine élastique qui s'applique pour la croissance virtuelle d'un précipité en un point \mathbf{r} est tout simplement $\sigma_{ij}^{el}(\mathbf{r})\varepsilon_{ij}^0$, avec σ_{ij}^{el} la contrainte élastique issue de la microstructure et de la contrainte appliquée. Étant donné que les **trois variantes d'orientation de ζ sont caractérisées par le même tenseur ε^0** , l'application d'une contrainte ne permet pas de sélectionner une variante particulière de même qu'elle n'induit de croissance selon aucune direction particulière. En somme dans le cadre de l'élasticité homogène, ζ n'est pas sensible à la présence d'une contrainte externe. Cette situation est différente dans le cadre de l'élasticité hétérogène où le précipité ressent la présence de la contrainte appliquée [12, 14]. Khachatryan et al. [14] montrent par exemple moyennant un certain nombre d'approximations, qu'au premier ordre, l'application d'une contrainte σ^{app} conduit à renormaliser les déformations propres et à leur soustraire une contribution $\Delta\varepsilon^{app}$ qui dépend linéairement de σ^{app} . Là encore, seule la mise en place d'une simulation dans le cadre de l'élasticité hétérogène permettra de répondre si la modélisation champ de phase est capable d'expliquer les observations expérimentales.

En résumé

Ainsi, la simulation de la croissance d'un précipité ζ à 600 K, par la méthode des "champs de phases" a montré que :

- dans le plan basal, la vitesse de croissance d'un précipité circulaire ralenti si l'on tient compte des phénomènes d'élasticité induits par la précipitation cohérente de ζ . Cependant aucun changement morphologique du précipité n'a été observé ;

- dans le plan prismatique, le précipité semble croître à une même vitesse qu'on prenne en compte ou pas l'effet élastique, cet effet est probablement à associer à la faible taille des simulations entreprises. En revanche, un allongement du précipité selon la direction \mathbf{a} a été observé, lorsque les effets élastiques sont pris en compte ;

- l'anisotropie élastique du $Zr\alpha$ et de ζ ainsi que celle du tenseur de déformation propre ϵ^0 contribuent à faciliter la germination-croissance des précipités au voisinage du plan de base médian d'un précipité préexistant. Ceci pourrait expliquer le phénomène constaté expérimentalement d'agencement de précipités dans les plans de base en l'absence de contrainte appliquée et lorsque la germination hétérogène est favorisée (refroidissement lent) ;

- le présent modèle basé sur l'approximation de l'élasticité homogène ne peut expliquer l'interaction de ζ avec une contrainte appliquée ni même sa forme (bâtonnet plutôt que sphère aplatie) ni son orientation parallèle aux directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

En perspective

*La mise en place de simulations champs de phase dans le cadre de l'élasticité hétérogène semble prometteuse pour tenter de répondre aux observations demeurées pour l'heure inexplicables. Cela suppose au préalable de mesurer les constantes élastiques de la phase ζ . Faute de moyens expérimentaux adaptés, les simulations atomiques *ab initio* constituent sans doute un outil idoine pour obtenir une estimation de ces valeurs.*

Références bibliographiques

- [1] Allen, S.M. and J.W. Cahn, "A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening". *Acta Metallurgica*, **27**(6), 1979, pp. 1085.
 - [2] Boussinot, G., "Etude du vieillissement des superalliages à base Nickel par la méthode de champs de phase", Thèse de Doctorat, 2007, Université Paris 6.
 - [3] Bronchart, Q., "Développement de méthodes de champ de phase quantitatives et applications à la précipitation homogène dans les alliages binaires", Thèse de Doctorat, 2006, Cergy Pontoise University.
 - [4] Cahn, J.W. and J.E. Hilliard, "Free energy of a nonuniform system. I. Interface free energy". *Journal of Chemical Physics*, **28**(2), 1958, pp. 258.
 - [5] Carpenter, G.J.C., "The precipitation of $[\gamma]$ -zirconium hydride in zirconium". *Acta Metallurgica*, **26**(8), 1978, pp. 1225.
 - [6] Chan, K.S., "A micromechanical model for predicting hydride embrittlement in nuclear fuel cladding material". *Journal of Nuclear Materials*, **227**(3), 1996, pp. 220.
 - [7] Chen, L.Q. and J. Shen, "Applications of semi-implicit Fourier-spectral method to phase field equations". *Computer Physics Communications*, **108**, 1998, pp. 147.
 - [8] Chung, H.M., "Understanding hydride and hydrogen related processes in high-burnup cladding in spent-fuel-storage and accident situations". *Proceedings of the 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance, Orlando*, 2004, pp. 470.
 - [9] Domain, C., "Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogène et de l'iode dans le zirconium." Thèse de Doctorat, 2002, Université de Science et Technologies de Lille.
 - [10] Domain, C., R. Besson and A. Legris, "Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties". *Acta Materialia*, **50**(13), 2002, pp. 3526.
 - [11] Gunton, J.D., M.S. Miguel and P.S. Sahni, *The Dynamics of First-Order Phase Transitions*. New York 1983.
 - [12] Hu, S.Y. and L.Q. Chen, "A phase field model for evolving microstructures with strong elastic inhomogeneity". *Acta Materialia*, **49**, 2001, pp. 1879.
 - [13] Khachaturyan, A.G., *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York 1983.
 - [14] Khachaturyan, A.G., S. Semenovskaya and T. Tsakalakos, "Elastic strain energy of inhomogeneous solids". *Physical Review B*, **52**, 1995, pp. 909.
 - [15] Kim, Y.S., S.B. Ahn and Y.M. Cheong, "Precipitation of crack tip hydrides in zirconium alloys". *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, pp.
 - [16] Lee, J.K., *Materials Science and Engineering A*, **238**, 1997, pp. 1.
 - [17] Ma, X.Q., S.Q. Shi, C.H. Woo and L.Q. Chen, "Effect of applied load on nucleation and growth of $[\gamma]$ -hydrides in zirconium". *Computational Materials Science*, **23**(1-4), 2002, pp. 283.
 - [18] Ma, X.Q., S.Q. Shi, C.H. Woo and L.Q. Chen, "Phase-field simulation of hydride precipitation in bi-crystalline zirconium". *Scripta Materialia*, **47**(4), 2002, pp. 237.
 - [19] Ma, X.Q., S.Q. Shi, C.H. Woo and L.Q. Chen, "Simulation of γ -hydride precipitation in bi-crystalline zirconium under uniformly applied load". *Materials Science and Engineering, A* **334**, 2002, pp. 6.
 - [20] Mishima, Y., S. Ishino and H. Kawanishi, "Some observations on the dissolution and precipitation hydrides in α -zirconium by electron microscopy", *L'Hydrogène dans les métaux*. 2 1972, 489.
 - [21] Nabarro, F.R.N., *Proceedings of the Royal Society A*, **175**, 1940, pp. 519.
-

- [22] Perovic, V., G.R. Purdy and L.M. Brown, "Autocatalytic nucleation and elastic stabilization of linear arrays of plate-shaped precipitates". *Acta Metallurgica*, **29**, 1981, pp. 899.
- [23] Puls, M.P., "Fracture Initiation at Hydrides in Zirconium". *Metallurgical Transactions A*, **A22**, 1991, pp. 2327.
- [24] Rodney, D., Y. Le Bouar and A. Finel, "Phase field methods and dislocations". *Acta Materialia*, **51**, 2003, pp. 17.
- [25] Sagat, S., C.K. Chow, M.P. Puls and C.E. Coleman, "Delayed hydride cracking in zirconium alloys in a temperature gradient". *Journal of Nuclear Materials*, **279**(1), 2000, pp. 117.
- [26] Sawatzky, A. and E. Vogt, "Mathematics of the thermal diffusion of hydrogen in Zircaloy-2". *Transactions of The Metallurgical Society of Aime*, **227**, 1963, pp. 917.
- [27] Shen, C., J.P. Simmons and Y. Wang, "Effect of elastic interaction on nucleation: II Implementation of strain energy of nucleus formation in the phase field method". *Acta Materialia*, **55**(4), 2007, pp. 1457.
- [28] Shi, S.Q., "Diffusion-controlled hydride growth near crack tip in zirconium under temperature transients". *Journal of Nuclear Materials*, **275**(3), 1999, pp. 318.
- [29] Varias, A.G. and A.R. Massih, "Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients". *Journal of Nuclear Materials*, **279**(2-3), 2000, pp. 273.
-

Conclusions & Perspectives

Conclusions et Perspectives

Le sujet de cette thèse a pour cadre l'aval du cycle du combustible et son objectif est d'apporter des éléments nouveaux dans le but de contribuer à prédire le comportement des hydrures de zirconium sous l'effet de la variation de certains paramètres tels que la température, la teneur en hydrogène ou encore l'application ou non d'une contrainte externe. Pour cela une démarche expérimentale a été mise en place et a abouti à l'identification d'une nouvelle phase d'hydrure que nous avons appelée ζ . Cette phase fut entrevue par Hägg dans les années 30 et plus récemment imaginée par Carpenter pour rendre compte de la précipitation de la phase γ . La phase ζ constitue donc en quelque sorte le chaînon manquant dans le processus de précipitation des hydrures de zirconium. Son identification pourrait permettre d'éclairer d'un jour nouveau les interactions physiques à l'origine de la redistribution et ou réorientation des hydrures en présence d'une contrainte mais pour cela des travaux supplémentaires seront nécessaires. Du point de vue conceptuel, nous pensons que le fait d'avoir mis en évidence l'existence d'une phase cohérente qui entraîne la déformation élastique de la matrice devrait conduire à des avancées en matière de compréhension et de modélisation du phénomène de précipitation des hydrures de zirconium.

A coté de cette identification un certain nombre de points a été confirmé ou clarifié :

- les refroidissements rapides favorisent la formation de la phase d'hydrure métastable γ , qui est souvent caractérisée par une morphologie de type plaquette dont la longueur est comprise entre 500 nm et 3 μm et la largeur est de quelques dizaines de nanomètres ;
- le refroidissement lent génère préférentiellement la phase d'hydrure stable δ . Les hydrures δ se présentent généralement sous la forme de larges plaquettes dont la longueur peut dépasser les 10 μm et dont la largeur peut atteindre quelques centaines de nanomètres ;
- par l'analyse de trace effectuée à partir des clichés de LACBED, nous avons déterminé que les hydrures sont orientés selon les directions denses du plan de base de la matrice, directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{Zr}$ et qu'ils précipitent préférentiellement dans les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}_{Zr}$ de la matrice.

Le travail d'identification de la structure de ζ ne fut possible qu'en combinant la microdiffraction électronique en mode précession, l'EELS et des calculs d'énergie totale par modélisation "ab initio" à l'échelle atomique. La précession électronique s'est avérée fondamentale pour exploiter l'information contenue dans l'intensité des réflexions de diffraction, l'EELS nous a permis de déterminer la stœchiométrie de l'hydrure et les calculs "ab initio" nous ont fourni la position des atomes dans la maille. Les résultats de cette détermination ont été validés par comparaison des clichés de diffraction calculés et les clichés expérimentaux. Parmi un certain nombre de structures potentielles, celle de plus faible énergie de formation calculée est la seule qui permette de rendre compte de l'ensemble des clichés de diffraction enregistrés.

Les expériences de réorientation d'hydrures n'ont été que partiellement concluantes. Ainsi, il a été observé à l'échelle de la métallographie et du MEB qu'une contrainte de 40 MPa induit une faible réorientation de la précipitation alors qu'une contrainte de 140 MPa conduit à une réorientation que l'on peut qualifier de totale. Les observations MET effectuées sur des lames préparées par FIB laissent penser que l'application d'une contrainte sélectionne la variante de ζ la mieux orientée sans que pour autant l'on ne puisse exclure le fait que l'application d'une contrainte modifie de façon marquée le plan d'habitat des hydrures. Un apport important des observations MET réalisées dans ce contexte tient à la confirmation sans ambiguïté possible que l'hydrure ζ est issu de la précipitation thermique et non pas d'un artefact lié à la préparation des lames minces de microscopie par électropolissage.

Concernant la modélisation, la mise en œuvre d'un modèle basé sur l'hypothèse de l'élasticité homogène permet de comprendre l'aplatissement des hydrures ζ parallèlement à l'axe c . Elle conduit, moyennant des hypothèses raisonnables, à une taille de perte de cohérence compatible avec les observations expérimentales, et prévoit l'existence d'un processus de germination auto-catalytique en accord avec les résultats expérimentaux.

Des pistes d'études futures intéressantes ont également été tracées. Concernant la caractérisation expérimentale, l'utilisation des lames FIB préparées à partir d'échantillons ayant été soumis à une contrainte externe lors du processus de refroidissement s'avère très prometteuse. En effet, cette technique permet de prélever des lames selon les trois plans d'observation (le plan radial-circumférentiel, le plan radial-axial et enfin le plan circumférentiel-axial), facilitant ainsi l'étude morphologique et structurale des hydrures réorientés. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que l'obtention de "jolies" lames FIB nécessite une bonne connaissance du matériau étudié afin d'éviter au mieux les artefacts de prélèvement évoqués dans le paragraphe II.5.3. De plus, il serait également intéressant de voir si des matériaux présentant des caractéristiques métallurgiques différentes de celles du Zircaloy 4 (à l'état recristallisé) en terme de taille de grain et de composition chimique pourraient influencer le comportement des hydrures de zirconium face à une contrainte externe. Enfin, des lames minces prélevées par FIB sur des amorçages de fissures secondaires pourraient apporter des éléments de compréhension sur le rôle des hydrures dans la rupture des tubes de gainage.

Concernant la simulation numérique, les efforts à venir doivent être consacrés à la mise en place d'une modélisation capable de prendre en compte la différence de comportement élastique entre la matrice et l'hydrure ζ . Dans cette perspective, la détermination par calcul *ab initio* des constantes élastiques de ζ s'avère une étape incontournable.

ANNEXES

ANNEXE I

Procédure de préparation de échantillons

ANNEXE II

Essai de réorientation des hydrures sous pression interne

ANNEXE III

Analyse de trace à partir de clichés LACBED

ANNEXE I : Procédure de préparation de échantillons

➤ Préparation métallographique

La microscopie optique ainsi que les observations au MEB permettent d'observer la microstructure du Zircaloy 4. Pour cela, les coupons de tôle de Zircaloy 4 sont enrobés et subissent un polissage mécanique (jusqu'au pâte diamantée de 3 μm puis dans un pot vibrant contenant une suspension d'alumine) et d'une attaque chimique pour certains.

Le réactif utilisé est le suivant :

- 45% d'acide nitrique ;
- 10% d'acide fluorhydrique ;
- 45% d'eau déminéralisée.

➤ Polissage électrolytique des lames minces

Sur les conseils de D. Loisnard [1]

• Le principe

Le polissage électrolytique des lames minces observées dans la présente étude a été réalisé à l'aide d'un appareil de type **TenuPol-5** fabriqué par la société Struers. La technique de polissage électrolytique dite par «double jets » consiste à imposer un potentiel électrique entre l'échantillon situé à l'anode et deux cathodes de platine disposées de chaque côté de la lame mince, le circuit électrique est fermé via un électrolyte. La différence de potentiel entre la lame mince et les cathodes induit un courant de dissolution. Il se forme une double couche électrochimique à l'interface électrolyte-métal au cours du polissage. Plus la couche électrochimique est épaisse plus le polissage sera uniforme et donc de bonne qualité. La formation de cette couche électrochimique correspond au plateau de polissage C-D de la courbe Intensité/Potentiel de la figure 1. Au fur et à mesure que le flux d'électrolyte élimine la couche qui se forme, l'anode (constituée par la lame) va se dissoudre en reformant de nouvelles couches de dissolution jusqu'à ce que les deux cratères formés se rejoignent en perçant la lame. A ce stade une diode infrarouge permet de détecter l'apparition du trou, et coupe automatiquement l'alimentation du circuit électrique.

• La tension de polissage

Le choix de la tension du courant est imposé par la courbe Intensité /Potentiel (I/P). Le TenuPol-5 est équipé d'un potentiostat qui permet de tracer la courbe I/P directement sur la lame dans la cellule à jets. Pour obtenir une bonne courbe I/P, il faut effectuer un pré-polissage chimique en suivant l'évolution de l'intensité pendant environ 30 secondes. Le pré-polissage est stoppé lorsque l'intensité mesurée est stabilisée. Ce pré-polissage est indispensable car il permet :

- la formation d'une couche électrochimique épaisse et chargée en produits de dissolution ; (cf.2.1).
-

- d'éliminer l'écrouissage de l'échantillon produit lors du polissage mécanique ;
- de mettre l'échantillon à la température de la solution d'électrolyte.

Lors du polissage on utilisera la tension qui correspond au tiers (à partir de la droite) du plateau de polissage C-D de la courbe Intensité /Potentiel (figure 1).

• La température de polissage

Au cours du polissage électrolytique, il est extrêmement important que la température soit maintenue constante. En effet, le potentiel de travail situé sur le plateau C – D de la Figure AI.1 est très sensible à la température. Par exemple, une augmentation de la température de T_1 à T_2 va engendrer un déplacement du plateau C – D vers les plus forts potentiels. Ainsi, les conditions optimales mesurées à T_1 , risque de correspondre, à T_2 à la zone A – B, qui représente les potentiels pour lesquels il y a risque de formation d'hydrures de polissage. Enfin, un abaissement de la température permet d'élargir le plateau C – D et de garantir les conditions optimales du polissage, même si la température varie de $\pm 2^\circ\text{C}$.

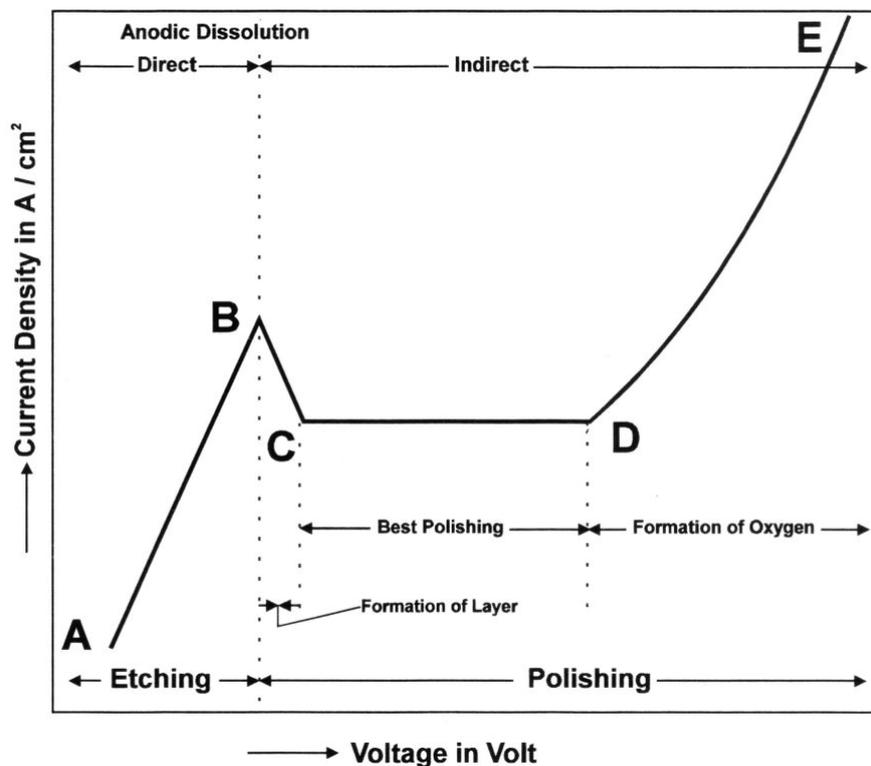


Figure AI 1– Une courbe typique Intensité/Potentiel, utilisée dans la détermination du potentiel de travail lors du polissage électrolytique.

- [1] Loisnard, D., "Consignes particulières et barrières technologiques nécessaires pour l'utilisation de l'appareil de polissage électrolytique des lames minces: Tenupol - 5 ", HT-27/07/011/F, Document EDF R&D, 2007.
- [2] Morniroli, J.P., *Diffraction Electronique en Faisceau Convergent a Grand Angle (LACBED)* Applications aux défauts cristallins. Paris 1998, 406.

ANNEXE II : Essai de réorientation des hydrures sous pression interne

Les éprouvettes destinées à ces essais se présentent sous forme de tronçons de tubes d'une longueur de 120 mm, ce qui correspond à une longueur utile de 84 mm. Chaque essai est précédé et suivi d'un contrôle dimensionnel de l'éprouvette.

Le dispositif d'essai est une machine de fluage Top 1 qui permet de réaliser des essais de fluage en pression interne sous gaz (argon). Cette machine de fluage permet entre autre d'effectuer 3 éprouvettes sous 3 charges différentes simultanément aux mêmes conditions thermiques.

L'éprouvette est amarrée au circuit de pression de la machine grâce à un système de type Swagelock. Les variations dimensionnelles de l'éprouvette durant l'essai sont suivies par des mesures au laser intégré dans la machine Top 1. L'éprouvette ainsi mise en place sera alors chauffée dans le four jusqu'à la température de consigne de 420°C. Le seuil de tolérance pour le démarrage de l'essai est de $\pm 3^\circ\text{C}$ autour du point de consigne. A la température de 420°C, la limite de solubilité de l'hydrogène est de 250 ppm environ. Dans les conditions de l'étude la teneur en hydrogène des éprouvettes est de 350 ppm, on n'aura donc qu'une dissolution partielle des hydrures formés lors du chargement par voie cathodique.

Sur la Figure AII 2 sont présentées les courbes de suivi de la pression interne d'argon et de la température du four pour la durée de l'essai de réorientation sous charge. Une fois que la température de consigne (420°C) est atteinte, un maintien de 5 heures à cette température a été réalisé afin d'homogénéiser l'hydrogène dans l'éprouvette. La mise en charge de l'éprouvette est effectuée 1h30 environ avant la coupure du four. Elle est réalisée manuellement par ouverture de vanne d'admission et d'échappement d'argon. La charge sera maintenue après la coupure du four.

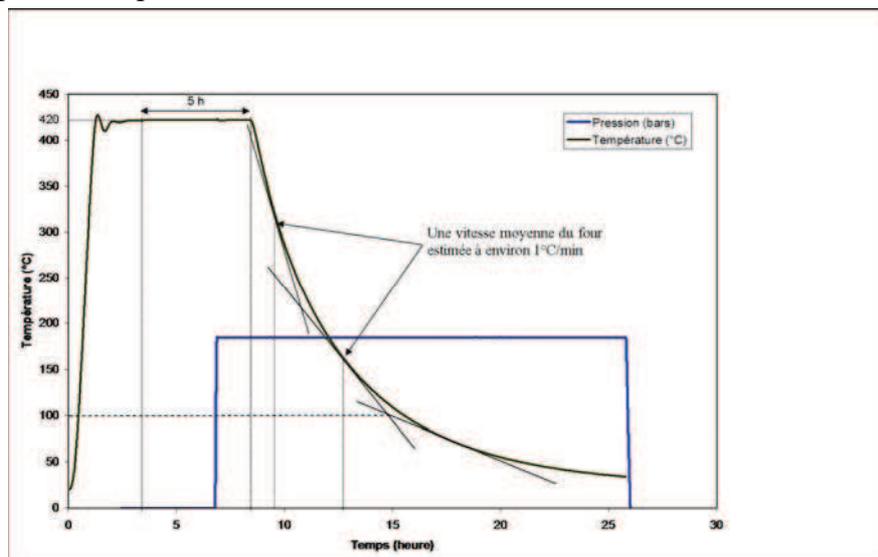


Figure AII 2 – Essai de réorientation sous pression interne de gaz (argon) à 420°C : courbes de la pression imposée et du suivi en température.

Suivant l'intensité de la contrainte appliquée, la quantité d'hydrures radiaux varie. Des travaux antérieurs ont démontré que l'intensité de la contrainte appliquée lors du refroidissement influait sur le taux d'hydrures réorientés, trois valeurs de contraintes 40 MPa ; 90 MPa et 140 MPa, ont été retenues pour obtenir différents taux d'hydrures orientés radialement. Ces valeurs de contraintes en MPa sont converties en pression par la relation suivante (2) :

$$P_{\text{int}} (\text{bar}) = \frac{2e_{\text{moyenne}} \times \sigma_{\text{visée}} (\text{MPa}) \times 10}{D_{\text{extmoyen}} - 2e_{\text{moyenne}}} \quad (2)$$

avec, e_{moyenne} (mm) : l'épaisseur moyenne de l'échantillon tubulaire ;

$\sigma_{\text{visée}}$ (MPa) : la contrainte à appliquer en MPa ;

$D_{\text{moyen}}(\text{ext})$ (mm) : le diamètre moyen extérieur de l'échantillon tubulaire.

Les valeurs calculées de la pression à appliquer en bar pour les trois contraintes visées sont présentées dans le Tableau AI.1 :

Contrainte visée (MPa)	Valeur de la pression P_{int} correspondante à appliquer (bars)
40	53
90	120
140	185

Tableau AI.1 – Valeurs calculées de la pression interne à appliquer pour viser des contraintes de 40 MPa, de 90 MPa et de 140 MPa.

ANNEXE III : Analyse de trace à partir de clichés LACBED [2]

Les clichés LACBED ont la propriété unique de donner des informations sur l'espace réciproque et sur l'espace directe. L'image de la zone illuminée de l'échantillon est superposée au cliché de diffraction. On peut tirer profit de cette particularité pour identifier des directions $[uvw]$ et des plans (hkl) , directement à partir de clichés LACBED.

Le principe général est d'observer des lignes de Bragg qui sont parallèles ou perpendiculaires à la trace de la direction ou du plan étudié. Expérimentalement, il est souvent plus simple, et surtout plus sûr, d'identifier des lignes parallèles plutôt que des lignes perpendiculaires.

Le plan d'habitat des hydrures en forme de plaquettes n'est d'autre qu'un plan réticulaire, d'indice de Miller (hkl) , caractérisé par sa normale \mathbf{n} . C'est une rangée du réseau réciproque d'équation :

$$\mathbf{n} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées pour identifier les indices (hkl) du plan d'habitat. Dans le cadre de cette étude, nous avons cherché une ligne de Bragg parallèle à la trace du plan d'habitat de l'hydrure étudié. De cette manière, les indices (hkl) du plan sont alors les mêmes que celles de la ligne de Bragg \mathbf{g}_{hkl} . Cette méthode implique que le plan d'habitat à identifier soit placé parallèlement à l'axe du faisceau convergent, c'est-à-dire qu'il soit vertical dans le microscope. Sa trace est alors une ligne. Ainsi, on élimine tout artéfact qui pourrait se produire lorsqu'on observe un échantillon qui n'est pas une lame à faces parallèles. D'après la Figure AIII.1, la trace de l'hydrure étudié est parallèle aux lignes de Bragg $\bar{1}\bar{1}20$ et $11\bar{2}0$ et sa normale est dirigée selon \mathbf{g}_{1-100} . Le plan d'habitat de l'hydrure est donc $(11\bar{2}0)$.

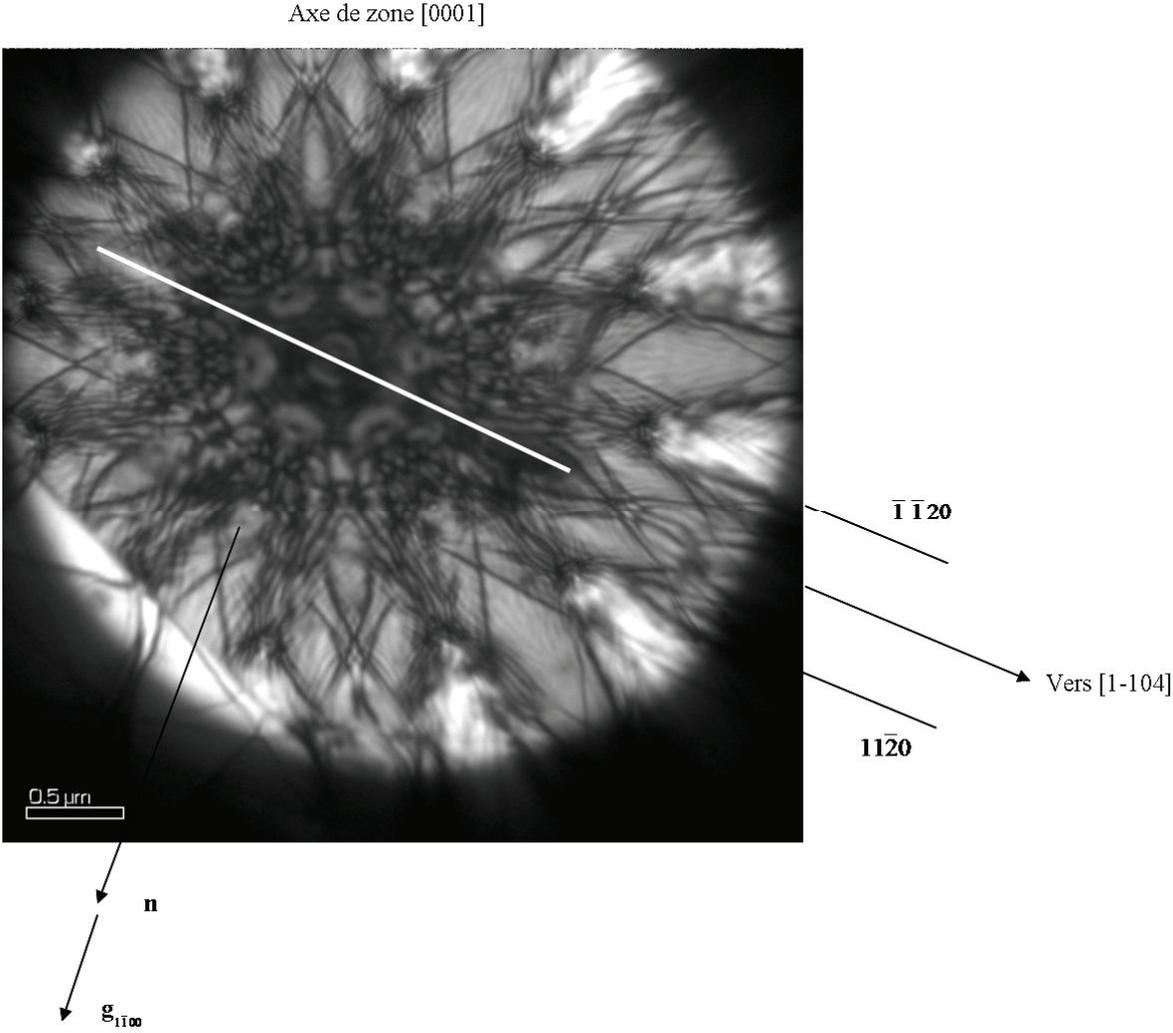


Figure AIII.1 – Identification des indices hkil du plan d'habitat d'un hydrure de zirconium.