

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

N° D'ORDRE:.....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER
SPECIALITE : MECANIQUE

OPTION : MATERIAUX ET ENVIRONNEMENT

Par :

Mr BENCHEHIDA BELKACEM

ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'HYDROGENE
SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES
MECANIQUES DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM

Soutenu le.....devant le jury composé de :

Président :	Dr HEBBAR Ahmed	Pr université de Mostaganem
Examineur :	Dr BOUNOUA Abdelkader	MC université de Mostaganem
Examineur :	Dr BOURAHLA Ahmed	MC université de Mostaganem
Encadreur :	Dr ABOURA Ahmed	MC centre universitaire de Relizane

Année universitaire 2012/2013

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

N° D'ORDRE:.....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER
SPECIALITE : MECANIQUE

OPTION : MATERIAUX ET ENVIRONNEMENT

Par :

Mr BENCHEHIDA BELKACEM

ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'HYDROGENE
SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES
MECANIQUES DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM

Soutenu le.....devant le jury composé de :

Président :	Dr HEBBAR Ahmed	Pr université de Mostaganem
Examineur :	Dr BOUNOUA Abdelkader	MC université de Mostaganem
Examineur :	Dr BOURAHLA Ahmed	MC université de Mostaganem
Encadreur :	Dr ABOURA Ahmed	MC centre universitaire de Relizane

Année universitaire 2012/2013

REMERCIEMENTS

Ce travail a été accompli à l'Université de Mostaganem Abdelhamid Ibn Badis .

Il a été effectué sous la direction du Dr A. ABOURA mon encadreur, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et l'aide qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements au Président ainsi qu'aux membres de jury, les Dr A.HEBBAR , Dr A. BOUNOUA et Dr A. BOURAHLA d'avoir accepté de me lire et de m'évaluer.

J'exprime tous mes remerciements au Dr A.BOUKRA, pour ses conseils, ses suggestions et son amitié, à MM M.ADJEL et H. BENFICHOU pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

Tous mes remerciements à Mme N. THERRIEN pour sa sympathie et ses encouragements.

Enfin, j'exprime ma gratitude à tous ceux qui m'ont aidé peu ou prou à réaliser ce modeste travail.

RESUME

Les alliages de zirconium sont considérés comme les principaux matériaux pour le gainage du combustible nucléaire et la fabrication des tubes de pression dans les réacteurs de puissance refroidis par un liquide caloporteur. Cette utilisation est due en particulier à une excellente résistance à la corrosion et à la grande transparence aux neutrons thermiques qui sont produits par les différentes réactions de fission du combustible, néanmoins, leur utilisation à haute température pose certains problèmes d'oxydation par l'eau du circuit primaire. Cette oxydation dégage de l'hydrogène qui diffuse dans le matériau et précipite sous forme d'hydrures de zirconium fragiles ce qui provoque des modifications des propriétés mécaniques du matériau.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement des alliages de zirconium par chargement d'hydrogène sous conditions normales et essayer d'expliquer les différentes modifications qui provoquent la rupture du matériau de gainage pour cela, une étude microscopique doit être effectuée afin de mieux appréhender ce phénomène d'endommagement par hydrogène. Dans cette étude le matériau utilisé est un alliage de zirconium obtenu par recyclage des déchets et répondant à la norme ASTM. L'élaboration a été effectuée à l'aide d'un four à arc sous vide à la COMENA Alger

Abstract

Zirconium alloys are considered as the main materials for gainage nuclear combustible and the conception (construction) of pressure tubes in the power reactors cooled down by a caloporteur liquid. This use is due particularly to an excellent resistance to the corrosion and to the large transparency to thermal neutrons which are provided by the different reactions of combustible fission, nevertheless (however), their use at high temperature has some oxidation problems by the primary circuit water. This oxidation releases the hydrogen that diffuses in the material and precipitates in the form of fragile hydrides of Zirconium leading to modifications of the material mechanical properties.

The aim of this work is to study the Zirconium alloys behavior by loading of hydrogen under normal conditions and try to explain the different modifications that cause the rupture (breaking) of gainage material. Microscopic study must be, therefore, performed in order to apprehend this phenomenon of the damage by the hydrogen. The material used in this study is a Zirconium alloy obtained by recycling waste and conform to ASTM norm. The elaboration was performed using an arch oven in a vacuum at COMENA Algiers

تلخيص

تعتبر سبائك الزركونيوم المواد الرئيسية لتغليف الوقود النووي وتصنيع أنابيب الضغط في مفاعلات الطاقة النووية المبردة بواسطة المبرد. هذا الاستخدام هو ولاسيما بسبب المقاومة الممتازة للتآكل والشفافية عالية للنيوترونات الحرارية التي تنتج عن ردود فعل مختلفة من الوقود الانشطاري، مع ذلك، واستخدامها في درجات حرارة عالية تسبب بعض المشاكل الأكسدة بواسطة المياه الدائرة الابتدائية. هذه الأكسدة تحرر الهيدروجين الذي ينتشر في المادة ويترسب على هيدريد الزركونيوم الهش الذي يسبب تغيرات في الخواص الميكانيكية للمادة.

والهدف من هذا العمل هو دراسة سلوك سبائك الزركونيوم عن طريق تحميل الهيدروجين في ظل ظروف طبيعية، ومحاولة لشرح التغيرات المختلفة التي تسبب تمزقا للمواد الكاسية لهذا، ينبغي إجراء دراسة مجهرية لفهم أفضل لظاهرة الضرر بواسطة الهيدروجين. في هذه الدراسة كانت المادة المدروسة عبارة سبيكة من الزركونيوم التي تم الحصول عليها عن طريق إعادة تدوير النفايات مع احترام القياسية ASTM. تم تنفيذ التنمية باستخدام فرن القوس في الخلاء في COMENA الجزائر

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
INTRODUCTION :	2
Chapitre I : ELABORATION DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES.....	4
Introduction :.....	7
I-1. Minerai et répartition naturelle :	7
I-1-1 Le Zircon :	7
I-1-2 La Baddeleyite :	7
I-2. Production du Zirconium métal.....	8
1.2.1 La séparation Zirconium –Hafnium:.....	10
I.2.2 Purification du Zirconium :	13
I-3. Elaboration des alliages de Zirconium.....	18
I-4.Traitements thermiques :	21
I.4.1.Traitement en phase β :	21
I.4.2.Traitement en phase $\alpha +\beta$:	22
I.4.3.Traitements en phase α :	22
I.5. Moulage :.....	23
I.6.Forgeage - Laminage :	23
I.7.Filage :	24
I.8.Le travail à froid :	24
I.8.1.Le laminage :	24
I.9.Traitements de surface :	24
I.10 Conclusion :	25
Chapitre II : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU ZIRCONIUM.....	26
II.1. Conductivité thermique du Zirconium :	28
II.1.1.Structure cristalline du Zirconium :.....	28

II.1.2 Propriétés élastiques du Zirconium :	29
II.1.3. Propriétés mécaniques du Zirconium :	32
II-2.Effets des éléments d'alliage :	42
II.3.Propriétés chimiques du Zirconium :	47
II.4. Conclusion :	50
Chapitre III : INFLUENCE DE L'HYDROGENE SUR LES PROPRIETES DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES	51
III-1. Introduction :	52
III-2.Effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique :	52
III-3.Solubilité de l'hydrogène et mobilité :	53
III.4. Rôle de l'hydrogène :	54
III.5. Origine et diffusibilité d'hydrogène dans le Zirconium	55
III.5.1.Sources externes.....	55
III.5.2.Sources Internes	55
III.5.3.Coefficient de diffusion :	55
III.6 Chargement artificiel en hydrogène :	56
III.7 Les différents hydrures de Zirconium :	57
Limite d'élasticité.....	58
L'allongement :	59
Endommagement des hydrures	62
III.8 Mécanisme de formation d'un hydrure δ :	63
III.9 Les facteurs influençant la précipitation :	64
III.10-Propriétés mécaniques	65
III.11- Mécanisme d'endommagement du Zirconium hydruré.....	66
III.12 Conclusion :	69
Chapitre IV : PARTIE EXPERIMENTALE.....	70

Introduction :.....	71
IV.2-Matériau utilisé :	71
IV.3-Méthode expérimentale :.....	72
Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	76
Conclusion.....	85
CONCLUSION & PERSPECTIVES	86
PERSPECTIVES.....	89
BIBLIOGRAPHIE.....	90

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION :

En raison de leur très faible section efficace de capture des neutrons thermiques (énergie $h\nu \approx 1$ à 10^3 eV et $\lambda = c/\nu$ avec $c=300000\text{km/s}$), une excellente résistance à la corrosion par l'eau caloporteur et de propriétés mécaniques adéquates à la température de fonctionnement d'un réacteur, les alliages de Zirconium sont très employés comme matériaux de gainage du combustible dans les centrales nucléaires.

Sous l'influence du milieu environnant hydrogéné, le matériau de gainage subit des fissurations qui peuvent mener à sa rupture. Ce qui provoque la libération de produits de fission qui vont augmenter le champ radioactif du site et exposer le personnel au danger grave des radiations.

Pour ces différents problèmes, il est très important d'étudier la tenue mécanique de ces matériaux et leurs structures dans les milieux hydrogénés agressifs.

La fragilisation par hydrogène, désignée par FPH est une des causes de la dégradation des matériaux. De nombreux travaux de recherche ont été effectués dans ce domaine mais la complexité du problème en fait un sujet toujours d'actualité.

Dans le présent mémoire, nous nous intéressons à l'étude de la fragilisation du Zirconium et de ses alliages par l'hydrogène. Pour ce faire, nous avons partagé notre étude comme suit :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté l'élaboration du Zirconium et de ses alliages. Nous avons cité les différents minerais existants, ainsi que les différentes techniques d'extractions et de purifications employées pour obtenir un Zirconium de pureté nucléaire.

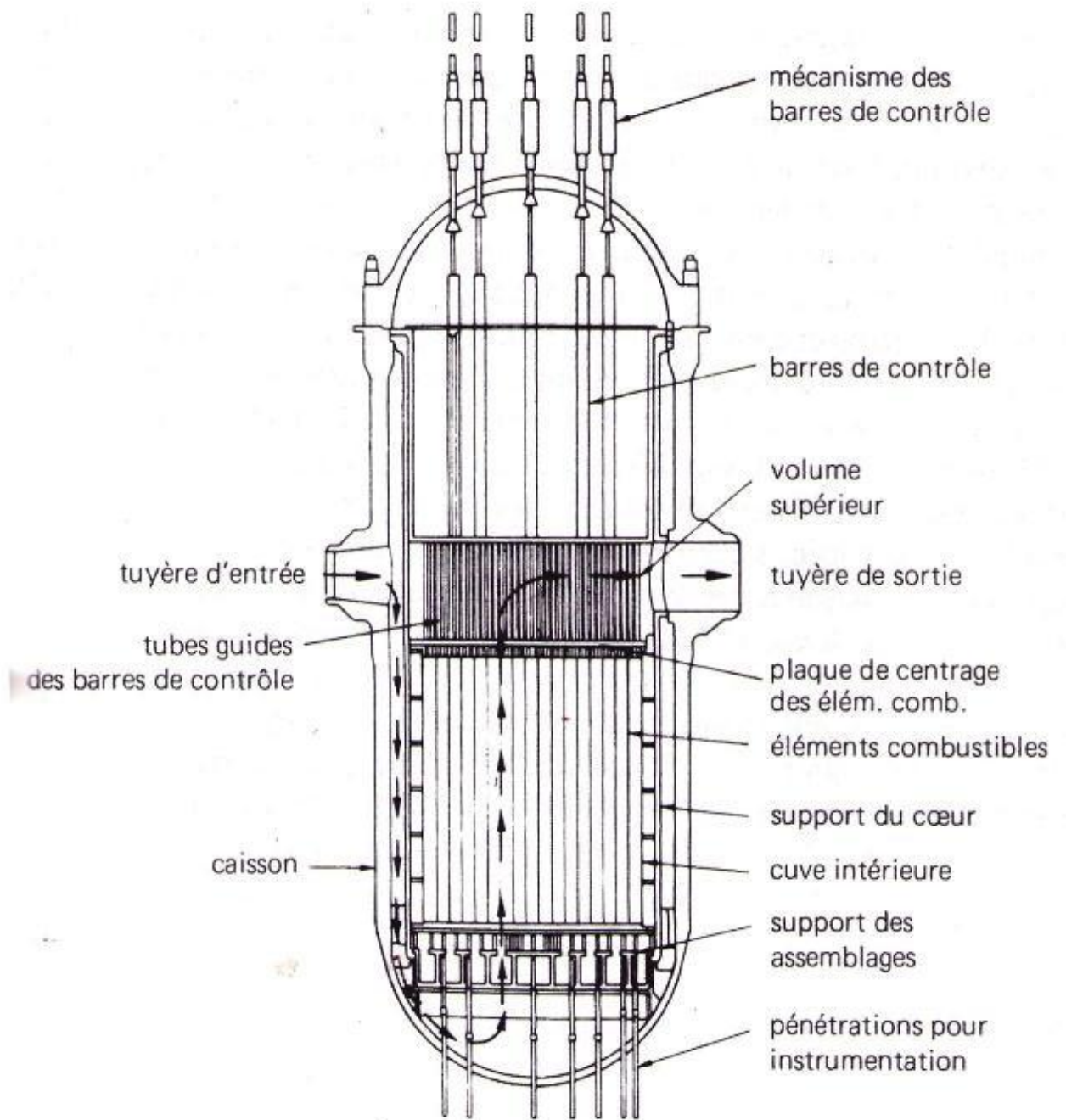
Le second chapitre concerne les propriétés physico-chimiques du Zirconium et de ses alliages. Notamment, les différentes formes cristallines, les

propriétés mécaniques, l'influence de quelques éléments d'addition tels le fer, le chrome et l'étain. On portera un intérêt particulier à l'hydrogène.

Le troisième chapitre porte sur l'influence de l'hydrogène sur les propriétés du Zirconium et de ses alliages. Nous mettrons en relief, le rôle de l'hydrogène dans l'endommagement de ces matériaux, les différentes sources d'hydrogène existantes, nous citerons les différentes techniques de chargement de l'hydrogène et les hydrures qui apparaissent sous leurs différentes formes cristallographiques, enfin nous montrerons l'influence des hydrures sur les caractéristiques mécaniques du Zirconium et de ses alliages.

Le quatrième chapitre a été consacré à la partie expérimentale, nous y exposerons les différentes étapes de l'expérimentation.

Enfin les résultats et discussions sont exposés au cinquième chapitre.



Arrangements internes des caissons PWR [J. Ligou, 1982]

Chapitre I :

ELABORATION DU

ZIRCONIUM ET DE

SES ALLIAGES

Introduction :

[Agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux, 1998]

Découvert en 1789 par l'Allemand Heirich Klaporth, développé sous forme métallique en 1824 par le Suédois Berzilius. Cependant, c'est la 2^e Guerre Mondiale et les programmes nucléaires qu'elle a suscités à cette époque qui ont permis son essor. La nécessité d'un matériau résistant à l'eau sous pression et transparent aux neutrons a contribué à sa sélection. Dès lors, des procédés sont mis au point pour son extraction et la fabrication des divers alliages qu'il permet. Aujourd'hui les applications du Zirconium et de ses alliages sont largement utilisées dans l'industrie nucléaire et chimique où son inertie vis-à-vis de la plupart des produits agressifs permet d'améliorer sensiblement la durée de vie des installations de traitement, de transport ou de stockage.

Les alliages de Zirconium peuvent globalement se grouper en deux familles, ceux qui contiennent du Niobium (ASTM 705 et 706) et ceux qui contiennent de l'étain (Zircolay2 et 4 ou ASTM 704). Les compositions varient légèrement suivant le domaine d'utilisation.

I-1. Minerai et répartition naturelle : [R. Tricot, 1994]

Le Zirconium est le 11^e élément relativement répandu dans l'écorce terrestre, à l'heure actuelle deux (02) gisements sont exploités :

I-1-1 Le Zircon :

C'est le silicate de Zirconium de formule $ZrSiO_4$ contenant 61 à 66.8 % d'oxyde de Zirconium ZrO_2 dont les principaux gisements actuellement connus se situent sur les côtes du Brésil, dans la région du Travancore aux Indes, dans le Queensland et les Nouvelles Galles du Sud en Australie. La production mondiale est d'environ 800.000 tonnes.

I-1-2 La Baddeleyite :

C'est l'oxyde de Zirconium plus ou moins pur (98.9 % en ZrO_2) appelé Zircone, combiné à des oxydes de fer ou de titane.

Dans tous les minerais, le Zirconium se trouve combiné au Hafnium (Tableau N°1). C'est un élément qui absorbe fortement les neutrons thermiques et qui a d'importantes applications nucléaires.

La quantité d'oxyde de Hafnium (HfO₂) contenue dans le Zircon et la Baddeleyite, est respectivement de 0.5 - 2.0 % et de 1.0 – 1.8 %.

La Baddeleyite est un minerai moins répandu, c'est le Zircon (ZrSiO₄) qui est actuellement le plus exploité.

Le tableau ci-dessous présente quelques minerais de Zirconium avec différentes teneurs en oxyde de Hafnium et en Zircone (ZrO₂).

Minerais	Formule chimique	ZrO ₂ %	HfO ₂ %
Baddeleyite	ZrO ₂	98.9	1.2
Cataphite	(Na, Ca)O, ZrO ₂ , 3SiO ₂ , 2H ₂ O	31.5	0.3
Elpidite	Na ₂ O, ZrO ₂ , 6SiO ₂ , 3H ₂ O	20.28	0.2
Polymignite	5RTiO ₃ . 5RZrO ₃ . R(Nb, Ta) ₂ O ₆ (R=Ce, Fe, Ca)	29.11	0.6
Zircon	ZrSiO ₄	64.23	2.0
Alvite	(Zr, Hf, Th, Y, Be)SiO ₄	41.98	4.6
Cyrtolite	Na ₂ Y ₂ (Zr, Hf)(SiO ₄) ₂	52.4	5.5
Malacon	3(SiO ₂ , Zr, HfO ₂) H ₂ O	65.18	3.4
Naegite	ZrO ₂ , SiO ₂ (Y, Th, Nb, Ta)	49.8	3.5
Zirkite	(Ca, fe)O ₂ (zr, ti, Th)O ₂	51.89	1.0

Tableau N°1 : Minerais de Zirconium avec différentes teneurs en oxyde de Hafnium (HfO₂) et en Zircone (ZrO₂). [Thomas, D.E ; Hayes, E.T]

I-2. Production du Zirconium métal

Le but du traitement du minerai de Zirconium est la nécessité de fabriquer du chlorure ZrCl₄ pur. Un schéma général de l'obtention du Zirconium à partir du Zircon (ZrSiO₄) est présenté dans la figure qui suit :

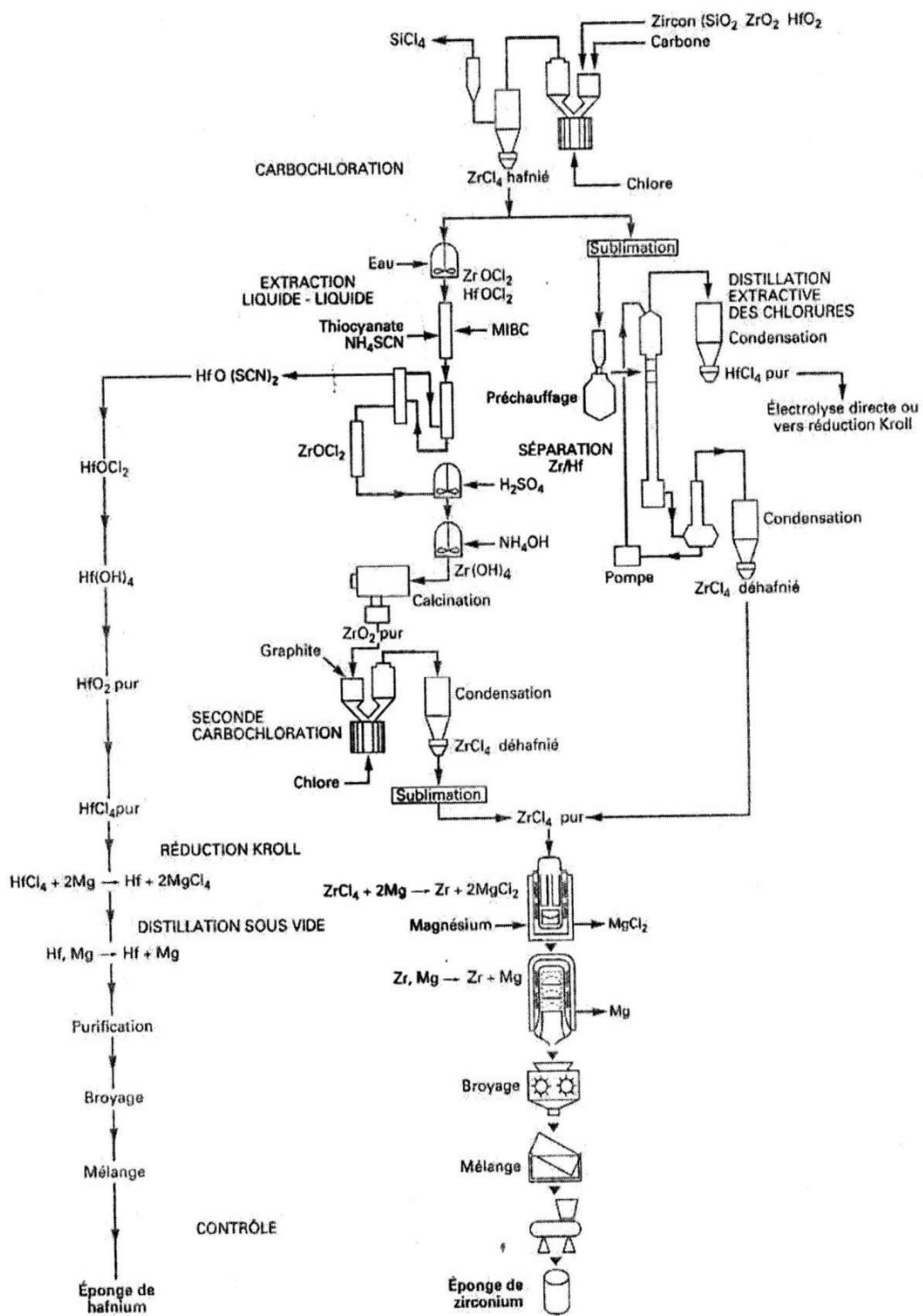


Figure N° 3 : Schéma général de la fabrication de l'éponge de Zirconium [R. Tricot, 1994]

La première étape de ce traitement consiste en l'élimination de la silice (SiO_2) sous forme d'oxyde de silicium (SiO) par carburation du Zircon (ZrSiO_4). L'opération s'effectue dans un four à arc à électrode en graphite. Le carbure de Zirconium (ZrC) obtenu contient 88 % de Zirconium avec 2 % de silicium seulement [HERENGEL, 1962].

Dans la seconde étape, une chloruration du carbure de Zirconium est nécessaire pour purifier ce dernier des composés les plus volatiles (température de fusion est faible) en particulier les chlorures de silicium (SiCl_4), de titane (TiCl_4) et d'aluminium (AlCl_3).

Pour les applications nucléaires du Zirconium, il est nécessaire de faire une séparation de Hafnium. C'est une opération délicate car ces deux éléments ont des propriétés chimiques voisines, appartiennent au même groupe IVb, même nombre d'électrons de valence. ($\text{Zr} : 4d^25s^2$ et $\text{Hf} : 4d^25s^2$) [R. Tricot, 1994]

1.2.1 La séparation Zirconium –Hafnium:

[S. JAMES, 1959]

Parmi les techniques utilisées, il y a celles qui effectuent la séparation des chlorures de Zirconium et Hafnium évitant la double chloruration, il y en a d'autres qui permettent d'obtenir le Zirconium sous forme de Zircone (ZrO_2) et qui nécessitent une seconde chloruration. Les méthodes anciennes de cristallisation ou de précipitation fractionnée qui jouent sur des différences de solubilités de composés solides analogues dans un même solvant ont été abandonnées à cause du mauvais rendement et du procédé qui est discontinu.

Actuellement le procédé utilisé industriellement est l'extraction par solvant qui joue sur la différence de solubilité de deux composés analogues de Hafnium et Zirconium dans deux solvants non miscibles.

1.2.1.1 Extraction par solvant en milieu thiocyanique :

[M . JEAN, 1957 ; JP . GIVORD , 1962].

Ce procédé, développé aux Etats-Unis, a été employé par Wah Chang Corporation et Carborundum Metals Corporation.

La méthode consiste à mettre une solution chlorhydrique de Zirconium et de Hafnium contenant le thiocyanate ScN^- en contact avec le solvant organique l'Hexone. Par agitation, le Hafnium est extrait préférentiellement par phase organique, dans la phase aqueuse, on obtient un mélange enrichi en Zirconium.

L'opération peut être répétée un certain nombre de fois, d'une manière continue en faisant passer le liquide à contre-courant

Les données du fonctionnement du système sont : [S . JAMES, 1959].

- Facteur de séparation $\beta = \frac{\alpha_{Zr}}{\alpha_{Hf}} = 4 \text{ à } 5$

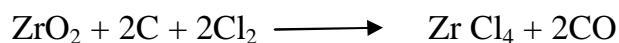
Avec $\alpha = \frac{A_1}{A_2}$ le coefficient de partage, A_1 et A_2 sont respectivement les concentrations dans les phases 1 et 2

- Concentration du Zirconium dans la phase aqueuse d'entrée : 90 g/l

- Rapport des débits de phase aqueuse (a) et de phase organique (o)
 $\frac{o}{a} = 3$ environ.

- Rendement est de 96 % en Zirconium contenant moins de 100 ppm en Hafnium, dans la phase solvant on obtient du Hafnium presque pur 98 %. L'inconvénient du procédé, est qu'il part du chlorure de Zirconium (ZrCl_4) pour aboutir à la Zircone hydratée $\text{Zr}(\text{OH})_4$ puis par calcination à la Zircone ZrO_2 , qu'il faut ensuite chlorurer à nouveau suivant la réaction :

-



Avant cette chloruration de la Zirconite il est nécessaire de faire la précipitation de certaines impuretés qui demeurent dans la phase aqueuse avec le Zirconium et ne sont pas extraites avec le Hafnium, par exemple la silice et l'aluminium [Tricot, 1994].

1.2.1.2 Extraction par le Tributylphosphate (TBP)

[S. JAMES, 1959] :

Le TBP est un solvant très employé dans les méthodes de purification pour nombre de métaux nucléaires, par exemple, l'uranium, le thorium, le plutonium, le Zirconium.

Le procédé consiste à mettre en contact d'une part une solution nitrique contenant le Zirconium et le Hafnium, d'autre part une solution de TBP. Le Zirconium passe dans la phase organique, le Hafnium demeure dans la solution aqueuse, l'extraction se fait à contre courant. Le Zirconium est ensuite extrait de la solution par précipitation ammoniacale sous forme de Zirconite hydratée $Zr(OH)_2$ qui, par calcination, aboutit à la Zirconite ZrO_2 , ensuite, par chloruration, au tétrachlorure de Zirconium $ZrCl_4$. Les conditions opératoires de cette extraction sont :

- Facteur de séparation $\beta = 10$
- Rapport des débits..... $o/a = 2 \text{ à } 2.5$
- Concentration du Zirconium dans la phase aqueuse au départ : 35 g/l.
- Rendement 90 à 95 % du Zirconium, le Hafnium est récupéré sous forme d'un mélange Zr – Hf enrichi de 20 à 40 %.

L'enthalpie de formation des oxydes de Zirconium est très élevée, seuls des métaux encore plus réactifs tels que le Mg, Ca, Na ou le Al sont susceptibles de les réduire, du fait de la grande solubilité de l'oxygène, la réduction n'est jamais complète. Ces raisons font qu'il n'est pas possible de concevoir une élaboration directe du métal à partir de l'oxyde. Il faut passer par un produit intermédiaire, un halogénure, le tétrachlorure $ZrCl_4$ et ce chlorure est réduit par métallothermie à

l'aide du Mg qui a une enthalpie de formation supérieure et qui ne forme pas d'alliage avec le Zr.

En plus de la séparation du Hafnium, le traitement permet d'abaisser fortement la teneur de la Zircone de différentes impuretés, telles que bore, silicium, aluminium, fer, etc.

Une fois purifié, le tétrachlorure de Zirconium sert comme produit de départ pour le procédé dit de Kroll, afin d'obtenir du Zirconium plus pur.

1.2.1.3. La cristallisation fractionnée :

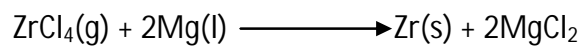
La séparation des deux éléments se fait par cristallisation fractionnée de l'hexafluorozirconate de potassium K_2ZrF_6 et de l'hexafluorohafnate K_2HfF_6 obtenus préalablement par attaque du Zircon avec un mélange de KF et de SiF_4 à 400-800°C. Mais ce procédé comporte des inconvénients dont une installation très importante, et ne permet de descendre au dessous de 300ppm de Hf dans le Zr.

I.2.2 Purification du Zirconium :

1.2.2.1. Le procédé Kroll :

C'est le procédé d'extraction employé industriellement pour la production du Zirconium métallique. Son principe consiste à réduire dans une cuve cylindrique le chlorure de Zirconium ($ZrCl_4$) par le magnésium suivant la réaction :

(Figure N°1)



L'opération a lieu à 825°C environ, à cause de la réactivité du produit, la réaction se déroule à l'abri de l'air et de l'humidité en présence d'un gaz inerte (en général de l'argon purifié). Ce gaz sert pour contrôler la vitesse de la réaction de réduction qui est exothermique et aussi pour protéger le métal réduit de la contamination par les gaz. Des limites sont imposées par les températures suivantes : le magnésium passe de l'état solide à l'état liquide à 650°C et devient gazeux à 1105°C, le chlorure de magnésium se liquéfie à 714°C et se vaporise à 1418°C et enfin le $ZrCl_4$ se sublime à 331°C [R. Tricot, 1994]

Le Zirconium produit apparaît sous forme d'une masse spongieuse imprégnée de magnésium et de chlorure de magnésium qu'on appelle l'éponge de Zirconium.

La séparation de ces sous-produits est difficile et fait appel soit à un lavage à l'eau acidulée, soit à une distillation dans le vide. La première méthode est abandonnée du fait qu'elle provoque la contamination du métal et c'est la seconde méthode qui est la plus utilisée pour purifier l'éponge de Zirconium. A la fin de la réaction de réduction, le creuset et son contenu sont portés dans une enceinte chauffée à 900°C environ, dans laquelle on peut faire le vide.

L'extraction du creuset et le broyage de l'éponge de Zirconium sont deux opérations particulièrement délicates en raison des risques de contamination du métal par l'oxygène, l'azote de l'air et au cours du broyage par revêtement de l'appareil.

L'enlèvement de l'éponge s'effectue à l'aide de tours ou de fraiseuses travaillant en atmosphère conditionnée ou plus simplement par des découpages à la presse sous jet d'argon. Lors du broyage on doit éviter autant que possible la formation de fines particules généralement plus impures.

La distribution de la taille de l'éponge de Zirconium obtenue montre le grand pourcentage de cette grenaille (environ 32 %) a une taille égale à 16 mm environ (Figure N°2) (selon la norme ASTM la taille doit être inférieure 25 mm) et 10 % seulement ont une taille de 0.84mm. sous cette granulométrie, l'éponge de Zirconium a un meilleur comportement durant les opérations de compactage et de fusion.

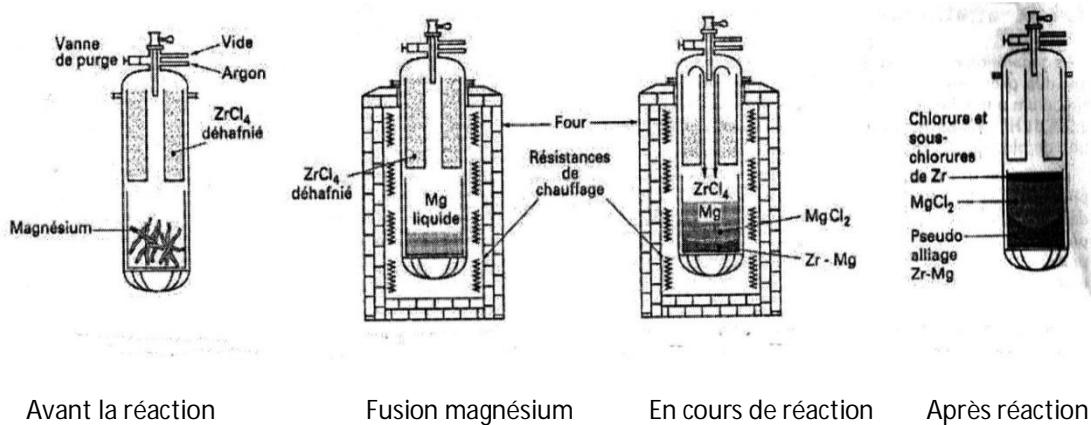


Figure N°1 : Schéma explicatif de l'élaboration de l'éponge de Zirconium

[R. Tricot, 1994]

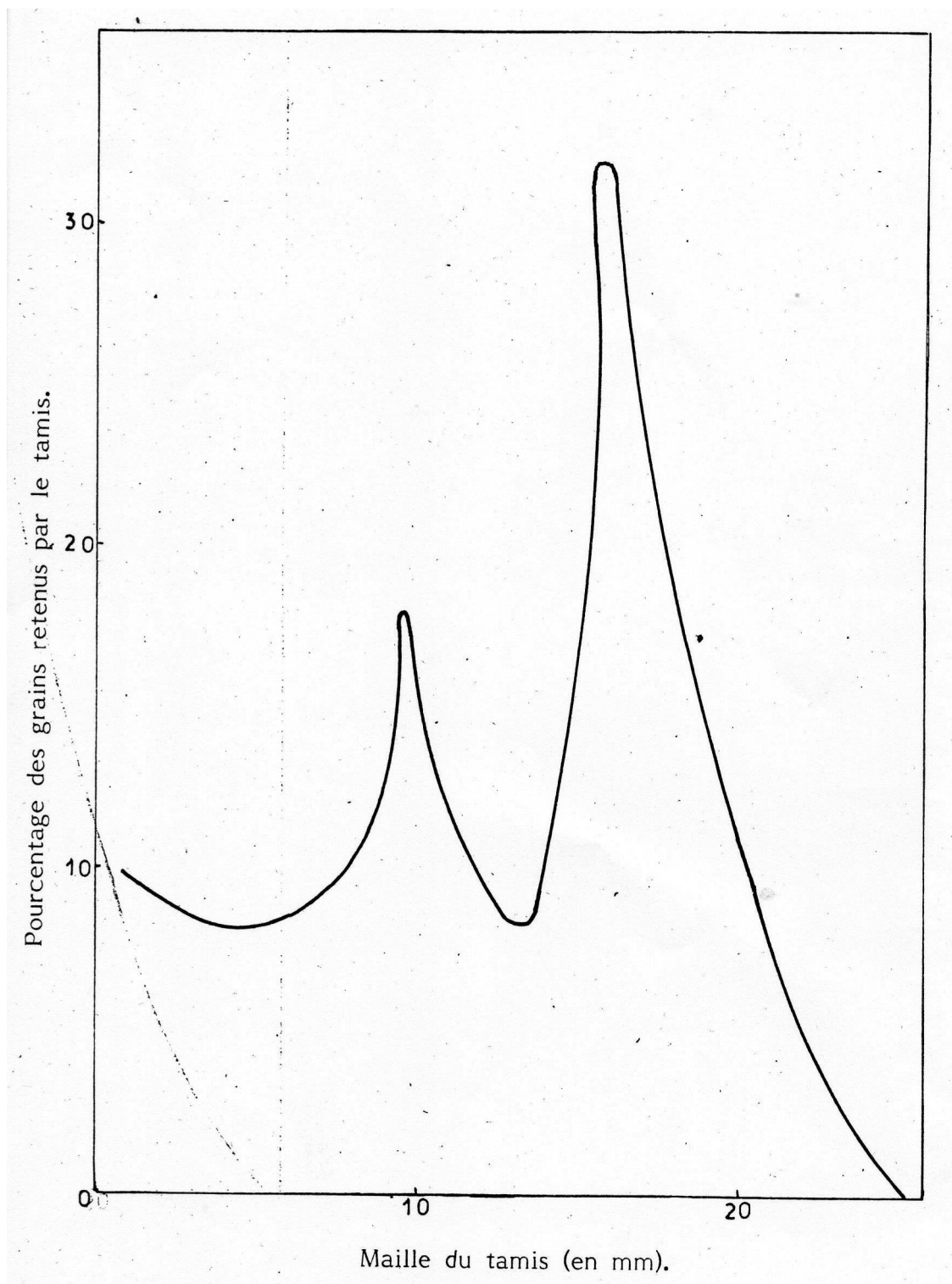


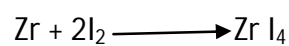
Figure N°2: Courbe représentant la distribution de taille de la grenaille de Zirconium. [CESUS-JARRIE].

Le grand pourcentage de cette grenaille (environ 32 %) a une taille égale à 16 mm environ

1.2.2.2 Le procédé Van Arkel :

[M. Mongi, 2005]

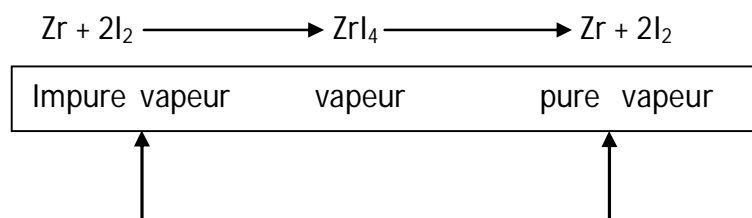
Le procédé repose sur la mise en œuvre d'un iodure qui sert d'intermédiaire dans la purification. A basse température l'iode attaque le métal selon la réaction :



La formation est favorisée à basse température et sa dissociation à température élevée, réaction s'effectue vers 350°C, température assez basse pour que le ZrI_2 soit stable mais suffisamment élevée pour que la vitesse de formation soit appréciable. La réaction inverse n'est réalisable qu'à partir de 1400°C.

L'opération s'effectue dans une enceinte où l'on réalise deux domaines de température, le Zirconium à purifier est placé dans la partie basse température, en présence d'iode, il y'a formation d'iodure qui diffuse en vapeur jusqu'à la partie chaude de l'enceinte, l'iodure se décompose en déposant le métal purifié et en libérant l'iode qui rentre à nouveau dans le cycle.

Cette méthode permet d'obtenir un métal d'une pureté plus grande que celle de Zirconium de départ.



1.2.2.3. Le raffinage électrolytique :

Le procédé se fait en bain de chlorures alcalins fondu sous atmosphère d'argon très pur, technique très efficace pour l'élimination de certaines impuretés comme l'azote, de façon générale, cette technique est très difficile à mettre en œuvre pour le raffinage du Zirconium.

1.2.2.4 La fusion par bombardement d'électrons :

La purification par fusion au four à bombardement d'électrons sous vide secondaire est basée sur la plus grande volatilité de certaines impuretés métalliques. A température de fusion très élevée de Zr (1850°C), ce métal a encore une très faible pression de vapeur, tandis que la plupart de ses impuretés ont des pressions de vapeur bien plus élevées et s'éliminent donc du bain liquide de façon plus au moins complète.

I-3. Elaboration des alliages de Zirconium

Les alliages de Zirconium ont été mis au point essentiellement pour les applications nucléaires dans les piles à eau sous pression.

Il existe deux grandes familles d'alliages à base de Zirconium utilisés dans les réacteurs nucléaires :

Ce sont les alliages Zirconium – étain développés aux USA et sont connus sous le nom de Zircaloy. Ces alliages représentent 90 % des matériaux produits industriellement ayant une bonne tenue à la corrosion et une faible absorption neutronique. Il existe plusieurs formes de ce type d'alliage on peut citer par exemple :

- Le Zircaloy-2 : cet alliage contient 1.2 % d'étain, 0.07 % à 0.2 % de Fe, 0.05 à 0.15 % de Chrome, 0.03 à 0.08 % de Nickel. Ces alliages sont utilisés dans les réacteurs à eau bouillant (BWR).

- Le Zircaloy-4 : l'alliage contient 1.2 à 1.7 % d'étain, 0.18 à 0.24 % de Fer, 0.07 à 0.13 de Chrome. Ces alliages sont utilisés dans les réacteurs à eau pressurée (PWR).

Il y a une deuxième famille d'alliage de Zirconium, ce sont les alliages Zirconium – Niobium. On peut citer principalement :

- Le Zr-2,5% Nb: utilisé dans la fabrication des tubes de force des réacteurs de la filière Canadienne (CANDU).
- Le Zr-1% Nb : utilisé dans les réacteurs soviétiques (Ex URSS), peut être remplacé au zircaloy- 4 dans les réacteurs occidentaux à eau pressurisée.

Un autre type de zircaloy de qualité commerciale, c'est le zircaloy 702, qui se différencie du premier en particulier par sa teneur élevée en Hafnium (Zirconium de pureté non nucléaire), cet alliage est appliqué dans le domaine du génie chimique.

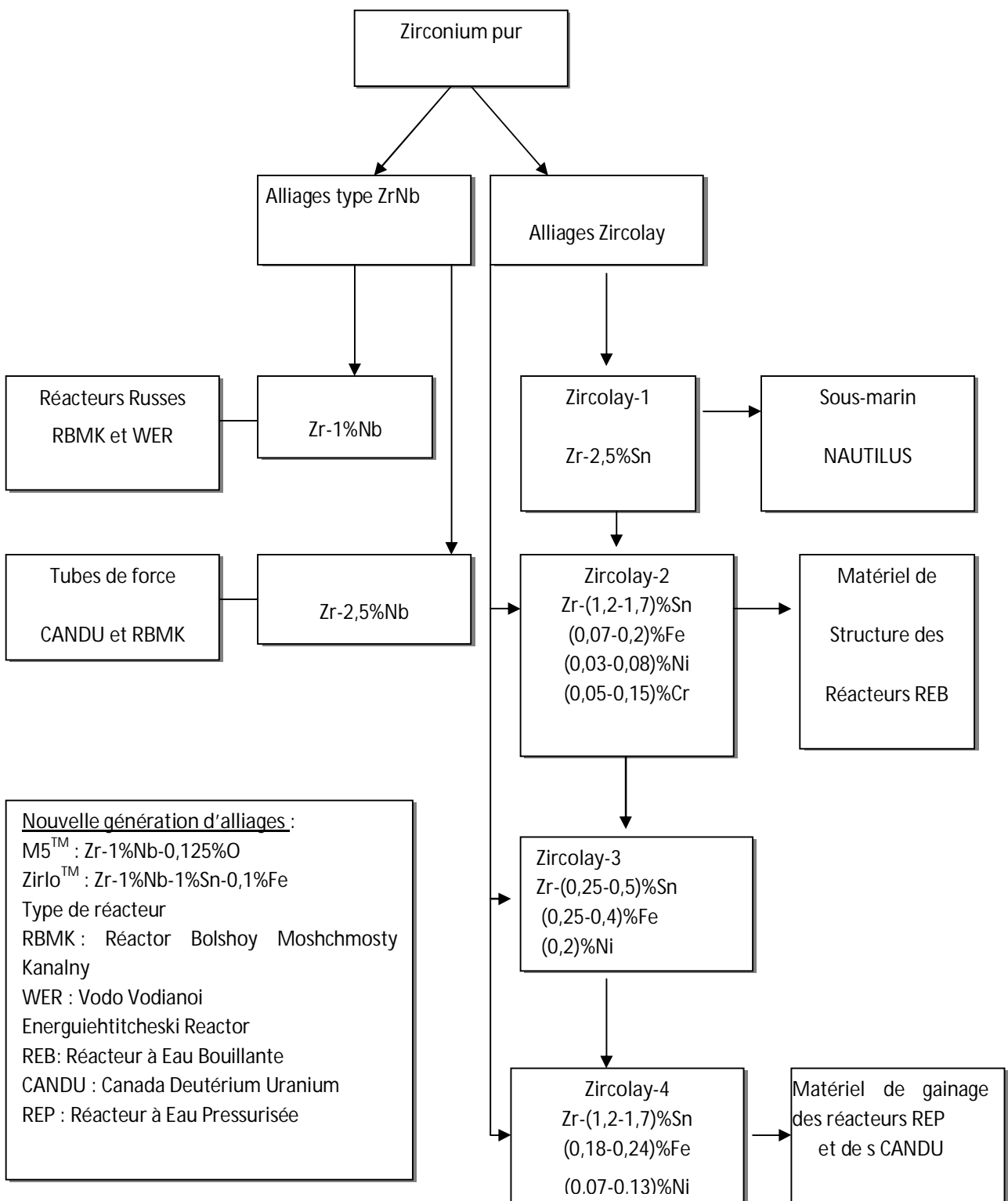


Figure N° 4 : Développement et applications des alliages de Zirconium

[IAEA, 98]

I-4.Traitements thermiques :

Le Zirconium est le second élément d'une série de transition. Il présente une transformation allotropique vers 862°C, température à laquelle la forme α hexagonale compacte, stable aux basses températures, se transforme en la forme β cubique centrée. Les propriétés cristallographiques de ces deux formes seront développées dans le chapitre « propriétés physico-chimiques du Zirconium ».

Les traitements thermiques, pratiqués sur le zircaloy et les alliages de Zirconium à 2,5 % de Niobium, se font dans le domaine de température variant entre 1000 à 1050°C (la phase b β ta), dans des fours sous vide secondaire ou sous atmosphère de gaz neutre. Ils peuvent amener à des structures très différentes selon la nature des éléments d'alliage [M. Colombie et Coll, 2008].

I.4.1.Traitement en phase β :

Ce type de traitement se fait entre 1000 et 1050°C suivi d'une trempe à l'eau, tous les éléments sont en solution, il y'a dissolution des éléments b β tagènes (éléments tels que le Fe, Cr et le Ni).

En augmentant la température pour atteindre les 1050°C ; les grains de la phase b β ta monophasés peuvent atteindre plusieurs dixièmes de millimètres en quelques minutes. Ce phénomène est appelé dégrossissage à haute température. Rapidement, lors du refroidissement, on passe à la phase alpha ; il y'a décomposition en phase α aiguillée et précipité intermétallique. La réaction de décomposition avec la diffusion est du type bainitique.

Ce type de traitement est appliqué sur le zircolay, afin de garantir une bonne tenue à la corrosion dans l'eau et la vapeur. La structure des zircaloy influe sur le comportement dans l'eau et dans la vapeur d'eau aux environs de 300°C.

I.4.2. Traitement en phase $\alpha + \beta$:

Les éléments bétagènes (Fe, Cr, Ni) sont dissouts rapidement dans la phase bêta, par contre la phase alpha s'enrichit en éléments alphagènes, mais la diffusion des éléments (Sn, O, etc. .) est relativement lente. Plusieurs heures de traitement sont nécessaires pour pouvoir observer cette ségrégation par analyse à la microsonde.

Lors du refroidissement, la phase α et la phase β , ne subissent pas les mêmes modifications.

Phase α : micro graphiquement il n'y a pas de modification visible

Phase β : cette phase se décompose en précipité intermétallique. Il est possible d'avoir un dégrossissage en effectuant un traitement dans la phase (alpha + bêta) par refroidissement à l'air, mais conduit à une répartition hétérogène des composés intermétalliques, dont on ne peut homogénéiser par des déformations à tiède ou à froid.

Le zircolay, quand il subit un traitement de longue durée dans la phase ($\alpha + \beta$) suivi d'un refroidissement de longue durée, devient vulnérable à la corrosion dans l'eau et dans la vapeur d'eau vers 300 à 400°C.

I.4.3. Traitements en phase α :

Pratiqué en générale après corroyage à tiède (déformation à tiède pour améliorer les caractéristiques mécaniques des matériaux) en particulier après écrouissage à froid. Il y a recristallisation totale des tôles laminées, barres martelées à froid, ébauches de tubes laminées à froid etc.

Une structure de grains équiaxes avec une répartition irrégulière des précipités intermétalliques est obtenue par déformation au dessous de 800°C suivie d'une recristallisation totale.

Le grossissement des grains et précipité est très faible même négligeable dans les conditions de recristallisation, concernant le zircaloy, par contre pour le Zirconium non allié, le grossissement est non négligeable bien que limité [D. Charquet, 1985].

I.5. Moulage :

Etant donné la grande réactivité du produit liquide avec tous les oxydes réfractaires Si ; Al ; ou Zirconium. Le moulage nécessite de grandes précautions, la fusion du métal peut se faire de deux manières :

- Pour les grandes dimensions, elle s'effectue sous vide dans le four à électrodes consommables.
- Pour les petites pièces de précision, la fusion s'effectue sous vide dans le four à induction.

Deux procédés de moulages sont utilisés :

- A la cire perdue recouverte d'une couche d'oxydes réfractaires.
- Un moule en poudre de graphite lié avec un produit organique.

Ces techniques sont obligatoirement suivies par un traitement de sablage ou décapage afin d'éliminer la couche superficielle contaminée par les éléments du moule.

I.6. Forgeage - Laminage :

Le lingot de Zirconium est chauffé à 1050°C pour être forgé ou laminé.

En fin de traitement, on procède à une opération d'homogénéisation (toujours à 1050°C), afin de dissoudre les précipités dans la matrice, l'opération est suivie d'une trempe à l'eau. Le forgeage et le laminage à chaud, permettent d'obtenir des ébauches qui seront travaillées uniquement dans le domaine alpha.

I.7.Filage :

Effectué pour obtenir des ébauches de tube utilisé dans le domaine alpha en une seule passe à des températures de l'ordre de 700°C.

I.8.Le travail à froid :

Les formes finales sont obtenues par écrouissage successifs à froid. Il permet de briser les grains et créer des orientations préférentielles, on pratique aussi des recuits intermédiaires à 700°C sous vide afin de favoriser la recristallisation de la structure. Cette étape détermine les caractéristiques finales.

I.8.1.Le laminage :

Permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages de Zirconium.

Le laminage à froid est utilisé dans la fabrication des tôles et des tubes.

I.9.Traitements de surface :

Utilisés pour le Zirconium et ses alliages, on procède au décapage en bain fluonitrique, cette opération permet d'éliminer les couches d'oxydes formées à basse température tout en limitant l'absorption d'hydrogène par le métal.

On peut aussi créer des couches d'oxydes très adhérentes en autoclave à 400°C, on utilise ce procédé pour augmenter la résistance à la corrosion.

I.10 Conclusion :

Le Zirconium est un métal encore jeune, dont les applications ne cessent de s'accroître dans le domaine industriel, classé comme matériau de haute gamme, difficile à mettre en œuvre, à assembler et ne se travaille pas comme les aciers inoxydables. Il présente des caractéristiques remarquables dans le domaine de la résistance à la corrosion, il présente un rapport performance/prix très intéressant en minimisant l'entretien des installations. La faiblesse du Zirconium et de ses alliages réside dans ses propriétés mécaniques relativement faibles, ces caractéristiques limitent les applications potentielles aux domaines où les contraintes chimiques sont prépondérantes. Aussi, les recherches actuelles visent-elles à développer de nouveaux alliages aux caractéristiques améliorées.

Chapitre II : PROPRIETES PHYSICO- CHIMIQUES DU ZIRCONIUM

II. Propriétés physiques du Zirconium :

Comme il a été souligné dans le chapitre précédent, le Zirconium présente une transformation allotropique vers 862°C, température à laquelle la forme α hexagonale compacte, stable aux basses températures, se transforme en la forme β cubique centrée.

Le point de transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ varie selon les éléments d'alliages et les impuretés. L'étain, l'aluminium, l'azote et l'oxygène l'élèvent (éléments alpha gènes), inversement d'autres éléments (Fe, Ni, Cr, W, Mo, Nb, Ta, Ti, V) tendent à l'abaisser (éléments bêtagènes). Le tableau N°2 résume quelques propriétés physiques du métal.

[M. Colombié et Coll, 2001]

Numéro atomique	40
Poids atomique	91.22
Valence	4d ² et 5s ²
Densité	Zr _{α} : 6.50g/cm ³ (à 20°C) 6.36 g/cm ³ (à 862°C) Zr _{β} : 6.40g/cm ³ (à 870°C)
Section efficace d'absorption des neutrons Thermiques	0.18 ±0.02barn
Point de transformation	862°C
Point de fusion	1852± 10°C
Point d'ébullition	4400°C
Chaleur spécifique	0.067 calg ⁻¹ °C ⁻¹ (20°C)
Paramètre de maille	Zr _{α} (à 20°C) a ₀ =3.230± 0.002Å c ₀ = 5.147± 0.003 Å Zr _{β} (à 867°C) : a ₀ =3.62 Å
Coefficient de dilatation	9.7 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ proche de 900°C
Module d'Young	E=9.42 10 ⁺³ Kgmm ⁻²
Coefficient de poisson	P=0.33

Tableau N°2 : Propriétés physiques du Zirconium [B. Lustman et J.G. Goudwin, 1960]

II.1. Conductivité thermique du Zirconium :

A température ambiante, la Zirconium pure est un isolant électrique avec une large bande interdite (5,2eV) [Mor, 1980]. Le Zirconium présente un coefficient de dilatation linéaire faible (Tableau N°3), limitant ainsi la distorsion des ensembles en particulier lors du soudage. La conductivité thermique particulièrement basse permet d'avoir une bonne soudabilité opératoire, il est à noter que le Zirconium ne présente pas de transition ductile-fragile à basse température.

Conductivité thermiques	22,7w/m/k
Des coefficients de dilatation linéique.....	$5,9 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$
Chaleur latente de vaporisation.....	6360 J /g
Chaleur latente de fusion.....	211 J /g
Capacité thermique.....	276J/kg/°C

Tableau N°3 : Caractéristiques thermiques [Agence Rhône-Alpe, 1998]

II.1.1. Structure cristalline du Zirconium :

Numéro atomique 40, appartient au group IVa du tableau périodique des éléments avec le Titan et le Hafnium, ces trois éléments ont des propriétés chimiques très voisines. Le Zirconium possède deux phases stables :

Une phase β à haute de température ($T > 860^\circ\text{C}$) qui est cubique centrée, avec un paramètre de maille $a = 0,361 \text{ nm}$.

Une phase α à basse température ($T < 860^\circ\text{C}$) qui est hexagonale compacte, correspondant à un prisme droit à base losange de côté a et de hauteur c , rapport

$c/a = 1,633$. A température ambiante le rapport c/a vaut 1,593 avec $a = 0,3232 \text{ nm}$ et $c = 0,5147 \text{ nm}$.

L'évolution des paramètres de maille avec la température entraîne une augmentation du rapport c/a dans le Zr- α Suivant la relation

$$c/a = 1,593 + 6.10^{-6} T \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C})$$

Les paramètres de maille dépendent de la teneur en éléments d'alliage, en impuretés. Il existe deux types de sites interstitiels dans la structure hexagonale.

Les sites octaédriques et les sites tétraédriques [X. Feagas et E. Conforto, 2009] .

II.1.2 Propriétés élastiques du Zirconium :

Le comportement élastique du Zirconium est anisotrope, par conséquent les propriétés élastiques varient en fonction des directions cristallographiques, ceci peut être constaté dans le tenseur d'élasticité ci-dessous d'un monocristal de Zirconium exprimé dans un repère cristallographique à température ambiante [Parise – 1996].

$$C = \begin{bmatrix} 144 & 72 & 65 & 0 & 0 & 0 \\ 72 & 144 & 65 & 0 & 0 & 0 \\ 65 & 65 & 65 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 32 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 32 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 36 \end{bmatrix} \text{ en MPa}$$

Fisher détermine des courbes donnant les variations des différents termes de ce tenseur en fonction de la température, on utilisant une technique de mesure de propagation ultrason, il est à souligner que chaque terme du tenseur d'élasticité varie linéairement en fonction de la température (figures N°5 et N°6). [Fisher - 1964].

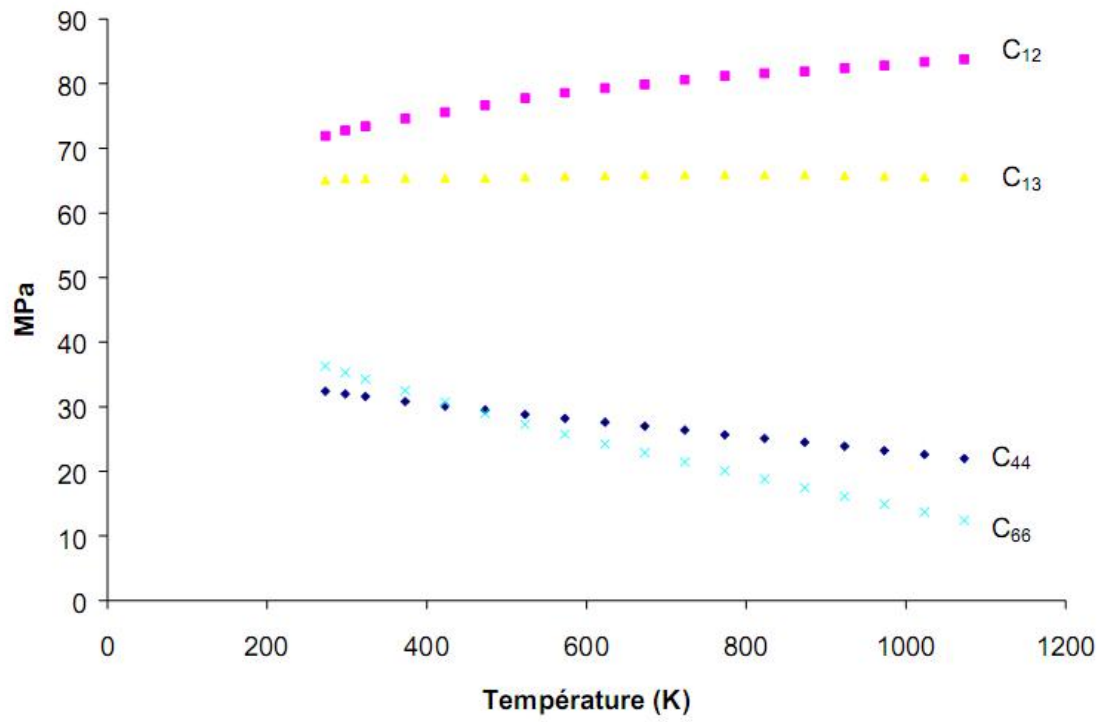


Figure N°5: Variation des composants C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} du tenseur d'élasticité du Zirconium en fonction de la température [Fischer, 1964]

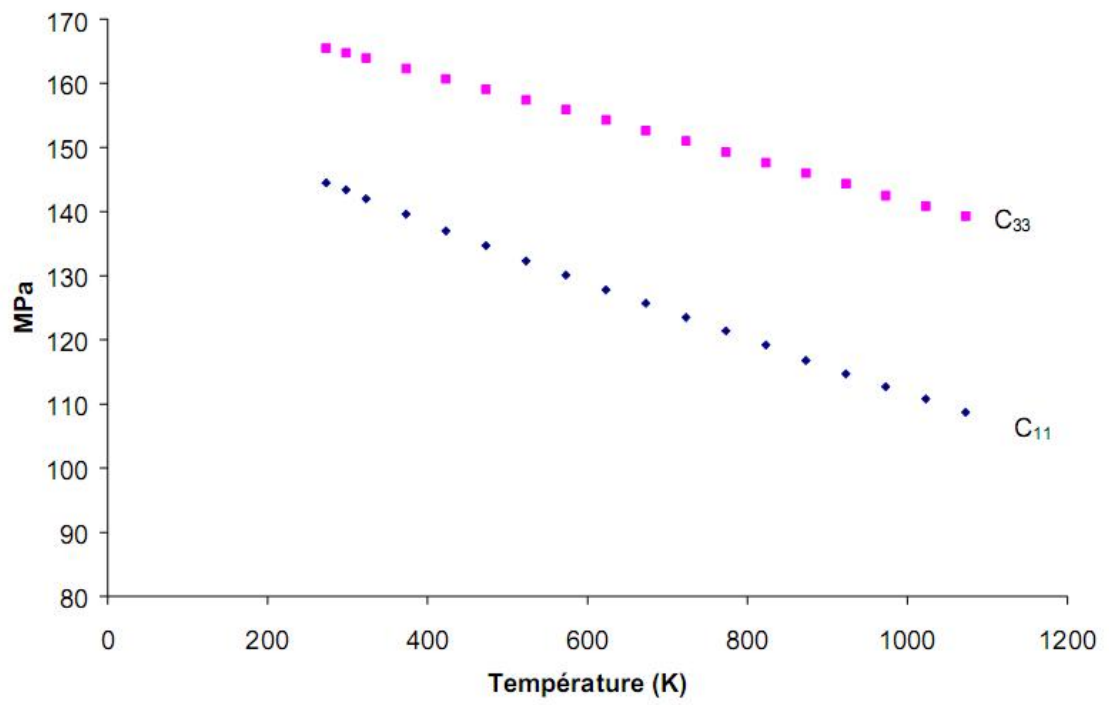


Figure N°6 : Variation des composants C_{11} et C_{33} du tenseur D'élasticité du Zirconium en fonction de la température [Fischer, 1964]

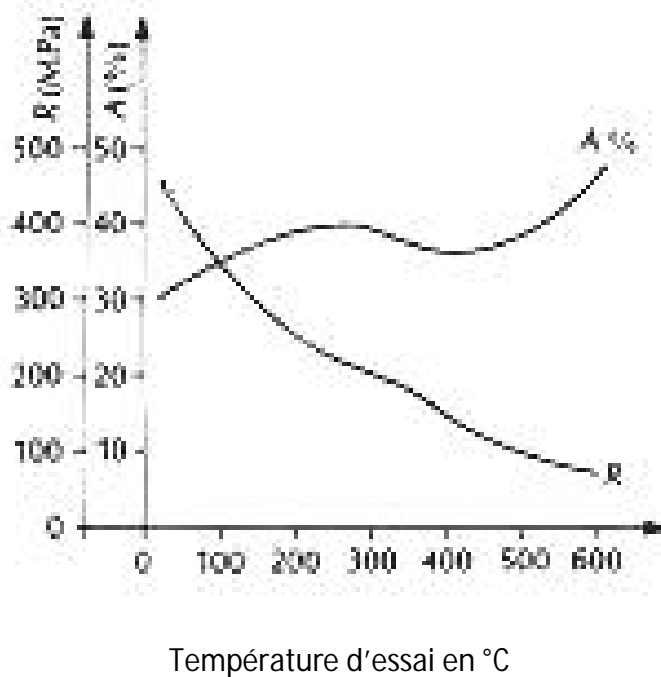


Figure N°7 : Influence de la température d'essai sur la charge de rupture et sur l'allongement à la rupture en traction, dans la direction transverse de matériau recristallisé en Zircaloy 4 [D. Charquet M560].

La figure 7 résume l'influence de la température sur les caractéristiques de traction du Zircaloy 4: on notera un léger durcissement pour le matériau aux températures intermédiaires [D. Charquet M560].

II.1.3. Propriétés mécaniques du Zirconium :

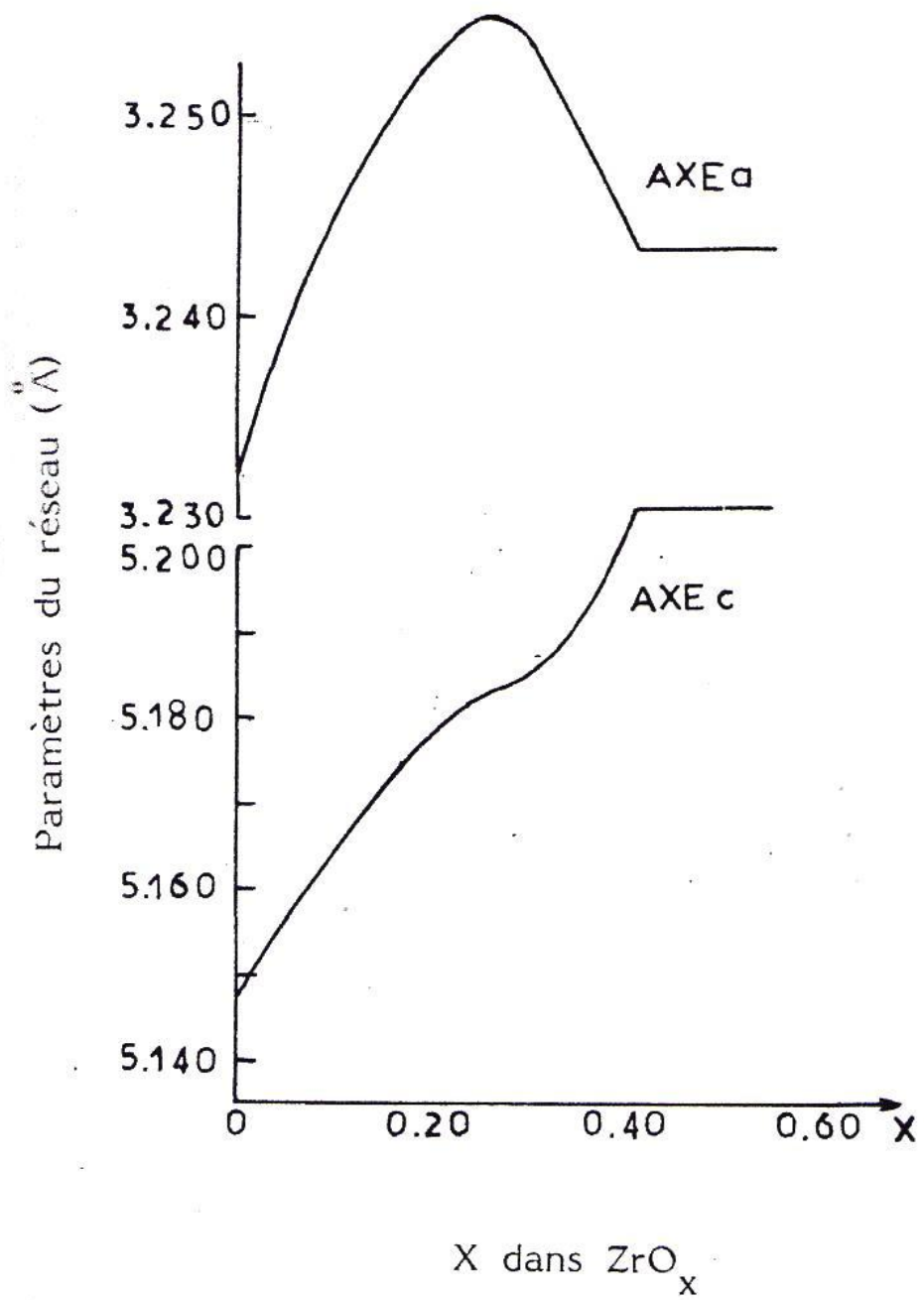
Les propriétés mécaniques du Zirconium non allié sont très influencées par la teneur en impuretés du métal en particulier l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Ces éléments en s'introduisant dans les sites interstitiels provoquent une légère déformation du réseau. Pour le cas de l'oxygène et l'azote cette influence est représentée par les courbes de la figure 8.

La déformation du réseau s'accompagne de très importantes modifications des caractéristiques mécaniques : dureté, limite élastique et charge de rupture augmentent, tandis que l'allongement et résilience diminuent.

L'oxygène est important à contrôler dans le métal suivant les caractéristiques mécaniques qu'on désire obtenir. Il est fortement lié au Zirconium, il occupe les sites octaédriques avec une solubilité de l'ordre de 30 % [Pujol, 1994], il est considéré comme élément d'alliage, sa teneur se situe entre 900 et 1600 ppm. [Michel Colombié et Coll].

L'oxygène permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques de manière importante, il a un effet de renfort sur le matériau [Tresco, 1953].

Tandis que l'azote à cause de son influence néfaste sur la résistance à la corrosion du métal, il doit être maintenu à une teneur la plus faible possible (inférieure à 65 ppm) et c'est surtout l'oxygène qui est utilisé. Cette amélioration de la résistance mécanique à température ambiante par addition d'oxygène n'est pas stable à température élevée à cause du phénomène de diffusion, les caractéristiques tendent vers celles du métal pauvre en oxygène [D.L .Douglas, AIEA 1971].



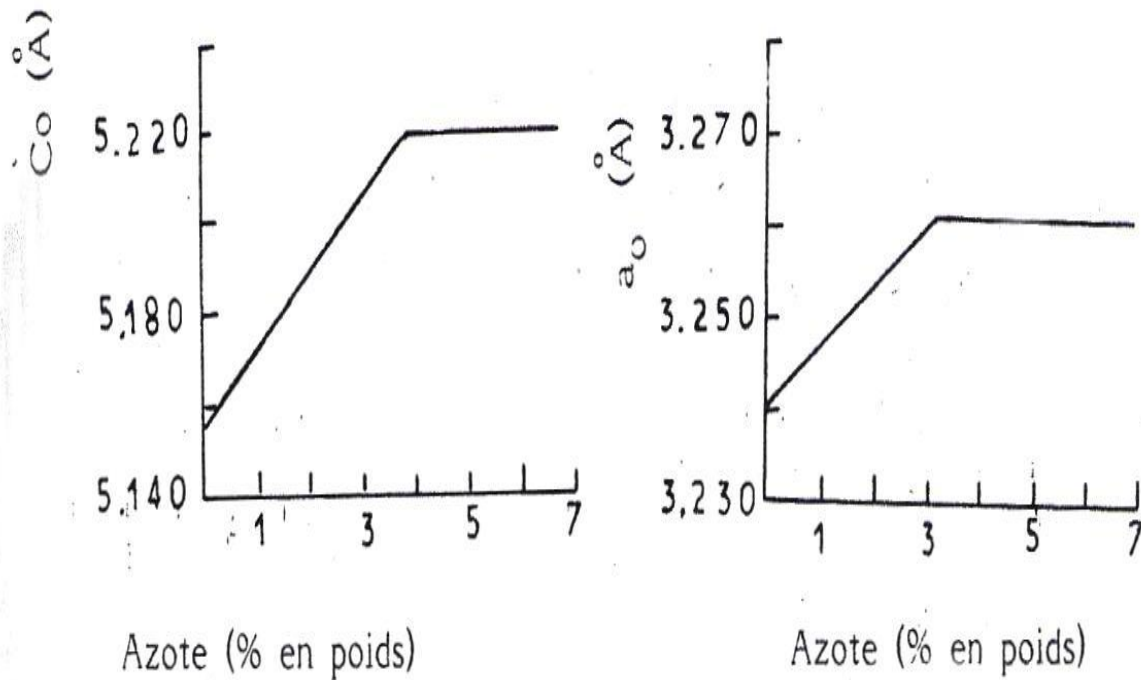


Figure N°8 : influence d l'oxygène et l'azote sur les paramètres de maille du Zirconium (D.L .Douglas, AIEA 1971)

Pour le cas de l'étain, c'est le contraire, de faible addition de cet élément augmente fortement la résistance mécanique du Zirconium, mais cette amélioration se maintient relativement à température élevée (Figure N° 9), c'est le cas aussi du fer, du chrome et du niobium, éléments qui sont utilisés pour améliorer la tenue mécanique à chaud du Zirconium (D.L. DOUGLAS.1971). Ces éléments présentent en plus une section efficace d'absorption aux neutrons thermiques raisonnables, la condition pour laquelle doivent répondre pour être incorporé dans le Zirconium destiné pour son application comme matériau de structure dans une centrale nucléaire.

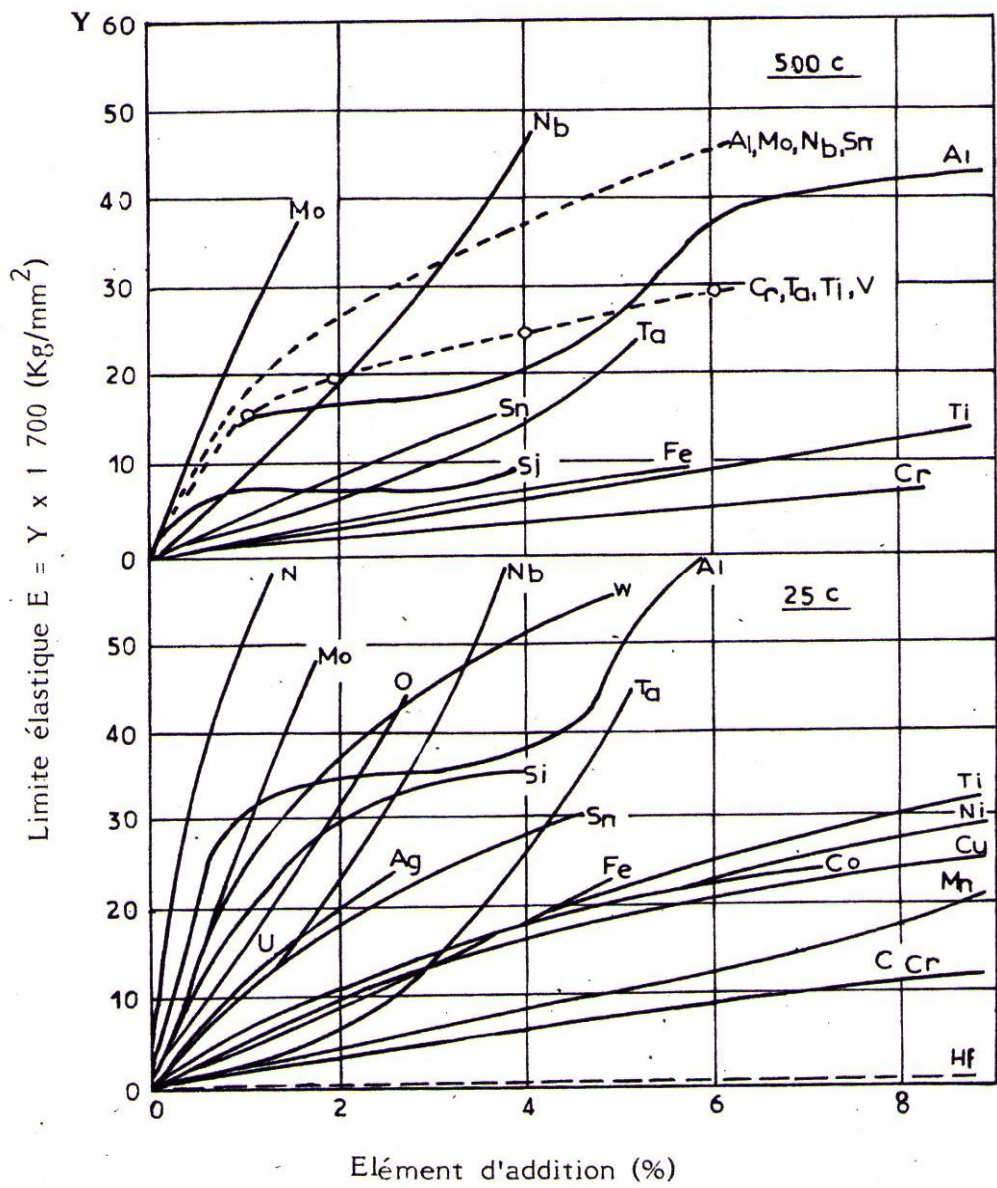


Figure N°9 : effet des éléments d'addition sur la limite élastique du zirconium à 25° et 500°C (Lustman. B et Goudwinn. O.G, reactor handbook, 1960)

La détérioration des propriétés mécaniques du Zirconium est surtout observée lors de l'absorption de l'hydrogène provenant de l'oxydation par l'eau et de la contamination par le carbone des creusets en graphite. Ces éléments dont l'excès précipite sous forme d'hydrure (ZrH_2) et de carbure (ZrC) doivent être maintenu dans le Zirconium et ses alliages à des teneurs faibles (hydrogène max 25 ppm, carbone max 270 ppm).

Pour le cas de l'effet de l'irradiation sur le Zirconium, la caractéristique la plus influencée est la limite élastique. La ductilité diminue et la résistance à la rupture augmente, mais moins fortement. Pour le métal écroui les variations sont moins importantes que sur le métal recuit (J. HERENGUEL, 1962)

II.1.3.1 Dureté :

Des exemples de valeurs de dureté sont donnés dans le tableau N°4, montrant les influences de la texture, de la vitesse de trempe, de la teneur en oxygène et de l'écrouissage. La trempe a un effet durcissant faible, à comparer à d'autres matériaux

Matériau	Dureté HV
Tôle zircaloy recristallisée	
Axe selon direction normale	191
Axe selon direction transverse	159
Axe selon direction longitudinale	157
Barre Ø 25 en zircaloy trempée en eau depuis β	
A 1mm de la surface	230
A 2mm de la surface	210
A 3mm de la surface	195
A 5mm de la surface	175
A 8mm et au-delà	160
Zircaloy	
A 1000 ppm oxygène	160
A 5000 ppm oxygène	270
A 10000 ppm oxygène	400
A 20000 ppm oxygène	550
Tôle zircaloy	
Recristallisée	200
Ecrouie de 20 %	233
Ecrouie de 40 %	252
Ecrouie de 60 %	261
Ecrouie de 80 %	267

Tableau N°4 : Dureté Vickers à 25°C [M. Colombié et Coll, 2008]

II.1.3.2. Caractéristiques de traction :

Quelques caractéristiques sont données dans le tableau N°5, il montre l'influence de l'essai de traction sur du Zirconium non allié, la charge de rupture est plus faible dans le sens transversal que dans le sens longitudinal et inversement pour la limite d'élasticité, à partir de 100°C l'influence de la température devient appréciable.

Type de métal	Charge de rupture (MPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Allongement à rupture (%)
Zirconium ultra pur recristallisée L	230	80	30
spécification ASTM B 353-83 tubes nucléaires caractéristiques minimales			
Zr nucléaire non alliée	296	138	25
Zircaloy-2, Zircaloy4 recuit	413	241	20
Zr – 2,5Nb	448	310	20
Spécification ASTM B 351-81 pour barre et fils caractéristiques minimales			
Zircaloy-2, zircaloy4 recuit Temp ambiante	413	241	14
316°C	214	103	24
Spécification ASTM B352-79 pour tôles et feuillets caractéristiques minimales			
Zr nucléaire recuit température L	296	138	18
ambiante T	296	205	18
Zircaloy-2/L } température	400	241	25
Zircaloy-4/T } ambiante	386	303	25
recuite 288°C L	186	103	30
T	179	120	30
Ecroui à froid température L	510	344	15
ambiante T	510	385	15
Zr-2,5Nb température L	448	310	20
recuit ambiante T	448	344	20

Tableau N°5: Caractéristiques de traction du Zirconium et de ses alliages [M Colombié et Coll, 2008].

II.1.3.3. Fluage :

A partir d'une certaine valeur de contrainte, le fluage du Zirconium à température ambiante n'est pas nul, ceci est dû à sa structure hexagonale qui n'a pas à proprement parler de limite élastique et que l'on évolue par la limite conventionnelle à 0,2 % de déformation plastique, d'autre part le Zirconium présente un comportement à la fatigue comparable à celui de la plupart des alliages ferreux (limite de fatigue à 107 cycles égale à 45-55 % de la charge de rupture).

II.1.3.4. Fatigue :

De nombreuses variantes interviennent dans les conditions d'essai, car les matériaux sont souvent différents.

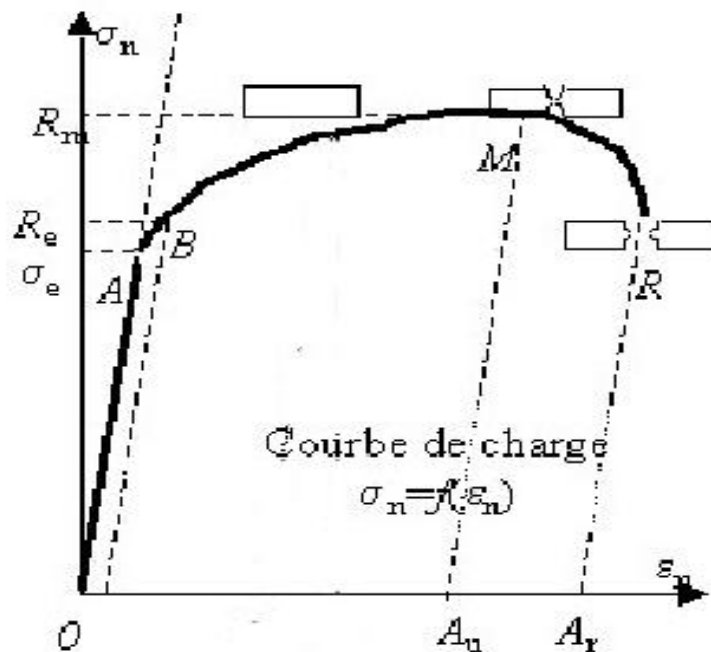


Figure N°10 : courbe de charge $\sigma_n = f(\varepsilon_n)$ [J.C Charmet, 1998]

- Un domaine élastique

OB caractérisée par une très forte pente (module d'Young E) correspondant à une déformation élastique maximale. La fin du domaine élastique est caractérisée par la limite élastique conventionnelle R_e (point B) correspondant à un allongement plastique permanent résiduel ε_P de 0,2%.

- Un domaine d'écoulement plastique

BM caractérisée par l'allongement plastique uniformément réparti Au et la résistance ultime la traction Rm. La déformation plastique reste homogène sur le corps de l'éprouvette. Tous les tronçons de l'éprouvette se déforment de la même manière et la réduction d'aire de section droite qui en résulte est la même quelque soit la section droite considérée. C'est le domaine de plasticité

II.1.3.5.Résilience :

Pour le Zr.702 non allié, les valeurs de résilience varient dans un domaine très large.

Influence	Résilience j/cm²
Sens du prélèvement : L T	27
T L	73
Traitement final : en α recristallisé	160
en $\alpha + \beta$	40
en β et soudure	25
Hydrogène : 5ppm	80
25ppm	27
50ppm	15
Oxygène : 1000 ppm	15
2000 ppm	8
Température à -100°C	16
à 25°C	18
à 100°C	27
à 200°C	67
à 300°C	140

Tableau N°6 : Essai de résilience sur éprouvette KCV pour du Zirconium, nuance 702 [Michel Colombié et Coll, 2008].

II-2.Effets des éléments d'alliage :

II-2.1.L'étain :

Présent, en occupant le site interstitiel de la maille cristalline, l'étain contribue à augmenter les caractéristiques mécaniques de l'alliage et influe sur la cinétique de corrosion [Thomazet et al, 1998].

II-2.2.Le fer et le chrome :

Ces éléments sont présents sous forme de précipité, composé intermétallique du type $Zr (Fe,Cr)_2$ de structure hexagonale [Tresco, 1990].

L'ajout de ces éléments au Zirconium, améliore sa tenue à la corrosion [Lemaignon, 1998], permettent aussi de limiter la croissance des grains lors des traitements de recristallisation favorisant ainsi ses propriétés mécaniques [Grange, 1997]. Ils influencent les sites de formation des hydrures [Bertolino, 2003]. Enfin, ils stabilisent la phase bêta de l'alliage. Ces éléments sont appelés éléments bêtagènes, ils élargissent le domaine d'existence de la phase bêta.

II-2.3.Influence de l'oxygène :

Comme il a été expliqué avant, l'oxygène est considéré comme un élément d'alliage améliorant les propriétés mécaniques, à titre d'exemple, une addition de 0,1% conduit à une augmentation de la limite d'élasticité de 130MPa [Tricot, 1990]. L'oxygène, à cause de sa grande mobilité, est à l'origine du phénomène du vieillissement dynamique des alliages de Zirconium, observé aux températures variant entre 200 – 450°C [Prioul, 1995].

Cet élément est dit alphagène, élargit le domaine d'existence de la phase alpha.

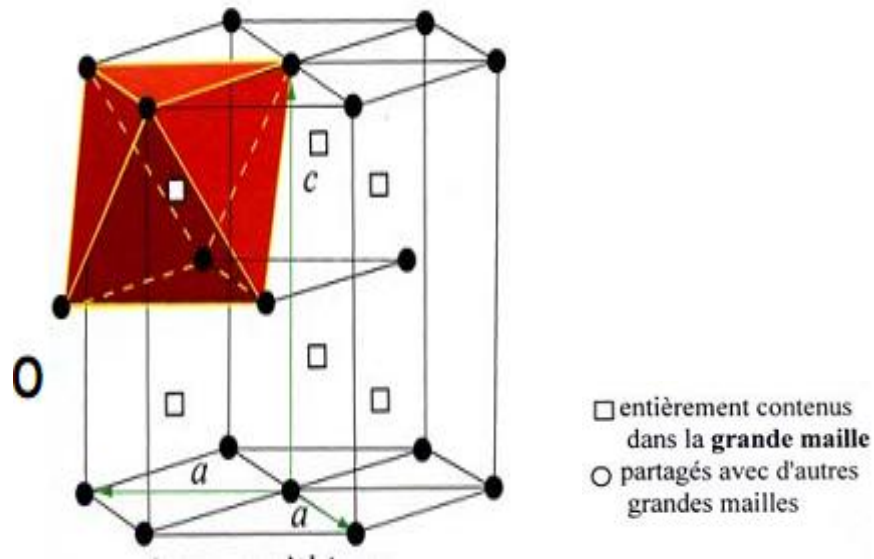


Figure N°10 : 06 sites tétraédriques par grande maille. L'oxygène s'insère dans les sites octaédriques $r[\text{O}] = 0,060 \text{ nm}$.
[Feugas et Conforto]

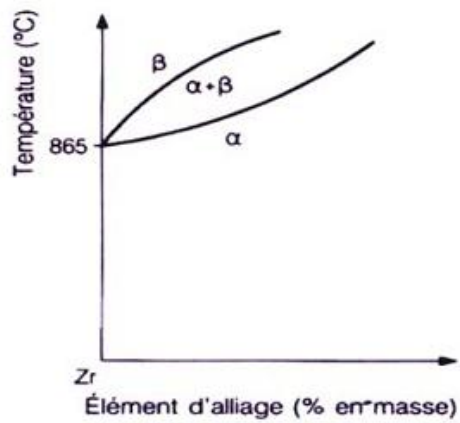


Figure N°11 : Effet d'un élément alphagène sur le domaine d'existence de la phase alpha
 $\alpha\text{-Zr}(\text{O}, \text{Sn}, \text{Hf})$ [Arm, 1977]

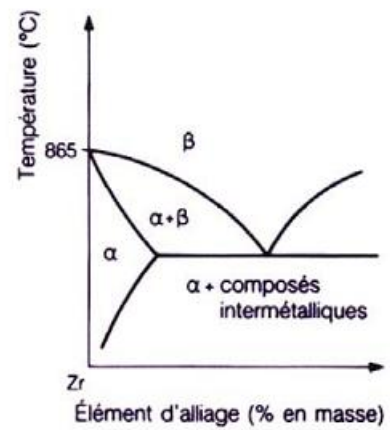


Figure N°12 : Effet d'un élément bêtagène sur le domaine d'existence de la phase bêta
 $\beta\text{-Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni})$ [Arm, 1977]

L'encrage rapide des dislocations par l'oxygène se traduit par une augmentation de la contrainte d'écoulement, une chute de la ductilité et une baisse de la vitesse de fluage, cependant, les phénomènes de vieillissement sont éliminés par l'irradiation qui cause l'ancrage des atomes d'oxygènes dans les lacunes et cause aussi une augmentation de la vitesse de fluage [Prioul, 1995]. A température ambiante, la solubilité de l'oxygène dans le Zr- α est de 30 % atomes.

La grande affinité du Zr pour l'oxygène à toute température conduit à la formation d'une couche passive de Zircone ZrO_2 sur la paroi externe des tubes de gainage [R. Berat, 2001].

La Zircone pure ou l'oxyde de Zirconium se présente sous trois structures cristallines à pression atmosphérique, le tableau N°7 donne les valeurs et les caractéristiques de maille pour ces différentes structures. On note que les valeurs des paramètres de maille varient d'un auteur à un autre, Smith, dans ses travaux compare les valeurs trouvées de la structure cristalline de la Baddeleyte (Zircone monoclinique) aux valeurs obtenues par Mac Culough [Smith, 1965]

D'autres chercheurs comme Jomard, procède à une étude numérique de la Zircone et la compare à ses résultats expérimentaux [Jomard, 1998]

Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille
Monoclinique	P2 ₁ /c	a = 5.156 Å b = 5.191 Å c = 5.304 Å β = 98.9°
Quadratique	P4 ₂ /nmc	a = 5.094 Å c = 5.177 Å
Cubique	Fm3m	a = 5.124 Å

Tableau N°7 : Description cristallographique des phases de Zircone stable sous pression normale [Steven – 1986]

Le groupe d'espace cristallin regroupe l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel, auxquelles s'ajoutent les opérations de translation. L'existence de 230 groupes d'espace, qui représentent toutes les combinaisons possibles de réseaux et d'opérations de symétrie.

Des mesures ont été faites concernant la limitation monoclinique/quadratique, on a constaté que la température de transformation n'est pas la même au chauffage et au refroidissement, il apparaît une courbe d'hystérésis thermique. Le tableau N°8 donne les valeurs de transition réalisées. [Debuigne, 1966]

Méthodes	Températures de transformation en °C			
	monoclinique → quadratique (chauffage)		quadratique → monoclinique (refroidissement)	
	Début	Fin	Début	Fin
ATD	1135	1205	1037	925
DRX	1130	1200	1025	950
Dilatométrie	1180	1210	1060	925

Tableau N°8: Température de transition pour les transformations Monoclinique et quadratique [Debuigne, 1966]

II-2.4. Influence de l'hydrogène :

Elément introduit d'une manière non volontaire dans le matériau au cours de la fabrication ou pendant son utilisation dans un milieu hydrogéné.

Au cours de la réaction d'oxydation de la gaine par l'eau du circuit primaire, l'hydrogène qui en résulte va diffuser dans l'alliage du Zirconium et être présent dans la matrice soit en solution, soit sous forme d'hydrure.

Les atomes d'hydrogène sont situés sur les sites tétraédriques dans la matrice, leurs interactions avec les atomes d'oxygènes favorisent une solubilité croissante des atomes dans le Zr- α jusqu'à une certaines teneurs en oxygène, puis au contraire, la solubilité de l'hydrogène diminue pour les fortes teneurs en oxygène [Yamanaka 1997].

L'hydrogène influence le comportement viscoplastique du matériau, la vitesse de fluage du matériau est ralentie par effet inhibiteur de l'hydrogène sur la restauration statique de l'érouissage pour des températures de 470°C à 520°C [Bouffieux 2000]

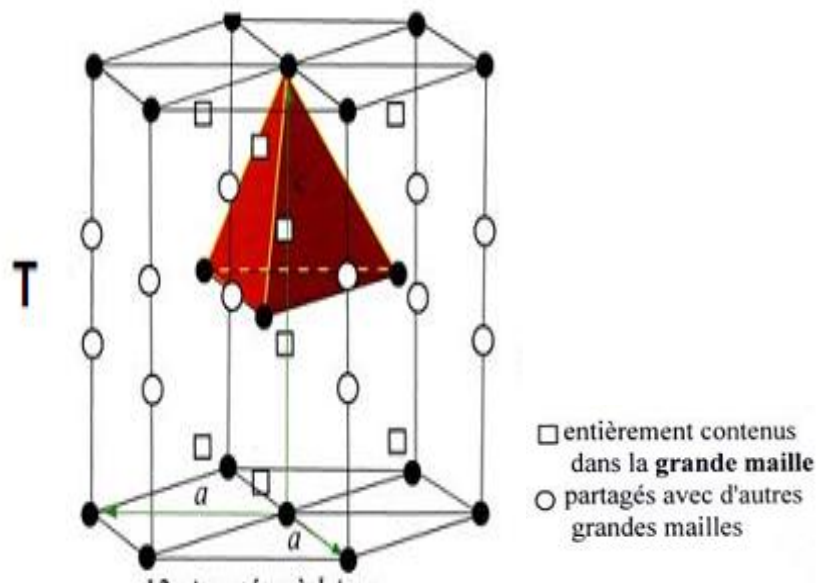


Figure N°11 : 12 sites tétraédriques par grande maille. L'hydrogène s'insère dans les sites tétraédriques : $r[\text{H}] = 0,046 \text{ nm}$
 [Feugas et Conforto]

II.3. Propriétés chimiques du Zirconium :

II.3.1. Propriétés cristallographiques :

A pression atmosphérique, la Zircone ZrO_{2-x} est sous stœchiométriques en oxygène. Trois formes polymorphiques peuvent être rencontrées suivant la température

- α -ZrO₂ structure monoclinique stable à température inférieure à 1205°C
- β -ZrO₂ structure quadratique stable entre 1205° et 1525°C
- γ -ZrO₂ structure cubique stable aux températures supérieures à 1525°C

Ces trois variétés polymorphiques sont relativement proches d'un point de vue cristallographique, le passage d'une structure à l'autre ne nécessite que des déplacements atomiques très faibles. Une légère modification de la symétrie par distorsion progressive de la maille cubique peut entraîner cette transformation allotropique.

II.3.2. Résistance à la corrosion :

Le processus de corrosion des alliages de Zirconium dans l'eau sous pression peut être divisé en deux parties :

- Partie prés-transitoire : L'épaisseur d'oxyde augmente proportionnellement en $t^{1/n}$ où $n=2$ ou 3 .
- Partie poste transitoire : L'épaisseur d'oxyde augmente linéairement avec le temps [Cox et al. 1998].

La vitesse de corrosion des alliages de Zirconium dépend aussi de la composition chimique et de la microstructure, une diminution de la teneur en étain augmente la résistance à la corrosion de l'alliage zircaloy-4 [Charquet 1998].

Autre facteur, une augmentation de la fraction volumique en précipités, fait augmenter la résistance à la corrosion [Crarzarrolli et al. 1995].

L'addition du fer et du chrome au Zirconium améliore nettement sa résistance à la corrosion à haute pression de vapeur [IAEA, 1998].

L'hydrogène précipité en hydrure affecte la cinétique de corrosion en la multipliant par 1,3 à 1,5 [Blat, 2002].

II.3.3. Influence de l'irradiation :

La création de défauts engendrés par l'irradiation neutronique vont faire obstacle aux mouvements des dislocations et provoquent le durcissement du matériau (diminution de la ductilité), cette irradiation va modifier l'activation des systèmes de glissement. Les scissions cinétiques étant plus élevées et leurs hiérarchies va subir un changement. La déformation plastique à 350°C se produit par canalisation des dislocations qui a lieu suivant les plans de base par sollicitation de traction sens travers et de pression interne, dans les plans prismatiques et pyramidaux pour les sollicitations de traction axiale [Onimus, 2003].

II.3.4. Sécurité :

Le Zirconium et ses alliages sont non toxiques et ne nécessitent donc pas de précautions spéciales. Par contre, il présente un caractère pyrophorique lié à des réactions très exothermiques avec les éléments environnants comme l'oxygène. Les pièces présentant un rapport surface/poids élevé peuvent s'enflammer à haute température. Les poudres, les copeaux d'usinage, les éponges fines ou les poudres grossières et sèches peuvent facilement s'enflammer au contact d'une source de chaleur ou d'une étincelle. C'est pourquoi les utilisations du Zirconium en métallurgie des poudres sont limitées. La combustion peut aussi bien se produire dans l'air que dans l'azote ou le gaz carbonique. Une solution consiste à placer ces produits dans une quantité importante d'eau. Les poudres de diamètre inférieur à 10µm peuvent spontanément exploser dans l'air en raison de leur grande pyrophoricité. En cas de feu, l'eau, le CO₂ ou le SO₂ sont à proscrire. Il faut utiliser du sable sec ou du chlorure de sodium [Agence Rhône Alpe, 1998].

II.4. Conclusion :

Le Zirconium présente une excellente résistance à la plupart des agents chimiques, mais il est à signaler que de faibles quantités d'impuretés présentes dans le milieu peuvent entraîner des dégradations importantes du métal par destruction du film passif.

L'industrie nucléaire est le principal domaine d'utilisation du Zirconium et de ses alliages, son faible rayon de capture de neutrons, ses propriétés mécaniques et sa grande résistance chimique en font un candidat idéal pour des applications au cœur des réacteurs.

Chapitre III :
INFLUENCE DE
L'HYDROGENE SUR
LES PROPRIETES DU
ZIRCONIUM ET DE
SES ALLIAGES

III-1. Introduction :

La fragilisation par hydrogène peut se manifester sous diverses formes, dépendante de plusieurs paramètres tels que :

-L'introduction de l'hydrogène dans le matériau au cours de l'élaboration ou lors d'opérations de transformation et de mise en œuvre (traitement thermique, soudage).

-Hydrogène produit par des réactions électrolytiques (traitements de surface)

-Milieu environnant (gaz, milieux aqueux)

-Sollicitation mécanique (dynamique, cyclique).

Il faut noter que les solutions apportées aux problèmes de fragilisation par hydrogène ne sont jamais définitives et ce, pour des raisons économiques ou de sécurité.

III-2.Effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique :

Entre 25° et 400°C, la présence d'hydrogène conduit à un adoucissement de la contrainte de l'écroutissage en traction est fortement dépendante de la teneur en oxygène.

La formation plastique est en grand partie assurée par la mobilité dislocation vis

La simulation atomique a permis de montrer que l'oxygène et l'hydrogène se repoussent à très courte distance dans le réseau Zr- α .

La présence de l'hydrogène dans les sites tétraédriques au voisinage d'une dislocation est susceptible de diminuer le nombre de sites octaédriques disponibles pour l'oxygène [Feagas et E. Conforto, 2009].

III-3.Solubilité de l'hydrogène et mobilité :

D'une manière aléatoire, les atomes d'hydrogènes s'insèrent en solution solide dans le Zr- α . Afin de connaître le rôle de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques, il est impératif de connaître les limites de la solubilité de cet élément dans le matériau.

Le diagramme suivant Zr- α , montre que celle-ci est très faible à la température ambiante que rapidement se forment des hydrures ZrH_x. Dans les conditions d'équilibre, la limite de la solubilité de l'hydrogène obéit à la loi d'Arrhenius

$$L_S = L_{S0} \cdot \text{Exp}(-Q/RT)$$

Avec

- L_S : limite de solubilité
- Q ; énergie d'activation
- T : température absolue
- R : constante des gaz parfaits

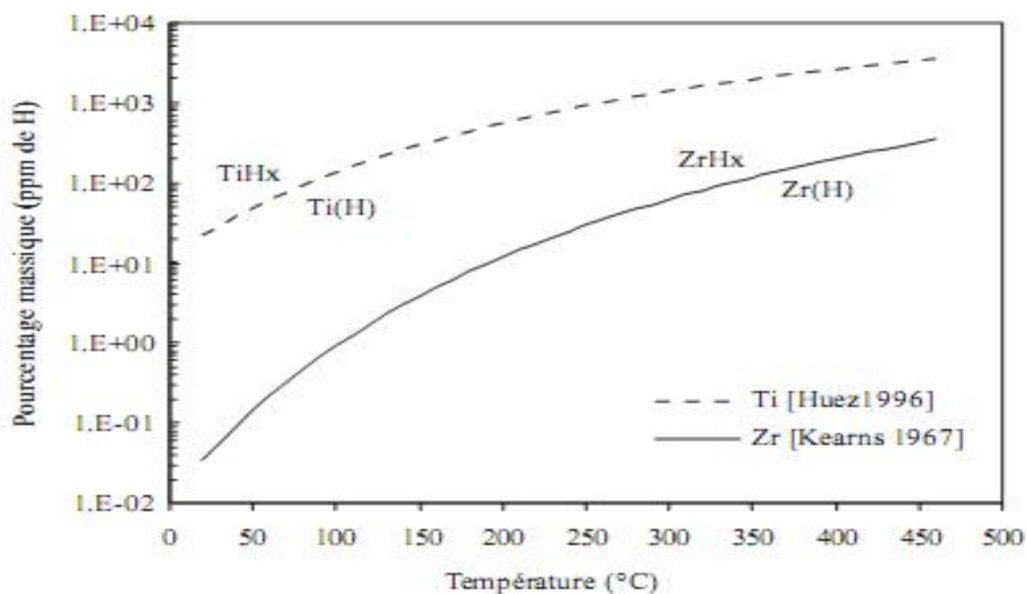


Figure N°14 : Limite de solubilité de l'hydrogène pour le Zirconium [Feagas et E. Conforto, 2009]

Dans le cas des alliages de Zirconium, les éléments d'addition Fe, Ni et Nb ne semblent pas affecter la solubilité de l'hydrogène, contrairement à l'étain et le chrome qui provoquent le phénomène inverse. D'autres éléments agissent aussi, tels que le molybdène qui fait augmenter la solubilité de l'hydrogène alors que le fer et le manganèse font diminuer celle-ci.

La présence de l'hydrogène en solution conduit à une distorsion anisotropique de la maille. La présence d'hydrogène affecte aussi les propriétés d'élasticité, diminution du module de Young E et de cisaillement μ . L'influence de l'hydrogène ne dépend pas de la température. La mobilité de l'hydrogène obéit à un mécanisme de migration purement interstitielle [Feagas et E. Conforto, 2009].

III.4. Rôle de l'hydrogène :

Une fissure préexistante est un endroit privilégié pour la formation d'hydrure dans le matériau. On observe une détérioration locale au cœur de l'hydrogénation, une forte concentration d'hydrure localisée se fragmente et se détache de la surface sous forme d'une poudre très fine (diamètre moyen $50\mu\text{m}$), provoquant ainsi l'apparition des trous.

Avec des moyens techniques adéquats, tel que la micrographie optique, effectuée sur la surface juste après hydrogénation, on observe un réseau de fissures localisées, des distorsions existent au niveau du réseau favorisant le mécanisme de fissuration associés à l'hydrogénation et amplifie la désorption de l'hydrogène au niveau des imperfections structurales [. Thèse, Ghardaia Algérie, 2007].

III.5. Origine et diffusibilité d'hydrogène dans le Zirconium

(Problème des centrales nucléaires)

L'hydrogène qui diffuse dans le matériau des tubes de gainage peut provenir de différentes sources [Zhang 1993], [Lee 2002] :

III.5.1.Sources externes

- a) La corrosion de la gaine par l'eau du circuit primaire : dû à l'hydrogène dissout dans l'eau du circuit primaire.
- b) La radiolyse de l'eau : l'eau est soumise à un rayonnement intense, constituée de neutrons et de rayon gamma engendrés par la réaction de fission de l'uranium se décompose en oxygène et en eau oxygénée.

III.5.2.Sources Internes

- a) L'hydrogène contenu dans les pastilles de combustion.
- b) L'humidité absorbée par la pastille de combustion.

III.5.3.Coefficient de diffusion :

Le mécanisme de diffusion concerne à la fois le métal du tube de gainage (Zr), l'oxyde (la couche externe du Zirconium) et l'eau qui corrode [Nortwood 1983] est régi par l'équation suivante :

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

Avec

- $D_H = 2,17 \exp(-8380/RT)$
- J : flux d'hydrogène
- C_x : concentration de l'hydrogène en solution au point x
- D_H : coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal
- Q^* : chaleur de transfert de l'hydrogène dans le métal
- V^* : volume de transfert de l'hydrogène dans le métal
- R : constante des gaz parfaits ($R = 1,9868 \text{ cal/mole } ^\circ\text{C}$)
- T : température ($^\circ\text{C}$)
- σ : Concentration de traction

Selon cette équation, l'hydrogène diffuse vers la zone où, la concentration d'hydrogène est plus faible, la température est la plus basse et enfin là où la contrainte est la plus élevée.

La vitesse de diffusion de l'hydrogène varie suivant la température et la matière, elle est de 108 fois plus faible dans l'oxygène que dans la matrice Zr- α et 102 fois plus faible dans l'hydrure que dans la matrice Zr α [Blat , 2002]

Si FH désigne la fraction d'hydrogène absorbé, elle caractérise le comportement du matériau lors de l'hydruration [Blat, 2002]. C'est le rapport de la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau ($H - H_{ini}$) à la quantité théorique libérée par la réaction de corrosion HT

$$FH = 100. \frac{H - H_{ini}}{HT}$$

Avec

- H teneur en hydrogène mesuré
- H_{ini} teneur contenue dans le matériau
- H_T teneur totale théorique libérée par le réacteur d'oxydation que l'on suppose absorbée par le matériau.

III.6 Chargement artificiel en hydrogène :

Il s'effectue de deux manières différentes:

1. Mise en présence de la matrice avec une quantité contrôlée d'hydrogène en cycle thermique sous vide jusqu'à absorption de tout l'hydrogène, technique utilisée par [Arsène, 1997 ; Puls, 1991 ; Westlake et Okers, 1970].

2. Immersion de la matrice dans une solution (par exemple du H_2SO_4) fournissant l'hydrogène, la quantité absorbée est reliée directement au temps d'exposition, méthode utilisée par [Prat et al, 1998 ; Pigoud et Guillaum, 1972 ; Yunchang et Koss 1985].

III.7 Les différents hydrures de Zirconium :

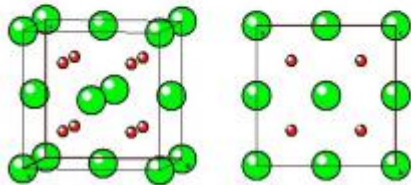
La saturation du matériau en hydrogène conduit à la formation de différentes phases appelés hydrures, qu'il existe deux phases stables de l'hydrure de Zirconium : l'hydrure δ et l'hydrure ϵ . Une autre forme d'hydrure est parfois observée lorsque la précipitation s'effectue dans des conditions hors équilibre c'est l'hydrure γ .

La précipitation conduit à une perturbation locale du réseau cristallin. [Espagno et al, 1960] utilisent la dilatation produite par la précipitation des hydrures pour déterminer la quantité de précipitation formée, le calcul des dilatations volumiques à été étendu aux axes cristallographiques du matériau.



Hydrure δ (Stable)

- **Teneur en H** : 56,71 %at - 66,67%at H
- **Structure cristallographique**
CFC, a = 0,478 nm



Hydrure ϵ (Stable)

- **Teneur en H** : > 63%at
- **Structure cristallographique**
Quadratique, a = 0,350 nm et c = 0,446 nm

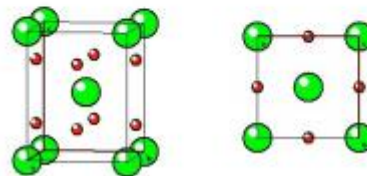


Figure N°15 : les deux phases stables des hydrures de Zirconium [Zhao Zhao, 2008].

Limite d'élasticité

Selon différentes sources bibliographiques, on peut affirmer que la limite d'élasticité du Zircaloy-4, à température ambiante est très peu ou pas modifiée par la présence d'hydrogène [Bai, 1991] [Arsène, 1997] [Grange, 1998], bien que ces études aient porté sur des matériaux fortement chargés en hydrogène, de 0 jusqu'à respectivement 200, 400 et 1400 ppm (Figure N°16). Étonnamment, même le matériau contenant 60 ppm d'hydrures « orientés » de [Bai, 1991] sollicité en traction à 20°C a une limite d'élasticité seulement 50 MPa plus faible que celui contenant 610 ppm d'hydrures non-orientés.

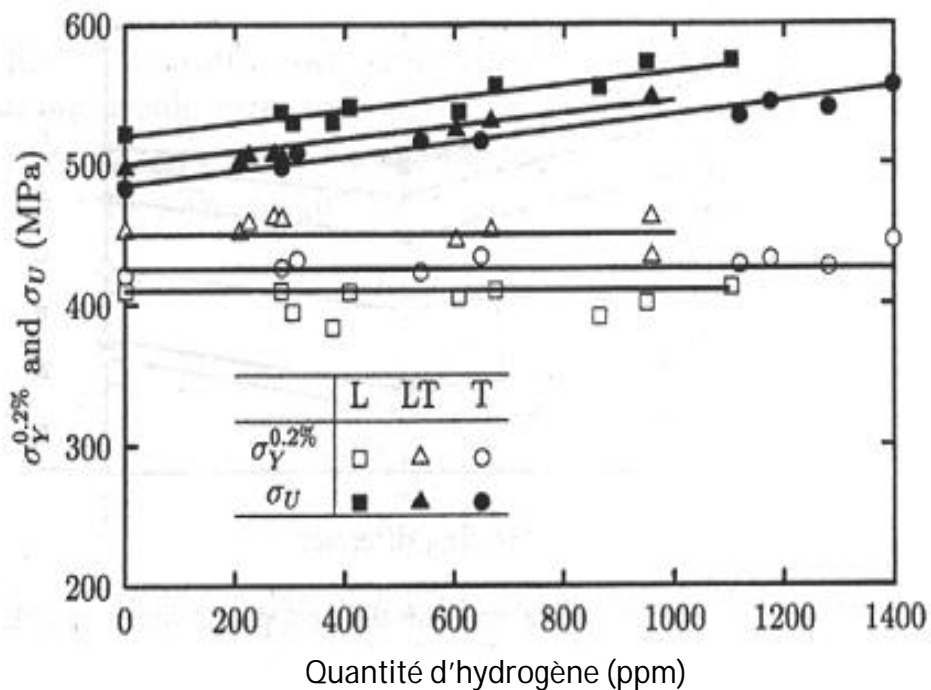


Figure N°16 : Effet de la teneur en hydrogène sur la limite d'élasticité et la résistance mécanique pour les trois directions testées, transverse, longitudinal (direction de laminage, 45° de ces deux directions) (Grange, 2000)

L'allongement :

D'après [Grange, 1998], l'allongement réparti (déformation conventionnelle correspondant à la charge maximale) diminue peu, de 1 à 3 % selon le sens de sollicitation, lorsque la teneur en hydrogène augmente (de 0 à 1400 ppm) (Figure N°17). Mais ce paramètre présente quelques inconvénients : il est difficile à mesurer à cause de la forme de la courbe qui présente un long plateau, il dépend de la vitesse de sollicitation et de la géométrie (imperfections) de l'éprouvette.

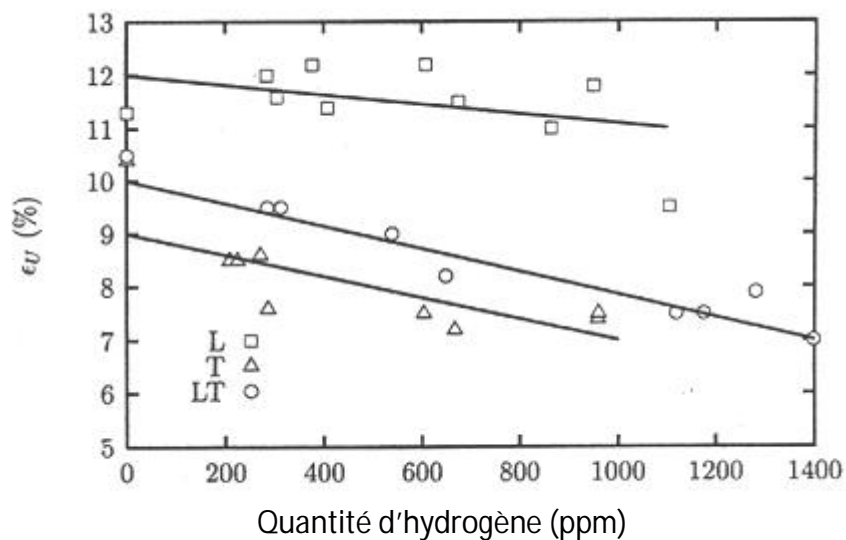


Figure N°17 : Effet de la teneur en hydrogène sur l'allongement réparti pour les 3 directions testées [Grange, 2000]

Quant à l'allongement à rupture, il est influencé par :

La teneur en hydrogène : l'allongement à rupture du matériau détendu à température ambiante diminue à partir de 700 ppm environ, puis il est quasiment nul à partir de 1000 ppm [Bai, 1991] ; dans les résultats de [Yagnik, 2004], l'allongement à rupture diminue linéairement jusqu'à 900 ppm.

D'un point de vue mécanique, l'irradiation induit une augmentation de la limite d'élasticité R_e , couplée à une fragilisation du matériau (diminution de la résistance maximum R_m et de la déformation à rupture ϵ_r). Malgré cela on constate, tant en traction sens travers qu'en sens long, que les allongements totaux dépassent les 10 %. Cela représente une chute considérable par rapport aux propriétés mécaniques initiales (Figure N° 18)

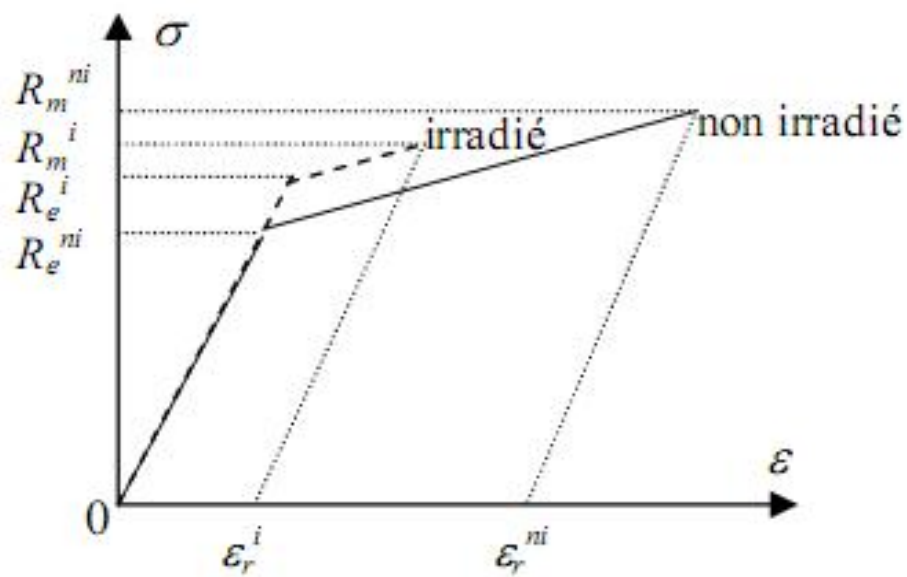


Figure N°18. Influence de l'irradiation sur la courbe contrainte-déformation [Extrait thèse, chap. IV].

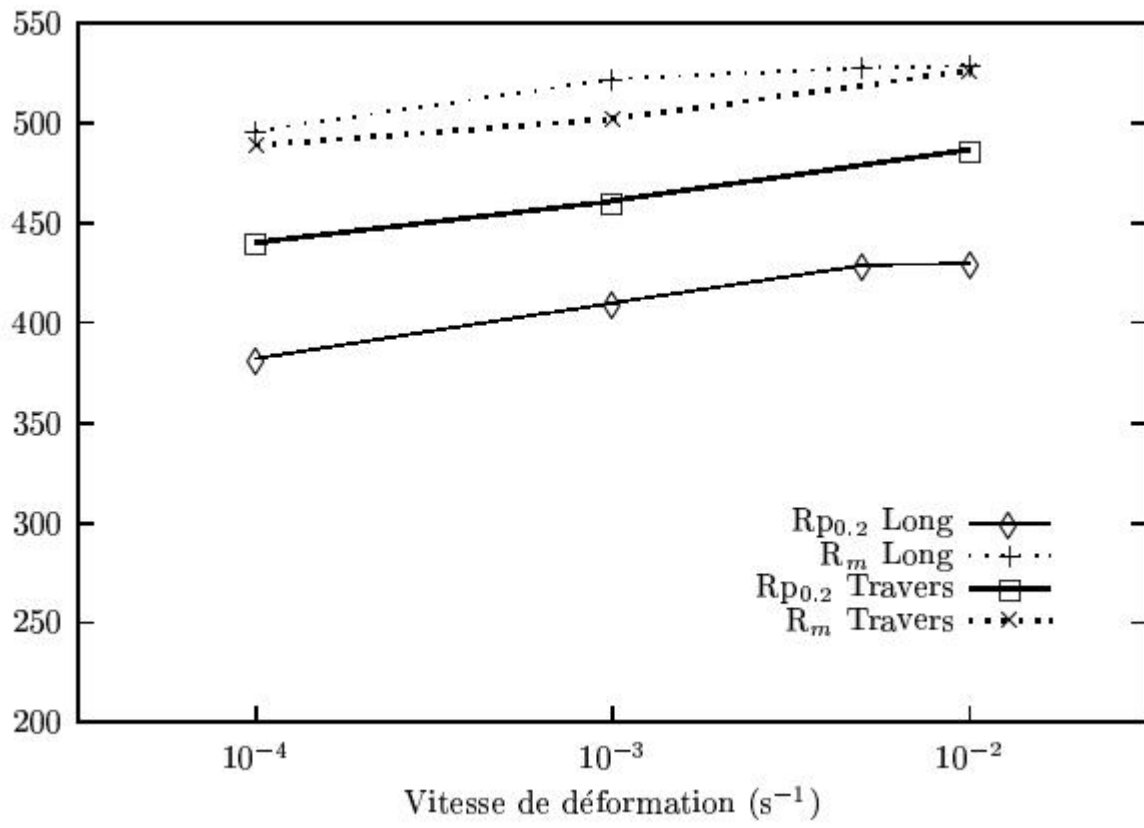


Figure N°19 Evolution des contraintes avec la vitesse de sollicitation à T=20°C [Grange, 2000].

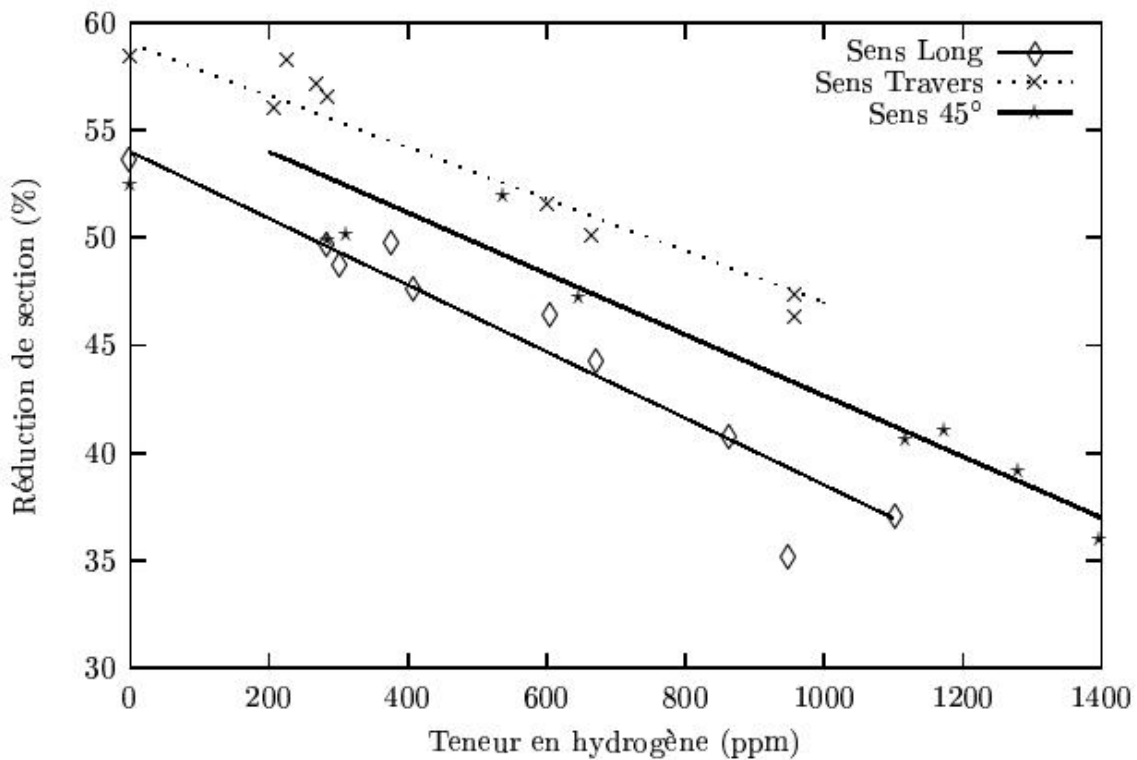


Figure N°20 Evolution de la ductilité des éprouvettes avec la teneur en hydrogène, pour trois directions de sollicitation dans le plan de l'échantillon à $T=20^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [Grange, 2000].

Endommagement des hydrures

Au cours d'essais in-situ, [Bai, 1991] a observé que dans le matériau détendu les cavités apparaissent en tête des hydrures. Elles restaient de faible taille jusqu'à la rupture, mais leur nombre augmentait au cours de la déformation, et c'est dans la zone de striction qu'elles étaient les plus nombreuses. Une analyse quantitative des mécanismes d'endommagement a été réalisée [Grange, 1998]. Il a procédé à un comptage manuel des cavités dues aux ruptures d'hydrures, sur des éprouvettes lisses, post-mortem et pour différentes positions axiales, donc pour différents niveaux de déformation. La corrélation de ces résultats avec la déformation plastique locale met en évidence que la déformation plastique est le paramètre permettant de décrire l'évolution de la formation de cavités. En-dessous d'un certain seuil de déformation, qui dépend de la teneur en hydrogène, aucune rupture d'hydrure n'est observée. Ce seuil se situe autour de 20 % de déformation plastique équivalente environ.

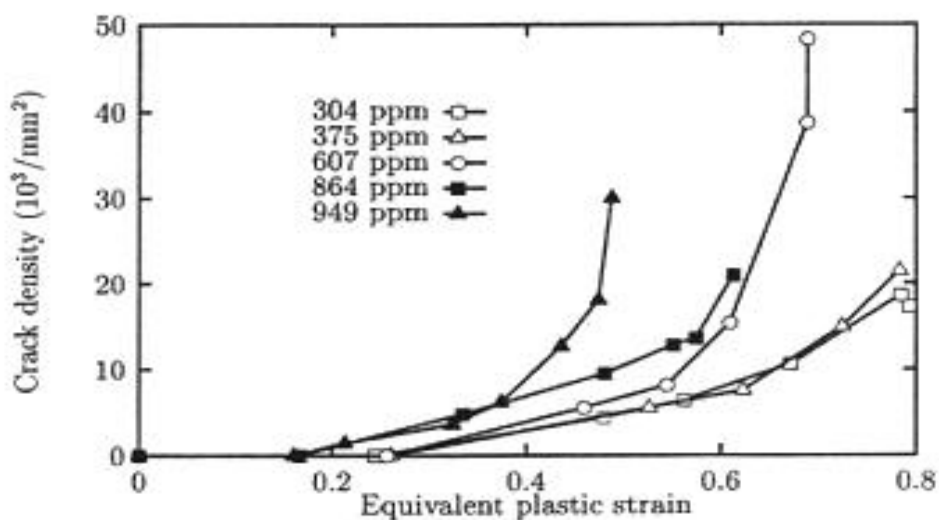


Figure N°21 : Cinétique de nucléation en fonction de la déformation plastique pour différentes teneurs en hydrogène [Grange, 2000].

D'après ses observations fractographiques, il existe une relation entre la teneur en hydrogène et les précipités de $Zr(Fe, Cr)_2$ dans le chemin de rupture. En effet, pendant l'absorption, l'hydrogène va diffuser d'abord dans les joints de grains et réagir avec les précipités de $Zr(Fe, Cr)_2$ pour former les hydrures, ces derniers fragilisant ainsi les précipités de phase de Laves. Lorsque la teneur en hydrogène est inférieure à 250 ppm, les phases de Laves agiraient comme site de nucléation de cavités. Pour les plus fortes teneurs, la fissure se propage préférentiellement dans les hydrures et conduit à une rupture fragile si les hydrures sont suffisamment larges. (Aude Racine, 2005)

III.8 Mécanisme de formation d'un hydrure δ :

La précipitation a lieu lorsque la limite de solubilité du matériau est atteinte localement. Mais les sites de germination sont mal déterminés. La diffusion de

l'hydrogène vers certaines régions du matériau pourrait être favorisée par des gradients de concentration, de température et de contraintes [Northwood et Kosaski, 1983].

L'état des contraintes locales est le facteur prédominant lors de la germination des hydrures [Perovic et al., 1992].

La formation de l'hydrure est régit par un processus auto-catalytique, la formation d'une plaquette très fine conduit à déformer localement la matrice du Zirconium. Cela entraîne une augmentation de la contrainte autour de l'hydrure, ce gradient va conduire l'hydrogène à diffuser vers cette plaquette. La teneur en hydrogène va donc augmenter encore et conduit à former un nouveau précipité proche de la première plaquette. Ce mécanisme est donc auto-entretenu, il conduit à la formation d'empilement de petites plaquettes d'hydrures par suite, si la teneur en hydrogène est suffisante, il peut y avoir coalescence de ces plaquettes pour former un hydrure plus massif [Perovic et al. 1992].

III.9 Les facteurs influençant la précipitation :

Nombreux sont les facteurs permettant de modifier les sites de précipitation et le mode croissance des hydrures [Westlake, 1992]

On recense deux types :

Métallurgiques :

- Concentration en interstitiels (oxygène, hydrogène...) [Yamanaka et al., 1989 ; Yamanaka et al., 1997].
- Contraintes résiduelles et déformations plastiques résiduelles, souvent liées à l'état métallurgique (recristallisé, détendu ;..) [Provic et al., 1981 ; Bai et al., 1994].
- Texture [östberg, 1971].
- Phase [Provic et al., 1983 ; Provic et Weatherly, 1984].

Mécaniques :

- Contraintes appliquées [Ells, 1970 ; Hardie et Shanahan, 1975]
- Température [Bai, 1996]

L'interaction entre ces différents facteurs va conduire à déplacer les équilibres de solubilité de l'hydrogène dans la matrice. Ils vont aussi conduire à favoriser certains sites de précipitation. Enfin, ils vont orienter les hydrures dans le matériau.

III.10-Propriétés mécaniques

La présence de l'hydrogène affecte les propriétés mécaniques, notamment une diminution du module d'Young E et de cisaillement μ .

La mobilité de l'hydrogène obéit à un mécanisme de migration purement interstitielle [Feagas et E. Conforto, 2009].

La limite d'élasticité du Zr-4, à température ambiante n'est pratiquement pas modifiée par la présence d'hydrogène [Bai, 1991].

La charge à rupture augmente légèrement (environ 20 MPa) jusqu'à une teneur d'environ 700ppm à température ambiante et diminue ensuite. Elle varie de 460 MPa pour 1600 ppm à 550 MPa pour 750 ppm, pour des matériaux de type tôle mince (0,5 mm) détendu à 20°C [Bai, 1991].

Pour le Zr-4 détendu de 700ppm, représente le début du seuil de transition fragile-ductile, seuil qui s'étale de 700 à 1050ppm environ [Bai, 1991]

Une augmentation linéaire à rupture avec la charge en hydrogène est observée jusqu'à 1400 ppm [Grange, 1998]. Le renforcement observé peut être expliqué par effet composite, les hydrures étant considérés comme particules durcissantes [Prat, 1998] [Hung, 1994].

L'allongement à rupture (déformation conventionnelle correspondant à la charge maximale), diminue peu, 1 à 3 % selon le sens de la sollicitation lorsque la teneur en hydrogène augmente (de 0 à 1400 ppm) [Grange, 1998].

III.11- Mécanisme d'endommagement du Zirconium hydruré.

La fragilisation est caractérisée par une perte de ductilité et une diminution appréciable de la charge à rupture et de la ténacité. Le processus de fragilisation est fortement dépendant de la température.

Il existe une phase de transition de l'état ductile et l'état fragile, elle apparaît lorsque le plan d'habitat apparent des hydrures est proche d'un plan perpendiculaire à l'axe de sollicitation, la température de transition associée est plus élevée quand la teneur en hydrogène augmente. Aussi, l'amorçage du dommage intervient au sein de l'hydrure et non à l'interface [M Manaa, 2005]

La fragilisation par l'hydrogène des alliages de Zirconium, associée à la précipitation d'hydrure, est essentiellement le résultat de propriétés élasto-plastiques différentes de celle de la matrice α et des relations d'épitaxies entre phases parfois peu favorables au transfert de la déformation. Cet effet fragilisant est couramment caractérisé par une perte de ductilité, une diminution notable de la charge à rupture et de la ténacité [Chan K .S, 1995]. Le processus de fragilisation est fortement dépendant de la température. Ainsi il est possible de définir une transition ductile-fragile lorsque le plan d'habitat apparent des hydrures est proche d'un plan perpendiculaire à l'axe de sollicitation [Bai J., Ji N., Gilbon D., Prioul C. and François D, 1994]. La température de transition est plus élevée lorsque la teneur en hydrogène augmente [Bai J., Ji N., Gilbon D., Prioul C. and François D, 1966]. Ces résultats ne peuvent être interprétés qu'en examinant les différentes étapes qui conduisent à la rupture.

L'ensemble des travaux sur le sujet s'accordent sur le fait que l'initiation du dommage intervient au sein de l'hydrure et non à l'interface [Huez J., Feaugas X., Helbert

A.L., Guillot I., Clavel M, 1998]. Shi et Puls ont récemment déterminé la contrainte critique macroscopique (σ_f) correspondant à la rupture de l'hydrure par émission acoustique lors de sollicitations de traction réalisées entre 20°C et 250°C dans Zr2.5Nb (100 ppm). Ils montrent clairement que cette contrainte est plus faible que la limite d'élasticité (σ_y) du matériau hydruré pour $T < 150^\circ\text{C}$ et devient voisine de celle-ci pour les températures supérieures à cette valeur (fig. 22). En d'autres termes, à basse température, les hydrures se rompent de façon pseudo-fragile avant toute plasticité de la matrice car le seuil d'écoulement plastique de cette dernière est trop élevé. Cette rupture se fait le long des hydrures donnant un aspect fragile au faciès de rupture [Bai J., Prioul C. and François D, 1994]. En revanche à haute température, la matrice peut s'écouler plus facilement, permettant une réorientation des hydrures dans le sens de la sollicitation avant que ceux-ci ne se rompent [Huez J., Feaugas X., Helbert A.L., Guillot I., Clavel M, 1998]. Dans cette dernière configuration, un mode de rupture ductile est observé (germination, croissance, coalescence) [Huez J., Feaugas X., Helbert A.L., Guillot I., Clavel M, 1998]. La facilité des hydrures à se réorienter est fonction de la ductilité de la phase α et de la taille des hydrures. L'application au titane- α hydruré ou non de la méthodologie de « l'approche locale de la rupture » a permis de préciser les mécanismes à l'origine de la rupture ductile pour une contrainte hydrostatique comprise entre 100 et 700MPa à 25°C [Huez J., Feaugas X., Helbert A.L., Guillot I., Clavel M, 1998]. Pour une contrainte Σ_m inférieure à

100MPa, aucune cavité n'a été mise en évidence, le matériau péricite par instabilité plastique indépendamment de la présence des hydrures. Dans ces conditions de chargement les hydrures sont donc ductiles.

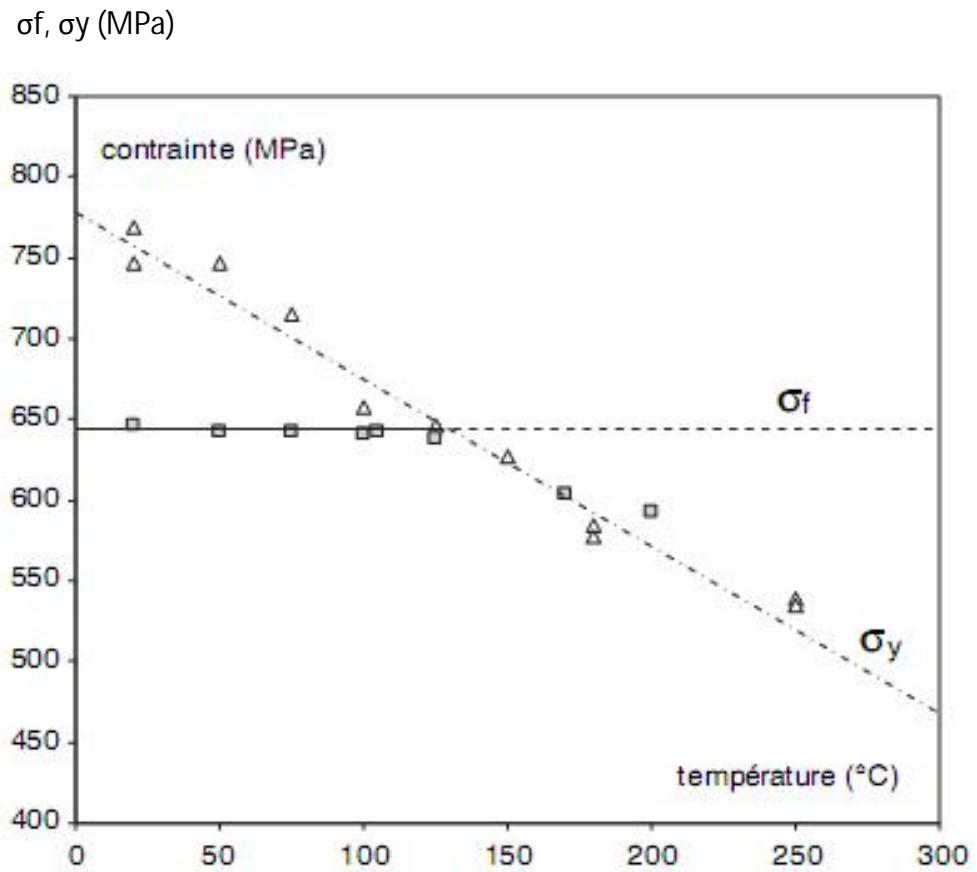


Figure N°22 : Evolution de (σ_f) et(σ_y) en fonction de la température pour l'alliage Zr-2.5Nb (100 ppm) [Shi S.Q. and Puls M.P, 1999].

III.12 Conclusion :

L'hydrogène, élément rarement dissociable des alliages du Zirconium, confère à celui-ci des propriétés physico-chimiques particulières dont les conséquences sur le processus de déformation et d'endommagement.

L'hydrogène se présente sous forme d'hydrure au niveau de la matrice de l'élément. Il existe trois hydrures de Zirconium dont deux sont observés habituellement, il s'agit de l'hydrure ϵ dont la structure est quadratique à faces centrées, obtenu pour des vitesses de refroidissement assez élevés et qui précipite dans les grains.

L'autre est l'hydrure δ , de structure cubique à faces centrées, obtenu à des vitesses de refroidissement très faibles. Selon l'état métallique du matériau, il précipite dans les grains (état étendu) ou aux joints des grains (état recristallisé).

La solubilité de l'hydrogène dans le Zirconium est contrôlée par de nombreux facteurs métallurgiques ou mécaniques.

Quand la teneur en hydrogène augmente, les hydrures deviennent de plus en plus massifs, par coalescence des microplaquettes.

Chapitre IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction :

Le Zirconium et ses alliages doivent leur principale utilisation dans l'industrie nucléaire à leur faible section efficace des neutrons thermiques (0.2 barn) associée à une excellente résistance à la corrosion dans les eaux chaudes et la vapeur, à une relativement bonne résistance mécanique à des températures moyennes (300-400°C) et à une grande ductilité. Ces caractéristiques font du Zirconium un matériau de choix pour le gainage du combustible.

Malheureusement la présence de l'hydrogène même à faible quantité dans le Zirconium et ses alliages altère leurs propriétés mécaniques.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les caractéristiques mécaniques du matériau chargé artificiellement en hydrogène par la méthode électrolytique et d'étudier macroscopiquement l'influence de ce gaz sur la structure de l'alliage.

IV.2-Matériau utilisé :

Le matériau utilisé dans notre étude est un alliage de Zirconium dont la composition chimique est donnée au tableau N°9. L'élaboration de l'alliage a été effectuée à l'aide d'un four à arc à électrode consommable. Cette dernière a été fabriquée par compactage de la matière première constituée d'éponge de Zirconium, de déchets provenant des différentes étapes de production de l'alliage et d'éléments d'alliage. Les blocs compactés obtenus à l'aide d'une presse sont assemblés par soudage à bombardement électronique sous vide secondaire afin d'éviter la contamination par les gaz.

Les éprouvettes, sous forme de lames minces de 1,5 à 2 mm d'épaisseur, sont découpées à partir d'un barreau rectangulaire à l'aide d'une scie mécanique refroidie à l'huile pour éviter l'échauffement du matériau et sa contamination.

%Sn	%Fe	%Cr	Ni	Al	C	Cu	Mn	Hf	N
1.46	0.20	0.10	<20	30	62	27	<10	57	39
O	H	Pb	Si	Ti	W	U	B	Co	%Zr
1118	6.5	73	25	<10	<10	-	<0.5	<10	reste

Tableau N°9 : Composition chimique de l'alliage de Zirconium utilisé.
(Le reste des éléments est sous forme de trace).

IV.3-Méthode expérimentale :

- Après découpage des échantillons et enrobage à froid à l'aide d'une résine mélangée à un durcisseur. Il existe deux types d'enrobage à chaud et à froid, dans le premier on utilise une presse et une résine, l'échantillon étudié est comprimé à chaud dans cette résine tandis que la seconde on mélange la résine au durcisseur on obtient une pâte largement liquide, on met l'échantillon dans une nacelle et on verse le liquide au-dessus. Après durcissement on extrait l'échantillon enrobé

On procède à un polissage de la surface en utilisant du papier en carbure de silicium de numéro allant 180 à 1000. La finition s'effectue avec un feutre imbibé de pâte diamantée dans de l'alcool éthylique,

Avant l'observation au microscope optique, les éprouvettes sont attaquées par une solution constituée d'acide nitrique, d'acide fluoridrique dilué dans la glycérine. La structure obtenue après examen métallographique, correspond à la structure de Widmanstätten (Figure N°25).

Dans une seconde étape on a effectué le chargement électrolytique d'hydrogène des éprouvettes. Le chargement est effectué par l'hydrogène provenant de l'électrolyse d'une solution acide dans notre cas l'acide sulfurique 1N. L'opération est réalisée grâce au

passage d'un courant électrique de densité $100\text{mA}/\text{cm}^2$ entre la cathode contenant le matériau à charger et une anode inattaquable en platine (Figure N°23). .

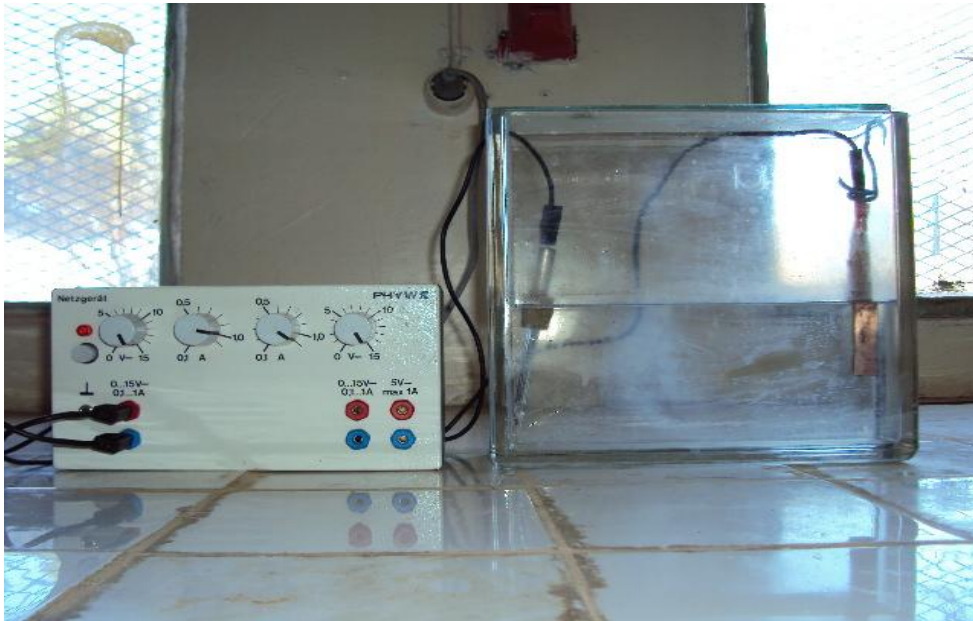


Figure N°23 : Cellule en verre reliée à la source de courant continu pour le chargement électrolytique d'hydrogène.

L'avantage de la méthode est de ne présenter au voisinage du matériau à charger qu'un seul gaz, puisqu'au cours de l'électrolyse seul l'hydrogène se dégage.

Les responsables du courant sont des ions, particules pesantes, encombrantes de charges proportionnelles à la différence de potentielle entre les bornes du générateur de courant. Si cette ddp est inférieure à une certaine valeur E_0 appelée différence de potentielle minimale, l'électrolyse est dite invisible et il n'ya pas de dégagement d'hydrogène. Pour un potentiel E supérieur à E_0 , le courant passe et la relation $I(A) = f(E)$ tend à devenir linéaire (Figure N°24).

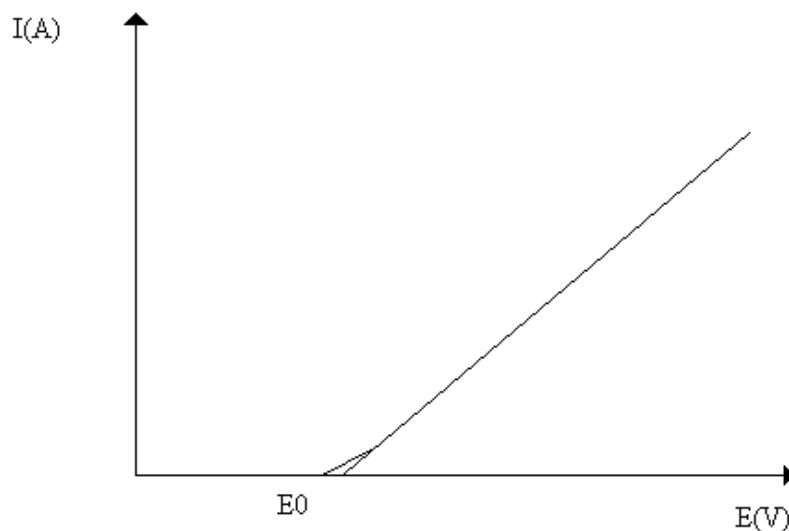


Figure N°24 : Le Courant I de l'électrolyse en fonction de la tension de décomposition E .

Pendant l'électrolyse on doit tenir compte de l'intensité de courant I qui est directement proportionnelle à la tension E et inversement proportionnelle à la résistance R de l'électrolyte.

L'absorption d'hydrogène en milieu aqueux par la surface du métal s'effectue par la réduction de l'eau à la cathode en produisant de l'hydrogène, elle est suivie d'une phase d'adsorption, puis de l'absorption proprement dite avec diffusion dans les diverses phases en présence. Si la limite de solubilité de l'hydrogène est atteinte, il y a précipitation d'hydrures [Y Combre, 1997].

Cette technique d'hydrogénation est la plus fréquemment employée pour le chargement d'hydrogène à température ambiante ou à haute température. Cependant, un des risques inhérents à ce mode de chargement est la formation d'hydrures en surface de l'échantillon. De tels composés perturbent alors le coefficient de diffusion de l'hydrogène puisque celui-ci migre alors dans une structure biphasée. L'autre inconvénient, signalé par Boniszewski et Smith. [R. Madec, 2001], concerne l'apparition de gradients de concentration d'hydrogène dans l'éprouvette. Une telle méthode présente toutefois l'avantage d'introduire une grande quantité d'hydrogène (supérieure à 0,2 % atomique).

Chapitre V :

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

Le Zirconium et ses alliages considérés comme des matériaux réactifs sont élaborés dans des fours à arc sous gaz protecteur ou sous vide en utilisant un creuset en cuivre refroidi énergétiquement à eau.

L'aspect de la structure brute de coulée, après examen métallographique correspond à la structure de Widmanstätten (Figure N°25), cette dernière est obtenue à partir de la phase β par refroidissement lent (se fait généralement sous atmosphère avec une vitesse de refroidissement très faible) qui donne naissance à la phase α avec précipitation de fer et chrome aux joints de grains.

Cette précipitation est expliquée partiellement par l'affinage des grains plus ou moins important produit dans l'alliage. Les figures 26, 27 et 28 montrent la structure de la même éprouvette observée au microscope électronique à balayage (M.E.B). L'analyse de la matrice de l'alliage par la sonde électronique (S.T.E.M) montre que cette dernière est constituée essentiellement de Zirconium (Figure N°30).

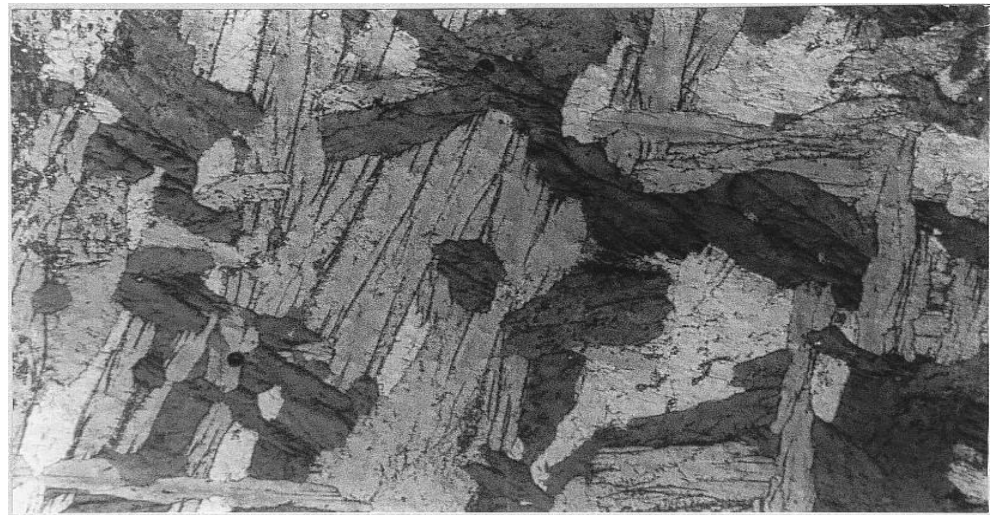


Figure N°25 : Structure de coulée du lingot de Zr – 4 observée au microscope optique (G = 120)

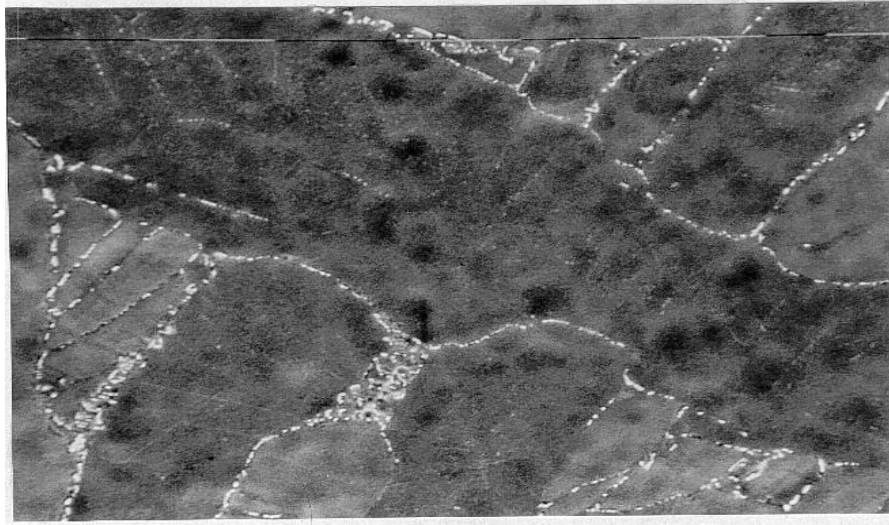


Figure N°26 : Structure du zircaloy-4 observée au M.E.B (G= 1800)

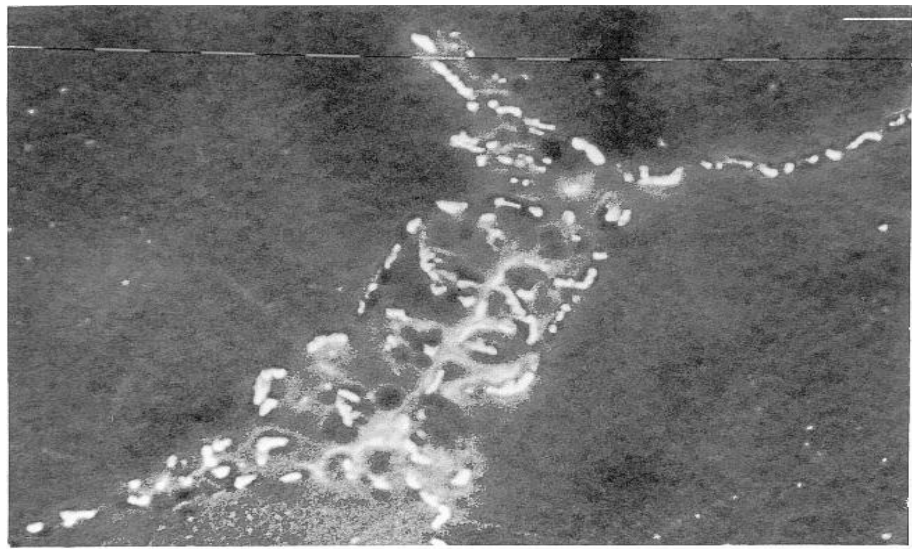


Figure N°27 : Structure du zircaloy- 4 observée M.E.B (G = 6800)

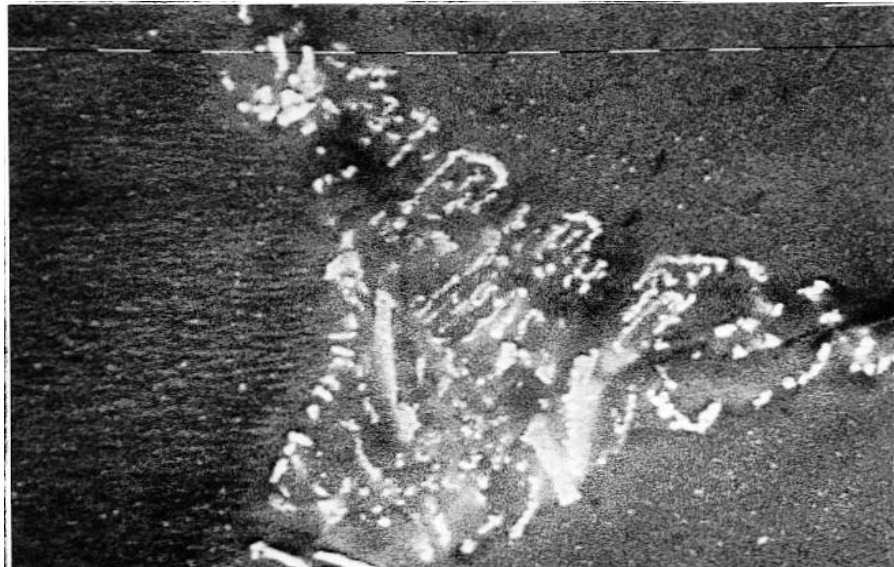


Figure N°28 : Structure de l'alliage de Zr observée M.E.B (G = 8000)

À cause de la faible teneur des éléments d'addition, l'identification des précipités aux joints de grains était impossible en utilisant la méthode par diffraction x.

L'analyse des précipités par la sonde électronique du S.T.E.M, révèle la présence du Fer et du chrome sans étain (Figure N°30) avec une composition atomique $Zr_{98.23}Cr_{0.69}Fe_{108}$. Ce résultat est en accord avec les travaux effectués par plusieurs auteurs. Ces derniers ont identifié des précipités du type $Zr (Cr + Fe)_2$ sans étain par diverses techniques [D.L. DOUGLAS, 1971]



Figure N°29: Microstructure des précipités $Zr(Cr, Fe)_2$, d'après [IAEA-98]

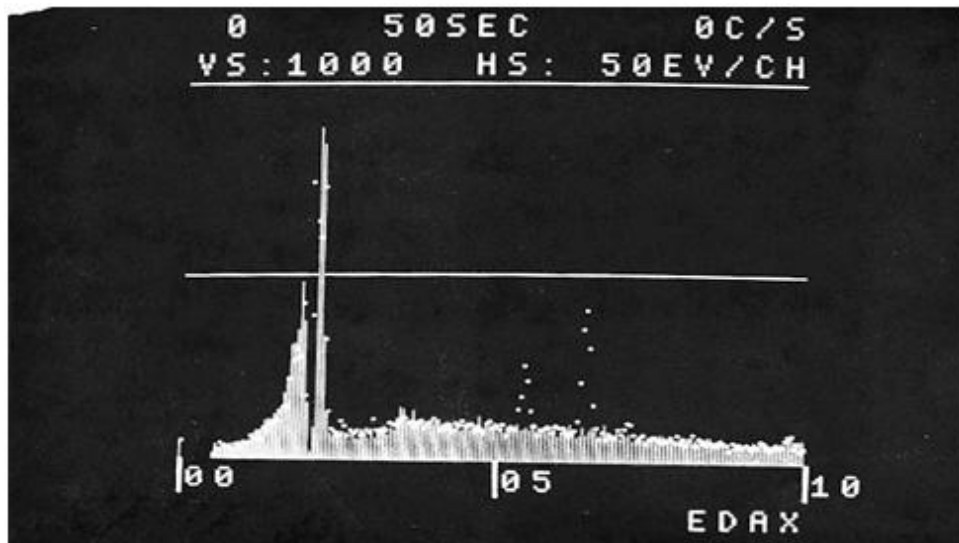
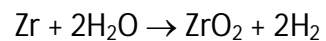


Figure N°30 : Analyse au niveau des joints de grains par la sonde électronique

La présence de l'hydrogène même à faible quantité dans le Zirconium et ses alliages altère leurs propriétés mécaniques.

Il existe dans l'environnement du réacteur trois sources d'hydrogène :

a) il est produit à partir de la réaction de corrosion suivante :



- b) b) l'hydrogène se trouvant dissout dans l'environnement du réacteur,
- c) c) l'hydrogène produit par radiolyse de l'eau de refroidissement.

L'hydrogène est très absorbé par le Zirconium en quantité qui décroît avec l'augmentation de la température à pression constante. L'effet de l'oxygène, azote et le carbone sur l'absorption de l'hydrogène par le Zirconium est une fonction croissante de leur rayon atomique, effet similaire sur l'expansion du réseau [D.L. DOUGLAS, 1971].

Ces atomes occupent les sites octaédriques du réseau ce qui rendent difficile le positionnement de l'hydrogène qui occupe les sites tétraédriques .La phase bêta du Zirconium est stabilisée par absorption d'hydrogène, ce dernier apparaît sous forme d'une solution solide avec le Zirconium pour des concentrations élevées (sup. 5at %) la structure du métal change de l'hexagonal au tétragonal à faces centrées. L'hydrogène absorbé et qui transforme la structure du métal est libéré lors du refroidissement, la solubilité dans la phase bêta est 1036 moles d'atomes d'hydrogène pour une mole de Zirconium.

Dans le système Zr-H, l'affinité métal-hydrogène est grande. Il y a formation d'un composé chimique (hydrure) (Figure N°31) et la réaction de dissolution est exothermique. Ce sont des particules qui durcissent le métal et diminuent sa ductilité par blocage partiel du glissement. C'est une fragilisation à « seuil » qui apparaît lorsque l'on dépasse la solubilité terminale de l'hydrogène. En conséquence, la sensibilisation diminue lorsque la température augmente. Les précipités d'hydrures tendent à se redissoudre et acquièrent une certaine capacité de déformations plastique.



Figure N°31 : Observation des hydrures de Zirconium au microscope optique (G=120)

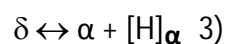
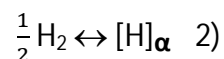
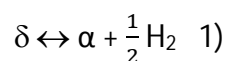
La quantité maximum d'hydrogène absorbée par le Zirconium correspond approximativement à la composition ZrH_2 . La température optimale pour l'absorption d'hydrogène par le Zirconium est 300°C , à cette température, la quantité totale de gaz absorbé est (en excès) 17 micro litre / mg.

En additionnant l'hydrogène aux phases α et β du Zirconium pur, les deux hydrures formés ont une structure type fluorite. Un hydrure est cubique, c'est l'hydrure δ et l'autre est quadratique, c'est l'hydrure ε . Ces phases sont décrites comme des solutions solides d'hydrogène dans le cubique et le quadratique à faces centrées du Zirconium dans lequel les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques, l'oxygène et l'azote occupe le site octaédrique du réseau.

Dans le diagramme de phase (Figure N°32), on peut voir que la solubilité de l'hydrogène dans les deux formes allotropiques du Zirconium varie avec la température d'un autre côté, dans le diagramme de phase la solubilité dans le Zirconium est en équilibre avec l'hydrure du Zirconium ou tout simplement avec l'hydrure δ dans le Zirconium.

La solution est formée de deux étapes :

Dans la première étape l'hydrure δ est converti en phase α et l'hydrogène, jusqu'à 0.5 mole H_2 alors le gaz est dissout dans la phase α .



Le degré de fragilisation des alliages de Zirconium par hydrogène dépend sensiblement de la taille, la morphologie et l'orientation des hydrures. La plasticité des alliages de Zirconium diminue fortement avec l'orientation des hydrures perpendiculairement à la direction de la contrainte appliquée. Avec l'élévation de la température d'essai du matériau à la traction, la fragilisation par hydrogène diminue considérablement.

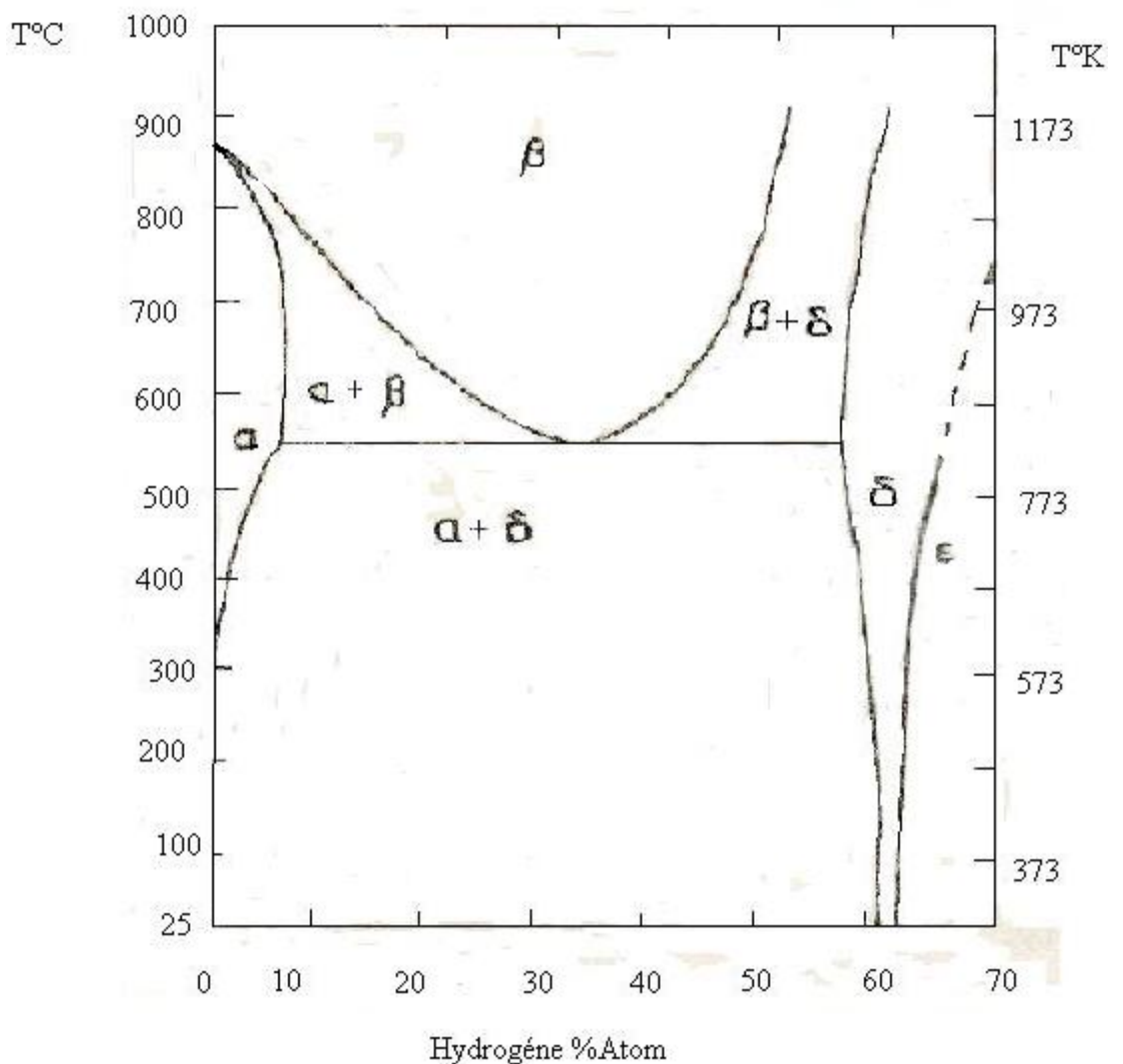


Figure N°32 : Diagramme de phase Zirconium – Hydrogène (Muller et al., 1968)

Les hydrures de Zirconium possédant une faible plasticité à la température ambiante (les fissures dans les hydrures peuvent se former déjà pendant le polissage des échantillons). Avec l'élévation de la température, la plasticité augmente faiblement. On a montré que l'hydrure δ à la température supérieure à 373°K est capable de se déformé par glissement suivant les plans (111). La contrainte de rupture pour l'hydrure δ à la température ambiante est de 170-190 MPa. Dans les hydrures biphasiques ($\delta + \epsilon$) la contrainte critique augmente de 180 à 330 MPa avec l'augmentation de la proportion de la phase hydrure ϵ jusqu'à 24 %(vol.), autant que la phase ϵ bloque la propagation de la fissure dans la matrice δ . Les lamelles biphasiques ont un habitant (100), et le de clivage pour les phases δ et ϵ (111), c'est pourquoi afin de passer à travers la phase ϵ , les fissures doivent changer de direction.

Le coefficient critique de rupture K_{Ic} à la température ambiante et la température 573°K est de 1 et 3-4 MPa .m^{1/2} respectivement. Les hydrures de Zirconium même à la température 573K présentent une cassure fragile [D.L. DOUGLAS, 1971].

Conclusion

Le chargement en hydrogène des alliages de Zirconium conduit au changement de leurs propriétés mécaniques, le plus souvent à la diminution de leur plasticité et à leur fragilisation ; Le degré du changement des propriétés mécaniques des alliages de Zirconium dépend de la concentration d'hydrogène, de la température d'essai de la taille de la morphologie et de l'orientation des hydrures par rapport à la contrainte appliquée. L'influence fragilisante de l'hydrogène dans le réacteur est renforcée par l'irradiation des alliages.

CONCLUSION
&
PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux destinés pour le gainage du combustible dans le réacteur nucléaire sont régis par des normes de sécurité très sévères. Parmi les matériaux utilisés il y a les alliages de Zirconium. Actuellement Il existe deux grandes familles d'alliages de Zirconium, il y a la famille des alliages au niobium principalement les alliages Zr-1%Nb et Zr-2.5%Nb et celle des alliages à l'étain connus comme Zircaloy-2 et 4.

Le but de ce mémoire est l'étude de l'influence de l'hydrogène sur la structure et les propriétés mécaniques des alliages de Zirconium. Le matériau utilisé est celui appartenant à la seconde famille.

Pour l'élaboration de l'alliage, la grande affinité du Zirconium pour l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le carbone interdisent la fusion en atmosphère libre et en creusets de réfractaires. La technique économique et moins complexe utilisée pour l'élaboration de l'alliage est la fusion sous vide au four à électrode consommable.

Pour effectuer ce travail expérimental les étapes suivantes ont été accomplies :

En premier lieu, une préparation des éprouvettes a été effectuée par découpage à partir du lingot élaboré. Les éprouvettes enrobées à froid à l'aide d'une résine ont été polies en utilisant du papier en carbure de silicium et nettoyés au détergent et à l'alcool pour être utilisés dans l'étape suivante.

Dans une seconde phase, un chargement en l'hydrogène est effectué à température ambiante en utilisant l'électrolyse d'une solution acide H₂SO₄ une fois normale. L'éprouvette à charger est placée comme cathode tandis que l'anode est constituée par un métal inattaquable le platine.

La structure des éprouvettes avant chargement en hydrogène observée au microscope optique, est une structure monophasée avec des précipitations aux joints de grains connue comme structure Widmanstätten. L'analyse des joints de grains par la sonde électronique du S.T.E.M. révèle la précipitation du fer et du chrome sans étain sous forme d'un composé atomique $Zr_{98..23}Cr_{0..69}Fe_{108..}$. Ces résultats sont conformes avec la norme ASTM.

Lors de l'opération de chargement, il apparaît une phase d'adsorption suivie de la phase d'absorption. Au cours de cette dernière, l'hydrogène diffuse à l'intérieur du volume et en occupant les sites interstitiels des mailles cristallines. La quantité d'hydrogène absorbée par le Zirconium décroît avec l'augmentation de la température.

Après saturation, il y a précipitation de l'hydrogène sous forme d'hydrure dans les joints de grains. L'ensemble des travaux effectués montrent que l'hydrogène réagit avec les précipités des joints de grains pour donner le composé chimique de $Zr(Fe,Cr)H_2$.

L'addition de l'hydrogène aux phases alpha et bêta conduit à l'apparition de deux hydrures, l'hydrure δ qui est cubique et l'hydrure ϵ , quadratique. Les particules d'hydrures durcissent l'alliage et diminuent sa ductilité par blocage partiel du glissement. Le degré de fragilisation des alliages de Zirconium par hydrogène dépend fortement de la taille, la morphologie et l'orientation des hydrures.

L'hydrogène même à faible quantité dans les alliages de Zirconium, altère ses propriétés mécaniques.

L'allongement réparti diminue linéairement en fonction de la teneur en hydrogène.

La limite d'élasticité est quasiment constante à température ambiante par la présence d'hydrogène.

La ductilité diminue linéairement en fonction de la teneur en hydrogène à température ambiante

Les hydrures sont des sites privilégiés pour la propagation des fissures et enfin conduire à une rupture fragile.

PERSPECTIVES

Le Zirconium et ses alliages sont considérés comme des nouveaux matériaux qui étaient appliqués pour la première fois comme matériaux de gainage pour l'uranium dans le réacteur nucléaire. En contact de l'hydrogène du milieu environnant il y a formation d'hydrures métalliques fragiles qui influent sur les caractéristiques mécaniques du matériau. Comme application technologique on peut utiliser ce phénomène FPH pour élaborer les poudres métalliques en particulier celles des métaux à haut point de fusion. Vu le pouvoir ralentisseur de l'hydrogène des neutrons rapides formés lors des réactions de fissions de l'uranium, on peut aussi utiliser le composé hydrure pour fabriquer des écrans de protection contre les radiations neutroniques nocifs. L'hydrogène comme vecteur d'énergie future sa production par énergie solaire peut être stocké comme hydrure métallique pour tous ces raisons on est obligé d'effectuer une étude approfondie de tous les hydrures métalliques en utilisant les nouvelles techniques d'analyse comme la microscopie électronique et l'étude par rayon x etc....

BIBLIOGRAPHIE

Agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux, p8.

BAI J., JI N., GILBON D., PRIOUL C. and FRANCOIS D., Met. Mat Trans. A 25A (1994) 1199.

BAI J., Nocivité des hydrures dans le Zircaloy-4, Thèse de l'Ecole Centrale Paris (1991).

BAI J., PRIOUL C. and FRANCOIS D., Met. Mat Trans. A 25A (1994) 1185.

BLAT M., Hydruration des alliages de Zirconium, Cours de la formation « Métallurgie des alliages de Zirconium pour le nucléaire », INSTN (9-12 décembre 2002).

BOUFFIOUX P., LEGRAS L., Effect of hydriding on the residual cold work recovery and creep of Zircaloy-4 cladding tubes, ANS International topic Meeting on light water Reactor Fuel Performance, park city, Utah, April

CHAN K .S., Acta Metall. Mater. 43 (1995) 4325.

COLOMBIE Michel et al, Matériaux métalliques 2e édition, p 734-735, p 737, p729

COMBRES (Y.), Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages. M 2 355. Traité Matériaux métalliques, volume M8, 1997.

Daniel CHARQUET Zirconium Hafnium, Traitements thermiques, in Technique de l'ingénieur 1985, vol. MD2 N°1345

DOUGLAS.D.L– atomic energy review – A.I.E.A-1971.

EVANS W. and PARRY G.W., Electrochem. Technol. 4 (1966) 225.

- FEAUGAS et E. CONFORTO EDPS Sciences, 2009 Plastox 2007, p 172; 173.
- FEAUGAS et E. CONFORTO EDPS Sciences, Plastox 2007, p 166-162-168
- FEAUGAS et E. CONFORTO: Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de formation et d'endommagement des alliages de titane et de Zirconium, 2007.
- GRANGE M., Fragilisation du Zircaloy-4 par l'hydrogène : comportement, mécanismes d'endommagement, interaction avec la couche d'oxyde, simulation numérique, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris (1998).
- HEREGEL. J, Metallurgia special Tom III; 1962.
- HUANG J.H., HUANG S.P., Effect of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4, Journal of Nuclear Materials 208: 166-179 (1994).
- HUEZ J., FEAUGAS X., HELBERT A.L., GUILLOT I., CLAVEL M., MET. Mat. Trans. A 29A (1998) 1615.
- JACQUES LIGOU,. Installations nucléaires. Presses polytechnique romandes, 1982
- LEMAIGNAN C., NOEL D., La corrosion des alliages de Zirconium, In : Endommagement des matériaux dans les centrales nucléaires à eau pressurisée, Ed Berge P., et Zacharie P., 91-104 (1998).
- LUSTMAN.B et GOUDWINN.O.G, Reactor handbook, 1960.
- MADEC R., Des interactions entre dislocations à la plasticité du monocristal CFC; Étude par dynamique des dislocations, Thèse Université Paris XI (2001).
- MANAA Mongi Thèse d'Etat, Ecole nationale d'ingénieurs de Tunis. Avril 2005, p15

- MANAA Mongi, Etude de la purification d'un matériau par fusion-solidification. Thèse de l'Ecole Nationale d'ingénieurs de Tunis.
- MULLER W.M., BLACKLEDGE J.P, et G.G Libowitz (1968). Metal Hydrides. Academic Press.
- NORTHWOOD D.O., KOSASIH U., Hydrides and delayed hydrogen cracking in Zirconium and its alloys, in International Metal reviews, 28, n°2 : 92-121 (1983).
- ONIMUS F., Approche expérimentale et modélisation micromécanique du comportement des alliages de Zirconium irradiés, Thèse de l'Ecole Centrale de Paris (2003).
- PEROVIC V., WEATHERLY G.C., Mac EVEN S.R., LEGER M., The influence of prior deformation on hydride precipitation in Zircaloy, Acta metallurgica & materialia, 40, 2 : 363-372 (1992).
- PULS M.P., The influence of hydride size and matrix strength on fracture initiation at hydrides in Zirconium alloys, Metallurgical transactions A, 19 A : 1507-1522 (1988)
- RACINE Aude , Thèse d'Etat Influence de l'orientation des hydrures sur le mode de formation, d'endommagement et de rupture du zircaloy4 hydruré. CEA Septembre 2005 p1.
- Rôle de l'hydrogène et de la température sur les propriétés microstructurales, Octobre 2007. Thèse, Ghardaia Algérie
- ROUSTILA A.* et J. CHENE** (Rev. Energ. Ren. Vol.7 (2004) 23-30)
 * Laboratoire Microstructure et Défauts, Université Mentouri Constantine, 25000, Algérie.
 ** Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, CNRS UMR 8648, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France.
- SAINT JAMES; rapport C.E.A, 1959.
- SHI S.Q. and PULS M.P., J. Nucl. Mat. 275 (1999) 312.

- TOMAS,D.E et HAYES E.T The metalurgy of Hafnium – United State Atomic Energy Commission
- TRICOT Roland., Zirconium et Hafnium Métallurgie. In Technique de l'ingénieur M2360 ; octobre 1994
- WESTLAKE D.G., The habit planes of Zirconium hydride in Zirconium and Zircaloy, in Journal of Nuclear Matériaux 26 : 208-216 (1968).
- YAMANAKA S. et al, Study on the hydrogen solubility in Zr alloys, in Journal of Nuclear Materials 247 : 315-321.
- ZHANG J-H, Hydruration du Zircaloy-4 et étude de la distribution de l'hydrogène dans une gaine de combustible REP, Thèse de l'Ecole Centrale Paris (1992).
- Zhao Zhao (Thèse soutenue en février 2008 à l'USTL), M. Blat-Yriex (EdF), A. Legris , L. Thuinet