

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE  
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne  
École Doctorale Carnot-Pasteur

## THÈSE

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Bourgogne**

en Physique

par

**Jean-Baptiste MINNE**

présentée le **19 Décembre 2013**

**Contribution à la modélisation du couplage  
mécanique/chimique de l'évolution de l'interface  
pastille-gaine sous irradiation**

*VERSION PUBLIQUE*

Directeur de thèse

Tony MONTESIN

### JURY

Pr. Marcel SOMERS	Technical University of Denmark	Rapporteur
Pr. Eric ANDRIEU	ENSIACET, Toulouse	Rapporteur
Pr. Yves WOUTERS	Université Joseph FOURIER, Grenoble	Examineur
Dr. François VALDIVIESO	ENSMSE, St-Etienne	Examineur
Dr. Lionel DESGRANGES	CEA Cadarache	Examineur
Dr. Gilles THOUVENIN	EDF R&D, Les Renardières	Examineur
Dr. Virgil OPTASANU	Université de Bourgogne, Dijon	Co-encadrant
Pr. Tony MONTESIN	Université de Bourgogne, Dijon	Directeur de thèse

en collaboration avec :

#### Service SESC

(Etudes et Simulation du comportement des Combustibles)

Commissariat à l'énergie atomique

Centre de Cadarache - 13108 Saint-Paul-Lez-Durance Cédex

#### Département MMC

(Matériaux et Mécanique des Composants)

Électricité de France

Centre des Renardières - 77818 Moret-sur-Loing Cédex



Car ce qui fait l'homme de science, ce n'est pas la possession de connaissances, d'irréfutables vérités, mais la quête obstinée et audacieusement critique de la vérité.

---

*Logique de la découverte scientifique*

KARL R. POPPER



# Remerciements

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de l'Université de Bourgogne, le département Matériaux et Mécanique des Composants d'EDF R&D et le Service d'Etudes et de Simulation du comportement des Combustibles du CEA de Cadarache.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Tony Montesin pour sa disponibilité, sa confiance et les conseils avisés qu'il m'a accordé durant ces années de recherche doctorale. Ma gratitude va également à ceux qui m'ont encadré, Virgil Optasanu (UB), Nathalie Barnel et Gilles Thouvenin (EDF R&D) sans oublier Lionel Desgranges (CEA) : leur écoute attentive, leurs compétences sans faille, leurs encouragements répétés, leur patience à toute épreuve ont permis de mener à bien cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury pour les remarques judicieuses qu'ils m'ont faites : MM. Marcel Somers, Eric Andrieu, François Valdivieso et Yves Wouters, qui m'a fait l'honneur de présider le jury lors de la soutenance.

Je tiens également à remercier Nicolas Prompt, chef du groupe couplages multiphysiques, Christophe Varé et Phillipe Ollar, chefs du département MMC, ainsi que Renaud Masson, chef du laboratoire LSC et Emmanuel Touron, chef du SESC, pour leurs accueils dans leurs structures respectives.

J'ai aussi une pensée pour l'ensemble des chercheurs, ingénieurs, assistantes de direction, doctorants et stagiaires que j'ai cotoyés à la fois chez EDF R&D, à l'UB mais aussi au CEA de Cadarache, en particulier Antoine Ambard, Daniel Baron, Charles Pétry, Isabel Idarraga, Fabrice Douchin, Maryline Ozanne, Virginie Bourg, Régine Bousquet, Christophe Valot, Laurent Fayette, Jérôme Lamontagne et tous les autres.

Je remercie enfin tous mes proches, parents et amis.



# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b>	<b>7</b>
<b>I L'interface pastille-gaine, un environnement couplé</b>	<b>9</b>
<b>Des phénomènes aux mécanismes</b>	
<b>1 Contexte et objectif de l'étude</b>	<b>11</b>
1.1 Le crayon combustible des REP	12
1.1.1 Le combustible	12
1.1.2 La gaine	14
1.1.3 Quelques définitions	16
1.2 Contexte industriel	18
1.2.1 Une multitude de phénomènes couplés	19
1.2.2 Simulation numérique du comportement des crayons combustibles	27
1.2.2.1 Les codes de calcul thermomécanique des crayons combustibles	27
1.2.2.2 CYRANO3, le code crayon combustible d'EDF	28
1.2.3 Modélisation de l'interaction mécanique pastille-gaine	29
1.2.3.1 Modélisation avec frottement	30
1.2.3.2 Modélisation avec accrochage	31
1.3 Bilan et objectif de l'étude	33
<b>2 Caractérisations physico-chimiques de l'interface pastille-gaine</b>	<b>35</b>
2.1 Examens post-irradiatoires de la couche de zirconie interne	36
2.1.1 Observations morphologiques de la couche de zirconie interne	36
2.1.2 Analyses physico-chimiques	39
2.1.3 Cinétique de croissance	42
2.2 Analyse de la couche de réaction	46
2.2.1 Composition de la couche en réacteur	46
2.2.2 Interaction chimique hors irradiation	49
2.2.3 Diagramme d'existence	49
2.3 Adhérence pastille-gaine : collage chimique ou accrochage mécanique ?	50
2.4 Bilan	51
<b>3 Analyse critique des mécanismes de formation et de croissance de la zirconie interne</b>	<b>53</b>
3.1 Conditions de formation de la zirconie interne	54
3.1.1 Contact mécanique	54
3.1.2 Thermodynamique de la pastille	55
3.1.2.1 Equilibre global	55

3.1.2.2	Evolution de la thermochimie du combustible en réacteur . . . . .	58
3.1.2.3	Source en oxygène . . . . .	59
3.2	Croissance de la zircono . . . . .	63
3.2.1	Un cas de référence très étudié : la corrosion aqueuse du Zircaloy . . . . .	63
3.2.1.1	Cinétique de croissance . . . . .	63
3.2.1.2	Stabilité de la zircono quadratique . . . . .	66
3.2.1.3	Comparaison avec la corrosion interne . . . . .	68
3.2.2	Aspects mécaniques de la croissance de zircono . . . . .	69
3.2.2.1	Contraintes engendrées par la croissance de zircono . . . . .	69
3.2.2.2	Effet des contraintes sur la cinétique d'oxydation . . . . .	71
3.2.3	Effets de l'irradiation ionique . . . . .	72
3.2.3.1	Transformation de phase . . . . .	74
3.2.3.2	Croissance de zircono sous irradiation . . . . .	75
3.3	Bilan . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Synthèse, périmètre de recherche et méthodologie de travail</b>	<b>77</b>
4.1	Synthèse . . . . .	78
4.1.1	Phénoménologie . . . . .	78
4.1.2	Couplages et mécanismes à considérer pour la modélisation de la corrosion interne . . . . .	79
4.2	Périmètre de recherche . . . . .	80
4.2.1	Choix d'un modèle de corrosion . . . . .	80
4.2.1.1	Les modèles de corrosion des gaines des crayons combustibles . . . . .	80
4.2.1.2	Thermodynamique des processus irréversibles . . . . .	81
4.2.2	Traitement des effets d'irradiation . . . . .	82
4.3	Méthodologie de travail . . . . .	83
<b>II Modélisation couplée diffusion/mécanique de la corrosion interne</b>		<b>85</b>
<b>Des mécanismes à la modélisation</b>		<b>85</b>
<b>5</b>	<b>Modèle couplé diffusion/mécanique</b>	<b>87</b>
5.1	Equations du modèle . . . . .	88
5.2	Adaptation du modèle au cas de la corrosion interne . . . . .	91
5.3	Résolution numérique par éléments finis . . . . .	93
5.3.1	Notions sur la méthode des éléments finis . . . . .	93
5.3.2	Prise en compte du couplage dans CAST3M . . . . .	94
5.3.3	Gestion de la mobilité d'interface zircono/métal . . . . .	95
5.4	Données physiques . . . . .	98
5.4.1	Diffusion . . . . .	98
5.4.2	Propriétés mécaniques . . . . .	99
5.4.3	Coefficient d'expansion chimique . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Plan de calcul</b>	<b>103</b>
6.1	Gaino étudiées . . . . .	105
6.2	Croissance axisymétrique sous gradient de température pour la gaine standard . . . . .	106
6.2.1	Mise en données . . . . .	107
6.2.2	Résultats . . . . .	108
6.3	Calculs de référence . . . . .	109

6.3.1	Diffusion 2D( $r, \theta$ ) avec effet de point triple . . . . .	111
6.3.1.1	Mise en données . . . . .	112
6.3.1.2	Résultats . . . . .	114
6.3.2	Croissance axisymétrique avec pression équivalente . . . . .	115
6.3.2.1	Mise en données . . . . .	115
6.3.2.2	Résultats . . . . .	116
6.4	Formation des replis : Instabilités dimensionnelles en surface de zirconium . . . . .	120
6.5	Synthèse : influence de l'interaction mécanique pastille-gaine sur la cinétique de croissance de la zirconium interne . . . . .	123

### **III EDMOND, un composant informatique pour l'analyse de l'interaction mécano-chimique pastille-gaine**

**De la modélisation au composant industriel** **125**

#### **7 Spécifications physiques, informatiques et numériques nécessaires à la création du composant EDMOND** **127**

7.1	Spécifications physiques . . . . .	129
7.1.1	Modèle équivalent de croissance de zirconium interne . . . . .	129
7.1.2	Migration des radionucléides . . . . .	134
7.1.2.1	Recul des produits de fission dans la pastille . . . . .	136
7.1.2.2	Implantation des produits de fission dans la gaine . . . . .	137
7.1.2.3	Migration de l'uranium dans la zirconium . . . . .	139
7.2	Spécifications informatiques et numériques . . . . .	140
7.2.1	Description du composant . . . . .	140
7.2.1.1	Interface . . . . .	141
7.2.1.2	Entrées et sorties . . . . .	141
7.2.1.3	Structure générale du code . . . . .	142
7.2.2	Spécifications numériques des routines EDMOND . . . . .	142
7.2.2.1	Répartition 1D des éléments avant migration . . . . .	142
7.2.2.2	Croissance de zirconium interne . . . . .	144
7.2.2.3	Expansion volumique du métal transformé en zirconium . . . . .	144
7.2.2.4	Recul des produits de fission dans la pastille . . . . .	145
7.2.2.5	Implantation des produits de fission dans la gaine . . . . .	146
7.3	NUAGES, l'environnement de calcul thermo-chimique d'EDF R&D . . . . .	146
7.3.1	Outils supplémentaires . . . . .	147
7.3.2	Structure de NUAGES . . . . .	148
7.3.3	Méthodologie de calcul pour un crayon combustible . . . . .	151
7.4	Bilan . . . . .	152

#### **8 Validation du composant EDMOND et application industrielle** **155**

8.1	Comparaison expérimentale sur crayons irradiés . . . . .	156
8.1.1	Épaisseurs de zirconium de la base CRACO . . . . .	156
8.1.2	Un cas test : le crayon 1070 J07 UO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> irradié 5 cycles . . . . .	159
8.1.2.1	Résultats . . . . .	159
8.1.2.2	Points de validation et limitations de la modélisation . . . . .	162
8.1.2.3	Apports de l'approche 1D . . . . .	165
8.1.3	Bilan : Axes d'amélioration de la modélisation . . . . .	166
8.2	Application industrielle . . . . .	166

8.2.1	Résultats . . . . .	167
8.2.2	Discussion : stabilité chimique et mécanique de la couche de corrosion interne en réacteur . . . . .	170
8.2.3	Bilan . . . . .	171
<b>CONCLUSION - PERSPECTIVES</b>		
	<b>Titre</b>	<b>175</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>181</b>
<b>ANNEXES</b>		<b>191</b>
<b>A</b>	<b>Formulation 1D généralisée du problème de croissance de zircon</b>	<b>193</b>
<b>B</b>	<b>Calcul de la pression équivalente</b>	<b>197</b>
<b>C</b>	<b>Fichiers d'entrée EDMOND et NUAGES</b>	<b>201</b>
	C.1 Exemple de fichier d'entrée EDMOND . . . . .	202
	C.2 Exemple de fichier d'entrée NUAGES . . . . .	203
	<b>Communications</b>	<b>207</b>

# **INTRODUCTION**

**La corrosion interne, un phénomène à intégrer dans les codes de calcul thermomécanique crayon**



---

La production d'électricité nucléaire représente plus des 3/4 de la production totale d'électricité en France. Les codes de comportement du combustible sont aujourd'hui un outil indispensable pour l'optimisation du fonctionnement des réacteurs nucléaires que ce soit du point de vue de la sûreté ou du point de vue économique. Les calculs réalisés permettent ainsi de garantir que les critères de sûreté seront respectés pour tous les crayons du réacteur avec une marge suffisante. Ces marges doivent être évaluées au plus juste car tout conservatisme excessif conduit à limiter la rentabilité du réacteur. Les codes de calcul évoluent dans une démarche d'amélioration continue en s'appuyant sur la comparaison entre des résultats de calculs avec des mesures expérimentales sur des combustibles irradiés.

Cette thèse, fruit d'une collaboration entre EDF R&D, le CEA et l'UB, s'inscrit dans cette démarche, avec comme outil le code de calcul thermomécanique crayon CYRANO3, développé par EDF R&D depuis une vingtaine d'années et qui a pour but principal de modéliser le comportement du combustible nucléaire en condition normale et incidentelle par une description "1,5D" (axisymétrie et découpage du crayon en tranches axiales). Elle a pour objectif d'enrichir la description de la corrosion interne de la gaine qui pourrait influencer sur le comportement de nouveaux concepts de gaine à l'étude chez EDF.

En effet, lors de la combustion en réacteur nucléaire à eau pressurisée (REP), l'ensemble pastille-gaine constituant le crayon combustible subit de nombreux phénomènes (thermiques, mécaniques, neutroniques et physico-chimiques) liés aux fortes températures et aux réactions de fissions. En particulier, le gonflement de la pastille associé au fluage en compression de la gaine conduit à la fermeture du jeu pastille-gaine et à l'établissement d'un contact fort. Conjointement à l'évolution de ce contact, une couche de zircone d'environ 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur se développe en face interne de gaine, d'abord localement, puis s'étend de plus en plus. A fort taux de combustion, le jeu ne se ré-ouvre plus, même après arrêt du réacteur et refroidissement du crayon. D'après les examens métallographiques, il apparaît que c'est à cause du développement de cette couche de zircone que la pastille et la gaine adhèrent à fort taux de combustion par accrochage mécanique, constituant le phénomène de corrosion interne.

**L'objectif principal de cette thèse est d'identifier les mécanismes prépondérants qui mènent, après formation, à la croissance de cette couche, dans l'optique d'apporter une aide à l'analyse de différents couples pastille-gaine.**

Pour atteindre cet objectif, la démarche adoptée est la suivante :

1. **Dans une première partie, une analyse de la phénoménologie est faite à partir des connaissances antérieures**, afin d'en dégager un scénario représentatif de la formation et de la croissance de la zircone interne. On s'est basé sur une analyse de l'état des connaissances accumulées au CEA et dans la littérature ouverte pour identifier les mécanismes et les couplages d'intérêt à prendre en compte. Deux interrogations en découlent alors :
  - (a) Quel est le rôle des contraintes mécaniques, en particulier celles générées lors de l'interaction mécanique pastille-gaine qui induit une sollicitation hétérogène en face interne de gaine, sur la cinétique de croissance de la couche de zircone ?
  - (b) Suivant le couple pastille-gaine, comment influe cette cinétique sur la chimie de la pastille, dont la composition est progressivement modifiée par les réactions de fission et dont le potentiel d'oxygène régit les réactions chimiques dans la pastille et avec la gaine ?

2. **Pour répondre à la première question, il s'avère pertinent d'utiliser un modèle thermodynamique couplant la mécanique et la diffusion d'oxygène dans la gaine**, afin de simuler les interactions mécaniques et chimiques pastille-gaine qui accompagnent le développement de la couche de zircone interne. Un tel modèle est développé par le laboratoire ICB de l'UB depuis une dizaine d'années. Dans une deuxième partie, ce modèle est mis en œuvre dans différents cas de référence 1D et 2D à l'aide du code de calcul CAST3M qui permet un tel couplage. Il apparaît que le rôle des contraintes mécaniques est surtout lié aux propriétés de la gaine et non à l'interaction mécanique entre la pastille et la gaine.
  
3. **Pour répondre à la deuxième question, on simule, dans une troisième partie, le transport des espèces chimiques entre la pastille et la gaine sous irradiation.** Chez EDF et au CEA, la modélisation du crayon combustible est regroupée au sein de la plateforme logicielle PLEIADES qui permet le partage d'informations entre différents codes. L'intégration de la modélisation effectuée en deuxième partie se fait alors sous la forme d'un composant informatique, entièrement créé afin de répondre à un besoin industriel, et compatible avec les applications dédiées aux REP (CYRANO3 pour EDF et ALCYONE pour le CEA). Ce composant informatique simule :
  - la cinétique de croissance de zircone interne, basée sur une transposition 1D de la modélisation faite en deuxième partie,
  - la migration radiale des produits de fission dans la pastille et dans la gaine.

Ce composant, dénommé EDMOND (Effective 1D Migration of Oxygen and radioactive Nuclides Description) permet de décrire finement la chimie de l'interface pastille-gaine et d'analyser l'impact de l'irradiation sur la corrosion interne. Associé à l'environnement de calcul thermochimique d'EDF R&D, qui intègre un code de neutronique et un code de thermochimie, il est utilisé pour :

- tester la modélisation proposée par comparaison avec les résultats d'examen de crayons irradiés,
- analyser 3 concepts de gainage industriel (gaine standard, gaine pré-oxydée, gaine avec liner) dans leurs conditions de fonctionnement normal en REP vis-à-vis du phénomène de corrosion interne.

Les résultats présentés montrent l'intérêt de prendre en compte la corrosion interne pour différencier le comportement chimique des couples pastille-gaine à l'étude chez EDF R&D. Cette étude ouvre ainsi la porte à des investigations expérimentales plus poussées ainsi qu'à l'enrichissement de la modélisation développée.

# **Première partie**

## **L'interface pastille-gaine, un environnement couplé**

**Des phénomènes aux mécanismes**



# Chapitre 1

## Contexte et objectif de l'étude

### Objet du chapitre :

Dans ce chapitre, on présente le crayon combustible et son comportement en fonctionnement normal en REP, ce qui constitue le contexte de l'étude (cf. 1.1). L'amélioration continue de la modélisation du comportement des crayons en réacteur est une problématique industrielle récurrente chez l'exploitant nucléaire, qui doit démontrer l'intégrité de ses crayons en fonctionnement normal et incidentel. Chez EDF, CYRANO3 est le code de calcul thermomécanique du comportement du crayon combustible intégrant les nombreux phénomènes thermiques, mécaniques et physico-chimiques intervenant en cours d'irradiation et qui sont pour la plupart fortement interdépendants (cf. 1.2). Alors que l'interaction mécanique pastille-gaine est bien modélisée dans les codes de combustible REP (cf. 1.2.3), l'interaction chimique pastille-gaine qui en résulte n'est généralement pas décrite explicitement. Dans l'optique de développer une modélisation de la corrosion interne compatible avec CYRANO3, ce chapitre précise le cadre de l'étude et présente les objectifs de la thèse.

### Sommaire

---

<b>2.1 Examens post-irradiatoires de la couche de zircone interne . . . . .</b>	<b>36</b>
2.1.1 Observations morphologiques de la couche de zircone interne . . . . .	36
2.1.2 Analyses physico-chimiques . . . . .	39
2.1.3 Cinétique de croissance . . . . .	42
<b>2.2 Analyse de la couche de réaction . . . . .</b>	<b>46</b>
2.2.1 Composition de la couche en réacteur . . . . .	46
2.2.2 Interaction chimique hors irradiation . . . . .	49
2.2.3 Diagramme d'existence . . . . .	49
<b>2.3 Adhérence pastille-gaine : collage chimique ou accrochage mécanique ? . . . .</b>	<b>50</b>
<b>2.4 Bilan . . . . .</b>	<b>51</b>

---

## 1.1 Le crayon combustible des REP [1, 2]

Dans les réacteurs à eau sous pression, le combustible se présente sous la forme de **pastilles** cylindriques (environ 265) empilées dans une **gaine** en alliage de zirconium et maintenues par un ressort qui occupe le plenum (chambre d'expansion pour les gaz de fission relâchés). Cet ensemble est appelé un **crayon** combustible (cf. figure 1.1), et a une longueur d'environ 4 m pour un diamètre voisin de 1 cm. Le crayon est pressurisé avec de l'hélium entre 15 et 31 bars additionné d'un bar d'air de façon à compenser, en partie, la pression externe dans le circuit primaire.

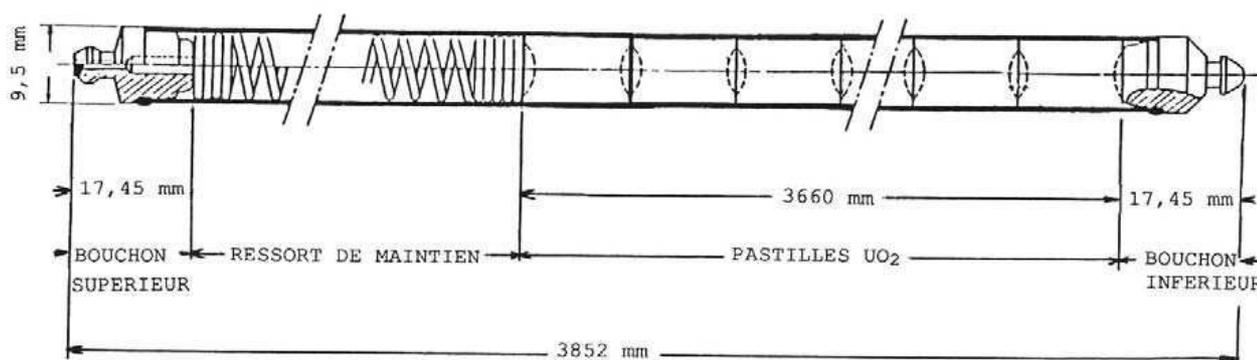


FIGURE 1.1 – Schéma d'un crayon combustible.

Ces crayons sont regroupés en une maille carrée, maintenue en une structure rigide qu'on appelle **assemblage**. Un assemblage contient 264 crayons combustibles et 24 tubes guides qui servent à l'introduction des barres de contrôle. Le cœur du réacteur est constitué de 157 assemblages dans les tranches 900 MWe et de 193 assemblages pour les tranches 1300 MWe.

L'ensemble est plongé dans de l'eau pressurisée à 155 bars qui sert à la fois à extraire l'énergie produite par le combustible (rôle de réfrigérant) et à ralentir les neutrons (rôle de modérateur). Ce réfrigérant, qui circule du bas de l'assemblage vers le haut, pénètre dans le circuit primaire à 285 °C et en ressort à 320 °C.

### 1.1.1 Le combustible

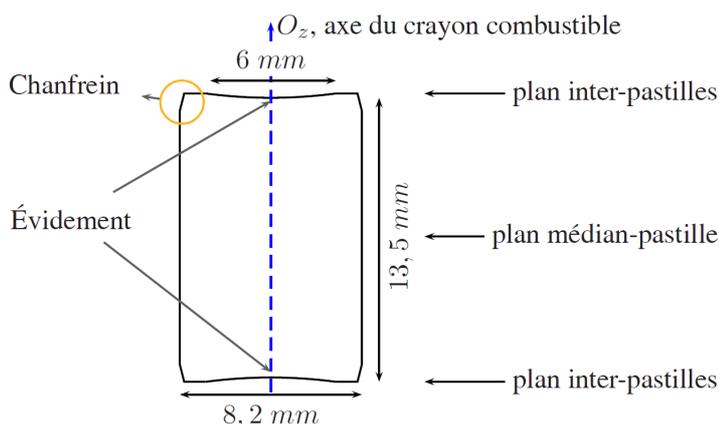
Il existe deux types de combustible :

- l'UOX, oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  légèrement enrichi (< 5%) en  $^{235}\text{U}$  (noyau fissile), et ses variantes dopées à l'oxyde de chrome ou au gadolinium,
- le MOX (mixed oxide), un mélange d'oxyde d'uranium et de plutonium  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , dont la teneur en  $\text{PuO}_2$  est comprise entre 5 et 10%.

Le combustible est un oxyde polycristallin de structure cubique, stable chimiquement, compatible avec l'eau et résistant bien à la température et à l'irradiation. C'est le lieu des fissions nucléaires qui génèrent de l'énergie thermique. Cette énergie est transmise à une turbine qui alimente un alternateur,

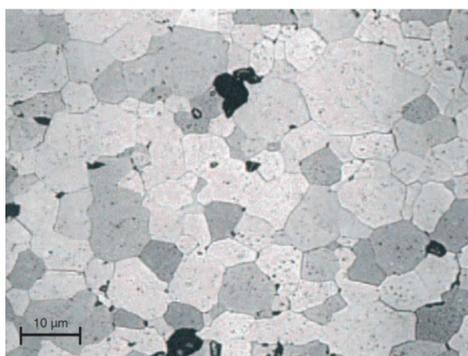
fournissant l'électricité.

Les pastilles, obtenues par frittage de poudres  $\text{UO}_2$  ou  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ , sont relativement denses (environ 95 % de la densité théorique) et possèdent une porosité résiduelle. Un évidement hémisphérique est usiné à leurs extrémités afin d'accomoder les déformations de la pastille en réacteur. Elles sont chanfreinées pour faciliter leur introduction dans la gaine. D'un point de vue géométrique, on définit les plans inter-pastille et médian-pastille (cf. figure 1.2).

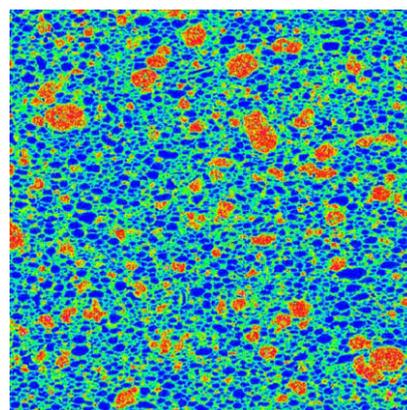


**FIGURE 1.2** – Schéma d'une pastille de combustible

La microstructure du combustible  $\text{UO}_2$  se présente sous la forme de grains d'une taille de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$  (cf. figure 1.3). Dans les MOX, la répartition du plutonium n'est pas homogène : une partie se trouve dans des amas plutonifères ( $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_2$ ), une autre dans la phase d'enrobage ( $\text{U}_{0,90}\text{Pu}_{0,10}\text{O}_2$ ) et un peu dans la matrice  $\text{UO}_2$  (cf. figure 1.4).



**FIGURE 1.3** – Microstructure d'une céramique  $\text{UO}_2$  [2].



**FIGURE 1.4** – Microstructure d'un combustible MOX. En rouge, les amas plutonifères, en vert la phase d'enrobage et en bleu la matrice [3].

## 1.1.2 La gaine [4] [5]

La gaine est en alliage de zirconium, sélectionné pour

- ses propriétés neutroniques (transparente aux neutrons),
- ses propriétés mécaniques (forte ductilité et bonne résistance au fluage),
- sa résistance à la corrosion par le réfrigérant (oxydation et hydruration).

Elle constitue la première barrière de confinement des produits de fissions et joue un rôle important de protection de l'environnement.

### Composition chimique

L'alliage le plus utilisé est le Zircaloy-4 (Zy4), élaboré à partir d'une base Zr-Sn. Il existe deux variantes de Zy4 : le Zircaloy-4 haut étain, initialement développé, et le Zircaloy-4 bas étain, dont la teneur en Sn a été optimisée pour améliorer sa tenue à la corrosion et permettre ainsi l'augmentation des durées d'irradiation des assemblages combustibles (de 3 ans dans les années 80 à 5 ans de nos jours).

Les concentrations nominales des éléments d'alliage résultent généralement d'un compromis entre les propriétés mécaniques de l'alliage et sa tenue à la corrosion aqueuse. Ainsi, la baisse de la teneur en étain pour améliorer sa tenue à la corrosion implique en contrepartie une diminution significative de ses propriétés mécaniques. L'ajout d'oxygène à hauteur de 1800/2000 ppm permet de compenser partiellement cette diminution en raison de son rôle durcissant. Le fer et le chrome sont présents sous forme de précipités intermétalliques  $Zr(Fe,Cr)_2$  ("phases de Laves") qui améliorent la résistance à la corrosion. L'hydrogène, provenant de la corrosion avec le réfrigérant, fragilise la gaine par précipitation en hydrures au cours du refroidissement (à chaud, l'hydrogène est en solution et son effet est négligeable).

Afin d'optimiser les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion, certains produits comportent une couche externe et/ou interne supplémentaire, dénommée "liner", optimisée vis-à-vis de la tenue à la corrosion aqueuse. Le Zy4 est progressivement remplacé par d'autres alliages, notamment le M5<sup>TM</sup>, un alliage Zr-Nb qui présente une meilleure résistance à la corrosion aqueuse et à l'hydruration, ou le ZIRLO<sup>TM</sup>, un alliage quaternaire ZrSnFeNb. Le tableau 1.1 donne la composition des principaux alliages utilisés dans les REP.

Alliage	Sn (%)	Fe (%)	Cr (%)	Nb (%)	O (ppm)
Zircaloy-4 haut étain	1,50	0,20	0,10		900/1600
Zircaloy-4 bas étain	1,30	0,20	0,10		1100/1600
ZIRLO <sup>TM</sup>	1	0,1	0,08	1	1000
ZIRLO optimisé	0,67	0,1	0,08	1	1000
Liner	0.25	0.055	-	-	<600
M5 <sup>TM</sup>	-	0,05	-	1	1400

TABLE 1.1 – Composition chimique nominale des éléments d'alliages de gaines utilisées en REP.

## Microstructure et texture

Le zirconium possède deux variétés allotropiques :

- $\alpha$ -Zr de structure hexagonale compacte en-dessous de 865°C (cf. figure 1.5),
- $\beta$ -Zr de structure cubique centrée au-dessus de 865°C.

La structure hexagonale implique une anisotropie du comportement élastique du zirconium. Il en résulte des différences de propriétés élastiques et de dilatation thermique en fonction des directions cristallographiques : à 20°C, le module d'Young est de 99 GPa selon l'axe  $a$  et de 125 GPa selon l'axe  $c$ . De plus, le procédé de fabrication des gaines (forgeage à chaud, laminage à froid) a comme conséquence le développement d'une texture cristallographique préférentielle. Cette texture joue un rôle significatif sur le comportement en fluage et les variations dimensionnelles sous irradiation. Elle est optimisée en orientant la normale au plan de base de la maille hexagonale (axe  $c$ ) à environ  $\pm 30^\circ$  de la direction radiale de la gaine. La résistance mécanique est alors généralement inférieure dans le sens axial par rapport au sens circonférentiel. Par contre, la ductilité axiale est plus importante.

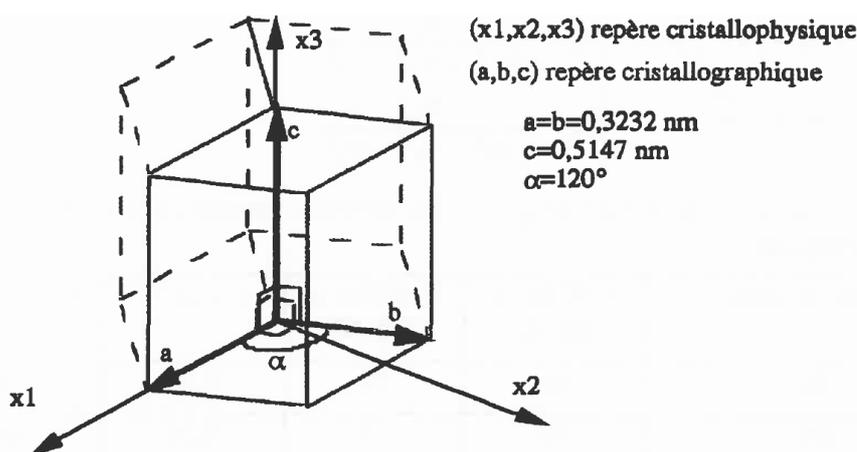


FIGURE 1.5 – Maille hexagonale du zirconium.

Après laminage, les gaines subissent un recuit final de détente ou de recristallisation. Les tubes en Zircaloy-4 utilisés pour les crayons combustible sont détendus, ce qui conduit à une microstructure en grains allongés suivant l'axe de la gaine d'environ 10  $\mu\text{m}$  de longueur et d'environ 5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ce traitement confère à la gaine une résistance mécanique élevée. Le M5<sup>TM</sup> subit un recuit final de recristallisation. La microstructure du matériau se présente sous la forme de grains équiaxes de taille relativement uniforme d'environ 5  $\mu\text{m}$  de diamètre. De fins précipités  $\beta$ -Nb d'environ 50 nm y sont uniformément répartis.

## Zircone

Le zirconium est très réactif avec l'oxygène et il se forme facilement une couche de zircone (de formule  $\text{ZrO}_2$ ) à sa surface. A température et pression ambiantes, cette couche est passive et ne dépasse pas quelques dizaines de nm d'épaisseur.

La zircone est le seul oxyde stable du système Zr-O (cf. diagramme de phase figure 1.6). Il peut admettre une certaine sous-stœchiométrie, on le note alors  $\text{ZrO}_{2-x}$ . A pression atmosphérique, la zircone

possède 3 formes allotropiques (cf. figure 1.7) :

- $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> de structure monoclinique,
- $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> de structure quadratique (ou tétragonale),
- $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub> de structure cubique.

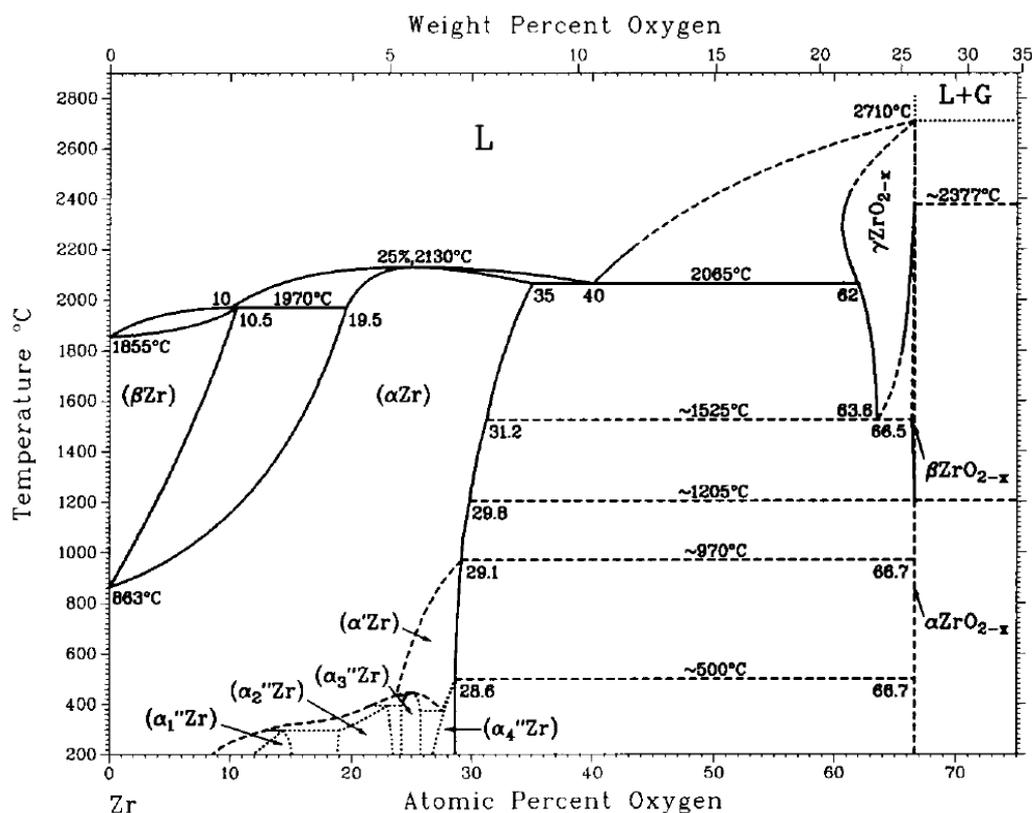


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase du système Zr-O [6].

La phase cubique est de type fluorine, comme UO<sub>2</sub>, et les deux autres peuvent être considérées comme résultant des distorsions de cette maille.

La zircon est une céramique, elle possède une dureté et une rigidité élevée (module d'Young compris entre 150 et 200 GPa). Très résistante en compression (limite en compression de l'ordre de 1 à 2 GPa), elle est fragile en traction (limite de l'ordre de 100-150 MPa) et en cisaillement (limite de l'ordre de 50 MPa). Elle présente les valeurs de ténacité les plus élevées parmi les céramiques industrielles.

### 1.1.3 Quelques définitions

Dans le domaine du combustible nucléaire, on est amené à utiliser les grandeurs suivantes :

- Le **taux de combustion** ou taux d'épuisement ou taux d'irradiation du combustible (**burnup** en anglais). Cette grandeur permet de mesurer la fraction du combustible consommée pour produire de l'énergie. Deux unités sont utilisées :

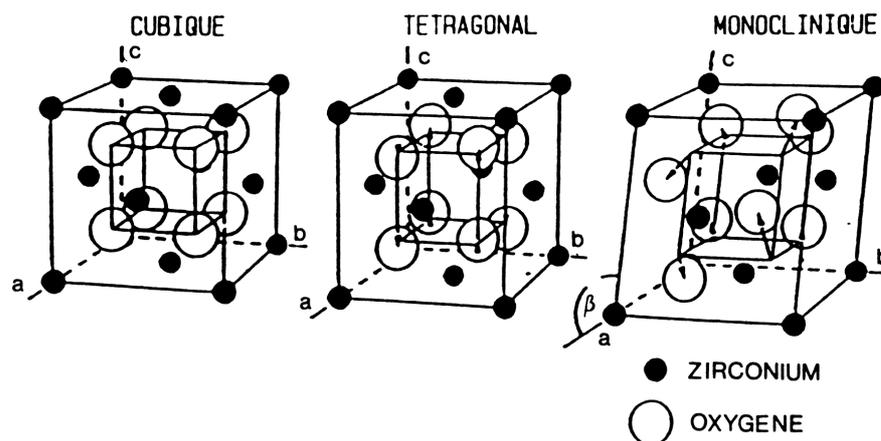


FIGURE 1.7 – Les 3 formes allotropiques de la zircone.

- le FIMA (Fissions per Initial Metal Atom) qui est le pourcentage d'atomes initiaux d'uranium et de plutonium fissionnés, exprimé en pourcentage atomique (at%),
- le Méga (ou Giga) Watt-jour par tonne de métal (MWj/tM ou GWj/tM)<sup>1</sup> qui est l'énergie fournie par tonne de combustible ou de métal lourd. On retient en pratique que 10 GWj/tM est équivalent à 1 at%.

En France, les gestions actuelles de campagne d'irradiation sont comprises entre 37 et 52 GWj/tM.

- La **puissance linéique** (W/cm). Il s'agit de la puissance thermique générée par unité de longueur axiale du crayon. En fonctionnement normal, cette puissance est comprise entre 150 et 250 W/cm (puissance nominale).
- Le **taux de fission**, qui est le nombre de fissions par unité de volume et de temps ( $f/cm^3/s$ ), et la densité de fission qui est l'intégrale dans le temps du taux de fission (nombre de fissions cumulées par unité de volume). Dans les REP, le taux de fission est compris entre  $10^{13}$  et  $2 \times 10^{13}$   $f/cm^3/s$ . On définit aussi le **flux** (de neutrons, d'un produit de fission) comme le nombre de particules qui traverse une unité de surface par unité de temps, ainsi que la **fluence** qui est le flux intégré sur le temps.

Les REP du parc français sont caractérisés par deux types de conditions de fonctionnement :

1. Le **fonctionnement normal** (ou en base) est caractérisé par une puissance générée variant peu au cours du temps. Cette phase de fonctionnement est divisée en cycles d'irradiation (cf. figure 1.8) dont la durée est d'environ 1 an (entre 10 et 15 GWj/tM). Les variations de puissance qui peuvent s'y produire, appelées transitoires de puissance de classe I, sont liées aux opérations normales dans le réacteur comme le suivi de charge et n'affectent pas l'intégrité du crayon.
2. Le **fonctionnement incidentel**, envisagé dans les études de sûreté, correspond à une variation brusque de puissance de plus grande amplitude, appelée transitoire de puissance de classe II. Cette variation présente un risque de rupture de gaine par interaction mécanique pastille-gaine, amorcée par corrosion sous contrainte en peau interne de gaine. Ce fonctionnement ne sera pas

1. Mega (or Giga) Watt-day per ton of metal (MWd/tM or GWd/tM).

traité dans notre étude.

Dans le cadre de notre étude, seul le fonctionnement normal est abordé.

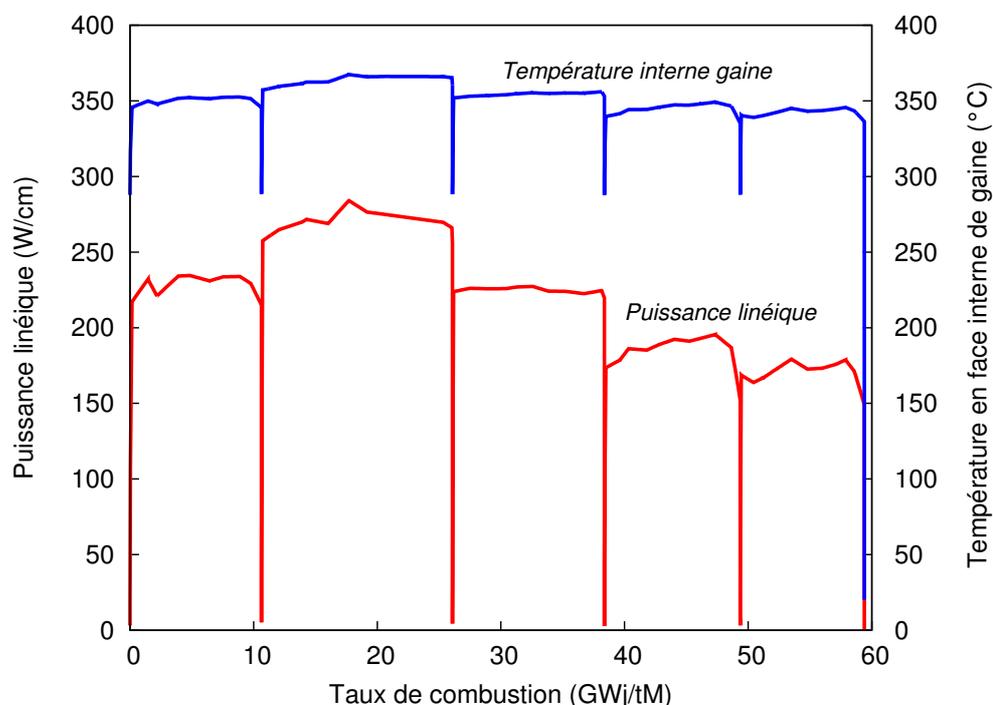


FIGURE 1.8 – Evolution de la puissance linéique d'un crayon irradié 5 cycles et de la température interne de gaine en fonction du taux de combustion.

## 1.2 Contexte industriel

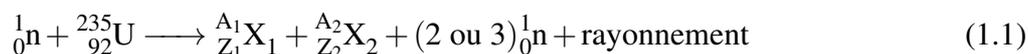
La conception et l'utilisation des crayons combustibles sont régies par un ensemble de critères. En fonctionnement normal, ces critères assurent l'étanchéité de la gaine et limitent les températures dans la pastille et dans la gaine. Alors que la corrosion aqueuse des gaines en Zy4 a longtemps été le critère limitant la durée de vie des crayons en réacteur, le développement d'alliages Zr-Nb (M5<sup>TM</sup>), plus résistants à la corrosion, conduit, de nos jours, à considérer une limitation en pression interne<sup>2</sup>. Cette pression doit rester inférieure à une pression limite conduisant à une instabilité dimensionnelle ou à une dégradation du transfert thermique, afin d'assurer la non-réouverture du jeu. Garantir le respect de ces critères de sûreté nécessite une modélisation précise du comportement thermo-mécanique de la pastille et de la gaine. Nous présentons ici les différents phénomènes à intégrer dans une telle modélisation et les approches utilisées au CEA et à EDF. Une description plus détaillée de ces phénomènes est faite dans les références [1, 2, 3].

2. L'augmentation de la pression interne est causée par le relâchement des gaz de fission au cours de l'irradiation du crayon.

## 1.2.1 Une multitude de phénomènes couplés

### La réaction de fission

La capture d'un neutron thermique (d'énergie environ 0,025 eV) par l'isotope  $^{235}\text{U}$  est la principale cause de la fission (cf. figure 1.9). La réaction de fission la plus probable est celle donnant lieu à la création de deux fragments de fission (notés  $X_1$  et  $X_2$  dans l'équation 1.1), ainsi qu'à l'émission de quelques neutrons d'énergie comprise entre 0,1 MeV et 14 MeV :



L'énergie totale libérée par une fission est d'environ 200 MeV, la plus grande partie de cette énergie (environ 168 MeV) est transmise sous forme d'énergie cinétique des fragments de fission. Ceux-ci peuvent se regrouper en deux familles :

- celle des fragments lourds représentée par l'iode :  $A = 138,8$ ,  $Z = 53$ ,  $E = 70$  MeV,
- celle des fragments légers représentée par l'yttrium :  $A = 94,7$ ,  $Z = 39$ ,  $E = 99$  MeV.

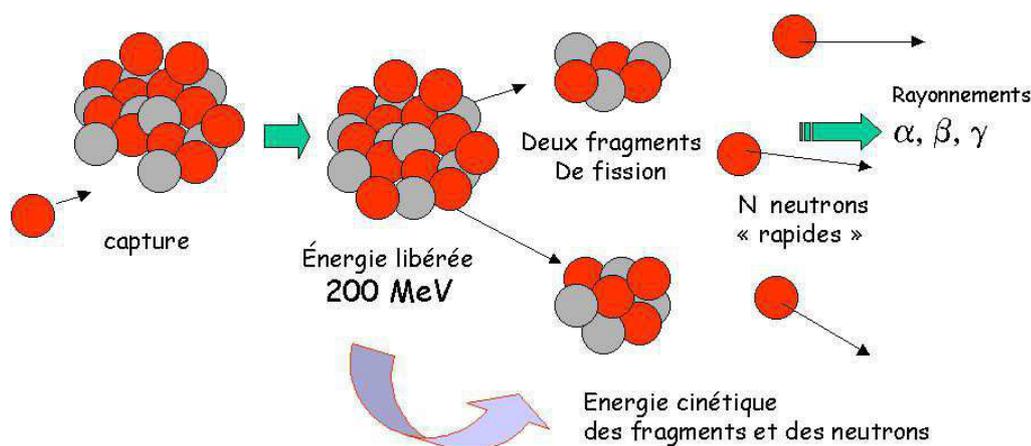


FIGURE 1.9 – Réaction de fission par absorption neutronique.

Les fragments de fission transmettent progressivement cette énergie au réseau cristallin avant de se stabiliser (libre parcours moyen d'environ 6  $\mu\text{m}$ ), créant de nombreux défauts (lacunes et interstitiels, cascades de collisions) et accroissant l'agitation thermique des atomes. Une fois stabilisés, les fragments de fission sont dénommés produits de fission. On évalue qu'un incrément de taux de combustion de 1 GWj/tM produit environ 33 dpa (déplacements par atome), ce qui correspond à au moins un déplacement par jour pour chaque atome [7]. L'endommagement causé par les neutrons et les produits de fission a de nombreuses conséquences sur le comportement physico-chimique de la pastille et de la gaine ainsi que sur le comportement du crayon en réacteur. Les phénomènes thermiques, mécaniques et physico-chimiques sont le plus souvent couplés au sens fort du terme comme nous allons le voir maintenant.

### Thermique du crayon

La génération de chaleur dans le combustible provient majoritairement de l'énergie libérée par la fission des noyaux  $\text{U}^{235}$ ,  $\text{Pu}^{239}$  et  $\text{Pu}^{241}$ . La puissance thermique produite par les réactions de fission

ne se répartit pas de manière uniforme dans le sens radial de la pastille. En périphérie de pastille (sur une centaine de microns), les neutrons dits "épi-thermiques" (entre 0.625 eV et 2 MeV) peuvent atteindre des probabilités de capture très élevées et conduisent à une concentration plus élevée en Pu<sup>239</sup>. C'est ce qu'on appelle l'effet d'autoprotection de l'U<sup>238</sup> qui génère plus de fissions<sup>3</sup> en périphérie qu'au centre de la pastille (rapport de taux de combustion compris entre 2 et 3 entre le centre et la périphérie de pastille). Ce phénomène s'accroît au fur et à mesure de la combustion et dépend aussi de l'enrichissement initial du combustible.

En supposant la puissance uniforme dans la pastille, le profil radial de température est de forme parabolique (cf. figure 1.10). En effet, l'intégration de l'équation de Fourier, en régime permanent et en considérant une conductivité thermique  $\lambda_p$  constante, conduit à

$$T(r) = T_{\text{cœur}} - \frac{P_l}{4\pi\lambda_p} \left(\frac{r}{r_p}\right)^2 \quad (1.2)$$

avec  $P_l$  la puissance linéique et  $r_p$  le rayon de la pastille. Du fait de l'effet d'autoprotection, le profil en température est plus aplati au centre de la pastille. De plus il faut tenir compte de la dépendance de la conductivité thermique avec la température mais aussi avec le taux de combustion qui intègre toutes les évolutions physico-chimiques du combustible (porosité, teneur en oxygène, effet des défauts d'irradiation et des produits de fission).

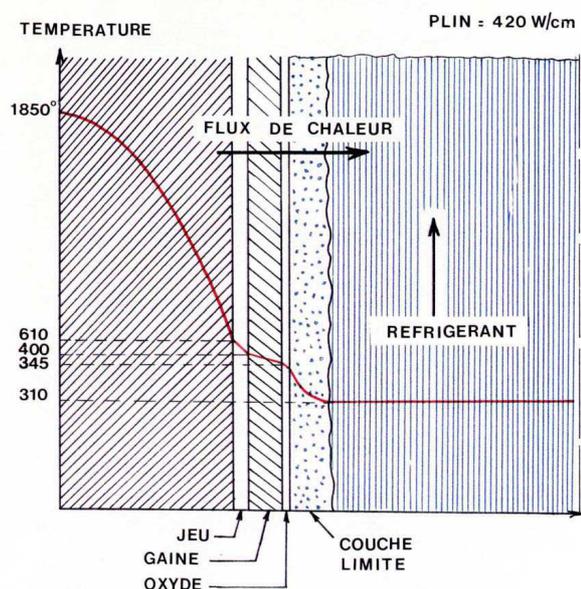


FIGURE 1.10 – Profil radial de température dans le crayon.

La solution de l'équation de Fourier dans la gaine en régime permanent conduit à l'équation suivante :

3. Même si c'est l'U<sup>235</sup> qui génère le plus de fission, l'essentiel des captures neutroniques dans le combustible UO<sub>2</sub> des REP a lieu par l'U<sup>238</sup>, isotope majoritaire, dès que les neutrons pénètrent dans le combustible. Ces captures conduisent à la formation d'isotopes fissiles du plutonium.

$$T(r) = T_{\text{ext}} + \frac{P_l}{2\pi\lambda_g} \ln\left(\frac{r_{\text{ext}}}{r}\right) \quad (1.3)$$

avec  $P_l$  la puissance linéique,  $T_{\text{ext}}$  la température en face externe de gaine, qui varie de 280°C en bas de colonne à 330°C en haut,  $\lambda_g$  la conductivité thermique de la gaine prise constante et  $r_{\text{ext}}$  le rayon extérieur de la gaine.

L'équilibre thermique du crayon est conditionné par les évolutions géométriques de la pastille et de la gaine, en particulier l'évolution du jeu qui tend à améliorer les échanges thermiques quand il est fermé (à jeu ouvert, l'échange thermique est dégradé par les gaz qui se trouvent dans le jeu). Par contre, le développement d'une couche de corrosion en face externe de gaine qui joue le rôle de barrière thermique contribue à dégrader la conduction thermique de la gaine.

### Mécanique du crayon

Outre les déformations usuelles (élastiques, thermiques et visco-plastiques), qui dépendent de la température et de l'irradiation, d'autres mécanismes de déformations sont induits par la fission :

1) dans la pastille :

- une densification du combustible induite par interaction entre un fragment de fission et la porosité initialement présente,
- un fluage d'irradiation activé par diffusion accélérée sous irradiation,
- un gonflement solide causé par la dilatation de la maille cristalline par les produits de fission solides (Cs et La) et par l'augmentation du nombre d'atomes,
- un gonflement gazeux causé par la présence de produits de fission gazeux (Xe et Kr essentiellement),

2) dans la gaine :

- une augmentation de la concentration de boucles de dislocation qui entraîne un durcissement et une perte de ductilité,
- un fluage d'irradiation,
- des modifications dimensionnelles qui résultent du gonflement et de la croissance sous irradiation par création d'amas de lacunes et d'interstitiels (grandissement axial).

L'équilibre mécanique du crayon est conditionné par les évolutions géométriques du jeu pastille-gaine. Ces évolutions peuvent être décrites en 3 étapes, représentées figure 1.11 et illustrées par la déformation diamétrale de crayons irradiés à différents taux de combustion figure 1.12 [8].

**A jeu ouvert**, les évolutions géométriques de la pastille et de la gaine sont indépendantes. En début d'irradiation, la pastille se fracture dès la première montée en puissance du réacteur et adopte une forme de diabolo, causée par le gradient thermique dans la pastille. Cette forme particulière occasionne un rayon apparent de pastille plus élevé au niveau des plans inter-pastilles qu'au niveau des plans médian-pastilles. Le combustible se densifie pendant les premiers instants de la combustion, puis gonfle. Sous l'action de la pression du réfrigérant, la gaine est sollicitée en compression et flue vers l'intérieur du crayon, le rayon extérieur de la gaine diminue. Le jeu entre la pastille et la gaine,

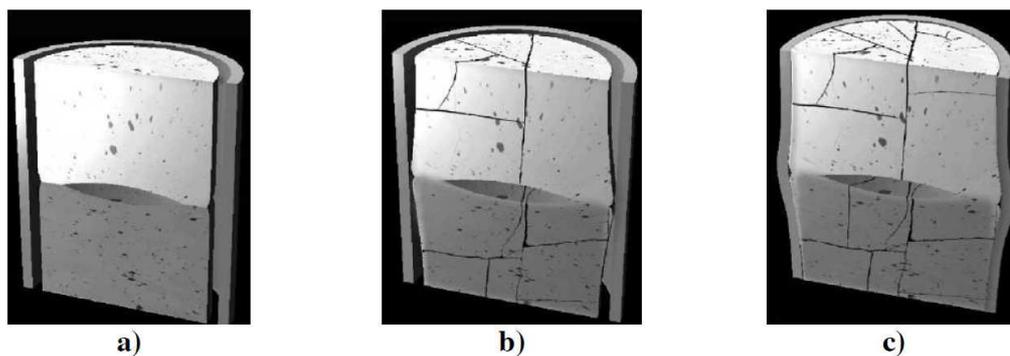


FIGURE 1.11 – a) Etat initial du crayon. b) Fracturation et mise en diablo. c) Comblement du jeu pastille-gaine [2].

initialement d'environ  $80\ \mu\text{m}$  tend progressivement à se fermer.

**Au cours de la fermeture progressive du jeu**, les fragments sont rassemblés par la gaine et s'opposent au fluage de la celle-ci : la diminution du rayon extérieur de la gaine ralentit. Les conditions de contact entre la pastille et la gaine évoluent progressivement entre la fin du premier cycle et le troisième cycle (cf. figure 1.13). Quand le jeu commence à se fermer, les fragments, qui avaient été propulsés lors de la fracturation du combustible dans le volume libre, sont d'abord repoussés vers l'intérieur sans grande résistance. A partir du moment où les fragments commencent à interagir mécaniquement entre eux et avec la gaine, des forces de contact s'établissent entre la pastille et la gaine. Il s'agit des forces de réaction de la gaine qui s'opposent aux forces de contact et de frottement entre les fragments (cf. figure 1.14). On est ainsi amené à définir une pression de contact entre la pastille et la gaine qui représente la poussée de la gaine sur les fragments. Cette phase est initiée au niveau des plans inter-pastilles, en raison de la forme de diablo prise par la pastille. L'interaction n'est pas complète sur toute la circonférence de l'interface : à cause de la forme bombée des fragments et des hétérogénéités de surface (rugosité, amas Pu), une partie de la surface des fragments est en contact local avec la gaine. On parle alors de **contact faible** pour caractériser ces hétérogénéités de conditions de contact, même si par endroit, le contact est suffisamment bien établi pour parler de contact fort local. Progressivement, la surface de la pastille épouse entièrement la surface interne de la gaine. Des plis apparaissent sur la gaine au niveau des inter-pastilles, lui donnant une forme de bambou.

**Quand le jeu est uniformément fermé** sur toute la hauteur de la pastille, les fragments se sont remis en place. Ils prennent appui sur les fragments adjacents pour résister à la poussée de la gaine et les mouvements de corps rigide des fragments sont complètement bloqués. On parle alors de **contact fort**. Les vitesses de gonflement de la pastille et de fluage de la gaine s'équilibrent : on dit que le crayon est **conditionné**. Le gonflement de la pastille impose ses déformations à la gaine qui voit son rayon augmenter.

Quand le jeu commence à se fermer, la sollicitation mécanique est maximale au droit des fissures radiales des fragments de la pastille, en particulier au niveau des plans inter-pastilles. Les contraintes se répartissent de manière hétérogène en peau interne de gaine, certaines parties se retrouvant en traction et d'autres en compression. Lors d'une augmentation brusque de puissance, les fortes déformations localisées en peau interne causées par interaction mécanique pastille-gaine et la présence de produits de fission agressifs comme l'iode peuvent soumettre la gaine à un phénomène de corrosion sous contrainte pouvant conduire à sa rupture (cf. figure 1.15). Ceci est corroboré par le fait que les ruptures de gaine en situation incidentelle (transitoire de puissance) sont généralement observées au

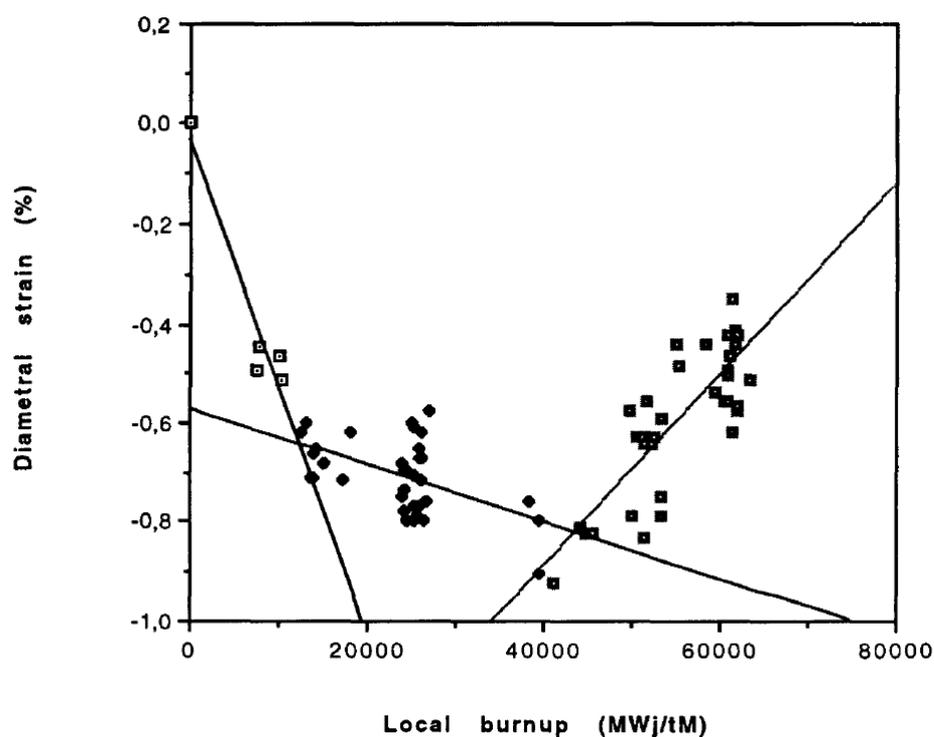


FIGURE 1.12 – Evolution de la déformation radiale de la gaine avec le taux de combustion [8].

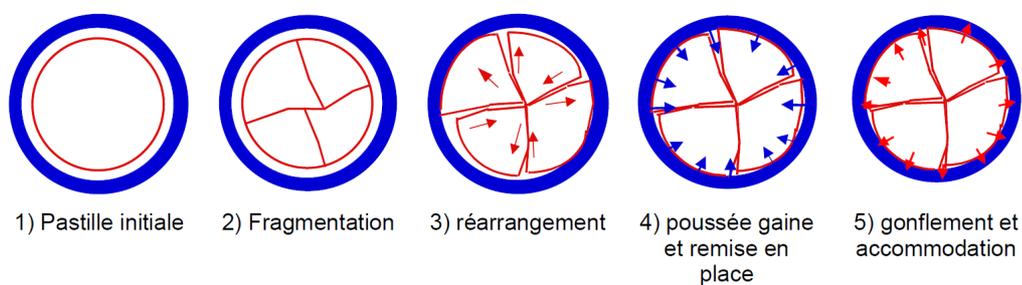


FIGURE 1.13 – Mécanismes de fragmentation et de relocalisation.

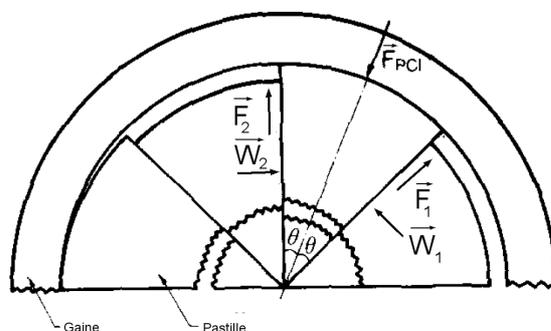


FIGURE 1.14 – Configuration des fragments de pastille dans la gaine.  $\vec{F}_{PCI}$  désigne la force de contact gaine/fragment.  $\vec{F}_1$  et  $\vec{F}_2$  sont les forces de frottement entre les fragments et  $\vec{W}_1$  et  $\vec{W}_2$  les forces de contact entre fragments [9].

plan inter-pastilles.

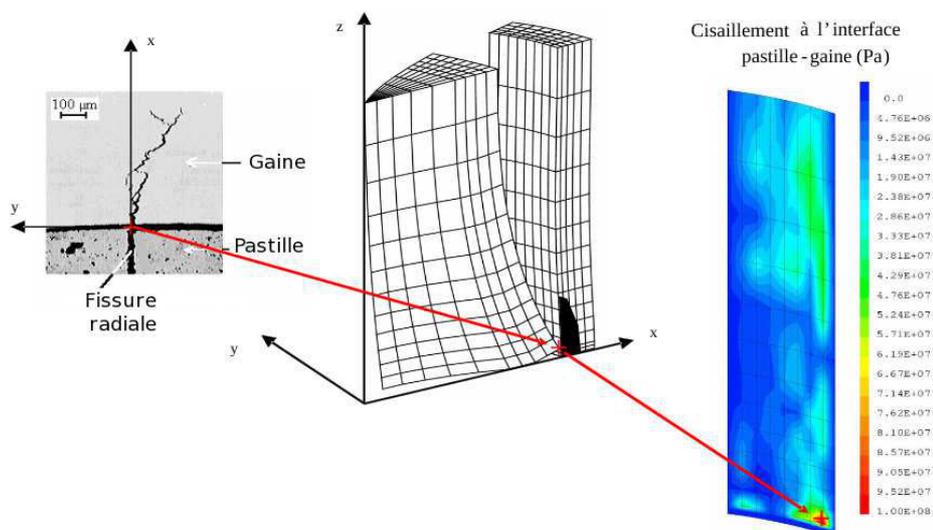


FIGURE 1.15 – Localisation de la contrainte de cisaillement à la fin d'un transitoire de rampe [2].

## Physico-chimie du crayon

### a) Effets de l'irradiation dans la pastille

Dans la pastille, les phénomènes physico-chimiques sont liés à la création des produits de fission et des défauts d'irradiation. Leurs effets sur le comportement thermomécanique du crayon ont déjà été en partie évoqués (dégradation de la conductivité thermique, variations dimensionnelles). On peut également citer l'augmentation de la pression interne par relâchement des gaz de fission et la restructuration en périphérie de pastille sous forme d'HBS (*High Burnup Structure*). Ce phénomène est souvent dénommé *effet RIM*<sup>4</sup>.

Cette restructuration (cf. figure 1.16) est caractéristique de pastilles fortement irradiées. Elle est observée en périphérie de pastille, là où le taux de combustion est le plus élevé, du fait de l'effet d'auto-protection du combustible. Cette zone est caractérisée par la création d'un grand nombre de défauts et par une température suffisamment basse pour que la restauration de ces défauts par effet thermique soit faible (en-dessous de 850°C). On observe une transformation complète de la microstructure vers la fin du troisième cycle (après 40 GWj/tM). Cette transformation est caractérisée par :

- une fragmentation granulaire qui engendre des grains submicroniques,
- une porosité micrométrique importante contenant les gaz de fission qui peut atteindre 10 à 15 % en fraction volumique.

Ce phénomène influence fortement les propriétés du combustible sur la zone qui en est affectée et qui peut atteindre plusieurs centaines de microns d'épaisseur (cf. figure 1.17). Lors de la restructuration, le relâchement des gaz de fission est faible et des précipités de produits de fission métalliques se forment. Cette structure peut jouer un rôle bénéfique lors des phénomènes d'interaction pastille-gaine car elle se déforme *a priori* beaucoup plus facilement que le combustible initial [10].

4. Le terme *rim* désigne le bord ou le pourtour d'un objet en anglais.

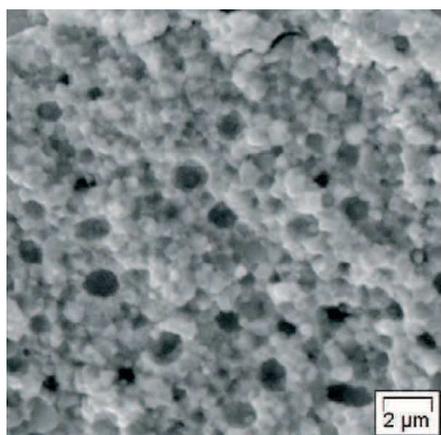


FIGURE 1.16 – Microstructure du combustible restructuré (HBS) [2].

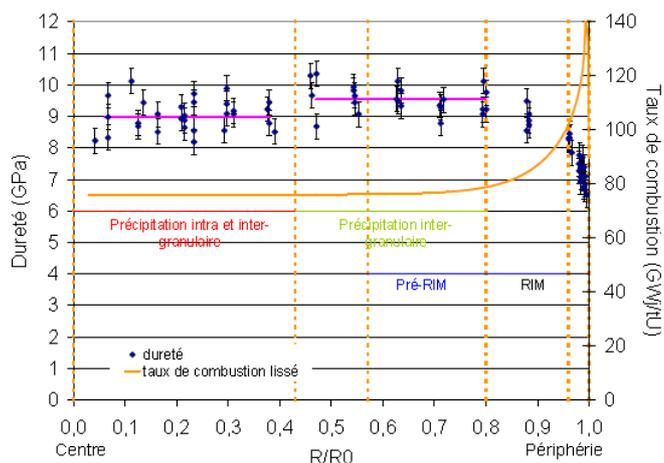


FIGURE 1.17 – Profil radial de micro-dureté à l'ambiante et du taux de combustion local [3].

### b) Corrosion de la gaine

En face externe, la gaine est soumise à la corrosion aqueuse avec le réfrigérant. L'eau du circuit primaire (à environ 300 °C) oxyde le zirconium selon la réaction :



Cette réaction conduit alors à :

- la formation d'une couche de zircone à la surface externe de la gaine. Elle dégrade l'échange thermique avec le réfrigérant et diminue la partie mécaniquement utile de la gaine.
- la dissolution d'hydrogène dans la matrice métallique et sa migration sous gradient thermique. Des hydrures sont susceptibles de se former lors du refroidissement et de fragiliser la gaine.

A fort taux de combustion, l'épaisseur des films d'oxyde formés sur le Zircaloy-4 est très largement supérieure à celle mesurée sur le M5<sup>TM</sup> : à 55 GWj/tM elle peut atteindre 100 µm pour le Zy4 alors qu'elle n'excède pas 25 µm pour le M5<sup>TM</sup> (cf. figure 1.18). L'accélération de la cinétique de croissance de la zircone externe formée sur le Zy4 est associée à un effet de l'irradiation.

La figure 1.19 présente une métallographie radiale d'un crayon UO<sub>2</sub>/Zy4 irradié 5 cycles. A droite, on distingue la couche de zircone de la face externe. Dans la gaine, les hydrures sont répartis circonférentiellement et majoritairement vers le bord extérieur de la gaine (zone la plus froide). A gauche, on aperçoit la couche de zircone interne adhérente à la pastille. En face interne, la zircone se forme par réaction avec l'oxygène provenant de la pastille. La couche ainsi créée modifie non seulement le bilan oxygène dans la pastille, mais adhère aussi au combustible sous certaines conditions, modifiant les équilibres mécaniques et thermiques du crayon.

Ainsi, le crayon combustible irradié en réacteur est le siège de nombreux phénomènes neutroniques, thermiques, mécaniques et physico-chimiques fortement couplés, résumés sur la figure 1.20. En particulier, le développement d'une couche de zircone à l'interface entre la pastille et la gaine est au cœur de notre étude et constitue un phénomène couplant interactions thermomécaniques et

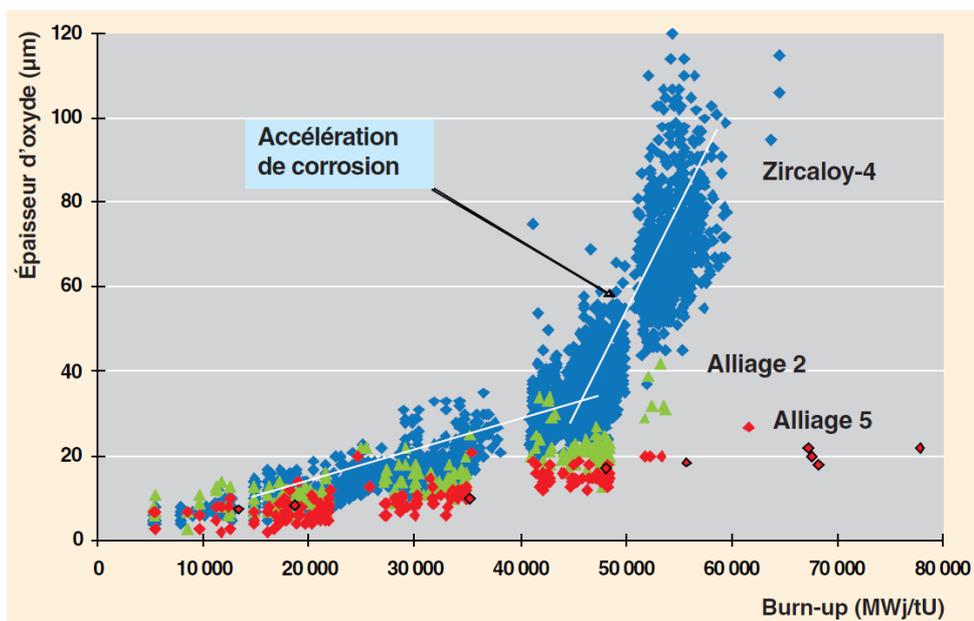


FIGURE 1.18 – Epaisseurs de zircone externe de crayons combustibles en Zircaloy-4 (1,3% Sn), M5™ (alliage 5) et alliage 2 (0,5% Sn) [11].

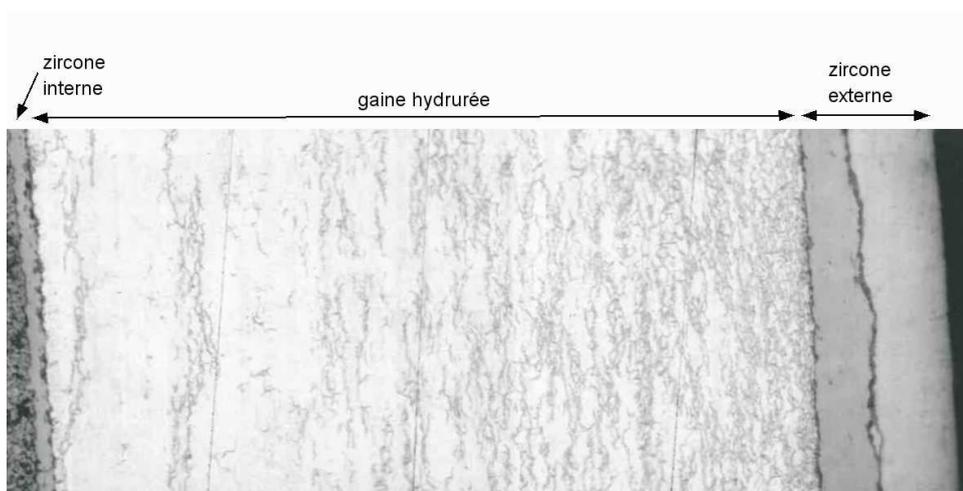


FIGURE 1.19 – Coupe radiale d'un crayon  $\text{UO}_2/\text{Zy4}$  irradié 5 cycles [1].

physico-chimiques qui n'est pas explicitement modélisé dans les codes de comportement du crayon combustible.

Nous allons maintenant présenter comment est modélisé le crayon combustible dans le code industriel d'EDF, CYRANO3.

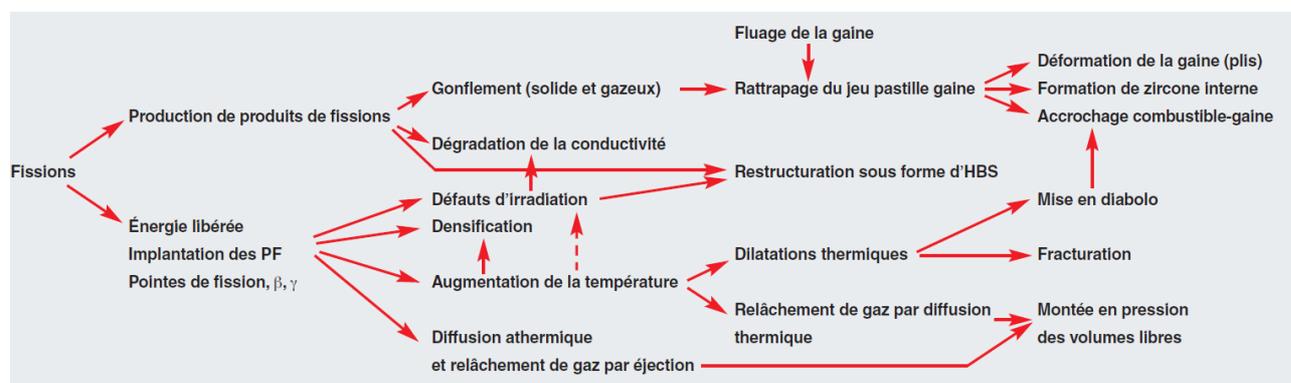


FIGURE 1.20 – Principaux phénomènes intervenant dans le crayon combustible sous irradiation [2].

## 1.2.2 Simulation numérique du comportement des crayons combustibles

### 1.2.2.1 Les codes de calcul thermomécanique des crayons combustibles

Les codes de simulation du comportement des crayons combustible se sont développés à partir de la fin des années 70 pour prévoir la tenue des crayons sous différents types de fonctionnement (normal, incidentel, accidentel) et garantir l'intégrité du crayon en conditions de classe I et II. Suivant le degré de précision et de complexité des phénomènes modélisés (non linéarités, couplages...), il existe plusieurs approches :

- une approche 2D/3D pour l'analyse intégrale du crayon et des effets locaux (fissuration...). C'est l'approche adoptée au CEA avec le code ALCYONE 2D/3D.
- une approche 1,5D (1D et demi), basée sur des calculs 1D radiaux axisymétriques qui sont couplés axialement. C'est l'approche adoptée au CEA avec ALCYONE 1D et chez EDF R&D avec le code CYRANO3.

Les codes ALCYONE<sup>5</sup> et CYRANO3<sup>6</sup> font parties de PLEIADES, plateforme de développement tripartite (EDF/CEA/AREVA), qui propose un environnement de codes numériques dédiés à la modélisation de combustibles utilisés dans différents types de réacteurs (REP, RNR, réacteurs expérimentaux). ALCYONE est basé sur le code par éléments finis CASTEM comme noyau de calcul thermomécanique et permet notamment une représentation fine des champs de contraintes et de déformations en cas d'interaction pastille-gaine lors d'un transitoire de puissance. CYRANO3 est basé sur un noyau thermomécanique 1D de calcul par éléments finis et est optimisé pour une utilisation industrielle. C'est ce code qui sera utilisé par la suite pour accéder au comportement d'un crayon en cours d'irradiation.

5. Alcyone est une étoile multiple, la plus brillante de l'amas des *Pléiades*.

6. Anagramme du mot *crayon*.

### 1.2.2.2 CYRANO3, le code crayon combustible d'EDF

La modélisation dans CYRANO3 se base sur une description 1D axisymétrique du crayon. Le crayon est découpé en différentes tranches axiales (cf. figure 1.21), couplées axialement par le bilan des forces axiales (on parle de représentation 1,5D). Chaque tranche est subdivisée radialement en anneaux. Quand la pastille rentre en contact avec la gaine, le code impose une condition de non-pénétration, c'est-à-dire que le rayon externe de la pastille ne peut pas dépasser le rayon interne de gaine. Quand le contact est établi, le code fait l'hypothèse d'une interaction forte, c'est-à-dire que la pastille et la gaine vérifient une continuité des déplacements (condition de solidarisation).

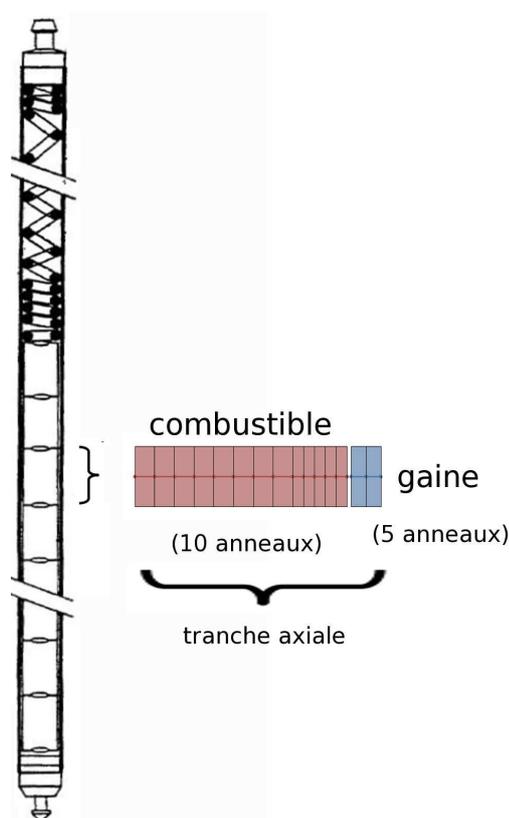


FIGURE 1.21 – Découpage du crayon en tranches axiales.

Le calcul est piloté en temps par un historique de puissance réparti axialement selon le flux neutronique et subdivisé en plusieurs pas de temps. Des conditions aux limites sont imposées à chaque tranche. Elles peuvent être :

- thermiques (puissance thermique générée par la combustion, température du réfrigérant),
- mécaniques (pression du réfrigérant, bilan des forces axiales).

CYRANO3 intègre une modélisation 1D des phénomènes précédemment cités :

- l'évolution du taux de combustion, de la fluence neutronique, de la puissance générée par les fissions,
- les transferts de chaleur dans la pastille, dans les gaz contenus dans le jeu, dans la gaine, dans la couche de zircone externe et l'échange entre la gaine et le réfrigérant,
- les déformations mécaniques élastiques, thermiques, viscoplastiques (fluage thermique et d'ir-

radiation), la densification, le gonflement solide et gazeux dans la pastille et la croissance sous irradiation dans la gaine.

Le code prend aussi en compte les phénomènes de fragmentation, de délocalisation et de relocalisation des fragments de pastille, l'effet diabololo, le relâchement des gaz de fission, l'effet HBS ainsi que la corrosion externe de la gaine. La plupart des modèles tiennent compte de l'évolution des propriétés des matériaux avec le taux de combustion ou la fluence neutronique. Les modèles sont validés sur la base de mesures effectuées sur échantillons irradiés au cours de programmes de recherche nationaux et internationaux (HBEP<sup>7</sup>, NFIR<sup>8</sup>, HBRP<sup>9</sup>...) ainsi que sur la base de données CRACO<sup>10</sup>. CYRANO3 est optimisé pour être utilisé comme application industrielle par le choix de boucles de convergence et de modèles simplifiés afin de garantir un temps de calcul acceptable pour les études de sûreté (5 ans de vie d'un crayon en quelques minutes de calcul).

### 1.2.3 Modélisation de l'interaction mécanique pastille-gaine

L'interface pastille-gaine, lieu de développement de la zircone interne, est le siège de réactions mécaniques spécifiques à la géométrie et au comportement de la pastille et de la gaine. La modélisation de l'interaction mécanique pastille-gaine est surtout envisagée dans le cas d'un transitoire de puissance, susceptible d'entraîner une perte d'intégrité de la gaine par fissuration. La sollicitation mécanique est maximale au **point triple**, lieu de concentration de contraintes. Ce point correspond à l'intersection entre les plans de fragmentation radiale de la pastille et les plans inter-pastilles, en face interne de gaine (cf. figure 1.22).

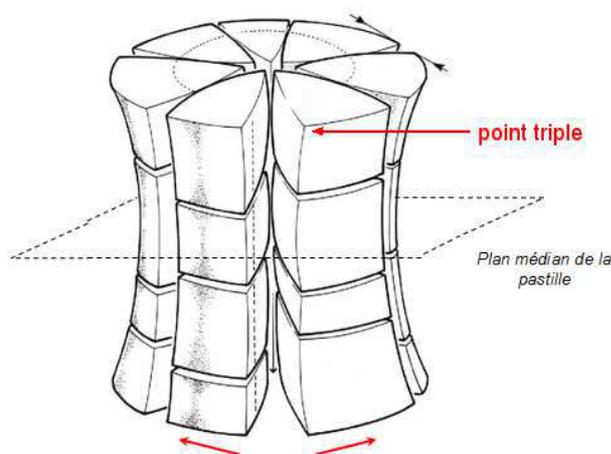


FIGURE 1.22 – Représentation schématique de la mise en diabololo des pastilles.

Quand la gaine entre en interaction mécanique avec les fragments de pastille, on considère généralement deux cas : soit il y a frottement (par glissement), soit il y a accrochage (par contact parfaitement

---

7. *High Burnup Effect Programme* (1979-1988). Orienté initialement sur l'étude du relâchement des gaz de fission, il a mis en évidence l'effet HBS.

8. *Nuclear Fuel Industry research Group* (depuis 1982). Programme de caractérisation du combustible et de la gaine.

9. *High Burn-up Rim Project* (1994-2003). Ce programme a étudié les mécanismes de transformation du combustible et a caractérisé l'évolution de ses propriétés physico-chimiques et mécaniques à fort taux de combustion.

10. La base *CRAyons COmbustibles* est une base de caractérisations de crayons irradiés dans les REP du parc français. Pour chaque crayon, elle comporte les caractéristiques de fabrication du combustible et de sa gaine, les données d'irradiation (historique de puissance), les résultats des examens non destructifs (spectrométries gamma, profilométries) et destructifs (métallographies, analyse de gaz relâchés, microsonde électronique, SIMS...).

adhérent).

### 1.2.3.1 Modélisation avec frottement

Dans ce cas, les études analytiques et numériques considèrent généralement un frottement de type Coulomb. Le coefficient de frottement est défini par :

$$\mu = \frac{T}{N} \quad (1.5)$$

où  $T$  est l'effort tangentiel appliqué au fragment de pastille pour le faire glisser sur la surface de la gaine et  $N$  l'effort normal appliqué pour maintenir le fragment en contact avec la gaine.

#### Coefficient de frottement pastille-gaine [12]

Les mesures expérimentales du coefficient de frottement<sup>11</sup> hors irradiation entre l' $\text{UO}_2$  et la gaine aux températures de face interne de gaine (400 °C) montrent que ce coefficient est indépendant de la pression de contact appliquée entre 0 et 100 MPa et que sa valeur moyenne est 0,56 (cf. tableau 1.2). La présence d'un liner ou d'une couche d'oxydation affecte peu sa valeur.

Gaine	Température	Pression de contact	coefficient de frottement	Référence
Zy2	300 °C	98,1 MPa	0,55	[13]
Zy2	400 °C	14 - 18 MPa	0,47	[14]
Zr-1Nb	300 °C	5 MPa	0,4 - 0,6	[15]
Zr-1Nb	350 °C	5 et 10 MPa	0,4 - 0,5	[16]

TABLE 1.2 – Coefficients de frottement  $\text{UO}_2$ /gaine.

Il existe peu d'études concernant l'effet du flux neutronique sur le coefficient de frottement [17, 18]. Elles mettent en valeur le fait que ce coefficient est plus élevé sous irradiation.

#### Etudes analytiques

Basées sur une représentation  $2D(r, \theta)$ , plusieurs auteurs [19, 20, 21, B.1, 22] ont développé des solutions analytiques du problème élastique pour estimer un **facteur de concentration de contrainte** au point triple. Ce facteur est utilisé pour enrichir la description des modélisations simplifiées 1D et évaluer la susceptibilité de la gaine à rompre. Ces études révèlent que le coefficient de frottement est un paramètre de premier ordre dans l'évaluation de la concentration de contraintes. Plus ce coefficient est élevé, plus les contraintes sont importantes, en particulier la contrainte de cisaillement à l'interface qui est un paramètre déterminant concernant la tenue de la gaine à la fissuration par interaction mécanique pastille-gaine. Inversement, l'augmentation du nombre de fissures radiales dans la pastille diminue la concentration de contrainte en face interne de gaine.

11. On distingue le coefficient de frottement statique qui caractérise l'effort tangentiel à appliquer pour initier le glissement de combustible sur la gaine et le coefficient de frottement cinématique qui caractérise le glissement continu du combustible sur la gaine.

## Analyses numériques

De nos jours, l'utilisation de codes de calcul par éléments finis permet d'aborder des approches 2D et 3D du comportement thermomécanique de fragments de pastille en contact avec une gaine en tenant compte des déformations viscoplastiques [23, 24, 25, 26]. On considère que la pastille se divise en  $N$  fragments égaux, régulièrement espacés entre eux par les  $N$  fissures radiales. Dans le cas 2D (resp. 3D), on modélise un demi fragment (resp. un quart de fragment) et la partie de gaine correspondante, suivant les symétries de la géométrie (cf. figure 1.23). Toute la complexité du problème réside dans la gestion des interactions entre fragments voisins (avec fermeture partielle de la fissure radiale) et à l'interface pastille-gaine (conditions de contact et de frottement). Les études sont généralement réalisées en prenant un coefficient de frottement constant. Brochard [23] montre qu'au delà d'un coefficient de 2, il y a un effet de saturation de la concentration de contrainte.

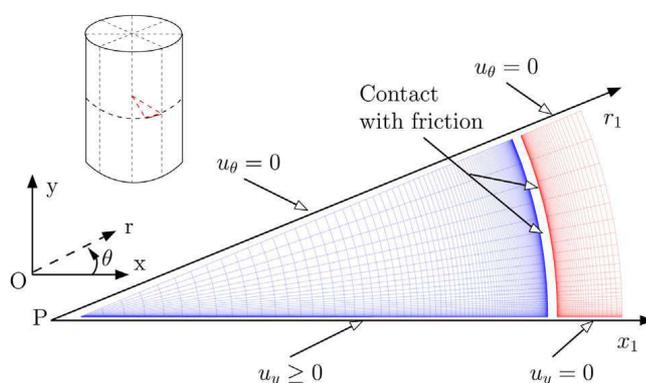


FIGURE 1.23 – Maillage et conditions limites d'un calcul 2D( $r, \theta$ ) [26].

Afin de caractériser l'évolution des conditions de contact pastille-gaine en réacteur, Sercombe [26] relie le coefficient de frottement avec le nombre de fissures secondaires qui se développent lors d'une rampe, par une étude paramétrique et une analyse inverse. Alors que la fissuration radiale en base (fissuration primaire) est peu dépendante du taux de combustion, même quand il y a adhérence pastille-gaine, celle qui se développe au cours d'un transitoire de puissance (fissuration secondaire) augmente progressivement avec le taux de combustion et dépend également de la puissance maximale vue par le crayon. Le nombre de fissures secondaires en rampe est ainsi utilisé comme mesure indirecte du niveau d'interaction pastille-gaine en base.

A partir d'une dizaine de crayons  $\text{UO}_2/\text{Zr}_4$  irradiés entre 25 et 60  $\text{GWj/tM}$ , le coefficient de frottement est alors déterminé pour que le nombre de fissures secondaires calculé corresponde aux céramographies des crayons après rampe. Une relation entre le coefficient de frottement  $\mu$  et la variation du taux de combustion  $\Delta\tau$  depuis l'instant de premier contact est obtenue sous la forme d'une loi exponentielle (cf. figure 1.24).

### 1.2.3.2 Modélisation avec accrochage

Dans le cas d'un accrochage parfait, la pastille et la gaine sont considérées comme totalement solidaires entre elles sur toute la circonférence. La plupart des auteurs considèrent que l'accrochage est facilité par la couche de zircone entre la pastille et la gaine.

Dans une étude numérique élastique 2D( $r, \theta$ ) en déformations planes, Walker et Yu [27] montrent qu'il existe des contraintes locales de traction très importantes dans la couche de zircone au niveau

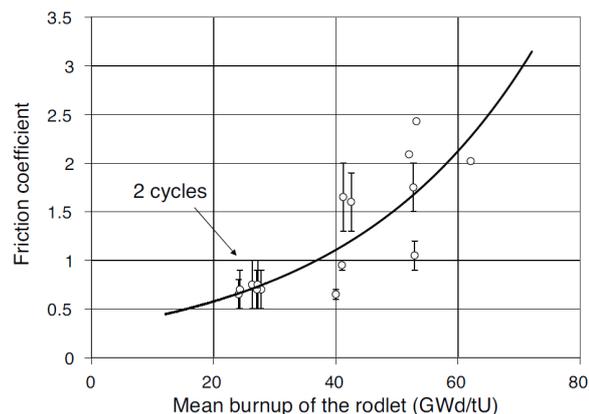


FIGURE 1.24 – Evolution du coefficient de frottement avec le taux de combustion moyen [26].

des fissures radiales, suffisantes pour provoquer une rupture dans cette couche ou dans la pastille et ainsi relaxer les contraintes dans la gaine. Ils montrent aussi qu'il suffit de relâcher la condition d'accrochage sur une circonférence égale à 50% de l'épaisseur de gaine, depuis le plan de la fissure radiale de la pastille, pour faire disparaître la contrainte de traction radiale à l'interface pastille-gaine.

Nerman [28] compare le cas d'un accrochage parfait avec le cas d'un frottement avec un coefficient de frottement égal à 1. Le pic de contraintes sur la surface interne de gaine est plus important quand il y a accrochage que quand il y a frottement. De plus, les contraintes induites par l'accrochage sont suffisantes pour amorcer une fissuration circonférentielle dans la pastille, près de sa surface (cf. figure 1.25). Cette rupture diminue les sollicitations sur la gaine et le niveau de contraintes final est équivalent au cas où il y a frottement.

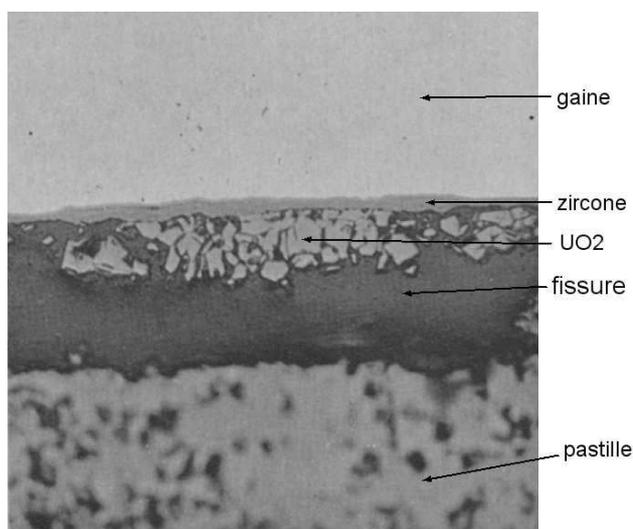


FIGURE 1.25 – Rupture circonférentielle dans la pastille, proche de la zircone, d'un crayon  $UO_2/Zy_4$  irradié 15 GWj/tU [28].

Enfin, l'étude mécanique d'un crayon REB en fonctionnement normal, réalisée à l'aide de FEMAXI-6 (code de calcul thermomécanique 1,5D par éléments finis) [29] montre qu'une fois l'accrochage réalisé en fonctionnement normal, la gaine développe un état de contrainte biaxiale de traction (circonférentielle et axiale) qui se relaxe progressivement par fluage.

Ces études montrent que les contraintes développées par accrochage entre la pastille et la gaine finissent par se relaxer soit par rupture (de la couche d'accrochage ou de la pastille) soit par fluage et ne sont pas suffisantes pour endommager la gaine. Par contre, la phase de contact avec frottement est la plus pénalisante car c'est pendant cette phase que se développent de fortes concentrations de contrainte aux points triples et que la gaine est plus susceptible de rompre par interaction mécanique pastille-gaine.

### 1.3 Bilan et objectif de l'étude

Le développement d'une couche de zircone en face interne, impliquant interactions chimiques et mécaniques entre la pastille et la gaine, est un phénomène qui n'est pas explicitement pris en compte dans les codes de calcul du comportement des crayons combustibles. Pour l'instant, la modélisation de la corrosion interne dans CYRANO3 porte sur le comportement mécanique du crayon à partir du moment où on peut considérer une adhérence mécanique forte entre la pastille et la gaine causée par la couche de corrosion. Cette modélisation demande à être complétée, notamment pour pouvoir évaluer comment cette couche peut influencer sur le comportement de nouveaux concepts de gaine à l'étude chez EDF.

Dans ce cadre, l'objectif de cette thèse est double, puisqu'il s'agit :

1. d'identifier les mécanismes prépondérants qui mènent à la formation et à la croissance de la couche de corrosion interne,
2. de proposer une modélisation adéquate du phénomène, compatible avec les exigences d'un code de calcul industriel.

Cette modélisation doit être en mesure d'apporter une aide à l'analyse de différents crayons. Ainsi, on appliquera notre modélisation aux trois concepts de gaine suivants :

- une gaine standard,
- une gaine pré-oxydée,
- une gaine munie d'un liner interne.

Pour atteindre le premier objectif, on présente la phénoménologie de la corrosion interne (chapitre 2) et on analyse les mécanismes potentiels qui mènent à sa formation et à sa croissance (chapitre 3), sur la base des connaissances accumulées au CEA et dans la littérature ouverte. On en déduit alors les couplages et les mécanismes d'intérêt à incorporer dans notre modélisation et la démarche à adopter (chapitre 4).



# Chapitre 2

## Caractérisations physico-chimiques de l'interface pastille-gaine

### Objet du chapitre :

L'évolution des conditions de contact entre la pastille et la gaine est caractérisée par le développement d'une couche de zircone en face interne de gaine. Dans ce chapitre, on présente un état des connaissances accumulées au CEA et dans la littérature ouverte. Les observations mettent en évidence deux types de couche, qui se forment dans des conditions particulières, révélant une interaction chimique entre la pastille et la gaine :

- une couche de zircone, résultat de l'oxydation de la gaine par la pastille (cf. 2.1),
- une couche de réaction en périphérie de pastille qui fait office de couche de "collage" entre le combustible et la zircone interne (cf. 2.2).

Deux mécanismes d'adhérence pastille-gaine sont identifiés (cf. 2.3) : un phénomène de collage par adhésion chimique, qui ne semble pas être suffisant pour éviter la séparation de la pastille avec la gaine, et un phénomène d'accrochage mécanique impliquant la morphologie ondulée de la surface de la zircone en contact avec la pastille. Ce dernier mécanisme est suffisant pour expliquer l'adhérence pastille-gaine.

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Conditions de formation de la zircone interne</b>	<b>54</b>
3.1.1	Contact mécanique	54
3.1.2	Thermodynamique de la pastille	55
<b>3.2</b>	<b>Croissance de la zircone</b>	<b>63</b>
3.2.1	Un cas de référence très étudié : la corrosion aqueuse du Zircaloy	63
3.2.2	Aspects mécaniques de la croissance de zircone	69
3.2.3	Effets de l'irradiation ionique	72
<b>3.3</b>	<b>Bilan</b>	<b>76</b>

---

## 2.1 Examens post-irradiatoires de la couche de zircone interne

Dans cette partie, nous dressons un bilan des connaissances accumulées sur la base d'examens métallographiques et d'analyses physico-chimiques effectués au CEA sur des crayons ayant séjourné dans des REP du parc nucléaire français.

### 2.1.1 Observations morphologiques de la couche de zircone interne

L'observation morphologique d'une couche de corrosion constitue généralement la première étape de l'étude d'un phénomène de corrosion. On effectue alors des examens métallographiques (ou céramographiques suivant la nature du substrat). Usuellement, les métallographies de coupes radiales de crayons combustible permettent de caractériser la structure de la pastille (grains, porosités, fracturation, bulles de gaz...), le contact pastille-gaine, les corrosions interne et externe et l'hydruration de la gaine. Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope (grossissement 10) ou d'un microscope (grossissement jusqu'à 1000) après préparation des échantillons par polissage et attaque chimique ou ionique.

D'après les observations de la couche de zircone, nous distinguons 3 régimes dans son développement :

1. un régime de formation à faible taux de combustion (entre 15 et 25 GWj/tM),
2. un régime de croissance à taux de combustion moyen (entre 25 et 50 GWj/tM),
3. un régime d'adhérence forte avec la pastille à fort taux de combustion (au-dessus de 50 GWj/tM).

#### A faible taux de combustion

La couche de zircone se présente sous forme d'îlots de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (cf. figure 2.1). Les observations mettent en avant les points suivants :

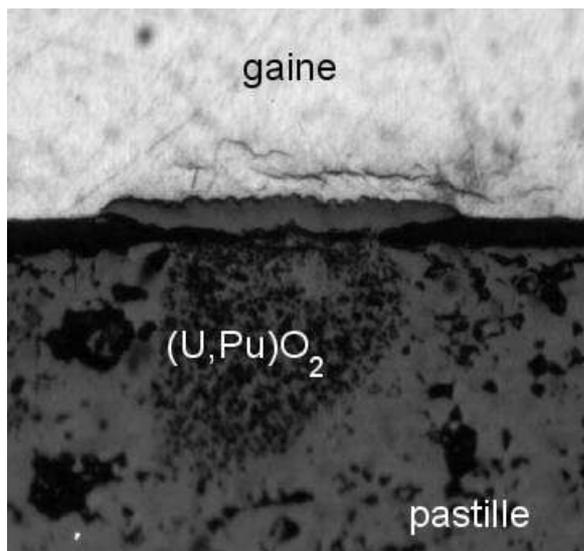
- la couche de zircone est compacte,
- sa surface, en contact avec la pastille, est plane,
- l'interface zircone/métal est ondulée.

Dans certains cas, du combustible reste accroché à la zircone (cf. figure 2.2), ce qui montre que l'adhérence entre la pastille et la zircone peut se réaliser très rapidement. Cependant cette adhérence n'est pas systématique :

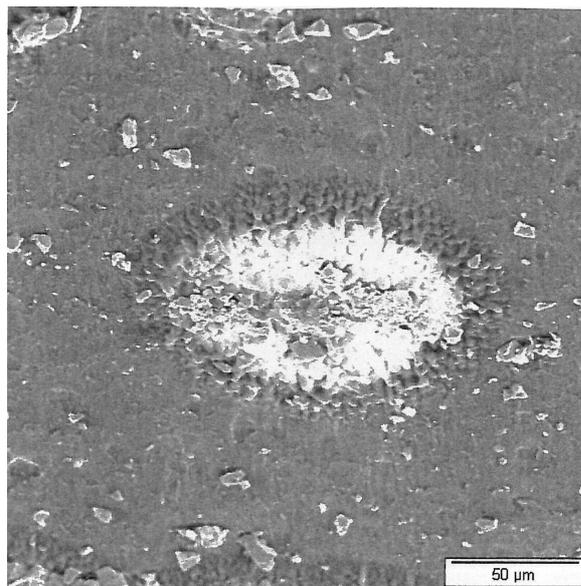
- soit les forces (mécaniques, chimiques) à l'origine de cette adhérence ne sont pas encore activées à ce stade,
- soit elles ne sont pas suffisantes pour maintenir une bonne adhérence entre la pastille et la gaine quand le jeu se réouvre au refroidissement du crayon.

#### A taux de combustion moyen

Entre 25 et 50 GWj/tM, la couche de zircone se développe latéralement, couvrant progressivement la surface de gaine, et radialement entre 5 et 12  $\mu\text{m}$  (cf. figure 2.3). Les observations mettent en avant



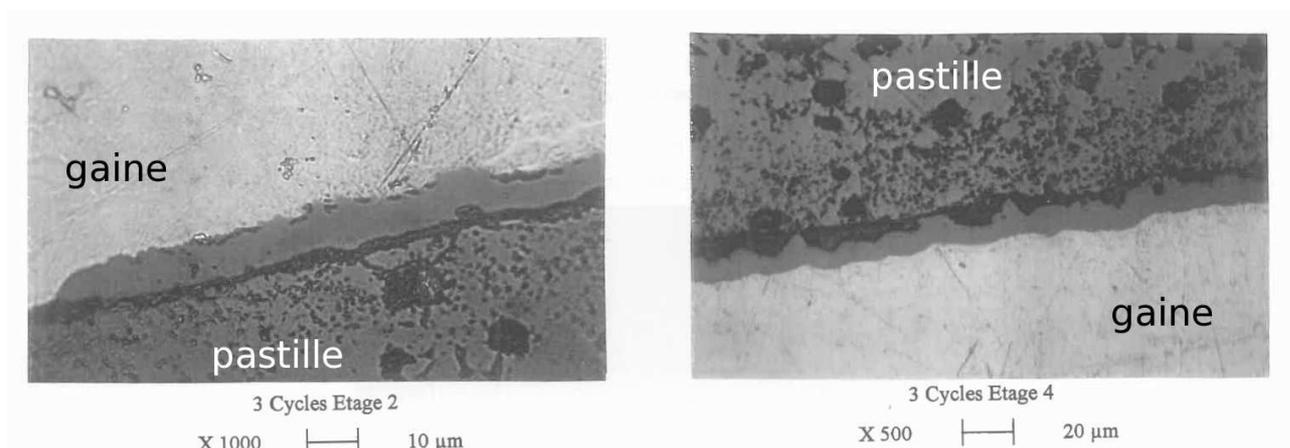
**FIGURE 2.1** – Îlot de zircone initié au droit d'un amas  $\text{PuO}_2$  pour un crayon MOX irradié 3 cycles [30]. L'amas a un diamètre d'environ  $80\ \mu\text{m}$ .



**FIGURE 2.2** – Îlot de zircone avec combustible accroché vue de face [31].

les points suivants :

- la couche de zircone est compacte et peut présenter quelques pores ou quelques micro-fissures proches de l'interface zircone/métal,
- sa surface, en contact avec la pastille, est légèrement ondulée et du combustible y est souvent accroché, parfois sur une surface importante,
- l'interface zircone/métal est ondulée.



**FIGURE 2.3** – Zirconium interne d'un crayon  $\text{UO}_2/\text{Zy4}$  irradié 3 cycles [32].

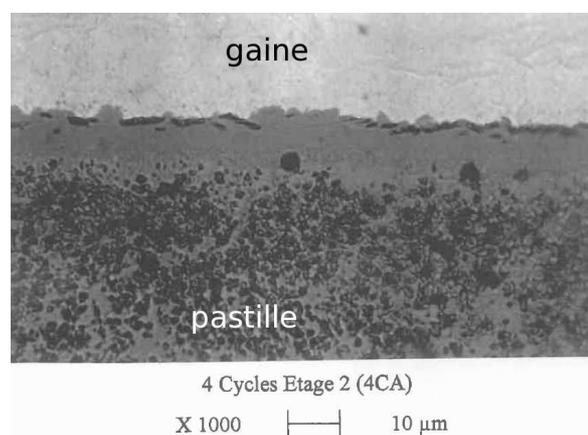
### A fort taux de combustion

A partir du moment où toute la surface de la pastille est en contact fort avec la gaine, la couche de zircone recouvre entièrement la surface interne de gaine. La couche est compacte et on observe le même type de porosité et de fissures proches de l'interface zircone/métal (cf. figure 2.4). La zircone peut croître entre les fissures et les pores dans certains cas, ce qui leur confère un rôle d'obstacle à la

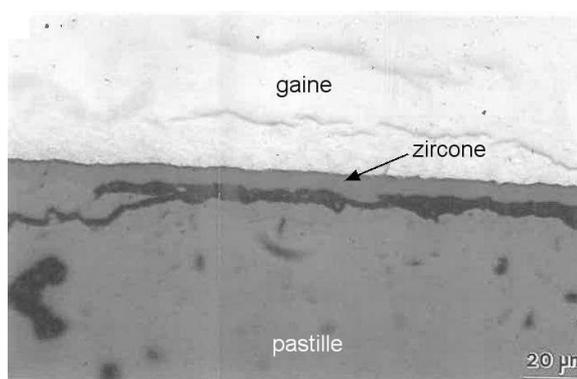
croissance de la couche. La zircone observée présente une bonne ténacité car ces fissures et ces pores ne se rejoignent pas et on n'observe pas de décollement de la zircone de son substrat métallique. Cette fissuration/porosité peut avoir deux origines :

- elle pourrait se former pendant la croissance de la zircone,
- et/ou elle serait le résultat de la contraction différentielle entre la pastille et la gaine pendant le refroidissement du crayon.

Le combustible et la zircone sont adhérents (cf. figure 2.4). Il peut exister un jeu de quelques microns qui semble être la conséquence d'une fissuration circonférentielle dans la pastille, proche de la périphérie (cf. figure 2.5). Il paraît vraisemblable que cette fissuration se produit lors du refroidissement du crayon, du fait d'une contraction plus importante du bord de la pastille que de la gaine. Une autre fissuration circonférentielle est aussi généralement observée à quelques centaines de microns de distance du bord de la pastille. La périphérie de la pastille est donc plus fragile et moins tenace que la zircone.



**FIGURE 2.4** – Zircone interne d'un crayon  $UO_2/Zy4$  irradié 4 cycles [32].



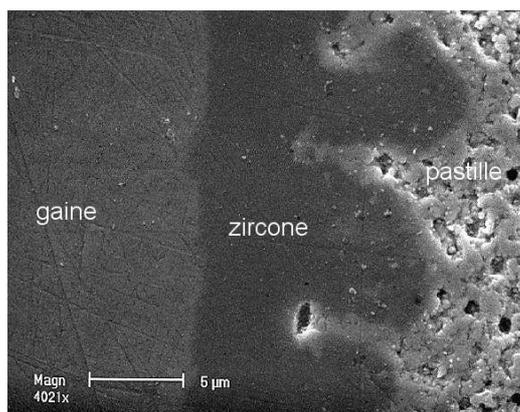
**FIGURE 2.5** – Zircone interne d'un crayon  $UO_2/M5^{TM}$  irradié 3 cycles [33].

### Morphologie de la surface de la zircone

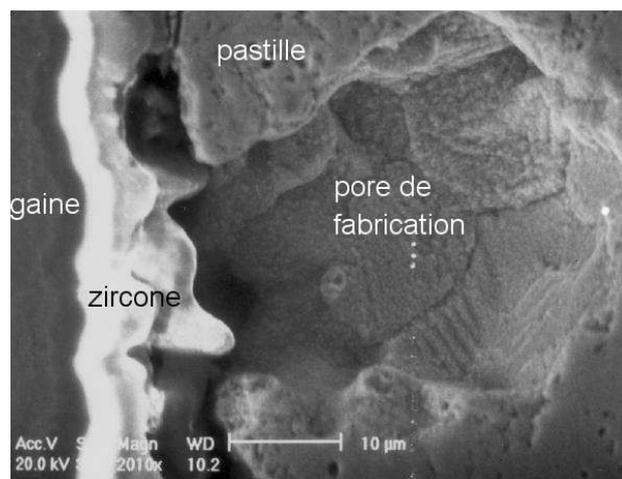
A fort taux de combustion, l'interface pastille/zircone est fortement perturbée. On constate la formation de replis orientés axialement. Cette morphologie particulière peut faire doubler localement l'épaisseur de la couche si on considère les creux ou les bosses de ces replis (cf. figure 2.6). On observe généralement ces replis quand le combustible est bien accroché à la zircone mais on peut aussi les observer au droit d'un pore de fabrication du combustible, sans contact avec la zircone (cf. figure 2.7), ce qui indique d'une part que l'oxygène a dû migrer en surface de gaine pour recouvrir la partie qui n'était pas en contact avec le combustible, et que, d'autre part, le contact avec le combustible n'est pas une condition nécessaire au développement de ces replis. Au droit d'un amas  $PuO_2$ , les replis sont particulièrement marqués (cf. figure 2.8), ce qui indique une dépendance avec le taux de fission local, plus important dans l'amas  $PuO_2$  que dans la matrice  $UO_2$ .

### Restructuration HBS en surface de pastille

Généralement, pour les gaines en Zircaloy-4, l'adhérence est bien établie pour des taux de combustion moyen autour de 50 GWj/tM. La restructuration HBS en périphérie de pastille s'est déjà



**FIGURE 2.6** – Zircone interne d'un crayon UO<sub>2</sub>/Zy4 irradié 5 cycles avec interpénétration entre la zircone et la structure [34].



**FIGURE 2.7** – Zircone interne d'un crayon UO<sub>2</sub>/Zy4 irradié 5 cycles en face d'un pore de fabrication [30].

développée, puisqu'elle s'amorce pour des taux de combustion locaux entre 55 et 70 GWj/tM pour des températures inférieures à 850 °C. Cette zone est caractérisée par des propriétés mécaniques différentes du reste de la pastille. Des mesures de micro-dureté à l'ambiante montrent un adoucissement du matériau (cf. figure 1.17) ainsi qu'une plus forte ténacité ( $K_{Ic}^1$  entre 2 et 3 MPa·m<sup>1/2</sup>) [10] comparée au reste de la pastille (de l'ordre de 1,5 MPa·m<sup>1/2</sup>). Plusieurs éléments peuvent expliquer ces caractéristiques :

- la forte densité de pores micrométriques,
- la taille nanométrique des grains,
- la présence de composés visqueux.

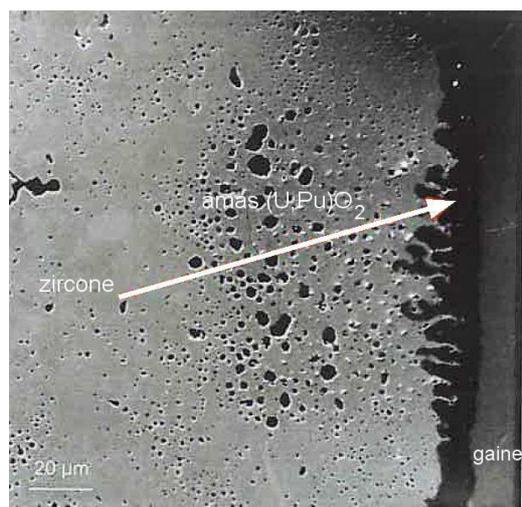
La zone HBS est donc susceptible d'accepter une déformation importante, et sa viscosité pourrait participer à l'adhérence entre la pastille et la zircone, en établissant un contact intime à l'interface pastille/zircone par fluage de la structure HBS à l'intérieur des replis développés (cf. figure 2.9). Cependant, la formation de la structure HBS n'est pas une condition nécessaire à l'adhérence pastille-gaine comme en témoigne le crayon de la figure 2.5 : l'observation métallographique de l'interface pastille-gaine révèle que la pastille et la gaine sont bien adhérentes mais que la structure HBS n'a pas encore eu le temps de se former à 35 GWj/tM.

## 2.1.2 Analyses physico-chimiques

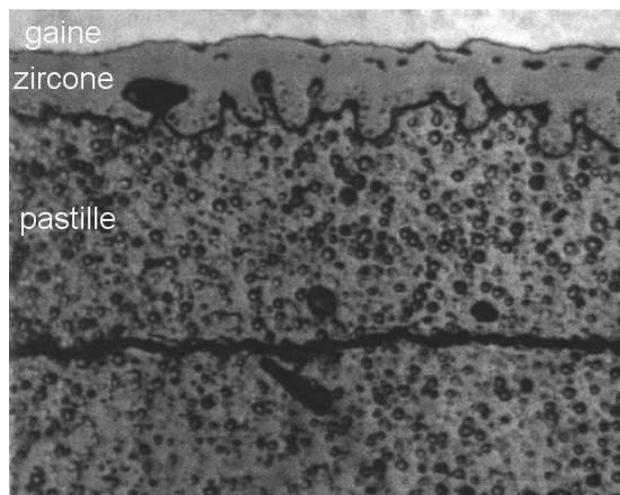
### Examens à la microsonde électronique de Castaing

Les analyses chimiques à la microsonde électronique sont généralement réalisées dans la pastille afin d'obtenir des profils radiaux des divers éléments et d'étudier la répartition des produits de fission. En surface interne de gaine, ces analyses mettent en évidence une couche de zircone dans laquelle sont implantés ou ont diffusé des produits de fission ainsi que de l'uranium (cf. figure 2.10). La proportion d'oxygène dans la zircone correspond approximativement à sa valeur théorique (26% massique)

1.  $K_{Ic}$  désigne le facteur d'intensité de contrainte critique en mode I et caractérise la résistance d'un matériau à la propagation brutale d'une fissure quand celui-ci est soumis à une contrainte de traction normale au plan de fissure.



**FIGURE 2.8** – Forte ondulation de la surface de zircone au droit d'un amas  $(U,Pu)O_2$  [35].



**FIGURE 2.9** – Zircone interne d'un crayon  $UO_2/Zy4$  irradié 5 cycles, adhérente à la structure HBS [30].

mais il est souvent difficile de mesurer précisément cette valeur, notamment dans le métal, où il existe toujours une couche de zircone native d'une dizaine de nanomètres en surface. La figure 2.10 [34] met en évidence l'existence d'une zone de dissolution d'oxygène dans le métal attenant à la zircone d'au moins  $5\ \mu\text{m}$  de profondeur, ce qui est corroboré par d'autres analyses effectuées sur des crayons similaires [36, 37, 38]. Au voisinage des interfaces zircone/métal et zircone/pastille, la précision de la mesure, de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ , rend l'analyse difficile à cause de la morphologie ondulée que présentent ces deux interfaces. Ce qui pourrait être pris pour une zone d'interdiffusion entre U et Zr ne pourrait être que le résultat d'une concentration moyenne entre la surface de zircone et la surface de la pastille.

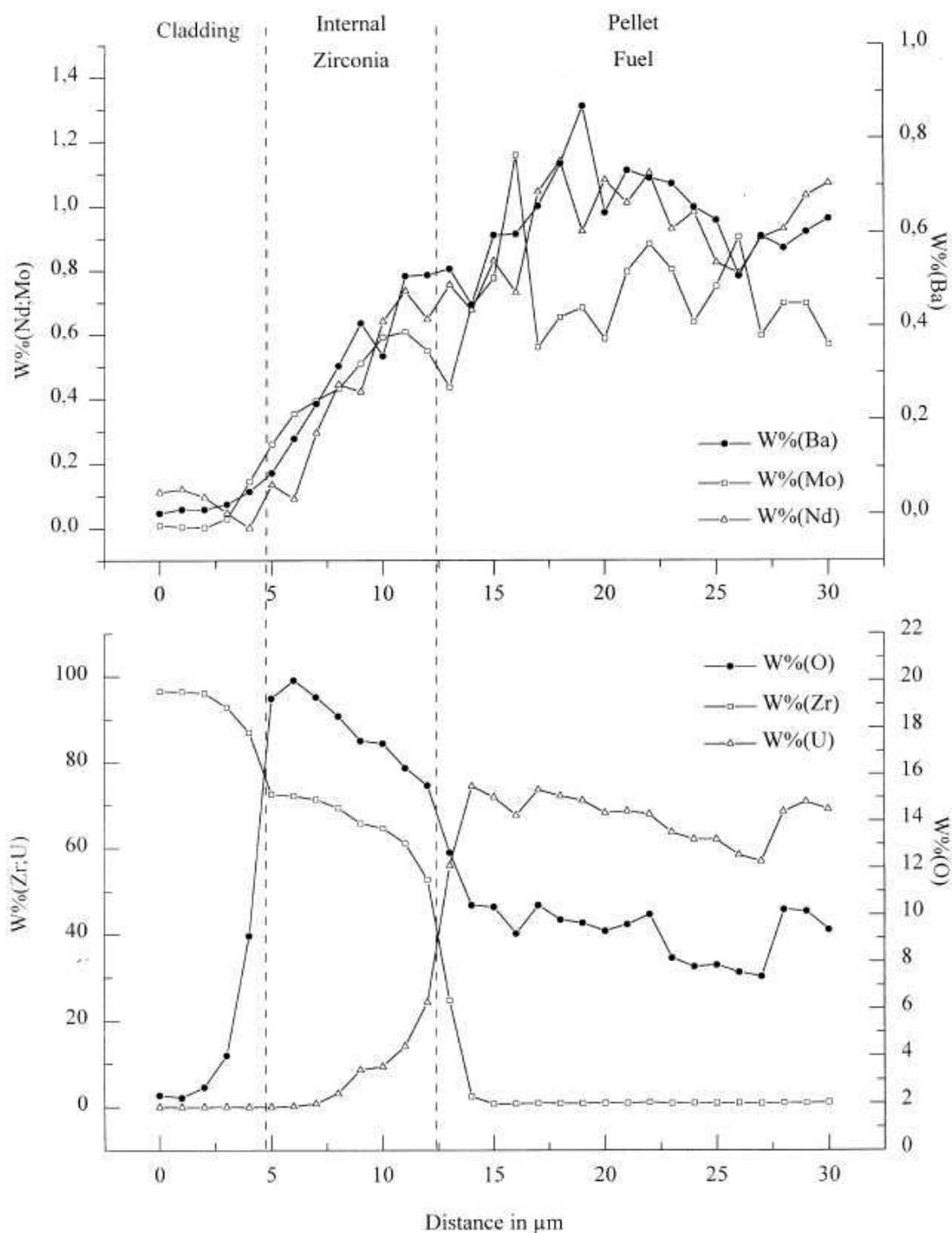
Récemment, une analyse chimique d'un crayon  $UO_2$  dopé Cr/M5<sup>TM</sup> irradié 3 cycles a mis en évidence une zone de dissolution de l'oxygène dans le métal d'environ  $40\ \mu\text{m}$  (cf. figure 2.11). Cette valeur est à mettre en parallèle avec celle de  $20\ \mu\text{m}$  rapportée par Kleykamp [39] pour un crayon MOX/Zy4.

## Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) permet de calculer la distance inter-réticulaire de plans cristallins caractéristique des phases en présence dans un matériau. On peut en déduire les paramètres de maille pour déterminer la composition d'une solution solide ou la stœchiométrie d'un composé comme le combustible.

Gibert [32] a utilisé cette technique pour déterminer la structure de la zircone interne d'un crayon  $UO_2/Zy4$  irradié pendant 3 cycles. L'analyse a été effectuée sur un échantillon d'une demi-coque de gaine dont on a oté le combustible mécaniquement et qui a été écrasé dans un étai pour avoir une surface plane. L'examen révèle que la zircone, d'épaisseur moyenne de  $8\ \mu\text{m}$ , est totalement quadratique.<sup>2</sup> Les paramètres de maille identifiés sont plus petits que ceux de la zircone quadratique à  $1250\ ^\circ\text{C}$  (cf. tableau 2.1). Par contre, ils sont très voisins d'une zircone quadratique formée par irradiation ionique [32]. Récemment, une analyse DRX de la zircone interne sur coupe radiale d'un crayon

2. La méthode de préparation de l'échantillon pourrait induire des transformations de phase. Cependant, même réduite en poudre, la zircone en face externe présente une grande proportion de phase monoclinique.



**FIGURE 2.10** – Distribution radiale en Ba, Mo, Nd (en haut) et O, Zr et U (en bas) à l'interface pastille-gaine d'un crayon  $\text{UO}_2/\text{Zr}_4$  irradié 5 cycles [34], obtenue par microsonde électronique.

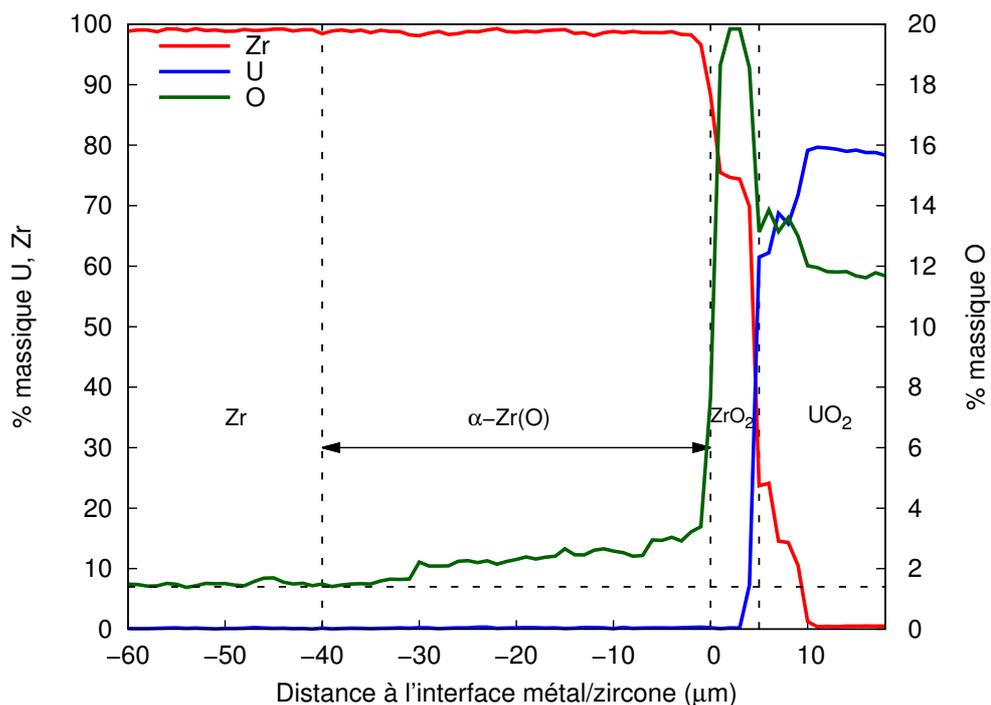


FIGURE 2.11 – Distribution radiale de O, Zr et U en face interne de gaine d'un crayon  $\text{UO}_2\text{-Cr/M5}^{\text{TM}}$  irradié 3 cycles, obtenue par microsonde électronique.

$\text{UO}_2/\text{M5}^{\text{TM}}$  irradié pendant 7 cycles confirme la structure 100% quadratique, avec des paramètres de maille proche de ceux identifiés par Gibert.

Référence	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$Z$	densité
Fiche 42-1164	$3.64 (c)^3$	5.27	$69.83 (c)$	2	5.861
[32]	3.594(3)	5.169(4)	$66.8(2)$	2	6.128

TABLE 2.1 – Comparaison des paramètres de maille de la zirconne quadratique.

Dans le cas des REB (réacteurs à eau bouillante), une couche de zirconne interne est aussi mise en évidence dans les crayons combustible dont la conception est proche de celle des crayons REP. L'analyse par diffraction des électrons en microscopie électronique par transmission révèle une structure cubique de la zirconne [40].

### 2.1.3 Cinétique de croissance

La mesure systématique de l'épaisseur de zirconne interne lors des examens métallographiques de crayons irradiés permet de constituer une large base de données expérimentales. Ces mesures, issues de la base de données CRACO, représentent 76 coupes radiales de crayons Zy4 (44  $\text{UO}_2$  + 32 MOX) et 27 crayons  $\text{M5}^{\text{TM}}$  (23  $\text{UO}_2$  + 4 MOX). Afin de relier la cinétique de croissance de la zirconne interne avec les conditions de contact pastille-gaine, on a exploité les mesures suivantes :

3. Les paramètres de maille de la zirconne quadratique peuvent être décrit en termes de maille centrée ( $c$ ) conventionnelle, en référence au sous-réseau cationique ou en termes de maille face-centrée ( $fc$ ), en référence à la structure fluorine. Les paramètres des deux descriptions sont reliés par  $a_{fc} = a_c\sqrt{2}$

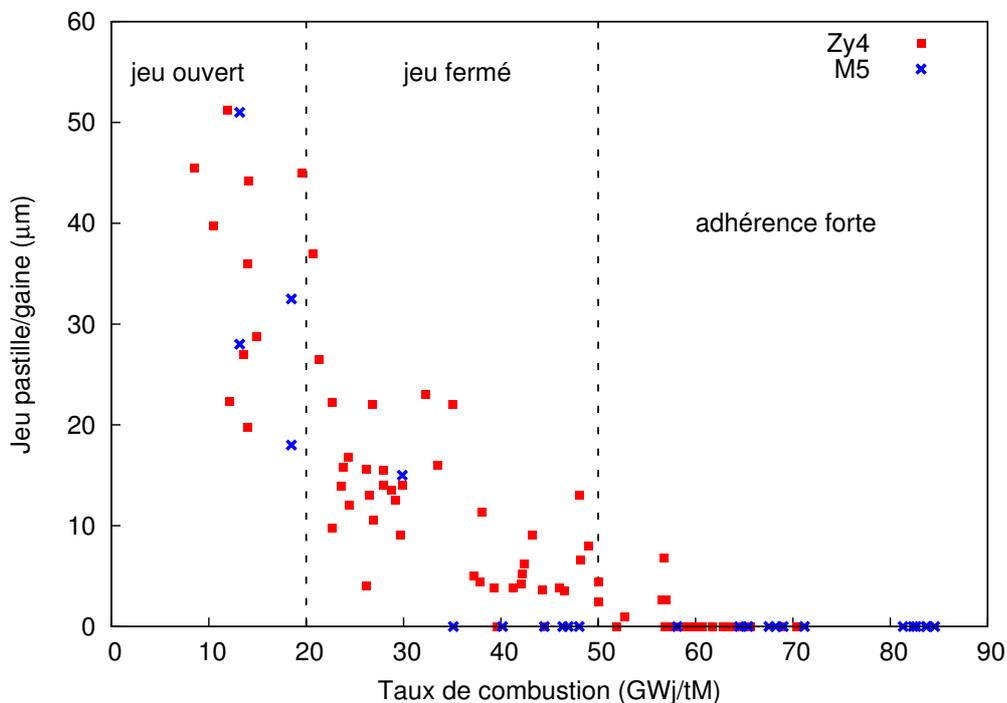


FIGURE 2.12 – Evolution du jeu pastille-gaine moyen pour des gaines Zy4 et M5<sup>TM</sup>.

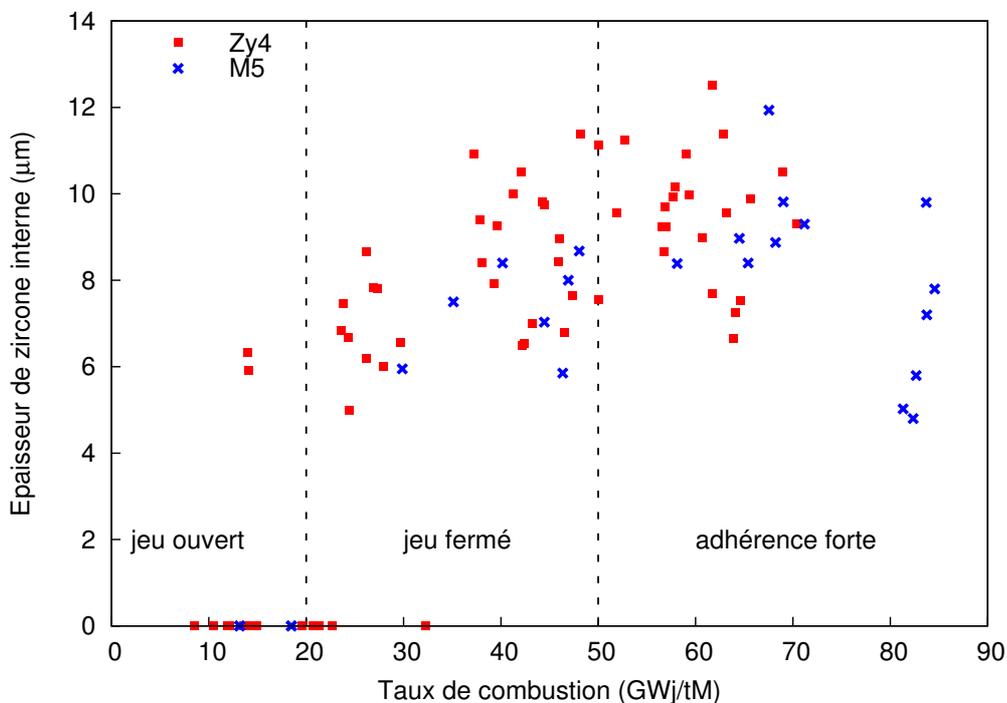


FIGURE 2.13 – Evolution de l'épaisseur de zirconium interne pour des gaines Zy4 et M5<sup>TM</sup>.

- la moyenne du jeu pastille-gaine résiduel (après refroidissement) effectuée sur 16 mesures régulièrement espacées sur la circonférence d'une coupe radiale, soit tous les  $22,5^\circ$  ;
- la moyenne de l'épaisseur de zircone interne effective, c'est-à-dire sans prendre en compte les zones où la zircone ne s'est pas développée.

Le traitement particulier effectué pour les mesures de zircone interne permet d'avoir accès à la valeur moyenne de l'épaisseur locale de la zircone. Si on prenait en compte les zones où la zircone ne s'est pas développée, c'est-à-dire les endroits où il n'y a pas eu contact entre la pastille et la gaine, alors la valeur obtenue ne serait plus représentative du caractère discontinu de la couche interne entre 15 et 50 GWj/tM.

L'évolution du jeu pastille-gaine suit 3 étapes principales (cf. figure 2.12) :

1. en dessous de 15 GWj/tM, le jeu est ouvert,
2. entre 15 et 50 GWj/tM, le jeu est fermé en fonctionnement, mais il se ré-ouvre partiellement lors du refroidissement,
3. au dessus de 50 GWj/tM, le jeu est fermé et ne se ré-ouvre plus lors du refroidissement.

Parallèlement à l'évolution du jeu pastille-gaine, l'épaisseur de zircone suit 3 étapes (cf. figure 2.13) :

1. entre 15 et 25 GWj/tM, la zircone croît très vite de  $5\ \mu\text{m}$ ,
2. entre 25 GWj/tM et 50 GWj/tM, la zircone croît plus lentement et son épaisseur reste inférieure à  $12\ \mu\text{m}$ ,
3. au dessus de 50 GWj/tM, la zircone ne semble plus croître de façon significative.

### **Croissance lente**

Entre 25 et 50 GWj/tM, la diminution du jeu résiduel moyen est en partie reliée au fait qu'une certaine fraction de la surface du combustible est adhérente à la gaine (parfois toute une moitié de la circonférence) alors que le jeu est ouvert en d'autres endroits. Cette diminution traduit donc l'augmentation de la surface adhérente entre la pastille et la gaine. Au-dessus de 50 GWj/tM, un jeu nul indique qu'il n'existe pas d'espace résiduel entre la pastille et la gaine : toute la périphérie de la pastille adhère à la gaine. Les espaces ouverts résiduels se résument aux fissures radiales, axiales et circonférentielles qui peuvent exister à l'intérieur de la pastille.

La dernière étape, au dessus de 50 GWj/tM, est moins facilement identifiable. La mesure de l'épaisseur de zircone est difficile à évaluer puisque la surface de la zircone est fortement perturbée, pouvant faire doubler localement l'épaisseur de zircone. Une analyse plus fine consisterait à estimer l'évolution de l'aire de zircone observée sur les métallographies, ce qui n'a pas pu être entrepris dans ce travail de thèse.

### **Séparation des effets**

L'analyse de la cinétique de croissance de la zircone interne est rendue complexe par le fait que chaque point de la figure 2.13 dépend *a priori* de l'histoire thermomécanique et physico-chimique

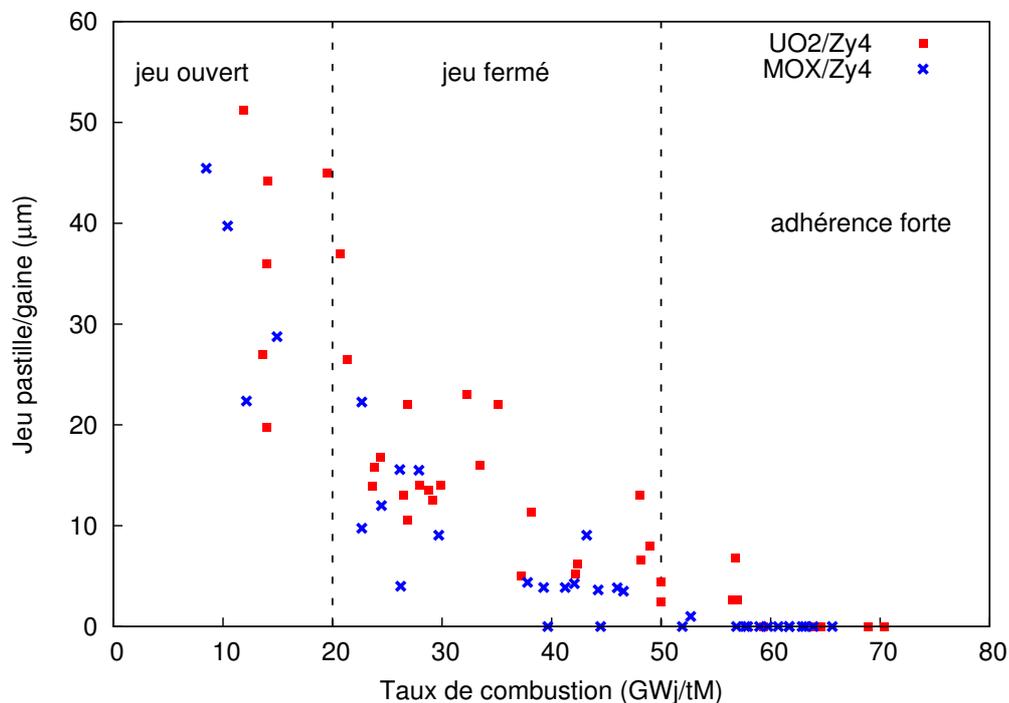


FIGURE 2.14 – Evolution du jeu pastille-gaine moyen pour des gaines Zy4 en différenciant MOX et UO<sub>2</sub>.

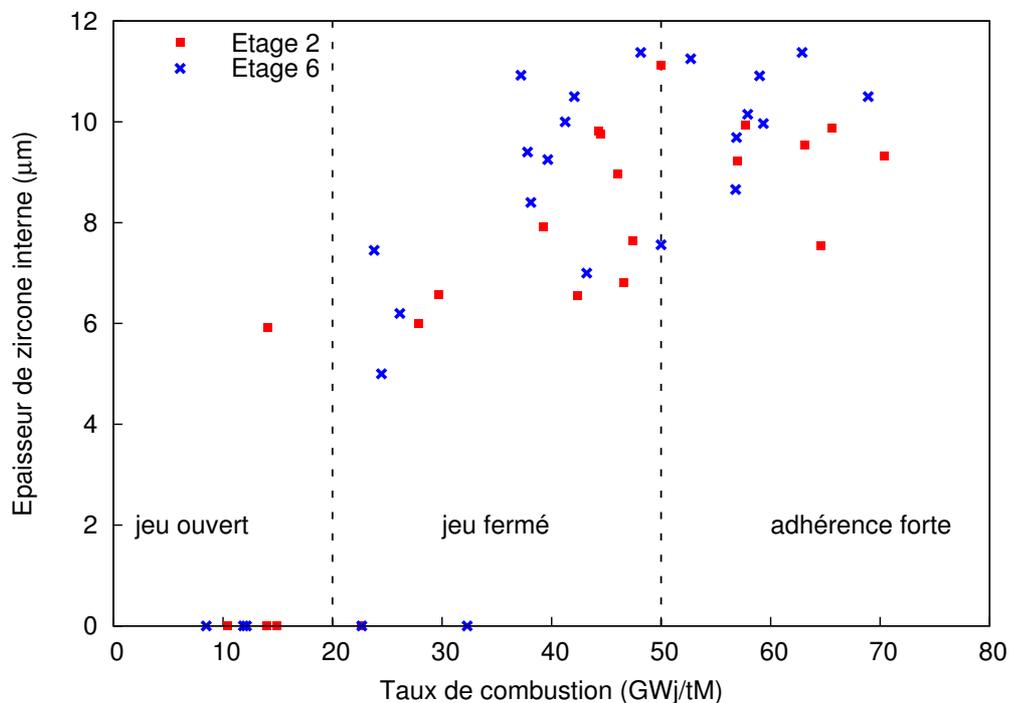


FIGURE 2.15 – Evolution de l'épaisseur de zirconium interne à l'étage 2 et 6 pour des gaines Zy4.

locale de l'endroit où chaque mesure d'épaisseur de zirconium a été effectuée. Ceci dit, pour un couple pastille-gaine donné, les comportements des crayons en réacteur sont relativement proches. On peut donc comparer, dans un premier temps, l'effet du type de combustible sur la cinétique de croissance pour une gaine donnée. Pour le MOX, le jeu se ferme plus tôt (cf. figure 2.14), ce qui est compatible avec des puissances et des températures plus élevées, typiques du MOX, donc un fluage thermique de la gaine plus important. Pourtant, on ne met pas en évidence de différences significatives pour les épaisseurs de zirconium, que ce soit pour des gaines en Zy4 ou en M5<sup>TM</sup>. Le combustible n'a donc pas d'influence sur la cinétique de croissance, au premier ordre, mais a une influence sur le moment à partir duquel le jeu commence à se fermer.

Ensuite, pour un type de gaine donné (cf. figure 2.15 pour le cas du Zy4), les épaisseurs de zirconium sont en général plus élevées à l'étage 6 (entre 2700 et 3300 mm/rbf<sup>4</sup>) qu'à l'étage 2 (entre 670 et 1200 mm/rbf). Ceci est à relier à la température moyenne en face interne de gaine, moins élevée à l'étage 2 (350 °C) qu'à l'étage 6 (400 °C). On met ainsi en évidence un processus thermiquement activé pour la croissance lente.

Enfin, les épaisseurs de zirconium interne pour le M5<sup>TM</sup> sont en moyenne moins élevées que celles du Zy4 (cf. figure 2.13). Ceci est cohérent avec une conductivité thermique dégradée dans le cas du Zy4 qui développe de plus grandes épaisseurs de corrosion externe, comparées au M5<sup>TM</sup> (cf. figure 1.18). Toutes proportions gardées, les températures en face interne de gaine devraient donc être moins élevées pour des gaines en M5<sup>TM</sup> que pour des gaines en Zy4.

## 2.2 Analyse de la couche de réaction

Outre la formation d'une couche de zirconium, les observations expérimentales font état de la présence d'une couche de réaction en périphérie de pastille. Dans le cas où cette couche est observée, la zirconium est déjà formée. Cette couche de réaction participe à l'adhérence entre la pastille et la gaine, en jouant le rôle d'une "colle". On décrit la composition chimique de cette couche lorsqu'elle se forme en réacteur (2.2.1) et hors irradiation (2.2.2) ainsi que ses conditions d'existence (2.2.3).

### 2.2.1 Composition de la couche en réacteur

D'après les travaux de Bazin [41], cette couche se présente sous la forme d'une ou de deux sous-couches de réaction (cf. figure 2.16) :

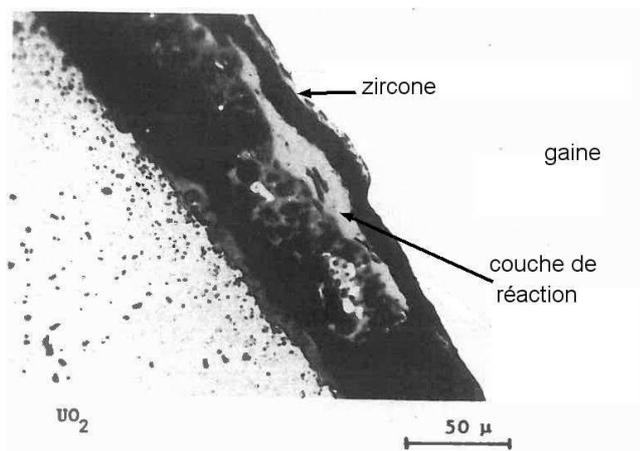
- une seule couche poreuse composée de U-Zr associés avec Ba et Cs,
- une couche dense attenante à la gaine constituée de composés U-Zr-Cs-O, une autre très poreuse, contenant en plus les éléments Pd, Ba, Te.

Cubicciotti et Sanecki [42] ont analysé la face interne de 2 types de crayon UO<sub>2</sub>/Zy4 : l'un irradié à 13 GWj/tM à une puissance linéique ne dépassant pas 300 W/cm, l'autre irradié à 28 GWj/tM à une puissance moyenne de 230 W/cm. Ils observent deux types d'interaction chimique entre le combustible et la zirconium interne, dont la surface présente une morphologie très ondulée :

- une phase (U-O-Cs-Zr-Te) qui joue un rôle de "ciment" entre le combustible et la zirconium pour le crayon 13 GWj/tM,

---

4. Distance par rapport au bas de colonne fissile.



**FIGURE 2.16** – Couche de réaction entre la pastille et la zircone pour un crayon UO<sub>2</sub>/Zy4 à 55.7 GWj/tM et de puissance linéique comprise entre 1000 et 1300 W/cm [41].

- le combustible directement accroché à la zircone pour le crayon 28 GWj/tM.

Les auteurs attribuent l'existence de la couche de réaction (U-O-Cs-Zr-Te) au relâchement thermiquement activé des gaz, en particulier Cs<sub>2</sub>O qui viendrait réagir avec UO<sub>2</sub> et pourrait former l'uranate de césium Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>.

Kleykamp [36] a analysé un crayon irradié à 41 GWj/tM à 400 W/cm. Il observe une phase (Cs-Zr-O) en périphérie de pastille (cf. figure 2.17). Il suppose la présence de zirconates de césium, qui ne peuvent pas être détectés à cause de leur instabilité chimique.

Le programme HBEP [43], qui a analysé 82 crayons irradiés entre 20 et 70 GWj/tM, met aussi en évidence une couche de zircone et dans certains cas une couche de réaction (U-O-Cs-Zr). La couche de zircone est toujours formée antérieurement à la couche de réaction.

Van den Berghe [44] observe une double couche de réaction U-Cs-O/Zr-Cs-O entre la zircone interne et le combustible UO<sub>2</sub> pour un crayon irradié à 23 GWj/tM ayant vu des puissances linéiques élevées (220-320 W/cm) et entreposé sous air pendant 26 ans. Il note une concentration élevée de césium dans la couche la plus proche du combustible (cf. figure 2.19). La présence d'une quantité importante de césium est expliquée par sa migration axiale et radiale rendue possible par la température élevée en centre de pastille (> 1500°C). Il fait l'hypothèse d'une réaction entre Cs et la couche de zircone interne en zirconate de césium Cs<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> qui est plus stable d'un point de vue thermodynamique que les uranates et les molybdates de césium. L'état liquide du césium aux températures de périphérie de pastille expliquerait la nature visqueuse de la couche de réaction.

Plus récemment, Kim [38] analyse la couche d'interaction comme un composé (U,Zr)O<sub>2-x</sub>, sur la base du diagramme de phase U-Zr-O à 1000°C, pour des crayons irradiés entre 35 et 53 GWj/tM à 180 W/cm. D'après la distribution radiale de U, Zr et O dans cette couche, il s'agirait plutôt d'une couche de zircone dans laquelle l'uranium a diffusé (cf. figure 2.18). Il met en évidence une zone de diffusion de l'oxygène dans la gaine.

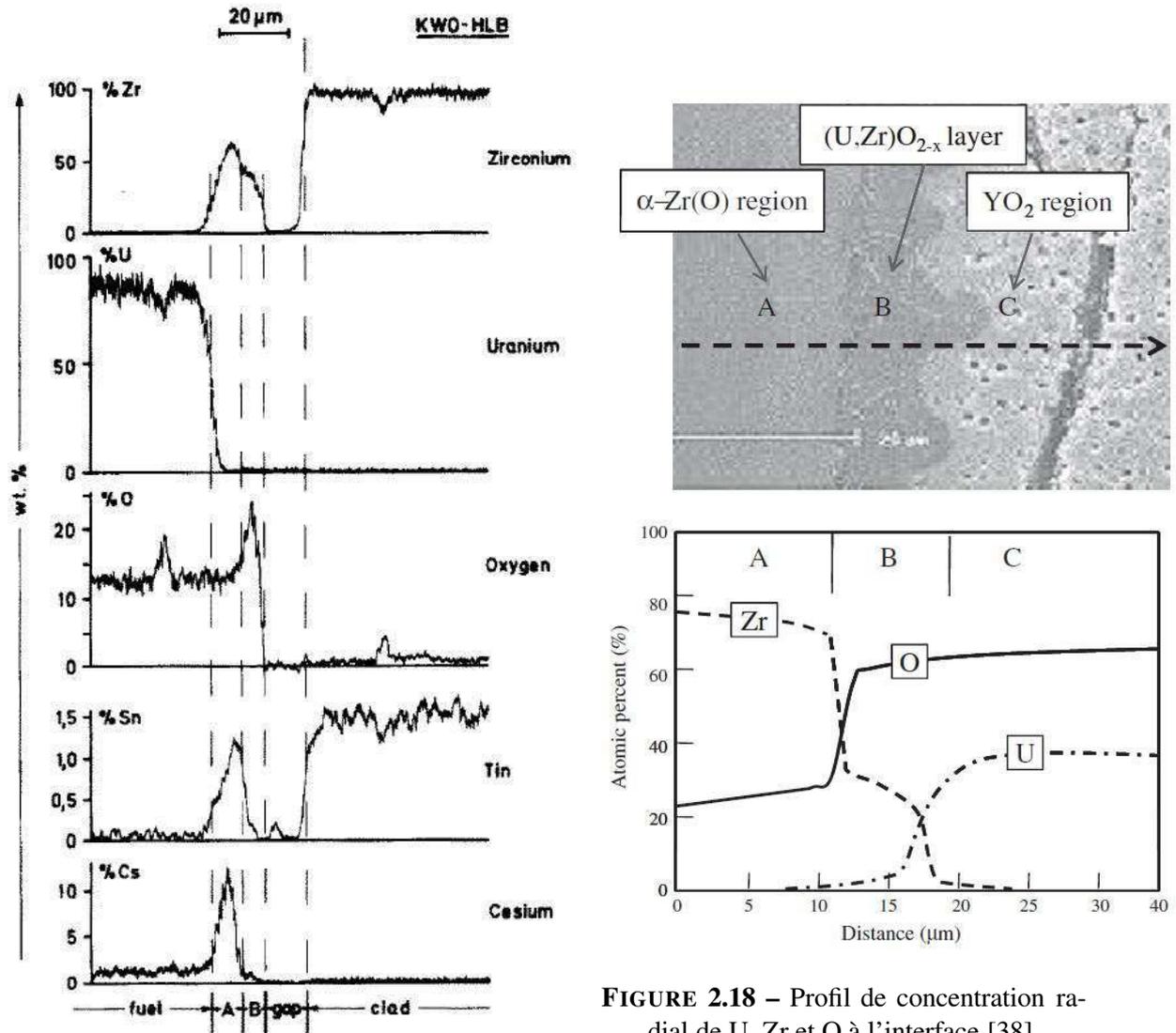


FIGURE 2.18 – Profil de concentration radial de U, Zr et O à l'interface [38].

FIGURE 2.17 – Profil de concentration radial à l'interface [36].

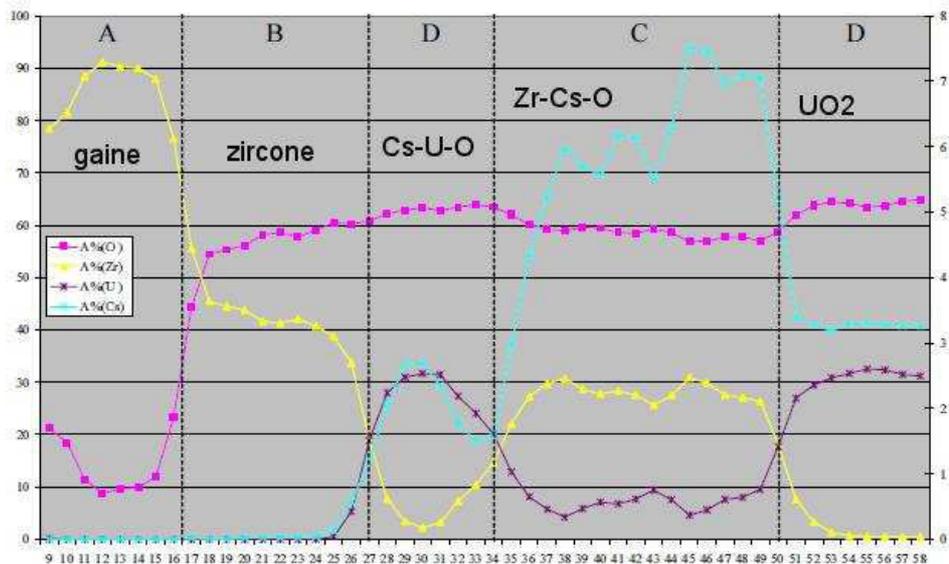


FIGURE 2.19 – Profil de concentration radial de U, Zr, O (échelle de gauche) et Cs (échelle de droite) en at% [44].

## 2.2.2 Interaction chimique hors irradiation

Dans le cadre d'études sur la susceptibilité de certaines espèces chimiques à fragiliser la gaine, Kohli et Holub se sont intéressés à la réaction chimique entre certains composés présents dans la pastille et le Zircaloy-2, entre 300 et 700 °C [45, 46, 47]. L'expérience consiste à mettre en contact des échantillons de Zircaloy-2 avec différents composés sous forme de poudre à température constante. Pour tous les composés oxydes testés, la gaine s'oxyde et une ou plusieurs couches de réactions se forment (cf. tableau 2.2). La couche de zircone est très fissurée.

Curieusement, les oxydes de terre rare réagissent avec le zircaloy, même si d'un point de vue thermodynamique, l'oxydation du Zr par ces composés n'est pas favorable. La présence d'un oxyde mixte  $RE_2Zr_2O_7$  (RE = Gd, La, Nd, Y) identifié par diffraction X permettrait le transfert d'oxygène de  $RE_2O_3$  vers le métal. La présence d'oxygène dissous dans  $\alpha$ -Zr est confirmée par diffraction X.

Inversement, les composés BaO et SrO sont plus stables que  $ZrO_2$ . Le transfert d'oxygène vers la gaine est plus difficile et la formation d'une couche de zircone n'est pas possible ou est différée. Enfin, la réaction de  $UO_{2,11}$  surstoéchiométrique mélangé à des terres rares, simulant l'état chimique d'un combustible irradié, conduit à l'oxydation de la gaine avec dissolution d'oxygène dans le métal.

Composés	Couches d'interaction	Remarques
$Cs_2O$	(Cs-Zr-O) + $ZrO_2$	couche adhérente
$CeO_2$	$Ce_2Zr_2O_7/Ce_2Zr_3O_{10}$ + $ZrO_2$	couche poreuse
BaO, SrO	$BaZrO_3$ , $SrZrO_3$	$O_2$ dissous dans le métal
$RE_2O_3$ (RE = Gd, La, Nd ou Y)	$RE_2Zr_2O_7$ + $ZrO_2$	$O_2$ dissous dans le métal
$UO_{2,11}$ et terres rares	$ZrO_2$	$O_2$ dissous dans le métal

TABLE 2.2 – Réaction chimique entre certains composés oxydes et le Zircaloy-2

Dans le cas du Zircaloy-4, les travaux de Hofmann et Spino [48] mettent aussi en évidence la réaction d'oxydation entre le métal et les composés  $Cs_2O$ ,  $Cs_2ZrO_3$  et  $Cs_2MoO_4$  au-dessus de 700 °C.

Ces résultats montrent que d'un point de vue chimique, la réaction d'oxydation de la face interne de la gaine par la pastille sur-stoéchiométrique et les composés oxydes formés par les produits de fission est globalement favorable. Suivant le composé, la couche formée par réaction présente différentes caractéristiques typiques de la phénoménologie de la corrosion interne :

- l'adhérence pastille-gaine est favorisée par la formation de composés (Cs-Zr-O),
- la formation de la zircone peut être inhibée par les zirconates de barium et de strontium,
- le caractère poreux de la couche est favorisée par une réaction avec l'oxyde de cérium.

## 2.2.3 Diagramme d'existence

La figure 2.20 reporte dans quelles conditions de puissance linéique et de taux de combustion cette couche est observée ou non [41, 34, 36, 49, 39, 37], constituant un diagramme d'existence de la couche de réaction. On peut relier l'effet de la puissance à un effet de la température et l'effet du taux de combustion à un effet de la concentration en produits de fission. A faible taux de combustion,

l'accumulation de produits de fission en périphérie de pastille n'est probablement pas assez importante pour que la couche de réaction puisse se former, même si la température est suffisamment élevée.

On remarque, en outre, qu'en condition de fonctionnement normal des REP, cette couche n'est pas observée. Cependant, les composés identifiés précédemment pourraient tout de même se former, mais dans une moindre mesure et seraient donc difficilement observables. Il est donc important d'étudier la chimie de la périphérie de la pastille et son impact sur la corrosion interne, en particulier à fort taux de combustion quand la structure HBS du bord de la pastille adhère à la zircone.

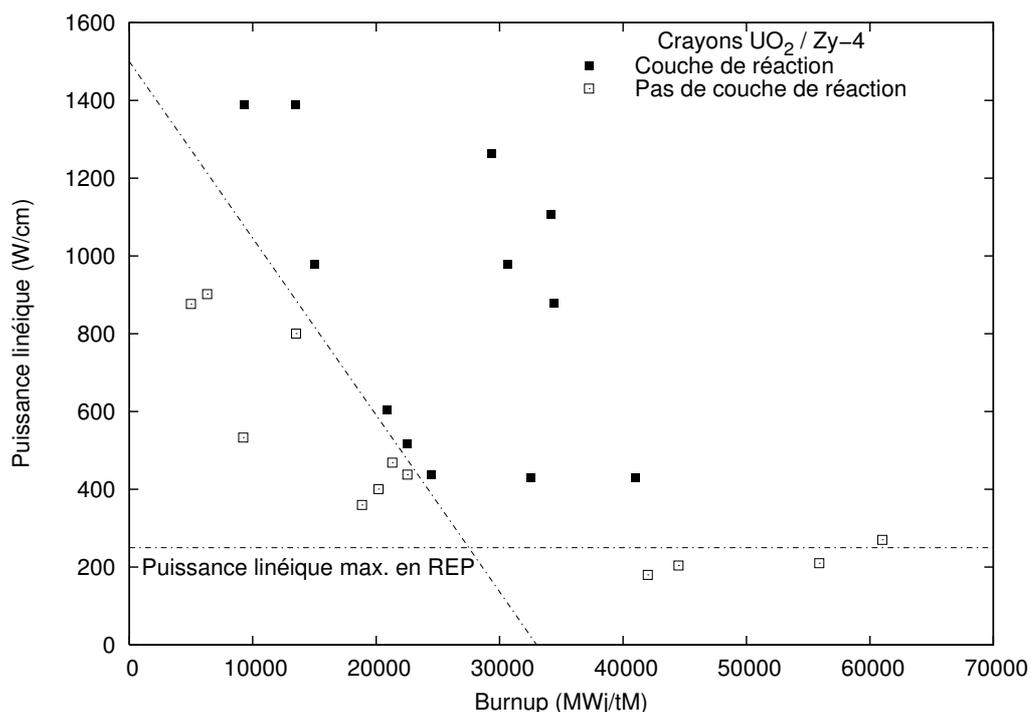


FIGURE 2.20 – Diagramme d'existence de la couche de réaction

## 2.3 Adhérence pastille-gaine : collage chimique ou accrochage mécanique ?

L'**adhérence** entre deux matériaux est définie par la résistance à la séparation de ces deux matériaux. Elle est caractérisée par l'énergie nécessaire pour les séparer. Ainsi, la diminution de température qui caractérise la fin d'irradiation d'un crayon est en elle-même un test d'adhérence et l'état du jeu résiduel en est le résultat : le refroidissement induit des différences de déformations dans la gaine et dans la pastille, ce qui tend à ré-ouvrir le jeu.

Dans le cas de l'adhérence solide-solide, deux phénomènes d'adhésion sont prépondérants : l'**inter-pénétration par diffusion** et l'**ancrage mécanique** [50]. Ce premier phénomène est plus souvent appelée "**collage chimique**" dans le cas de l'adhérence pastille/gaine. Le terme "collage" désigne un assemblage de matériaux au moyen d'un **adhésif** (la colle) et suppose donc l'apport d'un matériau tiers. Quant au terme "chimique", il suppose une interaction par inter-diffusion entre les atomes de la périphérie de la zircone et ceux de l'adhésif, rôle dévolu à la couche (Cs-U-O-Zr) en périphérie de pastille. Cependant, cette couche n'est pas observée en fonctionnement normal car la réaction est

limitée soit par la pression de césium, soit par la cinétique de réaction ou parce que les composés sont instables au refroidissement. On a quand même une interaction chimique (présence d'uranium et de produits de fission dans la zircone) mais elle ne semble pas conduire à une adhérence suffisante pour éviter la réouverture du jeu pastille-gaine lors du retour à froid.

Pour le phénomène d'ancrage mécanique, l'interpénétration zircone/pastille est morphologique : l'enchevêtrement des replis entre la surface de la pastille et celle de la zircone assure un accrochage mécanique qui joue le rôle de forces d'adhésion, en plus de l'interaction chimique. La structure HBS, plus facilement déformable que le reste de la pastille, et/ou la présence de composés chimiques plus visqueux, favoriseraient un contact intime à l'interface pastille-gaine. Ainsi, la formation des replis observés vers 50 GWj/tM est un critère suffisant et conservatif qui définit la non-réouverture du jeu pastille-gaine causée par l'adhérence entre la pastille et la zircone.

Il faut aussi noter l'excellente **ténacité** de cette zircone qui fissure mais ne casse pas. C'est la pastille qui rompt en premier, développant une fissuration circonférentielle à plusieurs centaines de microns de la périphérie, mais aussi en bord de pastille. Ces fissures sont créées par les contraintes radiales de traction qui se développent pendant le refroidissement. On ne connaît pas de valeur de ténacité de la zircone interne, mais on peut la comparer à une zircone stabilisée par l'yttrium dans sa phase quadratique. A titre de comparaison, ce type de zircone peut présenter une ténacité entre 6 et 9 MPa·m<sup>1/2</sup> [51], alors que la structure HBS du bord de la pastille a une ténacité inférieure à 3 MPa·m<sup>1/2</sup> [10].

## 2.4 Bilan

La couche de corrosion interne observée en REP est une zircone comportant des actinides et des produits de fission. Elle est globalement compacte et peut présenter quelques pores et quelques fissures près de l'interface zircone/métal qui ne sont pas connectés entre eux. Cette couche se forme en îlots et croît d'abord rapidement sur 5 µm puis plus lentement tout en recouvrant progressivement la surface interne de la gaine. Au-dessus de 5 µm, l'épaisseur dépend de la température en face interne et ne dépasse pas 12 µm en moyenne, même après 7 cycles d'irradiation.

Une fois la zircone interne formée, une couche de réaction en périphérie de pastille est observée dans certains cas. Elle pourrait alors jouer le rôle de "colle" entre la pastille et la gaine. La présence de certains composés comme les uranates ou les zirconates de césium dans cette couche pourrait favoriser le collage avec la zircone. En REP, cette couche n'est pas observée en fonctionnement normal, mais ces composés pourraient se former et participer à rendre la périphérie de la pastille plus facilement déformable, comme le suggère la viscosité des uranates de césium [52].

L'ancrage mécanique entre les replis de la surface de zircone interne et la périphérie de la pastille, qui se déformerait alors dans les interstices laissées libres par ces replis, constitue une condition suffisante pour expliquer l'adhérence forte après 4 cycles.



# Chapitre 3

## Analyse critique des mécanismes de formation et de croissance de la zircone interne

### Objet du chapitre :

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les principaux mécanismes à l'origine de la formation et de la croissance de la zircone interne. Sur la base des observations faites au chapitre 2 et en utilisant les résultats des crayons simulés avec CYRANO3, la nécessité d'un contact local fort est mise en évidence pour former les îlots de zircone dont on estime la vitesse de croissance (cf. 3.1.1). On s'intéresse ensuite à l'équilibre thermodynamique à l'interface pastille-gaine qui conditionne la réaction d'oxydation de la face interne de la gaine (cf. 3.1.2). Pour cela, il faut évaluer les équilibres thermo-chimiques et leurs évolutions dans la pastille en cours d'irradiation.

On présente ensuite les mécanismes connus de croissance de la zircone formée en face externe par corrosion aqueuse et les facteurs influençant sa cinétique, que l'on compare aux observations faites au chapitre 2. Il apparaît que les contraintes d'origine mécanique et les défauts induits par le recul des produits de fission dans la zircone sont les deux paramètres d'importance à considérer (cf. 3.2).

### Sommaire

---

<b>4.1 Synthèse</b> . . . . .	<b>78</b>
4.1.1 Phénoménologie . . . . .	78
4.1.2 Couplages et mécanismes à considérer pour la modélisation de la corrosion interne . . . . .	79
<b>4.2 Périmètre de recherche</b> . . . . .	<b>80</b>
4.2.1 Choix d'un modèle de corrosion . . . . .	80
4.2.2 Traitement des effets d'irradiation . . . . .	82
<b>4.3 Méthodologie de travail</b> . . . . .	<b>83</b>

---

## 3.1 Conditions de formation de la zirconite interne

Dans cette partie, on analyse les conditions qui mènent à la formation des îlots de zirconite. Deux conditions nécessaires ont été identifiées :

- un contact mécanique bien établi entre la pastille et la gaine,
- un potentiel d'oxygène en surface de pastille supérieur au potentiel de l'équilibre  $Zr/ZrO_2$ .

### 3.1.1 Contact mécanique

#### Analyse des données d'examen métallographiques

Les observations faites au chapitre 2 semblent indiquer que les îlots de zirconite interne se forment dès qu'un contact local fort se forme entre la pastille et la gaine. En dessous de 10 GWj/tM, quand le jeu est ouvert, la face interne de gaine est exempte de zirconite. L'oxygène initialement présent dans le crayon (1 bar d'air) ne pourrait oxyder qu'une dizaine de nanomètres d'épaisseur de gaine, ce qui est du même ordre de grandeur que la zirconite native qui se forme sous atmosphère standard.

Le contact faible pastille-gaine pourrait être un autre chemin possible amenant à l'oxydation de la gaine. Ce type de contact existe toujours dans le crayon avant la fermeture du jeu puisqu'il s'agit du contact simple qui se produit entre un côté de surface externe de la pastille et la surface interne de gaine qui lui fait face. On devrait alors observer des lignes axiales de zirconite, ce qui n'est pas le cas. Cela peut se comprendre par le fait que la rugosité de surface des deux matériaux induit une très faible surface de contact spécifique et le gaz piégé dans l'interstice laissé par ces rugosités diminue drastiquement la possibilité de diffusion de l'oxygène entre la pastille et la gaine. Il faut donc une certaine pression entre la pastille et la gaine pour combler les espaces entre les rugosités de surface de la pastille et de la gaine et permettre à l'oxygène d'avoir une surface de contact spécifique suffisante afin que la migration solide-solide de l'oxygène puisse être effective. Cette pression s'établit quand un fragment est bloqué entre la gaine et les fragments adjacents. Ce contact est nécessairement local au regard des dissymétries de fragmentation de la pastille et de la forme bombée que prennent les pastilles par dilatation thermique. Ainsi, dans le cas de la figure 2.1, le gonflement de l'amas de  $(U,Pu)O_2$  qui est plus important que celui de la matrice explique qu'un contact précoce se soit établi au droit de l'amas et que la zirconite ait pu se former préférentiellement dans cette zone.

#### Analyse en utilisant CYRANO3

A l'aide de CYRANO3, pour tous les crayons de la base de données, on a estimé l'état du jeu en fonctionnement (fermé ou ouvert) au cours des deux premiers cycles et on l'a comparé à la présence ou non de zirconite interne. On obtient une bonne correspondance entre un jeu prédit comme fermé dans une configuration 1D et l'observation de zirconite, hormis quelques crayons. Ceci peut s'expliquer par le fait que la modélisation de la fermeture du jeu est basée sur une représentation idéale  $2D(r, \theta)$  d'une pastille fragmentée en  $N$  secteurs angulaires identiques. L'instant de fermeture du jeu calculé dans CYRANO3 ne peut pas être rigoureusement identifié avec le premier contact local entre la pastille et la gaine. Ceci peut expliquer que pour certains crayons, on ait une fermeture anticipée du jeu, causée par une délocalisation particulière d'un des fragments non parfaitement symétriques.

L'analyse des durées de jeu fermé, calculées par CYRANO3, nous a permis d'estimer la vitesse de croissance des îlots pendant l'étape de croissance rapide (entre 15 et 25 GWj/tM) : la plus petite

durée de jeu fermé qui corrobore l'existence d'îlots de 5 µm d'épaisseur est de 1250 heures, ce qui constitue un majorant pour l'étape de croissance rapide.

### 3.1.2 Thermodynamique de la pastille

Le potentiel d'oxygène joue un rôle essentiel dans l'équilibre thermodynamique du système pastille-gaine. L'analyse thermodynamique de la pastille est donc un préalable afin de s'assurer de la possibilité de réaction chimique entre la pastille et la gaine.

#### 3.1.2.1 Equilibre global

##### Le potentiel d'oxygène

Le potentiel d'oxygène d'un solide à température  $T$  est caractérisé par la pression partielle d'oxygène gazeux en équilibre thermodynamique avec le solide. L'équilibre chimique entre le solide et le gaz suppose alors l'égalité des potentiels chimiques de l'oxygène dans les phases gazeuses et solides. Le potentiel chimique de  $O_2$  gazeux s'écrit

$$\mu_{O_2(g)} = G_{O_2}^o + RT \ln p_{O_2} \quad (3.1)$$

avec  $G_{O_2}^o$  l'enthalpie libre de l'oxygène en phase gazeuse à la température  $T$  et à la pression standard de 1 atm. Les potentiels chimiques de l'oxygène dans le solide et dans le gaz sont reliés par :

$$\mu_{O(sol)} = \frac{1}{2} \mu_{O_2(g)} \quad (3.2)$$

On définit alors le potentiel d'oxygène par :

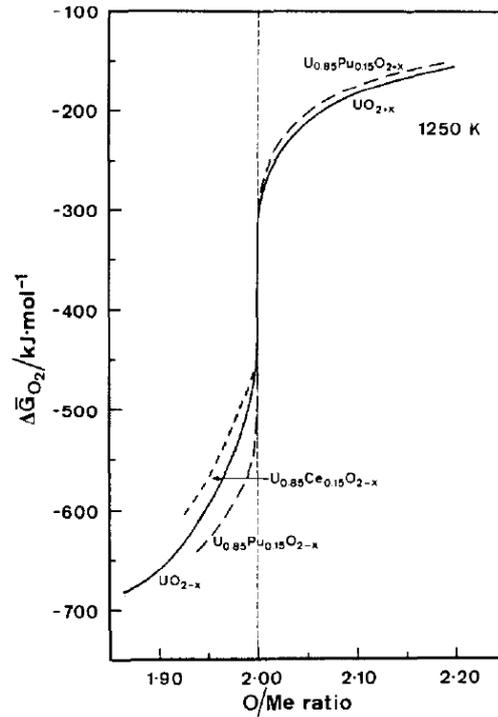
$$\Delta G_{O_2} = RT \ln p_{O_2} = 2\mu_{O(sol)} - G_{O_2}^o \quad (3.3)$$

$\Delta G_{O_2}$  est mesuré soit par thermogravimétrie, soit par cellule électrochimique. La méthode thermogravimétrique est basée sur la mesure du changement de masse d'un échantillon par équilibre avec une pression partielle d'oxygène sous atmosphère gazeuse connue. Cette méthode permet d'atteindre non seulement  $\Delta G_{O_2}$  mais aussi le rapport  $O/M$ <sup>1</sup>. La méthode électrochimique consiste à équilibrer un échantillon de combustible avec une électrode Me/MeO où Me est un métal (Ni, Fe) et à mesurer la force électromotrice (fem) entre les électrodes. Quand l'équilibre est atteint, la fem est nulle et le potentiel d'oxygène de l'échantillon est égal au potentiel standard du couple Me/MeO.

A partir de ces mesures, plusieurs auteurs [54, 55, 56] ont mesuré le potentiel d'oxygène de combustibles  $UO_2$  et MOX non irradiés à différentes températures et différentes stœchiométries. Au voisinage de  $O/M = 2$ , ce potentiel est très sensible à l'écart à la stœchiométrie et évolue très vite (cf. figure 3.1). Cette singularité a une forte influence sur le comportement chimique des éléments qui composent le combustible au cours de l'irradiation. De plus, l'écart à la stœchiométrie a un impact sur la conductivité thermique du combustible, sur la redistribution des éléments dans le combustible,

---

1. Dans le cas d'un combustible vierge, le rapport  $O/M$  représente la concentration d'oxygène sur la concentration de métal, le métal étant l'uranium pour  $UO_2$  ou l'uranium et le plutonium pour le MOX. Il mesure l'écart à la stœchiométrie  $x$  du combustible défini par  $\frac{O}{M} = 2 \pm x$ .



**FIGURE 3.1** – Evolution du potentiel d’oxygène de  $\text{UO}_{2\pm x}$  à 1250 K en fonction du rapport  $O/U$ . Les potentiels d’oxygène de solutions solides de  $\text{UO}_2$  avec 15% mol de Ce et Pu ont été inclus pour comparaison [53].

sur les propriétés mécaniques de la pastille (fluage), ainsi que sur le relâchement des gaz de fission, qui influence le bilan thermique et mécanique.

### Etat chimique des produits de fission dans le combustible

Bien que l’ $\text{UO}_2$  soit le constituant majoritaire de la pastille, une très faible variation de composition de l’oxyde induit une forte variation du potentiel d’oxygène. Il est donc important de prendre en compte l’état chimique des produits de fission dans la pastille. On classe usuellement les produits de fission en quatre catégories, suivant leur affinité chimique [36] :

1. les gaz de fission (Xe et Kr) et les produits de fission volatils (I, Te, Cs, Rb, Br),
2. les produits de fission formant des précipités métalliques (métaux nobles Mo, Tc, Ru, Rh, Pd),
3. les produits de fission formant des oxydes insolubles dans la matrice (Sr, Ba, Zr, Nb, Mo, Rb, Cs, Te),
4. les produits de fission formant des oxydes en solution solide dans la matrice (Sr, Ba, Zr, Nb, Mo, Y et les terres rares La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd).

La comparaison du potentiel d’oxygène du combustible avec les énergies libres de formation des oxydes susceptibles de se former dans la pastille à partir des produits de fission permet de déterminer la stabilité de ces oxydes à différentes stœchiométries du combustible et à différentes températures (cf. figure 3.2). Si l’énergie libre de formation de l’oxyde en question est inférieure au potentiel d’oxygène du combustible, alors l’oxyde est susceptible de se former, sinon, il reste à l’état métallique. Certains produits de fission, comme le molybdène peuvent se rencontrer sous forme métallique ou oxydée.

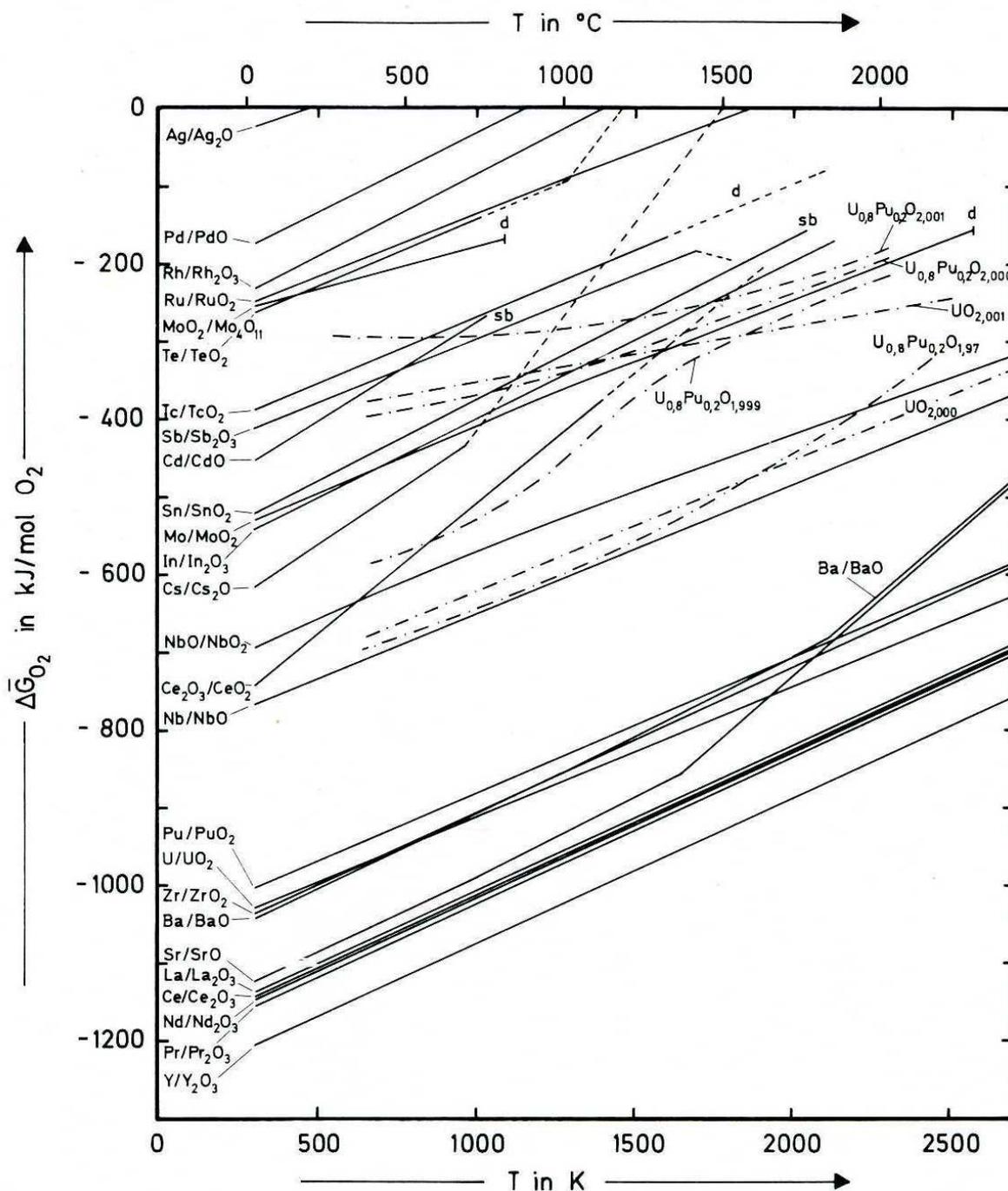


FIGURE 3.2 – Potentiels d'oxygène des oxydes susceptibles de se former à partir des principaux produits de fission et potentiels d'oxygène des combustibles  $UO_2$  et MOX [57].

De la figure 3.2, on peut aussi déduire la possibilité d'oxyder la gaine par la pastille. A 400 °C, le potentiel d'équilibre  $Zr/ZrO_2$  (-970 kJ/mol), est très inférieur à celui de l' $UO_2$  stœchiométrique et du MOX légèrement sous-stœchiométrique. Cette analyse est cependant très limitée car elle ne considère que le combustible non irradié.

### 3.1.2.2 Evolution de la thermochimie du combustible en réacteur

L'augmentation croissante de la concentration en produits de fission au cours de l'irradiation vient modifier progressivement le potentiel d'oxygène de la pastille et le rapport  $O/M$ , qui, dans ce cas, est défini par :

$$\frac{O}{M} = \frac{(O) \text{ lié à l' } (U + Pu) + (O) \text{ lié aux PF en solution solide}}{U + Pu + \text{PF en solution solide}} \quad (3.4)$$

La détermination du rapport  $O/M$  (le bilan oxygène) est capitale pour avoir accès au potentiel d'oxygène du combustible irradié. Il est donc nécessaire de bien connaître les rendements de fission des différents éléments ainsi que leur état chimique, en particulier leur état d'oxydation.

#### Bilan oxygène

Sous irradiation, deux phénomènes antagonistes entrent en jeu dans le bilan oxygène.

1. L'oxydation de la gaine fait diminuer la quantité d'oxygène dans la pastille ainsi que le potentiel d'oxygène. Une épaisseur continue de 5  $\mu\text{m}$  de zircone interne consomme la quantité d'oxygène correspondant à l'écart entre  $UO_2$  et  $UO_{1,994}$ . Dans ce cas, la réaction d'oxydation de la gaine n'est plus possible à 400 °C car le potentiel d'oxygène du combustible (-1070 kJ/mol) est inférieur à celui du couple  $Zr/ZrO_2$  (-970 kJ/mol).
2. La fission des actinides fait augmenter la quantité de produits de fission dans le combustible. Les produits de fission ont une valence moyenne plus basse que celle de U et Pu, ce qui entraîne une augmentation du potentiel d'oxygène moyen de la matrice car l'oxygène libéré par la fission ne se retrouve pas complètement à l'état oxydé. Globalement, le rapport  $O/M$  et le potentiel d'oxygène du combustible devraient augmenter au cours de l'irradiation, si le molybdène reste à l'état métallique. Au-dessus d'un certain potentiel, le molybdène commence à s'oxyder et joue un rôle tampon : le combustible reste à une composition très voisine de la composition stœchiométrique.

Ces deux effets antagonistes ont tendance à s'annuler mutuellement. La mesure du rapport  $O/M$  dans des combustibles  $UO_2$  à fort taux de combustion montre que la pastille reste légèrement sous-stœchiométrique, en particulier dans la région HBS qui a vu un taux de combustion local beaucoup plus important que le reste de la pastille, et dont le potentiel d'oxygène reste quasi-constant (environ -450 kJ/mol à 750 °C) [58].

#### Modélisation thermochimique de la pastille

La modélisation thermochimique permet de prendre en compte un grand nombre de composés, formés à partir des produits de fission, pour déterminer la composition chimique la plus stable thermodynamiquement dans la pastille. La connaissance de la quantité de produits de fission et des propriétés thermochimiques de ces composés permet, par minimisation de l'enthalpie libre globale du système, de déterminer la composition de la pastille à l'équilibre. Ceci est généralement réalisé en couplant un code de calcul neutronique qui fournit les quantités de produits de fission avec un code de calcul thermochimique qui calcule l'état minimisant cette énergie. Les résultats obtenus correspondent à l'état

d'équilibre thermochimique, qui n'est pas forcément atteint dans la pastille. Une comparaison avec les examens sur pastilles irradiés s'avère donc nécessaire pour l'analyse de tels résultats.

De tels calculs [42, 59, 60, 61, 62] révèlent que les composés stables en périphérie de pastille impliquent le césium, le molybdène, l'uranium, l'oxygène et le zirconium :

- Les analyses à la microsonde et aux rayons X réalisées sur pastilles irradiées montrent que le molybdène se trouve à la fois sous forme métallique et oxydée, ce qui est en accord avec les calculs de thermochimie. Les mesures de potentiel d'oxygène à fort taux montrent que la zone HBS atteint le potentiel d'oxydation du molybdène [58].
- Le molybdate de césium  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , forme stable à haute température, n'est pas observée en REP, alors qu'elle l'est dans les combustibles MOX des RNR, qui sont soumis à des conditions de température et d'irradiation plus sévères. On invoque généralement une température trop basse dans la pastille pour que la diffusion des produits de fission devienne significative et permette à la pastille d'atteindre son état d'équilibre.  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{Te}$  remplaceraient alors  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  [61].
- L'uranate et le zirconate de césium (resp.  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ ) sont formés à plus faible température. L'uranate, moins stable que le zirconate, serait favorisé car le césium, qui migre au joints de grain, est en contact direct avec l'uranium, tandis que le zirconium devra migrer aux joints de grain, ce qui est peu probable à basse température. Le zirconate serait privilégié au contact avec la gaine [60].

Il existe peu d'études qui prennent en compte l'oxydation de la face interne de gaine. Dumas [63] montre que, avec ou sans zircone interne, le rapport  $O/M$  d'un combustible  $\text{UO}_2$  reste compris entre 1,996 et 1,999, même à fort taux de combustion et que l'équilibre  $\text{Mo}/\text{MoO}_2$  reste la limite supérieure du potentiel d'oxygène du combustible. La présence d'une couche de zircone de  $10\ \mu\text{m}$  abaisse le potentiel d'oxygène de l'ordre de 30-40 kJ/mol, plaçant celui-ci bien en-dessous du potentiel d'oxydation du molybdène.

### La réaction d'oxydation de la face interne peut-elle être limitée par la pastille ?

L'oxydation de la face interne de la gaine est à l'origine d'une baisse du potentiel d'oxygène de la pastille. A faible taux de combustion, cette baisse ne semble pas limiter la réaction d'oxydation puisque des îlots de  $5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur se forment rapidement. A fort taux de combustion, les mesures de potentiel d'oxygène dans la structure HBS de Matzke [58] ainsi que les calculs thermochimiques de Dumas [63] ne remettent pas en cause la possibilité d'oxyder la face interne de la gaine. Ainsi, la réaction d'oxydation de la gaine ne semble pas être limitée par le potentiel d'oxygène de la pastille, depuis son initiation par contact fort jusqu'aux forts taux de combustion.

#### 3.1.2.3 Source en oxygène

L'oxygène contenu initialement dans la pastille constitue l'unique source permettant la corrosion interne de la gaine. En effet, l'oxygène initialement présent en phase gazeuse dans l'atmosphère du jeu pastille-gaine ne pourrait participer qu'à quelques nanomètres d'épaisseur. De plus, l'oxygène n'est pas un produit de fission. La pastille constitue donc un réservoir à oxygène *a priori* suffisant pour oxyder toute la gaine. A titre de comparaison, une couche de zircone interne de  $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur utilise l'oxygène qui serait contenu dans le volume de la couronne périphérique de la pastille, d'épaisseur  $12\ \mu\text{m}$  environ. Ceci est dû au fait que les volumes molaires de l' $\text{UO}_2$  et de la zircone interne sont très proches. L'oxygène contenu dans la zircone interne provient alors de trois sources

potentielles :

- l’oxygène éjecté de la pastille par collision avec les fragments de fission,
- l’oxygène libéré par la fission,
- l’oxygène provenant du réseau cristallographique.

En comparaison avec la cinétique expérimentale de zircone interne (cf. chap. 2), on estime l’importance relative de ces 3 termes.

### Oxygène éjecté par la fission

Au cours de leurs trajectoires, les fragments de fission engendrent des collisions avec les autres atomes du réseau. Si l’atome percuté est suffisamment proche de la surface de la pastille, il peut être éjecté. Il est alors soit relâché dans le jeu, soit implanté en face interne de gaine si le jeu est fermé. Afin d’estimer la proportion d’oxygène induite dans la croissance de zircone interne par ce mécanisme, on a simulé l’éjection de l’oxygène de l’ $\text{UO}_2$  en face interne de gaine à l’aide du programme TRIM (Transport of Ions In Matter). Ce programme, inclus dans le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), fait partie de la famille des programmes fonctionnant dans l’Approximation des Collisions Binaires (BCA), qui est basée sur le principe de la méthode stochastique dite de Monte Carlo. Il permet de simuler la trajectoire d’un ion dans un solide ainsi que celle des atomes de recul et de l’endommagement produit. On a simulé l’implantation de 10000 ions  $\text{Ag}^+$  d’énergie 80 MeV, représentatif d’un produit de fission, au travers d’une couche de  $7\ \mu\text{m}$  d’ $\text{UO}_2$  en contact avec une couche de  $\text{ZrO}_2$ . L’épaisseur de la couche d’ $\text{UO}_2$  a été optimisée afin d’obtenir le maximum d’atomes U et O éjectés dans la zircone. La figure 3.3 présente le profil de particules d’U et d’O éjectés dans la zircone. L’unité en  $(\text{at}/\text{cm}^3)/(\text{at}/\text{cm}^2)$  correspond à la concentration d’atomes éjectés  $(\text{at}/\text{cm}^3)$  rapporté au flux d’ion incident  $(\text{at}/\text{cm}^2)$ . La distance d’implantation ne dépasse pas 2 nm et on remarque qu’il y a environ deux fois plus d’oxygène implanté que d’uranium.

Olander [64] estime que le rendement d’uranium éjecté par les produits de fission, défini comme le rapport entre le flux d’uranium éjecté et le flux de produit de fission sortant de la pastille, vaut environ 10. On peut donc estimer que le rendement d’oxygène éjecté est d’environ 20. Olander estime le flux de produits de fission éjectés de la pastille par l’expression suivante :

$$J_{PF} = \frac{1}{4} I_f \times \delta_{PF} \quad (3.5)$$

avec  $I_f$  le nombre de produits de fission générés, par unité de volume et de temps, et  $\delta_{PF}$  la distance moyenne de recul des produits de fission dans la pastille. Pour un taux de fission moyen de  $2 \times 10^{13}$  fissions/ $\text{cm}^3/\text{s}$  en bord de pastille, un rendement de fission global théorique de 2 (2 produits de fission par fission) et une distance de recul moyenne de  $7\ \mu\text{m}$ , le flux de produits de fission vaut  $J_{PF} = 7 \times 10^9$  PF/ $\text{cm}^2/\text{s}$ , soit un flux d’oxygène éjecté  $J_O = 1,4 \times 10^{11}$  O/ $\text{cm}^2/\text{s}$ . Ce flux d’oxygène éjecté correspondrait alors à une cinétique linéaire de croissance de zircone de  $1\ \mu\text{m}$  en 500 jours, ce qui est peu par rapport à la cinétique estimée d’après les données expérimentales (cf. figure 2.13).

L’implantation d’oxygène par éjection balistique se fait sur 1 nanomètre en surface de gaine et ne permet pas d’expliquer la cinétique de croissance de zircone interne. Par contre, l’apport permanent d’oxygène en surface interne de gaine, moyennant un bon contact entre la pastille et la gaine, permet d’assurer une concentration d’oxygène constante en face interne.

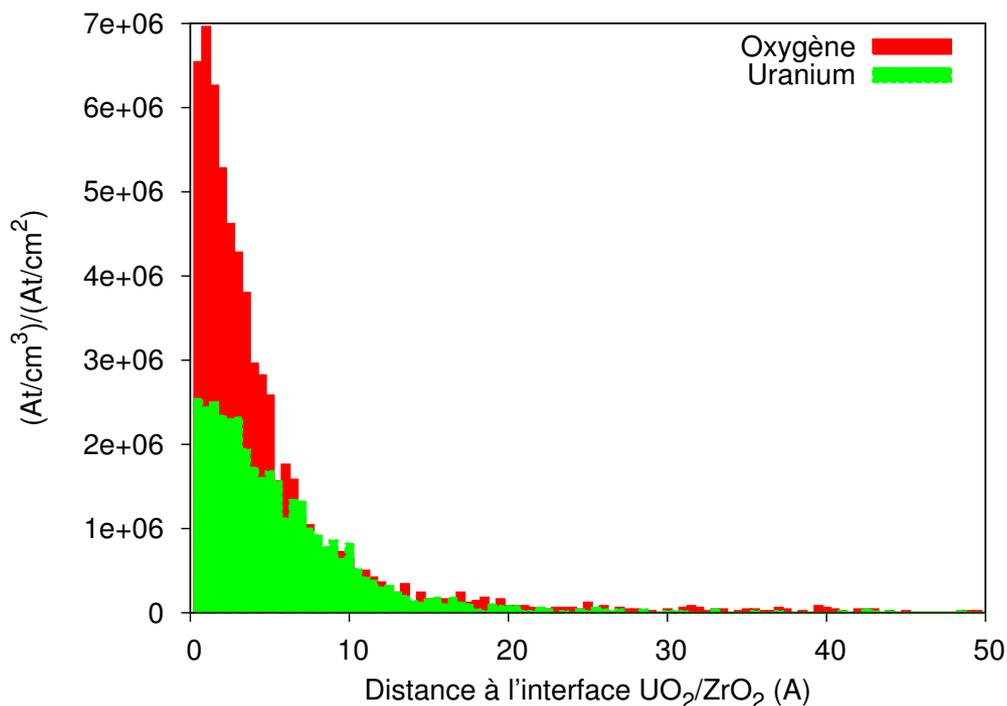


FIGURE 3.3 – Evolution du potentiel d'oxygène de  $\text{UO}_2$  et de MOX en fonction du  $O/M$ .

### Oxygène libéré par la fission

Walker [37] observe des épaisseurs de zircone interne plus importantes au droit d'amas  $\text{PuO}_2$  pour des combustibles MOX, ce qu'il relie à une plus grande quantité d'oxygène libérée par la fission dans les amas que dans la matrice  $\text{UO}_2$ . Comme le calcule Desgranges [30] sur la base de la figure 2.1, la quantité d'oxygène contenue dans la zircone est bien plus grande que celle libérée par la fission dans l'amas. Il faut donc considérer tout l'oxygène libéré dans la pastille.

Sans prendre en compte l'oxydation de la face interne de la gaine, Kleykamp [36] calcule une augmentation du  $O/U$  dans l' $\text{UO}_2$  de 0,0013 par at% et suppose que l'oxygène en excès est entièrement capté par la gaine. Sur la base de cette valeur, on a évalué l'évolution de la stœchiométrie d'un combustible  $\text{UO}_2$ , en prenant en compte l'oxydation de la gaine. Pour cela, on a modélisé la croissance de zircone d'après la figure 2.13, en deux phases (cf. figure 3.4) : une croissance instantanée à 20 GWj/tM sur les 5 premiers microns puis une croissance parabolique. On a estimé que la croissance circonférentielle de la zircone est linéaire entre 20 et 50 GWj/tM (taux de combustion au-dessus duquel on a généralement adhérence complète). La figure 3.5 présente l'évolution de la déviation stœchiométrique si on tient compte de la cinétique de croissance de la zircone interne (courbe bleue). On remarque qu'au-dessus de 35 GWj/tM, la teneur en oxygène libéré dans la pastille n'est plus suffisante pour expliquer la croissance de zircone interne.

On en conclut alors que ce n'est pas uniquement l'oxygène libéré par la fission qui oxyde la gaine mais aussi l'oxygène du réseau  $\text{UO}_2$  en surface de pastille, par contact solide/solide. La diffusion rapide de l'oxygène dans la pastille [65] permettrait alors d'équilibrer le potentiel d'oxygène pour contrebalancer la sous-stœchiométrie qui se créerait en périphérie de pastille.

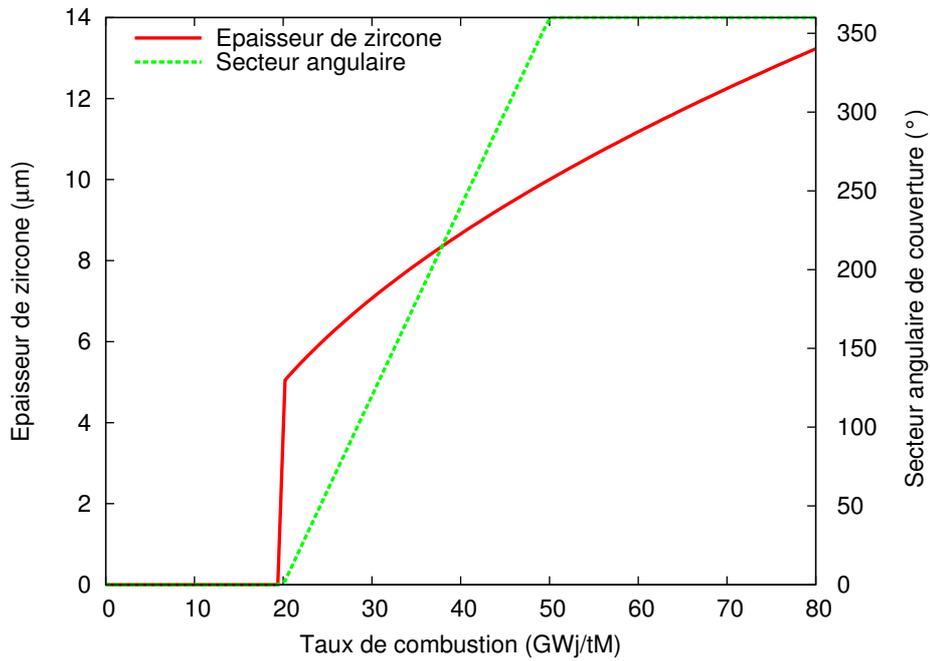


FIGURE 3.4 – Evolution modélisée de l'épaisseur de zircon interne et de sa répartition circonférentielle.

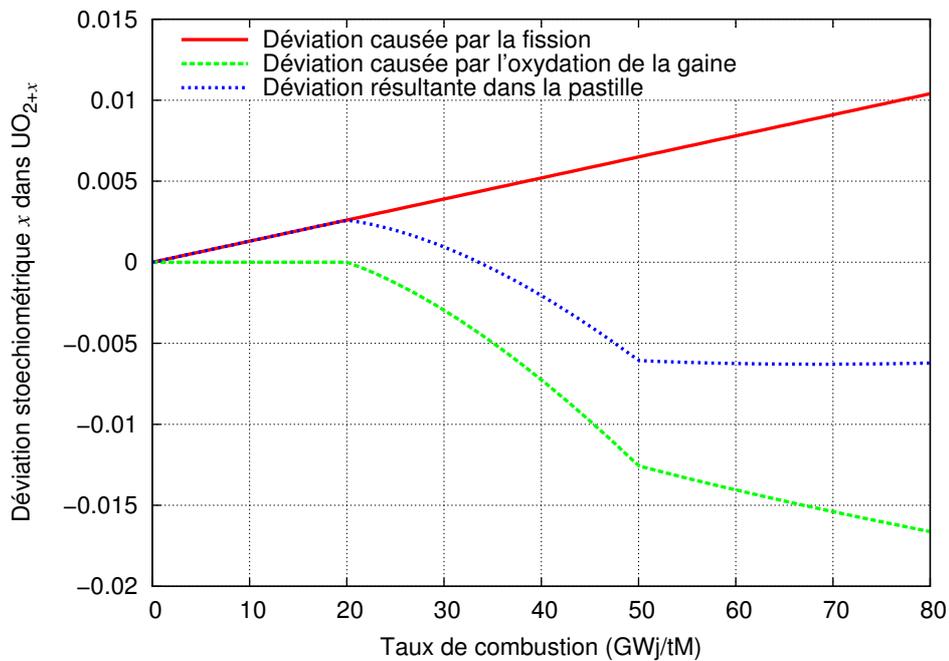


FIGURE 3.5 – Déviation stoechiométrique dans l' $UO_2$  induite par l'oxydation de la gaine.

## 3.2 Croissance de la zirconite

Afin de déterminer les mécanismes prépondérants qui contrôlent la croissance de zirconite interne, nous comparons d'abord la corrosion interne à la corrosion aqueuse en face externe des gaines, largement documentée. Sur la base de cette comparaison, il s'avère important de considérer l'aspect mécanique de la croissance de zirconite ainsi que l'endommagement induit par l'implantation des produits de fission.

### 3.2.1 Un cas de référence très étudié : la corrosion aqueuse du Zircaloy

La corrosion aqueuse des gaines en alliage de zirconium fait l'objet d'une littérature abondante [66, 67, 68]. Le caractère limitant de la résistance à la corrosion du Zircaloy-4 à fort taux de combustion a été une source d'approfondissement des mécanismes contrôlant la cinétique de croissance de la zirconite sous irradiation et de développement de nouveaux alliages. On décrit d'abord les différentes étapes de la cinétique et les principaux mécanismes qui ont été mis en évidence. En particulier, on porte une certaine attention sur la stabilité de la phase quadratique de la zirconite qui permet d'expliquer en partie les différences de résistance à la corrosion entre différents alliages.

#### 3.2.1.1 Cinétique de croissance

Sous eau, aux températures de gaine, les cinétiques d'oxydation des alliages de zirconium présentent une succession de cycles séparés par des transitions cinétiques. Chaque cycle est caractérisé par une diminution de la vitesse d'oxydation, qui ré-augmente après chaque transition cinétique (cf. figure 3.6). Classiquement, on décrit ce type de cinétique en deux étapes appelées pré-transition et post-transition.

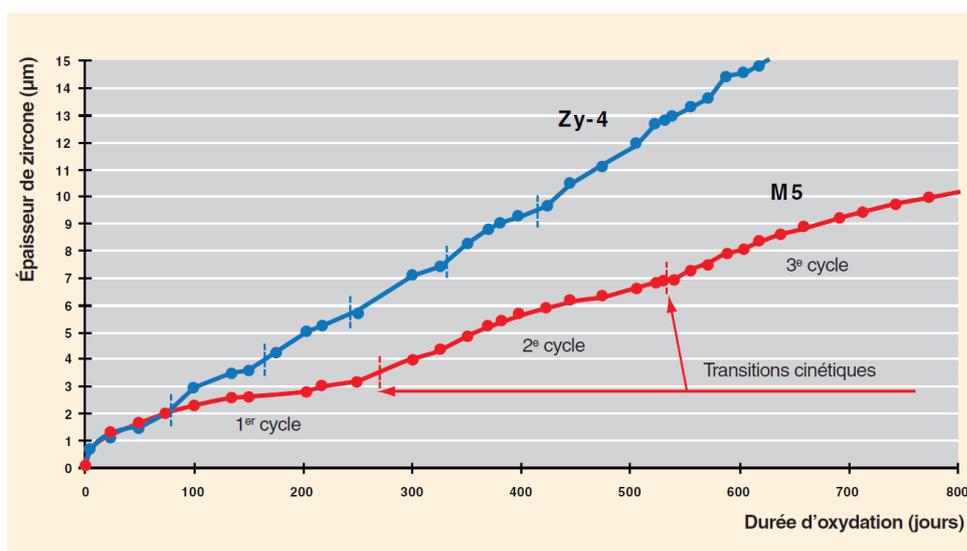


FIGURE 3.6 – Cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4 et du M5<sup>TM</sup> en autoclave à 360 °C, avec 10 ppm de Li et 650 ppm de B dans l'eau.

### Régime de pré-transition

Le régime de pré-transition correspond au premier cycle. Il est caractérisé par une couche noire<sup>2</sup>, compacte et protectrice. La loi d'augmentation du gain de masse est de type parabolique pour le M5<sup>TM</sup>, alors qu'elle est plutôt de type cubique pour le Zy4. La couche est composée de cristallites de zircon quadratique et monoclinique, essentiellement colonnaires mais aussi équiaxes en surface. La proportion de zircon quadratique est plus importante proche de l'interface métal/zircon et diminue avec l'épaisseur. Contrairement à la surface de zircon qui reste plane, une morphologie ondulée se développe à l'interface métal/zircon et s'accroît avec le temps. Des fissures micrométriques non interconnectées et parallèles à l'interface sont observées [69], ainsi qu'une fine porosité. Une zone peu étendue de dissolution<sup>3</sup> d'oxygène dans le métal de quelques centaines de nanomètres de profondeur est mise en évidence [70], ainsi qu'une phase ZrO à l'interface zircon/métal [71, 72].

Il est généralement admis que, tant que la couche reste compacte, la diffusion de l'oxygène dans la couche de zircon se fait par l'intermédiaire des lacunes anioniques, préférentiellement aux joints de grain [73], et constitue l'étape limitante de la pré-transition. La cinétique est alors contrôlée par l'épaisseur de la couche. La croissance se fait à l'interface métal/zircon vers l'intérieur du métal, par compétition entre le flux d'oxygène arrivant à l'interface et le flux entrant dans le métal, dans lequel l'oxygène diffuse en position interstitielle.

La théorie de Wagner-Hauffe [74] prédit que la cinétique est indépendante de la pression partielle d'oxygène et qu'elle peut se mettre sous la forme d'une loi parabolique :

$$(\Delta W)^2 = k_p t \quad (3.6)$$

avec  $\Delta W$  le gain de masse,  $t$  le temps et  $k_p$  la constante parabolique. On utilise généralement une équivalence entre un gain de masse de 15 mg/dm<sup>2</sup> et 1  $\mu$ m d'épaisseur de zircon, dans l'hypothèse où la fraction d'oxygène dissous dans le métal serait négligeable.

La croissance de zircon étant un phénomène thermiquement activé, cette constante est généralement déduite de mesures de gain de masse par thermogravimétrie ou de mesures d'épaisseur de zircon à différentes températures et elle est exprimée suivant une loi d'Arrhénius :

$$k_p = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.7)$$

avec  $K_0$  une constante et  $E_a$  l'énergie d'activation du mécanisme d'oxydation. La valeur de  $E_a$  est comprise entre 125 et 200 kJ/mol en-dessous de 850 °C et elle est fortement variable suivant les conditions expérimentales et les alliages testés.

D'autres auteurs, comme Debuigne [75] ou Denis [76] traitent l'oxydation du zirconium comme un problème de diffusion dans la zircon et dans le zirconium avec interfaces mobiles en milieu 1D semi-infini. Dans ce cas, la diffusion de l'oxygène est modélisée par les lois de Fick<sup>4</sup> et la croissance de zircon par la loi de Stefan, qui établit un bilan de matière à l'interface :

$$[c] \frac{de}{dt} = [J] \quad (3.8)$$

---

2. Une couche noire indique que la zircon est sous-stœchiométrique, contrairement à une couche grise ou blanchâtre.  
 3. D'après le diagramme de phase Zr-O, la concentration maximale d'oxygène dans le zirconium est de 29 % at.  
 4. Ces lois supposent que le moteur de la diffusion est le gradient de concentration. En réalité, c'est le gradient de potentiel chimique qu'il faut considérer, comme nous le verrons plus tard.

où  $[c]$  désigne le saut de concentration<sup>5</sup> à l'interface métal/zircone, et  $[J]$  la différence de flux d'oxygène dans la zircone et dans le métal, à l'interface. La résolution du système d'équations mène à une cinétique parabolique pour laquelle la constante parabolique est déterminée par les concentrations limites aux interfaces et par les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone et dans le zirconium, supposés indépendants de la concentration. D'après ce modèle, la dissolution de l'oxygène dans le métal participe de manière non négligeable à la diminution de la vitesse de croissance de la couche de zircone : plus l'oxygène diffuse rapidement dans le métal et moins la couche croît rapidement.

Afin de prendre en compte l'écart à la loi parabolique, de nombreux auteurs utilisent une loi semi-empirique de type :

$$\frac{d}{dt}e^n = k_{pre}e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.9)$$

où  $n$  et  $k_{pre}$  sont déterminés expérimentalement.  $n$  varie entre 2 et 3 suivant le type d'alliage.

### Transition cinétique

La transition cinétique correspond à une perte du caractère protecteur de la zircone. Les observations mettent en évidence un réseau de nombreuses fissures interconnectées proches de l'interface [69] ainsi qu'une porosité importante de la partie externe de la couche, ce qui permet un accès rapide de l'oxydant jusqu'au métal. La transition est aussi corrélée à une baisse de la teneur en phase quadratique proche de l'interface et à une diminution des contraintes de compression qui règnent dans la couche [77], ainsi qu'à un adoucissement de l'ondulation de l'interface [69].

### Régime de post-transition

A chaque transition, un nouveau cycle d'oxydation commence jusqu'à la prochaine transition et une couche protectrice de quelques microns se développe à l'interface. La cinétique peut alors être considérée comme la somme de régimes pré-transitoires se déphasant progressivement et conduisant à un aspect linéaire moyen. La cinétique est décrite par une loi linéaire semi-empirique :

$$\frac{d}{dt}e = k_{post}e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.10)$$

où les constantes  $k_{post}$  et  $E_a$  sont déterminées expérimentalement.

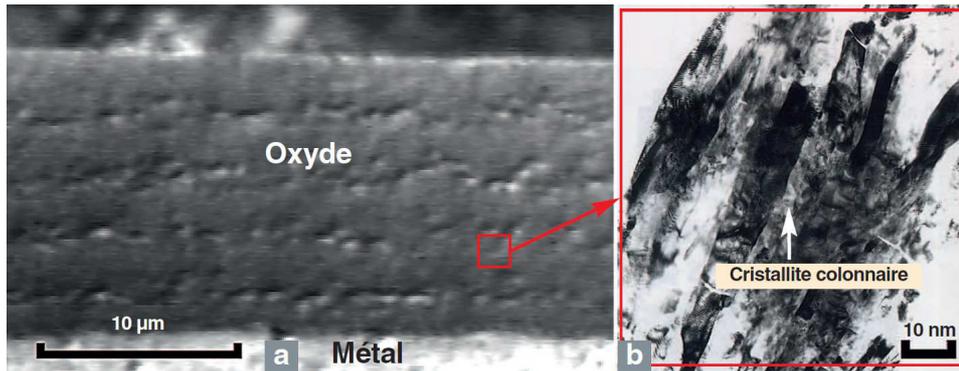
La couche de zircone est alors décrite comme la superposition de deux couches :

- l'une compacte et protectrice proche de l'interface métal/zircone,
- l'autre poreuse et régulièrement fissurée (cf. figure 3.7) qui permet un accès direct de l'eau à la couche compacte.

La vitesse de post-transition est alors contrôlée par l'épaisseur de la couche compacte.

---

5. Ce saut correspond à la différence entre la concentration d'oxygène dans la zircone sous-stœchiométrique et la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium.



**FIGURE 3.7** – (a) Examen en microscopie électronique à balayage montrant la stratification de la zircone. (b) Examen en microscopie électronique en transmission montrant des cristallites colonnaires de zircone [11].

### Effets environnementaux

La cinétique d'oxydation des gaines en réacteur dépend aussi d'autres facteurs environnementaux :

- la chimie de l'eau (effet néfaste d'une forte teneur en lithium contrebalancé par l'effet du bore),
- le flux de chaleur,
- l'incorporation d'hydrogène,
- l'irradiation.

L'accélération de la vitesse de corrosion à fort taux de combustion est liée à une dégradation progressive de la sous-couche protectrice, jusqu'à sa quasi disparition. La couche de zircone se formant à l'interface est composée de grains équiaxes essentiellement monocliniques et présente alors une forte porosité intergranulaire. Dans les modélisations, les effets environnementaux sont généralement pris en compte par un facteur d'accélération de la corrosion, déterminé expérimentalement par comparaison entre les vitesses d'oxydation en réacteur et en autoclave.

#### 3.2.1.2 Stabilité de la zircone quadratique

La compréhension du mécanisme de transition se révèle être la clé de la cinétique post-transitoire. Les tenants et les aboutissants d'un tel mécanisme ne sont pas encore entièrement connus. A ce jour, il existe deux hypothèses principales. La première repose sur une augmentation des contraintes dans la zircone, qui romprait là où les contraintes de compression sont les plus élevées, c'est-à-dire près de l'interface zircone/métal.

La seconde hypothèse implique la transformation de la zircone quadratique en monoclinique, qui serait à l'origine de la fissuration latérale et/ou d'une porosité élevée, permettant à l'eau un accès direct au métal. Ces deux hypothèses ne sont pas en contradiction puisque la diminution de contraintes de compression, suite à une fissuration, peut expliquer une déstabilisation de la phase quadratique.

La structure quadratique observée près de l'interface zircone/métal n'est pas l'état stable thermodynamique dans les conditions de température et de pression rencontrées en face externe de gaine. Cependant, il existe trois manières de stabiliser la phase quadratique : une petite taille de grain (nanométrique), un dopage chimique et de fortes contraintes de compression.

## Taille de grain

La taille critique, favorisant la stabilisation de la phase quadratique, se situe aux alentours de 20-30 nm. Une augmentation de la taille de grain au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'interface zirconium/métal pourrait alors expliquer la déstabilisation de la phase quadratique en monoclinique.

## Dopage chimique

La zirconite quadratique peut être stabilisée par l'ajout de dopants cationiques de valence inférieure (Y, Mg, Ca) ou de taille différente (Sn) à celle du zirconium. La stabilisation de la structure quadratique ou cubique à plus fort taux de dopant (cf. figure 3.8) s'interprète par un effet de désordre induit par l'introduction de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin par équilibre électronique. La zirconite est alors sous-stœchiométrique.

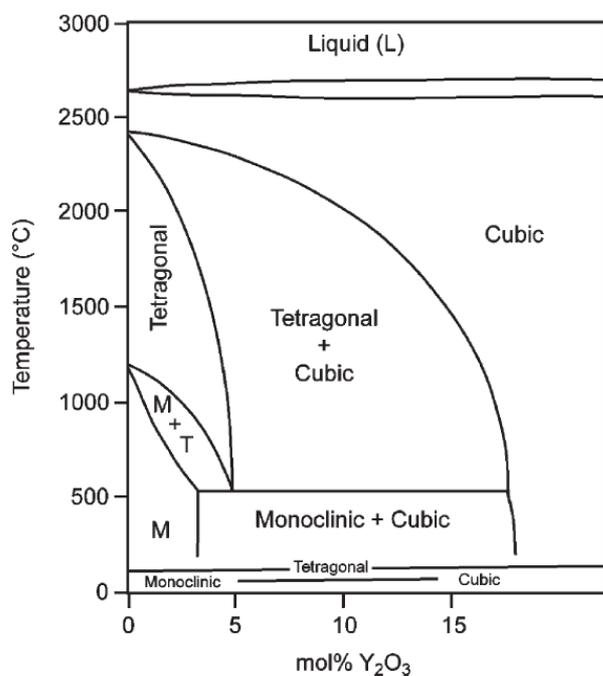


FIGURE 3.8 – Diagramme de phase ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [78].

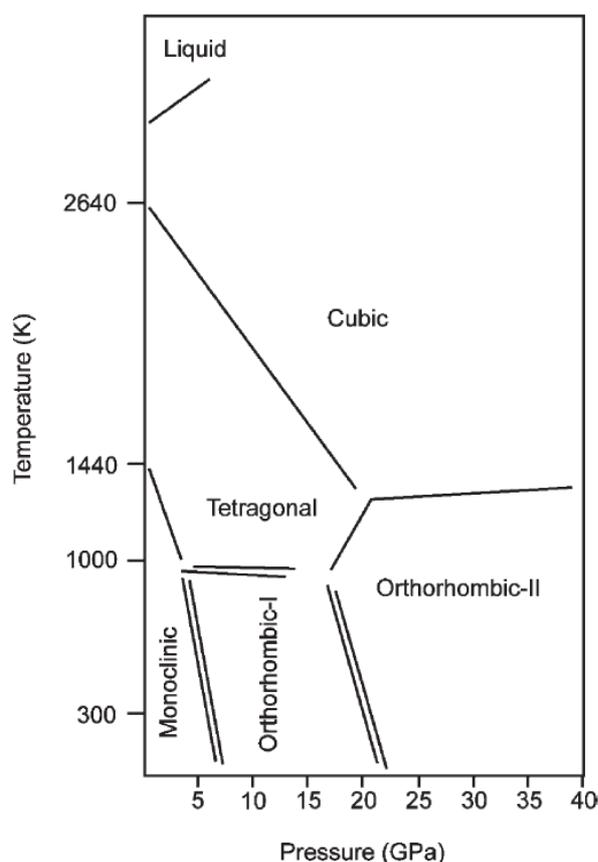


FIGURE 3.9 – Diagramme de phase Pression-Température de la zirconite [79].

## Effet des contraintes mécaniques

D'après le diagramme Pression-Température de la zirconite, une augmentation de la pression diminue la température de transition monoclinique/quadratique (cf. figure 3.9). Cependant, à 400 °C, il faut atteindre des contraintes de compression supérieures à 5 GPa pour transformer la phase monoclinique en une phase orthorhombique. Ceci indique clairement que les contraintes de compression, de l'ordre de 1-2 GPa à l'interface [77], ne sont pas les seules responsables de la présence de la phase

quadratique à l'interface zircone/métal.

Il paraît vraisemblable de penser que ces trois effets participent en même temps à la stabilisation de la phase quadratique lors de la corrosion aqueuse. En effet, la zone proche de l'interface zircone/métal remplit ces trois conditions : concentration maximale en lacunes anioniques [70], grains nanométriques [80] et contraintes de compression maximales [77]. De plus, la dissolution de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  contenus dans les précipités du  $\text{Zr}_4$  ou de  $\text{Nb}^{5+}$  dans le  $\text{M5}^{\text{TM}}$  lors de leur oxydation retardée dans la couche de zircone, à quelques centaines de nanomètres de l'interface, pourrait retarder la transformation quadratique/monoclinique par dopage chimique et/ou en induisant des contraintes de compression supplémentaires.

### 3.2.1.3 Comparaison avec la corrosion interne

Malgré les fortes différences qui existent entre les phénoménologies de la corrosion externe et interne, on met en évidence un mécanisme de croissance commun.

#### Mécanisme commun

Dans le cas de la corrosion interne, les points suivants sont compatibles avec un régime de pré-transition :

- l'aspect globalement compact de la couche,
- la cinétique lente au-dessus de  $5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur,
- l'absence d'une fissuration interconnectée près de l'interface zircone/métal,
- l'absence de déstabilisation de la phase quadratique en phase monoclinique.

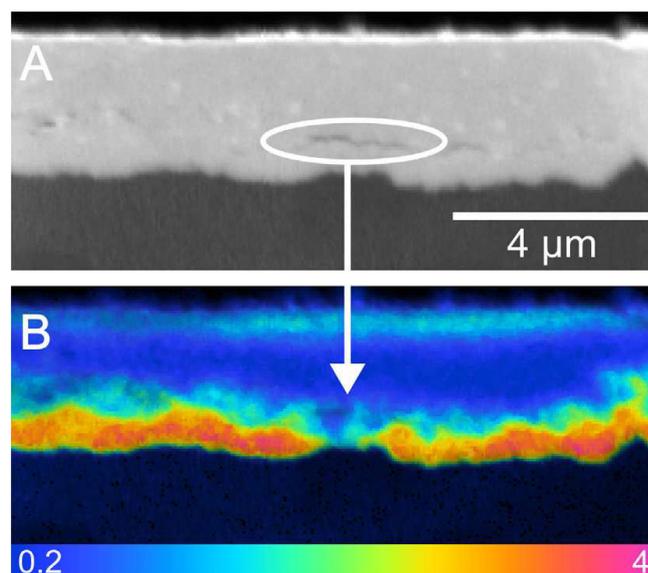
Même si on ne connaît pas le lien de cause à effet entre la fissuration de la couche de zircone à l'interface et la transformation quadratique/monoclinique, la transition cinétique s'accompagne toujours de ces deux phénomènes. Ainsi dans l'hypothèse où la zircone interne reste entièrement quadratique au cours de sa croissance et qu'on n'observe pas de fissures interconnectées, on peut raisonnablement considérer que la couche reste globalement compacte et que c'est la diffusion de l'oxygène qui constitue l'étape limitante de la croissance de la zircone interne.

Une porosité et une fissuration non interconnectées peuvent se développer dans la couche, comme on l'a vu figure 2.4. Proches de l'interface zircone/métal, elles peuvent gêner la diffusion de l'oxygène, induisant une croissance moins rapide au droit d'une fissure ou d'un pore. Ceci est bien mis en évidence dans le cas d'une fissure isolée dans une zircone formée en autoclave et analysée au NanoSIMS à l'aide de traceurs isotopiques  $^{18}\text{O}$  (cf. figure 3.10) [81].

#### Différenciation par les conditions limites

Les fortes différences observées entre les phénoménologies de la corrosion interne et externe sont surtout causées par les différentes conditions aux limites entre les deux faces de la gaine :

- une température plus élevée en face interne de gaine,
- un chargement mécanique hétérogène (concentration de contraintes) et évolutif en face interne, comme évoqué à la section 1.2.3, alors que la pression est constante en face externe,



**FIGURE 3.10** – (A) Fissure latérale observée près de l'interface zircone/métal. (B) Intensité relative de  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  montrant une teneur moins importante de  $^{18}\text{O}$  entre la fissure et l'interface [81].

- un flux important de produits de fission localisé sur les premiers microns en face interne, alors que l'ensemble de la gaine est soumise à un flux neutronique globalement homogène.

En plus de l'activation thermique déjà prise en compte dans les modélisations des cinétiques du régime de pré-transition, il s'avère donc important de considérer les contraintes mécaniques et les défauts d'irradiation générés dans la zircone interne lors de sa croissance, afin d'en faire une modélisation qui puisse la différencier de la zircone externe.

### 3.2.2 Aspects mécaniques de la croissance de zircone

Pour expliquer l'écart à la loi parabolique observé expérimentalement, différents mécanismes ont été proposés :

- l'évolution de la taille de grain de la zircone au cours de sa croissance, impliquant une diminution progressive de la vitesse de diffusion de l'oxygène aux joints de grain [82],
- un effet de charge d'espace induit par un champ électrique dans la zircone [83],
- un effet des contraintes mécaniques [84, 85].

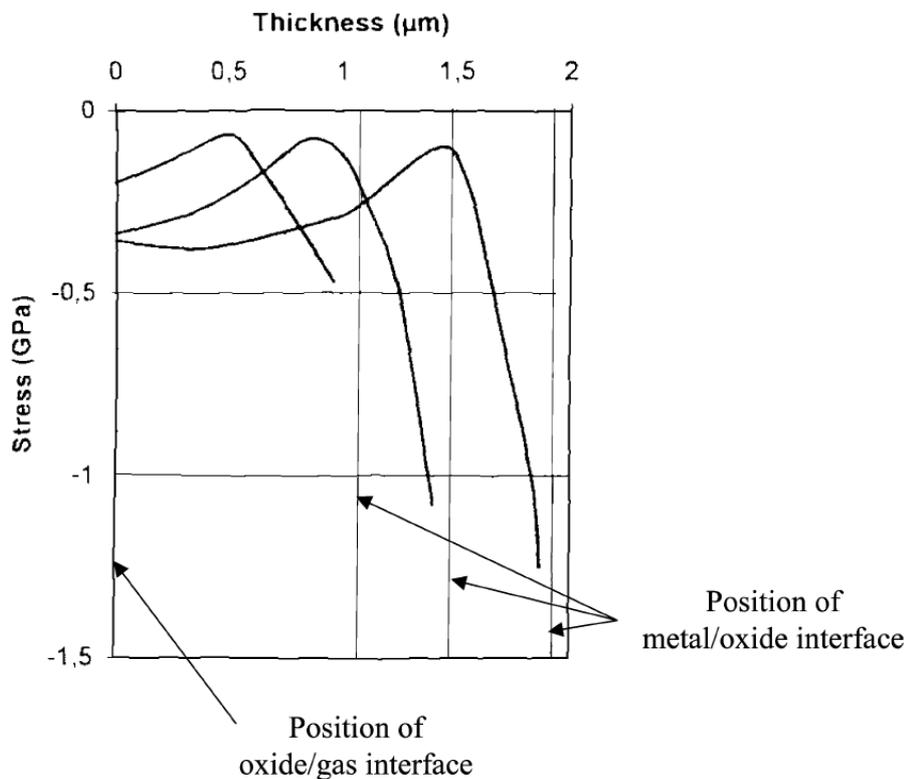
Ces approches permettent d'expliquer des variations du coefficient de diffusion dans la zircone. Cependant, on ne dispose pas de données sur la microstructure granulaire de la zircone interne. De plus, l'effet de charge d'espace est négligeable pour des épaisseurs de zircone supérieures à 2 μm. On considère donc, dans la suite, l'effet des contraintes sur la croissance de zircone.

#### 3.2.2.1 Contraintes engendrées par la croissance de zircone

Les mesures de contrainte mécanique dans la zircone, effectuées par DRX ou par déflexion de lame mince, révèlent des contraintes de compression comprises entre 100 MPa et 2 GPa, qui augmentent avec l'épaisseur de zircone jusqu'à la transition [86, 77, 87, 88]. Ces contraintes peuvent avoir différentes origines :

- la dilatation volumique de la maille de zirconium lors de sa transformation en zircon (contraintes de “croissance”),
- la différence de coefficient de dilatation thermique entre la zircon et le métal (contraintes “thermiques”),
- l’épitaixie entre la zircon et le métal (contraintes épitaixiques),
- une recristallisation de la zircon après formation,
- un changement de composition chimique.

La dilatation volumique de la maille de zirconium lors de sa transformation en zircon est à l’origine des contraintes de compression élevées dans la zircon. En effet, le rapport entre le volume de zircon formée et celui du métal consommé, appelé rapport de Pilling-Bedworth et noté RPB, est de 1,56 pour une zircon monoclinique. Comme la zircon occupe un volume plus important que le métal qui l’a vu naître et qu’elle croît par épitaixie avec le métal sous-jacent, elle est globalement contrainte en compression et la gaine en traction, par équilibre mécanique.



**FIGURE 3.11** – Distribution des contraintes mesurée par spectroscopie Raman, dans une couche de zircon de pré-transition formée sur du Zircaloy-4 oxydé sous eau pure [77].

Si on suppose que la dilatation volumique qui accompagne la transformation du métal en zircon se fait de façon isotrope, on obtient des niveaux de contrainte de plusieurs dizaines de GPa, en considérant un comportement mécanique élastique. Ces contraintes sont bien trop élevées pour une couche de zircon et ne correspondent pas aux valeurs rapportées par les mesures expérimentales (cf. figure 3.11). D’après les travaux de Parise [89], la prise en compte d’un tenseur de déformation orthotrope, identifié sur des mesures de déflexion de lames métalliques, permet de retrouver le bon niveau de contraintes. Pour le Zircaloy-4, ce tenseur est le suivant ( $z$  désigne la direction perpendiculaire à la surface de la zircon) :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0,005 & 0 & 0 \\ 0 & 0,005 & 0 \\ 0 & 0 & 0,5 \end{pmatrix}_{x,y,z} \quad (3.11)$$

On peut ainsi modéliser la formation de zircône par une déformation libre du métal (type dilatation d'épitaixie) qui vaudrait 5% dans le sens perpendiculaire à l'interface et 0,5% dans les deux autres directions.

L'oxygène dissous dans la gaine, directement sous la couche de zircône, est aussi une autre source potentielle de contraintes mécaniques. Une concentration importante d'oxygène confère au métal une très grande fragilité, entraînant une augmentation de sa résistance et de sa raideur, et inhibant son comportement plastique [75]. Le volume de maille du zirconium augmente avec la concentration en oxygène [90], ce qui induit une déformation inélastique supplémentaire. Dans le cas où cette zone est relativement étendue, il faut donc aussi prendre en compte les contraintes engendrées par la dissolution d'oxygène, qui conditionnent alors le niveau de contraintes mécaniques dans la zircône.

### 3.2.2.2 Effet des contraintes sur la cinétique d'oxydation

De nombreuses observations expérimentales laissent donc à penser que les contraintes mécaniques jouent un rôle important sur les mécanismes qui contrôlent la cinétique d'oxydation du zirconium : accélération suite à une fissuration d'ensemble, transformation de zircône quadratique en monoclinique, évolution des contraintes de compression dans la zircône. L'effet des contraintes sur la cinétique d'oxydation n'est pas clairement établi par l'expérience. Il est traité par le calcul numérique afin d'estimer son influence et d'évaluer la pertinence de la modélisation qui en est faite.

### Morphologie d'interface

La morphologie ondulée de l'interface métal/zircône influe sur le niveau local des contraintes. L'origine de cette ondulation n'est pas clairement établie, mais elle pourrait être causée par la minimisation de la quantité d'énergie élastique de la couche de zircône [71]. Au niveau d'un retard d'oxydation, la zircône est soumise à des contraintes orthoradiales de compression localement plus fortes et à une contrainte radiale de traction de plusieurs centaines de MPa, susceptible d'amorcer une fissure circonférentielle (cf. figure 3.12) [89]. Ces calculs sont corroborés par les observations de fissures proches de l'interface, généralement au droit d'un retard d'oxydation (cf. figure 3.10). L'effet des contraintes sur la cinétique est alors vu comme participant à une dégradation mécanique par fissuration de la couche de zircône, entraînant la transition cinétique.

L'augmentation de l'amplitude de l'ondulation lors du régime pré-transitoire peut aussi être considérée comme le résultat d'un couplage entre diffusion d'oxygène et contraintes mécaniques. En effet, la modélisation de la croissance de zircône avec une telle morphologie d'interface dans un cas purement diffusif (donc sans contraintes) montre que les ondulations tendent à disparaître rapidement pour laisser place à une interface plane [91, 92]. Les forts gradients de contraintes existants à l'interface permettraient alors de stabiliser l'ondulation.

### Diffusion dans la zircône

Evans [84] attribue la présence de contraintes au gradient de lacunes d'oxygène dans la zircône et intègre les contraintes au potentiel chimique de l'oxygène et des lacunes. Il montre l'évolution progressive de la loi parabolique à la loi cubique, observée expérimentalement, lorsque la contrainte

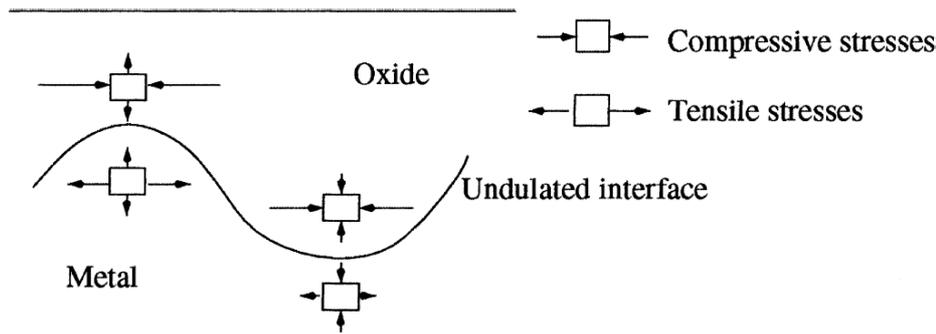


FIGURE 3.12 – Distribution schématique des contraintes à l'interface ondulée [89].

hydrostatique de compression augmente avec le temps.

Dollins [85] intègre la pression hydrostatique au coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone en le multipliant par  $\exp(V\sigma_h/kT)$  avec  $\sigma_h$  la contrainte hydrostatique et  $V$  le volume d'activation de l'oxygène. L'énergie d'activation de la diffusion, modulée par  $V\sigma_h$ , augmente en présence de contraintes de compression, ce qui tend à diminuer la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la zircone.

Dans ces modèles, une bonne correspondance entre les cinétiques mesurées et calculées est obtenue, moyennant le choix judicieux du volume d'activation des lacunes, difficilement mesurable.

### Diffusion dans le métal

Suivant l'approche initiée par Larché et Cahn [93], basée sur la thermodynamique des solides sous contrainte mécanique, Desvignes [94] modélise par éléments finis le couplage entre diffusion d'oxygène et contraintes dans le cas de l'oxydation du zirconium et montre que la cinétique peut dépendre fortement des relations d'épitaxie entre le métal et la zircone.

A sa suite, Favergeon [95] montre que les contraintes qui se développent dans le métal, causées par la dissolution de l'oxygène, peuvent avoir une influence certaine sur les cinétiques d'oxydation. En particulier, un changement d'orientation cristallographique, induisant une variation de gradients de contraintes, est responsable de différences cinétiques (cf. figure 3.13), comme cela a été montré expérimentalement [96, 97].

Dans le cas de l'oxydation d'une surface de zirconium grenillée, Raceanu [98] montre par modélisation que le profil en "cloche" de contraintes, introduit par le grenillage, induit une inflexion du profil de concentration, similaire au profil expérimental de dureté.

### 3.2.3 Effets de l'irradiation ionique

La face interne de gaine subit non seulement une irradiation neutronique (tout comme la face externe) mais aussi une irradiation par les produits de fission créés en périphérie de pastille et qui viennent s'implanter dans la zircone interne. Dans des conditions typiques d'irradiation en REP, le taux de fission est de l'ordre de  $10^{13}$  fissions/cm<sup>3</sup>/s, ce qui génère un flux de produits de fission incidents en face interne de gaine d'environ  $5 \times 10^9$  ions/cm<sup>2</sup>/s. Ces ions s'implantent sur une profondeur d'environ 5  $\mu$ m et leur concentration en face interne atteint environ 2% après 3 cycles [99].

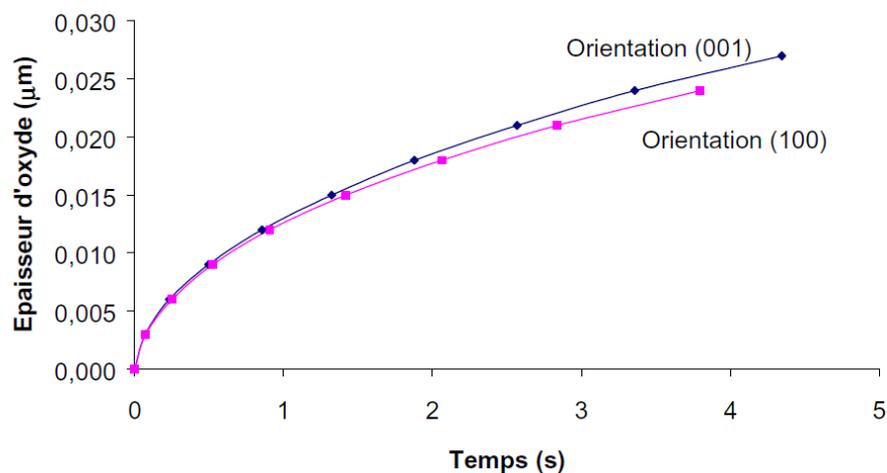


FIGURE 3.13 – Cinétiques de croissance de la zircone pour les orientations (001) et (100) de la surface du métal, modélisées par couplage mécano-chimique [95].

L'endommagement induit par les produits peut atteindre plusieurs centaines de dpa<sup>6</sup> dans la zone affectée. En comparaison, l'irradiation neutronique induit un endommagement d'environ 5 dpa/an, répartis de manière homogène dans la gaine. L'implantation de produits de fission dans la zircone interne est donc un mécanisme d'intérêt à étudier.

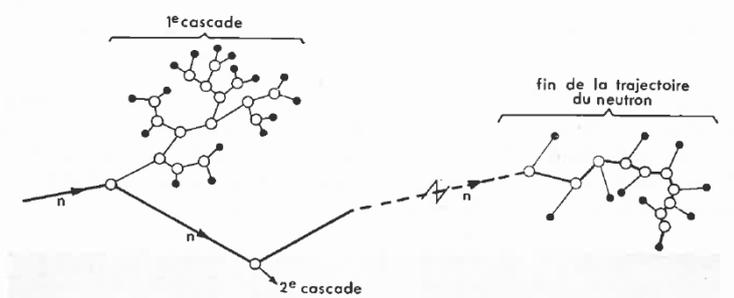


FIGURE 3.14 – Cascades de lacunes (○) et d'interstitiels (●) produits par un neutron.

Lors du bombardement d'un métal par un ion, l'énergie transférée aux atomes du métal est constituée d'une contribution élastique (interaction avec le noyau) et d'une contribution inélastique (excitation électronique et ionisation). Au fur et à mesure de sa trajectoire dans le métal, l'ion est ralenti et perd progressivement son énergie incidente. Lors des interactions nucléaires, il est dévié de sa trajectoire et est à l'origine de cascades de déplacements (cf. figure 3.14), ce qui génère des lacunes et des interstitiels. Le nombre moyen de déplacements d'atomes causés par un atome incident peut être approché par l'expression de Kinchin-Pease :

$$N = 0,8 \frac{E_p}{2E_d} \quad (3.12)$$

avec  $E_p$  l'énergie transmise lors de la collision primaire et  $E_d$  l'énergie seuil de déplacement des atomes.  $N$  est exprimé en dpa. Cette estimation donne un ordre de grandeur du nombre de défauts induits lors d'une cascade de collision, mais elle ne prend pas en compte l'évolution des défauts

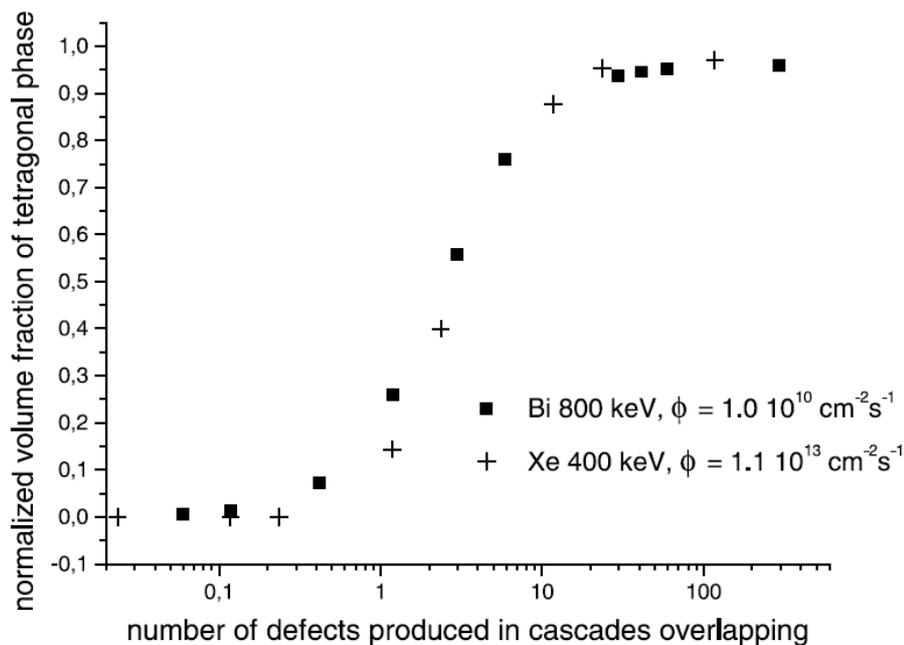
6. dpa = nombre de déplacements par atome

d'irradiation. En effet, la grande majorité de ces défauts s'annihile par recombinaison athermique ou thermique. Les défauts qui subsistent alors sont responsables de ce qu'on appelle les effets d'irradiation : nucléation de pores et de boucles de dislocation, diffusion accélérée, formation d'amas, ségrégation de précipités, amorphisation de précipités, transformation de phase cristallographique, variations volumiques (gonflement, croissance), stabilisation de composés chimiques métastables. Dans le cas de l'oxydation du zirconium, l'augmentation du taux de lacunes anioniques est à l'origine de 2 mécanismes prépondérants :

1. la transformation de la phase monoclinique en quadratique ou cubique,
2. la diffusion accélérée de l'oxygène dans la zircone.

### 3.2.3.1 Transformation de phase

Les travaux de Simeone [16-17] montrent que les lacunes d'oxygène sont les défauts principaux créés sous irradiation ionique et qu'ils contrôlent la transformation de zircone monoclinique en quadratique. La proportion de phase quadratique dépend de la température, du type d'ion, de son énergie incidente et de la fluence d'irradiation. Après irradiation, la phase quadratique est stable à température ambiante, mais un recuit au-dessus de 300 °C amorce la déstabilisation de la phase quadratique, ce qui indique une compétition entre les lacunes créées thermiquement et par irradiation. A partir d'un certain seuil en lacunes créées, la présence de ces défauts générerait un champ de déformation suffisant pour abaisser la température de transformation monoclinique-quadratique et la phase quadratique se formerait par transformation de type martensitique à partir de la structure monoclinique. La fraction de zircone quadratique n'est pas directement liée à la fluence d'irradiation mais au nombre de défauts produits par le recouvrement des cascades de collision (cf. figure 3.15).



**FIGURE 3.15** – Proportion de phase quadratique en fonction du nombre de défauts produits par le recouvrement de cascades de collision, pour des irradiations aux ions Bi et Xe [100].

### 3.2.3.2 Croissance de zirconium sous irradiation

Sous irradiation, aux lacunes créées thermiquement, s'ajoutent les lacunes créées par les déplacements atomiques induits par les cascades de collision. Au niveau atomique, le coefficient de diffusion d'une espèce s'exprime comme :

$$D = \frac{1}{6} \Gamma d^2 \quad (3.13)$$

avec  $d$  la distance de saut atomique et  $\Gamma$  la fréquence de saut atomique. Pour la diffusion contrôlée par un mécanisme lacunaire,  $\Gamma$  est le produit de la concentration de lacunes par la fréquence de saut des lacunes. L'augmentation de la concentration de lacunes sous irradiation a donc comme conséquence directe l'augmentation du coefficient de diffusion puisque les lacunes peuvent changer plus facilement et plus fréquemment de site.

L'accélération de la croissance de zirconium sous irradiation ionique a été mise en évidence expérimentalement. L'oxydation d'une feuille de zirconium par contact avec un dépôt d' $\text{UO}_2$  sous flux neutronique représentatif des conditions REP à  $400^\circ\text{C}$  révèle une cinétique de croissance linéaire [101]. La feuille de zirconium de  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur s'oxyde entièrement en 62 heures (cf. figure 3.16). Dans le cas de la corrosion interne, cette vitesse correspondrait à une croissance de  $5\ \mu\text{m}$  de zirconium en 155 heures, soit 6,5 jours. L'étape de croissance rapide de la zirconium interne est donc cohérente avec une diffusion accélérée de l'oxygène sous irradiation ionique.

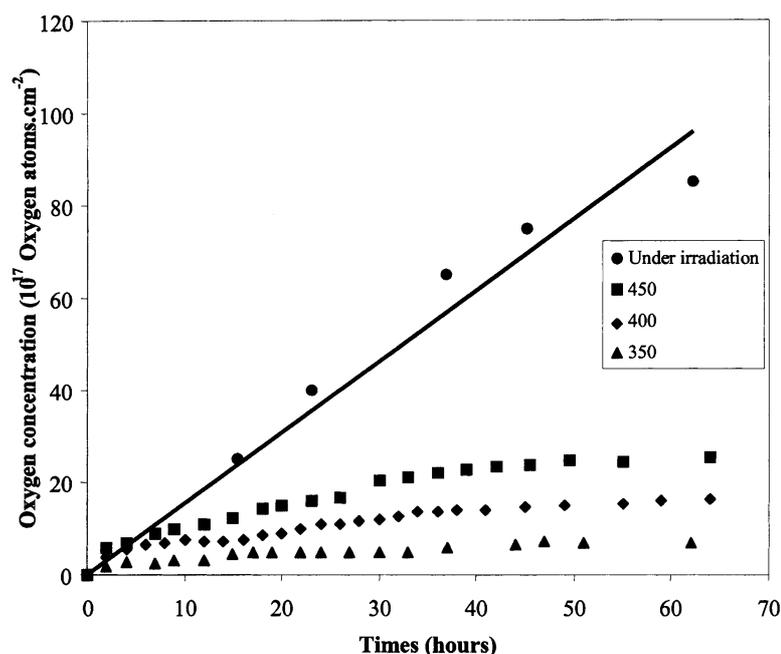


FIGURE 3.16 – Cinétiques d'oxydation sous irradiation et sous oxygène à  $400^\circ\text{C}$  et sous  $10^{-3}\ \text{Pa}$  [101].

### 3.3 Bilan

L'examen des conditions de formation de la zircone interne montre que :

- un contact fort entre la pastille et la gaine est une condition nécessaire à la formation de zircone,
- la concentration en lacunes induite par l'implantation des produits de fission dans la zircone explique sa croissance rapide sur les 5 premiers microns et sa structure entièrement quadratique.

L'examen des mécanismes de croissance connus de la zircone met à jour les points suivant :

- La zircone se rapproche le plus d'une couche de pré-transition dont la cinétique est contrôlée par la diffusion de l'oxygène non seulement dans la couche de zircone mais aussi dans le métal sous-jacent.
- Les contraintes mécaniques jouent un rôle dans la stabilité du régime de pré-transition mais peuvent aussi influencer la cinétique de croissance.

Les modélisations intégrant les contraintes dans le processus d'oxydation parviennent à expliquer les écarts à la loi parabolique lors de la pré-transition. Cependant, la proportion d'oxygène qui diffuse dans le métal n'est pas toujours prise en compte pour décrire cette cinétique, et est généralement négligée entre 300 et 600 °C [102], notamment parce que la diffusion de l'oxygène dans le métal est très lente aux températures considérées et parce que la nature cyclique de la cinétique conduit à une longueur de dissolution submicronique. Dans le cas où la zone d'oxygène dissous est importante, comme il est observé à haute température et dans le cas de la corrosion interne, cette zone et les contraintes qui s'y développent sont à intégrer dans la modélisation.

Etant donné l'hétérogénéité de la sollicitation induite par l'interaction mécanique pastille-gaine, présenté au chapitre 1, il en découle une première interrogation :

**Quel est le rôle des contraintes mécaniques sur la cinétique de croissance de la couche de zircone interne, en particulier celles générées lors de l'interaction mécanique pastille-gaine ?**

De plus, sous irradiation, la chimie de la pastille est contrôlée par le potentiel d'oxygène et les réactions tampons du molybdène et de la gaine (cf. 3.1.2). En retour, ce potentiel contrôle la possibilité d'oxyder ou non la gaine. Une deuxième interrogation en découle :

**Suivant le couple pastille-gaine, comment influe la cinétique de croissance de la zircone interne sur la chimie de la pastille, en particulier sur son potentiel d'oxygène ?**

Pour répondre à ces questions, nous allons maintenant mettre en place une modélisation du phénomène de corrosion interne, dont nous présentons la démarche au chapitre suivant.

# Chapitre 4

## Synthèse, périmètre de recherche et méthodologie de travail

### Objet du chapitre :

L'objectif de ce chapitre est de présenter la démarche adoptée pour modéliser la croissance de zircone interne sous irradiation. Après avoir synthétisé l'analyse bibliographique des précédents chapitres (cf. 4.1), on expose le choix d'un modèle thermodynamique couplant la diffusion de l'oxygène et les contraintes mécaniques dans la gaine et on justifie le traitement décorrélé de l'irradiation qui ne peut pas entrer dans un cadre thermodynamique (cf. 4.2). La démarche se décompose alors en deux étapes (cf. 4.3) :

1. une modélisation couplée diffusion/mécanique de la zircone interne qui prend en compte l'interaction mécanique pastille-gaine,
2. une modélisation simplifiée intégrant une transposition 1D des résultats des simulations précédentes ainsi que le recul des produits de fission et leurs effets sur la zircone.

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Equations du modèle</b>	<b>88</b>
<b>5.2</b>	<b>Adaptation du modèle au cas de la corrosion interne</b>	<b>91</b>
<b>5.3</b>	<b>Résolution numérique par éléments finis</b>	<b>93</b>
5.3.1	Notions sur la méthode des éléments finis	93
5.3.2	Prise en compte du couplage dans CAST3M	94
5.3.3	Gestion de la mobilité d'interface zircone/métal	95
<b>5.4</b>	<b>Données physiques</b>	<b>98</b>
5.4.1	Diffusion	98
5.4.2	Propriétés mécaniques	99
5.4.3	Coefficient d'expansion chimique	101

---

## 4.1 Synthèse

### 4.1.1 Phénoménologie

La couche de zircone interne, cause d'adhérence pastille-gaine à fort taux de combustion, présente des caractéristiques originales et exceptionnelles, comparées à d'autres formes d'oxydation des alliages de zirconium :

- une stabilité chimique élevée, même à des épaisseurs pour lesquelles la déstabilisation de la phase quadratique est largement activée,
- une très bonne stabilité mécanique qui permet à la couche de rester protectrice pendant sa croissance et de ne pas rompre au retour à froid,
- la possibilité de développer une morphologie particulière en surface qui permet l'accrochage mécanique avec la surface de la pastille.

Elle se présente sous la forme d'une couche globalement compacte, entièrement quadratique et implantée de produits de fission. La zircone interne se rapproche le plus d'une zircone stabilisée en phase quadratique par dopage chimique ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) qui possède aussi une très bonne stabilité chimique et mécanique.

### Scénario de croissance

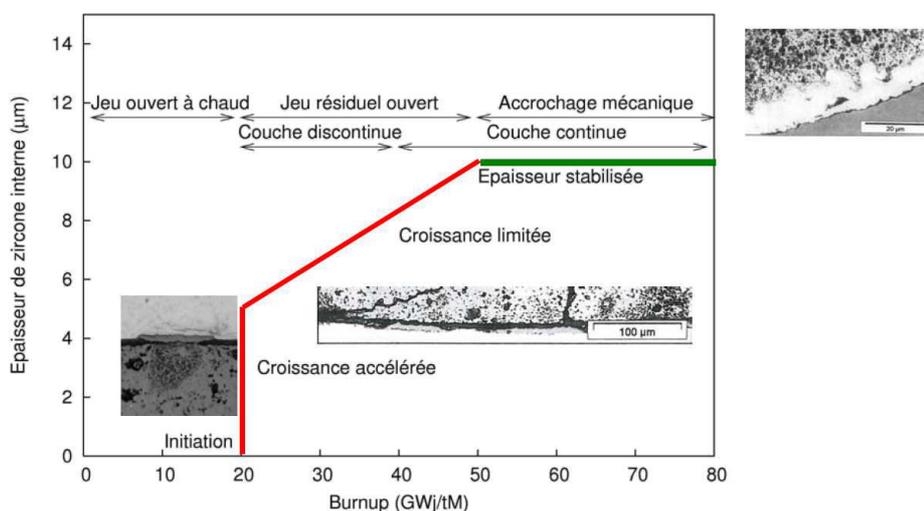


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de la cinétique de croissance de zircone interne.

La zircone interne se développe suivant 3 étapes schématisées figure 4.1 :

1. une formation au contact local pastille-gaine sous forme d'îlots d'épaisseur 5 µm,
2. une croissance lente, entre 5 et 10 µm d'épaisseur, accompagnée d'un développement latéral progressif, concomittante à l'étape de "contact faible" pastille-gaine, pendant laquelle l'interaction mécanique entre la pastille et la gaine induit de fortes concentrations de contrainte en peau interne de gaine,
3. une épaisseur stabilisée qui pourrait être à la fois le résultat d'une diffusion gênée par les pores et les fissures proches de l'interface zircone/métal et/ou d'une difficulté à mesurer précisément

cette épaisseur. Cette dernière étape est concomitante à l'adhérence forte entre la pastille et la gaine (non réouverture du jeu) par accrochage mécanique qui a lieu pendant la phase de "contact fort" pastille-gaine.

## Critère d'adhérence

D'après les observations de la couche de corrosion, il existe deux modes principaux d'adhérence pastille-gaine (cf. 2.3).

- Une adhésion chimique causée par la réaction de composés (Cs-U-Zr-O) avec la zircone interne. En REP, ce mode ne semble pas suffisant à lui seul pour expliquer la non réouverture du jeu.
- Un accrochage morphologique entre les replis de la surface de zircone interne et la périphérie de la pastille qui s'accommoderait dans les espaces créés par les replis.

Ce dernier mode est suffisant pour expliquer l'adhérence forte entre la pastille et la gaine, même locale. La zircone semble présenter une meilleure ténacité que la périphérie de la pastille : c'est cette dernière qui fissure circonférentiellement au retour à froid et le combustible reste accroché à la zircone. Ces replis se développent vers le troisième cycle, c'est-à-dire avant la phase de contact fort qui débute vers 50 GWj/tM et pendant laquelle la pastille épouse entièrement la surface interne de gaine et lui impose ses déformations. On peut donc considérer que le jeu ne se réouvre pas une fois la phase de contact fort établie.

### 4.1.2 Couplages et mécanismes à considérer pour la modélisation de la corrosion interne

L'interface pastille/gaine est l'environnement d'interaction de la pastille avec la gaine. La zircone interne qui s'y développe constitue alors une couche d'interactions thermique, mécanique et chimique. Dans l'optique de modéliser la corrosion interne, il faut considérer le fait que ces interactions sont couplées :

- **couplage thermo-mécanique** : la température influe sur la fermeture du jeu pastille-gaine qui, en retour, améliore la conduction thermique entre la pastille et la gaine.
- **couplage thermo-chimique** : la cinétique de croissance lente de la zircone dépend de la température en face interne de gaine. En retour, l'épaisseur croissante de zircone dégrade la conduction thermique entre la pastille et la gaine.
- **couplage mécano-chimique** : l'accrochage progressif de la zircone à la surface de la pastille modifie les conditions de contact et d'adhérence entre la pastille et la gaine. Il est licite de se demander si, en retour, ces conditions mécaniques ont un impact sur la croissance de la zircone.

Le couplage entre interactions thermiques et mécaniques est déjà bien maîtrisé et modélisé dans les codes de calculs thermomécaniques crayons, tel CYRANO3. On utilisera donc les résultats d'un calcul crayon comme données directement utilisables pour la modélisation de la corrosion interne.

Le couplage entre interactions thermiques et chimiques est à envisager. D'une part, il faut considérer l'impact de l'épaisseur de zircone interne sur le comportement thermique du crayon. L'application de la solution de l'équation de Fourier à la zircone interne en régime permanent (cf. équation 1.3) pour une puissance linéique de 200 W/cm, une conductivité thermique de la zircone de 1 W/m/K et

une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  indique une augmentation de température en face interne de gaine inférieure à 10 K, ce qui reste dans l'intervalle d'incertitude de calcul des températures de gaine. L'épaisseur de zircone aurait donc une influence négligeable sur la thermique du crayon. D'autre part, il faut considérer l'impact du comportement thermique du crayon sur la cinétique de croissance de la zircone, en particulier l'impact du gradient de température radial dans la gaine.

Le couplage entre interactions mécaniques et chimiques constitue un intérêt certain, puisqu'il n'existe pas d'études expérimentales sur le lien entre la croissance de zircone interne et les contraintes mécaniques développées en face interne de gaine lors de l'interaction mécanique pastille-gaine. Enfin, il ne faut pas oublier que cette couche se développe sous irradiation dont il faudra aussi tenir compte des effets.

En plus de ces couplages, il faut intégrer le mécanisme de croissance commun identifié par la comparaison faite entre corrosion interne et externe (cf. 3.2.1) :

- diffusion de l'oxygène dans la zircone par mécanisme lacunaire, préférentiellement aux joints de grain,
- croissance progressive de zircone à l'interface zircone/métal,
- diffusion de l'oxygène par mécanisme interstitiel.

Il ne faut pas non plus négliger l'implantation des produits de fission dont la modélisation permettra d'estimer les effets induit par l'irradiation *via* la concentration en lacunes ou le niveau d'endommagement qu'ils provoquent.

## 4.2 Périmètre de recherche

Dans cette section, on pose le cadre de la modélisation de la croissance de zircone interne qui doit intégrer les contraintes mécaniques et les effets de l'implantation des produits de fission. On fait le choix d'un modèle de couplage mécano-chimique (cf. 4.2.1) et on explicite la façon de traiter l'irradiation (cf. 4.2.2)

### 4.2.1 Choix d'un modèle de corrosion

#### 4.2.1.1 Les modèles de corrosion des gaines des crayons combustibles

Les modèles de corrosion de la gaine en réacteur sont généralement classés en 3 catégories : les modèles empiriques, semi-empiriques et mécanistes. Les plus répandus sont les modèles semi-empiriques (modèles MATPRO, EPRI, COCHISE [66]) dont les paramètres sont identifiés d'après une base de données expérimentales obtenue en autoclave, en boucle et en réacteur. Ils incluent des expressions phénoménologiques des cinétiques pré- et post-transitoires telles que celles représentées par les équations 3.9 et 3.10, ainsi que certains effets importants (présence d'hydrures, flux de chaleur, etc.). Même si ces modèles sont validés pour un certain domaine d'utilisation, le manque de consensus qui existe au sein de la communauté scientifique au sujet de la compréhension des mécanismes de corrosion à intégrer et de l'interprétation des données expérimentales est à l'origine de la disparité des prédictions quand ces modèles sont extrapolés à d'autres conditions.

A l'inverse de ces modèles dits phénoménologiques, des modèles thermodynamiques ont été développés pour rendre compte des différentes cinétiques expérimentales d'oxydation du zirconium à

partir des mécanismes identifiés. Généralement, ces modèles sont conçus sur des schémas classiques basés sur les lois de Fick. Les déformations mécaniques sont supposées ne pas interagir avec le processus diffusif et sont estimées indépendamment de la réaction d'oxydation.

Comme nous avons identifié un mécanisme d'oxydation et que nous avons peu de mesures pour constituer une base de données validant efficacement un modèle phénoménologique, nous privilégions l'utilisation d'un modèle thermodynamique qui intègre les contraintes mécaniques. C'est donc naturellement que nous proposons d'appliquer le modèle de couplage diffusion/mécanique développé à l'ICB (Université de Bourgogne) pour notre étude de la corrosion interne. Ce modèle est basé sur la thermodynamique des processus irréversibles.

#### 4.2.1.2 Thermodynamique des processus irréversibles

Fick a proposé une relation de proportionnalité entre le flux de diffusion et le gradient de concentration, par analogie avec la loi de l'écoulement de la chaleur de Fourier. Toutefois, la loi de Fick est mise en échec dans nombre d'expériences. Darken montre que dans le cas de la diffusion entre un alliage Fe-C et un alliage Fe-C-Si de même teneur en carbone, une redistribution du carbone s'opère, alors que la loi de Fick ne prévoit aucune diffusion de cet élément. Cette expérience s'explique par le fait qu'un système isotherme non soumis à des forces extérieures est en équilibre thermodynamique lorsque son enthalpie libre est minimale, c'est-à-dire lorsque les potentiels chimiques de ses constituants sont constants. Un flux de diffusion va donc naître sous l'action du gradient de potentiel chimique, ce qu'on écrit :

$$J = -L\nabla\mu \quad (4.1)$$

De plus, on sait qu'un gradient de température (effet Soret), ou qu'un potentiel électrique (électromigration) ou qu'un gradient de contrainte (effet Gorski) peut produire une redistribution des éléments. La thermodynamique des processus irréversibles permet de prévoir les flux de diffusion dans de tels conditions hors d'équilibre. Elle permet d'établir des équations dites "phénoménologiques" les plus générales couplant les phénomènes irréversibles<sup>1</sup> tels qu'un flux de matière, de chaleur..., aux causes qui leur donnent naissance : le gradient de concentration, de température...

Pour traiter les phénomènes irréversibles dans un système hors équilibre, on se donne un jeu de variables internes (généralement la température, la pression d'équilibre, le potentiel chimique de chaque espèce). A partir des deux premiers principes de la thermodynamique (conservation de l'énergie et non-conservation de l'entropie), on dérive une expression de la dissipation intrinsèque, qui se met sous la forme d'une somme de produits scalaires de flux  $J_i$  et de forces thermodynamiques  $F_i$  qui sont exprimées en fonction des variables du système :

$$\mathcal{D} = \sum_i J_i F_i \quad (4.2)$$

D'après cette équation, d'un point de vue théorique, si toutes les forces sont nulles, la dissipation est nulle et il n'y a pas de processus irréversibles. Les flux qui les caractérisent sont donc tous nuls aussi. De plus, on sait que les forces sont la cause qui donne naissance aux flux. On exprime alors les flux comme un développement en série des forces à l'ordre un. Expérimentalement, l'approximation

---

1. On appelle processus irréversible une transformation d'un système dans laquelle une modification finie d'un milieu extérieur est nécessaire pour inverser le sens de la transformation. A l'inverse, on appelle processus réversible une transformation d'un système telle qu'il suffit d'une modification infiniment petite du milieu extérieur pour produire la transformation inverse.

linéaire se révèle généralement suffisante pour les phénomènes de transport. Les flux s'expriment alors sous la forme suivante, appelée équation phénoménologique :

$$J_i = \sum_k L_{ik} F_k \quad (4.3)$$

où les coefficients  $L_{ik}$  sont appelés coefficients phénoménologiques et sont indépendants des forces. Les coefficients non diagonaux  $L_{ik}$  avec ( $i \neq k$ ) assurent le couplage entre les différentes forces thermodynamiques. On postule les relations d'Onsager selon lesquelles  $L_{ik} = L_{ki}$ . Par identification avec les lois phénoménologiques connues (loi de Fick, loi de Fourier, loi d'Ohm), on identifie les coefficients diagonaux  $L_{ii}$ . Les coefficients non diagonaux doivent être déterminés expérimentalement, comme c'est le cas, par exemple, pour la "chaleur de transport" qui couple le flux de chaleur au flux de matière (effet Soret).

Certains couplages ne sont pas autorisés par le principe de symétrie de Curie, qui impose que les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans leurs effets. Ainsi, une force thermodynamique scalaire ne peut pas provoquer un flux vectoriel.

#### 4.2.2 Traitement des effets d'irradiation

L'irradiation a pour conséquence d'altérer la stabilité d'un matériau, en favorisant certains processus : diffusion accélérée, dissolution de précipités, augmentation du désordre ou ré-organisation, nucléation, formation de nouvelles phases, ségrégation, changements morphologiques. Le matériau est alors dans un état méta-stable : l'état atteint n'est pas un état d'équilibre thermodynamique mais un pseudo-état permanent. En toute rigueur, la prédiction de l'état d'un matériau sous irradiation devrait donc se faire dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles. Il faut alors faire le choix d'une variable force et d'une variable flux, afin d'exprimer la dissipation totale du système.

Le flux d'irradiation (de neutrons, de produits de fission) est parfois suggéré comme candidat potentiel. Cependant, il est difficile de définir une température d'équilibre à partir de ce flux (énergie de l'ordre de 10 à 100 MeV) ainsi qu'un potentiel chimique associé aux défauts ponctuels induits par irradiation. La force thermodynamique associée à ce flux, reliée au gradient de potentiel chimique, ne peut donc pas être définie. De plus, les modifications introduites à l'échelle atomique par la production de défauts ponctuels violent l'hypothèse d'équilibre local qui sous-tend la thermodynamique des processus irréversibles. Cette hypothèse stipule qu'on peut considérer le système comme un ensemble de cellules suffisamment petites pour supposer que l'équilibre soit atteint dans chaque cellule et en même temps suffisamment grandes pour permettre l'échange de matière et d'énergie entre cellules voisines qui ont chacune atteint un état d'équilibre différent. Dans les matériaux irradiés, les défauts ponctuels sont créés par une source extérieure au système et sans flux inverse permettant d'équilibrer le système à l'échelle locale.

On est donc contraint de dissocier le traitement du couplage mécano-chimique de celui des effets de l'irradiation. D'un point de vue cristallographique, on considère que la zircone est stabilisée dans sa phase quadratique dès le début de sa croissance. D'un point de vue cinétique, on considère que les 5 premiers microns de zircone interne se forment instantanément et on modélise la croissance de zircone à partir de cette épaisseur. On propose donc dans la suite une modélisation de l'étape de croissance lente.

## 4.3 Méthodologie de travail

La modélisation d'un phénomène multi dimensionnel, comme la corrosion interne, dans un code 1,5D, comme CYRANO3, suit la démarche générale suivante :

1. Modélisation en 2 ou 3D du phénomène dans son environnement, constituant le “modèle de référence”.
2. Modélisation 1D radiale constituant le “modèle 1D équivalent”, implémenté dans le code.
3. Recalage des paramètres du modèle 1D pour retrouver les résultats du modèle de référence.

Cette démarche permet de proposer une modélisation adéquate de la corrosion interne, compatible avec les exigences d'un code de calcul industriel. La modélisation de référence sera basée sur une approche couplée mécano-chimique, telle qu'elle est développée au laboratoire ICB de l'Université de Bourgogne. Afin de pouvoir être partagé au sein de la plateforme PLEIADES (cf. 1.2.2.1), le modèle équivalent est implémenté sous forme d'un composant informatique. L'approche “composant” permet une intégration souple et modulaire dans une chaîne de calcul industriel. Pour notre étude, ce composant sera utilisé dans la chaîne de calcul thermochimique développée à EDF R&D par Nathalie Barnel qui intègre un code de neutronique, permettant d'accéder au bilan matière dans la pastille en cours d'irradiation, et un code de thermochimie, permettant d'évaluer les phases chimiques en équilibre thermodynamique.

La démarche choisie est donc la suivante :

1. Modélisation du régime de croissance lente de la zircone interne en couplant la diffusion d'oxygène aux contraintes mécaniques, afin d'évaluer le rôle de la mécanique sur la cinétique de croissance. On privilégie la représentation  $2D(r, \theta)$  qui permet de considérer les ouvertures de fissures radiales, paramètre d'ordre un dans l'évaluation de la concentration de contraintes en peau interne de gaine (cf. partie II).
- 2.a. Transposition des résultats de simulation à une représentation 1D simplifiée.
- 2.b. Développement d'un composant informatique qui calcule la répartition 1D des espèces (diffusion d'oxygène, recul des produits de fission) dans la pastille et dans la gaine au cours de l'irradiation et intégrant la transposition 1D de la modélisation précédente, afin d'estimer l'impact de la corrosion interne sur la chimie de la pastille (cf. partie III).
3. Application de la modélisation à 3 concepts de gaine : une gaine standard, une gaine pré-oxydée, une gaine avec un liner en face interne.

A cette démarche de modélisation, viennent s'ajouter une validation de la modélisation par comparaison avec des mesures expérimentales pré-existantes, ainsi qu'une proposition d'expériences contribuant à améliorer les connaissances de la corrosion interne.

A notre connaissance, il n'existe pas de modélisation de la corrosion interne intégrant un couplage mécano-chimique et traitant de l'implantation des produits de fission dans la zircone. Cette démarche constitue donc une contribution originale au sujet.



## **Deuxième partie**

# **Modélisation couplée diffusion/mécanique de la corrosion interne**

**Des mécanismes à la modélisation**



# Chapitre 5

## Modèle couplé diffusion/mécanique

### Objet du chapitre :

Dans ce chapitre, on présente le modèle utilisé pour simuler la croissance de zirconium en considérant un couplage entre la diffusion et la mécanique : le flux d'oxygène dépend des contraintes mécaniques qui sont générées à la fois par l'oxygène mais aussi par les sollicitations extérieures. En partant de l'énergie interne du système, on explicite l'équation du flux d'oxygène (cf. 5.1). Cette équation est ensuite adaptée au problème de la croissance de zirconium interne (cf. 5.2). Afin de résoudre simultanément les équations de diffusion de l'oxygène et les équations de la mécanique, on a recours au code de calcul par éléments finis CAST3M qui permet non seulement d'intégrer un tel couplage, mais aussi de gérer numériquement la mobilité de l'interface zirconium/métal lors de la croissance de la zirconium (5.3).

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Gaines étudiées . . . . .</b>	<b>105</b>
<b>6.2</b>	<b>Croissance axisymétrique sous gradient de température pour la gaine standard</b>	<b>106</b>
6.2.1	Mise en données . . . . .	107
6.2.2	Résultats . . . . .	108
<b>6.3</b>	<b>Calculs de référence . . . . .</b>	<b>109</b>
6.3.1	Diffusion 2D( $r, \theta$ ) avec effet de point triple . . . . .	111
6.3.2	Croissance axisymétrique avec pression équivalente . . . . .	115
<b>6.4</b>	<b>Formation des replis : Instabilités dimensionnelles en surface de zirconium . . . . .</b>	<b>120</b>
<b>6.5</b>	<b>Synthèse : influence de l'interaction mécanique pastille-gaine sur la cinétique de croissance de la zirconium interne . . . . .</b>	<b>123</b>

---

## 5.1 Equations du modèle

Le modèle que nous allons utiliser reprend l'approche initiée par Larché et Cahn [103, 93, 104] et développée dans le cas de l'oxydation du zirconium pour un comportement élastique en condition isotherme par I. Desvignes [94], J. Favergeon [105], S. Garruchet [106] et L. Raceanu [98] au laboratoire ICB. D'après l'analyse du mécanisme de croissance de la zircone interne (cf. 3.2.1.3), la diffusion de l'oxygène dans la zircone se fait préférentiellement aux joints de grain. Comme le modèle suivant n'est applicable que dans le cas d'une diffusion volumique, on l'utilisera pour simuler uniquement la diffusion de l'oxygène en interstitiel dans le métal.

Pour la notation des équations qui suivent, on utilise la convention d'Einstein qui permet de simplifier l'écriture des sommations et des dérivées partielles.

### Potentiel de diffusion

On considère une espèce interstitielle, qui diffuse en solution solide dans une matrice. On associe à cette espèce un potentiel de diffusion, notion introduite par Larché et Cahn [93]. Ce potentiel est une généralisation du potentiel chimique, il intègre les contraintes mécaniques.

Larché et Cahn définissent l'énergie interne totale du système par sa différentielle :

$$de = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^{tot} + T ds + \mu dc \quad (5.1)$$

avec  $e$  la densité d'énergie interne ( $J/m^3$ ),  $\sigma_{ij}$  les composantes du tenseur des contraintes (Pa),  $\varepsilon_{ij}^{tot}$  les composantes du tenseur des déformations totales,  $T$  la température (K),  $s$  la densité d'entropie du système ( $J/m^3/K$ ),  $\mu$  le potentiel de diffusion ( $J/mol$ ) et  $c$  la concentration ( $mol/m^3$ ) de l'espèce diffusante.

On introduit ensuite la fonction d'état suivante, obtenue par transformée de Legendre :

$$\Phi = e - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^{tot} - Ts \quad (5.2a)$$

$$\text{et sa différentielle : } d\Phi = \mu dc - \varepsilon_{ij}^{tot} d\sigma_{ij} - s dT \quad (5.2b)$$

Les variables internes naturelles de cette fonction sont  $c$ ,  $\sigma_{ij}$  et  $T$ . Elles sont reliées à leurs variables conjuguées par les dérivées partielles du potentiel thermodynamique  $\Phi$  :

$$\mu = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial c} \right)_{\sigma_{ij}, T}, \varepsilon_{ij}^{tot} = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{c, T, \sigma_{kl} \neq ij} \quad \text{et } s = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{c, \sigma_{ij}} \quad (5.3)$$

L'égalité de Schwartz permet d'obtenir les relations de Maxwell entre les dérivées partielles suivantes :

$$\left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{tot}}{\partial c} \right)_{T, \sigma_{kl}} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{c, T, \sigma_{kl} \neq ij} \quad (5.4a)$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c, \sigma_{kl}} = - \left( \frac{\partial s}{\partial c} \right)_{T, \sigma_{kl}} \quad (5.4b)$$

$$\left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{tot}}{\partial T} \right)_{c, \sigma_{kl}} = \left( \frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{c, T, \sigma_{kl} \neq ij} \quad (5.4c)$$

En condition isotherme, il ne reste plus que la première équation (5.4a), qui, après intégration, permet d'écrire :

$$\mu(c, \sigma_{ij}) = \mu(c, 0) - \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{tot}}{\partial c} \right)_{T, \sigma_{kl}} \cdot \sigma_{ij} \quad (5.5)$$

avec  $\mu(c, 0)$  le potentiel de diffusion à contraintes nulles. Larché a montré que ce potentiel est égal au potentiel chimique  $\mu(c)$ . Dans le cas d'une solution diluée idéale, le potentiel chimique peut se mettre sous la forme :

$$\mu(c) = \mu^0 + RT \ln(c) \quad (5.6)$$

où  $\mu^0$  est le potentiel chimique de référence de l'espèce diffusante.

Si on considère une loi de comportement thermo-élasto-chimique, la déformation totale peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon_{ij}^{tot} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^{th} + \varepsilon_{ij}^{ch} \quad (5.7)$$

–  $\varepsilon_{ij}^e$  est la déformation élastique, reliée à la contrainte par sa loi de comportement élastique linéaire :

$$\varepsilon_{ij}^e = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (5.8)$$

avec  $S_{ijkl}$  le tenseur de souplesse.

–  $\varepsilon_{ij}^{th}$  est la déformation thermique, prise indépendante de la concentration en oxygène.

–  $\varepsilon_{ij}^{ch}$  est la déformation chimique induite par l'espèce diffusante dans la matrice. C'est une déformation libre de contraintes, analogue de la déformation thermique en thermoélasticité, qui traduit la déformation induite par un changement de concentration.

En combinant les équations (5.5) à (5.8), et en considérant une concentration exprimée en  $\text{kg/m}^3$ , le potentiel de diffusion se met sous la forme <sup>1</sup> :

$$\mu(c, \sigma_{ij}) = \mu^0 + RT \ln(c) - M_0 \left\{ \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right\} \quad (5.9)$$

avec  $M_0$  la masse molaire de la matrice et  $\eta_{ij}$  le coefficient d'expansion chimique défini par :

$$\eta_{ij} = \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{ch}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \quad (5.10)$$

1. On normalise la concentration molaire de l'interstitiel ( $\text{mol/m}^3$ ) par la molalité du solide ( $\text{mol/kg}$ ) afin de s'affranchir du changement de volume du solide avec la concentration en interstitiel.

$$c(\text{kg/m}^3) = \frac{c(\text{mol/m}^3)}{n_0/m_0} = c(\text{mol/m}^3) \times M_0$$

avec  $n_0$  le nombre de moles de sites contenu dans une masse  $m_0$  du solide.

## Flux de diffusion

Le flux est obtenu par extension du formalisme utilisé par Einstein et Darken au potentiel de diffusion :

$$\vec{J} = -B\vec{\nabla}\mu \quad (5.11)$$

avec  $B$  la mobilité, prise égale à  $B = \frac{Dc}{RT}$  dans le cas d'une solution interstitielle.

Le flux s'exprime alors par :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c + \frac{DM_0}{RT}c\vec{\nabla} \left\{ \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl}\sigma_{ij} + \eta_{ij}\sigma_{ij} \right\} \quad (5.12)$$

Cette expression permet de prendre en compte l'anisotropie élastique des gaines en alliage de zirconium.

Dans le cas où on suppose que le tenseur de souplesse est indépendant de la concentration, cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\vec{J} = -D \left\{ 1 - \frac{M_0}{RT}c \left( \frac{\partial \eta_{ij}\sigma_{ij}}{\partial c} \right) \right\} \vec{\nabla}c \quad (5.13)$$

ce qui permet de définir un coefficient de diffusion apparent, qui dépend de la concentration et des contraintes mécaniques :

$$D_{app} = D \left\{ 1 - \frac{M_0}{RT}c \left( \frac{\partial \eta_{ij}\sigma_{ij}}{\partial c} \right) \right\} \quad (5.14)$$

Sur la base de la thermodynamique des processus irréversible et d'après les hypothèses de Larché-Cahn, cette expression du flux a plus récemment été élargie à la forme [106, 107] :

$$\vec{J} = -D \left\{ 1 - \frac{M_0}{RT}c \left( \frac{\partial \eta_{ij}\sigma_{ij}}{\partial c} - \frac{\eta_{ij}\sigma_{ij}}{c} \right) \right\} \vec{\nabla}c \quad (5.15)$$

## Conservation de la matière

On exprime la conservation de la matière dans chaque phase (zircone et métal) par son expression usuelle (avec  $t$  le temps) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} \quad (5.16)$$

## Equilibre mécanique

Dans l'hypothèse des petites déformations, on définit la déformation totale par :

$$\epsilon_{ij}^{tot} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \quad (5.17)$$

avec  $\vec{u}$  le vecteur déplacement.

Puisque le temps de relaxation de la diffusion est nettement supérieur à celui des contraintes, on suppose que l'équilibre mécanique local est atteint à chaque instant (approximation quasi-statique), ce qui se traduit, en l'absence de forces volumiques, par :

$$\text{div} (\boldsymbol{\sigma}_{ij}) = 0 \quad (5.18)$$

Les inconnues du problème sont la concentration  $c$  et les 3 composantes du vecteur déplacement, qui sont obtenues par résolution des équations (5.16) et (5.17). D'après l'expression du flux (5.12), il est plus pratique de résoudre les équations de la mécanique en contraintes. Pour cela, on utilise les équations de compatibilité de Beltrami-Mitchell :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij,kk}^{tot} + \boldsymbol{\varepsilon}_{kk,ij}^{tot} - \boldsymbol{\varepsilon}_{ik,jk}^{tot} - \boldsymbol{\varepsilon}_{jk,ik}^{tot} = 0 \quad (5.19)$$

Le système d'équations est alors constitué de 7 équations pour 6 inconnues en contrainte et une en concentration. Pour que le problème soit bien posé, il faut rajouter des conditions aux limites. La connaissance de l'état initial permettra alors de déterminer simultanément l'évolution temporelle des contraintes et de la concentration.

## 5.2 Adaptation du modèle au cas de la corrosion interne

La croissance de zircone est un problème de diffusion avec changement de phase, constitué de 2 domaines, la zircone et le métal, qui possèdent chacun leurs propres paramètres diffusifs et mécaniques.

### Vitesse de croissance

La vitesse de croissance de la zircone est donnée par l'équation de Stefan :

$$v = \vec{v} \cdot \vec{n} = \frac{[\vec{J}] \cdot \vec{n}}{[c]} \quad (5.20)$$

avec  $\vec{n}$  la normale à l'interface,  $\vec{v}$  la vitesse de l'interface,  $[\vec{J}]$  la différence de flux d'oxygène à l'interface et  $[c]$  le saut de concentration en oxygène à l'interface.

Cette équation demande de déterminer les flux d'oxygène dans les 2 domaines.

### Flux dans la zircone

Dans la zircone, les travaux de Favergeon [105] ont montré que le couplage avec les contraintes est négligeable. De plus, la diffusion aux joints de grain est prépondérante aux températures considérées. Le flux se ramène alors à une loi de Fick (cas sans couplage avec la mécanique) :

$$\vec{J}_{ox} = -D_{ox} \vec{\nabla} c \quad (5.21)$$

avec  $D_{ox}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone.

## Flux dans le métal

Dans le métal, il faut établir quelle expression entre (5.13) et (5.15) est la plus à même de prendre en compte un couplage entre diffusion et mécanique. Pour cela, on propose de résoudre le problème de façon analytique dans un cas simplifié. Comme l'épaisseur de zircone interne est très petite devant l'épaisseur de la gaine, on peut assimiler le problème à une diffusion d'oxygène 1D dans un milieu semi-infini. On considère que le métal a un comportement élastique isotrope indépendant de la concentration, que le tenseur  $\eta_{ij} = \eta \mathbb{I}$  est isotrope et que la concentration en oxygène est nulle à l'infini. Les équations de Beltrami-Mitchell permettent d'écrire [93] :

$$\nabla^2 \left( Tr(\sigma_{ij}) + \frac{2\eta Ec}{1-\nu} \right) = 0 \quad (5.22)$$

avec  $E$  le module d'Young du métal et  $\nu$  son coefficient de Poisson. On en déduit alors la trace du tenseur des contraintes :

$$Tr(\sigma_{ij}) = -\frac{2\eta Ec}{1-\nu} + \sigma_\infty \quad (5.23)$$

avec  $\sigma_\infty$  la trace de la contrainte à l'infini, qu'on suppose non nulle afin de prendre en compte une contrainte moyenne dans la gaine.

On estime maintenant les deux coefficients apparents de diffusion des équations de flux (5.13) et (5.15) respectivement, sous la forme de leur variation relative avec le coefficient nominal  $D$  :

$$\frac{D_{app}^{(1)} - D}{D} = -\frac{M_0}{RT} c \left( \frac{\partial \eta_{ij} \sigma_{ij}}{\partial c} \right) = -\frac{M_0}{RT} \eta c \left( \frac{\partial Tr(\sigma_{ij})}{\partial c} \right) = \frac{M_0}{RT} \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} c \quad (5.24a)$$

$$\frac{D_{app}^{(2)} - D}{D} = -\frac{M_0}{RT} c \left( \frac{\partial \eta_{ij} \sigma_{ij}}{\partial c} - \frac{\eta_{ij} \sigma_{ij}}{c} \right) = -\frac{M_0}{RT} \eta c \left( \frac{\partial Tr(\sigma_{ij})}{\partial c} - \frac{Tr(\sigma_{ij})}{c} \right) = \frac{M_0}{RT} \eta \sigma_\infty \quad (5.24b)$$

Pour l'équation (5.24a), la variation maximale estimée sur le coefficient de diffusion est de 35%<sup>2</sup>, alors que pour l'équation (5.24b), cette variation est de 2,4% pour  $\sigma_\infty = 100$  MPa (ordre de grandeur en fonctionnement normal). Il est donc pertinent d'utiliser l'expression (5.12) plutôt que (5.15), dont les termes en gradient de contrainte et en contrainte ont tendance à s'annuler.

Ainsi, dans le métal, on utilisera l'expression du flux suivante :

$$\vec{J}_{met} = -D_{met} \vec{\nabla} c + \frac{D_{met} M_0}{RT} c \vec{\nabla} \left\{ \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right\} \quad (5.25)$$

avec  $D_{met}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal.

Par la suite, on nommera :

- "terme fickien" :  $-D_{met} \vec{\nabla} c$ , en référence à la loi de Fick,
- "terme de couplage mécano-chimique" :  $\frac{D_{met} M_0}{RT} c \vec{\nabla} \left\{ \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right\}$ ,

2. En prenant  $c = c_s = 464 \text{ kg/m}^3$ ,  $M_0 = 91 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ,  $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ ,  $\eta = 1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $E = 72 \text{ GPa}$  à  $400^\circ \text{C}$  et  $\nu = 0,3$ .

$$- \text{“terme de contrainte”} : \left\{ \left( \frac{\partial \mathcal{S}_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right\}.$$

### Condition limite en surface de zirconium pour la diffusion

D’après l’analyse des mécanismes (cf. chapitre 3), la pastille ne limite pas la réaction d’oxydation de la gaine en face interne. On considère donc une condition de Dirichlet en surface de zirconium, en prenant la concentration égale à celle de la zirconium stœchiométrique.

## 5.3 Résolution numérique par éléments finis

A la suite des travaux antérieurs effectués au laboratoire ICB [94, 105, 106, 98], le choix de la méthode de résolution des équations précédentes s’est naturellement porté vers la méthode des éléments finis par l’utilisation du code de calcul thermomécanique généraliste CAST3M (version 2006). Outre le fait que ce code permet d’utiliser un nombre très varié de lois de comportement mécanique (thermo-élastiques linéaires et non-linéaires en régime statique ou dynamique, visco-plasticité, fluage...) et de traiter un grand nombre de problèmes thermiques (linéaires et non-linéaires en régime stationnaire ou transitoire) en 1, 2 ou 3D, il présente l’avantage d’être un code semi-ouvert dans lequel l’utilisateur peut développer ses propres procédures. On présente dans les paragraphes suivants la méthode des éléments finis (cf 5.3.1) et les méthodes utilisées pour prendre en compte le couplage diffusion/mécanique (cf. 5.3.2) et simuler la croissance de zirconium (cf. 5.3.3) dans le cas d’un comportement élastique.

### 5.3.1 Notions sur la méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis se décompose selon la démarche suivante :

1. Diviser une structure en éléments finis (lignes, surfaces, volumes) qui constituent des sous domaines élémentaires.
2. Représenter les inconnues du problème comme une combinaison linéaire de fonctions des coordonnées d’espace, caractéristiques de l’élément utilisé.
3. Définir un type de comportement pour chaque domaine (thermique isotrope, élastique anisotrope...) et les paramètres matériaux associés.
4. Discrétiser spatialement les équations considérées (équation de la chaleur aux nœuds des éléments, équation mécanique aux points de gauss).
5. Résoudre le système d’équations linéaires obtenu dans chaque élément, en tenant compte des conditions de continuité entre les nœuds communs à plusieurs éléments et des conditions aux limites (blocages, sollicitations).

Dans le cas d’un calcul demandant une résolution incrémentale (cas d’un matériau visco-plastique ou d’un chargement dépendant du temps), il faut utiliser une discrétisation temporelle (procédure de calcul “pas à pas” implémentée dans le code) et résoudre le problème à chaque pas de temps. Les conditions initiales de chaque pas sont prises égales à la solution du pas de temps précédent. La thermique est d’abord résolue, puis la mécanique. Dans le cas de matériaux non-linéaires, le calcul est itéré plusieurs fois à l’intérieur de la résolution thermique ou mécanique (boucle de convergence)

jusqu'à la précision souhaitée.

Pour un calcul thermique, le système d'équation à résoudre peut se mettre sous la forme suivante :

$$\underline{\underline{C}} \cdot \dot{\underline{T}} + \underline{\underline{K}} \cdot \underline{T} = \underline{Q} \quad (5.26)$$

avec  $\underline{T}$  le vecteur températures au nœuds,  $\dot{\underline{T}}$  la dérivée temporelle des températures aux nœuds,  $\underline{\underline{C}}$  la matrice de capacité,  $\underline{\underline{K}}$  la matrice de conductivité complétée de la matrice de blocages thermiques et  $\underline{Q}$  le flux de chaleur intégré aux nœuds.

Dans nos simulations, cette équation est résolue par la théta-méthode :

$$\frac{1}{\Delta t} \underline{\underline{C}} \cdot (\underline{T}^{n+1} - \underline{T}^n) + \underline{\underline{K}} (\theta \underline{T}^{n+1} - (1 - \theta) \underline{T}^n) = \underline{Q} \quad (5.27)$$

avec  $\Delta t$  le pas de temps,  $\underline{T}^{n+1}$  le vecteur température au pas de temps  $n + 1$ ,  $\underline{T}^n$  celui au pas de temps  $n$  et  $\theta$  le coefficient de relaxation ( $0 \leq \theta \leq 1$ ). Un schéma semi-implicite ( $\theta = 0,5$ ) a été choisit pour la résolution numérique.

Pour un calcul mécanique, on est conduit à résoudre le système linéaire suivant :

$$\begin{cases} \underline{\underline{K}} \cdot \underline{U} = \underline{F} \\ \underline{\underline{B}} \cdot \underline{U} = \underline{U}_0 \end{cases} \quad (5.28)$$

avec  $\underline{U}$  les déplacements aux nœuds,  $\underline{\underline{K}}$  la matrice de raideur,  $\underline{F}$  les forces équivalentes aux nœuds,  $\underline{\underline{B}}$  la matrice de blocages et  $\underline{U}_0$  les déplacements imposés.

### 5.3.2 Prise en compte du couplage dans CAST3M

Sur la base d'une analogie entre les équations thermiques (équation de la chaleur et loi de Fourier) et les équations de la diffusion (conservation de la masse et loi de Fick), on utilise le modèle de comportement thermique de CAST3M pour simuler la diffusion de l'oxygène, la variable *température* étant alors l'analogie de la variable *concentration*.

Pour effectuer nos calculs mécano-chimiques couplés avec CAST3M, on est alors amené à définir deux modèles :

- un modèle thermique isotrope, qui est utilisé comme modèle de diffusion,
- un modèle mécanique élastique anisotrope.

L'introduction du couplage s'effectue à l'intérieur de la procédure de résolution thermomécanique incrémentale de CAST3M (PASAPAS), modifiée au niveau de la résolution thermique. CAST3M permet de traiter le cas d'une diffusion généralisée sous la forme de la loi phénoménologique de la thermo-diffusion :

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} c - D \cdot c \cdot S_T \cdot \vec{\nabla} T \quad (5.29)$$

avec  $\vec{J}$  le flux de l'espèce diffusante,  $c$  la concentration de l'espèce,  $D$  son coefficient de diffusion,  $T$  la température et  $S_T$  le coefficient de Soret. Cette équation couple le flux de diffusion  $\vec{J}$  avec le gradient de température  $\vec{\nabla} T$ .

Dans le cas du couplage mécano-chimique tel qu'il est décrit à l'équation (5.25), il suffit d'identifier :

$$S_T = -\frac{M_0}{RT} \quad (5.30a)$$

$$T = \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \quad (5.30b)$$

### 5.3.3 Gestion de la mobilité d'interface zirconium/métal

La croissance de zirconium constitue un problème avec interface mobile dont la résolution numérique comporte 2 difficultés majeures :

- la recherche de l'interface,
- la gestion des discontinuités à l'interface.

On présente la méthode utilisée pour gérer ces deux difficultés. Cette méthode se compose de deux étapes :

- une reformulation des équations, ce qui permet de représenter le problème sur un domaine unique, dans lequel la concentration est continue et constitue la seule variable à intégrer,
- une approximation des discontinuités des paramètres matériaux (coefficients thermiques et élastiques) à l'interface par des fonctions continues.

L'intégration des équations sur un seul domaine permet de s'affranchir du suivi explicite de l'interface, qui demanderait d'utiliser soit un maillage très raffiné soit une technique de maillage adaptatif, très gourmande en temps de calcul. Dans notre méthode, la concentration en oxygène est déterminée à chaque pas de temps et en tout point du maillage. La position de l'interface est alors donnée par la valeur de la concentration en oxygène à la limite de solubilité.

#### Formulation mathématique

Sur la base d'une analogie avec un problème de conduction thermique avec changement de phase (solidification ou fusion), on peut ramener les équations (5.16), (5.21), (5.25) et (5.20) sous la forme d'une seule et même équation de diffusion (méthode de la "capacité apparente"), ce qui sera plus simple à utiliser pour la résolution numérique :

$$\mathfrak{L}(\tilde{c}) \frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = \nabla \left\{ \mathfrak{D}(\tilde{c}) \left( \vec{\nabla} \tilde{c} - \frac{M_0}{RT} \tilde{c} \vec{\nabla} \left\{ \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial \tilde{c}} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right\} \mathfrak{H}(c_s - \tilde{c}) \right) \right\} \quad (5.31)$$

avec

- $c_s$  la limite de solubilité de l'oxygène dans le métal,
- $\mathfrak{H}$  la fonction d'Heaviside :

$$\mathfrak{H}(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad (5.32)$$

- $\tilde{c}$ , une concentration modifiée dans la zircone, ce qui permet de s’affranchir du saut de concentration à l’interface et ainsi de décrire la concentration de façon continue (cf. figure 5.1),

$$\tilde{c} = c - [c]\mathfrak{H}(\tilde{c} - c_s) \quad (5.33)$$

- $\mathfrak{D}$ , analogue à une “conductivité thermique” (cf. figure 5.2) :

$$\mathfrak{D}(\tilde{c}) = D_{met} + (D_{ox} - D_{met})\mathfrak{H}(\tilde{c} - c_s) \quad (5.34)$$

- $\mathfrak{L}$ , analogue à une “capacité thermique équivalente” (cf. figure 5.3), qui permet d’incorporer l’équation de Stefan :

$$\mathfrak{L}(\tilde{c}) = 1 + [c]\delta(\tilde{c} - c_s) \quad (5.35)$$

avec  $\delta$  la distribution de Dirac, reliée à  $\mathfrak{H}$  par :

$$\delta(x) = \frac{d\mathfrak{H}(x)}{dx} \quad (5.36)$$

Le saut de concentration à l’interface,  $[c]$ , est alors analogue à une chaleur latente de changement de phase en thermique.

On trouvera en annexe A une démonstration de cette expression en 1D, basée sur la référence [108] et étendue au cas du couplage avec les contraintes.

### Mise en œuvre numérique

Le problème tel qu’il est posé dans l’équation (5.31) intègre les distributions discontinues de Dirac et de Heaviside. L’intervalle de changement de phase de largeur nulle doit alors être remplacé par un intervalle de largeur finie  $2\Delta\tilde{c}$  et les distributions doivent être approchées par des fonctions continues.

La distribution de Dirac est approchée par la fonction de distribution normale :

$$\delta(\tilde{c} - c_s) = \frac{1}{\Delta\tilde{c}\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\tilde{c} - c_s}{\Delta\tilde{c}}\right)^2\right\} \quad (5.37)$$

La distribution d’Heaviside est approchée par la fonction de répartition :

$$\mathfrak{H}(\tilde{c} - c_s) = \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left\{ \frac{\tilde{c} - c_s}{\Delta\tilde{c}\sqrt{2}} \right\} \right) \quad (5.38)$$

A l’instar du coefficient de diffusion (cf. figure 5.2), tous les autres paramètres (coefficients élastiques, coefficient d’expansion chimique) sont introduits comme fonction continue, dépendante de la concentration en oxygène, analogue à celle utilisée en (5.34). Cette méthode est facilement applicable à 1, 2 ou 3 dimensions d’espace dans CAST3M.

On doit aussi s’assurer que le pas de temps et la taille des mailles sont suffisamment petits afin que cet intervalle de changement de phase ne soit pas ignoré pendant le calcul. On a suivi les règles suivantes :

1.  $\Delta t = \frac{(\Delta x)^2}{2D}$  avec  $\Delta t$  le pas de temps,  $\Delta x$  la plus petite taille de maille et  $D$  la valeur supérieure du coefficient de diffusion (approche implicite).

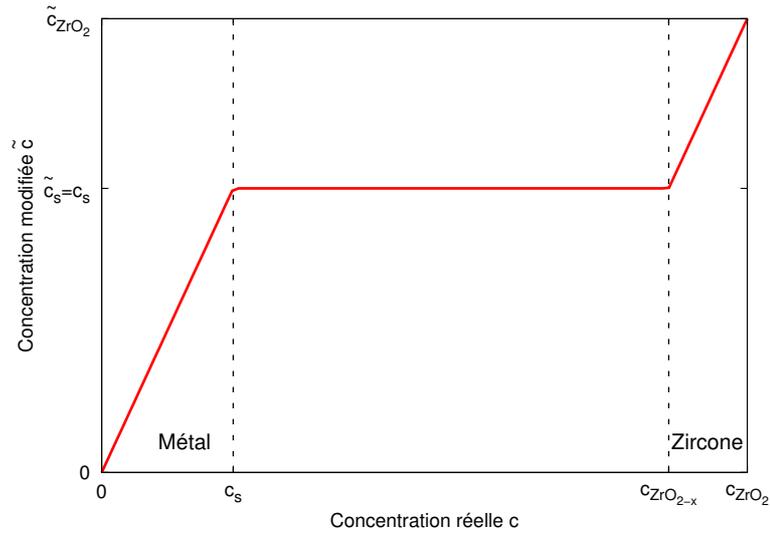


FIGURE 5.1 – Relation entre la concentration réelle  $c$  et la concentration modifiée  $\tilde{c}$  utilisée dans l'équation (5.31).

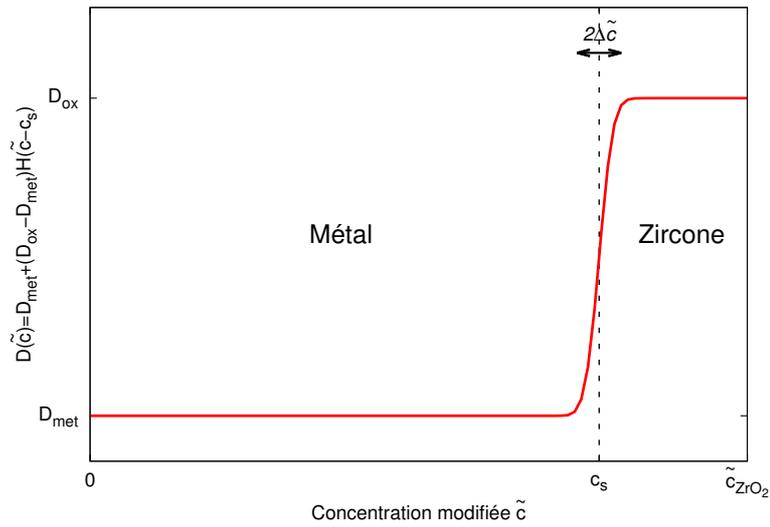


FIGURE 5.2 – Représentation de l'approximation de la fonction  $\mathcal{D}(\tilde{c})$ .

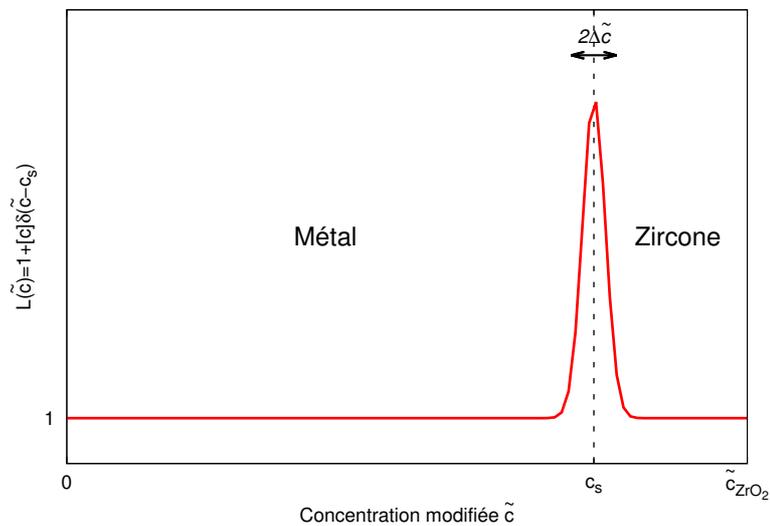


FIGURE 5.3 – Représentation de l'approximation de la fonction  $\mathcal{L}(\tilde{c})$ .

2. l'intervalle de changement de phase  $2\Delta\tilde{c}$  contient au moins 2-3 nœuds du maillage dans la direction de croissance, comme indiqué dans les travaux de Bonacina [108]. Pour les maillages utilisés par la suite, on s'est assuré qu'une valeur de  $\Delta\tilde{c} = 1 \text{ kg/m}^3$  permettait d'avoir des résultats satisfaisants.

## 5.4 Données physiques

Les propriétés chimiques et mécaniques présentées ci-après sont données pour le domaine de température [350 °C-400 °C], représentatif des températures en face interne de gaine. Quand la propriété n'est pas connue à ces températures, on explicite celle utilisée.

### 5.4.1 Diffusion

#### Concentrations limites

la concentration ( $\text{kg/m}^3$ ) calculée représente la masse d'oxygène par unité de volume initial de métal, comme introduit dans les équations en (5.1). Cette concentration ne prend donc en compte ni le changement de densité induit par l'introduction de l'oxygène dans le métal (inférieur à 2%), ni le changement de volume molaire entre la zircone et le métal (rapport de Pilling et Bedworth). Les concentrations limites sont supposées constantes aux interfaces et valent :

$$\left\{ \begin{array}{ll} c_{ZrO_2} = 2277 \text{ kg/m}^3 & \text{en surface de zircone} \\ c_{ZrO_{2-x}} = 2242 \text{ kg/m}^3 & \text{à l'interface dans la zircone} \\ c_s = 464 \text{ kg/m}^3 & \text{à l'interface dans le métal} \end{array} \right. \quad (5.39)$$

Pour déterminer l'épaisseur réelle de zircone, il faut tenir compte du changement de volume molaire, par l'intermédiaire du tenseur de déformation liée à la transformation du métal en zircone (cf. 5.4.2).

#### Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone et dans le métal sont ceux identifiés par Debuigne [75] pour des températures inférieures à 700 °C.

Dans la zircone :

$$D_{ox}(\text{cm}^2/\text{s}) = 1,05 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{122591 \text{ (J/mol)}}{RT}\right) \quad (5.40)$$

Dans le métal :

$$D_{met}(\text{cm}^2/\text{s}) = 4,57 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{146440 \text{ (J/mol)}}{RT}\right) \quad (5.41)$$

A 400 °C,  $D_{ox} = 3,206 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{met} = 1,966 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ , soit un rapport de 163 entre les deux coefficients.

## 5.4.2 Propriétés mécaniques

### Tenseur d'élasticité de la zirconite

Suivant l'approche adoptée par Parise [89], le tenseur de rigidité de la zirconite monoclinique est considéré isotrope transverse, à cause de la texture de fibre des couches de zirconite observées sur gaines oxydées. Dans le repère lié à la gaine, Parise calcule le tenseur macroscopique équivalent :

$$C_{\text{macro}}^{\text{ZrO}_2} (\text{GPa}) = \begin{pmatrix} 375 & 156 & 94 & 0 & 0 & 0 \\ 156 & 375 & 94 & 0 & 0 & 0 \\ 94 & 94 & 219 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 75 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 75 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 109 \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

On a utilisé indifféremment le même tenseur pour la zirconite monoclinique et quadratique aux différentes températures pour les raisons suivantes :

- le tenseur de rigidité de la zirconite quadratique est aussi isotrope transverse,
- les valeurs expérimentales de ce tenseur sont comparables à celles de la zirconite monoclinique, si on tient compte des incertitudes [105],
- ces coefficients élastiques varient peu dans le domaine de température considéré.

### Tenseur de déformation liée à la transformation du métal en zirconite

On modélise la transformation volumique du métal en zirconite monoclinique par une déformation libre de contrainte représentée par le tenseur suivant :

$$\varepsilon_{\text{mono}}^{tP} = \begin{pmatrix} 0,005 & 0 & 0 \\ 0 & 0,005 & 0 \\ 0 & 0 & 0,55 \end{pmatrix}_{x,y,z} \quad (5.43)$$

avec  $z$  la direction normale à la surface de zirconite. Ce tenseur a été identifié sur du Zy4 à 450 °C [89] et représente une déformation macroscopique qui intègre non seulement la différence de volume molaire entre la zirconite et le métal mais aussi les autres sources de déformation comme les déformations d'épitaxie ou la dilatation thermique. Ce tenseur considère que la plus grande partie de la déformation est reportée sur la direction de croissance ( $\varepsilon_z^{tP}$ ) et que la déformation transverse est isotrope dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance ( $\varepsilon_x^{tP}$  et  $\varepsilon_y^{tP}$ ).

Dans le cas de la zirconite interne, ce tenseur n'est pas connu mais le volume de maille a été mesuré [32]. Compte tenu de l'absence de données supplémentaires, nous avons fait le choix d'un lien de proportionnalité entre le tenseur de la zirconite monoclinique et celui de la zirconite interne. Ce rapport de proportion est donné par :

$$\alpha = \frac{(\Delta V/V)_{\text{mono}}}{(\Delta V/V)_{\text{interne}}} = \frac{0,56}{0,44} = 1,27 \quad (5.44)$$

avec  $(\Delta V/V)_{\text{mono}}$  la variation volumique de transformation du métal en zirconite monoclinique et  $(\Delta V/V)_{\text{interne}}$  celle pour la zirconite interne, calculé d'après les mesures de paramètres de maille de Gibert [32]. Le tenseur de déformation de transformation de phase utilisé pour la zirconite interne est donc :

$$\varepsilon_{interne}^{tp} = \begin{pmatrix} 0,0039 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0039 & 0 \\ 0 & 0 & 0,43 \end{pmatrix}_{x,y,z} \quad (5.45)$$

### Coefficients élastiques de la gaine

Les propriétés élastiques utilisées prennent en compte :

- l'anisotropie cristalline de la maille hexagonale du zirconium,
- la texture de la gaine,
- la dépendance des coefficients élastiques avec la concentration en oxygène,
- la dépendance des coefficients élastiques avec la température.

Pour déterminer les coefficients élastiques macroscopiques représentatifs de la gaine, on s'est basé sur la méthode introduite par Kearns pour les coefficients de dilatation thermique du zircaloy [109] et étendu aux propriétés élastiques de la gaine [110, 111, 112, 13, 113]. Cette méthode utilise les paramètres  $f$  d'anisotropie de Kearns, identifiés par figures de pôle, et considère qu'une propriété macroscopique d'un polycristal dans une direction de référence est la moyenne de cette propriété pour le monocristal dans ses différentes orientations principales, pondérée par les paramètres  $f$ . Ces paramètres  $f$  déterminent une orientation moyenne du monocristal dans le repère de référence.

Nakatsuke [13] relie les coefficients du tenseur de souplesse dans le repère de la gaine  $(n,t,l)$  au tenseur de souplesse du monocristal dans son repère cristallographique par :

$$S_{macro}^{Zr} = \begin{pmatrix} F(f_n) & G(f_t) & G(f_l) & 0 & 0 & 0 \\ G(f_t) & F(f_t) & G(f_n) & 0 & 0 & 0 \\ G(f_l) & G(f_n) & F(f_l) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H(f_n) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H(f_t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H(f_l) \end{pmatrix}_{n,t,l} \quad (5.46)$$

avec

- $f_n, f_t$  et  $f_l$  les paramètres de Kearns dans les directions normales, tangentielles et axiales de la gaine,
- $F(x) = x(S_{33} - S_{11}) + S_{11}$ ,
- $G(x) = x(S_{12} - S_{13}) + S_{13}$ ,
- $H(x) = x(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) + S_{44}$ ,
- $S_{ij}$  les coefficients du tenseur de souplesse du monocristal.

Les paramètres  $f$  utilisés correspondent à des mesures effectuées sur des gaines en Zircaloy-4 [114] :  $f_n = 0,613$  ;  $f_t = 0,328$  ;  $f_l = 0,074$ .

Les coefficients élastiques du zirconium monocristallin ont été déterminés en fonction de la température et de la concentration en oxygène par Tremblay [115] entre 250 et 520 K. A concentration en oxygène constante, il montre que les variations de ces coefficients sont quasiment identiques à celles obtenues par Fisher [116] pour un monocristal de Zr pur. D'après ces données, les coefficients du tenseur de rigidité peuvent être pris linéaires avec la température et la concentration. On en a alors dérivé les valeurs de  $\left(\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c}\right)$  utilisées dans l'expression du flux d'oxygène.

### 5.4.3 Coefficient d'expansion chimique

Larché et Cahn proposent de déterminer les coefficients  $\eta_{ij} = \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{ch}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T}$  à partir des mesures de variation de paramètres de maille [103]. Pour le zirconium, il n'existe, à notre connaissance, que les travaux de Boisot [90] et Holmberg [117] qui donnent les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale en fonction de la teneur en oxygène (cf. figures 5.4 et 5.5 sur lesquelles la limite de solubilité de 29 at% correspond à  $ZrO_{0,40}$ ). Ces mesures ont été déterminées par diffraction de rayons X après diffusion d'oxygène dans le métal à 850 °C par Boisot et à 400 °C, 600 °C, 800 °C et 1800 °C par Holmberg. Les résultats montrent que la dilatation volumique de la maille est anisotrope, dépend de façon non-linéaire de la concentration en oxygène et qu'elle peut être considérée indépendante de la température.

Favergeon [105] a montré que la situation la plus pénalisante, concernant la quantité d'oxygène dissous dans le métal, est celle pour laquelle le tenseur  $\eta_{ij}$  est isotrope ( $\eta_{ij} = \eta \mathbb{I}$ ) et indépendant de la concentration en oxygène. De plus, l'utilisation d'un seul coefficient constant permet d'optimiser les temps de calcul. Pour nos simulations numériques, nous avons donc utilisé cette approche. Le paramètre  $\eta$  est défini par :

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{V(c_s) - V(c=0)}{V(c=0)} \quad (5.47)$$

avec  $V(c_s)$  le volume de maille à la limite de solubilité et  $V(c=0)$  le volume de maille du zirconium à concentration en oxygène nulle.

D'après les données de Boisot et de Holmberg, ce paramètre est estimé à :

$$\eta(\text{m}^3/\text{kg}) = 1,5 \times 10^{-5} \quad (5.48)$$

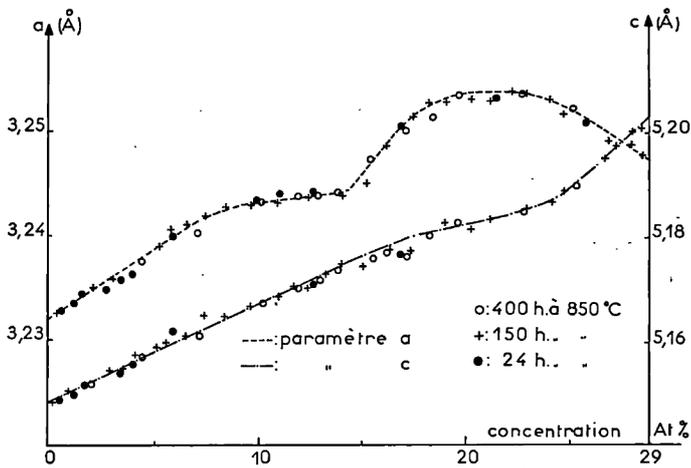


FIGURE 5.4 – Paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la solution solide Zr-O en fonction de la teneur en oxygène à 850 °C [90].

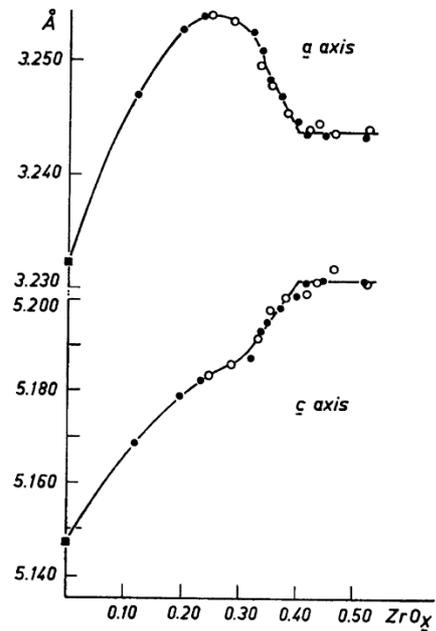


FIGURE 5.5 – Paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la solution solide Zr-O en fonction de la teneur en oxygène à 600 °C [117].

# Chapitre 6

## Plan de calcul

### Objet du chapitre :

Dans cette partie, on présente les calculs mis en œuvre pour simuler la croissance de zircone interne lors de l'interaction pastille-gaine pendant la phase de croissance lente (pour une épaisseur supérieure à  $5\ \mu\text{m}$ ). On modélise uniquement la gaine et la zircone interne, la sollicitation de la pastille sur la gaine est simulée par un chargement mécanique en face interne de gaine.

Les calculs présentés dans ce chapitre servent à confirmer ou écarter les mécanismes ou les couplages d'intérêt identifiés dans la première partie (cf. 4.1.2). La première étape consiste à étudier l'effet d'un gradient thermique, dans l'épaisseur de la gaine, sur la cinétique de croissance, en tenant compte du couplage avec la mécanique (cf. 6.2). Cette étude préliminaire nous permet de considérer pour la suite des conditions de calcul isothermes.

La seconde étape consiste à simuler la diffusion de l'oxygène dans le métal en configuration 2D( $r, \theta$ ) afin de prendre en compte l'effet de concentration de contraintes générées au voisinage du point triple, en début de croissance (cf. 6.3.1). Les calculs ne montrent pas d'effet 2D particulier causé par le chargement mécanique en face interne de gaine.

La troisième étape consiste à simuler la croissance de la zircone dans une configuration 1D axisymétrique, en utilisant un chargement mécanique en face interne, équivalent au cas 2D précédent (cf. 6.3.2). Ces deux dernières étapes constituent les deux calculs de référence du régime de croissance lente. Ces deux calculs sont enchaînés entre eux et sont adaptés aux trois concepts de gaine considérés (gaine standard, pré-oxydée, avec liner interne) (cf. 6.1).

On discute alors de la pertinence de la modélisation ainsi que des hypothèses et des choix effectués. En particulier, la prise en compte de l'ondulation à l'interface entre la zircone et le métal permettrait de considérer un gradient de contrainte mécanique en surface de zircone suffisant pour expliquer le développement des replis.

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Spécifications physiques</b> . . . . .	<b>129</b>
7.1.1	Modèle équivalent de croissance de zircone interne . . . . .	129
7.1.2	Migration des radionucléides . . . . .	134
<b>7.2</b>	<b>Spécifications informatiques et numériques</b> . . . . .	<b>140</b>
7.2.1	Description du composant . . . . .	140

7.2.2	Spécifications numériques des routines EDMOND . . . . .	142
<b>7.3</b>	<b>NUAGES, l'environnement de calcul thermochimique d'EDF R&amp;D . . . . .</b>	<b>146</b>
7.3.1	Outils supplémentaires . . . . .	147
7.3.2	Structure de NUAGES . . . . .	148
7.3.3	Méthodologie de calcul pour un crayon combustible . . . . .	151
<b>7.4</b>	<b>Bilan . . . . .</b>	<b>152</b>

---

## 6.1 Gaines étudiées

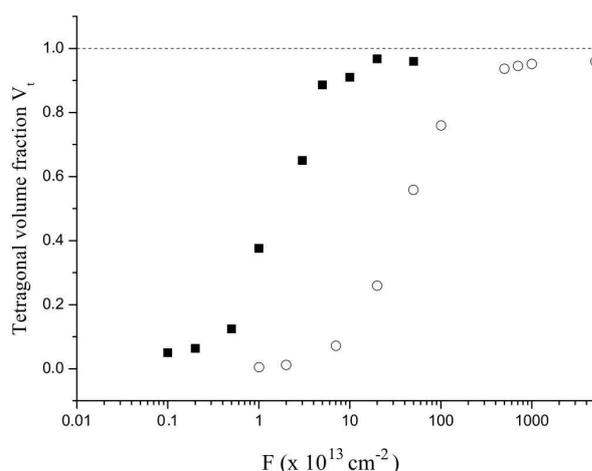
On présente les 3 concepts de gaine qui servent d'application industrielle à la modélisation.

### Gaine standard

Il s'agit de la gaine de référence : les propriétés mécaniques du métal sont celles du zirconium (cf. 5.4.2) et on suppose que la zircone est stabilisée dans sa phase quadratique dès sa formation.

### Gaine pré-oxydée

Cette gaine possède les mêmes propriétés mécaniques que la gaine standard. De plus, elle possède une couche pré-existante de zircone de 5  $\mu\text{m}$  en face interne qu'on suppose totalement monoclinique et compacte. D'après [118], cette zircone devrait progressivement se stabiliser dans sa phase quadratique durant les premiers cycles d'irradiation. En effet, d'après les travaux de Simeone [119], on peut considérer que la zircone est entièrement transformée pour une fluence de produits de fission supérieure à  $10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$  (cf. figure 6.1). En prenant un flux de produits de fission s'implantant dans la zircone interne de  $7 \times 10^9$  PF/ $\text{cm}^2/\text{s}$  (cf. section 3.1.2.3), la couche pré-oxydée de zircone monoclinique se transforme en 16,5 jours, ce qui est de l'ordre de grandeur de la cinétique de croissance rapide.



**FIGURE 6.1** – Evolution de la fraction de zircone quadratique en fonction de la fluence d'ions Bi de 800 keV (cercles blancs) et d'ions Kr de 92 MeV (carrés noirs) à partir d'une zircone entièrement monoclinique [119].

### Gaine avec liner

Cette gaine possède les mêmes propriétés mécaniques que la gaine standard. Elle dispose en plus d'un liner en face interne (alliage ZrSn), d'épaisseur 70  $\mu\text{m}$  (cf. figure 6.2). Cet alliage a été développé à l'origine pour les gaines en Zircaloy-2 des REB<sup>1</sup> comme remède à la fissuration des gaines par interaction pastille-gaine. Le choix s'est porté sur cet alliage parce qu'il ne dégrade pas les propriétés neutroniques de la gaine et parce qu'il offre une meilleure ductilité, ce qui favorise l'accommodation de la déformation locale lors de l'interaction mécanique. Shimada [120] rapporte que le rapport entre la limite élastique du Zircaloy-2 et celle du liner est compris entre 1,7 et 2, même lors du durcissement

1. réacteurs à eau bouillante

de ces deux matériaux sous irradiation.

Cependant, les propriétés élastiques des différents alliages de zirconium utilisés dans le nucléaire ne présentent pas de différences significatives [113, 112]. Afin de prendre en compte un niveau de contrainte moins important dans le liner, on a choisi, à titre exploratoire, de pondérer d'un facteur 1/2 les coefficients du tenseur de rigidité du liner, dans le but d'étudier une différence d'état de contrainte mécanique entre la gaine et son liner, en s'appuyant sur les travaux de Shimada.

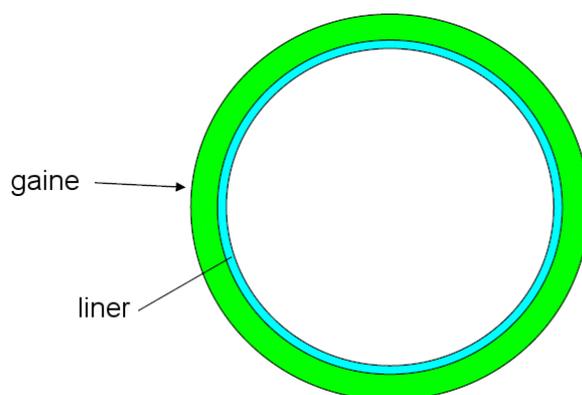


FIGURE 6.2 – Schéma de la gaine et de son liner interne.

## 6.2 Croissance axisymétrique sous gradient de température pour la gaine standard

L'établissement d'un flux de chaleur dans la pastille, associé à la température contrôlée du réfrigérant, impose une différence de température pouvant atteindre 70 °C entre la face interne et la face externe de gaine, sur une épaisseur de 570 μm. On étudie ici, en guise de calcul préliminaire, l'influence que ce gradient de température peut avoir sur les calculs mécano-chimiques couplés. En toute rigueur, pour prendre en compte cet effet, il faudrait utiliser la loi phénoménologique de la thermo-diffusion qui permet de coupler le flux d'oxygène avec le gradient de température selon l'expression :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c - DcS_T\vec{\nabla}T \quad (6.1)$$

avec  $\vec{J}$  le flux de l'espèce diffusante,  $c$  la concentration de l'espèce,  $D$  son coefficient de diffusion,  $T$  la température et  $S_T$  le coefficient de Soret. D'après la thermodynamique des processus irréversibles, l'équation précédente se met sous la forme :

$$\vec{J} = -D\left(\vec{\nabla}c + \frac{Q}{RT^2}c\vec{\nabla}T\right) \quad (6.2)$$

avec  $Q$  la chaleur de transport de l'espèce diffusante, qui est déterminée expérimentalement. Vogel [121] a mesuré ce paramètre dans le zirconium  $\beta$ , à haute température, et donne une valeur de l'ordre de 90 kJ/mol. Cependant, à notre connaissance, il n'a pas été déterminé dans le zirconium  $\alpha$ , qui est la phase stable en-dessous de 863 °C. D'ailleurs, il se pourrait que sa valeur soit négative, comme le suggère les résultats de Vogel pour le titane (négative dans le titane  $\alpha$  et positive dans le titane  $\beta$ ).

C'est pourquoi l'effet du gradient de température n'est pas étudié du point de vue d'un couplage thermo-diffusif mais pour son incidence sur les coefficients de diffusion, qui suivent une loi d'Arrhénius  $D = D_0 \exp(-Ea/RT)$ , et sur le coefficient multiplicatif en  $1/RT$  qui pondère le terme de couplage mécano-chimique.

## 6.2.1 Mise en données

### Géométrie et maillage

Le calcul est effectué en  $2D(r,z)$  axisymétrique, conformément à la géométrie cylindrique de la gaine. Celle-ci est représentée par un rectangle, à distance  $r_i = 4,18 \text{ mm}$  de l'axe de révolution et de longueur  $L = 570 \mu\text{m}$ , correspondant à l'épaisseur de la gaine. Le maillage qui s'appuie sur cette géométrie (cf. figure 6.3) est constitué d'éléments quadrangles linéaires pour le calcul de diffusion et d'éléments quadrangles quadratiques pour le calcul mécanique. Les éléments quadratiques apportent une meilleure précision aux résultats mécaniques, alors que les éléments linéaires sont généralement conseillés pour les calculs de transport (thermique, diffusion) afin d'éviter les problèmes d'oscillation de la solution [122]. La taille de maille dans la direction radiale est constante dans la zircone interne. Elle est fixée pour avoir 8 éléments dans la couche de zircone initiale. Elle croît ensuite par progression géométrique jusqu'à la face externe où elle est fixée à  $10 \mu\text{m}$ . La dimension axiale du maillage n'a pas d'importance dans notre cas et elle est fixée arbitrairement à  $1 \mu\text{m}$ . Des symétries sont imposées sur les bords parallèles à la direction radiale.

Ce maillage permet d'avoir une taille de maille suffisamment petite dans la région où la zircone croît et d'optimiser en même temps le nombre total d'éléments (194) et le pas de temps, fixé par  $\Delta t = (\Delta x)^2 / (2D_{ox})$  avec  $\Delta x$  la taille de maille en face interne.

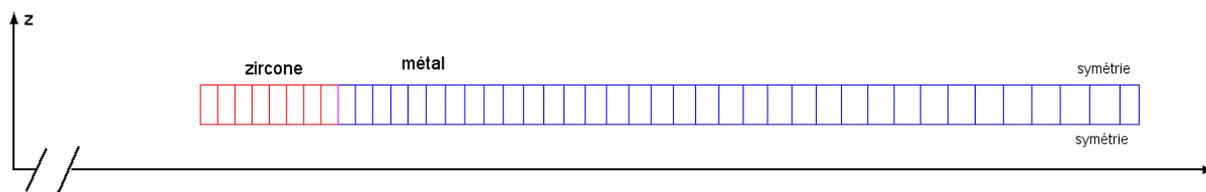


FIGURE 6.3 – Maillage utilisé pour les calculs axisymétriques : en rouge la zircone interne, en bleu le métal (détail en face interne).

### Chargements et conditions aux limites

1. Thermique : la température en face interne est fixée à  $T_{int} = 400^\circ\text{C}$  et celle en face externe à  $T_{ext} = 330^\circ\text{C}$ . On a imposé un gradient de température linéaire, étant donné que l'épaisseur est très petite devant le rayon de la gaine. Le cas isotherme à  $400^\circ\text{C}$  est aussi testé pour comparaison.
2. Mécanique : la pression en face externe est fixée à  $15,5 \text{ MPa}$  (pression du réfrigérant). Dans ce calcul, on ne fait pas évoluer la pression interne et on a choisi de la fixer à la même valeur que la pression externe, ce qui est cohérent avec les valeurs moyennes de pression équivalente en face interne, comme on le verra plus tard.

3. Chimique : la concentration en oxygène est constante en face interne de gaine et prise égale à celle de la zircone stœchiométrique.

### Conditions initiales

1. Chimique : à  $t = 0$ , on impose une épaisseur de métal oxydé correspondant à  $5 \mu\text{m}$  de zircone (épaisseur initiale de la phase de croissance lente, identifiée au chapitre 2). On impose aussi un profil initial d'oxygène dissous, correspondant à la solution analytique du problème de croissance de zircone 1D sans couplage :

$$c_{met}(x) = \frac{c_s}{\operatorname{erfc}\left(\frac{e_{ZrO_2}}{l_{ZrO}}\right)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{l_{ZrO}}\right) \quad (6.3)$$

avec  $x$  la distance à la surface de zircone,  $c_s$  la limite de solubilité,  $e_{ZrO_2}$  l'épaisseur de zircone et  $l_{ZrO} = 2\sqrt{D_{met} \cdot t}$  où  $t$  est le temps requis pour obtenir une épaisseur  $e_{ZrO_2}$  de zircone. Ce choix est motivé par le fait que pour l'étape de croissance rapide, on a supposé que le mécanisme prépondérant de croissance est la diffusion accélérée par l'irradiation et non le couplage mécano-chimique.

2. Mécanique : Les contraintes initiales sont calculées à partir du chargement mécanique et du champ initial de concentration en oxygène.

## 6.2.2 Résultats

4 calculs de croissance de zircone interne sur gaine standard ont été réalisés afin de les comparer entre eux :

1. sans couplage mécano-chimique et en condition isotherme ( $400^\circ\text{C}$ ),
2. sans couplage mécano-chimique et avec un gradient thermique,
3. avec couplage mécano-chimique en condition isotherme ( $400^\circ\text{C}$ ),
4. avec couplage mécano-chimique et avec un gradient thermique.

Les calculs sont réalisés sur une durée de 926 jours pour 26932 pas de calculs de 2970,3 s chacun.

### Profils d'oxygène

La figure 6.4 compare les profils de concentration en oxygène dans le métal à la fin des calculs. Proche de l'interface, les profils des calculs sans couplage mécano-chimique sont typiques de la solution de l'équation de Fick, alors que les profils des calculs avec couplage mécano-chimique font apparaître une quantité d'oxygène dissous plus importante, ce qui constitue une signature du couplage mécano-chimique. Expérimentalement, il existe peu de profils d'oxygène à cette température qui permettent de comparer nos résultats. On peut citer les travaux de Bisor-Melloul [123], qui a mesuré les profils de dissolution d'oxygène dans le métal, sur des gaines de Zy4 pré-oxydées en autoclave sous vapeur d'eau à  $415^\circ\text{C}$  puis traitées thermiquement sous vide primaire à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1000 h. Les profils, obtenus par microsonde électronique, sont comparés au profil analytique, solution

de la loi de Fick (cf. figure 6.5). On remarque la même tendance : les profils expérimentaux présentent une quantité d'oxygène dissous plus importante que le profil analytique. La prise en compte du couplage mécano-chimique a ainsi tendance à augmenter la proportion d'oxygène dissous dans le métal. On remarque aussi que la prise en compte du gradient de température ne mène pas à des différences significatives avec le cas isotherme.

### Cinétiques de croissance

Sur la figure 6.6, on compare l'évolution de  $e_{ZrO_2}^2 - e_0^2$  en fonction du temps pour les 4 cas, avec  $e_{ZrO_2}$  l'épaisseur de zircon et  $e_0$  l'épaisseur initiale. Les cinétiques sont paraboliques dans les 4 cas et on peut en déduire des constantes cinétiques  $K$  d'après l'équation  $e_{ZrO_2}^2 - e_0^2 = K.t$ . Ces constantes sont reportées dans le tableau 6.1 et sont comparées au premier calcul (cas isotherme sans couplage).

Les variations relatives entre les constantes cinétiques restent inférieures à 5 %. Que ce soit avec ou sans couplage mécano-chimique, la variation entre le cas isotherme et le cas avec gradient thermique ne dépasse pas 1,1 %. La prise en compte du couplage mécano-chimique induit une variation plus importante par rapport au premier calcul. On peut donc considérer que le gradient de température a peu d'influence sur la croissance de zircon entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  et qu'on peut effectuer les calculs qui suivent en condition isotherme. Ceci nous permettra de mieux décorréler l'effet du terme fickien de celui des contraintes mécaniques.

Calcul		$K$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$\frac{\Delta K}{K}$ (%)
sans couplage	isotherme	$1,008 \times 10^{-18}$	0
mécano-chimique	gradient thermique	$9,96826 \times 10^{-19}$	-1,1
avec couplage	isotherme	$9,729 \times 10^{-19}$	-3,5
mécano-chimique	gradient thermique	$9,63224 \times 10^{-19}$	-4,4

TABLE 6.1 – Constantes cinétiques dérivées des courbes de la figure 6.6.

## 6.3 Calculs de référence

Les calculs qui suivent sont réalisés dans le but de simuler la croissance de zircon interne lors d'une interaction mécanique pastille-gaine évolutive. Ils doivent permettre de qualifier la pertinence de la modélisation réalisée et de préciser ses limites. D'après l'analyse de la première partie, les plus forts gradients de contrainte susceptibles d'être engendrés en face interne de gaine ont pour origine :

1. l'interaction mécanique pastille-gaine, génératrice de concentration de contrainte au droit des fissures radiales de la pastille,
2. la déformation chimique causée par la dissolution de l'oxygène dans le métal.

C'est sur cette base que nous proposons deux calculs de référence, dans le but d'appréhender au mieux la croissance de zircon lors de l'interaction mécanique pastille-gaine :

1. un calcul  $2D(r, \theta)$  qui simule la dissolution de l'oxygène dans la gaine en prenant en compte l'effet d'une concentration de contrainte,

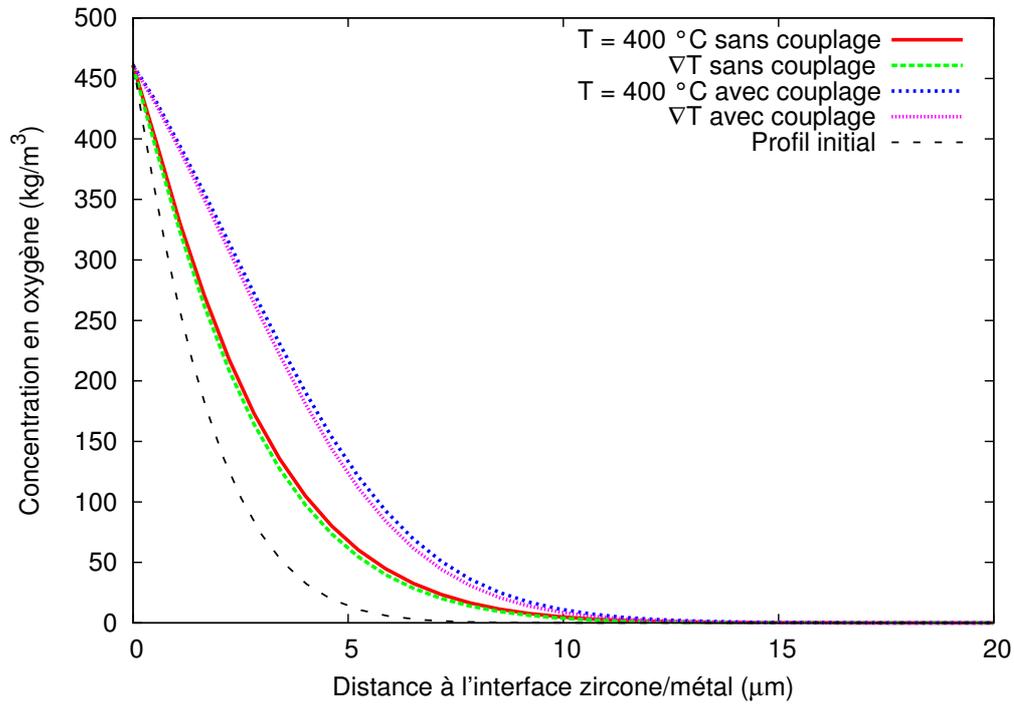


FIGURE 6.4 – Profils radiaux de concentration en oxygène dans le métal en fin de calcul.

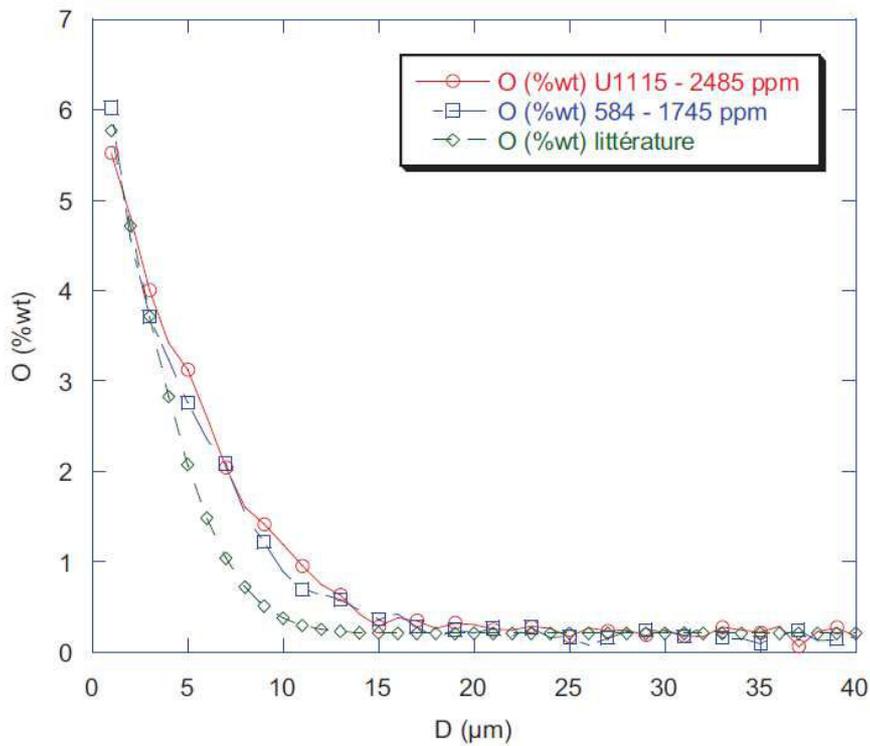


FIGURE 6.5 – Profils de dissolution d’oxygène dans une matrice Zy4 pré-oxydée à 415 °C avec 40 μm de zirconium (en rouge) et 20 μm de zirconium (en bleu) puis recuit sous vide à 500 °C pendant 1000 h. Comparaison avec le profil analytique pour un coefficient de diffusion de  $2,4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  (en vert) [123].

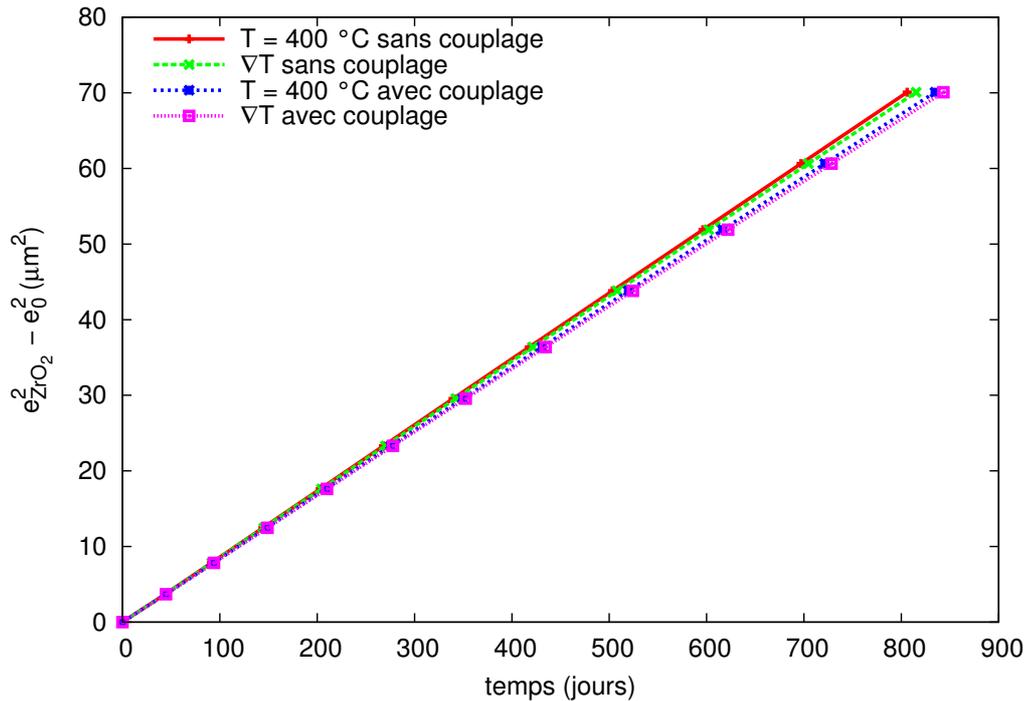


FIGURE 6.6 – Cinétiques de croissance de la zircone interne.

2. un calcul 1D axisymétrique qui permet de simuler la croissance de zircone, tout en considérant un chargement mécanique évolutif en face interne.

### 6.3.1 Diffusion 2D( $r, \theta$ ) avec effet de point triple

La configuration 2D( $r, \theta$ ) permet de rendre compte de l'effet d'ouverture des fissures radiales de la pastille qui, avec le frottement à l'interface pastille-gaine, est l'une des principales causes de la concentration de contrainte au voisinage du point triple (intersection entre le plan inter-pastille et le plan du milieu de la fissure). Elle présente l'avantage d'offrir des temps de calcul plus accessibles que la configuration 3D qui peut s'avérer rétrograde dans certains cas.

Dans ce calcul, on cherche à modéliser l'étape d'initiation de la croissance lente. A ce stade, la zircone interne se trouve sous forme d'îlots de 5  $\mu\text{m}$ . Cependant, il n'a pas été possible de simuler la croissance d'îlots de zircone ou même celle d'une couche continue, étant donné la dimension de la géométrie (1/16 de gaine) par rapport à la dimension du phénomène considéré (épaisseur de zircone entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ ), ce qui entraînerait un nombre d'éléments trop élevé. On étudie donc le couplage entre la diffusion de l'oxygène et les contraintes mécaniques, en face interne de gaine, sans faire croître la zircone, en prenant en compte :

- une couche de zircone interne continue d'épaisseur constante de 5  $\mu\text{m}$ ,
- un contact entre les fragments de pastille et la gaine, modélisé par un frottement coulombien,
- l'existence d'une fissure radiale dans la pastille dans laquelle une pression interne s'applique (pression des gaz relâchés Xe et Kr).

Le calcul est réalisé en contraintes planes, dans un souci de cohérence avec les hypothèses de calcul de CYRANO3. Les tenseurs de propriétés élastiques et de déformation de transformation sont définis dans le repère d'anisotropie polaire ( $r, \theta$ ).

### 6.3.1.1 Mise en données

#### Géométrie et maillage

En fonctionnement normal, la pastille se fissure en 8 fragments qu'on considère identiques et symétriques entre eux (en forme de "portion de camembert"). Par symétries, on ne modélise qu'1/16 de la coupe radiale de la gaine (cf. figure 6.7). Le maillage utilisé est constitué de 7998 quadrangles quadratiques. Il est raffiné en face interne vers les axes de symétrie, avec 8 éléments dans la zircone, dans la direction radiale. La taille de maille croît en progression géométrique vers la face externe avec une taille de maille maximale de 100 µm dans le sens radial et de 50 µm dans le sens circonferentiel. Ce calcul ne pose pas de problème de solution oscillante, car la croissance de zircone n'est pas simulée et il n'a pas été nécessaire d'utiliser un deuxième maillage avec des éléments linéaires pour la diffusion.

Le maillage inclut une épaisseur de métal oxydé correspondant à 5 µm de zircone. En face interne, on définit une largeur de demi-fissure de 5 µm, le reste de la face étant considéré en contact avec le demi-fragment de pastille. On définit aussi dans la gaine, dans la direction radiale :

- la ligne L1, au droit du point triple (milieu fissure),
- la ligne L3, au droit du milieu fragment.

#### Cas de la gaine pré-oxydée

On considère que la zircone interne de la gaine pré-oxydée reste monoclinique pendant ce calcul, contrairement aux deux autres gaines pour lesquelles la zircone est considérée totalement quadratique. Cette différence est prise en compte par le tenseur de déformation de transformation de métal en zircone, différent pour la zircone monoclinique et quadratique (cf. section 5.4.2).

#### Chargements et conditions aux limites

1. Thermique : les calculs considèrent 3 températures (400, 380 et 360 °C) afin de parcourir le domaine de températures en face interne. La dépendance en température intervient dans les coefficients de diffusion et dans les coefficients élastiques.
2. Mécanique : on applique
  - une pression de 15,5 MPa en face externe (pression du réfrigérant),
  - une pression en face interne de gaine au niveau de la demi-fissure,
  - la résultante des forces de contact (calculée à partir de la pression de contact) et des forces tangentielles induites par le frottement, donnée par

$$\vec{F} = F_{cont}(\vec{e}_r + \mu\vec{e}_\theta)$$

avec  $\mu$  le coefficient de frottement et  $F_{cont} = p_{cont} \times S$  où  $p_{cont}$  est la pression de contact qui s'applique sur la surface  $S$  en contact avec le demi-fragment.

3. Chimique : la concentration en oxygène est constante en face interne de gaine et prise égale à celle de la zircone stœchiométrique.

Afin de se placer dans des conditions réalistes d'interaction pastille-gaine, on utilise l'évolution de la pression interne et de la pression de contact, à partir du premier contact pastille-gaine, calculée par CYRANO3 pour un crayon de référence (cf. figure 6.11). Le crayon PMO1MOM5 a été choisi : il s'agit d'un crayon MOX/M5™ irradié 4 cycles, d'historique de conception HP1 (gestion Parité

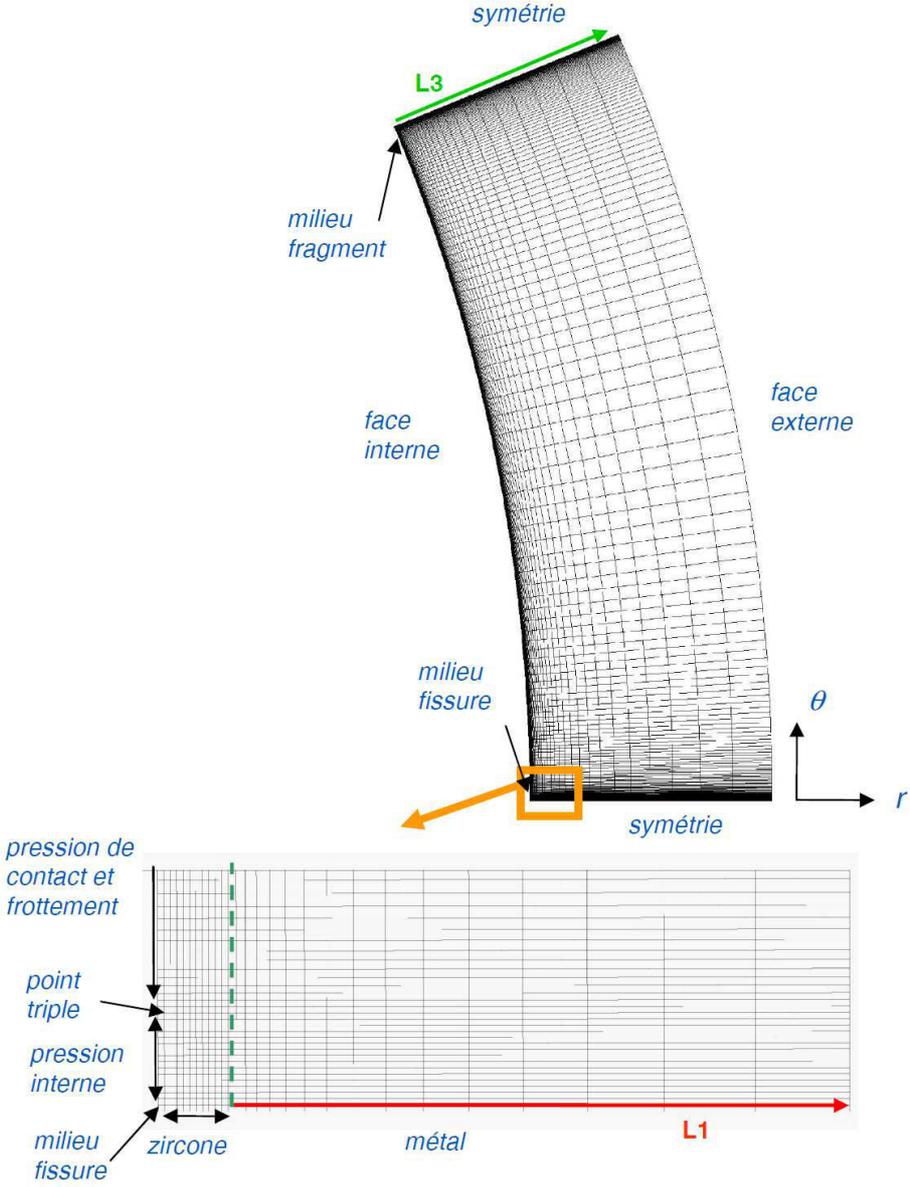


FIGURE 6.7 – Maillage utilisé pour les calculs 2D( $r, \theta$ ) et détail au niveau du point triple.

MOX). L'évolution du coefficient de frottement est tirée de l'étude de Sercombe [26] (cf. figure 1.24) et est modélisée par l'expression suivante pour le Zy4 :

$$\mu = 0,56 \exp(0,03\Delta\tau) \quad (6.4)$$

avec  $\Delta\tau$  l'augmentation du taux de combustion depuis l'instant de premier contact. On trouvera une expression analogue pour le M5<sup>TM</sup> dans le rapport [12].

### Conditions initiales

Comme pour le calcul axisymétrique précédent, à  $t = 0$ , on impose un profil initial d'oxygène dissous dans la direction radiale, correspondant à la solution analytique du problème de croissance de zirconie 1D sans couplage, en lui appliquant une symétrie de révolution autour de l'axe de la gaine afin d'obtenir un profil 2D. Les contraintes initiales sont alors calculées à partir de ce champ de concentration et du chargement mécanique.

### Durée du calcul

Afin de se placer dans des conditions proches d'une zirconie en croissance, le calcul est effectué tant que la vitesse théorique de l'interface reste inférieure à la vitesse calculée. La vitesse théorique est donnée par l'équation de Stefan :

$$v_{theo} = \frac{[J]}{[c]} \quad (6.5)$$

avec  $[J]$  le saut de flux d'oxygène à l'interface et  $[c]$  le saut de concentration. On suppose que le gradient de concentration en oxygène est linéaire dans l'épaisseur de la zirconie, ce qui permet d'approcher le flux d'oxygène dans la zirconie par :

$$J_{ox} = D_{ox} \frac{c_{ZrO_2} - c_{ZrO_2-x}}{e} \quad (6.6)$$

La vitesse calculée est donnée par l'incrément d'épaisseur de zirconie dans la direction radiale pendant la durée totale du calcul :

$$v_{calc} = \frac{\Delta x}{t_{tot}} \quad (6.7)$$

avec  $\Delta x$  la taille de maille dans la zirconie et  $t_{tot}$  la durée total de diffusion, qui est ici l'inconnue à déterminer. Ces durées sont présentées dans le tableau 6.2.

	400 °C	380 °C	360 °C
$t_{tot}$ (jours)	31,6	61,8	115,6

TABLE 6.2 – Durée de diffusion pour les calculs couplés 2D( $r, \theta$ ).

#### 6.3.1.2 Résultats

On ne présente les résultats qu'à 400 °C, les autres températures montrant les mêmes tendances.

## Contraintes mécaniques

En fin de calcul, l'analyse des différentes composantes des contraintes mécaniques montre que :

- la zircone est sollicitée en compression, ce qui est cohérent avec les connaissances expérimentales antérieures [77, 87, 88],
- la zone  $\alpha$ -Zr(O) est aussi sollicitée en compression, ce qui est cohérent avec les analyses numériques antérieures [86, 84, 105].

Les contraintes de cisaillement et radiales, comprises entre -20 et 10 MPa, restent faibles comparées à la contrainte circonférentielle, qui atteint le GPa dans la zircone.

On met en évidence les gradients de contrainte suivants :

- dans la direction circonférentielle : la zircone et la zone  $\alpha$ -Zr(O) sont plus en compression vers le milieu du fragment que vers le milieu de la fissure (cf. figure 6.8),
- dans la direction radiale : c'est dans la zone  $\alpha$ -Zr(O) que ce gradient est le plus élevé (cf. figure 6.9). Il est de signe opposé au gradient de concentration en oxygène.

## Profils radiaux de contrainte et d'oxygène

La figure 6.9 représente le profil radial du terme de contrainte dans le métal. Il est normalisé par  $\eta$ , afin d'être homogène à une pression. C'est le gradient de ce terme qui intervient directement dans l'expression du flux d'oxygène et qui est à comparer au gradient de concentration en oxygène. Ce gradient est le plus prononcé près de l'interface métal/zircone, là où le profil de concentration en oxygène se démarque le plus de la solution de Fick. On remarque que, même si la zone  $\alpha$ -Zr(O) est dans un état de compression plus élevé vers le milieu du fragment que vers le milieu de la fissure, on ne met pas en évidence de différence significative entre les profils de concentration (cf. figure 6.10). Ceci est dû au fait que les gradients de contrainte mécanique ont des valeurs relativement proches entre elles dans la direction radiale.

On ne met pas en évidence de différences de distribution d'oxygène dans la direction circonférentielle pour les 3 types de gaines étudiées. Finalement, la concentration de contrainte au point triple n'a pas d'effet sur la diffusion de l'oxygène dans la gaine. Ce résultat nous permet de chaîner le calcul 2D au calcul 1D suivant, en prenant le profil final d'oxygène dans le métal du calcul 2D comme profil initial du calcul axisymétrique.

## 6.3.2 Croissance axisymétrique avec pression équivalente

### 6.3.2.1 Mise en données

#### Géométrie et maillage

On utilise la même géométrie et le même maillage que pour le calcul sous gradient de température (cf. section 6.2).

#### Cas de la gaine pré-oxydée

On considère que la zircone interne de la gaine pré-oxydée s'est complètement transformée en zircone quadratique au début du calcul (transformation en 16,5 jours maximum, cf. section 6.1).

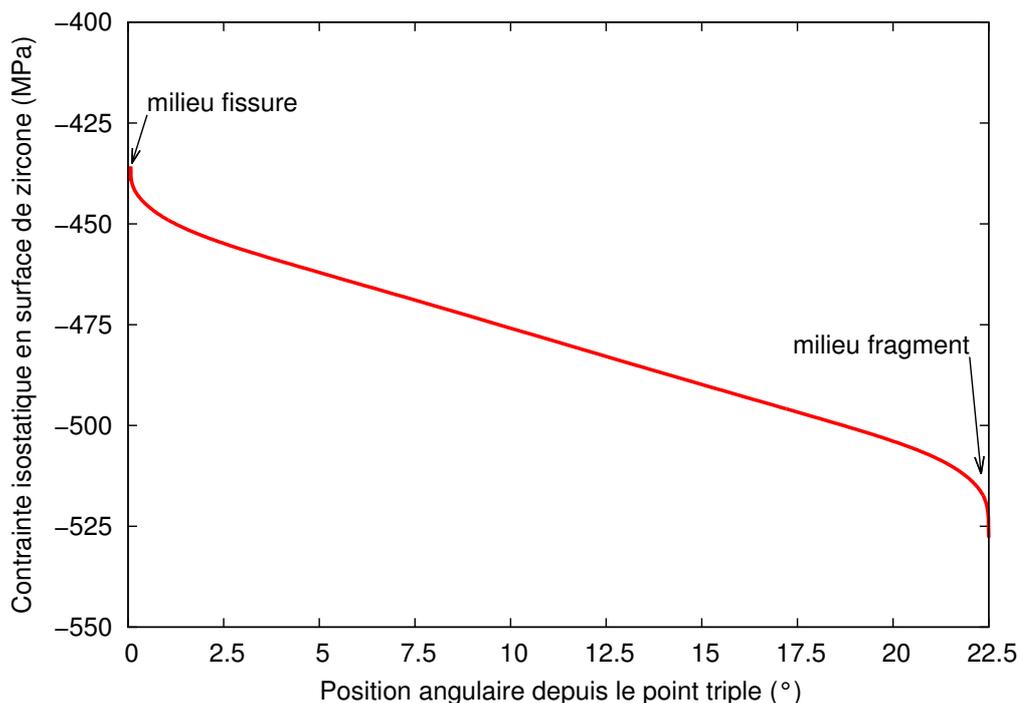


FIGURE 6.8 – Contrainte isostatique en surface de zircone.

### Chargements et conditions aux limites

1. Thermique : les calculs sont aussi réalisés à 400, 380 et 360 °C, en prenant en compte la dépendance en température des coefficients de diffusion et des coefficients élastiques.
2. Mécanique : on applique
  - une pression de 15,5 MPa en face externe (pression du réfrigérant),
  - une pression “équivalente” en face interne, calculée selon une méthodologie développée à EDF R&D. On trouvera en annexe B une description détaillée du calcul de cette pression.
3. Chimique : la concentration en oxygène est constante en face interne de gaine et prise égale à celle de la zircone stœchiométrique.

Les évolutions de la pression interne, de la pression de contact et de la pression équivalente sont représentées figure 6.11. L'écart maximum entre la pression de contact et la pression équivalente ne dépasse pas 10 MPa.

### Conditions initiales

Comme les calculs 2D n'ont pas mis en évidence de différences significatives en ce qui concerne la concentration en oxygène, on utilise le profil le long de la ligne L1 du dernier pas de temps du calcul 2D comme profil initial dans le métal. Dans la zircone, on impose un profil de concentration linéaire au premier pas de temps. L'état de contrainte initial est alors recalculé à partir de la concentration initiale en oxygène et du chargement mécanique initial.

#### 6.3.2.2 Résultats

Comme attendu, les résultats de la gaine standard et de la gaine pré-oxydée sont les mêmes. On compare donc les résultats de la gaine standard avec ceux de la gaine avec liner à 400 °C.

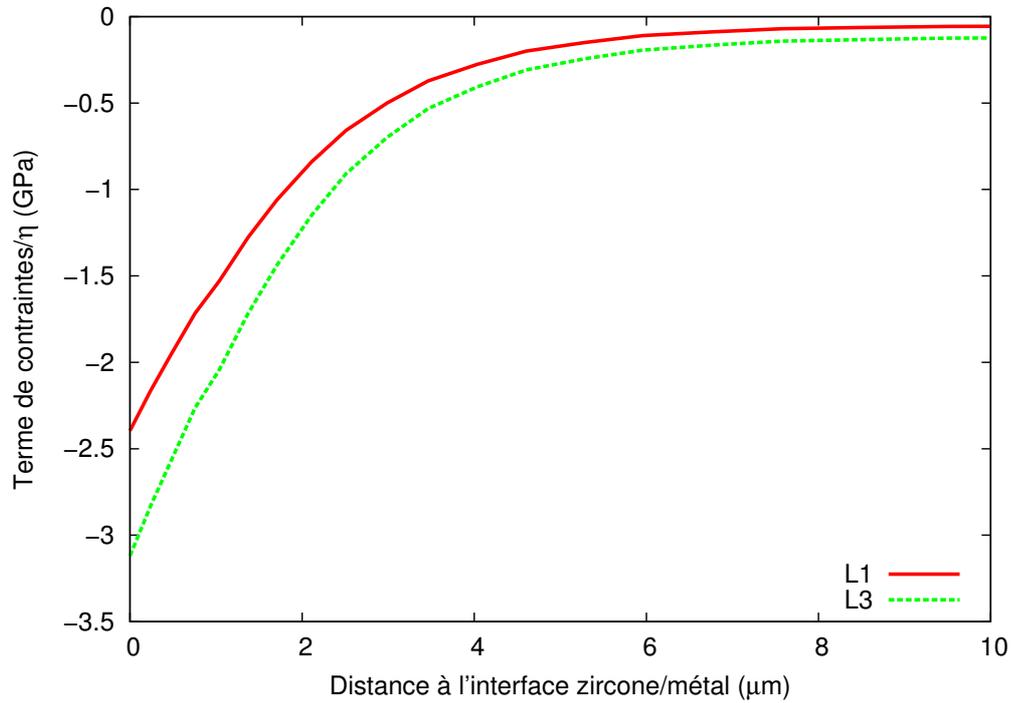


FIGURE 6.9 – Profil radial de  $\left(\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c}\right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} / \eta + Tr(\sigma)$  le long de L1 (rouge) et L3 (vert) pour la gaine standard.

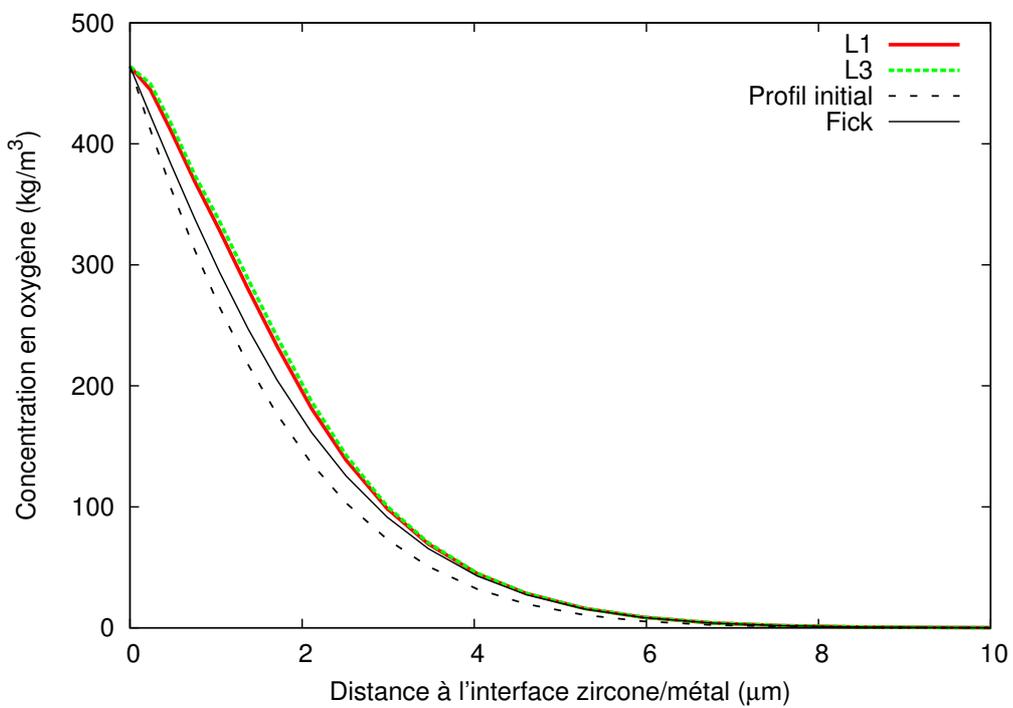
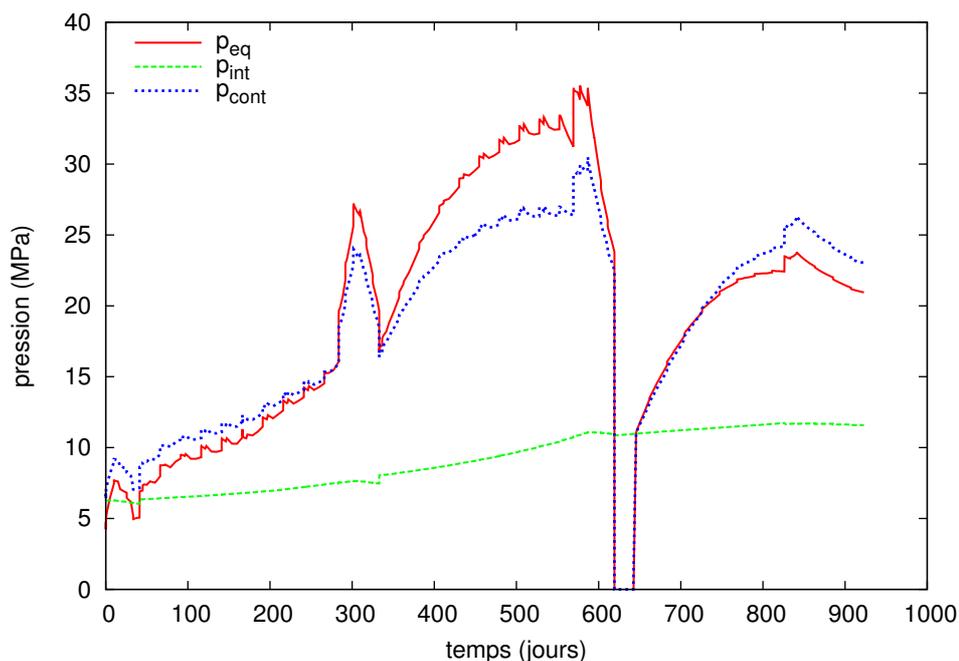


FIGURE 6.10 – Profil radial de concentration en oxygène le long de L1 (rouge) et L3 (vert) pour la gaine standard. Comparaison avec le cas sans couplage (noir).



**FIGURE 6.11** – Evolution de la pression équivalente, interne et de contact en face interne de gaine à partir du premier contact pastille-gaine, pour le crayon de référence PMO1MOM5.

### Profils d'oxygène

La figure 6.12 représente le profil d'oxygène dans la gaine standard et dans la gaine avec liner en fin de calcul. La prise en compte du couplage mécano-chimique conduit à une diffusion d'oxygène plus importante dans le métal, comparé au cas non couplé. Cette figure est à mettre en relation avec la figure 6.13 qui montre le profil radial du terme de contrainte, normalisé par  $\eta$ , pour les deux types de gaine. Le gradient de ce terme est d'un signe opposé au gradient de la concentration en oxygène, ce qui augmente le flux d'oxygène dans le métal, d'après l'expression du flux couplé (5.25).

Alors que les contraintes sont plus faibles dans le liner, les profils de concentration en oxygène ne montrent pas de différences significatives pour les différents types de gaine. Ceci s'explique par le fait que, comme dans le cas 2D, les gradients des termes de contrainte sont relativement proches entre eux.

### Cinétiques de croissance

Comme pour l'étude préliminaire sur le gradient thermique, les cinétiques sont paraboliques. L'évolution temporelle du chargement en face interne n'influe donc pas sur la vitesse de croissance de la zirconie interne. Le tableau 6.3 permet de comparer les constantes cinétiques  $K$ . Comme attendu, on ne note pas de différence de vitesses entre la gaine standard et la gaine pré-oxydée. On observe une vitesse de croissance légèrement inférieure pour la gaine avec liner, par rapport à la gaine standard. Cet écart est directement relié au niveau de contrainte moins élevé dans le liner. Cette différence de vitesse est toutefois assez faible, puisque l'écart relatif entre les constantes cinétiques est comprise entre 4 et 7 %.

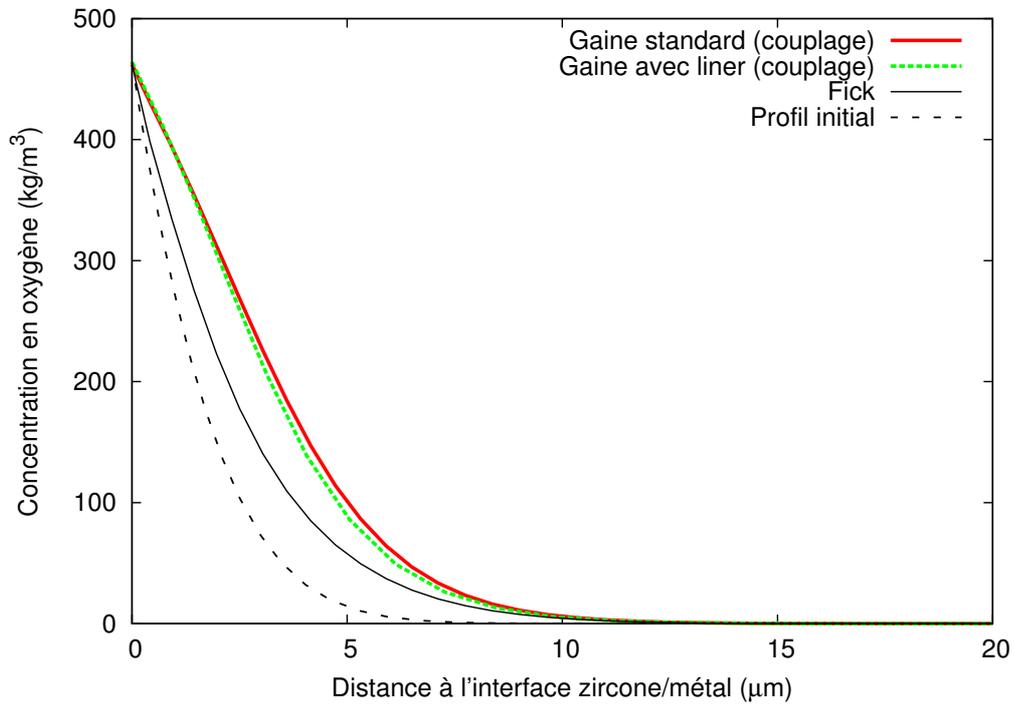


FIGURE 6.12 – Profils radiaux de concentration en oxygène dans le métal au bout de 485 jours à 400 °C pour la gaine standard et la gaine avec liner.

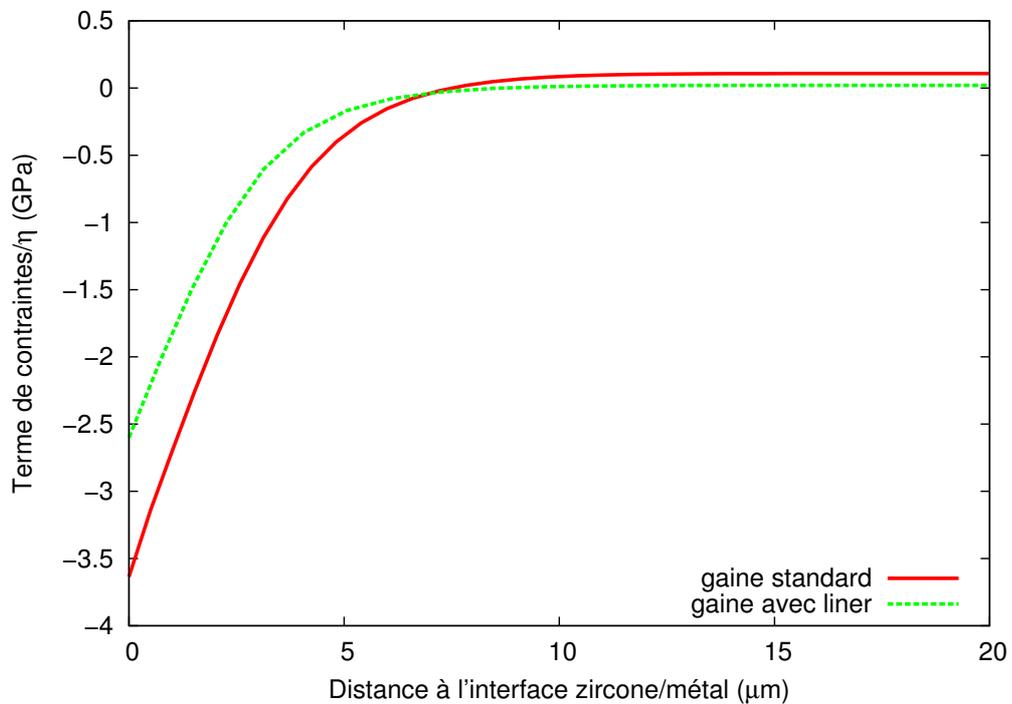


FIGURE 6.13 – Profil radial de  $\left(\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c}\right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl}\sigma_{ij}/\eta + Tr(\sigma)$  dans le métal au bout de 485 jours à 400 °C pour la gaine standard et la gaine avec liner.

$K$ (m <sup>2</sup> /s)	400 °C	380 °C	360 °C
Gaine standard	$8,735 \times 10^{-19}$	$4,487 \times 10^{-19}$	$2,239 \times 10^{-19}$
Gaine avec liner	$8,144 \times 10^{-19}$	$4,262 \times 10^{-19}$	$2,136 \times 10^{-19}$

TABLE 6.3 – Constantes cinétiques dérivées des calculs couplés axisymétriques.

## 6.4 Formation des replis : Instabilités dimensionnelles en surface de zircon

Dans les calculs précédents, l'interface zircon/métal et la surface de zircon interne sont supposées planes, alors que les observations montrent qu'elles sont ondulées. Nous prenons en compte maintenant de telles hétérogénéités morphologiques pour proposer un mécanisme de formation des replis en surface de zircon.

### Ondulation d'interface zircon/métal

La formation progressive de replis en surface de zircon est une caractéristique spécifique de la zircon interne (cf. figure 2.7). Pour les autres conditions connues d'oxydation du zirconium (oxydation sous eau, sous oxygène, sous vapeur d'eau à haute température), la surface reste plane. Par contre, dans tous les cas, l'interface entre la zircon et le métal présente des ondulations. Selon les travaux de Grilhé [124], il existe une longueur d'onde critique au-dessus de laquelle la morphologie ondulée de l'interface est plus stable énergétiquement que la morphologie plane. Dans le cas d'une couche de zircon de 1  $\mu\text{m}$ , Colin [125] calcule une longueur d'onde critique de 2,8  $\mu\text{m}$ , ce qui est en accord avec les observations de la zircon en régime pré-transitoire (longueur d'onde d'environ 1  $\mu\text{m}$  pour une épaisseur maximale entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ ).

### Ondulation en surface de zircon

Suivant le même type de raisonnement, la surface d'une couche peut devenir instable pour une longueur critique  $\lambda_c$ . Dans le cas d'une couche contrainte dans le plan parallèle à l'interface plane avec le substrat (cf. figure 6.14), cette longueur d'onde est donnée par :

$$\lambda_c = \frac{2\pi G \gamma_s}{(1-\nu)\sigma_0^2} \quad (6.8)$$

avec  $G$  le module de cisaillement,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $\gamma_s$  l'énergie de surface et  $\sigma_0$  la contrainte. En prenant les mêmes paramètres que Colin pour la zircon,<sup>2</sup> cette longueur d'onde est de 0,8  $\mu\text{m}$ , ce qui est cohérent avec la morphologie des replis observés en surface de zircon interne.

Pour pouvoir observer cette morphologie particulière, il faut une diffusion suffisamment rapide en surface. Or, ce type de transport dans un solide est généralement lent, mais il peut devenir significatif quand le processus met en jeu des phénomènes accélérant la diffusion comme de fortes contraintes, une température élevée ou une irradiation suffisante comme c'est le cas pour la corrosion interne.

2.  $E = 200 \text{ GPa}$ ,  $\nu = 0,2$ ,  $\gamma_s = 3,5 \text{ J/m}^2$  et  $\sigma_0 = 2 \text{ GPa}$ .

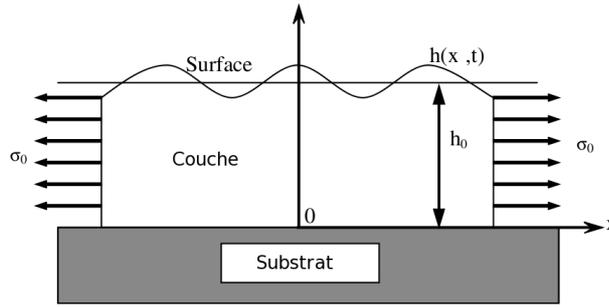


FIGURE 6.14 – Ondulation de la surface d'une couche induite par contrainte mécanique.

### Cinétique d'évolution de la surface

L'évolution de la morphologie de la surface est dictée par le potentiel chimique le long de la surface. Pour un matériau élastique contraint, ce potentiel est donné par [126] :

$$\mu = \mu_0 + \gamma_s \Omega \kappa - \Omega \Delta U_E \quad (6.9)$$

où  $\mu_0$  est le potentiel chimique d'une surface plane libre de contrainte (J/mol),  $\Omega$  le volume molaire ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ),  $\gamma_s$  l'énergie surfacique de la surface de zircon (J/m<sup>2</sup>),  $\kappa$  la courbure de la surface ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $\Delta U_E$  la densité d'énergie de déformation élastique en surface (J/m<sup>3</sup>).

D'après Mullins [127], l'évolution de la surface d'une couche élastique, contrôlée par le potentiel chimique le long de la surface, est donnée par :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{D_s \Omega d}{RT} \nabla_s^2 \mu \quad (6.10)$$

où  $h$  est la hauteur de la surface de la couche à l'interface,  $D_s$  est le coefficient de diffusion surfacique de l'oxygène,  $d$  l'épaisseur de la couche surfacique,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue et  $\nabla_s^2$  l'opérateur Laplacien surfacique. La formation d'un gradient de potentiel chimique, causé par un gradient de contrainte mécanique, implique la diffusion d'espèces le long de la surface. La surface d'équilibre est alors celle pour laquelle le potentiel chimique est constant le long de la surface.

En 1D,  $\nabla_s^2$  se résume à l'opérateur  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ . La courbure de la surface est liée à l'épaisseur de la couche par :

$$\kappa = \frac{\partial^2 h(x,t)}{\partial x^2} \quad (6.11)$$

Comme la concentration d'oxygène est constante à la surface de la zircon ( $\nabla_s \mu_0 = 0$ ), l'équation (6.10) d'équilibre de la surface de la couche devient :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{D_s \Omega^2 d}{RT} \left( \gamma_s \frac{\partial^4 h(x,t)}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 \Delta U_E}{\partial x^2} \right) \quad (6.12)$$

En considérant que la surface d'équilibre est atteinte pour  $\frac{\partial h}{\partial t} = 0$ , on obtient une relation entre la géométrie de la surface et la densité d'énergie de déformation élastique.

### Calcul de $\Delta U_E$

Comme l'ondulation de l'interface zircon/métal constitue une instabilité du même ordre de grandeur que les replis, elle est prise en compte pour le calcul du terme  $\Delta U_E$ . Ce terme est calculé en utilisant CASTEM, dans une représentation 2D( $r, \theta$ ). On modélise une couche de zircon interne d'épaisseur moyenne 10  $\mu\text{m}$ , avec une ondulation d'interface zircon/métal de longueur d'onde 10  $\mu\text{m}$  et d'amplitude 600 nm (cf. figure 6.15). On modélise l'épaisseur entière de gaine et par symétries, qu'une demi-longueur d'onde d'ondulation. Les propriétés élastiques de la zircon et de la gaine sont celles présentées au chapitre 5. Le calcul mécanique est effectué en déformations planes (on considère une gaine infiniment longue).

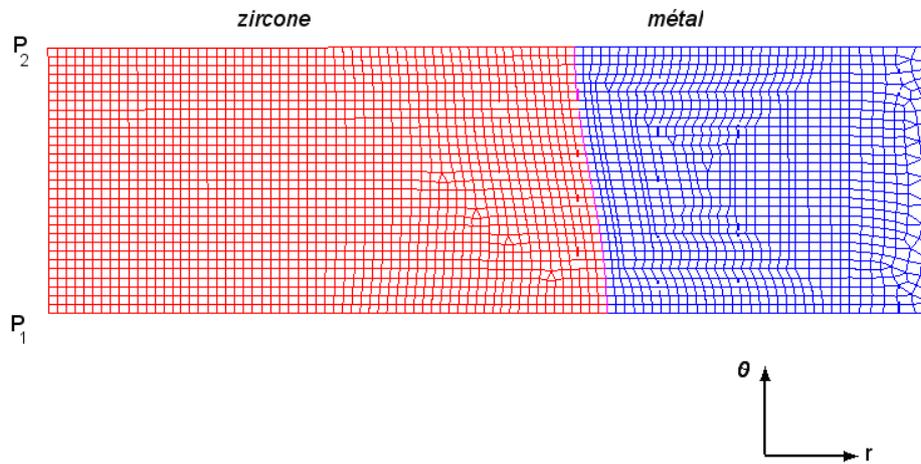


FIGURE 6.15 – Maillage utilisé pour le calcul de  $\Delta U_E$ .

La trace des contraintes et  $\Delta U_E$  en surface de zircon sont représentés figure 6.16. Ces deux grandeurs varient de manière sinusoïdale, de même longueur d'onde que l'ondulation d'interface. La résolution de l'équation (6.12) pour  $\frac{\partial h}{\partial t} = 0$  conduit, à l'équilibre, à une surface de zircon ondulée, de même longueur d'onde que celle de l'interface :

$$h(x) = h_0 + a \cos(\omega x) \quad (6.13)$$

avec  $h_0$  la hauteur moyenne de la couche,  $a$  l'amplitude de l'ondulation et  $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$ . L'amplitude de la surface est donnée par :

$$a = \frac{a_{\Delta U_E}}{\gamma_s \omega} \quad (6.14)$$

avec  $a_{\Delta U_E}$  l'amplitude de l'ondulation de  $\Delta U_E$  en surface de zircon. Pour notre simulation, cette amplitude vaut 4  $\mu\text{m}$ , ce qui est cohérent avec l'amplitude observée des replis.

Toutefois, les calculs effectués précédemment sont vrais pour de petites perturbations, ce qui n'est plus le cas, au regard de la valeur de cette amplitude. Un calcul plus juste consisterait à prendre en compte l'évolution temporelle du potentiel chimique en surface avec la morphologie de la surface.

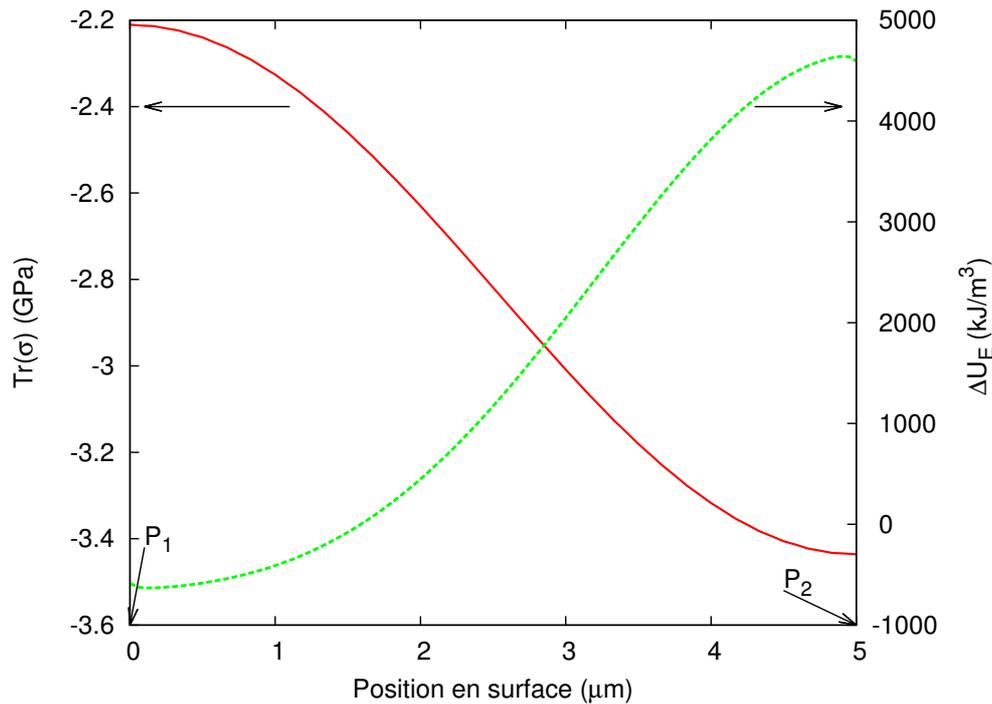


FIGURE 6.16 – Variation de  $Tr(\sigma)$  (en rouge) et de  $\Delta U_E$  (tirets verts) en surface de zircone interne.

De plus, une amplitude aussi importante implique des déformations induites par d'autres mécanismes (visco-plasticité, fluage) activés par l'irradiation.

## 6.5 Synthèse : influence de l'interaction mécanique pastille-gaine sur la cinétique de croissance de la zircone interne

Dans ce chapitre, un plan de calcul a été mis en place afin d'étudier la sensibilité de la croissance de zircone interne à l'interaction mécanique pastille-gaine, par l'utilisation du modèle de couplage mécano-chimique présenté au chapitre 5. Ce modèle est utilisé pour calculer le flux d'oxygène dans le métal. Dans un premier temps, des calculs préliminaires axisymétriques ont permis de disqualifier l'impact du gradient thermique sur la croissance de zircone. L'effet d'un couplage thermo-diffusif est cependant une thématique d'intérêt, qui ne pourra être étudiée qu'une fois la chaleur de transport déterminée. Puis, des calculs couplés  $2D(r, \theta)$  ont écarté un éventuel effet conséquent d'une discontinuité de chargement mécanique en face interne sur la diffusion de l'oxygène. Enfin, des calculs de croissance de zircone, sous pression évolutive en face interne montrent que le chargement mécanique n'a pas d'influence sur la cinétique. Ainsi, la croissance de la zircone ne dépend que des propriétés "matériaux" de la gaine. C'est surtout le gradient de contrainte généré dans la zone  $\alpha$ -Zr(O) par la dissolution d'oxygène qui va jouer un rôle prédominant dans l'équation du flux de diffusion couplée. Ce gradient, de signe opposé au gradient de concentration, implique un flux d'oxygène plus important dans le métal, comparé au cas sans couplage.

Au final, le couplage avec la mécanique induit une légère diminution de la vitesse de croissance de zircone, ce qui est cohérent avec la loi de Stefan, dans laquelle la vitesse est proportionnelle à la différence des flux à l'interface ( $J_{ox}(e) - J_{met}(e)$ ). Pourtant, les variations calculées restent très petites, comparées aux incertitudes sur les mesures d'épaisseur de zircone interne, particulièrement à

fort taux de combustion. On peut alors se poser la question de la pertinence de la modélisation des contraintes calculées dans notre système. Plusieurs hypothèses faites au chapitre 5 peuvent être source d'incertitude sur le calcul des contraintes :

- la valeur du paramètre  $\eta$ ,
- la loi de comportement mécanique,
- le tenseur de la déformation liée à la transformation du métal en zircon, et
- la morphologie de l'interface et de la surface de la zircon.

Concernant le paramètre  $\eta$ , une détermination précise de sa valeur pour chaque type de gaine est indispensable pour assurer des calculs cohérents avec les profils de diffusion d'oxygène expérimentaux. En effet, comme le montre l'équation (5.24a) dans le cas 1D semi-infini isotrope, la variation relative du coefficient de diffusion apparent varie comme le carré de  $\eta$ .

Concernant la loi de comportement mécanique, une loi élastique linéaire semble assez restrictive et non représentative des déformations que subit la gaine en réacteur (en particulier, le fluage). L'extension du formalisme thermodynamique présenté au chapitre 5 à d'autres déformations inélastiques n'est pas impossible et pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur. Dans notre étude, on s'est restreint au cas élastique pour les 2 raisons suivantes :

- L'élasticité est source de conservatisme vis-à-vis des contraintes calculées. Dans le cas du fluage, les contraintes se relaxent et on peut s'attendre à un effet encore moins marqué du couplage mécano-chimique. Comme cette étude vise à identifier les mécanismes importants impliqués dans la formation et la croissance de zircon interne, cette restriction est suffisante.
- La littérature met en avant l'aspect très fragile de la zone  $\alpha$ -Zr(O) [75], cohérent avec un comportement purement élastique.

Concernant le tenseur de déformation liée à la transformation du métal en zircon, il s'avère que les coefficients du tenseur représentant la déformation dans le plan parallèle à l'interface sont ceux qui contribuent en majorité aux contraintes de compression dans la zircon. Une détermination précise de ces coefficients s'avère donc utile si on veut estimer correctement les contraintes dans la zircon. Cependant, les calculs couplés 2D ne montrent pas de différences significatives entre la gaine standard et la gaine pré-oxydée. Dans nos simulations, les contraintes dans la zircon n'ont pas de conséquences significatives sur le couplage mécano-chimique.

Concernant les morphologies d'interface et de surface, les travaux de Parise [89] avaient déjà contribué à montrer le rôle de l'ondulation d'interface sur les contraintes dans une couche de zircon de pré-transition, d'épaisseur et de caractéristiques d'interface plus petites que la couche de zircon interne. Prise en compte dans le calcul des contraintes dans la couche de zircon interne, cette ondulation implique un gradient de contraintes mécaniques en surface de couche qui pourrait expliquer la formation des replis par minimisation du potentiel chimique en surface. Des calculs couplés mécano-chimiques évolutifs permettraient d'accéder à la cinétique de formation de ces replis et viendraient enrichir la description de l'adhérence pastille-gaine par accrochage mécanique entre les replis et la surface de pastille.

## **Troisième partie**

# **EDMOND, un composant informatique pour l'analyse de l'interaction mécano-chimique pastille-gaine**

**De la modélisation au composant industriel**



# Chapitre 7

## Spécifications physiques, informatiques et numériques nécessaires à la création du composant EDMOND

### Objet du chapitre :

Dans le cadre de nos travaux de thèse, le composant informatique EDMOND a été entièrement créé. Cet outil permet de modéliser la corrosion interne en étant intégré à la chaîne de calcul crayon d'EDF R&D et du CEA. Le développement de ce composant a nécessité les phases d'analyse du besoin, de conception et de codage informatique que nous ne présentons pas ici. EDMOND simule :

- la croissance radiale de la couche de zircone interne et la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent,
- le recul des produits de fission dans la pastille et dans la gaine.

Afin de répondre aux exigences de performance du composant, on cherche à mettre en œuvre une solution analytique facile à implémenter, ceci dans le but d'éviter de développer des méthodes numériques lourdes et exigeant des tests de convergence qui allongent les temps de calcul.

On présente les modèles implémentés dans EDMOND : le modèle équivalent de croissance de zircone (cf. 7.1.1), le modèle de recul des PF dans la pastille et le modèle d'implantation des PF dans la gaine (cf. 7.1.2). Puis on décrit les principaux développements informatiques et numériques effectués (cf. 7.2). Enfin, on présente les outils supplémentaires développés chez EDF R&D qui permettent d'évaluer la thermochimie de la pastille, ainsi que la méthodologie mise en place pour effectuer un calcul complet pour un crayon combustible (cf. 7.3). La partie précédente nous permet de ne considérer uniquement l'interaction chimique pastille-gaine, dans la suite de notre approche de simulation.

### Sommaire

---

<b>8.1</b>	<b>Comparaison expérimentale sur crayons irradiés . . . . .</b>	<b>156</b>
8.1.1	Epaisseurs de zircone de la base CRACO . . . . .	156
8.1.2	Un cas test : le crayon 1070 J07 UO <sub>2</sub> /Zy4 irradié 5 cycles . . . . .	159
8.1.3	Bilan : Axes d'amélioration de la modélisation . . . . .	166
<b>8.2</b>	<b>Application industrielle . . . . .</b>	<b>166</b>
8.2.1	Résultats . . . . .	167

8.2.2	Discussion : stabilité chimique et mécanique de la couche de corrosion interne en réacteur . . . . .	170
8.2.3	Bilan . . . . .	171

---

## 7.1 Spécifications physiques

On présente les modèles implémentés dans EDMOND :

1. le modèle de croissance de zirconium et la méthode de transposition des résultats des calculs couplés au modèle 1D (cf. 7.1.1),
2. les modèles de migration des radionucléides : le recul des produits de fission dans la pastille et leur implantation dans la gaine (cf. 7.1.2).

### 7.1.1 Modèle équivalent de croissance de zirconium interne

D'après les résultats des calculs couplés (partie II), les cinétiques obtenues en condition isotherme sont paraboliques. On se propose d'utiliser la solution analytique du modèle d'oxydation du zirconium développé par Debuigne [75]. Cette solution est intéressante car elle est adaptée au problème de croissance de zirconium avec dissolution d'oxygène dans la gaine et elle conduit aussi à une cinétique parabolique.

On utilise cette solution pour :

- dériver des coefficients équivalents de diffusion de l'oxygène dans le métal qui permettent de retrouver les cinétiques paraboliques des calculs couplés,
- implémenter dans EDMOND la croissance de zirconium et la diffusion de l'oxygène dans le métal.

### Equations du problème

Etant donné que l'épaisseur de zirconium ( $10\ \mu\text{m}$ ) est très petite devant l'épaisseur de la gaine ( $570\ \mu\text{m}$ ), le problème se réduit à la diffusion d'une espèce dans un milieu semi-infini 1D avec interfaces mobiles. En toute rigueur, on devrait traiter le cas axisymétrique (en coordonnées cylindriques). Cependant, l'épaisseur de zirconium ( $10\ \mu\text{m}$ ) étant très petite devant le rayon interne de la gaine ( $4,18\ \text{mm}$ ), on peut considérer le problème 1D plan. La figure 7.1 décrit les notations utilisées dans la suite.

On considère un milieu semi-infini 1D, le métal, de concentration initiale en oxygène  $c_0$ . On note  $x$  la distance à la surface interne de gaine et  $e(t)$  la position de l'interface zirconium/métal,  $c_{ox}(x,t)$  la concentration en oxygène dans la zirconium et  $c_{met}(x,t)$  la concentration dans le métal. En se plaçant dans l'approximation des lois de Fick, les équations qui gouvernent l'évolution de la concentration en oxygène dans les deux phases (notées *ox* pour la zirconium et *met* pour le métal) sont

$$D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial t}, \quad 0 < x < e \quad (7.1)$$

$$D_{met} \frac{\partial^2 c_{met}(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial c_{met}(x,t)}{\partial t}, \quad x > e \quad (7.2)$$

avec  $D_{ox}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zirconium et  $D_{met}$  celui dans le métal, tous deux supposés constants.

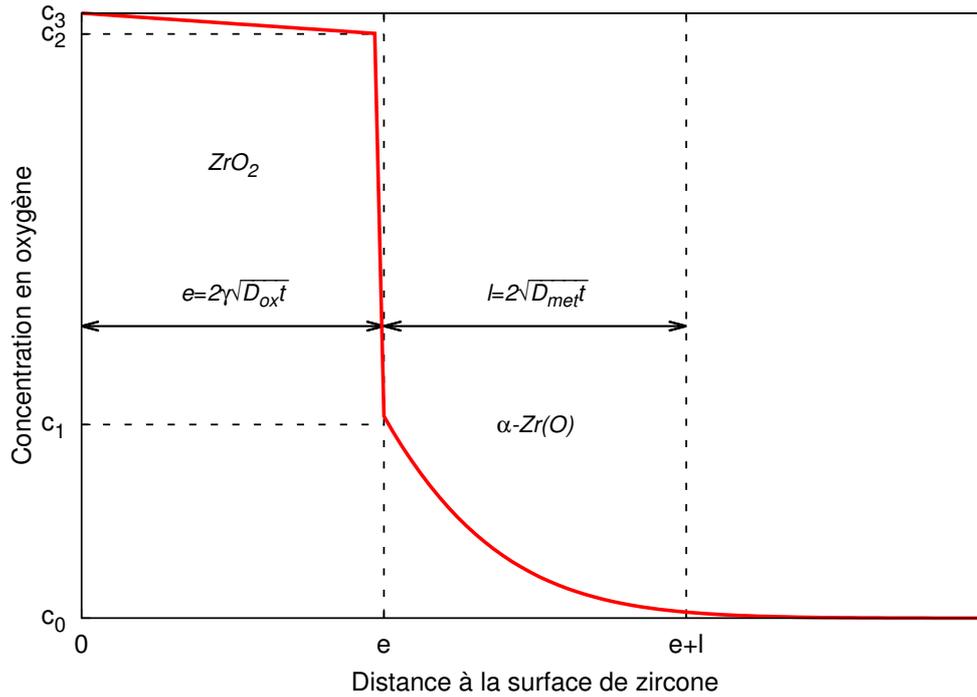


FIGURE 7.1 – Profil radial de concentration en oxygène et notations utilisées.

L'équation de la conservation de la masse à l'interface zircon/métal s'écrit

$$(c_2 - c_1) \frac{de}{dt} = -D_{ox} \left( \frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=e} + D_{met} \left( \frac{\partial c_{met}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=e} \quad (7.3)$$

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} c_{met}(+\infty, t) = c_{met}(x, 0) = c_0 \\ c_{met}(e, t) = c_1 \\ c_{ox}(e, t) = c_2 \\ c_{ox}(0, t) = c_3 \end{cases} \quad (7.4)$$

### Solution analytique

Dans la suite, on définit la fonction erreur

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-z^2) dz$$

et la fonction erreur complémentaire  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ .

Les équations du problème imposent une solution parabolique pour l'évolution de l'épaisseur et on pose :

$$e = 2\gamma\sqrt{D_{ox}t} \quad (7.5)$$

où  $\gamma$  est un paramètre à déterminer.

Les solutions du problème sont alors

$$c_{ox}(x,t) = c_3 - \frac{c_3 - c_2}{\text{erf}(\gamma)} \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ox}t}}\right) \quad (7.6)$$

$$c_{met}(x,t) = c_0 + \frac{c_1 - c_0}{\text{erfc}(\gamma\phi)} \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{met}t}}\right) \quad (7.7)$$

avec

$$\phi = \sqrt{\frac{D_{ox}}{D_{met}}} \quad (7.8)$$

En injectant les solutions analytiques de  $c_{ox}$  et  $c_{met}$  dans l'équation 7.3, on détermine le paramètre  $\gamma$  comme étant solution unique de l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{c_3 - c_2}{c_2 - c_1} \frac{\exp(-\gamma^2)}{\sqrt{\pi} \text{erf}(\gamma)} - \frac{c_1 - c_0}{c_2 - c_1} \frac{\exp(-\gamma^2\phi^2)}{\phi\sqrt{\pi} \text{erfc}(\gamma\phi)} \quad (7.9)$$

A partir de la connaissance des coefficients de diffusion  $D_{ox}$ ,  $D_{met}$  et des concentrations limites  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$ , on peut déterminer  $\gamma$ . On en déduit alors les deux paramètres directement mesurables expérimentalement : l'épaisseur de zircone  $e$  et la longueur de diffusion de l'oxygène dans le métal  $l$  définie par

$$l = 2\sqrt{D_{met}t} \quad (7.10)$$

Cette solution s'applique pour une croissance de couche sans changement de masse volumique entre les deux phases. C'est pourquoi les concentrations aux interfaces décrites au chapitre 5 sont utilisées, en cohérence avec les calculs couplés de la partie II.

Ce modèle tient compte des 2 mécanismes de diffusion de l'oxygène dans le métal et dans la zircone qui se produisent en série. Chaque mécanisme est caractérisé par un seul paramètre :

- au niveau du modèle physique, il s'agit du coefficient de diffusion (l'un pour le métal et l'autre pour la zircone),
- au niveau des observables expérimentales, il s'agit de l'épaisseur de zircone et de la longueur de diffusion.

Ce modèle analytique a donc l'avantage de représenter les mécanismes identifiés par un nombre minimal de paramètres.

### Adaptation de la solution analytique pour des coefficients de diffusion non constants

Le modèle exposé précédemment s'applique dans le cas de coefficients de diffusion constants. Or, en réacteur, la température en face interne de gaine suit une évolution propre à l'historique de puissance et à la position axiale, ce qui modifie ces coefficients. Afin de prendre en compte cette évolution, on doit adapter le modèle. La méthode choisie consiste à diviser la cinétique en pas de temps au cours

desquels la température est constante. Pour notre modélisation, on calcule l'incrément d'épaisseur de zircon et de longueur de diffusion pendant un incrément de temps  $\Delta t$ , connaissant l'épaisseur de zircon et la longueur de diffusion initiale. La température est prise constante dans la zircon et dans la zone de dissolution de l'oxygène dans le métal, car on a montré que le gradient de température dans la gaine a peu d'influence sur la cinétique (cf. 6.2). La cinétique de croissance de zircon interne est ainsi calculée par paliers d'isothermes, en utilisant les paramètres cinétiques déterminés en condition isotherme.

Pour calculer la nouvelle épaisseur de zircon après un incrément de temps  $\Delta t$ , on adapte l'équation (7.5) qui donne l'épaisseur de zircon :

$$e^2 = 4\gamma^2 D_{ox} \Delta t + e_0^2 \quad (7.11)$$

où  $e_0$  est l'épaisseur de zircon au temps initial.

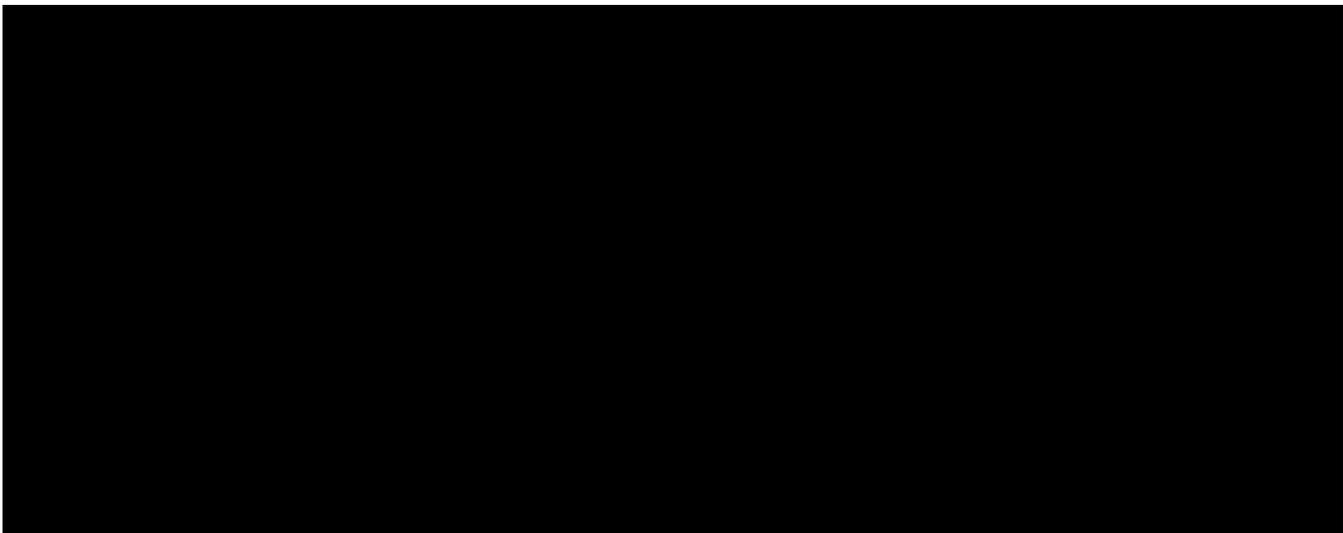
De même, on adapte l'équation (7.10) qui donne la longueur de diffusion dans le métal :

$$l^2 = 4D_{met} \Delta t + l_0^2 \quad (7.12)$$

où  $l_0$  désigne la longueur de diffusion au temps initial.

Les équations (7.11) et (7.12) constituent une approximation, car il faudrait considérer le profil d'oxygène dans la zircon et le métal à la fin du pas de temps précédent comme état initial du pas de temps courant, et appliquer rigoureusement les équations de Fick. Cependant, les variations de température en face interne de gaine restent modérées en conditions normales. Afin de vérifier la pertinence de l'adaptation de la solution analytique, la croissance de zircon a été simulée pour un palier à 400 °C puis pour un palier à 390 °C. Cette simulation est faite à l'aide de CASTEM en reprenant le maillage et les conditions aux limites du calcul axisymétrique, dans un cas purement diffusif (pas de couplage avec la mécanique). La cinétique obtenue par simulation numérique a été comparée avec celle obtenue par l'approche analytique précédente (cf. figure 7.2). Un bon accord est constaté entre ces deux cinétiques, ce qui confirme notre approche.

### Transposition des résultats des calculs couplés au modèle équivalent



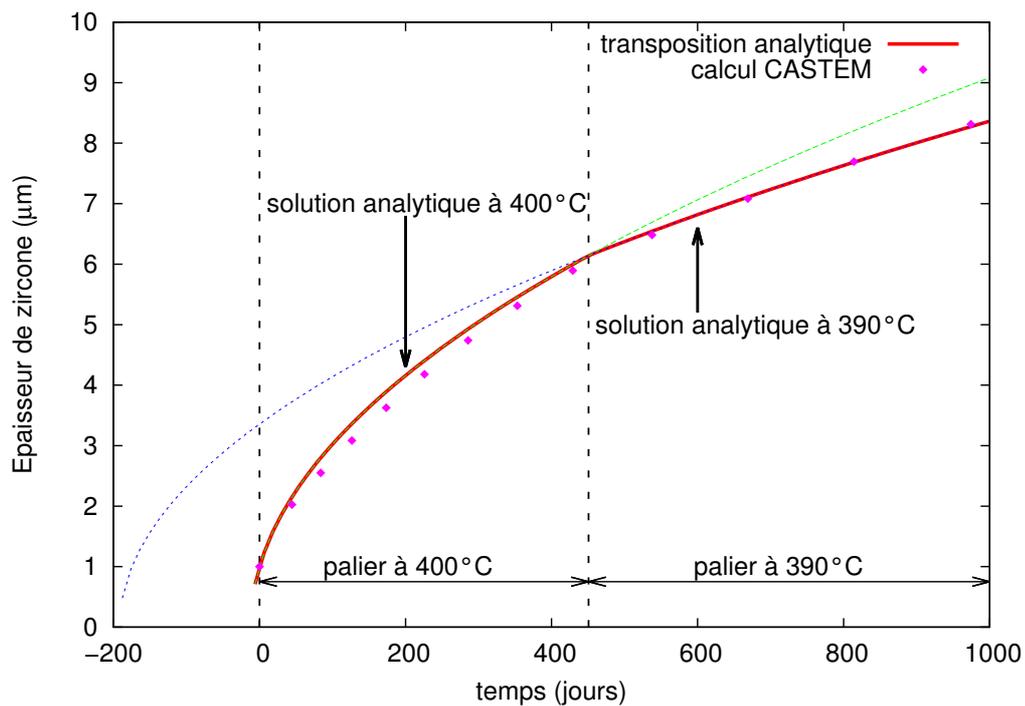
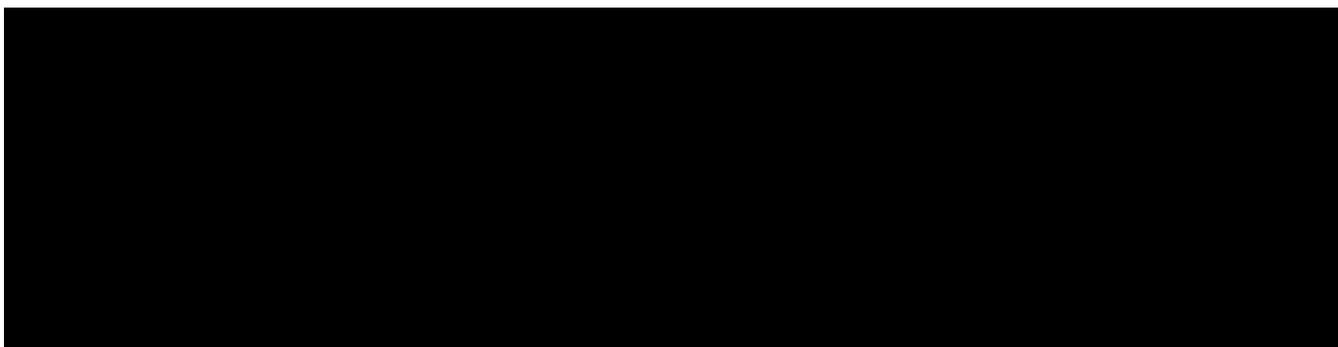
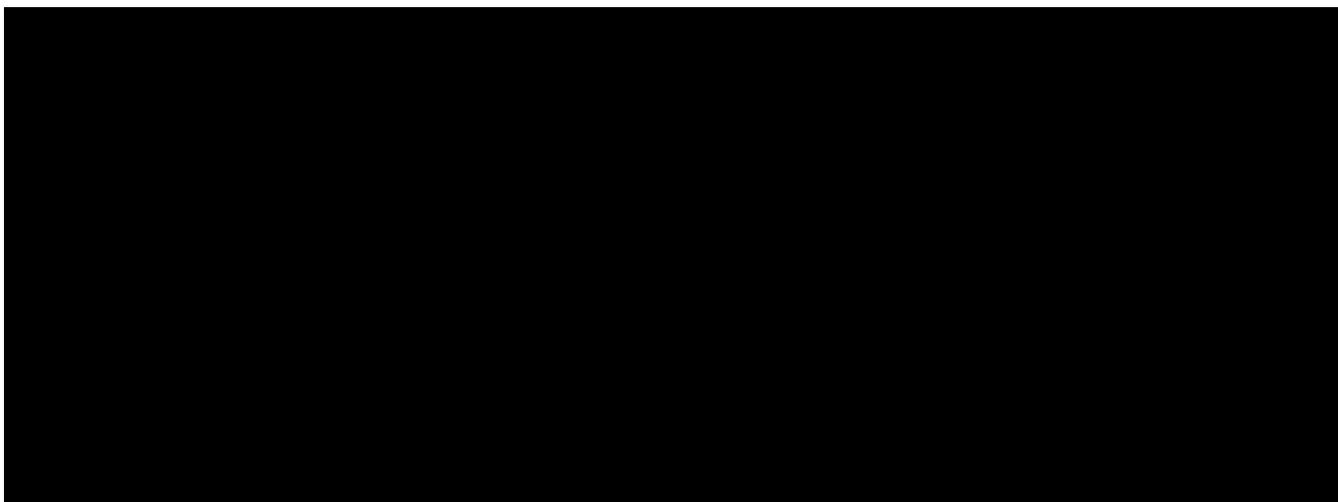


FIGURE 7.2 – Cinétique de croissance de zircon pour un palier isotherme à 400 °C, suivi d'un palier à 390 °C.



## 7.1.2 Migration des radionucléides

Les fragments de fission, engendrés par la fission de U et Pu, reçoivent une énergie cinétique de l'ordre de 80 MeV en moyenne et traversent le combustible en ligne droite, tout en étant ralenti progressivement par interaction avec les électrons du matériau, sur une distance de recul d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Quand l'énergie cinétique du fragment est suffisamment épuisée par le pouvoir d'arrêt du milieu, le fragment est implanté (on parle alors de produit de fission). Cependant, si le fragment traverse la surface externe de la pastille, il est soit relâché dans le jeu pastille-gaine, soit implanté dans la gaine (cf. figure 7.4).

Dans EDMOND, le recul direct est le seul processus de migration des produits de fission qui est modélisé. On ne prend en compte ni les phénomènes de collisions, ni les phénomènes thermiquement activés (diffusion en volume, aux joints de grain) relatifs aux produits de fission. Par contre, la migration de l'uranium sous irradiation dans la gaine est traitée. La figure 7.5 présente schématiquement la répartition radiale des produits de fission pour différentes configurations modélisées dans EDMOND :

1. la répartition des produits de fission dans la pastille avant migration (tirets bleus), qui suit le taux de combustion local : la concentration est plus élevée en périphérie qu'au centre de la pastille (cf. figure 1.17),
2. la répartition dans la pastille après migration (ligne rouge) : la concentration diminue de moitié en périphérie de pastille sur la distance de recul des produits de fission dans la pastille,
3. la répartition dans la gaine après implantation (ligne verte) : la concentration suit un profil décroissant sur la distance de recul dans la gaine.

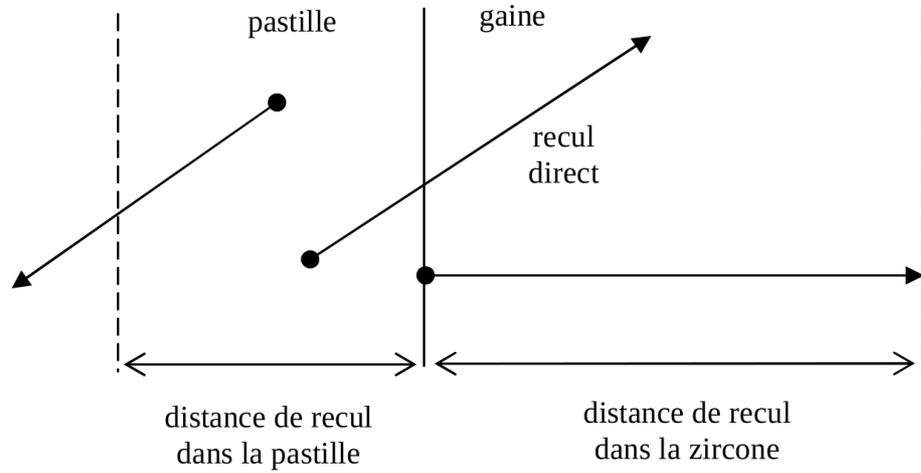


FIGURE 7.4 – Recul direct des produits de fission dans la pastille et implantation dans la zircone.

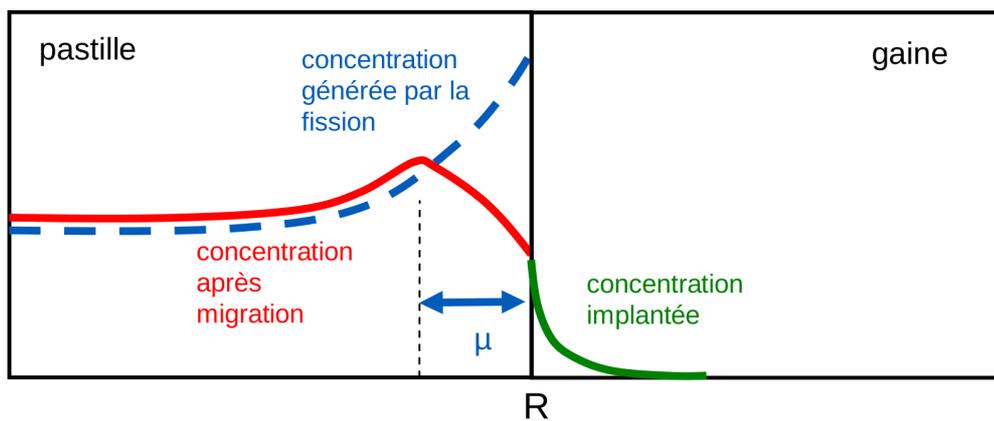


FIGURE 7.5 – Représentation schématique de la concentration en produits de fission avant migration (tirets bleus dans la pastille) et après migration (ligne rouge dans la pastille, ligne verte dans la gaine).

### 7.1.2.1 Recul des produits de fission dans la pastille

Le problème à traiter est celui du transport d'une particule par recul en ligne droite sur une distance donnée (cf. figure 7.6 pour les notations). On suppose que :

- Le taux de fission (nombre de fissions/cm<sup>3</sup>/s) et le rendement de fission sont fonctions du rayon uniquement,
- la distance de recul  $\delta$  est constante dans la pastille,
- le recul des fragments se fait de façon rectiligne et isotrope dans le milieu.

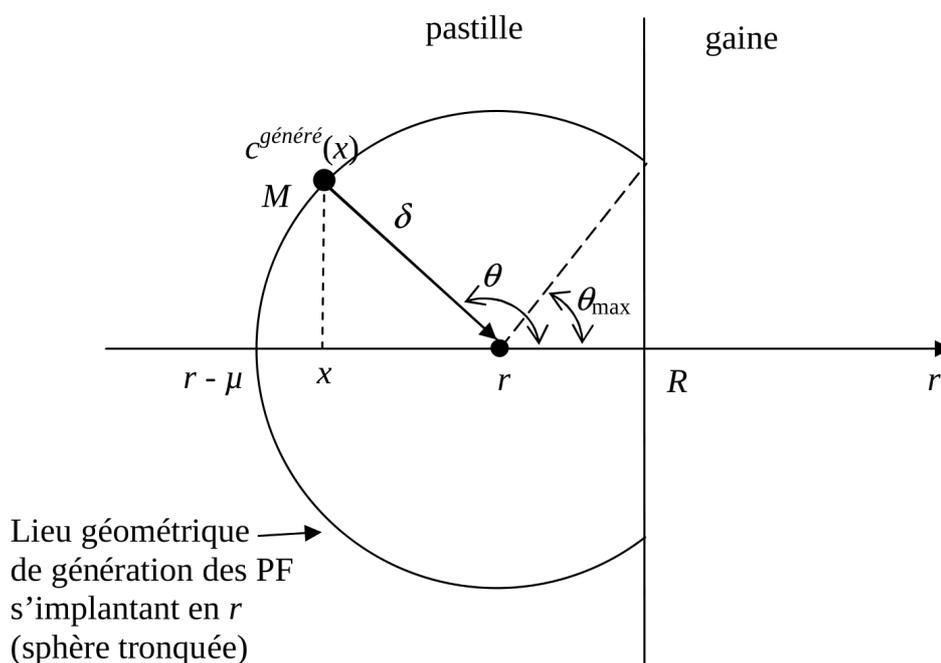


FIGURE 7.6 – Représentation géométrique et notations pour les équations de recul dans la pastille.

La concentration d'un produit de fission après recul est donnée par [64] :

$$c^{\text{recul}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{2\delta} \int_{r-\delta}^R c^{\text{génééré}}(x) dx & \text{pour } R - \delta < r < R \\ \frac{1}{2\delta} \int_{r-\delta}^{r+\delta} c^{\text{génééré}}(x) dx & \text{pour } r < R - \delta \end{cases} \quad (7.14)$$

avec  $r$ , la coordonnée radiale dans la pastille et  $R$  le rayon de la pastille,  $\delta$  la distance de recul,  $c^{\text{génééré}}$  la concentration du fragment de fission avant recul.

Cette équation est établie en considérant l'ensemble des produits de fission qui, après recul sur une distance  $\delta$ , se retrouvent à la position  $r$ . Ces produits de fission proviennent d'une sphère de rayon  $\delta$  et centrée en  $r$ . La fraction de produit de fission provenant d'un point de cette sphère est donnée par

$$\frac{c^{\text{génééré}}(x)}{4\pi\delta^2} \quad (7.15)$$

Pour avoir la composition totale au point de coordonnée  $r$ , il suffit d'intégrer sur l'ensemble de la sphère de rayon  $\delta$  :

$$c^{\text{recul}}(r) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi}^{\theta_{\max}} \frac{c^{\text{génééré}}(x)}{4\pi\delta^2} \delta^2 \sin\theta d\theta = \frac{1}{2\delta} \int_{\pi}^{\theta_{\max}} c^{\text{génééré}}(x) \delta \sin\theta d\theta \quad (7.16)$$

Or, on a  $\delta \cos\theta = r - x$  et donc  $\delta \sin\theta d\theta = -d(\delta \cos\theta) = dx$ .

On fait le changement de variable en  $x$  dans l'intégrale. Les bornes d'intégration varient de la manière suivante :

- pour  $\theta = \pi$ , on a  $x = r - \delta$ ,
- si  $R - \delta < r < R$ , alors  $x = R$  pour  $\theta = \theta_{\max}$ ,
- si  $r < R - \delta$ , alors  $\theta_{\max} = 0$  et  $x = r + \delta$ .

On retrouve alors les équations (7.14). Partant de ces équations, le flux d'espèces sortant de la pastille est donné par

$$I = \frac{1}{2} \int_0^{\delta} c^{\text{génééré}}(x) \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) dx \quad (7.17)$$

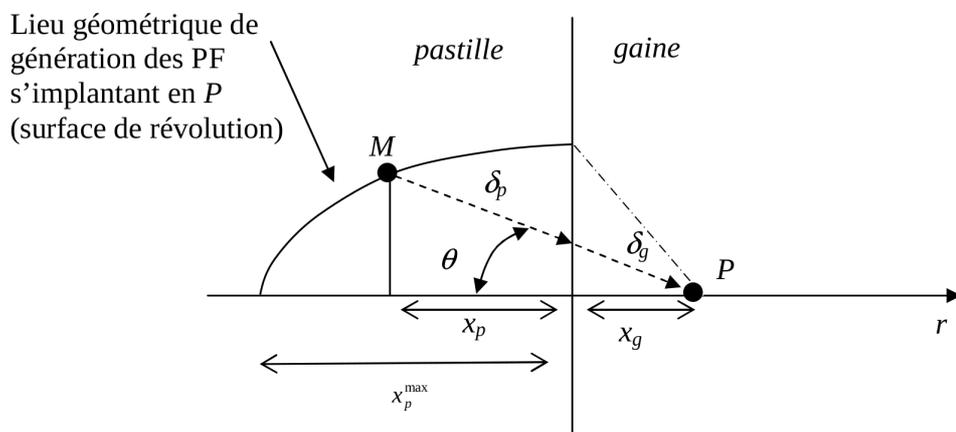
Pour déterminer cette expression, il suffit d'établir un raisonnement analogue au précédent mais en considérant les espèces sortantes de la pastille et en intégrant de 0 à  $\theta_{\max}$  [64]. Dans le cas d'une concentration constante dans la pastille, ce flux se réduit à  $I = \frac{1}{4} c^{\text{génééré}} \delta$ .

### 7.1.2.2 Implantation des produits de fission dans la gaine

L'implantation dans la gaine est modélisée dans le cas d'un jeu pastille-gaine fermé. Ainsi, on considère que tous les produits de fission qui sortent de la pastille s'implantent dans la gaine. On ne considère aucune interaction entre le produit de fission et d'autres particules ou des effets d'interface (rétrodiffusion, diffraction, réfraction et pulvérisation). On suppose que la trajectoire des produits de fission dans la gaine est rectiligne, de même direction que celle dans la pastille. Etant donné la vitesse de croissance accélérée dès le contact fort pastille-gaine, on considère que le matériau dans lequel s'implantent les produits de fission est de la zircone interne.

Comme le rayon de la pastille et l'épaisseur de la gaine sont très supérieurs au parcours des produits de fission dans la pastille et dans la gaine, on assimile l'interface pastille-gaine à un plan. Considérons un produit de fission créé dans la pastille à une distance  $x_p$  de l'interface (point  $M$ , cf. figure 7.7), sortant de la pastille sous un angle  $\theta$  et venant s'implanter à une distance  $x_g$  de l'interface (point  $P$ , cf. figure 7.7). Ce produit de fission, d'énergie initiale  $E_i$ , parcourt une distance  $\delta_p$  dans la pastille,

au cours de laquelle il perd progressivement son énergie par freinage électronique d'abord, puis nucléaire aux basses énergies. En sortie de pastille, il continue sa progression en traversant la gaine sur une distance  $\delta_g$ , jusqu'à ce que son énergie atteigne l'énergie seuil de déplacement ( $\approx 40$  eV). Il est alors implanté après avoir parcouru une distance  $\delta = \delta_p + \delta_g$ .



**FIGURE 7.7** – Représentation schématique d'un produit de fission généré au point  $M$  dans la pastille et s'implantant au point  $P$  dans la gaine.

La proportion de produits de fission, générés à la distance  $x_p$  sur une distance élémentaire  $dx_p$  et implantés à la distance  $x_g$ , est donnée par le rapport entre la surface de la calotte sphérique de hauteur  $dx_p$  et de rayon  $\delta$  et la surface de la sphère de rayon  $\delta$  [128] (cf. figure 7.8), soit :

$$\frac{S_{\text{calotte}}}{S_{\text{sphère}}} = \frac{2\pi\delta dx_p}{4\pi\delta^2} = \frac{dx_p}{2\delta} \quad (7.18)$$

La concentration totale de produit de fission implanté au point  $P$  est alors donnée par :

$$c_g(x_g) = \int_0^{x_p^{\max}} \frac{c^{\text{généré}}(x)}{2\delta} dx \quad (7.19)$$

Toute la difficulté réside dans la détermination de  $\delta$ , qui varie en fonction de  $\theta$ ,  $x_p$  et  $x_g$ . La borne d'intégration  $x_p^{\max}$ , qui dépend de  $x_g$ , est la distance de recul maximum dans la pastille pour laquelle le produit de fission est implanté perpendiculairement à l'interface ( $\theta = 0$ ).

Le calcul de l'intégrale (7.19) demande donc la connaissance des distances de recul  $\delta_p$  et  $\delta_g$  pour chaque angle  $\theta$  et chaque distance  $x_p$  et  $x_g$ . Ces distances de recul sont calculées par le logiciel SRIM [129]. Pour chaque produit de fission, on a établi une base de données de distances de recul entre 0 et l'énergie maximale de recul, par pas de 500 keV dans la pastille ( $\text{UO}_2$ ) et dans la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ). L'énergie maximale de recul est déterminée en supposant que chaque fission délivre une énergie  $E_T$  de 165 MeV aux produits de fission. Cette énergie est cédée en une partie  $E_1$  à un produit de fission de masse  $m_1$  et en une autre partie  $E_2$  à un produit de fission de masse  $m_2$ .

$$E_T = E_1 + E_2 \quad (7.20)$$

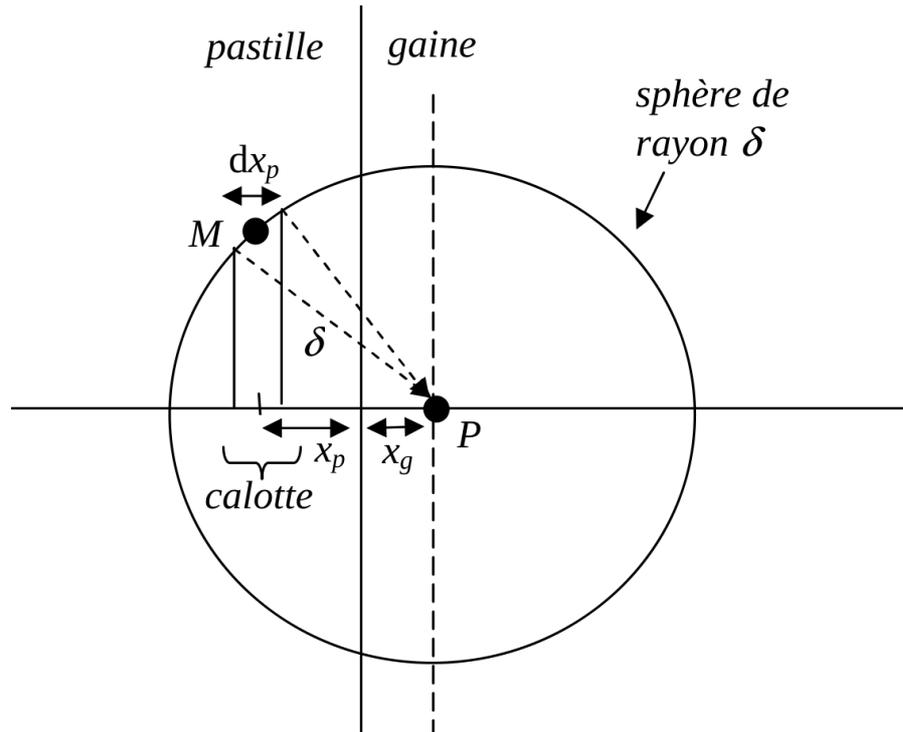


FIGURE 7.8 – Représentation schématique pour l'établissement de l'équation (7.18).

Par conservation de la quantité de mouvement,

$$m_1 E_1 = m_2 E_2 \quad (7.21)$$

On en déduit l'énergie de recul du produit de fission de masse  $m_1$  :

$$E_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_T \quad (7.22)$$

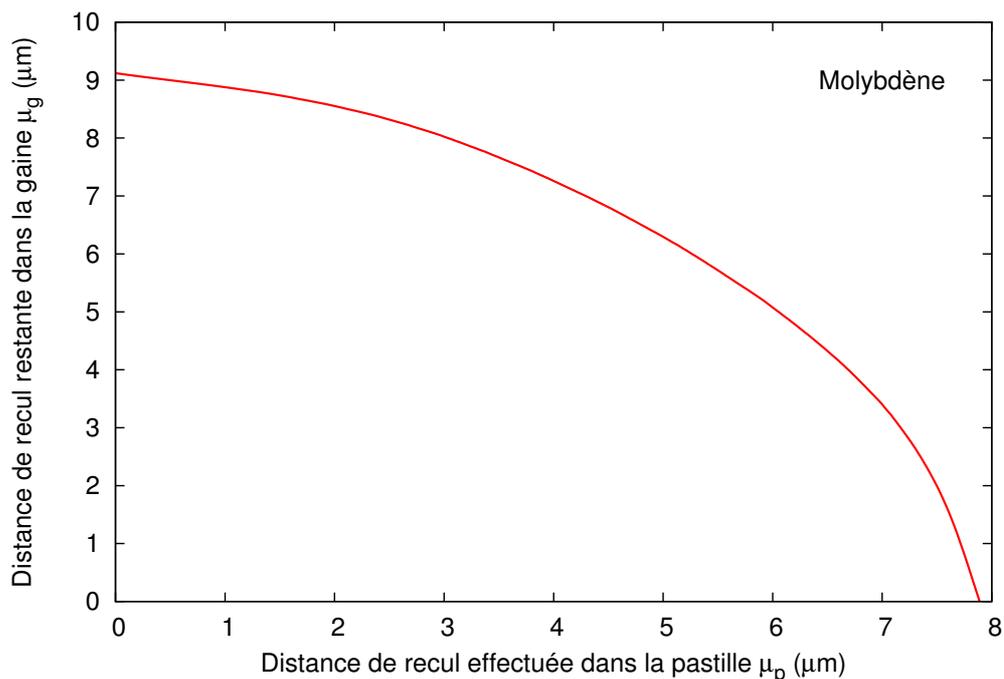
On a représenté sur la figure 7.9 la distance parcourue par le molybdène dans la gaine en fonction de la distance déjà parcourue dans la pastille. On remarque que la relation entre  $\delta_p$  et  $\delta_g$  n'est pas triviale et que le calcul de l'intégrale (7.19) est complexe.

### 7.1.2.3 Migration de l'uranium dans la zirconne

N. Bérerd [130] a étudié la diffusion de l'uranium dans la zirconne sous irradiation, en conditions proches du fonctionnement normal en réacteur. Il montre que les profils de concentration en uranium dans la zirconne peuvent être modélisés par la solution analytique des lois de Fick avec concentration constante en surface de zirconne :

$$c_U(x) = c_U(0) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_U t}} \right) \quad (7.23)$$

avec  $x$  la distance à la surface de zirconne,  $c_U(0)$  la concentration d'uranium en surface de pastille,  $t$  la durée de contact pastille-gaine et  $D_U$  le coefficient de diffusion sous irradiation de l'uranium dans la



**FIGURE 7.9** – Relation entre la distance de recul effectuée dans la pastille  $\delta_p$  et celle parcourue dans la gaine  $\delta_g$ , pour le molybdène.

zircone. A partir de cette expression analytique, il a obtenu un coefficient de diffusion à 480 °C pour un flux de produit de fission de  $10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>/s qui vaut  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s. Ce coefficient de diffusion est proportionnel au taux de fission car il est directement proportionnel au taux de production de défauts générés par l'irradiation, lui-même proportionnel à l'intensité du faisceau irradiant.

En réacteur, le taux de fission  $F$  est de l'ordre de  $10^{13}$  fissions/cm<sup>3</sup>/s. Si on considère un parcours moyen  $\delta$  des produits de fission dans UO<sub>2</sub> de 10  $\mu\text{m}$ , le flux moyen de produit de fission est donné par  $2F\delta = 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>/s. Par proportionnalité avec la valeur expérimentale précédente, ce coefficient vaut :

$$D_U = 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (7.24)$$

## 7.2 Spécifications informatiques et numériques

Les modèles présentés précédemment ont été implémentés dans le composant EDMOND. On décrit succinctement EDMOND, son interface et sa structure principale, ainsi que les développements numériques que nous avons été amené à développer.

### 7.2.1 Description du composant

EDMOND est un composant informatique, c'est-à-dire un logiciel interfacé. La partie logicielle est écrite en FORTRAN 77, pour sa simplicité d'écriture et de lecture et pour sa large diffusion dans la communauté scientifique. L'interface est écrite en C++ et permet d'encapsuler le FORTRAN dans

un langage objet, compatible avec les autres composants de la plateforme PLEIADES. Il possède sa propre base de tests et une documentation associée, générée automatiquement.

### 7.2.1.1 Interface

L'utilisation et le développement de codes écrits dans différents langages au sein du même environnement PLEIADES demande l'adoption d'une méthode standardisée d'intégration informatique de ces codes. Celle adoptée dans PLEIADES consiste à encapsuler le code FORTRAN dans le langage objet C++ qui s'interface facilement avec le langage C. Le code FORTRAN est alors intégré dans une classe C++ ("composant métier"). Le composant peut ensuite être utilisé comme une "brique" élémentaire à l'intérieur d'un autre programme. Il y a deux types d'interface écrites en C++.

- Une première interface est dédiée aux applications codées en langages Python/C++/Fortran de la plateforme PLEIADES.
- Une deuxième interface est dédiée aux applications C/Fortran (sans interfaçage C++). Elle s'intercale entre le fichier "main" d'appel de l'interface et la première interface, qu'elle appelle, ce qui permet de conserver ses fonctionnalités.

Ces interfaces possèdent chacune les caractéristiques propres au langage orienté objet. L'intégration du code FORTRAN d'EDMOND dans un langage objet présente ainsi de nombreux avantages :

- une gestion optimisée de la mémoire (allocation dynamique de la mémoire utilisée par le FORTRAN),
- une structure de données accessible de l'extérieur,
- une réutilisation du composant par héritage (réutilisation et adaptabilité des caractéristiques d'une classe à une autre),
- une intégration du composant dans d'autres langages (Java, Python...) et d'autres environnement (PLEIADES).

Une fois que les entrées et les sorties du composant sont bien définis, le développement des routines FORTRAN se fait indépendamment de l'interface.

### 7.2.1.2 Entrées et sorties

Un fichier d'entrée d'EDMOND contient les éléments suivants (les données issues d'un calcul CYRANO3 sont indiquées en gras) :

- le type de calcul (radial ou axial, dans la pastille et/ou dans la gaine),
- **le type de combustible** (UO<sub>2</sub>, MOX, UO<sub>2</sub> dopé au Gd),
- **le type de gaine** (Zy4, Zy4 bas étain, M5<sup>TM</sup>, M5<sup>TM</sup> pré-oxydé, ZIRLO<sup>TM</sup>, ZIRLO optimisé avec ou sans liner),
- **la géométrie de la gaine et de la colonne combustible** (hauteur, diamètre, épaisseur),
- **le pas de temps** *dt*,
- **la durée de fermeture du jeu pastille-gaine**,
- l'épaisseur de zirconium au début du pas de temps,
- la longueur de diffusion au début du pas de temps,
- **le maillage de la pastille et de la gaine**,
- **la température aux nœuds du maillage**,

- le taux de combustion aux nœuds du maillage,
- les teneurs totales en oxygène, en produits de fission et en noyaux lourds.

Un exemple de fichier d'entrée EDMOND est reproduit en annexe C.1.

En sortie, EDMOND fournit :

- l'épaisseur de zircone et la longueur de diffusion en fin de pas de temps,
- les concentrations de tous les éléments aux nœuds du maillage.

### 7.2.1.3 Structure générale du code

Dans le cas d'un calcul 1D radial, EDMOND suit l'algorithme suivant :

1. A chaque nœud du maillage, EDMOND associe un volume de maille qui permet de considérer des mailles centrées aux nœuds.
2. EDMOND répartit les quantités d'éléments aux nœuds dans la pastille et/ou dans la gaine suivant le type de calcul, le type de combustible, le type de gaine, le taux de combustion local dans la pastille et le volume de maille associé à chaque nœud.
3. Si le jeu pastille-gaine est fermé et s'il s'agit d'un calcul pastille+gaine, EDMOND calcule l'épaisseur de zircone et la longueur de diffusion qui ont augmenté pendant le pas de temps considéré.
4. Si le calcul fait intervenir la pastille et la gaine, alors on répartit l'oxygène dans la gaine suivant l'épaisseur de zircone et la longueur de diffusion calculée précédemment. La concentration en oxygène est constante dans la zircone et suit une fonction erreur décroissante dans la zone Zr(O). On actualise le bilan oxygène dans la pastille en supposant sa concentration homogène.
5. Comme la zircone présente une différence de volume molaire avec le métal qui l'a créé (rapport de Pilling-Bedworth), le maillage qui supporte la zircone est dilaté.
6. Si le calcul fait intervenir la pastille, EDMOND calcule les concentrations de produits de fission après recul balistique dans la pastille.
7. Si le jeu est fermé et s'il s'agit d'un calcul pastille+gaine, EDMOND calcule l'implantation des produits de fission dans la gaine. Il calcule aussi un profil d'uranium qui diffuse dans la gaine quand le jeu est fermé et il actualise le bilan uranium dans la pastille.

Dans le cas d'un calcul axial, Edmond répartit les éléments, soit dans la gaine, soit dans la pastille, sans générer de migration des espèces.

## 7.2.2 Spécifications numériques des routines EDMOND

On présente maintenant la façon dont certaines fonctionnalités ont été implémentées dans le cas radial.

### 7.2.2.1 Répartition 1D des éléments avant migration

Les variables sont discrétisées sur un maillage 1D, divisé en deux parties : le maillage de la pastille et celui de la gaine. Chaque maillage est défini par son nombre de nœuds  $N$ , et par les positions  $x_i$

des nœuds  $i$  du maillage ( $i = 1$  à  $N$ ). A chaque nœud, on associe une maille (cylindre concentrique) de volume  $V_i$ , en considérant une hauteur axiale  $h = 1$  cm. Ce volume correspond à la moyenne des volumes des 2 mailles entourant le nœud  $x_i$  (cf. figure 7.10) :

$$V_i = \frac{\pi}{2} |x_{i+1}^2 - x_{i-1}^2| h \quad (7.25)$$

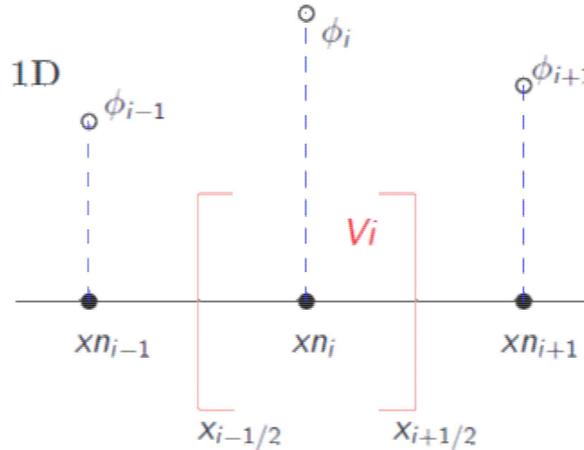


FIGURE 7.10 – Représentation du volume associé aux nœuds du maillage.

Pour les nœuds aux extrémités, on pose  $x_0 = x_1$  et  $x_{N+1} = x_N$ .

Les positions des interfaces entre volumes adjacents, désignées par des indices semi-entiers (cf. figure 7.10), sont données par :

$$x_{i-1/2} = \sqrt{\frac{x_{i-1}^2 + x_i^2}{2}} \quad (7.26)$$

$$x_{i+1/2} = \sqrt{\frac{x_{i+1}^2 + x_i^2}{2}} \quad (7.27)$$

Pour les nœuds aux extrémités, on pose  $x_{1/2} = x_1$  et  $x_{N+1/2} = x_N$ . Cette définition des interfaces est cohérente avec celle des volumes  $V_i$  puisque  $V_i = \pi |x_{i+1/2}^2 - x_{i-1/2}^2| h$ .

Dans chaque maille  $i$ , les variables  $\phi_i$  associées aux nœuds  $i$  sont supposées constantes. Ainsi, on associe à chaque volume  $V_i$  une quantité d'élément  $q_i$  (en mol/cm axial) reliée à la concentration molaire  $c_i = \frac{q_i}{V_i} \times h$  (en mol/cm<sup>3</sup>). Cette représentation de la géométrie du système permet de contrôler facilement la conservation de la quantité de matière sur le maillage.

Les quantités d'éléments sont d'abord réparties sans prendre en compte le recul balistique :

- Pour les éléments natifs de la pastille (U et O pour l'UO<sub>2</sub> ; U, O et Pu pour le MOX ; U, O et Gd pour l'UO<sub>2</sub> dopé au Gd) et de la gaine (Zr et éléments d'alliages), la concentration de l'élément est prise constante et la quantité d'élément est déterminée par :

$$q_i = \frac{q_{tot} \cdot V_i}{\sum_{k=1}^N V_k} \quad (7.28)$$

avec  $q_{tot}$  la quantité totale de l'élément sur le maillage (donnée d'entrée).

- Les concentrations des autres éléments (produits de fission, Pu dans le cas  $UO_2$ ) suivent le profil de taux de combustion. Les quantités sont déterminées par :

$$q_i = \frac{q_{tot} \cdot \tau_i \cdot V_i}{\sum_{k=1}^N \tau_k \cdot V_k} \quad (7.29)$$

avec  $\tau_i$  le taux de combustion au nœud  $i$  (donnée d'entrée).

### 7.2.2.2 Croissance de zircone interne

L'épaisseur de zircone et la longueur de diffusion sont données par les équations (7.11) et (7.12), respectivement. Le coefficient  $\gamma$  est calculé par dichotomie à  $10^{-11}$  près.

L'oxygène est réparti dans la zircone et dans le métal de la manière suivante :

- Tant que le volume associé au nœud  $i$  fait partie de la zircone, la quantité d'oxygène est prise égale au double de celle du zirconium initialement présent dans la gaine :  $q_i(O) = 2 \cdot q_i(Zr)$ .
- La concentration d'oxygène dans le métal suit l'équation (7.7). Le calcul est réalisé en prenant un pas de maille indépendant de la taille de maille d'entrée, fixé à  $0,01 \mu m$  afin d'améliorer la précision du calcul.
- La quantité d'oxygène du volume qui contient l'interface zircone-métal est calculée en tenant compte de la partie de ce volume qui appartient à la zircone et à son complémentaire qui appartient au métal. La quantité résultante est une moyenne pondérée, traduisant le fait que cette interface n'est pas reproduite dans le maillage.

### 7.2.2.3 Expansion volumique du métal transformé en zircone

Après répartition de l'oxygène, on effectue une expansion volumique de la région du maillage de gaine contenant la zircone, afin de prendre en compte le rapport de Pilling-Bedworth. Comme la quasi-totalité de ce rapport est reportée suivant la direction de croissance de la zircone, ce rapport, noté  $R_{PB}$ , se définit comme :

$$R_{PB} = \frac{\tilde{x}_i - x_1}{x_i - x_1} \quad (7.30)$$

avec  $x_i$  la position des nœuds contenus dans la zircone sans considérer l'expansion volumique,  $\tilde{x}_i$  celle en considérant l'expansion et  $x_1$  la position de la surface interne de gaine (cf. figure 7.11).

Pour les autres nœuds n'appartenant pas à la zircone, on effectue une translation :

$$\tilde{x}_i = x_i - \frac{e_{ZrO_2}}{R_{PB}} + e_{ZrO_2} \quad (7.31)$$

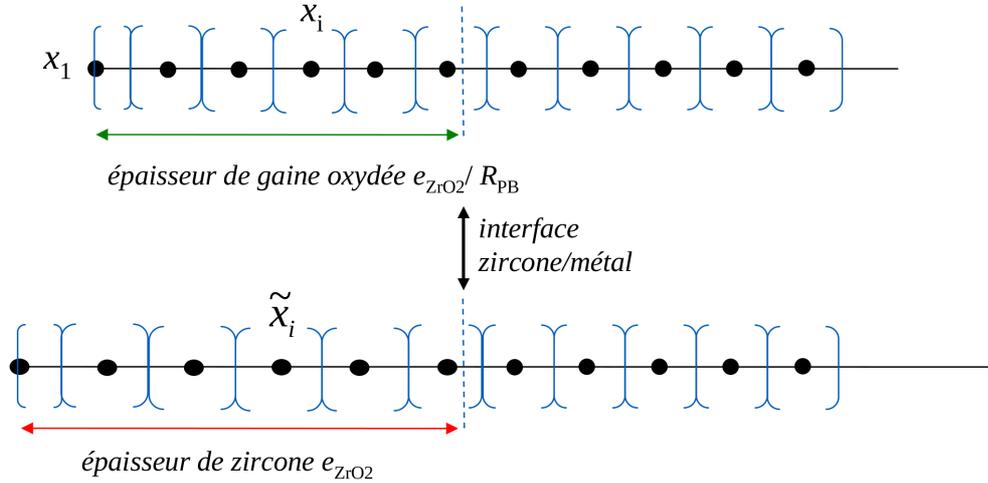


FIGURE 7.11 – Représentation de la dilatation du maillage associée au rapport de Pilling-Bedworth.

#### 7.2.2.4 Recul des produits de fission dans la pastille

L'intégrale de l'équation (7.14) est discrétisée par pas de  $\Delta x = 0,01 \mu\text{m}$ , en considérant la concentration molaire  $c$  constante dans chaque intervalle  $\Delta x$  :

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} c(x) dx = \sum_k \int_{r_k}^{r_k + \Delta x} c(x) dx \approx \sum_k c_k \Delta x \quad (7.32)$$

Le paramètre  $\Delta x$  a été choisi afin d'obtenir une précision suffisante sur le calcul de cette intégrale (précision numérique) pour ne pas dégrader le bilan matière final (précision physique relative de  $10^{-5}$ ). Pour cela, on a utilisé un indicateur d'impact résiduel de discrétisation  $\varepsilon_p$ , défini par :

$$\varepsilon_p = \frac{Q_{th} - Q_{calc}}{Q_{ini}} \quad (7.33)$$

où  $Q_{ini}$  est la quantité initiale de produit de fission,  $Q_{calc}$  est la quantité de produits de fission sortant de la pastille, calculée par EDMOND et  $Q_{th}$  est la quantité théorique de produits de fission sortant.  $Q_{calc}$  est obtenue par différence entre les quantités calculées par EDMOND avant et après recul (cf. figure 7.5).  $Q_{th} = I_{th} \times S$  est obtenue à partir de l'expression théorique du flux de produits de fission sortants  $I_{th}$  de l'équation (7.17) ( $S$  désigne la surface traversée par les produits de fission en sortant de la pastille).

L'intégrale donnant  $I_{th}$  est aussi discrétisée par pas de  $\Delta x$  :

$$I_{th} = \frac{1}{2} \int_0^{\delta} c(x) \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) dx \approx \frac{1}{2} \sum_k c_k \left(1 - \frac{x_k}{\delta}\right) \Delta x \quad (7.34)$$

Cet indicateur permet d'évaluer l'erreur introduite sur le calcul de la quantité de produits de fission sortant de la pastille. Il s'agit bien d'un indicateur et non d'un estimateur car  $I_{th}$  est évaluée numériquement, ce qui induit un biais dans  $\epsilon_p$ . Après une étude de variation sur le pas d'intégration  $\Delta x$ , ce pas est fixé à 0,01  $\mu\text{m}$ , ce qui conduit à un indicateur inférieur à  $10^{-5}$ , qui est la précision physique attendue sur le bilan matière.

### 7.2.2.5 Implantation des produits de fission dans la gaine

L'intégrale de l'équation (7.19) est aussi discrétisée par pas de  $\Delta x = 0,01 \mu\text{m}$ .

L'indicateur d'impact résiduel de la discrétisation de l'intégrale de cette équation est défini par :

$$\epsilon_g = \frac{Q_{gaine} - Q_{calc}}{Q_{ini}} \quad (7.35)$$

où  $Q_{ini}$  est la quantité initiale du produit de fission,  $Q_{gaine}$  est la quantité de produits de fission implantés dans la gaine (cf. figure 7.5), calculée par EDMOND et  $Q_{calc}$  est la quantité de produits de fission sortants, précédemment calculée. Avec un pas  $\Delta x$  fixé à 0,01  $\mu\text{m}$ , cet indicateur est inférieur à  $10^{-5}$ , précision requise.

## 7.3 NUAGES, l'environnement de calcul thermochimique d'EDF R&D

NUAGES (Numerical Unit ensuring Ange couplinG with Edmond and Strap), est un composant informatique de thermochimie 1D alliant modélisation avancée et exigence des codes industriels. Il assure l'enchaînement et le couplage de 3 composants "fils" :

1. STRAP : Composant de calcul neutronique (STRAPONTEIN v8.0),
2. EDMOND (Effective 1D migration of oxygen and Radioactive Nuclides Description) : Composant de migration 1D,
3. ANGE : Composant de calcul des équilibres chimiques (Advanced Numeric Gibbs Energy minimizer).

Il permet d'accéder :

- au bilan matière moyen du crayon pour un historique de combustion donné (STRAP),
- à la répartition radiale des espèces dans la pastille et dans la gaine en cours d'irradiation (EDMOND),
- aux composés chimiques thermodynamiquement stables, au rapport O/M, au potentiel d'oxygène et au potentiel d'iode (ANGE).

A ce jour, ce composant n'est pas encore interfacé avec CYRANO3 et nous l'utiliserons en post-traitement des résultats d'un calcul de crayon combustible.

### 7.3.1 Outils supplémentaires

#### **STRAP, outil de calcul neutronique**

STRAP est la version composant du logiciel STRAPONIN. Le code STRAPONIN permet le calcul très précis et très rapide de la puissance résiduelle et des concentrations et activités des principaux isotopes présents dans les différents types d'assemblages de combustible irradié en exploitation sur le parc nucléaire EDF. A la base, ce logiciel est utilisé pour le calcul de la puissance résiduelle du combustible au déchargement, pour les problématiques aval du cycle de transport ou de retraitement, ainsi que dans le cadre d'études sur des scénarios d'accident, sur des combustibles innovants et sur des stratégies combustible.

Le rôle de STRAP est de résoudre les équations de Bateman [131]. Chaque équation effectue le bilan pour un type d'isotope spécifique en regroupant les termes de création et de disparition par rapport aux autres éléments et aux flux de neutrons. L'ensemble des équations établies permet de relier tous les isotopes entre eux sous une forme matricielle :

$$\frac{dN}{dt} = A.N \quad (7.36)$$

avec  $N(t)$  le vecteur des concentrations des isotopes et  $A(t)$  la matrice des paramètres du calcul qui contient les rendements de fission, les sections efficaces de capture et d'absorption, le flux neutronique et les constantes de désintégration.

Ces paramètres sont stockés dans une base d'abaques, ce qui contribue à optimiser les temps de calculs. Le système d'équations de Bateman est résolu par la méthode de Runge-Kutta. STRAPONIN présente un écart de l'ordre du % avec DARWIN2.1, code de référence qui résout aussi les équations de Bateman mais pour 123 noyaux lourds et 762 produits de fissions et qui utilise le code APOLLO2, code de référence du CEA pour le calcul des sections efficaces.

Pour notre application, nous utilisons la fonctionnalité "bilan matière" de STRAP pour calculer les concentrations de 26 isotopes noyaux lourds et de 154 ou 214 isotopes de produits de fission.

#### **ANGE, outil de calcul thermochimique**

ANGE est la version composant du logiciel SAGE (Solgasmix-based Advances Gibbs Energy minimizer). Il est disponible dans la plateforme PLEIADES. Ce composant permet de calculer, en condition isotherme, les équilibres thermochimiques des divers composés chimiques présents dans les différentes phases solides, liquides ou gazeuses, à partir d'un bilan matière des espèces en présence, par minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système. Dans le cas des combustibles irradiés, ce système est composé d'une solution solide à base d' $UO_2$  ou  $(U,Pu)O_2$  dans laquelle se trouvent des produits de fission. Au moyen de la modélisation thermochimique, il est alors possible de déterminer la composition la plus stable thermodynamiquement dans des conditions données de température, de pression et/ou de volume, dans les différentes phases du système, ainsi que les grandeurs thermodynamiques classiques, notamment les valeurs de potentiel d'oxygène et du rapport oxygène sur métal.

L'utilisation du logiciel nécessite la connaissance de deux types de données :

- les données thermodynamiques des composés susceptibles de se former à l'équilibre chimique, en particulier les valeurs d'enthalpie libre standard de formation des différentes espèces considérées,
- les données extensives propres à chaque calcul : pression, température, quantité des espèces chimiques.

Le xénon, le krypton et l'hélium, en tant que gaz inertes ne sont pas pris en compte. Les produits de fission sont regroupés par affinité électronique ou par similitude de comportement thermochimique (cf. tableau 7.2). L'espèce "Zrc" est introduite afin de différencier le zirconium de la gaine du produit de fission Zr de la pastille. Le rapport oxygène sur métal du combustible correspond alors au rapport (O/M) de la phase fluorite, à savoir (U,Pu)O<sub>2</sub> + produits de fission dissous. En sortie, le code décrit les composés en phase gazeuse, ceux en solution dans la matrice fluorite, les précipités métalliques (métaux nobles) et les composés sous forme condensée (phase séparée).

A partir d'un seul appel à ANGE, il est possible de faire plusieurs types de calculs :

- un calcul avec 1 bilan matière et 1 température,
- différents calculs avec 1 bilan matière et différentes températures,
- différents calculs avec différents bilans matière et différentes températures.

Elément(s)	Etat chimique
Cs + Rb (sc)	Volatils
Te + Se (sc)	
I + Br (g)	
Mo (sc)	Métal ou oxyde
Ba + Sr (sc)	Oxydes stables
Zr + Nb (sc)	
Ce (sc)	Produits de fission dissous dans la matrice
La + Y (sc)	
Gd + Nd + Pm (sc)	
Eu (sc)	
Ru + Tc + Rh (sc)	Précipités métalliques
Pd (sc)	
Zrc (sc)	Zr métallique de la gaine
U (sc)	
Pu + Pr (sc)	
O <sub>2</sub> (g)	

TABLE 7.2 – Regroupement des éléments utilisés en entrée de ANGE et état chimique des produits de fission. (sc) désigne la forme solide et (g) la forme gazeuse.

### 7.3.2 Structure de NUAGES

NUAGES v1.0 est un composant C++ documenté, optimisé en temps CPU et doté d'une base test de validation. Le composant, actuellement utilisé en version autonome (ou stand-alone) s'appuie sur

des jeux de données créés à partir d'un post-traitement préalable de calculs CYRANO3.

NUAGES fait appel à STRAP, EDMOND et ANGE et gère l'enchaînement des entrées/sorties de ces composants par des classes de couplage :

- la classe “Céleste” convertit les résultats de STRAP pour les traduire en entrées d'EDMOND et d'ANGE,
- la classe “Illuminati” gère le maillage pour les applications 1D de NUAGES.

Suivant les options de calcul, Illuminati peut raffiner le maillage initial à l'interface pastille-gaine et interpoler des grandeurs discrétisées sur le maillage. Dans ce cas, de part et d'autre de l'interface, la taille de maille est de  $0,5\ \mu\text{m}$  sur  $5\ \mu\text{m}$  puis de  $1\ \mu\text{m}$  sur les  $5\ \mu\text{m}$  suivants, puis de  $2\ \mu\text{m}$  sur  $10\ \mu\text{m}$  suivants. Au delà, le maillage est inchangé (cf. figure 7.12).

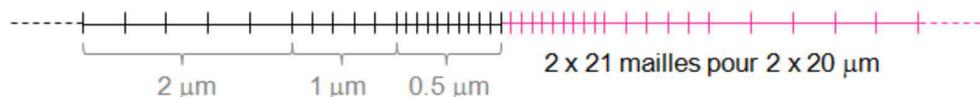


FIGURE 7.12 – Maillage raffiné à l'interface utilisé dans NUAGES [132].

STRAP et ANGE étant des composants 0D, l'utilisation d'EDMOND et de la classe Illuminati permet la réalisation de calculs 1D. Différents types de calculs peuvent ainsi être réalisés dans NUAGES :

1. Calculs 0D :
  - Bilan matière moyen d'un crayon (STRAP).
  - Thermochimie  $n \times 0D$  de la pastille (STRAP+ANGE) (avec  $n$  le nombre de températures).
2. Calculs 1D :
  - Répartition radiale pastille-gaine ou axiale (pastille ou gaine) des éléments (STRAP+EDMOND).
  - Thermochimie radiale ou axiale pastille-gaine (STRAP+EDMOND+ANGE).

Outre la réalisation de calculs dédiés à la corrosion interne pour notre étude, le composant NUAGES est suffisamment modulable pour traiter d'autres phénomènes, comme, par exemple, la corrosion sous contrainte assistée par l'iode.

### Entrées de NUAGES

Un fichier d'entrée de NUAGES contient 56 entrées qui compilent les entrées utilisées par les composants STRAP, EDMOND, ANGE et par les classes Celeste et Illuminati. Ces entrées sont groupées en 6 catégories (les données issues d'un calcul CYRANO3 sont indiquées en gras) :

1. Paramètres spécifiques à NUAGES :
  - le type d'enchaînement de calcul STRAP/EDMOND/ANGE,
  - le type d'impression des sorties (fichiers d'entrées, de résultats, graphiques).
2. Paramètres spécifiques à STRAP :
  - **l'enrichissement en matière fissile de la pastille,**

- la masse du combustible,
- le type de réacteur,
- **le nombre de cycles d’irradiation,**
- **la liste des taux de combustion de fin de cycle,**
- **la liste des durées de chaque cycle,**
- la liste des durées des inter-cycles,
- le nombre d’isotopes traités (154 ou 214),
- le vecteur isotopique des noyaux fissiles.

3. Paramètres spécifiques à Celeste :

- la teneur en gadolinium,
- le rapport oxygène/métal initial,
- l’épaisseur de zircone,
- **la géométrie de la colonne combustible et de la gaine (diamètres, hauteurs, épaisseur),**
- **la densité théorique du combustible.**

4. Paramètres spécifiques à Illuminati :

- **la position des nœuds du maillage dans la pastille et dans la gaine,**
- **la température aux nœuds,**
- **le taux de combustion aux nœuds,**
- les options de raffinement à l’interface pastille-gaine et d’interpolation des valeurs aux nœuds,
- le type de représentation géométrique (radiale ou axiale).

5. Paramètres spécifiques à EDMOND :

- le type de gaine,
- le pas de temps de calcul d’EDMOND,
- le temps de contact pastille-gaine,
- la longueur de diffusion d’oxygène dans la gaine.

6. Paramètres spécifiques à ANGE :

- le type de calcul : unique (1 température, 1 bilan matière), multi-T (température variable pour un unique bilan matière), multi-TC (un calcul par nœud avec température et bilan matière variable),
- la pression,
- la liste des températures,
- les options d’impression des résultats,
- le nom du fichier de données thermodynamiques,
- la fraction de volatils relâchés.

On trouvera en annexe C.2 un exemple de fichier d’entrée NUAGES, utilisé pour le cas test J07 (cf. chapitre 8).

### Sorties de NUAGES

En sortie, NUAGES délivre des fichiers de résultats contenant :

- le bilan matière 0D (STRAP),

- les distributions radiales des éléments dans la pastille et/ou dans la gaine (EDMOND),
- les espèces à l'équilibre (ANGE).

Suivant le type de calcul, NUAGES offre des sorties graphiques permettant de visualiser :

- le bilan matière 0D,
- les profils 1D de température et de taux de combustion,
- les profils 1D de U, O, Zr, Mo, Te, I, Cs, Xe, Nb et Nd dans la pastille et dans la gaine, avec possibilité de comparer à des données expérimentales (mesures de microsonde électronique exprimées en % massique),
- des diagrammes de pression partielle en Cs, I, O et U, afin d'analyser l'état thermochimique de la structure HBS.

### 7.3.3 Méthodologie de calcul pour un crayon combustible

Pour étudier la corrosion interne des gaines, nous avons mis en place la méthodologie de calcul suivante :

1. On exécute un calcul CYRANO3 pour un crayon sélectionné.
2. Une boucle de calcul est réalisée sur EDMOND en stand-alone, les pas de temps étant ceux du calcul CYRANO3 (cf. figure 7.13). A chaque pas, on utilise les résultats de CYRANO3 du pas correspondant, ainsi que l'épaisseur de zircane interne et la longueur de diffusion calculées au pas de temps précédent par EDMOND, comme entrées du pas suivant et en fixant les teneurs en oxygène, produits de fission et noyaux lourds à 0. Il s'agit d'un calcul de croissance de zircane qui sert à évaluer l'épaisseur de zircane et la longueur de diffusion à un instant déterminé  $t$  du calcul CYRANO3 pour lequel on veut déterminer la chimie.
3. Un calcul NUAGES 1D STRAP+EDMOND+ANGE est ensuite effectué (cf. figure 7.14), pour lequel :
  - les entrées correspondent au temps  $t$  du calcul CYRANO3,
  - l'épaisseur de zircane et la longueur de diffusion sont celles calculées précédemment,
  - le pas de temps est fixé à 0 (pas de croissance de zircane),
  - le temps  $t_{ps}$  correspond à la durée de fermeture du jeu pastille-gaine (utilisé pour la diffusion de l'uranium dans la zircane).

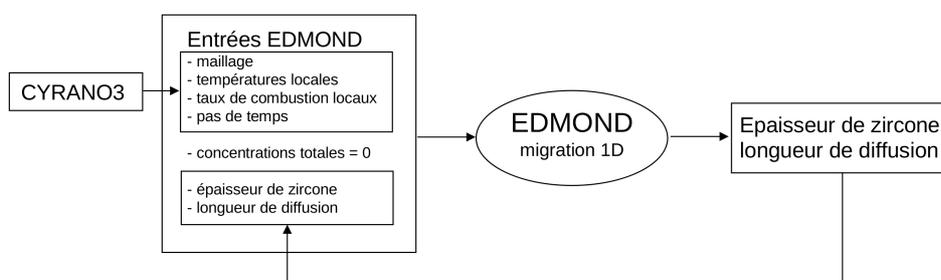


FIGURE 7.13 – Principe d'un calcul de croissance de zircane interne avec EDMOND.

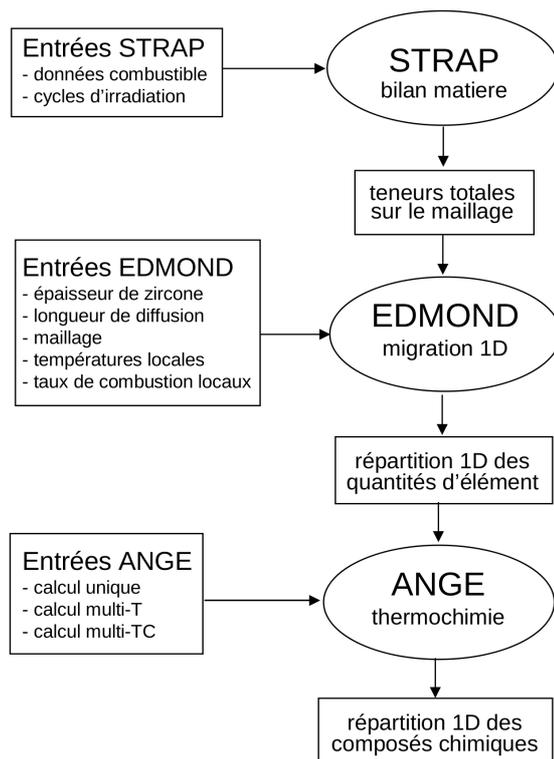


FIGURE 7.14 – Principe d'un calcul de thermochimie 1D avec NUAGES.

Cette méthode permet de minimiser les temps de calcul : un seul appel à NUAGES est réalisé.

Elle comporte néanmoins certaines limites qu'il faudra considérer pour l'analyse des résultats de thermochimie :

- Au niveau de la répartition des produits de fission, tout se passe comme si les fissions s'effectuaient en fin de calcul, suivant la distribution 1D du taux de combustion à cet instant, sans prendre en compte d'évolution temporelle.
- Au niveau de l'équilibre thermochimique, tout se passe comme si les composés chimiques se formaient en fin de calcul, suivant la distribution 1D de température, sans prendre en compte d'évolution temporelle.
- Le cas de la diffusion des volatils I et Cs n'est pas traité, alors qu'ils jouent un rôle non négligeable dans l'équilibre thermochimique. Cependant, les crayons ayant vus des puissances linéiques pas trop importantes (fonctionnement en base) ne présentent généralement pas de migration marquée de ces espèces.

## 7.4 Bilan

Le composant EDMOND, créé *ex nihilo* au cours des travaux de cette thèse, permet d'appréhender finement la chimie de l'interface pastille-gaine dans une représentation 1D, en prenant en compte la croissance de zircon interne et le recul balistique des produits de fission. Intégré dans l'environnement de calcul thermochimique d'EDF R&D, il constitue un outil numérique original d'étude de la corrosion interne des gaines irradiés en REP.

Pour l'instant, il n'existe pas de mesures expérimentales du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone et dans le métal, pour le cas de la corrosion interne. Nous allons donc utiliser plusieurs coefficients de diffusion pour différents cas d'études :

- les coefficients de diffusion dans la zircone et dans le métal identifiés par Debuigne [75] pour tester le composant par comparaison avec des mesures expérimentales sur crayons irradiés (cf. chapitre 8),
- les coefficients équivalents de diffusion de l'oxygène dans le métal, identifiés dans ce chapitre (cf. section 7.1.1), qui tiennent compte du couplage mécano-chimique, pour analyser l'impact de l'interaction mécano-chimique pastille-gaine sur les 3 concepts de gaine (gaine standard, pré-oxydée et avec liner) servant d'application industrielle (cf. chapitre 8).



# Chapitre 8

## Validation du composant EDMOND et application industrielle

### Objet du chapitre :

Ce chapitre est dédié à l'étude de cas. Dans une première partie, les résultats de modélisation effectuée avec EDMOND sont comparés à certaines mesures expérimentales effectuées sur crayons irradiés en REP, à savoir :

- les épaisseurs de zircone interne de la base de donnée CRACO (cf. 8.1.1),
- les profils radiaux de concentration en éléments effectués par microsonde électronique sur un crayon  $UO_2/ZrO_2$  irradié 5 cycles dans la pastille et à l'interface (cf. 8.1.2).

Ces comparaisons nous permettent de valoriser notre approche 1D pour l'analyse de l'interaction chimique pastille-gaine sous irradiation et mettent en lumière le rôle de la diffusion de l'oxygène dans le métal comme grandeur permettant de différencier certaines gaines entre elles.

Dans une seconde partie, le composant est utilisé pour étudier les 3 types de gaines présentées au chapitre 6. On cherche ainsi à répondre à la deuxième interrogation soulevée dans le bilan du chapitre 3 :

Suivant le couple pastille-gaine, comment influe la cinétique de croissance de la zircone interne sur la chimie de la pastille ?

D'après les résultats, on propose alors de redéfinir le concept de couche de corrosion interne et on propose un classement de ces 3 gaines vis-à-vis des propriétés d'adhérence pastille-gaine.

## 8.1 Comparaison expérimentale sur crayons irradiés

EDMOND permet de calculer des grandeurs directement accessibles par l'expérience :

- l'épaisseur de zircone interne,
- la distribution radiale des éléments dans la pastille et dans la gaine.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les épaisseurs de zircone interne font l'objet de mesures systématiques sur les crayons examinés au CEA et l'ensemble de ces mesures constitue une base de donnée bien fournie. Dans un premier temps, nous allons donc comparer ces mesures avec les épaisseurs calculées par EDMOND suivant la méthodologie explicitée à la section 7.3.3.

Les mesures de concentration en éléments dans la pastille ne sont par contre pas systématiques. Nous avons choisi de traiter le cas du crayon 1070 J07 pour lequel des mesures à la microsonde électronique ont été effectuées non seulement dans la pastille [133] mais aussi à l'interface pastille-gaine [34].

Pour les calculs de ce chapitre, les coefficients de diffusion déterminés par Debuigne [75] ont été utilisés (cf. équations (5.40) et (5.41)). Ainsi, pour ces tests, on évalue la modélisation de l'interaction chimique pastille-gaine faite dans EDMOND sans prendre en compte de dépendance de la cinétique de croissance de zircone avec les contraintes mécaniques.

### 8.1.1 Epaisseurs de zircone de la base CRACO

Les mesures expérimentales proviennent de la base CRACO et ont été présentées au chapitre 2. Le comportement thermomécanique de chaque crayon correspondant à une mesure de la base CRACO est simulé avec CYRANO3 en tenant compte de l'historique de puissance du crayon en réacteur. Les données d'entrée et les résultats de chaque simulation sont ensuite utilisés par EDMOND (cf. section 7.2.1.2) pour calculer la cinétique de croissance de zircone interne en tenant compte de l'évolution de la température de face interne de gaine pour chaque crayon (cf. l'évolution donnée figure 1.8 pour le crayon J07). Une boucle de calcul est réalisée pour actualiser à chaque pas de temps l'épaisseur de zircone interne et la longueur de diffusion (cf. point 2 de la section 7.3.3). On présente les résultats pour les gaines en Zy4 et pour celles en M5<sup>TM</sup>.

#### Résultats

La figure 8.1 reproduit les épaisseurs mesurées de zircone interne (CRACO) en fonction du taux de combustion. Elle est à comparer à la figure 8.2 qui présente les épaisseurs simulées de zircone interne (EDMOND). Deux points de validation de la modélisation émergent :

- L'intervalle dans lequel évoluent les épaisseurs mesurées (entre 5 et 12  $\mu\text{m}$ ) est reproduit par les épaisseurs simulées.
- Les épaisseurs pour le M5<sup>TM</sup> sont globalement moins élevées que celles pour le Zy4.

A contrario, deux points principaux d'insatisfaction émergent :

- Les épaisseurs pour le Zy4 semblent sous-estimées.
- A fort taux de combustion, les épaisseurs pour le M5<sup>TM</sup> sont sur-estimées.

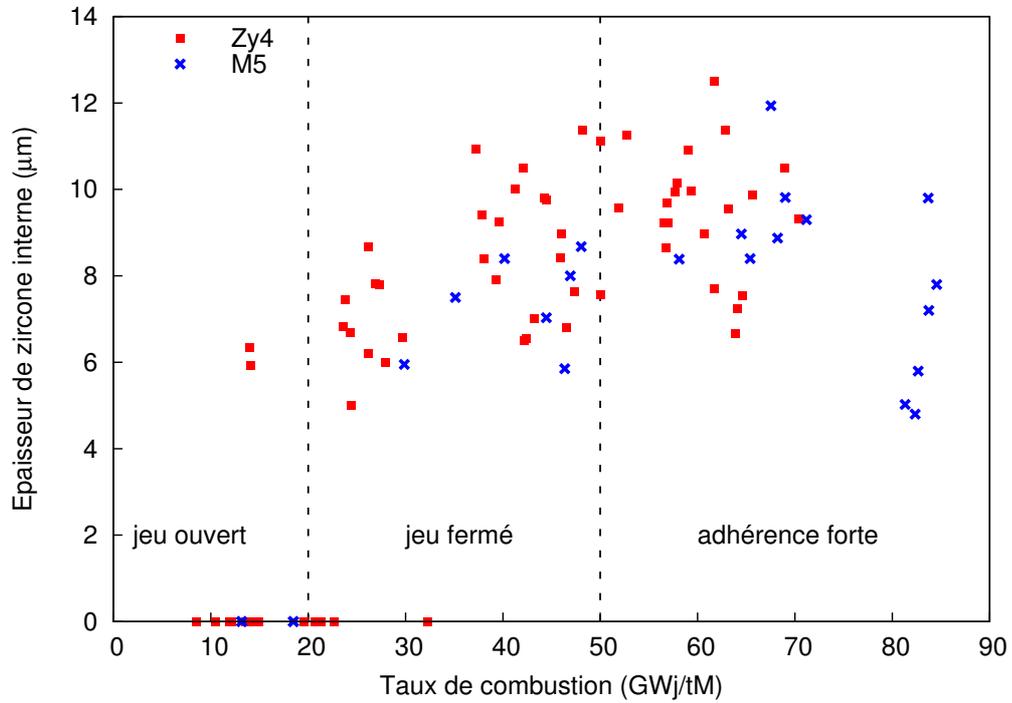


FIGURE 8.1 – Epaisseurs mesurées de zircone interne.

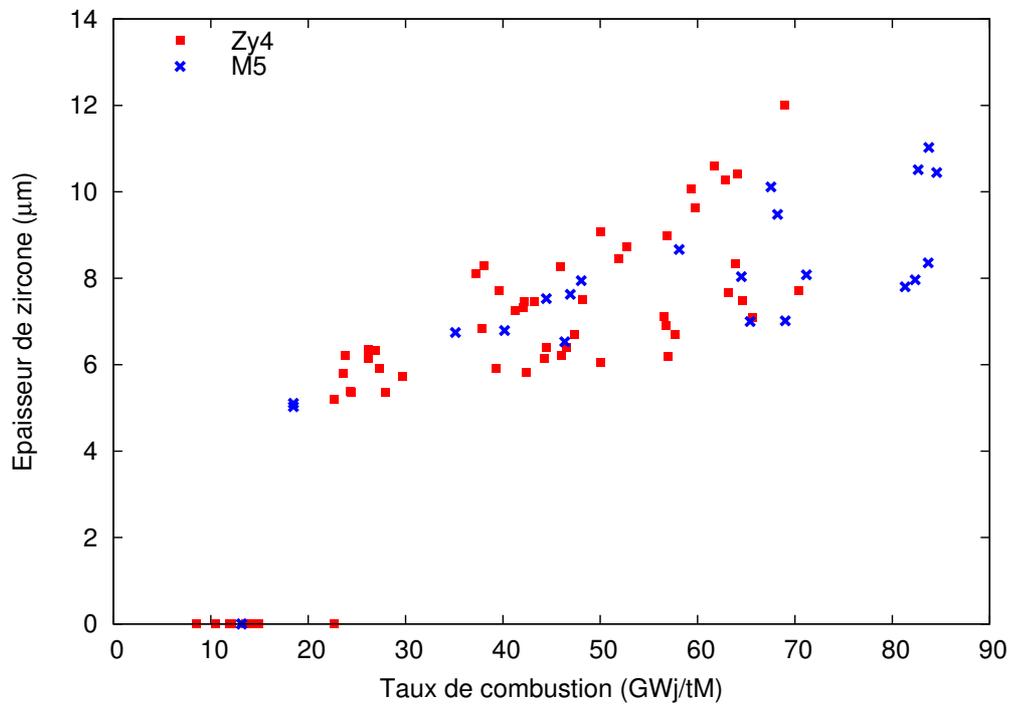


FIGURE 8.2 – Epaisseurs simulées de zircone interne.

Ces deux derniers points sont confirmés par la figure 8.3 qui représente les épaisseurs simulées en fonction des épaisseurs mesurées : on note que, pour le Zy4, une majorité de valeurs se trouve en-dessous de la bissectrice et que, pour le M5<sup>TM</sup>, les valeurs simulées les plus élevées se trouvent au-dessus de la bissectrice.

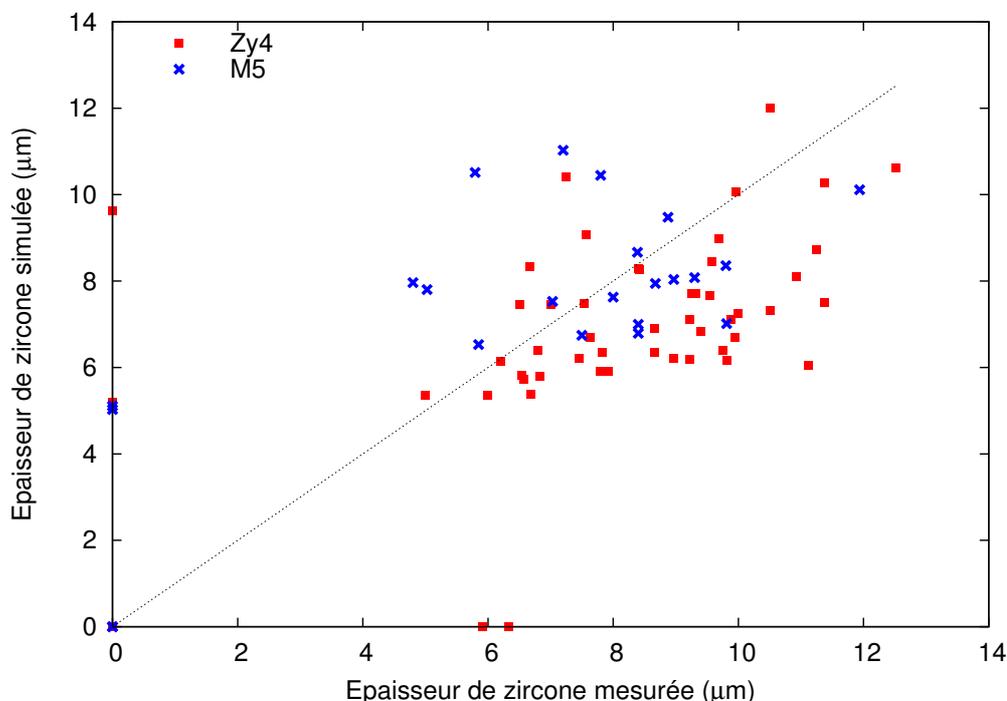


FIGURE 8.3 – Epaisseurs simulées de zirconium interne en fonction des épaisseurs mesurées.

Les longueurs de diffusion simulées suivent une distribution analogue à celle des épaisseurs simulées avec des valeurs comprises entre 5 et 8,5  $\mu\text{m}$  pour le Zy4, et entre 5 et 7,5  $\mu\text{m}$  pour le M5<sup>TM</sup>. Très peu de données exploitables sont à notre disposition pour cette grandeur. Autant le profil de concentration en oxygène du crayon  $\text{UO}_2/\text{Zy4}$  5 cycles de la figure 2.10 semble indiquer une longueur de 5  $\mu\text{m}$ , en cohérence avec nos calculs, autant le profil du crayon  $\text{UO}_2\text{-Cr}/\text{M5}^{\text{TM}}$  présente une longueur environ 5 fois supérieure à nos estimations. Si cette tendance est avérée expérimentalement pour le M5<sup>TM</sup>, alors elle permet d'expliquer la sur-prédiction des épaisseurs de zirconium à fort taux de combustion : une diffusion d'oxygène plus importante dans le métal induit une vitesse de croissance de zirconium moins importante, d'après la loi de Stefan.

### Incertitudes et validation de la modélisation

Cette comparaison calculs-mesures pourrait remettre en question la modélisation effectuée, à cause de la forte dispersion des résultats. Cependant il faut garder à l'esprit deux points essentiels :

1. Entre 20 et 50  $\text{GWj/tM}$ , la couche de zirconium n'est pas continue et sa croissance n'est pas homogène selon la circonférence de la gaine. Suivant la fermeture circonferentielle du jeu, certaines régions auront une épaisseur de zirconium plus avancée que d'autres. Or, la modélisation 1D considère l'épaisseur moyenne d'une couche continue. Même si la comparaison calculs-mesures présente une forte dispersion, le fait que l'ensemble des points de la figure 8.3 restent globalement centrés autour de la bissectrice montre que la modélisation, à défaut d'être exacte, est juste (au sens statistique).

2. L'apparition des replis en surface de zircon et la difficulté d'identifier correctement la frontière entre la pastille et la zircon implique une incertitude sur la mesure d'épaisseur de zircon qui peut être importante suivant les cas. Ces incertitudes expliquent donc en grande partie la dispersion des résultats.

D'après ces résultats, la longueur de diffusion apparaît comme une grandeur d'intérêt permettant de différencier certaines gaines entre elles, vis-à-vis de la cinétique de croissance de zircon interne. Plus précisément, c'est le rapport épaisseur de zircon / longueur de diffusion qu'il faut considérer : alors que les épaisseurs de zircon interne pour le Zy4 et pour le M5<sup>TM</sup> sont relativement proches entre elles, les longueurs de diffusion semblent présenter de plus nettes différences. Ceci constitue un point de vérification qui demande des mesures sur crayons irradiés supplémentaires.

Pour obtenir ces résultats, aucun paramètre du modèle n'a été recalé sur les mesures expérimentales de zircon interne. La modélisation proposée, utilisant des cinétiques paraboliques par paliers, permet donc de représenter de façon satisfaisante la cinétique de croissance de zircon interne pour les gaines en Zy4 mais demande à être complétée par des examens sur crayons irradiés de la zone  $\alpha$ -Zr(O).

### 8.1.2 Un cas test : le crayon 1070 J07 UO<sub>2</sub>/Zy4 irradié 5 cycles

Le crayon 1070 J07 est un crayon combustible standard UO<sub>2</sub>/Zy4. Le combustible UO<sub>2</sub> est enrichi à 4,5% et a été irradié pendant 5 cycles dans un des réacteurs de la centrale de Gravelines. Son taux de combustion moyen est de 57 GWj/tU. Des profilométries radiales ont été effectuées à la microsonde électronique à la cote 800 mm/bcf (61 GWj/tU) :

- dans la pastille par pas de mesure compris entre 5 et 100  $\mu\text{m}$  [133],
  - en périphérie de pastille par pas de 1  $\mu\text{m}$  (sur 20  $\mu\text{m}$  dans la pastille et 15  $\mu\text{m}$  dans la gaine) [34].
- Cet échantillon présente une bonne adhérence pastille/gaine avec une épaisseur de zircon interne estimée à 7,5  $\mu\text{m}$ .

On utilise la méthodologie exposée à la section 7.3.3 pour :

- comparer les profilométries expérimentales de concentration massique avec celle déterminée par EDMOND,
- appréhender les composés chimiques susceptibles d'être stabilisés en surface de pastille,
- discuter de l'apport de l'approche 1D, comparativement à l'approche 0D généralement utilisée.

#### 8.1.2.1 Résultats

La figure 8.4 représente le profil de température dans la gaine et dans la pastille ainsi que le profil de taux de combustion dans la pastille, qui ont servi au calcul de NUAGES. Comme attendu, ces profils comportent des gradients inversés : du centre de la pastille vers la périphérie, la température diminue et le taux de combustion augmente.

#### Distribution radiale des éléments

La figure 8.5 permet de comparer les profils radiaux de U, Zr et O mesurés et simulés. Dans le combustible, les concentrations de U et O sont surestimées mais les points expérimentaux indiquent plutôt l'incertitude relative à la microstructure de la pastille. L'épaisseur de zircon calculée est sous-estimée

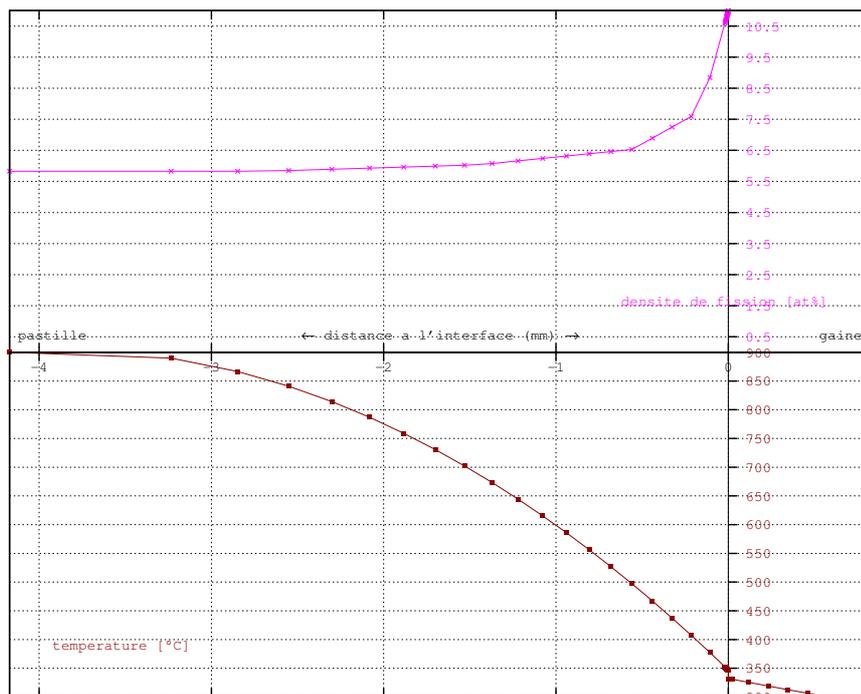


FIGURE 8.4 – Profils radiaux de température (en bas) et de taux de combustion (en haut).

mais reste acceptable compte tenu des incertitudes de mesure, liées à la morphologie particulière de la surface de zircone.

La figure 8.6 permet de comparer les profils radiaux de Ba, Mo et Nd mesurés et simulés. Au bord de la pastille, la concentration des produits de fission décroît sur la distance de recul dans la pastille. Les concentrations sont sous-estimées, ce qui est imputable au calcul du bilan matière global effectué par Strap. Pour le Barium, cette différence est plus marquée, mais elle est essentiellement causée par la non prise en compte de fissions retardées. Dans la zircone, les profils mesurés et simulés présentent une forme bosselée. Cette forme particulière est essentiellement causée par la discontinuité numérique de teneur en oxygène et en zirconium à l'interface, ainsi qu'au profil décroissant de l'uranium dans la zircone. Si on trace les concentrations en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ , les profils de concentration en produits de fission sont continus à l'interface pastille/zircone et décroissant (cf. figure 8.7).

Dans le reste de la pastille, les mesures accessibles concernent U, O, Pu, Nd et Cs. Aux incertitudes de mesure près, les concentrations mesurées et prédites concordent de façon acceptable. Par contre, sur les 100  $\mu\text{m}$  en bord de pastille, la teneur en Pu est sous-estimée et la teneur en U est sur-estimée.

### Composés chimiques à l'équilibre

Dans la pastille, ANGE calcule les proportions d'une trentaine de composés à l'équilibre, la phase la plus importante étant la phase fluorite  $\text{UO}_2$ . Nous nous sommes intéressés à 6 composés (5 oxydes et un liquide) faisant intervenir l'uranium, l'oxygène ainsi que le césium, le zirconium et le molybdène qui sont les 3 produits de fission présentant les teneurs les plus importantes. Ces 6 composés sont :

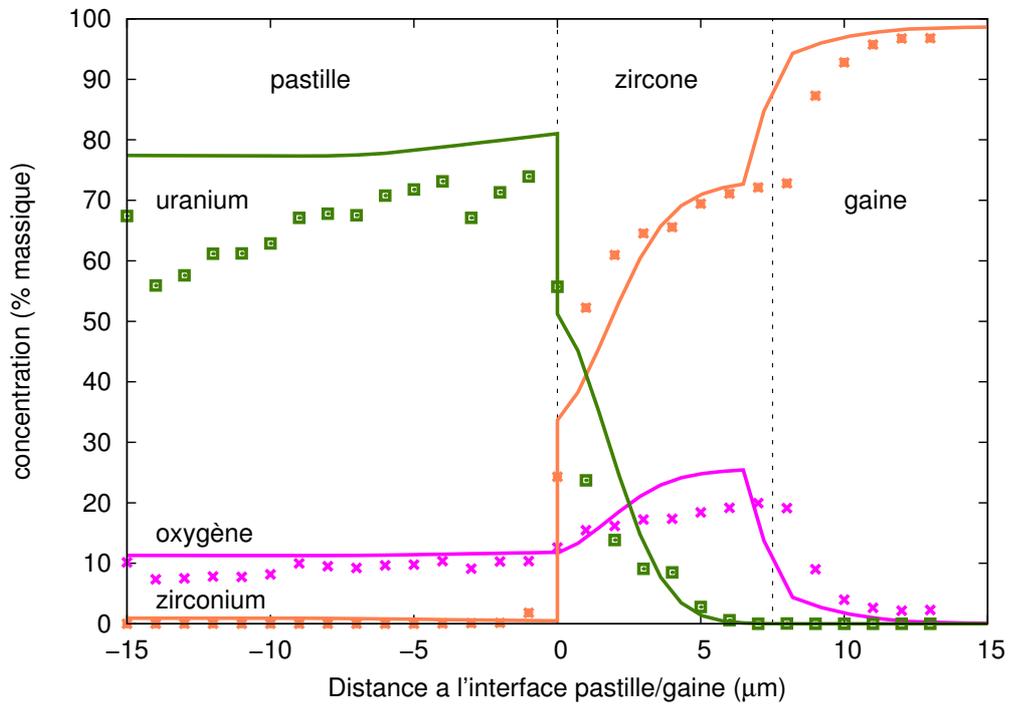


FIGURE 8.5 – Concentrations radiales en U, O et Zr calculées par EDMOND (lignes) et mesurées à la microsonde électronique (points).

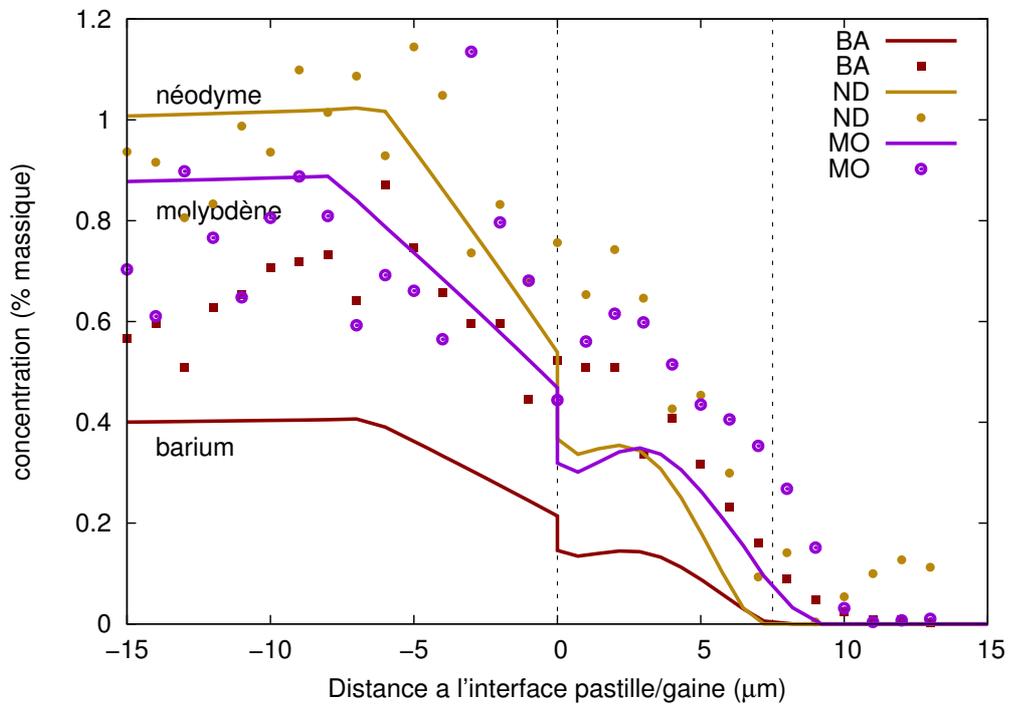


FIGURE 8.6 – Concentrations radiales en Ba, Nd et Mo calculées par EDMOND (lignes) et mesurées à la microsonde électronique (points).

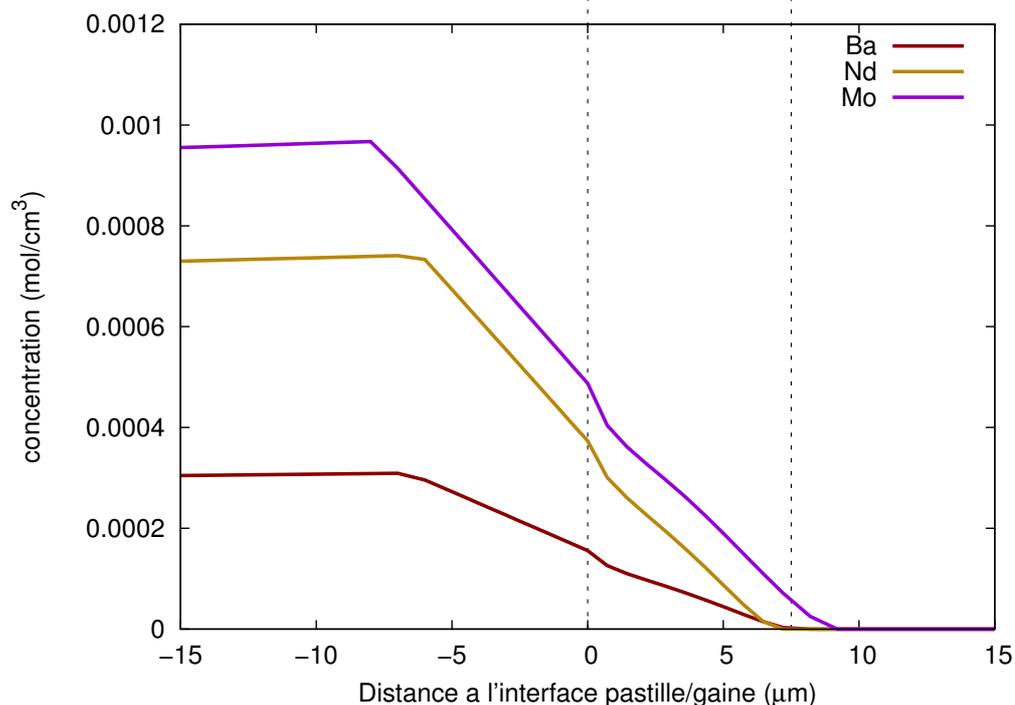


FIGURE 8.7 – Concentrations molaires en Ba, Mo, Nd calculées par EDMOND.

- $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , observé dans les RNR<sup>1</sup> mais jamais en REP,
- $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ , dont la présence à l'interface pastille-gaine est suggérée par Cubicciotti [42],
- $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ , dont la présence à l'interface pastille-gaine est suggérée par Kleykamp [36],
- $\text{Cs}(\text{l})$ , césium liquide, dont la présence en périphérie de pastille est suggérée par Van den Berghe [44],
- $\text{MoO}_2$ , connu pour son effet “tampon” sur le potentiel d'oxygène,
- $\text{ZrO}_2$ , à différencier de la zircone interne.

La figure 8.8 représente la distribution radiale de ces composés. Sur les 2/3 du rayon de la pastille, la concentration en  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est relativement constante. Sur 1/3 du rayon de pastille en périphérie, les concentrations sont fortement modifiées :  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{MoO}_2$  disparaissent,  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  et  $\text{Cs}(\text{l})$  apparaissent. En extrême périphérie de pastille, les concentrations sont aussi fortement modifiées sur 5 µm (cf. figure 8.9).

Ces variations de teneur en composés chimiques sont corroborés par le profil radial de potentiel d'oxygène (cf. figure 8.10). Sur les 2/3 du rayon de la pastille, ce potentiel varie entre -350 et -450 kJ/mol, qui est l'intervalle de mesures de potentiel d'oxygène des combustibles REP. Sur le 1/3 du rayon de pastille en périphérie, ce potentiel chute jusqu'à -900 kJ/mol pour remonter sur les 5 µm en extrême périphérie de pastille à -450 kJ/mol.

### 8.1.2.2 Points de validation et limitations de la modélisation

Plusieurs points de validation, cohérents avec les connaissances antérieures, peuvent être tirés des figures précédentes :

1. Réacteur à neutrons rapides.

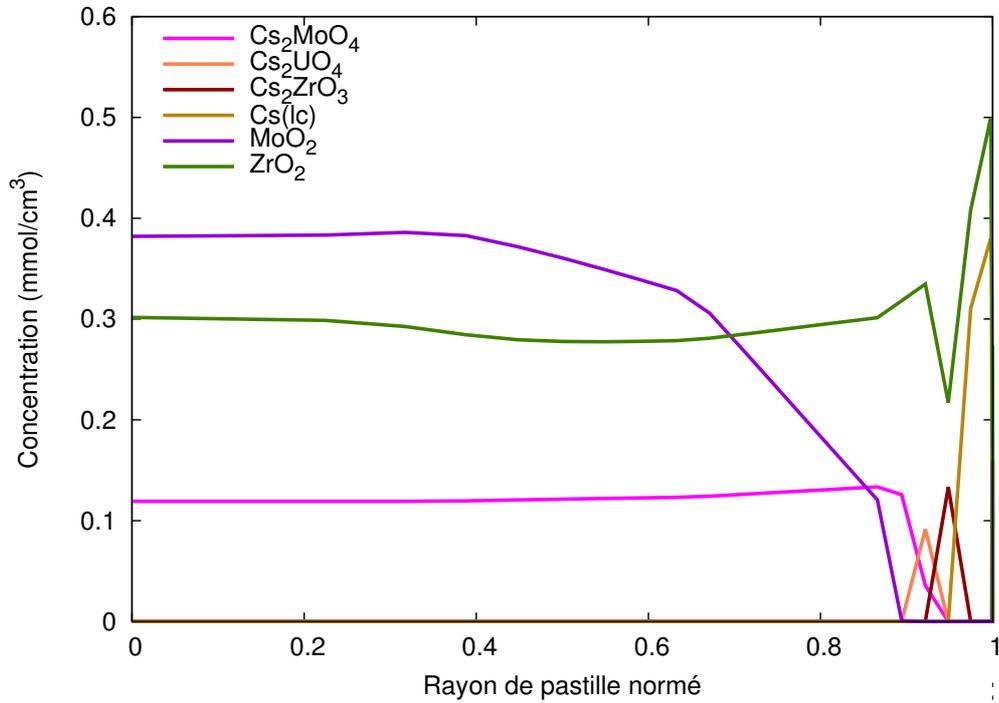


FIGURE 8.8 – Concentrations radiales de certains composés chimiques dans la pastille.

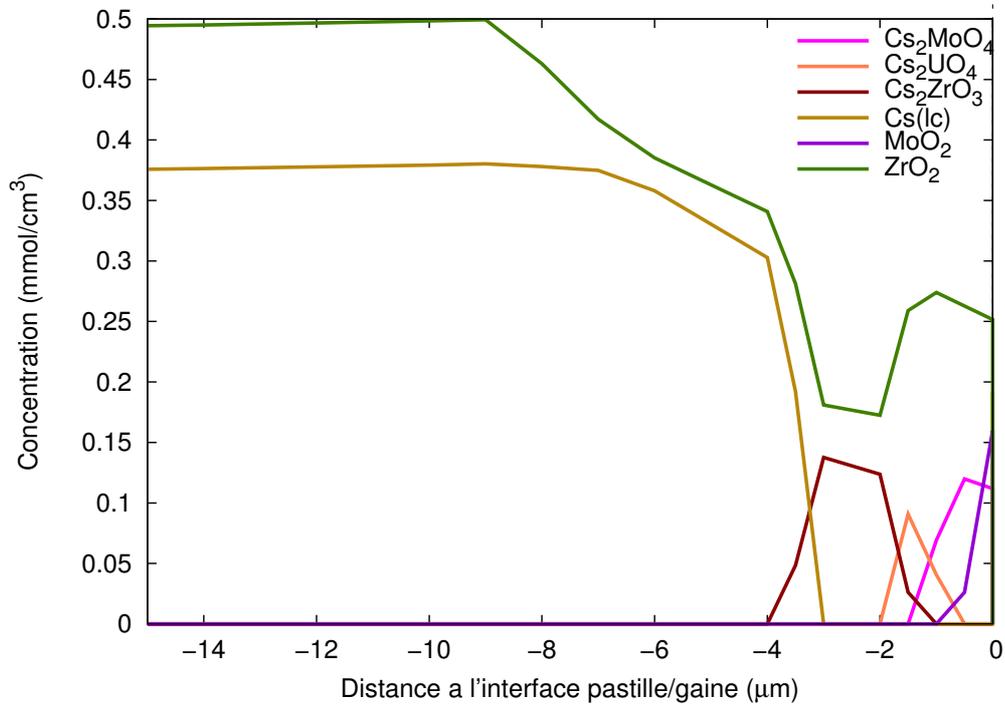


FIGURE 8.9 – Concentrations radiales de certains composés chimiques en périphérie de pastille.

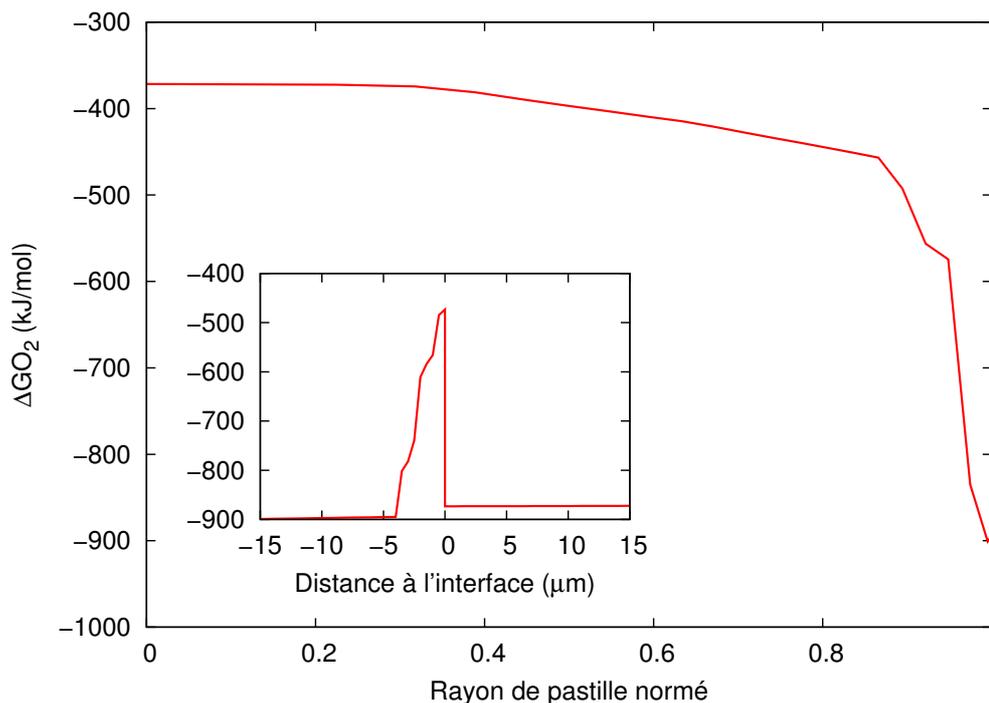


FIGURE 8.10 – Profil radial du potentiel d'oxygène calculé dans la pastille et détail à l'interface.

- Le potentiel d'oxygène est décroissant sur la quasi-totalité du rayon.
- Le potentiel d'oxygène en surface de pastille est supérieur à celui de la surface de gaine oxydée, ce qui indique que la réaction d'oxydation en face interne de gaine n'est pas limitée par le potentiel d'oxygène de la pastille.
- Certains composés ( $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ , Cs liquide), dont la présence en périphérie de pastille est suggérée par certains auteurs sont effectivement retrouvés par le calcul.

Il faut toutefois remarquer certains écarts aux connaissances expérimentales :

1. Les valeurs mesurées de potentiel d'oxygène dans la pastille ne descendent pas en-dessous de  $-500$  kJ/mol. Cet écart peut s'expliquer par :
  - une répartition inadéquate des atomes fissiles (U, Pu) dans la pastille avant migration,
  - la non prise en compte d'une redistribution de certains éléments (U, Pu, O) sous gradient de potentiel chimique et thermique.

Ces deux points constituent des perspectives d'amélioration de la modélisation, susceptibles de réduire les écarts calculs-mesures du potentiel d'oxygène.

2. De nombreux composés prédits par ANGE ne sont pas observés en REP ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  par exemple). Plusieurs raisons peuvent être invoquées :
  - les températures ne sont pas suffisamment élevées ou les cinétiques de réaction ne sont pas suffisamment rapides pour considérer que le système a atteint son état d'équilibre thermodynamique en réacteur,
  - les produits de fission, après recul, sont dispersés de manière balistique. L'approche 0D

d'ANGE, en plus de considérer l'état d'équilibre thermodynamique, suppose que tous les éléments pris en compte puissent réagir entre eux. Ceci est susceptible de se produire si les produits de fission peuvent diffuser suffisamment loin. Les produits de fission et les composés observés aux joints de grain pourraient être de meilleurs candidats pour une comparaison calculs-mesures.

Ainsi, même si les résultats thermochimiques s'écartent fortement de la réalité sur le dernier 1/3 de rayon de pastille et ne sont donc donnés qu'à titre qualitatif, la modification importante des concentrations en produits de fission sur une couche de 5  $\mu\text{m}$  en extrême périphérie de pastille (diminution d'un facteur 1/2) induit forcément une augmentation conséquente du potentiel d'oxygène. De plus, le césium, qui est souvent observé aux joints de grains ou dans les bulles de HBS en périphérie de pastille, pourrait jouer un rôle déterminant dans les propriétés chimiques et mécaniques de cette couche. Ainsi, la présence d'uranates de césium et/ou de césium liquide pourrait induire une différence de comportement mécanique entre cette couche et le reste de la pastille. Un adoucissement mécanique probable de cette couche est cohérent avec les fissurations circonférentielles observées proches de l'interface pastille-gaine dans certains crayons (cf. chapitre 2). Notre modélisation permet donc de représenter la couche de réaction qui est observée dans certaines conditions (cf. section 2.2) et qui semble jouer un rôle important concernant les propriétés d'adhérence pastille-gaine.

### 8.1.2.3 Apports de l'approche 1D

Les résultats de notre approche 1D permettent de se démarquer de l'approche 0D, qui est généralement adoptée pour décrire la thermochimie dans la pastille. Elle consiste à utiliser le bilan matière moyen de la pastille et à calculer les équilibres thermochimiques à différentes températures comprises dans l'intervalle de fonctionnement de la pastille. Cette démarche ne prend pas en compte la redistribution des éléments dans la pastille, et la corrosion interne de la gaine est généralement omise.

Nous allons maintenant comparer cette approche 0D avec notre approche 1D dans 4 cas :

1. Calcul 0D sans corrosion interne,
2. Calcul 0D avec corrosion interne,
3. Calcul 1D sans corrosion interne,
4. Calcul 1D avec corrosion interne.

La grandeur comparée est le potentiel d'oxygène, dont la variation traduit des changements de composition chimique. Les résultats sont reportés sur la figure 8.11. La différence d'approche est clairement mise en valeur sur cette figure. Dans l'approche 0D, les potentiels d'oxygène varient entre -400 et -475 kJ/mol. Parmi les composés analysés précédemment, seuls  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  et  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  sont présents, dans des teneurs relativement constantes dans le rayon de la pastille. La prise en compte d'une couche de zircone de 7,2  $\mu\text{m}$  fait baisser le potentiel d'oxygène de 16 kJ/mol, alors que dans l'approche 1D, cette diminution peut atteindre 65 kJ/mol. Le traitement 1D de la thermochimie de la pastille permet donc d'appréhender des gradients de composés chimiques qui ne sont pas accessibles en 0D.

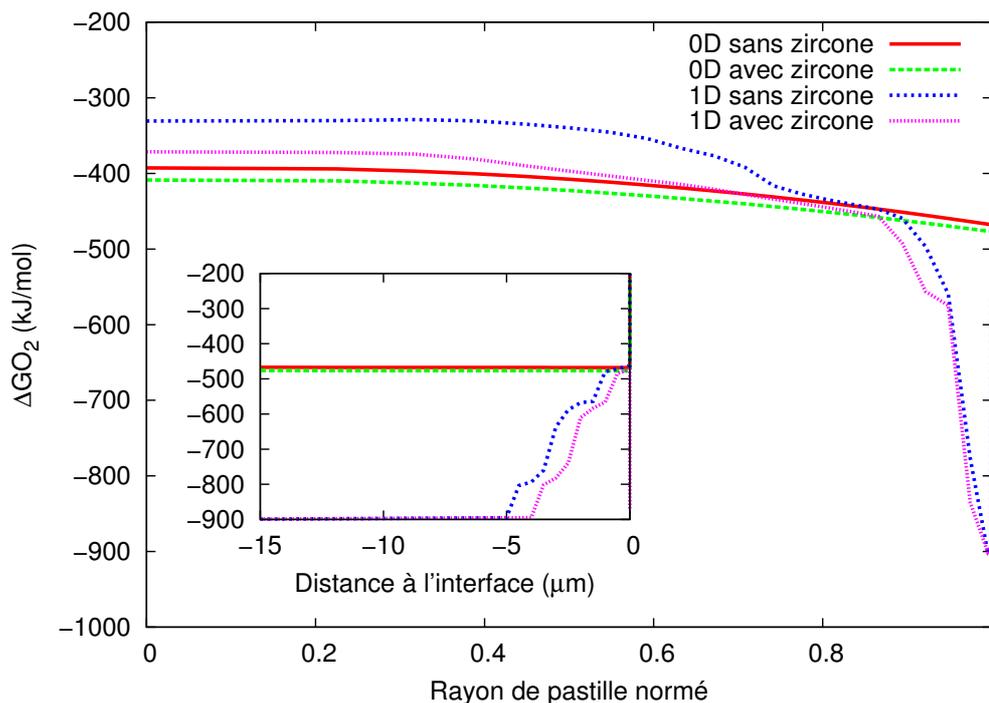


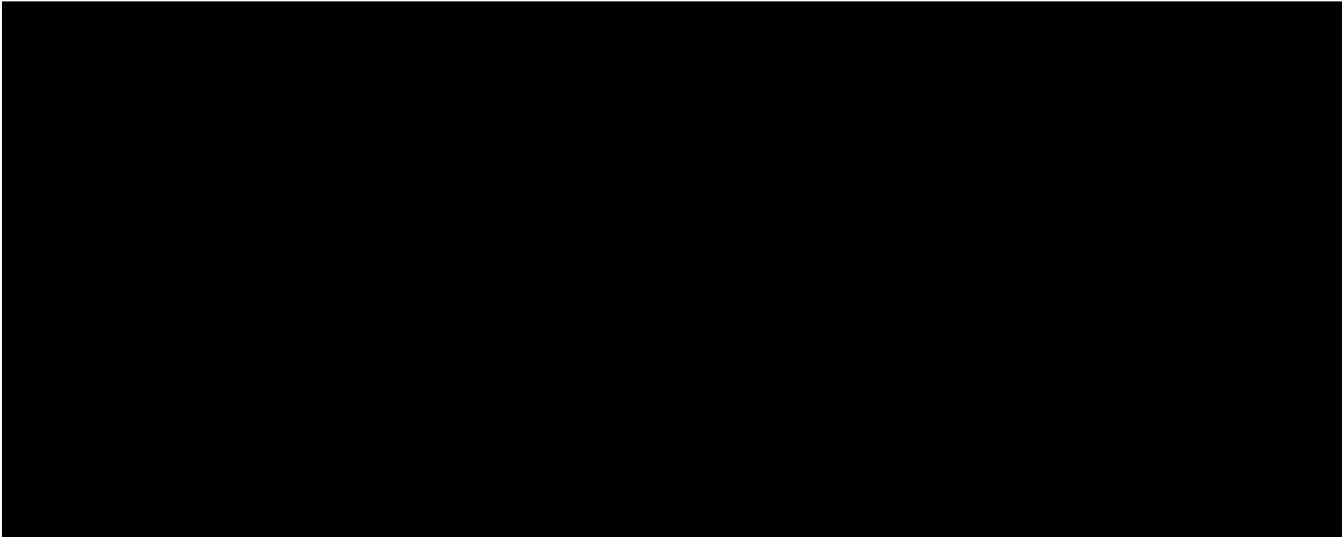
FIGURE 8.11 – Profil radial du potentiel d'oxygène calculé dans la pastille et détail à l'interface.

### 8.1.3 Bilan : Axes d'amélioration de la modélisation

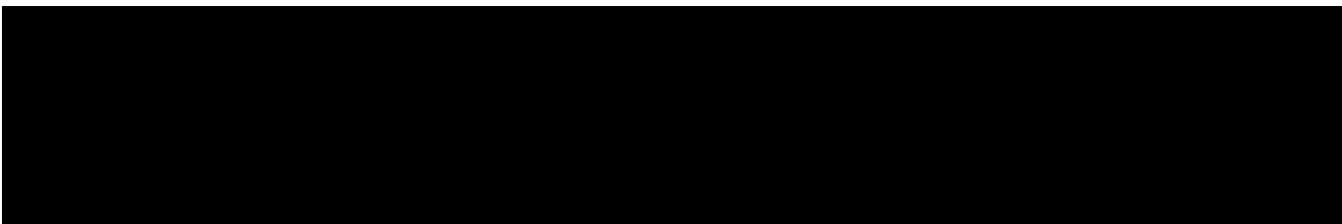
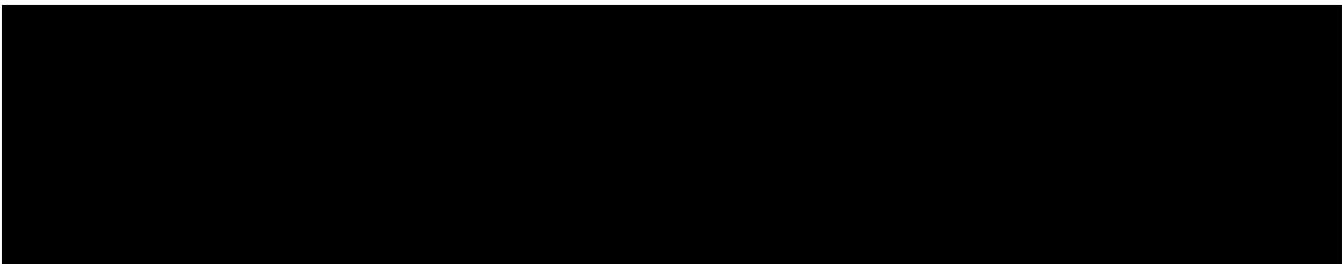
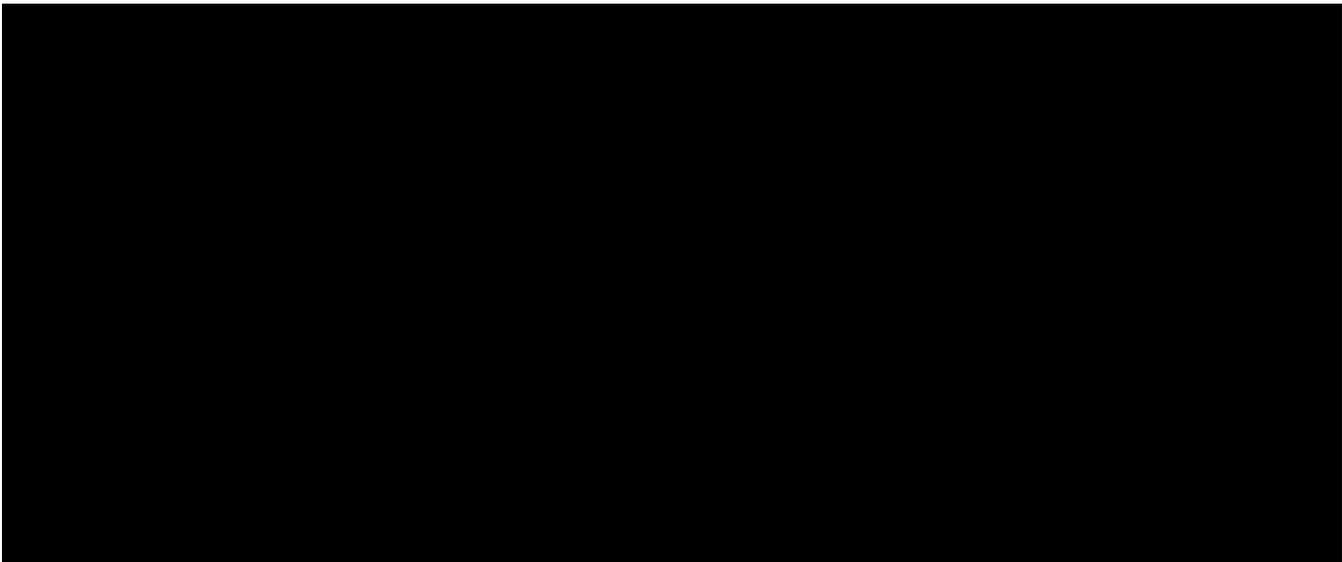
Les comparaisons calculs-mesures nous permettent de valoriser notre approche 1D pour l'analyse de l'interaction chimique pastille-gaine sous irradiation. Si l'on considère les incertitudes inhérentes aux mesures d'épaisseur de zircon interne et le fait qu'aucun recalage n'a été fait à partir de ces mesures, la modélisation proposée de la cinétique de croissance peut être considérée comme satisfaisante. De même, la répartition des produits de fission à l'interface pastille-gaine est en adéquation avec les analyses chimiques effectuées par microsonde électronique. Les résultats mettent aussi en lumière le rôle du paramètre représentatif de la diffusion de l'oxygène dans le métal (longueur de diffusion, coefficient de diffusion) comme grandeur permettant de différencier certaines gaines entre elles.

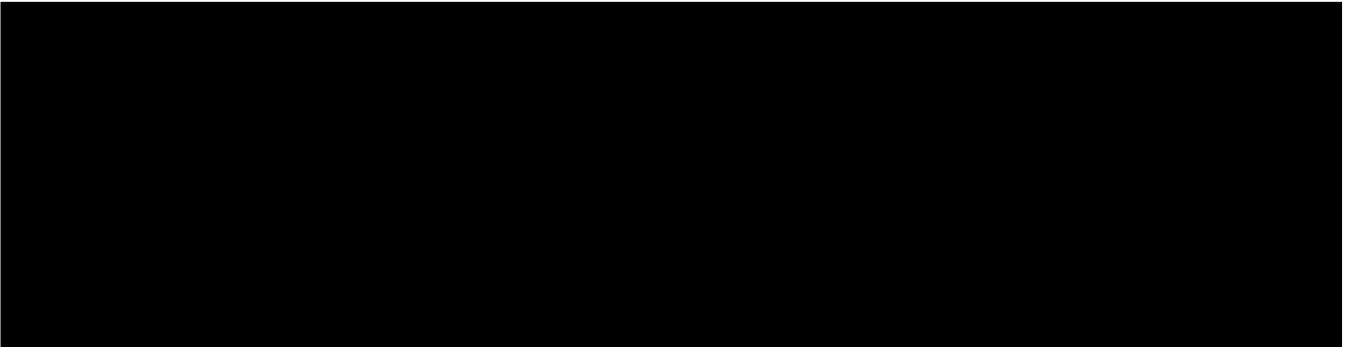
Le composant EDMOND peut être enrichi en améliorant la représentation numérique de la répartition radiale de l'oxygène et des noyaux lourds dans la pastille, ce qui permettrait de prédire des potentiels d'oxygène plus réalistes en périphérie de pastille.

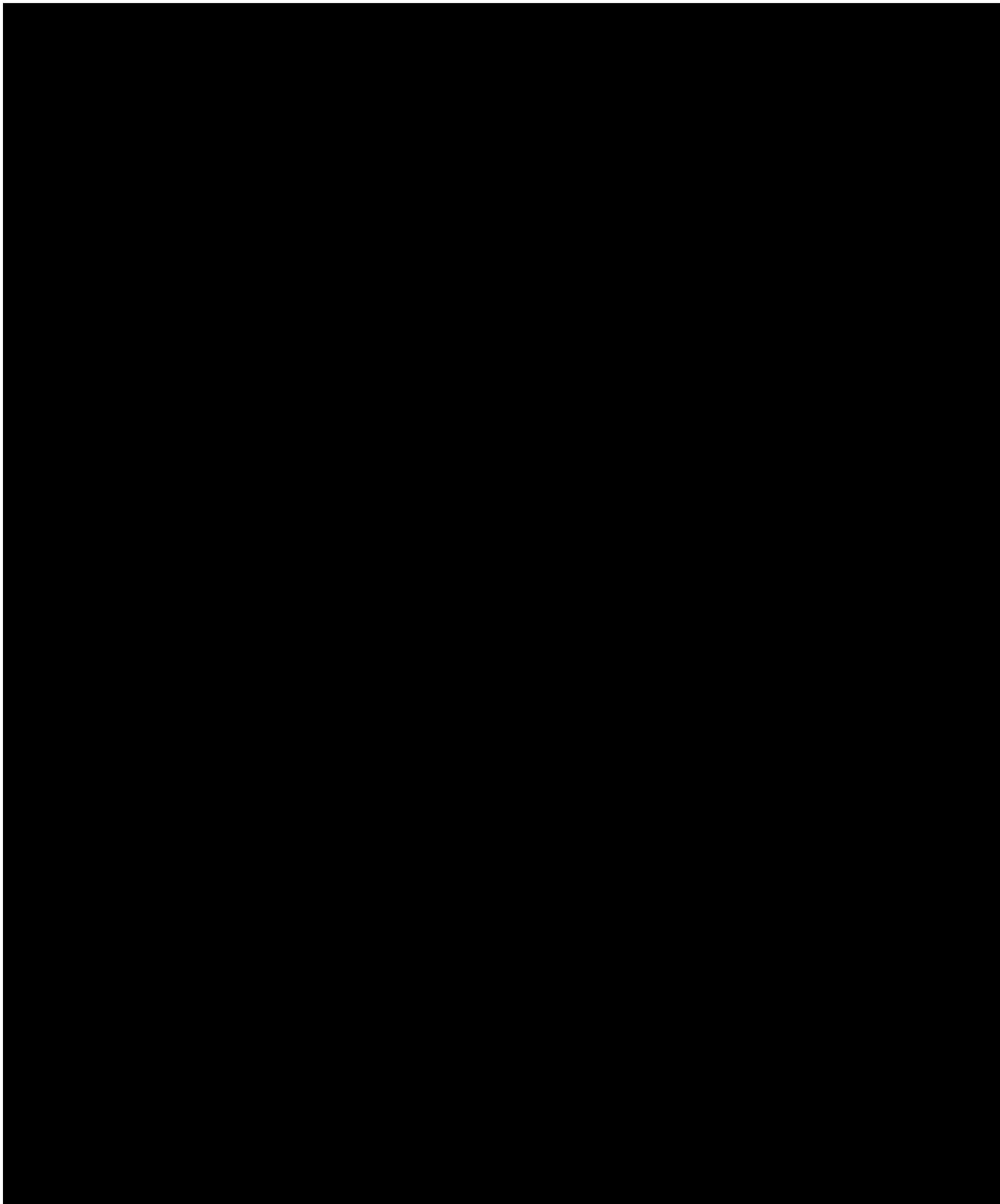
## 8.2 Application industrielle

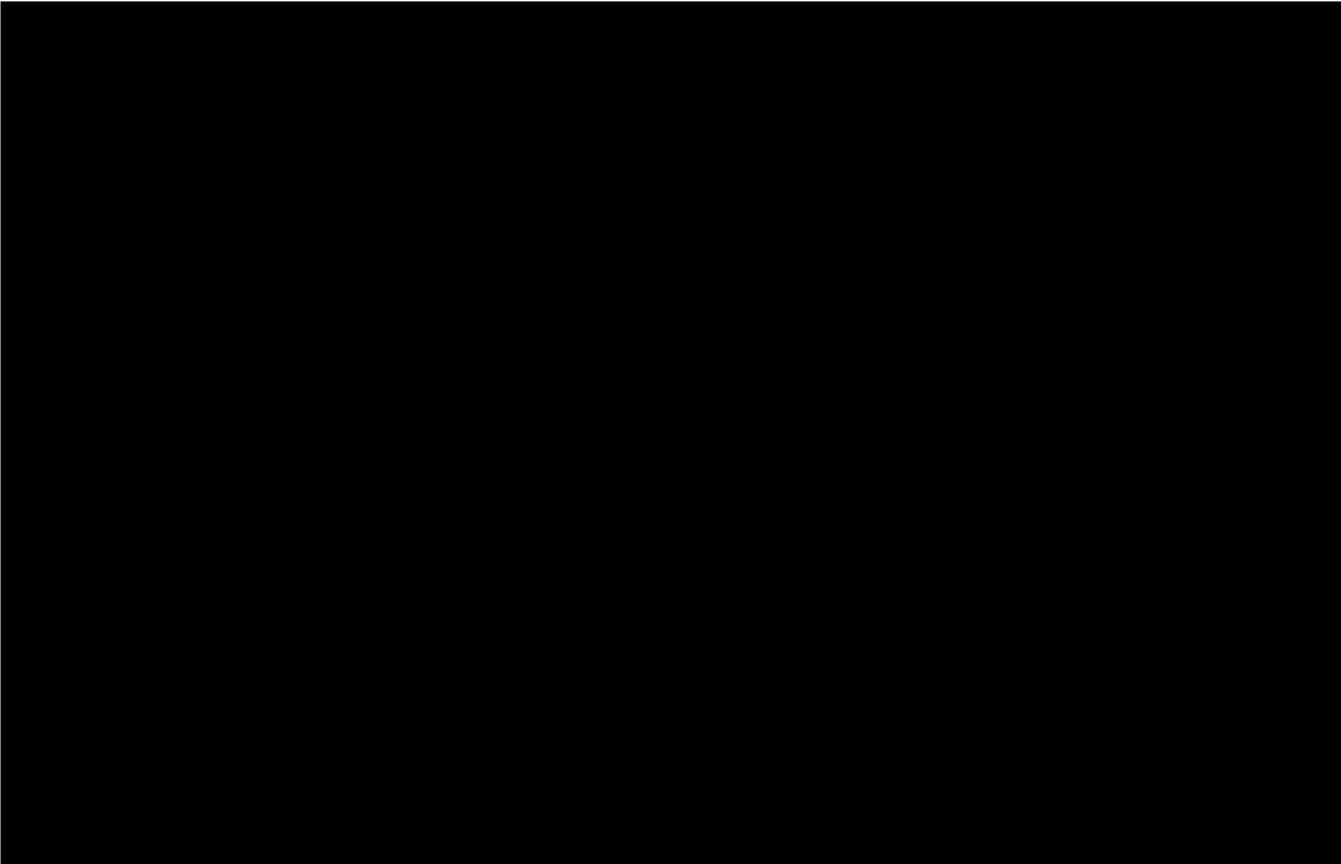


### **8.2.1 Résultats**

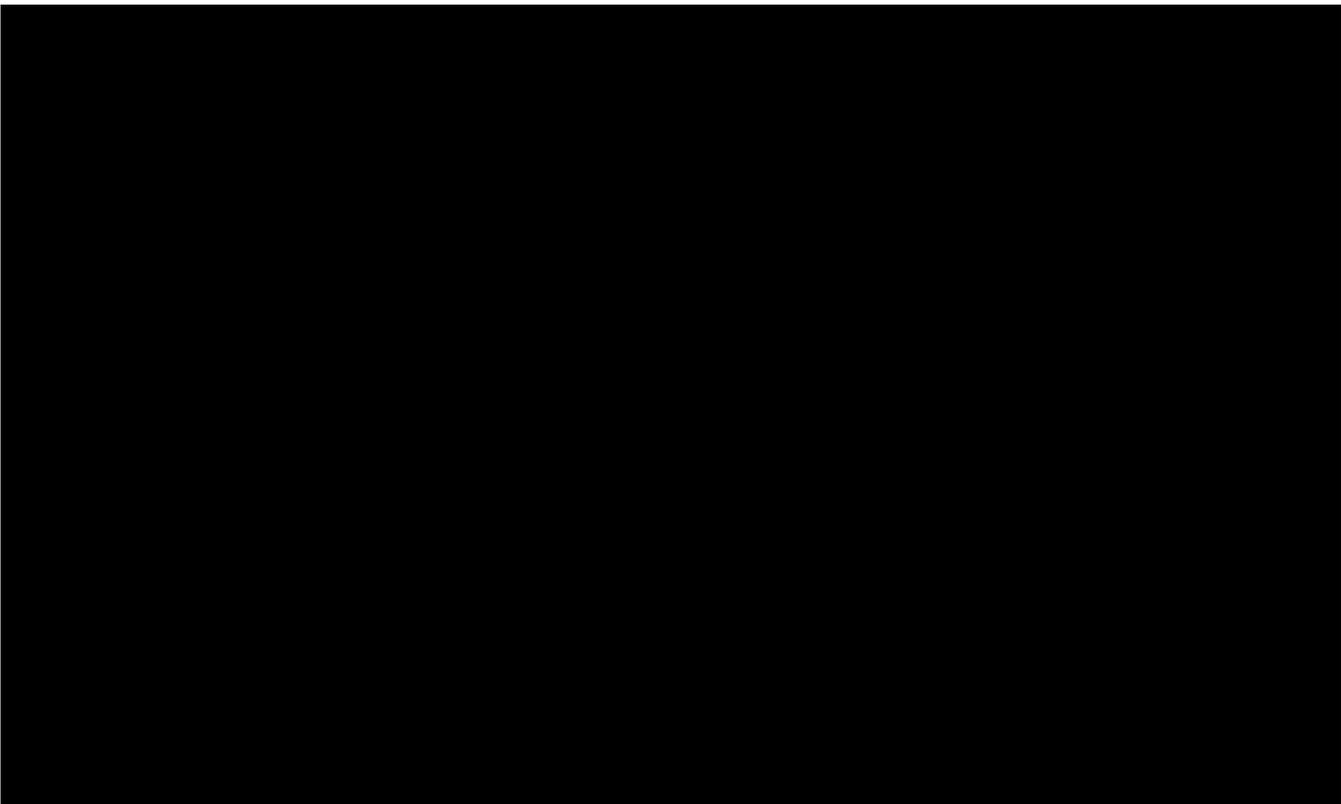


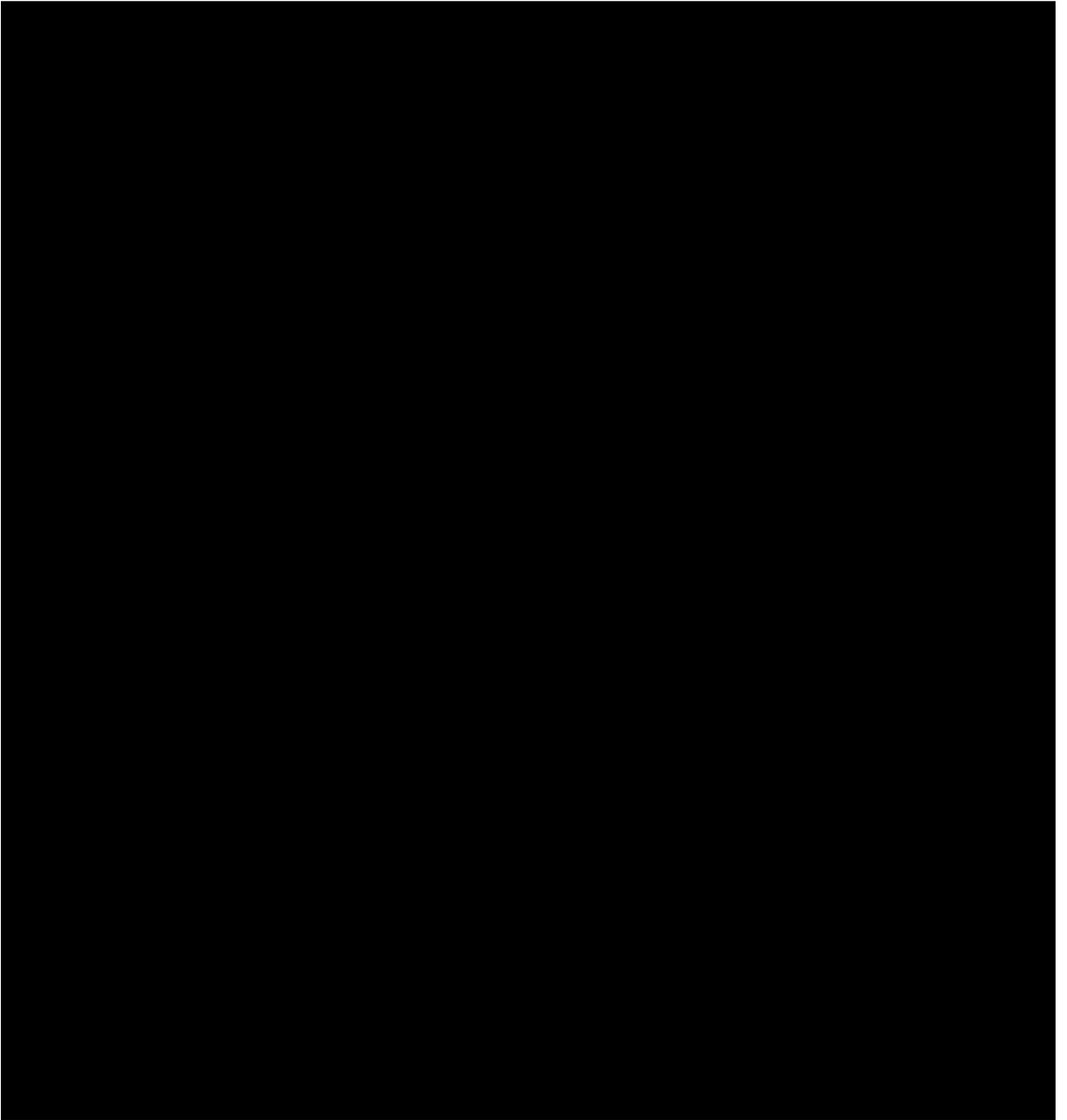




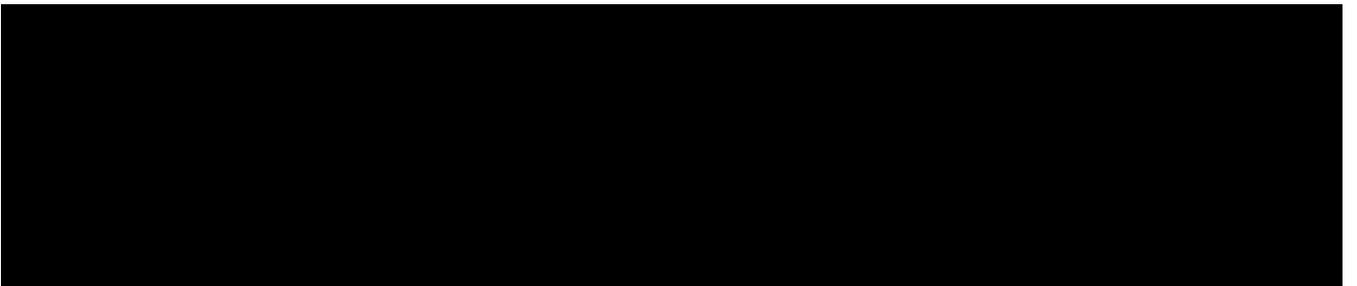


**8.2.2 Discussion : stabilité chimique et mécanique de la couche de corrosion interne en réacteur**





### **8.2.3 Bilan**





# **CONCLUSION - PERSPECTIVES**



## Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche de modélisation du phénomène de corrosion interne dans le code de calcul CYRANO3, code '1,5D' axisymétrique de simulation du comportement des crayons combustible de référence d'EDF R&D. D'après les observations faites sur crayons irradiés, la corrosion interne est un phénomène impliquant des interactions entre la pastille et la gaine de caractère chimique et mécanique, sous irradiation. Elle se caractérise par la formation d'une couche de zirconium en face interne de gaine quand le jeu est fermé et que le contact entre la pastille et la gaine est bien établi. A fort taux de combustion, elle est la cause d'une adhérence forte pastille-gaine qui est caractérisée dans la plupart des cas par un accrochage morphologique entre les replis qui se forment progressivement en surface de zirconium et la périphérie de la pastille.

Quels sont, dans ce contexte, les mécanismes prépondérants qui mènent à la formation et à la croissance de cette couche, afin de les intégrer dans une modélisation représentative du phénomène qui puisse être implémenté dans le code CYRANO3 ? Une réponse à cette question permettrait à EDF de disposer d'un outil compatible avec d'autres outils de modélisation thermomécanique et thermo-chimique utilisés à la division R&D dans l'optique d'apporter un support à l'analyse de différents couples pastille-gaine utilisés en réacteur ou à l'étude.

Pour y parvenir, la démarche adoptée consiste à dégager d'abord un scénario représentatif du phénomène sur la base des connaissances accumulées au CEA et dans la littérature scientifique. Une analyse critique des mécanismes élémentaires et des couplages d'intérêt à prendre en compte dans la modélisation a été proposée. Il s'avère que le couplage entre contraintes mécaniques et diffusion de l'oxygène ainsi que l'implantation de produits de fission dans la zirconium constituent deux axes majeurs d'investigation. De cette analyse découle deux interrogations :

1. Quel est le rôle des contraintes mécaniques dans un contexte d'interaction mécanique pastille-gaine ?
2. Suivant le type de couple pastille-gaine, quel est le rôle de la cinétique sur le potentiel d'oxygène de la pastille qui conditionne la possibilité d'oxydation de la gaine ?

Pour répondre à la première question, un modèle thermodynamique couplant mécanique et diffusion d'oxygène dans la gaine a été mis en œuvre au travers de calculs de diffusion et de croissance de zirconium 1D et 2D, à l'aide du code de calcul par éléments finis CAST3M. Il apparaît que la croissance de zirconium n'est pas sensible aux conditions de contact pastille-gaine. Les cinétiques obtenues sont paraboliques en condition isotherme et reflètent un effet intrinsèque des propriétés thermomécaniques et physico-chimiques de la gaine. Pour chaque type de gaine étudié, on peut dériver de ces calculs un coefficient équivalent de diffusion sous la forme d'une loi d'Arrhenius. La comparaison entre le cas de la gaine standard et celui de la gaine avec liner montre que, d'un point de vue cinétique, le couplage mécano-chimique peut expliquer des différences de vitesse de diffusion de l'oxygène suivant le type de gaine. Bien plus, ce couplage, appliqué en surface de zirconium, pourrait expliquer la formation des replis qui peuvent s'accrocher à la pastille et contribuer à l'adhérence pastille-gaine.

Pour répondre à la deuxième question, le composant informatique EDMOND a été créé. Il permet de modéliser la croissance radiale de zirconium interne, basée sur une transposition 1D des résultats de calculs couplés précédents, ainsi que la migration balistique des produits de fission dans la pastille et dans la gaine. Intégré à l'environnement de calcul thermo-chimique d'EDF en post-traitement de

calculs de simulation de CYRANO3, il a d'abord été testé en comparant ses résultats aux observations d'examen de crayons irradiés. Si l'on considère les incertitudes inhérentes aux mesures d'épaisseur de zircone interne et le fait qu'aucun recalage n'a été fait à partir de ces mesures, la modélisation proposée de la cinétique de croissance peut être considérée comme satisfaisante. De même, la répartition des produits de fission à l'interface pastille-gaine est en adéquation avec les analyses chimiques effectuées par microsonde électronique.

A l'aide des outils thermomécaniques (CYRANO3) et thermochimiques (NUAGES) ainsi mis à notre disposition, 3 concepts de gaine ont été étudiés : une gaine standard, faisant office de gaine de référence, une gaine pré-oxydée qui se différencie de la gaine standard par l'épaisseur initiale de zircone interne (différenciation chimique) et une gaine avec un liner interne qui se différencie de la gaine standard par ses propriétés mécaniques. Les résultats montrent qu'on peut décrire la couche de corrosion interne en 3 zones : la zone de diffusion d'oxygène dans le métal qui pourrait être, dans certains cas, bien plus étendue que ne le suggèrent nos résultats, la couche de zircone et une couche de réaction en extrême périphérie de pastille, parfois décrite dans la littérature dans certaines conditions d'irradiation et que la modélisation thermochimique permet de retrouver. En considérant les propriétés mécano-chimiques de ces 3 zones, on a tenté de classer les 3 concepts de gaine vis-à-vis des propriétés d'adhérence pastille-gaine. Il apparaît que la gaine qui admettrait le plus rapidement possible la plus grande quantité d'oxygène tout en limitant suffisamment l'épaisseur de zircone pourrait optimiser l'adhérence entre la zircone et la couche de réaction.

## Perspectives

Un des apports majeurs de cette thèse a été de mettre en lumière l'intérêt d'étudier et de modéliser plus précisément la zone de diffusion dans la gaine  $\alpha$ -Zr(O) et la couche de réaction en périphérie de pastille, en plus de la couche de zircone. Le comportement de ces 3 zones d'interface conditionnent l'adhérence pastille-gaine et donc le comportement thermo-mécanique du crayon dans son ensemble. Il est donc important d'améliorer la modélisation et la caractérisation de ces zones.

Concernant la modélisation mécanique de l'interface, on pourra utiliser des lois de comportement variables par zone, permettant de rendre compte des gradients de propriétés thermomécaniques dans ces zones. Des applications à la tenue de ces zones à la fissuration peuvent être envisagées.

Concernant la caractérisation de ces zones, des expérimentations plus poussées sont indispensables pour alimenter les lois de comportement mécanique et de diffusion de ces zones. Pour cela, on présente les méthodes expérimentales d'intérêt réalisables sur crayons irradiés et celles permettant d'améliorer la compréhension des mécanismes de formation de zircone interne.

### Mesures expérimentales sur crayons irradiés

Les examens sur crayons irradiés entraînent de fortes contraintes liées à la manipulation d'échantillons radioactifs. On propose donc des caractérisations existants au CEA dans les laboratoires équipés pour l'étude des matériaux irradiés. Il serait intéressant de réaliser :

- des profilométries radiales sur environ 100  $\mu\text{m}$  autour de la zircone couplant analyses chimiques et mécaniques : profils effectués à la microsonde électronique ou au SIMS pour mesurer les concentrations en éléments et estimer les épaisseurs caractéristiques (épaisseur de zircone, longueur de diffusion) et profils de micro-dureté correspondant au profil de concentration. Ceci

permettrait de corrélérer les gradients chimiques avec les gradients mécaniques. La micro-dureté installée au laboratoire LECA du CEA Cadarache présente le désavantage d'avoir une résolution supérieure au micron et de n'être utilisable à l'ambiante. Dans la mesure du possible, l'utilisation d'un nano-indenteur à 400 °C permettrait une meilleure corrélation des résultats.

- des mesures par diffraction des rayons X dans la zircone pour confirmer sa structure quadratique, ainsi qu'en périphérie de pastille en contact avec la zircone, pour la recherche de phases stables.
- des profilométries de mesures de spectroscopie Raman pour évaluer des gradients de concentration de contraintes dans la zircone. La précision permet de descendre en dessous du micron. Un appareil est installé en cellule chaude au laboratoire LMPA du CEA de Marcoule.

### Expériences d'étude de la corrosion interne

D'après le mécanisme de formation des replis proposé au chapitre 6, l'implantation de produits de fission semble jouer un rôle prépondérant dans l'évolution morphologique de la surface de zircone en contact avec la pastille. On propose donc deux types d'expérience d'oxydation d'un échantillon de gaine sous irradiation ionique :

1. une oxydation en phase gazeuse avec bombardement d'un type d'ion (Xe, Kr ...). L'expérience consiste à bombarder avec des ions lourds de quelques MeV ou dizaines de MeV l'échantillon sous pression d'oxygène et sous température contrôlées (cf. figure 8.16).
2. une oxydation en phase solide par contact entre l'échantillon de gaine et un échantillon de combustible lui-même soumis à un bombardement neutronique. Ce bombardement conduit à la fission des noyaux lourds et au recul de produits de fission et d'oxygène et à leur implantation dans l'échantillon de gaine (cf. figure 8.17). Cette expérience permet de se mettre dans des conditions proches de celles des REP et a déjà été mise en place dans la thèse de N. Béreud [130].

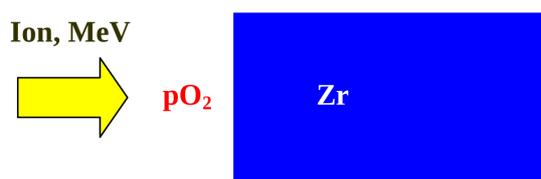


FIGURE 8.16 – Schéma de principe de l'oxydation en phase gazeuse sous irradiation ionique.

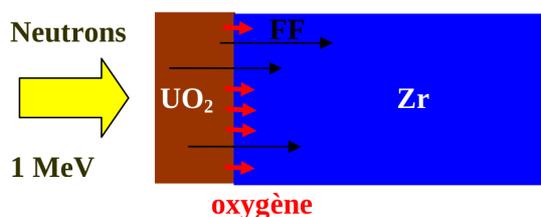


FIGURE 8.17 – Schéma de principe de l'oxydation sous irradiation par les produits de fission.



# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



# Bibliographie

- [1] H. BAILLY, D. MÉNESSIER et C. PRUNIER : *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides*. Série synthèses. CEA, Eyrolles édition, 1996.
- [2] *Les combustibles nucléaires*. e-den. CEA Saclay, Le Moniteur édition, 2008.
- [3] A. AMBARD, D. BARON, M. BLAT-YRIEIX, P. BOUFFIOUX, S. LECLERCQ et L. LEGRAS : Livre blanc “matériaux du combustible”. Rapport technique H-T29-2009-03788-FR, EDF R&D, 2009.
- [4] J.P. MARDON : Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée. *Techniques de l'Ingénieur*, BN 3 700.
- [5] D. CHARQUET : Propriétés du zirconium et du hafnium. *Techniques de l'Ingénieur*, COR 360.
- [6] J.P. ABRIATA, J. GARCES et R. VERSACI : The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System. *Bulletin of alloy Phase Diagrams*, 7(2):116–124, 1986.
- [7] T. SONODA : Electronic excitation effects on the microstructural evolution in  $\text{UO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  under irradiation with high energy ions. *In Proceedings of the 5th NXO meeting*, Tokyo, Japan, 2009.
- [8] C. BERNAUDAT : Mechanical behaviour modelling of fractured nuclear fuel pellets. *Nuclear Engineering and Design*, 156:373–381, 1995.
- [9] M. OGUMA : Cracking and relocation behavior of nuclear fuel pellets during rise to power. *Nuclear Engineering and Design*, 76:35–45, 1983.
- [10] J.SPINO, M. COQUERELLE et D.BARON : Microstructure and Fracture Toughness Characterisation of Irradiated PWR Fuels in the Burn-up Range 40-67 GWd/tU. *In Proceedings on advances in fuel pellet technology for improved performance at high burnup*, volume IAEA-TECDOC-1036, pages 161–176, Tokyo, Japan, Novembre 1996. IAEA.
- [11] *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire*. e-den. CEA Saclay, Le Moniteur édition, 2010.
- [12] J. SERCOMBE : Modélisation de l'évolution avec l'irradiation des conditions de frottement à l'interface pastille gaine. NT SESC/LSC 09-046, CEA, 2009.
- [13] N. NAKATSUKA : Measurements of the coefficient of friction between  $\text{UO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellets and unirradiated Zircaloy cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 96:205–207, 1981.
- [14] T. TACHIBANA, D. NARITA, H. KANEKO et Y. HONDA : Measurement of the friction coefficient between  $\text{UO}_2$  and cladding tube. *In Proceedings of the Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan*, PCNT 831-78-02, 1977.
- [15] V.M. SHCHAVELIN, A.V. KOSTOCHKA, A.M. BOLOBOLICHEV, A.A. KUZNETSOV, I.S. GOLOVNIN et Y.K. BIBILASHVILI : Determining the frictional characteristics of reactor materials. *Atomnaya Energiya*, 56(3):134–136, 1984.

- 
- [16] Y.K. BIBILASHVILI, A.M. BOLOBOLICHEV, I.S. GOLOVNIN, A.V. KOSTOCHKA, A.A. KUZNETSOV et V.M. SHCHAVELIN : Interaction provoquée par friction entre le combustible et le matériau de gaine sur des éléments combustibles des réacteurs à eau pressurisée. *In Séminaire sur les spécifications pour les éléments combustibles des réacteurs à eau*, Moscou, 1980.
- [17] Y.V. BOZHKO, A.M. BOLOBOLICHEV, A.V. KOSTOCHKA et V.M. SHCHAVELIN : Coefficient of static friction of the uranium dioxide-zirconium alloy pair under irradiation. *Atomnaya Energiya*, 71(5):463–466, 1991.
- [18] V.M. SHCHAVELIN, A.V. KOSTOCHKA, A.M. BOLOBOLICHEV, A.A. KUZNETSOV, I.S. GOLOVNIN et Y.K. BIBILASHVILI : In-reactor study of the friction characteristics of reactor materials. *Atomnaya Energiya*, 61(3):175–178, 1986.
- [19] J.H. GITTUS : Theoretical analysis of the strains produced in nuclear fuel cladding tubes by the expansion of cracked cylindrical fuel pellets. *Nuclear Engineering and Design*, 18:69–82, 1972.
- [20] G. ROBERTS : The concentration of stress in cladding produced by the expansion of cracked fuel pellets. *Nuclear Engineering and Design*, 47:257–266, 1978.
- [21] M. NAKATSUKA : Theoretical and experimental analyses of cladding strain produced by expansion of cracked fuel pellets. *Nuclear Engineering and Design*, 65:197–204, 1981.
- [22] J. SERCOMBE, R. MASSON et T. HELFER : Stress concentration during pellet cladding interaction : Comparison of closed-form solutions with 2D( $r, \theta$ ) finite element simulations . *Nuclear Engineering and Design*, 260:175–187, 2013.
- [23] J. BROCHARD, F. BENTEJAC, N. HOURDEQUIN, S. SEROR, C. VERDEAU, O. FANDEUR, S. LANSIART et P. VERPEAUX : Modelling of pellet-cladding interaction in PWR fuel. *In Proceedings of the SMIRT 16 conference*, Washington, DC, USA, 2001.
- [24] B. MICHEL, J. SERCOMBE et G. THOUVENIN : A new phenomenological criterion for pellet-cladding interaction rupture. *Nuclear Engineering and Design*, 238:1612–1628, 2008.
- [25] N. MARCHAL, C. CAMPOS et C. GARNIER : Finite element simulation of Pellet-Cladding Interaction (PCI) in nuclear fuel rods . *Computational Materials Science*, 45:821–826, 2009.
- [26] J. SERCOMBE, I. AUBRUN et C. NONON : Power ramped cladding stresses and strains in 3D simulations with burnup-dependent pellet-clad friction. *Nuclear Engineering and Design*, 242:164–181, 2012.
- [27] A. YU, S.P. WALKER et R.T. FENNER : Pellet-clad bonding during PCMI. *Nuclear Engineering and Design*, 121:53–58, 1990.
- [28] H. NERMAN : Pellet-clad bonding analysed with a FEM program. *Nuclear Engineering and Design*, 56:289–292, 1980.
- [29] M. SUZUKI, H. UETSUKA et H. SAITOU : Analysis of mechanical load on cladding induced by fuel swelling during power ramp in high burn-up rod by fuel performance code FEMAXI-6 . *Nuclear Engineering and Design*, 229:1–14, 2004.
- [30] L. DESGRANGES : Internal corrosion layer in PWR fuel. *In Seminar Proceedings on Thermal Performance of High Burn-Up LWR Fuel*, pages 187–196, Cadarache, France, Mars 1998. NEA, OECD.
- [31] L. DESGRANGES, J. LAMONTAGNE, Ch. VALOT, Th. MARTELLA, B. LACROIX, B. PASQUET, I. ROURE, Th. BLAY et O. COMITI : Comportement des produits de fission volatils au cours d'une rampe : examen de transgènes du crayon FF0LTWJV-G13 rampés et non rampés. NT DEC/SA3C/05-096, CEA, 2005.

- [32] C. GIBERT : *Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zirconie dans le cadre de l'étude de la corrosion du Zy4 en milieu REP*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, 1999.
- [33] X. ILTIS et D. LESPIAUX : Examens métallographiques des crayons ALIX à gainage M5 H06-4025, P17-4053 et F10-4012 irradiés respectivement 1, 2 et 3 cycles dans Gravelines 5. NT DEC/SECI/99-089, CEA, 1999.
- [34] N. LOZANO, L. DESGRANGES, D. AYMES et J.C. NIEPCE : High magnification SEM observations for two types of granularity in a high burnup PWR fuel RIM. *Journal of Nuclear Materials*, 257:78–87, 1998.
- [35] I. ROURE, T. BLAY et J. NOIROT : FXP0EH/E09/34279 - 2699 mm / bas crayon. Examen microsonde d'un crayon MOX MIMAS ADU irradié 4 cycles dans Dampierre 2. NT DEC/S3C/02-061, CEA, 2002.
- [36] H. KLEYKAMP : The chemical state of LWR high-power rods under irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 84:109–117, 1979.
- [37] C.T. WALKER, W. GOLL et T. MATSUMURA : Further observations on OCOM MOX fuel : microstructure in the vicinity of the pellet rim and fuel-cladding interaction. *Journal of Nuclear Materials*, 245:169–178, 1997.
- [38] K.T. KIM : UO<sub>2</sub>/Zry-4 chemical interaction layers for intact and leak PWR fuel rods. *Journal of Nuclear Materials*, 404:128–137, 2010.
- [39] H. KLEYKAMP : Post-irradiation studies on LWR-MOX fuel fabricated by the optimized co-milling process. *Journal of Nuclear Materials*, 324:198–202, 2004.
- [40] K. NOGITA, K. UNE et Y. KOREI : TEM analysis of pellet-cladding bonding layer in high burnup BWR fuel. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 116:521–526, 1996.
- [41] J. BAZIN, J. JOUAN et N. VIGNESOULT : Comportement et état physico-chimique des produits de fission dans les éléments combustibles pour réacteur à eau pressurisée. *Bulletin d'Information Scientifique et Technique du CEA*, 196:55–71, 1974.
- [42] D. CUBICCIOTTI et J.E. SANECKI : Characterization of deposits on inside surfaces of LWR cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 78(1):96–111, 1978.
- [43] J.O. BARNER, M.E. CUNNINGHAM, M.D. FRESHLEY et D.D. LANNING : High Burnup Effects Program - Final Report. Rapport technique HBEP-61, Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1992.
- [44] S. Van den BERGHE, A. LEENAERS, B. VOS, L. SANNEN et M. VERWERFT : Observation of a pellet-cladding bonding layer in high-power fuel. *In Seminar Proceedings on Pellet-clad Interaction in Water Reactor Fuels*, pages 265–272, Aix-en-Provence, France, Mars 2004. NEA, OECD.
- [45] R. KOHLI : Reaction behavior of Zircaloy with simulated fission products. Rapport technique LBL-12069, Lawrence Berkeley Laboratory, 1981.
- [46] R. KOHLI : Oxygen embrittlement of Zircaloy-2 on long-term exposure to alkaline earth and rare earth oxides. *Journal of Materials Science Letters*, 1:141–144, 1982.
- [47] F. HOLUB : Effects of rare earth oxides and UO<sub>2+x</sub> on the structure and the mechanical properties of Zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, 130:534–541, 1985.
- [48] P. HOFMANN et J. SPINO : Chemical interactions between simulated fission products and Zircaloy-4 at elevated temperatures, including influence on ductility and time-to-failure. *Journal of Nuclear Materials*, 102:117–134, 1981.

- 
- [49] H. KLEYKAMP : Post-irradiation examinations and composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high-burnup LWR fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 171:181–188, 1990.
- [50] J. COGNARD : *Science et technologie du collage*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [51] J.R. KELLY et I. DENRY : Stabilized zirconia as a structural ceramic : an overview. *Dental Materials*, 24:289–298, 2008.
- [52] J.P. BERTON et D. BARON : Chemical stability and physical properties of caesium uranates. In *Proceedings on advances in fuel pellet technology for improved performance at high burnup*, volume IAEA-TECDOC-1036, pages 363–375, Tokyo, Japan, Novembre 1996. IAEA.
- [53] E.H.P. CORDFUNKE et R.J.M. KONINGS : Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel : A thermochemical approach. *Journal of Nuclear Materials*, 152:301 – 309, 1988.
- [54] T.B. LINDEMER et T.M. BESMANN : Chemical thermodynamic representation of  $UO_{2\pm x}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 130:473 – 488, 1985.
- [55] T.M. BESMANN et T.B. LINDEMER : Chemical thermodynamic representations of  $PuO_{2-x}$  and  $U_{1-z}Pu_zO_w$ . *Journal of Nuclear Materials*, 130:489 – 504, 1985.
- [56] T.M. BESMANN et T.B. LINDEMER : Improvement in the chemical thermodynamic representation of  $PuO_{2-x}$  and  $U_{1-z}Pu_zO_w$ . *Journal of Nuclear Materials*, 137:292 – 293, 1986.
- [57] H. KLEYKAMP : The chemical state of the fission products in oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 131:221 – 246, 1985.
- [58] H. MATZKE : Oxygen potential in the rim region of high burnup  $UO_2$  fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 208:18–26, 1994.
- [59] R. KOHLI : Chemical thermodynamics of complex systems : fission-product behavior in LWR fuel elements. Rapport technique LBL-12291, Lawrence Berkeley Laboratory, 1981.
- [60] J.C. DUMAS : *Etude des conditions de formation du joint oxyde-gaine dans les combustibles des réacteurs à neutrons rapides (observations et proposition d'un modèle de comportement des produits de fission volatils)*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [61] K. MORIYAMA et H. FURUYA : Thermochemical prediction of chemical form distributions of fission products in LWR oxide fuels irradiated to high burnup. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 34(9):900–908, 1997.
- [62] E. WALLE et M. PARISE : Evaluation du risque de corrosion sous contrainte par l'iode des gaines de combustible en conditions d'entreposage à sec. Rapport technique HT-29/02/044/A, EDF R&D, 2002.
- [63] J.C. DUMAS : Evolution de la composition chimique du combustible irradié UOX dans les conditions d'entreposage en système fermé. NT SESC/LLCC 01-009, CEA, 2001.
- [64] D.R. OLANDER : *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. ERDA, 1976.
- [65] M. PELLETIER et P. BLONDEL : Etat des connaissances sur la diffusion des espèces présentes dans le combustible irradié. NT SESC/LSC 99-2004, CEA, 1999.
- [66] Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear plants. Rapport technique IAEA-TECDOC-996, IAEA, Vienna, 1999.
- [67] B. COX : Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 336:331 – 368, 2005.

- [68] V. BOUINEAU, G. BÉNIER, D. PÊCHEUR, J. THOMAZET, A. AMBARD et M. BLAT : Analysis of the waterside corrosion kinetics of zircaloy-4 fuel cladding in french pwrs. *Nuclear Technology*, 170:444–459, 2010.
- [69] N. NI, S. LOZANO-PEREZ, J.M. SYKES, G.D.W. SMITH et C.R.M. GROVENOR : Focussed ion beam sectioning for the 3D characterisation of cracking in oxide scales formed on commercial ZIRLO™ alloys during corrosion in high temperature pressurised water. *Corrosion Science*, 53:4073–4083, 2011.
- [70] S. ABOLHASSANI, G. BART et A. JAKOB : Examination of the chemical composition of irradiated zirconium based fuel claddings at the metal/oxide interface by TEM. *Journal of Nuclear Materials*, 399:1–12, 2010.
- [71] P. BOSSIS : *Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [72] N. NI, D. HUDSON, J. WEI, P. WANG, S. LOZANO-PEREZ, G.D.W. SMITH, J.M. SYKES, S.S. YARDLEY, K.L. MOORE, S. LYON, R. COTTIS, M. PREUSS et C.R.M. GROVENOR : How the crystallography and nanoscale chemistry of the metal/oxide interface develops during the aqueous oxidation of zirconium cladding alloys. *Acta Materialia*, 60(20):7132–7149, 2012.
- [73] B. COX et J.P. PEMSLER : Diffusion of oxygen in growing zirconia films. *Journal of Nuclear Materials*, 28:73–78, 1968.
- [74] P. KOFSTAD : *High Temperature Oxidation of Metals*, page 265. Wiley, New York, 1966.
- [75] J. DEBUIGNE : *Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal*. Thèse de doctorat, Université de Paris, 1966.
- [76] A. DENIS et E.A. GARCIA : Diffusion in a semi-infinite system with a moving interphase considering solvent density change : application to the oxidation of zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 96:127 – 140, 1981.
- [77] J. GODLEWSKI, P. BOUVIER, G. LUCAZEAU et L.FAYETTE : Stress distribution measured by raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of zr-based alloys. *In Zirconium in the Nuclear Industry : Twelfth International Symposium*, STP 1354, pages 877–900. ASTM International, 2000.
- [78] D. HUANG, K.R. VENKATACHARI et G.C. STANGLE : Influence of yttria content on the preparation of nanocrystalline yttria-doped zirconia. *Journal of Materials Research*, 10(3):762–773, 1995.
- [79] P. BOUVIER, E. DJURADO, G. LUCAZEAU et T. Le BIHAN : High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia. *Physical Review B*, 62(13):8731–8737, 2000.
- [80] E. DJURADO, P. BOUVIER et G. LUCAZEAU : Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and raman spectrometry. *Journal of Solid State Chemistry*, 149:399–407, 2000.
- [81] Sean S. YARDLEY, Katie L. MOORE, Na NI, Jang Fei WEI, Stuart LYON, Michael PREUSS, Sergio LOZANO-PEREZ et Chris R.M. GROVENOR : An investigation of the oxidation behaviour of zirconium alloys using isotopic tracers and high resolution SIMS. *Journal of Nuclear Materials*, 443:436–443, 2013.
- [82] E.A. GARCIA et J. KOVACS : Diffusion model for the oxidation of zirconium at 573 and 623 K. *Journal of Nuclear Materials*, 210:78–83, 1994.
- [83] G.A. ELOFF, C.J. GREYLING et P.E. VILJOEN : The role of space charge in the oxidation of Zircaloy-4 between 350 and 450 °C in air. *Journal of Nuclear Materials*, 199:285–288, 1993.

- 
- [84] H.E. EVANS : Stress effects in high temperature oxidation of metals. *International materials reviews*, 40(1):1–40, 1995.
- [85] C.C. DOLLINS et M. JURSIK : A model for the oxidation of zirconium-based alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 113:19–24, 1983.
- [86] C. ROY et B. BURGESS : A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of zirconium alloys. *Oxidation of Metals*, 2(3):235–261, 1970.
- [87] N. PÉTIGNY-PUTIGNY : *Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1998.
- [88] E. POLATIDIS, P. FRANKEL, J. WEI, M. KLAUS, R.J. COMSTOCK, A. AMBARD, S. LYON, R.A. COTTIS et M. PREUSS : Residual stresses and tetragonal phase fraction characterisation of corrosion tested Zircaloy-4 using energy dispersive synchrotron X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, 432:102–112, 2013.
- [89] M. PARISE, O. SICARDY et G. CAILLETAUD : Modelling of the mechanical behavior of the metal-oxide system during Zr alloy oxidation. *Journal of Nuclear Materials*, 256:35–46, 1998.
- [90] P. BOISOT et G. BÉRANGER : Variations des paramètres cristallins de la solution solide zirconium-oxygène en fonction de la teneur en oxygène. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, 269:587–590, 1969.
- [91] V. OPTASANU, L. RACEANU et T. MONTESIN : Simulation of metal/oxide interface mobility : Effects of mechanical stresses on geometrical singularities. *Defect and Diffusion Forum*, 323-325:109–114, 2012.
- [92] K. AMMAR, B. APPOLAIRE, G. CAILLETAUD, F. FEYEL et S. FOREST : Finite element formulation of a phase field model based on the concept of generalized stresses. *Computational Materials Science*, 45:800–805, 2009.
- [93] F.C. LARCHÉ et J.W. CAHN : The effect of self-stress on diffusion in solids. *Acta Metallurgica*, 30(10):1835 – 1845, 1982.
- [94] I. SALLES-DESVIGNES : *Contraintes mécaniques, cohérence interfaciale et cinétique dans l'oxydation des métaux : application d'une modélisation au zirconium*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1999.
- [95] J. FAVERGEON : *Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages. Conséquences cinétiques, texturales et mécaniques. Apports expérimentaux et de modélisation*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2001.
- [96] J.P. PEMSLER : Diffusion of oxygen in zirconium and its relation to oxidation and corrosion. *Journal of the Electrochemical Society*, 105:315–322, 1958.
- [97] R.A. PLOC : Transmission electron microscopy of thin (<2000 Å) thermally formed ZrO<sub>2</sub> films. *Journal of Nuclear Materials*, 28:48–60, 1968.
- [98] L. RACEANU : *Contribution à l'étude des interactions entre contraintes résiduelles et dissolution d'oxygène dans un solide déformable réactif*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2011.
- [99] I. SCHUSTER et C. LEMAIGNAN : Embrittlement, induced by fission recoils, of the inner surface of PWR fuel cladding - A simulation using heavy ions. *Journal of Nuclear Materials*, 151:108 – 111, 1988.
- [100] D. SIMEONE, D. GOSSET, J.L. BECHADE et A. CHEVARIER : Analysis of the monoclinic-tetragonal phase transition of zirconia under irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 300:27 – 38, 2002.

- [101] N. BÉRERD, H. CATALETTE, A. CHEVARIER, N. CHEVARIER, H. FAUST et N. MONCOFFRE : Zirconium surface modification under fission product irradiation. application to nuclear fuel cladding tubes. *Surface and Coatings Technology*, 158-159:473 – 476, 2002.
- [102] W.W SMELTZER, R.R HAERING et J.S KIRKALDY : Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen. *Acta Metallurgica*, 9:880 – 885, 1961.
- [103] F. LARCHÉ et J.W. CAHN : A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress. *Acta Metallurgica*, 21(8):1051 – 1063, 1973.
- [104] F.C. LARCHÉ et J.W. CAHN : The interactions of composition and stress in crystalline solids. *Acta Metallurgica*, 33(3):331 – 357, 1985.
- [105] J. FAVERGEON, T. MONTESIN et G. BERTRAND : Mechano-chemical aspects of high temperature oxidation : A mesoscopic model applied to zirconium alloys. *Oxidation of Metals*, 64(3-4):253–279, 2005.
- [106] S. GARRUCHET : *Modélisation de phénomènes locaux : vers leur prise en compte dans la simulation de la cinétique d'oxydation d'un métal*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2005.
- [107] N. CRETON, S. DEJARDIN, B. GRYSAKOWSKI, V. OPTASANU et T. MONTESIN : A mechano-chemical coupling for hydrogen diffusion in metals based on a thermodynamic approach. *In 9th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids*, 2013.
- [108] C. BONACINA, G. COMINI, A. FASANO et M. PRIMICERIO : Numerical solution of phase-change problems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16(10):1825 – 1832, 1973.
- [109] J.J. KEARNS : Thermal expansion and preferred orientation in zircaloy. Rapport technique WAPD-TM-472, 1965.
- [110] D.O. NORTHWOOD, I.M. LONDON et L.E. BĀĎHEN : Elastic constants of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 55:299 – 310, 1975.
- [111] H.S. ROSENBAUM et J.E. LEWIS : Use of pole figure data to compute elasticity coefficients of zirconium sheet. *Journal of Nuclear Materials*, 67:273 – 282, 1977.
- [112] H.E. ROSINGER et D.O. NORTHWOOD : The elastic properties of zirconium alloy fuel cladding and pressure tubing materials. *Journal of Nuclear Materials*, 79:170 – 179, 1979.
- [113] L.J. SIEFKEN, E.W. CORYELL, E.A. HARVEGO et J.K. HOHORST : MATPRO - a library of materials properties for light-water-reactor-accident analysis. Rapport technique NUREG/CR-6150, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2000.
- [114] J.L. BARON, C. ESLING, J.L. FERON, D. GEX, J.L. GLIMOIS, R. GUILLEN, M. HUMBERT, P. LEMOINE, J. LEPAPE, J.P. MARDON, A. THIL et G. UNY : Interlaboratories tests of textures of Zircaloy-4 tubes. Part 1 : Pole figure measurements and calculation of Kearns coefficients. *Textures and Microstructures*, 12:125–140, 1990.
- [115] M. TREMBLAY et C. ROY : Elastic parameters of single crystal Zr-O alloys. *Materials Science and Engineering*, 12:235 – 243, 1973.
- [116] E.S. FISHER et C.J. RENKEN : Single-crystal elastic moduli and the hcp -> bcc transformation in Ti, Zr and Hf. *Physical Review*, 135:482–494, 1964.
- [117] B. HOLMBERG et T. DAGERHAMN : X-ray studies on solid solutions of oxygen in alpha-zirconium. *Acta Chemica Scandinavica*, 15:919–925, 1961.
- [118] Q. AUZOUX, P. BOSSIS, J.C. BRACHET, L. DESGRANGES, D. LEBOULCH et C. NONON : Expertise sur la pré-oxydation thermique de la gaine des crayons combustibles vis à vis de l'interaction pastille gaine. NT DEC/CP 09-001, CEA, 2009.

- 
- [119] D. SIMEONE, G. BALDINOZZI, D. GOSSET, S. LECAER, L. MAZEROLLES, I. MONNET et S. BOUFFARD : Effect of the energy deposition modes on the structural stability of pure zirconia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13):3023–3026, 2008.
- [120] S. SHIMADA et M. NAGAI : Evaluation of the resistance of irradiated zirconium-liner cladding to iodine-induced stress corrosion cracking. *Journal of Nuclear Materials*, 114:305 – 311, 1983.
- [121] D.L. VOGEL : *Thermotransport of oxygen and nitrogen in  $\beta$ -zirconium,  $\beta$ -titanium, niobium and tantalum*. Thèse de doctorat, University of Eindhoven, 1969.
- [122] S. MICHEL-PONNELLE : Notice d'utilisation sur le choix des éléments finis. Manuel d'utilisation de Code\_Aster U2.01.10, EDF R&D, 2012.
- [123] C. BISOR-MELLOUL : *Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP - Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4*. Thèse de doctorat, Université d'Evry, 2010.
- [124] N. JUNQUA et J. GRILHÉ : Instabilities of planar interfaces between two stressed materials. *Philosophical Magazine Letters*, 69(2):61–70, 1994.
- [125] J. COLIN, M. GRINFELD et J. GRILHÉ : Thermodynamic approach of surface instability under irradiation. *Acta Materialia*, 49(18):3711 – 3718, 2001.
- [126] R.J. ASARO et W.A. TILLER : Interface morphology development during stress corrosion cracking : Part i. via surface diffusion. *Metallurgical Transactions*, 3(7):1789–1796, 1972.
- [127] W.W. MULLINS : Flattening of a nearly planar solid surface due to capillarity. *Journal of Applied Physics*, 30:77–83, 1959.
- [128] M. FREGONESE, G. DELETTE, G. DUCROS et F. LEFEBVRE : Amount of iodine responsible for I-SCC of Zircaloy-4 in PCI-conditions : recoil-implanted and thermally released iodine. *Nuclear Engineering and Design*, 186:307 – 322, 1998.
- [129] J.F. ZIEGLER, J.P. BIERSACK et U. LITTMARK : *The stopping and range of ions in matter*, volume 1. Pergamon, Oxford, j.f. ziegler édition, 1985.
- [130] N. BÉRERD : *Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2003.
- [131] S. MARGUET : *La physique des réacteurs nucléaires*. Lavoisier, tec & doc édition.
- [132] N. BARNEL : Etude d'un cas concret de thermochimie avec nuages : la CSC-I. Rapport technique H-T25-2013-00239-FR, EDF R&D, 2013.
- [133] M. CHIGNON et M.H. GARNIER : Examen métallographique des crayons 1070 et 1089 irradiés pendant 5 cycles dans Gravelines. NT DMT 91-067, CEA, 1991.

# **ANNEXES**







## **Annexe A**

### **Formulation 1D généralisée du problème de croissance de zircon**

Si on considère que la zircone d'épaisseur  $e$  et le métal constituent deux domaines particuliers, le problème de croissance de zircone se met sous la forme suivante en 1D :

$$\frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{ox}(x,t)}{\partial x}, \text{ pour } x < e \text{ (dans la zircone)} \quad (\text{A.1a})$$

$$\frac{\partial c_{met}(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{met}(x,t)}{\partial x}, \text{ pour } x > e \text{ (dans le métal)} \quad (\text{A.1b})$$

$$[c] \frac{de(t)}{dt} = J_{ox}(e,t) - J_{met}(e,t), \text{ à l'interface zircone/métal} \quad (\text{A.1c})$$

avec  $c_{ox}$  la concentration en oxygène dans la zircone,  $c_{met}$  la concentration dans le métal,  $J_{ox}$  le flux d'oxygène dans la zircone,  $J_{met}$  le flux d'oxygène dans le métal,  $[c]$  le saut de concentration à l'interface,  $t$  le temps,  $x$  la variable d'espace et  $e$  l'épaisseur de zircone.

Pour considérer un seul domaine, on pose :

$$\mathfrak{L}(c) \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial \mathfrak{J}(x,t)}{\partial x} \quad (\text{A.2a})$$

$$\text{avec } \mathfrak{L}(c) = 1 + [c] \delta(c - c_s) \quad (\text{A.2b})$$

$$\text{et } \mathfrak{J}(x,t) = J_{met}(x,t) + (J_{ox}(x,t) - J_{met}(x,t)) \mathfrak{H}(c - c_s) \quad (\text{A.2c})$$

avec  $\delta$  la distribution de Dirac,  $c_s = c(e,t)$  et  $\mathfrak{H}$  la distribution d'Heaviside.

On aura remarqué que

$$\begin{aligned} \mathfrak{J}(x,t) &= -(D_{met} + (D_{ox} - D_{met}) \mathfrak{H}(c - c_s)) \frac{\partial c}{\partial x} \\ &\quad + D_{met} \frac{M_0}{RT} c \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right\} (1 - \mathfrak{H}(c - c_s)) \\ &= -\mathfrak{D}(c) \frac{\partial c}{\partial x} + D_{met} \frac{M_0}{RT} c \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right\} \mathfrak{H}(c_s - c) \\ &= -\mathfrak{D}(c) \left( \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{M_0}{RT} c \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \sigma_{ij} + \eta_{ij} \sigma_{ij} \right\} \mathfrak{H}(c_s - c) \right) \end{aligned}$$

ce qui est bien l'expression du flux généralisé de l'équation (5.31), car  $\mathfrak{D}(c) \mathfrak{H}(c_s - c) = D_{met} \mathfrak{H}(c_s - c)$ .

Considérons les intégrales  $I_1$  et  $I_2$  des membres de gauche et de droite, respectivement, de l'équation (A.2a) dans un petit intervalle  $[e - \varepsilon, e + \varepsilon]$ , centré autour de l'interface et faisons tendre  $\varepsilon$  vers 0.

$$\begin{aligned}\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} I_1 &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{e-\varepsilon}^{e+\varepsilon} \mathfrak{L}(c) \frac{\partial c}{\partial t} dx \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \int_{e-\varepsilon}^{e+\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial t} dx + [c] \int_{c(e-\varepsilon,t)}^{c(e+\varepsilon,t)} \delta(c - c_s) \frac{\partial x}{\partial t} dc \right) \\ &= [c] \frac{de}{dt} \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} I_2 &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{e-\varepsilon}^{e+\varepsilon} -\frac{\partial \mathfrak{J}(x,t)}{\partial x} dx \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\mathfrak{J}(e-\varepsilon,t) - \mathfrak{J}(e+\varepsilon,t)) \\ &= J_{ox}(e,t) - J_{met}(e,t)\end{aligned}$$

Comme  $I_1=I_2$ , on retrouve l'équation (A.1c) qui donne la vitesse de croissance de la zircone. Pour  $x < e$ , l'équation (A.2a) se réduit à (A.1a) et pour  $x > e$ , elle se réduit à (A.1b).



# Annexe B

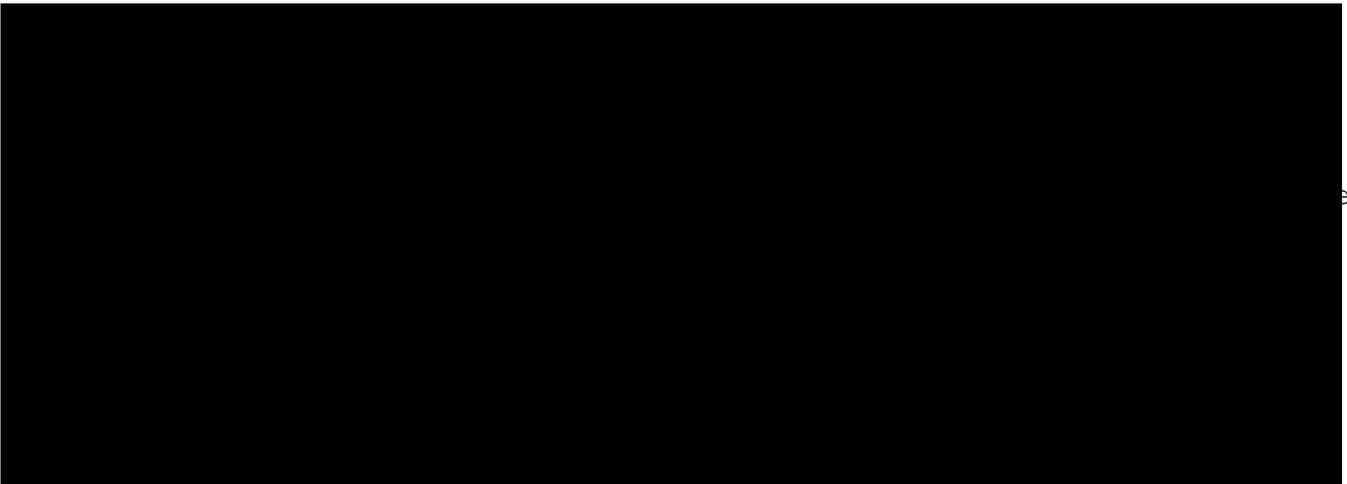
## Calcul de la pression équivalente

### Sommaire

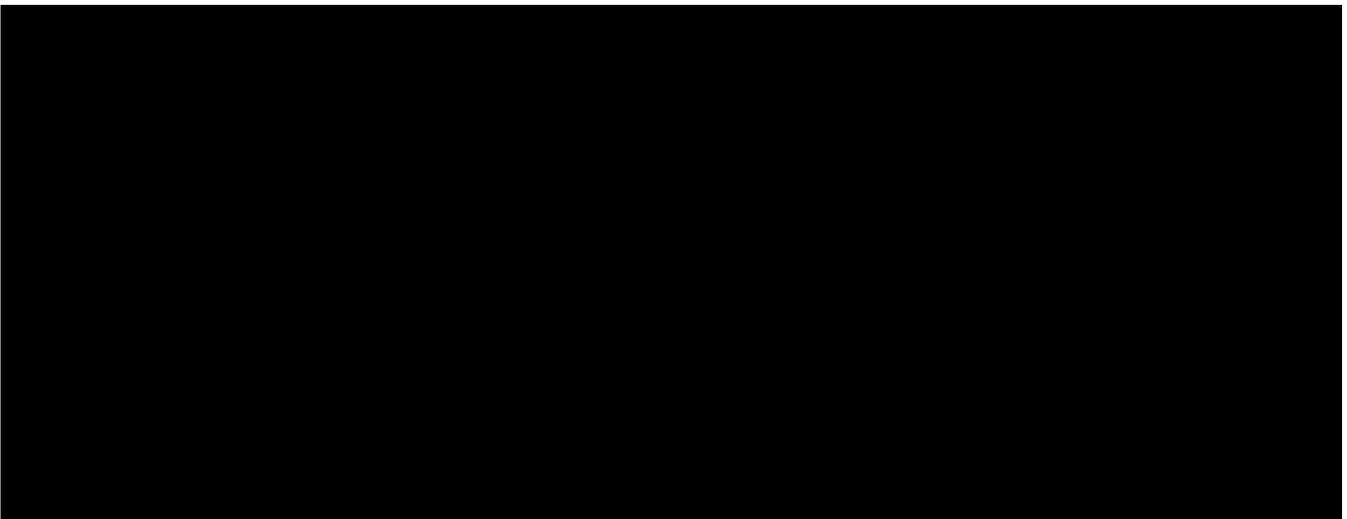
---

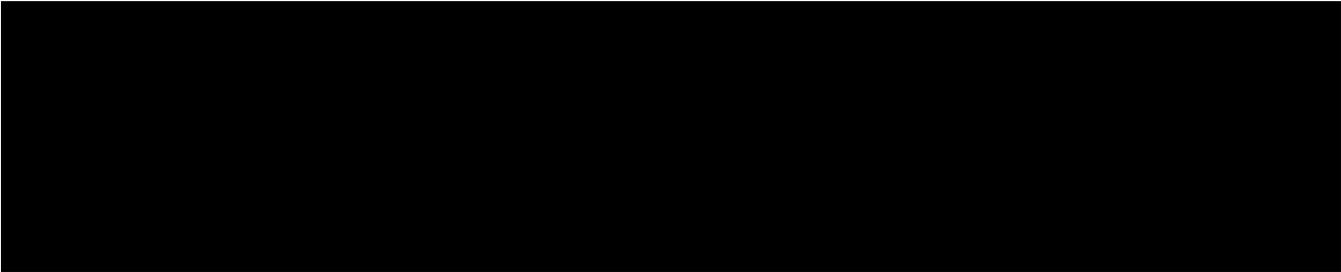
C.1	Exemple de fichier d'entrée EDMOND . . . . .	202
C.2	Exemple de fichier d'entrée NUAGES . . . . .	203

---



eq.eps







## **Annexe C**

### **Fichiers d'entrée EDMOND et NUAGES**

## C.1 Exemple de fichier d'entrée EDMOND

```

typecomb 1
typegain 3
d_col 8.193
h_col 3657
d_clad 9.508
h_clad 3657
e_clad 0.571
isAxial .FALSE.
theTypeCalcul 0
pdt 0
tps 1.9665e+08
e_zro2 0.00720956
l_zro 0.00573082
nbNoeudsGain 26
nbNoeudsPastille 41
Maillage Gain
4.17148 4.17198 4.17248 4.17298 4.17348 4.17398 4.17448 4.17498 4.17548 4.17598 4.17648 4.17748
4.17848 4.17948 4.18048 4.18148 4.18348 4.18548 4.18748 4.18948 4.19148 4.28572 4.39997 4.51421
4.62846 4.74271
Maillage Pastille
4.17148 4.17098 4.17048 4.16998 4.16948 4.16898 4.16848 4.16798 4.16748 4.16698 4.16648 4.16548
4.16448 4.16348 4.16248 4.16148 4.15948 4.15748 4.15548 4.15348 4.15148 4.06522 3.95652 3.84512
3.73047 3.61226 3.49014 3.36356 3.23201 3.09484 2.95128 2.80035 2.64078 2.47087 2.28829 2.08971
1.87002 1.62061 1.32462 0.93804 0
Temperatures Gain
343.257 343.231 343.204 343.178 343.152 343.125 343.099 343.073 343.046 343.02 342.994 342.941
342.888 342.836 342.783 342.73 342.625 342.52 342.414 342.309 342.204 337.24 331.223 325.206
319.189 313.172
Temperatures Pastille
357.367 357.504 357.64 357.777 357.913 358.05 358.187 358.323 358.46 358.596 358.732 359.005
359.278 359.551 359.824 360.096 360.641 361.186 361.73 362.274 362.818 386.004 414.468 442.768
470.972 499.074 527.062 554.954 582.734 610.391 637.904 665.25 692.401 719.321 745.962 772.247
798.061 823.21 847.318 869.427 878.918
Densites de fission Pastille
10.9403 10.9302 10.9202 10.9101 10.9 10.8899 10.8798 10.8698 10.8597 10.8496 10.8395 10.8194
10.7992 10.779 10.7589 10.7387 10.6984 10.6581 10.6178 10.5775 10.5371 8.79826 7.55105 7.20828
6.85497 6.49221 6.42509 6.35545 6.28296 6.20723 6.12781 6.04408 5.98761 5.96016 5.93051 5.898
5.86164 5.81959 5.79526 5.79526 5.79526
Concentrations elements pour un crayon
Oxygene
O 0.0405347
PF 33
GE 1.15008e-08
AS 1.56478e-08
SE 5.58637e-06
BR 2.32171e-06

```

KR 3.77943e-05  
RB 3.49219e-05  
SR 8.72047e-05  
Y0 4.5224e-05  
ZR 0.000350939  
NB 2.50974e-06  
MO 0.000318338  
TC 6.75314e-05  
RU 0.000240604  
RH 3.21329e-05  
PD 0.00012951  
AG 6.62821e-06  
CD 1.02256e-05  
IN 1.11724e-07  
SN 6.23352e-06  
SB 1.78582e-06  
TE 3.57762e-05  
II 1.72934e-05  
XE 0.000382106  
CS 0.000192691  
BA 0.000101572  
LA 7.89976e-05  
CE 0.000174455  
PR 7.12551e-05  
ND 0.000243363  
PM 7.50727e-06  
SM 4.09638e-05  
EU 1.24908e-05  
GD 1.00718e-05  
NL 7  
TH 0  
PA 0  
U2 0.0185971  
NP 2.07459e-05  
PU 0.000264915  
AM 8.77281e-06  
CM 5.50063e-06  
tabCofNatif 3 0.917916 0 0  
CofPartGain 1

## **C.2 Exemple de fichier d'entrée NUAGES**

Nuages\_choixCalcul 123  
Nuages\_choixImpression 1 1 1  
Strap\_TypeCalcul 1  
Strap\_enrU 4.5  
Strap\_enrPu 0.0

Strap\_supGd 0  
Strap\_iu234\_u236 true  
Strap\_Masse 1000.  
Strap\_Reacteur CPX  
Strap\_Cycle 5  
Strap\_numFich 0  
Strap\_burn 5 10987 26906 39822 51471 64537.5  
Strap\_duree 5 250 306 288 312 294  
Strap\_arret 5 -1 -1 -1 -1 -1  
Strap\_ChainePF 154  
Celeste\_agado 0  
Celeste\_osurm 2.0  
Celeste\_ezro2 0.00720956398152  
Celeste\_dcol 8.193  
Celeste\_hcol 3657.0  
Celeste\_dtheo 94.69  
Celeste\_dclad 9.508  
Celeste\_hclad 3657.0  
Celeste\_eclad 0.571  
Illuminati\_entreeNbNoeudsGain 6  
Illuminati\_entreeNbNoeudsPastille 21  
Illuminati\_entreeMaillageGain 6  
4.17148 4.28572 4.39997 4.51421 4.62846 4.74271  
Illuminati\_entreeMaillagePastille 21  
4.17148 4.06522 3.95652 3.84512 3.73047 3.61226 3.49014 3.36356 3.23201 3.09484 2.95128 2.80035  
2.64078 2.47087 2.28829 2.08971 1.87002 1.62061 1.32462 0.93804 0.0  
Illuminati\_entreeTemperatureGain 6  
343.257 338.842 334.526 330.306 326.177 313.172  
Illuminati\_entreeTemperaturePastille 21  
357.367 403.232 437.993 467.259 494.581 520.081 544.133 567.903 591.431 614.753 637.904 660.922  
683.849 706.759 729.71 752.717 775.8 798.99 822.384 846.33 878.918  
Illuminati\_entreeDensiteFissionPastille 21  
10.9403157895 8.79826315789 7.55105263158 7.20828421053 6.85496842105 6.49221052632 6.42509473684  
6.35545263158 6.28295789474 6.20723157895 6.12781052632 6.04408421053 5.98761052632 5.96015789474  
5.93050526316 5.898 5.86164210526 5.81958947368 5.79526315789 5.79526315789 5.79526315789  
Illuminati\_Wmin 0.  
Illuminati\_Wmax 5.  
Illuminati\_zoomInterface true  
Illuminati\_IsAxial false  
Illuminati\_estimTempParaboleDroite true  
Edmond\_typegain 3  
Edmond\_pdt 0.  
Edmond\_tps 196650360.0  
Edmond\_lzro 0.00573081754992  
Ange\_typeCalcul 0  
Ange\_typeImpression 2  
Ange\_inbSequence 1  
Ange\_iiisMulti 2

Ange\_iiisLocal false  
Ange\_P 1  
Ange\_T 1 637.35  
Ange\_typeSortie 5 1 1 1 1  
Ange\_fdata lc1/jdd2.dat  
Ange\_Relache 3.28124  
fin



## Communications

### Communications écrites

Minne J.B., Desgranges L., Optasanu V., Largenton N., Raceanu L., Montesin T., *Specific Aspects of Internal Corrosion of Nuclear Clad Made of Zircaloy*, **Defect and Diffusion Forum**, Vol. 223-225, 2012, pp. 227-232.

Minne J.B., Desgranges L., Optasanu V., Barnel N., Montesin T., *Effets of recoil-implanted fission fragments on internal corrosion of PWR nuclear fuel cladding*, Topfuel 2012 Transactions, European Nuclear Society.

Minne J.B., *Modélisation du collage chimique : axe couplé chimie/mécanique. Analyse bibliographique et identification des développements à entreprendre*, NT EDF R&D, H-T25-2011-02823 (2011).

Minne J.B., *Modélisation du collage chimique : axe couplé chimie/mécanique. Spécification physique de la modélisation et éléments de validation*, NT EDF R&D, à paraître

### Communications orales

Minne J.B., Desgranges L., Optasanu V., Barnel N., Montesin T., *Modélisation couplée mécano-chimique de la corrosion interne des gaines de crayon combustible nucléaire*, 44<sup>èmes</sup> Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène, 3-4 Avril 2013, Gif-sur-Yvette, France.

Minne J.B., Desgranges L., Optasanu V., Barnel N., Montesin T., *Modélisation couplée mécano-chimique de la corrosion interne des gaines de crayon combustible nucléaire*, XIV<sup>èmes</sup> Journées de l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, 31 Mai 2013, Dijon, France.

Minne J.B., Desgranges L., Optasanu V., Barnel N., Montesin T., *Mechano-chemical coupled modelling of Zr oxidation : Application to the internal corrosion of PWR nuclear fuel clad*, V<sup>th</sup> International Conference on COUPLED PROBLEMS in Science and Engineering, 17-19 Juin 2013, Ibiza, Espagne.

### Poster

Minne J.B., Desgranges L., Optasanu V., Barnel N., Montesin T., *Aspects spécifiques de la corrosion interne des gaines de Zircaloy-4*, Journée des doctorants et post-doctorants du site de Cadarache, 21 Septembre 2011, Cadarache, France.

Minne J.B., Desgranges L., Optasanu V., Barnel N., Montesin T., *Corrosion des gaines de combustible REP : Approche mécanique et effets des produits de fission sur la zircone interne*, XIII<sup>èmes</sup> Journées de l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, 14-15 Juin 2012, Besançon, France.





**Résumé.** Dans un souci de démontrer l'intégrité de l'ensemble des crayons composant les assemblages combustibles utilisés dans les centrales nucléaires, EDF R&D développe depuis plusieurs années le code de calcul CYRANO3. Ce dernier a pour but principal de modéliser le comportement du combustible nucléaire en condition normale et incidentelle par une description "1,5D" du crayon. Cette thèse, fruit d'une collaboration entre EDF R&D, le CEA et l'Université de Bourgogne, s'inscrit dans une démarche d'intégration dans CYRANO3 du phénomène de corrosion interne de la gaine qui pourrait influencer sur le comportement de concepts de couples pastille-gaine à l'étude chez EDF. En effet, lors de la combustion en réacteur nucléaire à eau pressurisée (REP), le gonflement de la pastille associé au fluage en compression de la gaine conduit à la fermeture du jeu pastille-gaine et à l'établissement d'un contact fort. Conjointement à l'évolution de ce contact, une couche de zircone d'environ 10 µm d'épaisseur se développe en face interne de gaine, d'abord localement, puis s'étend de plus en plus. D'après les examens métallographiques, il apparaît que c'est à cause de cette couche de zircone que la pastille et la gaine adhèrent à fort taux de combustion, constituant le phénomène de corrosion interne.

L'objectif principal de cette thèse est d'identifier les mécanismes prépondérants qui mènent, après formation, à la croissance de cette couche, dans l'optique d'apporter une aide à l'analyse de différents couples pastille-gaine. Pour cela, il s'avère pertinent, dans un premier temps, d'utiliser un modèle thermodynamique couplant la mécanique et la diffusion d'oxygène dans la gaine, afin de simuler les interactions mécano-chimiques pastille-gaine qui accompagnent le développement de la couche de zircone interne. Il apparaît que le rôle des contraintes mécaniques est surtout lié aux propriétés de la gaine et non à l'interaction mécanique entre la pastille et la gaine.

Un composant informatique est ensuite créé. Il permet de simuler la cinétique de croissance de zircone interne, basée sur une transposition 1D de la modélisation précédente, ainsi que la migration balistique des produits de fission. Associé à l'environnement de calcul thermo-chimique d'EDF R&D, qui intègre un code de neutronique et un code de thermo-chimie, il est utilisé en post-traitement de CYRANO3 pour analyser 3 concepts de gainage industriel (gaine standard, gaine pré-oxydée, gaine avec liner) dans leurs conditions de fonctionnement normal en REP vis-à-vis du phénomène de corrosion interne. Les résultats obtenus montrent l'intérêt d'analyser finement les comportements mécaniques et chimiques de l'interface pastille-gaine afin de différencier ces 3 concepts de gaine vis-à-vis de leurs propriétés d'adhérence avec la pastille. Cette étude ouvre ainsi la porte à des investigations expérimentales plus poussées ainsi qu'à l'enrichissement de la modélisation proposée.

**Mots clés :** corrosion interne / couplage mécano-chimique /