

COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'UN REVÊTEMENT DE CHROME DÉPOSÉ SUR UN SUBSTRAT EN ALLIAGE DE ZIRCONIUM

D. V. Nguyen ^a, M. Le Saux ^b, L. Gélébart ^c, J.C. Brachet ^d

DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France; ^a DucVinh.NGUYEN@cea.fr; ^b matthieu.le_saux@ensta-bretagne.fr (dorénavant à ENSTA Bretagne, UMR CNRS 6027, IRDL, F-29200 Brest, France); ^c Lionel.GELEBART@cea.fr; ^d Jean-Christophe.BRACHET@cea.fr

Mots-clés : Enhanced Accident Tolerant Fuel (EATF), gaine de combustible, revêtement de chrome, fissuration.

Résumé

Le comportement mécanique d'un revêtement de chrome déposé sur un substrat en alliage de zirconium par un procédé particulier de type dépôt physique en phase vapeur est étudié à l'aide de différentes techniques expérimentales à différentes échelles. L'attention est portée notamment sur la cinétique de fissuration du revêtement en fonction de la direction principale et de la biaxialité du chargement.

1 Introduction

Le CEA étudie, en collaboration avec Framatome et EDF, un concept innovant de gainage en alliage de zirconium revêtu de chrome, dans le but d'améliorer la robustesse des gaines de combustible des réacteurs nucléaires à eau pressurisée. Il a été montré qu'un revêtement de chrome de 10 à 20 microns d'épaisseur, déposé selon un procédé particulier (brevet CEA) de dépôt physique en phase vapeur (PVD), permet de ralentir significativement l'oxydation de la gaine (environ 580 μm d'épaisseur), aussi bien en conditions nominales de fonctionnement en réacteur que dans certaines situations hypothétiques accidentelles [1, 2].

Des études ont montré que le chrome massif présente une température de transition fragile-ductile relativement élevée, qui peut être voisine de 20°C voire supérieure [3, 4]. Cette température de transition fragile-ductile dépend de plusieurs facteurs, comme la présence d'impuretés ou l'état métallurgique et donc la microstructure du matériau. Par ailleurs, selon certains auteurs, une pré-déformation au-delà la température de transition permettrait de réduire celle-ci et de retrouver un comportement ductile même à la température ambiante [3–6]. La température de transition fragile-ductile relativement élevée du chrome n'est pas encore bien expliquée. On s'attend à ce que les propriétés mécaniques d'un revêtement déposé par un procédé spécifique sur un substrat spécifique ne soient pas similaires à celles d'un chrome massif. Autrement dit, les données relativement peu nombreuses disponibles dans la littérature sur le comportement mécanique du chrome sont difficilement transposables au cas d'intérêt ici.

Or, vis-à-vis de l'application envisagée, dans la mesure où la gaine des crayons combustibles constitue la première barrière de confinement des produits radioactifs, il est nécessaire de connaître le comportement mécanique du revêtement de chrome, notamment son endommagement et sa fissuration, qui doivent rester limités en conditions d'utilisation en réacteur pour que le revêtement joue toujours son rôle protecteur. Dans le cadre de cette thèse, le comportement mécanique du revêtement de chrome est étudié à différentes échelles, pour différents chargements mécaniques, à travers, entre autres, des essais de traction uniaxiale *in-situ* sous Microscope Electronique à Balayage (MEB) et des essais « biaxés » couplés avec les techniques de corrélation d'images numériques (DIC, « Digital Image Correlation ») et d'émission acoustique (AE, « Acoustic Emission »). Des analyses par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, « Electron Back Scatter Diffraction ») sont également réalisées pour déterminer la microstructure et les modes de fissuration du revêtement. Cet article présente d'abord le revêtement étudié, ensuite la démarche suivie et les premiers résultats des essais effectués à la température ambiante.

2 Matériaux et techniques expérimentales

2.1 Matériaux

Le revêtement de chrome étudié a été déposé à la surface de plaquettes ou de tubes en alliages de zirconium (Zircaloy-4 ou M5) selon un procédé hybride couplant deux procédés de type PVD-DC (« Direct Current », dépôt continu) et PVD-HiPIMS (« High-Power Impulse Magnetron Sputtering », dépôt pulsé) (brevet CEA). Ce procédé avec des paramètres de dépôt adaptés permet d'obtenir un revêtement dense avec l'absence de défauts visibles dans l'épaisseur ou à l'interface substrat/revêtement. L'étude a été menée sur des revêtements d'environ $15\ \mu\text{m}$, à l'état brut de dépôt. La microstructure du revêtement a été analysée par diffraction des électrons rétrodiffusés sur une section transversale. Un exemple est représenté sur la Figure 1. Les grains du chrome sont majoritairement colonnaires. À l'interface avec le substrat en alliage de zirconium, les grains de chrome sont petits (largeur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres) tandis que dans le reste de l'épaisseur, les grains sont plus gros (largeur de l'ordre de quelques micromètres). Des travaux récents ont montré que l'interface substrat/revêtement est (semi-)cohérente d'un point de vue cristallographique, ce qui assure une bonne adhérence du revêtement [7, 8].

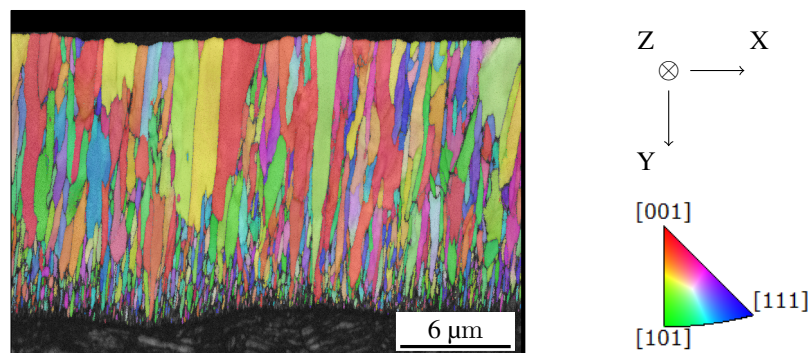


FIGURE 1 – Cartographie EBSD d'orientation cristalline dans l'épaisseur du revêtement de Cr déposé à la surface externe d'un tube en alliage de zirconium (35 nm/pixel). Le code couleurs représente l'orientation de la direction Z dans la maille cristalline du chrome (de structure Cubique Centrée).

2.2 Essais « biaxés », corrélation d'images, émission acoustique

Pour étudier la cinétique de fissuration du revêtement de chrome en fonction de l'état biaxial du chargement, des essais dits « biaxés », consistant à appliquer simultanément une pression interne et une force de traction axiale sur les tubes revêtus, ont été réalisés. La force de traction est appliquée par un vérin hydraulique relié à la tête de l'éprouvette et la pression interne est appliquée par une arrivée d'huile au sein des tubes. Les essais ont été réalisés sur des tronçons de tube de gainage de 125 mm de long en alliage M5, revêtus d'environ $15\ \mu\text{m}$ de Cr en surface externe. Durant les essais, la force axiale et la pression sont pilotées pour maintenir constant le taux de biaxialité des contraintes α qui est le rapport entre la contrainte axiale moyenne et la contrainte circonférentielle moyenne dans l'éprouvette. Des essais ont été réalisés avec cinq taux de biaxialité différents : 0 (traction circonférentielle pure), 0,5, 1, 2 et ∞ (traction axiale simple). La vitesse de déformation a été imposée à $2 \cdot 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, asservie sur la déformation circonférentielle pour $\alpha = 0, 0,5$ et 1 et sur la déformation axiale pour $\alpha = 2$ et ∞ . La déformation maximale visée est de 5%. Les essais présentés ont été réalisés à température ambiante.

Pour détecter la fissuration du revêtement, une caméra haute résolution (PCO.Edge 5.5) et un objectif télécentrique de grandissement x4 (Opto Engineering TC4M04) ont été utilisés pour filmer une partie de la surface du revêtement durant les essais, dans le but de mesurer les champs de déplacements par corrélation d'images à l'aide du logiciel CorrelManuV [9] et ainsi évaluer les champs de déformation. Dix images de taille 1600×2160 pixels avec une résolution $1,625\ \mu\text{m}^2/\text{pixel}$ ont été enregistrées chaque seconde.

De plus, pour détecter la fissuration du revêtement, un système d'émission acoustique a été utilisé durant les essais. Il s'agit d'un capteur acoustique de type piézo-électrique placé sur une tête d'amarrage de la machine, d'un préamplificateur et d'un module d'acquisition AMSY-6. Les signaux ou salves dont l'amplitude dépassent

un certain seuil sont enregistrés. Des essais sur tubes non revêtus ont été effectués au préalable dans les mêmes conditions pour déterminer le seuil permettant de s'affranchir du bruit environnant ainsi que des signaux émis par le substrat (notamment observés en plasticité). L'énergie des signaux capturés a été choisie comme indicateur de la cinétique de fissuration du revêtement.

2.3 Essais de traction *in-situ* sous MEB, corrélation d'images, EBSD

La plasticité, le mode de rupture à l'échelle de la microstructure et la cinétique d'endommagement du revêtement ont été étudiés à travers des essais de traction *in-situ* sous MEB. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes usinées à partir des plaquettes en alliage Zircaloy-4 détendu revêtues d'environ 15 μm de chrome. L'axe des éprouvettes est perpendiculaire à la direction de laminage de la tôle dont sont issues les plaquettes. Les résultats présentés ici ont été obtenus à température ambiante.

L'essai de traction a été réalisé au moyen d'une machine de traction miniature MicroMecha modèle Proxima placée dans la chambre d'un MEB de la marque ZEISS modèle Sigma HD avec un canon à émission de champ. L'essai de traction a été piloté avec une vitesse de déplacement constante de l'extrémité mobile de $2 \mu\text{m s}^{-1}$ de telle sorte que la vitesse de déformation dans la zone "utile" soit de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. L'essai a été interrompu 7 fois à différents niveaux de contraintes/déformations. À chaque interruption, on enregistre les coordonnées de deux points de marquage sur la surface du revêtement, initialement séparés d'environ 4 mm l'un de l'autre dans la direction de traction, pour calculer la déformation macroscopique du revêtement, notée par la suite par ε_{macro} , à partir de leurs déplacements selon la direction de traction et de leur distance initiale. De plus, la position et l'ouverture des fissures situées entre ces deux marquages sont mesurées à travers des images enregistrées.

Dans cette étude, une microgrille de tungstène de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $1 \mu\text{m}$ a été déposée par faisceau d'ions focalisés dans la zone utile. Les champs de déplacements à la surface du revêtement sont par la suite mesurés avec une précision subpixel, à partir des images de la microgrille prises à chaque interruption en modes électrons rétrodiffusés, par corrélation d'images numériques, à l'aide du logiciel CorrelManuV [9]. Les domaines de corrélation sont centrés sur les intersections des barreaux de la grille. La taille des domaines de corrélation est 30×30 pixels ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$). L'image de référence est celle enregistrée avant le chargement. Ensuite, les déformations de Green-Lagrange sont calculées à partir des déplacements mesurés.

Compte tenu de la qualité de l'état de surface des revêtements issus du procédé particulier et des conditions de dépôt mis en œuvre, des analyses par EBSD ont pu être menées directement sur la surface du revêtement, sans nécessiter de préparation particulière qui aurait pu modifier l'état de surface, endommager le matériau ou modifier l'état de contraintes internes.

3 Résultats

3.1 Plasticité et fissuration du revêtement en fonction du taux de biaxialité du chargement

3.1.1 Phénomène de fissuration

Des observations post-essais « biaxés » sur tubes revêtus en surface externe ont montré qu'à la surface libre du revêtement, les fissures se sont propagées préférentiellement dans la direction perpendiculaire à la direction de la contrainte principale maximale : dans les cas $\alpha = \infty$ et 2, les fissures se sont propagées dans la direction circumférentielle (Figure 2a) ; dans les cas $\alpha = 0$ et 0,5, les fissures se sont propagées plutôt dans la direction axiale. Dans le cas $\alpha = 1$, les fissures se sont propagées dans plusieurs directions, et se sont connectées les unes aux autres en formant des « îlots » non fissurés (Figure 2b). Une première observation sous microscope optique dans l'épaisseur du revêtement a montré que les fissures se sont propagées dans toute l'épaisseur du revêtement mais n'ont quasiment pas pénétré dans le substrat, au moins pour des déformations globales de l'ordre de quelques pourcents (Figure 3). Par ailleurs, aucune décohésion du revêtement n'a été observée.

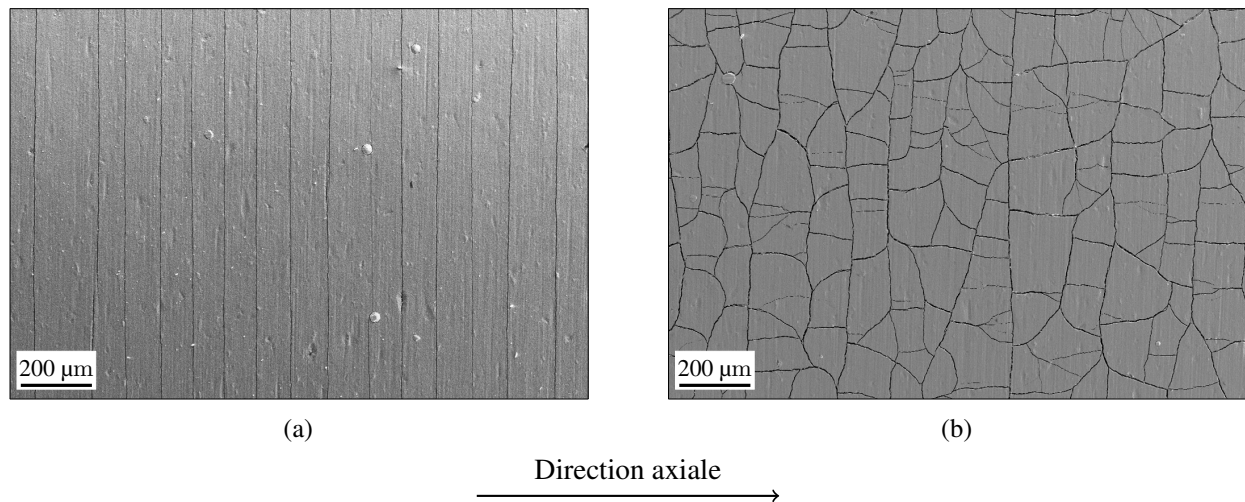


FIGURE 2 – Fissuration du revêtement dans le cas du taux de biaxilité $\alpha = \infty$ (a) et $\alpha = 1$ (b) (images prises au MEB en mode électrons secondaires après les essais).

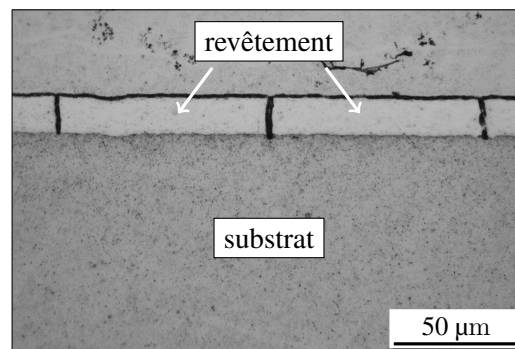


FIGURE 3 – Observation post essai sous microscope optique des fissures dans l'épaisseur du revêtement dans le cas de la traction simple.

3.1.2 Seuil de fissuration du revêtement

La fissuration du revêtement durant les essais « biaxés » a pu être détectée par corrélation d'images et émission acoustique. Par exemple, la Figure 4 présente deux cartographies du champ de déformation axiale à la surface du revêtement obtenue à partir de mesures par corrélation d'images avant et après fissuration pour l'essai de traction simple. Les fissures se manifestent sous la forme de bandes de déformation localisée (de couleur jaune sur la figure). Le fait que des bandes de déformation apparaissent de manière « instantanée » d'une image à l'autre semble indiquer que la résolution d'images ($1,625 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$) est suffisante pour détecter les premiers stades de fissuration.

La Figure 5 illustre la courbe normalisée de l'énergie cumulée des signaux acoustiques en relation avec l'évolution de la contrainte axiale macroscopique et de la densité des fissures sur la zone observée ($2,6 \times 1,8 \text{ mm}^{-2}$) par la caméra dans le cas de traction simple. On considère que le seuil de fissuration du revêtement correspond au moment où l'énergie cumulée augmente rapidement. Ce seuil est généralement en accord avec le moment où la première fissure est observée par corrélation d'images même si dans ce dernier cas, la zone observée est petite par rapport aux dimensions des éprouvettes. La densité des fissures n'a pas pu être déterminée jusqu'à la fin des essais, la netteté des images devenant insuffisante pour la corrélation d'images à partir d'un certain niveau de déformation. Néanmoins, on a pu mettre en évidence une saturation de la fissuration du revêtement. La densité linéique des fissures à saturation est de l'ordre de $7-8 \text{ mm}^{-1}$. De plus, on remarque sur les différents essais que le seuil d'apparition des fissures correspond approximativement au seuil d'apparition de la plasticité dans le substrat. Ce point devra être approfondi ultérieurement.

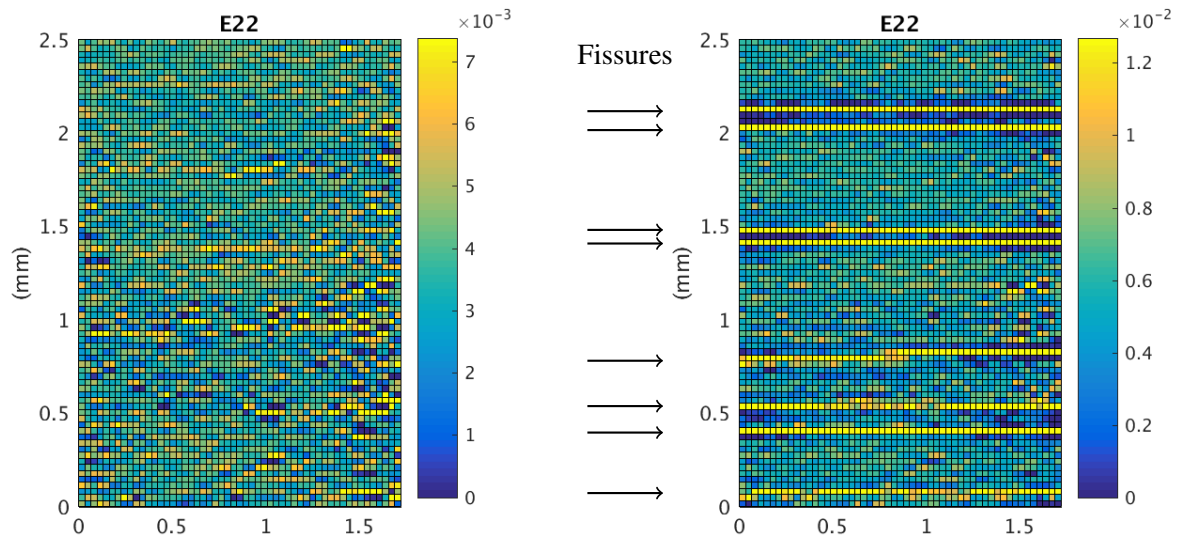


FIGURE 4 – Cartographies du champ de déformation axiale mesurée par corrélation d’images avant et après apparition des premières fissures dans le cas de la traction simple.

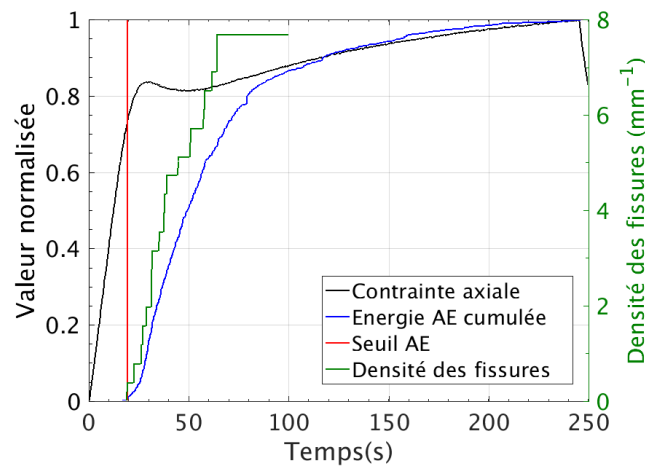


FIGURE 5 – Évolution de l’énergie cumulée normalisée des signaux acoustiques et de la contrainte axiale globale en fonction du temps dans le cas de la traction simple; seuils d’apparition des premières fissures d’après les mesures de AE. Évolution de la densité des fissures dans la zone observée par la caméra en fonction du temps.

Les déformations du revêtement mesurées par corrélation d’images au seuil de fissuration déterminé par émission acoustique sont données dans la Table 1 pour différents taux de biaxialité des contraintes. Les contraintes du revêtement reportées dans cette Table ont été estimées à partir des déformations obtenues par corrélation d’images, en faisant les hypothèses que le comportement du revêtement est élastique isotrope, homogène dans l’épaisseur du revêtement et que les contraintes du revêtement sont planes (contrainte normale à la surface libre nulle) et homogènes dans l’épaisseur du revêtement. Un module d’Young de 280 GPa et un coefficient de Poisson de 0,22 ont été utilisés [5]. Les résultats montrent que le revêtement a commencé à fissurer quand la contrainte principale maximale dépasse une certaine valeur d’environ 1050 ± 75 MPa, sauf dans le cas $\alpha = 0$ (traction circonférentielle pure) où la contrainte critique est notablement plus grande. Il faut bien noter que ces contraintes ont été calculées en considérant que le revêtement est resté élastique avant de fissurer. Par ailleurs, il s’agit de contraintes d’origine mécanique sachant qu’à l’état brut, les revêtements présentent au préalable des contraintes résiduelles compressives de quelques centaines de MPa a priori.

TABLE 1 – Déformations moyennes et contraintes dans le revêtement estimées (en élasticité isotrope sans contrainte résiduelle) à partir des mesures de déformation par corrélation d'images, au seuil de fissuration détecté par émission acoustique pour différents taux de biaxialité des contraintes.

α	Déformation axiale (%)	Déformation circonférentielle (%)	Contrainte axiale (MPa)	Contrainte circonférentielle (MPa)
∞	$0,39 \pm 0,01$	$-0,11 \pm 0,01$	1076 ± 36	-71 ± 36
2	$0,34 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	1039 ± 36	397 ± 36
1	$0,32 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	1110 ± 36	972 ± 36
0,5	$0,07 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	420 ± 36	1016 ± 36
0	$-0,21 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,01$	-307 ± 36	1276 ± 36

3.2 Plasticité et fissuration du revêtement à l'échelle de la microstructure en traction uniaxiale

3.2.1 Phénomène de fissuration

Lors de l'essai de traction sous MEB, à la première interruption ($\varepsilon_{macro} \sim 0,3 \pm 0,1\%$), seules des amorces de fissures sont observées aux bords de l'éprouvette (Figure 6a). À la deuxième interruption ($\varepsilon_{macro} \sim 0,6 \pm 0,1\%$), plusieurs fissures traversant la largeur de l'éprouvette sont observées. Certaines résultent de la propagation des amorces observées précédemment (Figure 6b). Aux deux interruptions suivantes, des nouvelles fissures ont été observées. Ensuite, le réseau de fissure tendait à se saturer tandis que l'ouverture des fissures augmente (Figure 7b) et que le revêtement plastifie (voir paragraphe suivant). Le fait que sur la Figure 7a, les fissures macroscopiques ne soient pas tout à fait perpendiculaires à la direction de traction et soient légèrement incurvées est probablement dû à une légère flexion lors de l'essai. Ce défaut récemment corrigé ne remet pas en cause les principales conclusions tirées de l'essai présenté.

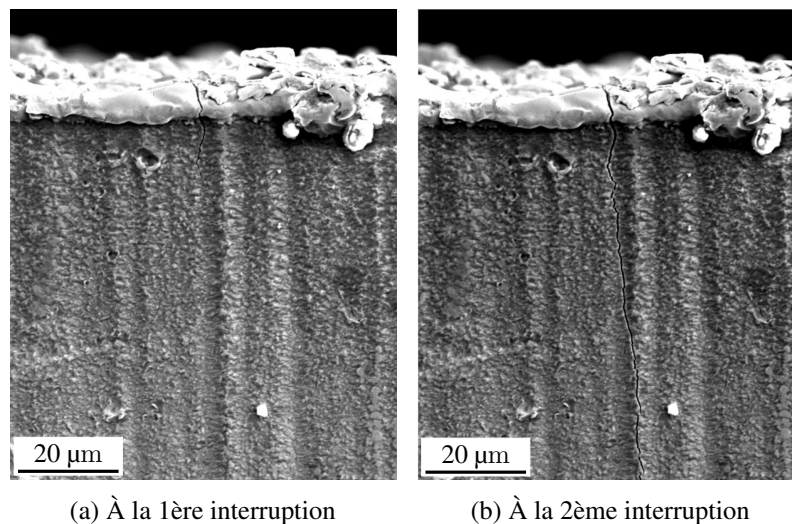


FIGURE 6 – Amorçage d'une fissure au bord de l'éprouvette

3.2.2 Déformation du revêtement

Après la formation des premières fissures, les pavés non fissurés du revêtement semblent continuer à plastifier sans formation de nouvelles fissures. Par exemple, la Figure 8 représente la cartographie de la composante de déformation dans la direction de traction à la dernière interruption ($\varepsilon_{macro} \sim 7,0 \pm 0,1\%$). La déformation moyenne de la partie non fissurée du revêtement entre deux fissures (au sein de la zone délimitée par le parallélogramme rouge sur la Figure 8b) atteint jusqu'à 2,5%. De plus, on observe des bandes de déformation localisée orientées à 45° par rapport à la direction de sollicitation. Celles-ci sont probablement imposées par la

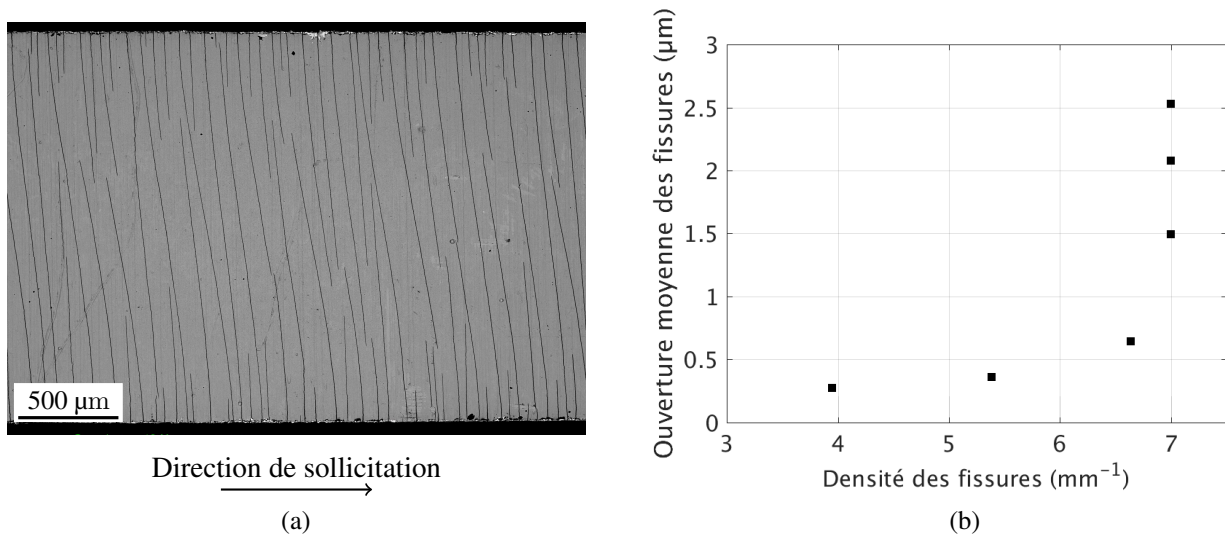


FIGURE 7 – (a) Réseau des fissures à saturation. (b) Evolution de l'ouverture moyenne des fissures en fonction de la densité des fissures selon la direction de traction.

localisation de la déformation plastique du substrat.

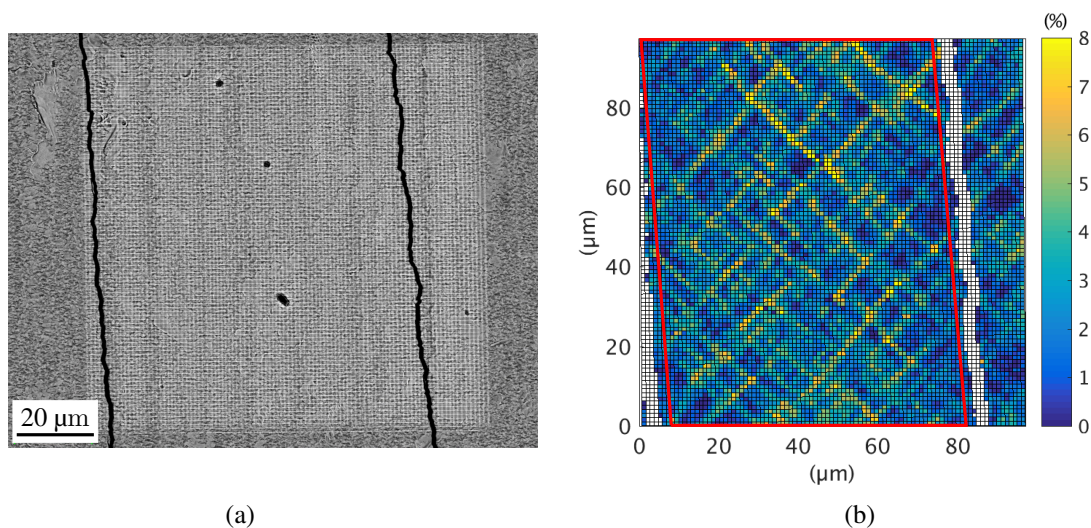


FIGURE 8 – (a) Image de la microgrille traversée par deux fissures transversales. (b) Cartographie de la déformation à la surface du revêtement selon la direction de traction, à la dernière interruption.

3.2.3 Nature des fissures

La Figure 9 montre la cartographie d'orientation cristalline obtenue autour d'une fissure peu ouverte (lignes noires). Celle-ci met en relation la propagation de la fissure avec la microstructure du revêtement. Ces observations montrent qu'à 20°C, les fissures - ou du moins leur émergence sur la surface externe du revêtement - sont à la fois intergranulaire et intragranulaire, avec des proportions "surfaiques" respectives assez semblables.

4 Conclusions

Les essais engagés ont donné des premières informations sur le comportement et l'endommagement du revêtement de chrome à la température ambiante. Des simulations numériques sont nécessaires pour étudier l'influence de la plasticité du substrat et du revêtement sur la fissuration du revêtement et ainsi interpréter les résultats des

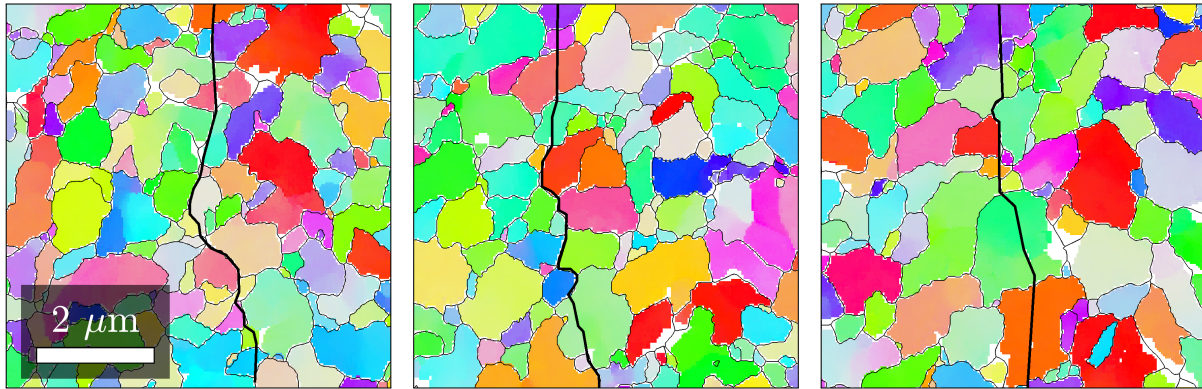


FIGURE 9 – Cartographies EBSD d’orientation cristalline autour de fissures peu ouvertes (illustrées par les lignes noires) (35 nm/pixel).

essais, notamment le développement de la plasticité du revêtement après la formation des premières fissures. Des caractérisations par microscopie électronique en transmission et des essais de compression sur micro-piliers sont aussi envisagées pour étudier le comportement du revêtement de chrome aux échelles inférieures. Par ailleurs, il est prévu d’étudier l’influence de la température sur le comportement mécanique du revêtement, en réalisant des caractérisations à 350°C notamment (*i.e.* au voisinage de la température de la gaine en conditions nominales d’utilisation en réacteur).

Remerciements

Cette étude est réalisée grâce au financement du CEA, d’EDF et de Framatome.

Références

- [1] J.C. Brachet et al. CEA studies on advanced nuclear fuel claddings for enhanced Accident Tolerant LWRs Fuel (LOCA and beyond LOCA conditions), *Proceedings of the 8th. Int. Symposium Fontevraud 8 on Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs’ Safety, Performance and Reliability*, Avignon, France, 14-18 Septembre 2014.
- [2] J. Bischoff, et al. AREVA NP’s enhanced accident tolerant fuel developments : Focus on Cr-coated M5 cladding, *Nuclear Engineering and Technology*, 50 (2018) 223-228.
- [3] T.E. Tietz, W. Wilson. Behavior and properties of refractory metals, *Stanford University Press*, (1965).
- [4] U. Holzwarth, H. Stamm. Mechanical and thermomechanical properties of commercially pure chromium and chromium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, (2002) 161-177.
- [5] R. Wadsack, R. Pippan, et B. Schedler. The effect of pre-deformation on the ductility of chromium, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 (2002) 701-704.
- [6] Y.F. Gu, H. Harada, Y. Ro. Chromium and Chromium-Based Alloys : Problems and Possibilities for High-Temperature Service, *JOM : the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 56 (2004) 28-33.
- [7] A. Wu. Etude du comportement hors et sous irradiation aux ions d’un gainage combustible innovant REP base zirconium revêtu de chrome, Thèse en Physique et Chimie des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 26 Octobre 2017.
- [8] J. Ribis, A. Wu, J.C. Brachet, et al. Atomic-scale interface structure of a Cr-coated Zircaloy-4 material, *Journal of Materials Science*, 53 (2018) 9879-9895.
- [9] M. Bornert, F. Valès, H. Gharbi, D. Nguyen Minh. Multiscale full-field strain measurements for micromechanical investigation of the hydromechanical behaviour of clayey rocks. *Strain*, 46 (2010) 33-46.