Etude du comportement hors et sous irradiation aux ions d'un gainage combustible REP innovant base zirconium revêtu de chrome

Alexia Wu

▶ **To cite this version:**

Alexia Wu. Etude du comportement hors et sous irradiation aux ions d'un gainage combustible REP innovant base zirconium revêtu de chrome. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066611 . tel-01973235

HAL Id: tel-01973235
https://theses.hal.science/tel-01973235

Submitted on 8 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 – Physique et chimie des matériaux

Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (LA2M) / CEA

Etude du comportement hors et sous irradiation aux ions d'un gainage combustible innovant REP base zirconium revêtu de chrome

Par Alexia Wu

Thèse de doctorat de Sciences des Matériaux

Soutenue le 26 Octobre 2017

Devant un jury composé de :

Donnadieu Patricia	Directeur de Recherches	Rapporteur
Beaufort Marie France	Directeur de Recherches	Rapporteur
Billard Alain	Professeur	Examinateur
Prima Fréderic	Professeur	Examinateur
Vermaut Phillipe	Professeur	Examinateur
Brachet Jean-Christophe	Expert international CEA	Examinateur
Ribis Joël	Expert CEA	Examinateur
Clouet Emmanuel	Expert CEA	Examinateur

À ma famille, à Maxime,

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury. Un grand merci à Marie France Beaufort et Patricia Donnadieu d'avoir accepté de rapporter ma thèse ainsi qu'à Fréderic Prima et Phillipe Vermaut pour avoir examiné mon travail. Je sais que cela a demandé énormément de travail et je vous en suis reconnaissante. Je remercie également chaleureusement Alain Billard d'avoir présidé ce jury et de m'avoir fourni les premiers échantillons revêtus que j'ai examinés. De la même manière, je remercie Jérémie Bischoff d'Areva et Edouard Pouillet d'EDF pour leur participation à mon jury. Merci à tous d'avoir été bienveillants et d'avoir fait de cette soutenance un moment mémorable.

Je souhaite ensuite remercier mon directeur de thèse Emmanuel Clouet et mes encadrants Joël Ribis et Jean-Christophe Brachet. Emmanuel, je te remercie pour ta disponibilité et ton aide tout au long de la thèse. Tu as toujours été exigeant ce qui m'a permis de m'améliorer constamment pour être à la hauteur de tes attentes. Joël, merci pour tout ce temps passé au MET à me former, ainsi que pour ta bonne humeur et ta sagesse, je n'oublierai jamais toutes ces discussions (philosophiques) que nous avons eues pendant les longues heures d'analyses EDS. Jean-Christophe (ou Jean-Chrome à partir de maintenant) un grand merci du fond du cœur pour m'avoir accordé ta confiance pour mener à bien ce projet. Merci pour toutes ces heures de discussions sur le chrome, le zirconium, la diffusion, la mécanique, l'oxydation, l'irradiation aux neutrons, le fonctionnement du CEA, les études menées à l'étranger, (oh la, je crois que je m'égare… c'est que tu m'as bien formée) et surtout pour nos discussions à travers notre mur commun. Je sais que nos voisins de couloir ont été ravis d'avoir pu partager ces heures de discussion avec nous.

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler. Merci à l'équipe de JANNuS Saclay pour cet excellent travail et pour nos petits déjeuners toujours très sympathiques. Je remercie en particulier Patrick et Yves qui m'ont initiée à l'irradiation, Fred et Gaëlle qui ont pris le relai, Eric pour ta gentillesse et ta disponibilité, Hervé, Stéphanie et Gaëlle pour votre bonne humeur. Merci également à l'équipe du CSNSM d'Orsay de m'avoir accueillie pour encore plus d'irradiation. Je remercie en particulier Aurélie et Cédric pour toutes ces heures au MET. Merci pour votre bonne humeur, grâce à vous ces jours dans le noir sont passés à une vitesse folle. Merci également à Sandrine et Cyril pour votre professionnalisme et votre sympathie. Je remercie également Didier Bossu du SEMI pour sa gentillesse, Yannick Robert pour avoir travaillé comme un fou sur nos matériaux irradiés et Matthieu Le Saux pour avoir toujours été de bon conseil sur l'aspect mécanique de mon travail. J'en profite pour remercier également Marion Descoins et Dominique Mangelinck pour leur accueil à Marseille et leur aide particulièrement précieuse. Un merci également à l'équipe de Biophy Research (en particulier Amandine David et Chrystelle Reynaud). Côté projet, je remercie Hervé Palancher et également Christine Delafoy d'Areva, et plus généralement mes partenaires industriels EDF et Areva. Je remercie également toutes les personnes de mon labo qui ont permis de conduire à bien ce projet. Sans vous citer (vous vous reconnaitrez), vous avez été nombreux à participer à l'aventure des gaines revêtues, merci pour votre travail exceptionnel. Merci à Paul pour toute son aide en thermo et également à tous les stagiaires qui ont pu travailler sur nos problématiques (Danaé, Maxime, Quentin, Mathilde et Vinh).

Cette thèse aurait été bien différente si je l'avais réalisée ailleurs qu'au LA2M. Merci à toutes les personnes qui m'y ont accueillie et m'ont soutenue pendant ces trois années. Commençant par le côté ouest, merci en particulier à Amélie, toujours discrète et souriante, Thomas pour ta bonne humeur quotidienne, Françoise pour tes kouign-amann qui nous ont rassasiés des jours entiers, Didier pour ton rire communicatif, Stéphane pour tous ces moments que j'ai passés à t'embêter et pour mon gâteau princesse que je n'ai encore jamais vu, Caroline pour tes blagues et ton imagination, Elodie pour ta gentillesse et ton amitié (et pour m'avoir fait vivre pour la première fois une grossesse d'aussi près), France pour nos supers conversations et ta façon de me calmer, Yann pout ton humour, Véronique pour ton sourire quotidien, Dominique pour tes « BonjourSSE » du matin. Je n'oublie pas non plus celui qui est partie (à Soleil), ce très cher Denis qui aura su me surpasser par sa gloutonnerie. Grâce à vous, j'ai été ravie de venir tous les jours au CEA, pour partager rires, cafés, gâteaux et durian (et travail un peu aussi). Je remercie à présent également le côté est, Benoit pour ton super boulot et pour m'avoir fait partagé les étapes de la construction du château de tes enfants, Thierry pour tous tes conseils, Sylvie et Alexandra pour votre aide au MET, Fabien pour tout ton savoir sur le zirconium et également pour ta gentillesse, Joël pour tes bonnes blagues et pour avoir toujours essayé de

finir ta danette après moi quand je partageais vos repas, Marie-Pierre pour ta bienveillance naturelle. Merci enfin à Jean-Luc pour m'avoir accueillie dans ce super labo et à Jean pour avoir pris la relève. J'en profite pour remercier également Karine, Liliane et Cathy, nos dynamiques secrétaires. Merci pour votre gentillesse et votre efficacité.

De la même manière, cette thèse aurait été beaucoup moins drôle et agréable sans l'équipe de thésards, post-docs et alternants. Par ordre d'ancienneté, merci à Gilles, Sylvain et Isabelle, vous êtes vraiment très vieux maintenant mais je me souviendrai toujours du rire aigu de Gilles, des trajets partagés en voiture avec Sylvain et Isabelle pour nos conversations sur la thèse. Dans la seconde génération de thésards, merci à Bertrand pour ton humour, Emilie pour ton soutien, Baptiste pour tous nos moments partagés, Pierre pour ton calme apparent et ton sens de l'humour caché et Olivier pour ton miel et ton sourire. Dans ceux de mon année, merci à Paul pour ton aide précieuse et ta gentillesse, Marine pour toutes nos discussions et notre voyage à Lille pour acheter des jupes, Vianney parce que tu te souviens toujours de la première fois où on s'est parlé et que t'es le plus beau et le plus fort et Benjamin, mon coach sportif qui n'a pas su me motiver suffisamment et grâce à qui j'ai pris 3 kilos en 3 ans. Les jeunes maintenant, merci à Adrien parce que tu es une personne géniale et Amal pour tes sourires. Enfin merci à Raphaelle et Julie, merci de m'avoir supportée.

Pour finir, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien et leur amour. Je remercie en particulier Maxime, merci de m'avoir soutenue, supportée, préparée le petit déj et le diner pendant ces 3 années et merci pour ces dix dernières années à tes côtés, j'en ai adoré chaque minute.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I - Gainage combustible revêtu de chrome : contexte et application 5

I.1/ Les gaines du combustible nucléaire 6

I.2/ Conditions nominales de fonctionnement 6

I.3/ Conditions accidentelles 7

I.4/ « Enhanced Accident Tolerant Fuel » 9

I.5/ Les gaines revêtues de chrome (études CEA-AREVA-EDF) 13

Problématique et démarche de l'étude 21

Chapitre II - Synthèse et analyse bibliographique 23

II.1/ Revêtements et interfaces 24

II.1.1/ Revêtements élaborés par dépôt physique par phase vapeur (PVD) 24

II.1.2/ Interfaces solide / solide 27

II.2/ Evolution possible d'une interface après irradiation 29

II.2.1/ Effets d'irradiation 29

II.2.2/ Interface en température hors irradiation 34

II.2.3/ Interface sous irradiation 35

II.3/ Propriétés et microstructures du zirconium et de ses alliages 39

II.3.1/ Zirconium et alliages de zirconium hors irradiation 39

II.3.2/ Zirconium et alliages de zirconium sous irradiation 42

II.4/ Propriétés et microstructures du chrome 47

II.4.1/ Chrome pur hors irradiation 47

II.4.2/ Chrome sous irradiation 50

II.5/ Couple Zr/Cr 56

II.5.1/ Analyse du diagramme de phases 56

II.5.2/ Couple de diffusion Zr/Cr hors irradiation 56

II.5.3/ Tenue mécanique des revêtements de chrome sur substrat Zr en température 58

II.5.4/ Couple Zr/Cr sous irradiation 59

Chapitre III - Matériaux étudiés, techniques expérimentales et conditions d'irradiation aux ions 67

III.1/ Matériaux étudiés 68

III.2/ Techniques de caractérisation 69

III.2.1/ Apports et limites des différentes techniques 69
III.2.2/ Microscopie Electronique en Transmission (MET) 72
III.3/ Présentation des campagnes d'irradiation réalisées 78
III.3.1/ Choix des conditions d'irradiation 79
III.3.2/ Campagnes d'irradiation 81
III.4/ Synthèse des objectifs des campagnes d'irradiation et des matériaux étudiés 90

Chapitre IV - Microstructure et dureté du revêtement de chrome avant et après irradiation aux ions .. 93
IV.1/ Description des revêtements de chrome à l'état de réception 94
IV.1.1/ Etat de surface 94
IV.1.2/ Morphologie des grains 95
IV.1.3/ Texture cristallographique et morphologique 96
IV.1.4/ Contraintes internes 100
IV.1.5/ Boucles de dislocation dans le chrome à l'état de reception 103
IV.2/ Evolutions microstructurales des revêtements de chrome après irradiation aux ions 112
IV.2.1/ Evolution des contraintes internes 112
IV.2.2/ Boucles de dislocation 113
IV.3/ Durcissement du chrome sous irradiation aux ions 116
IV.3.1/ Dureté à l'état de réception 116
IV.3.2/ Nano-indentation instrumentée 117
IV.3.3/ Résultats et discussion 118
IV.3.4/ Loi de durcissement 123

Chapitre V - Évolution sous irradiation de l'interface zircaloy-4/ chrome de « première génération » 127
V.1/ Etude de l'interface avant irradiation 128
V.1.1/ Analyses chimiques de l'interface 129
V.1.2/ Analyse structurale dans la zone enrichie en fer 135
V.1.3/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/chrome 139
V.1.4/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/zirconium 143
V.1.5/ Analyse structurale de l'interface zirconium/chrome 145
V.2/ Etude de l'interface après irradiation d'un matériau massif 149
V.2.1/ Rappel des conditions d'irradiation et microstructure 149
V.2.2/ Analyse chimique de l'interface après irradiation aux ions 149
V.2.3/ Analyse structurale des phases de Laves à l'interface après irradiation aux ions 150
V.2.4/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/chrome après irradiation aux ions 153
V.2.5/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/zirconium après irradiation aux ions 154

V.3/ Etude de l'interface après irradiation sur une lame FIB 156
V.4/ Discussion : évolution sous irradiation de l'interface « première génération » 158
V.4.1/ Interface Zr/phases de Laves/Cr avant irradiation 158
V.4.2/ Interface Zr/phases de Laves/Cr après irradiation aux ions 166

Chapitre VI - Evolution sous irradiation de l'interface zircaloy-4/ chrome de « dernière génération ». 177
VI.1/ Interface avant irradiation 178
VI.1.1/ Analyse chimique de l'interface 178
VI.1.2/ Analyse structurale de la zone d'interface 179
VI.1.3/ Analyse structurale de l'interface avec le chrome et le zirconium 181
VI.2/ Interface après irradiation aux ions sur lame FIB 183
VI.2.1/ Rappels des conditions d'irradiation 183
VI.2.2/ Analyse chimique de l'interface 183
VI.2.3/ Analyse structurale de la zone d'interface 184
VI.2.4/ Analyse structurale de l'interface avec le chrome et le zirconium 186
VI.2.5/ Suivi in-situ de la diminution d'épaisseur de la couche intercalaire de phase de Laves C15 après irradiation aux ions 188
VI.3/ Interface après irradiation sur matériau massif 190
VI.4/ Discussion de l'évolution sous irradiation aux ions de l'interface de « dernière génération » 191
VI.4.1/ Chimie de l'interface avant irradiation 191
VI.4.2/ Disparition de la phase $ZrCr_2$ C15 après irradiation in-situ 191
VI.4.3/ Phénomène de «sharpening» sous irradiation 192
VI.5/ comparaison de l'évolution de l'interface Zr/Cr sous irradiation aux ions des matériaux « première » et « dernière » génération 196

Chapitre VII - Evaluation préliminaire de la tenue mécanique du revêtement de chrome et de l'interface Zy-4/chrome avant/après irradiation aux ions 201
VII.1/ Scratch test 202
VII.1.1/ Principe et caractérisation de l'adhérence des revêtements 202
VII.1.2/ Fissuration et adhérence de nos revêtements 204
VII.2/ Traction in-situ au MEB 208
VII.2.1/ Paramètres d'essais et matériaux testés 208
VII.2.2/ Comparaison des résultats de l'éprouvette non irradiée et de l'éprouvette irradiée 209

Conclusions générales 221

Perspectives 225

Annexe A - Description des moyens de caractérisation et paramètres expérimentaux 227

Annexe B - Préparation de lames minces pour observation en Microscopie Electronique en transmission (MET) 247

Annexe C - Caractérisations macroscopiques des matériaux étudiés 249

Annexe D - Estimation de la distance moyenne sur laquelle les atomes de Cr sont déplacés à travers l'interface lors d'une irradiation 259

Introduction générale

Dans l'optique d'améliorer continuellement la sûreté des installations nucléaires et faisant notamment suite à l'accident de Fukushima-Daiichi, des études sont conduites pour développer et qualifier des nouveaux matériaux de gainage de combustible nucléaire pour les réacteurs à eau, ces derniers constituant la première barrière de confinement du combustible et des produits de fission. Ces matériaux de gainage innovants doivent, en particulier, être plus robustes en conditions accidentelles et sont qualifiés sous la dénomination d' « Enhanced Accident Tolerant Fuel » (EATF). Le CEA, en collaboration avec EDF et Areva, et en partenariat avec le laboratoire IRTES - LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces) de l'Université de Belfort-Montbéliard et la « start-up » DEPHIS spécialiste des procédés de revêtement, a mis au point un concept de gainage du combustible pour Réacteur à Eau Pressurisée (REP) base zirconium revêtu de chrome. Ces gaines revêtues doivent permettre d'améliorer la robustesse de la gaine en conditions hypothétiques accidentelles type Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), tout en préservant, voire en améliorant son comportement en conditions nominales.

Les gaines revêtues issues d'un procédé de dépôt breveté par le CEA [1] ont montré des résultats prometteurs en conditions nominales et en conditions accidentelles de dimensionnement type APRP. Au-delà des limites de dimensionnement de l'APRP, les gaines du combustible revêtues de 10 à 15 µm de chrome montrent une bonne tenue mécanique résiduelle, contrairement aux gaines non revêtues de référence. Cependant, ces matériaux n'ont, jusqu'à présent, jamais été étudiés sous irradiation, ce qui constitue un aspect important pour la qualification en service de ce nouveau concept de gainage du combustible REP. Ainsi, cette thèse porte sur l'étude avant et après irradiation aux ions d'un gainage combustible innovant base zirconium revêtu de chrome. Plus accessible et simplifiant les caractérisations postérieures, l'irradiation aux ions a pour but de simuler le dommage d'irradiation causé par les neutrons dans un REP.

L'objectif principal de la thèse est d'apporter des éléments de compréhension afin d'évaluer le comportement sous irradiation de ce concept de gainage. On s'intéresse en particulier à la microstructure de l'interface Zr/Cr avant et après irradiation, puisque cette dernière régit notamment l'adhérence du dépôt au substrat. Par ailleurs, le chrome ayant été très peu étudié sous irradiation, un objectif complémentaire de ces travaux est de caractériser de manière préliminaire les défauts d'irradiation, le durcissement induit par l'irradiation et sa tenue mécanique résiduelle via des essais de traction in-situ sous Microscope Electronique à Balayage (MEB) et des essais de scratch test.

La démarche expérimentale a consisté à irradier aux ions des plaquettes en alliages de zirconium (Zircaloy-4, défini ultérieurement) revêtues de chrome. Des examens et analyses multi-échelles sont mis en œuvre pour caractériser les échantillons avant et après irradiation. A l'échelle macroscopique, différentes techniques expérimentales permettent la caractérisation des revêtements de chrome (homogénéité de l'épaisseur de revêtement, morphologie des grains de Cr, textures cristallines, contraintes résiduelles…). A l'échelle atomique, le Microscope Electronique en Transmission (MET) a particulièrement été utilisé et permet de caractériser finement la microstructure de l'interface zirconium / chrome (Haute Résolution, analyses microchimiques). Enfin, une première évaluation des propriétés mécaniques des revêtements de chrome a été effectuée par nano-indentation instrumentée, traction in-situ au MEB et « scratch-test ». Les observations et les propriétés obtenues suites à ces différents essais sont corrélées aux microstructures caractérisées avant et après irradiation.

Dans ce manuscrit, un premier chapitre présente le contexte de l'étude et l'application industrielle visée du matériau étudié. A la fin de ce chapitre, la problématique de l'étude ainsi que la démarche scientifique seront explicitées. Dans un second chapitre, une synthèse et une analyse bibliographique portant sur les interfaces, le zirconium et le chrome hors et sous irradiation seront proposées. Le troisième chapitre présente en détails les matériaux étudiés et les conditions d'irradiation mises en œuvre. Par ailleurs, dans cette partie, les apports et limites de chaque technique expérimentale utilisée sont présentés. Le quatrième chapitre présente les microstructures à différentes échelles et la dureté des revêtements de chrome étudiés avant et après irradiation aux ions. Puis, les chapitres cinq et six étudient l'évolution sous irradiation aux ions des microstructures fines et de la chimie des interfaces de deux matériaux revêtus. Enfin, le chapitre sept présente une première évaluation de la tenue mécanique du revêtement de chrome avant et après irradiation aux ions.

Référence bibliographique - Introduction générale

1. J.C. Brachet, A. Billard, F. Shuster, M. Le Flem, I. Idarraga-Trujillo, M. Le Saux, F. Lomello, Gaines de combustible nucléaire, procédés de fabrication et utilisation contre l'oxydation, Brevet Français FR 3025929B, 23/09/2014

Chapitre I - Gainage combustible revêtu de chrome : contexte et application

I.1/ Les gaines du combustible nucléaire 6
I.2/ Conditions nominales de fonctionnement 6
I.3/ Conditions accidentelles 7
I.4/ « Enhanced Accident Tolerant Fuel » 9
I.5/ Les gaines revêtues de chrome (études CEA-AREVA-EDF) 13

I.1/ LES GAINES DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

Les Réacteurs à Eau sous Pression (REP) [1-2] sont constitués de trois circuits. Le circuit primaire, au cœur du réacteur, constitue le lieu de la réaction de fission nucléaire au sein duquel se situent les gaines du combustible. Ces dernières, actuellement fabriquées en alliage de zirconium, constituent la première barrière de confinement du combustible nucléaire. En conditions normales de fonctionnement, les gaines sont entourées d'eau sous pression à 155 bars et à environ 350°C. Cette eau sert à la fois de réfrigérant pour les gaines et de fluide caloporteur afin de chauffer l'eau du circuit secondaire. Au sein de ce dernier, l'eau, ainsi chauffée, se vaporise et fait tourner une turbine couplée à un générateur. C'est ainsi que l'on produit l'électricité. La vapeur du circuit secondaire est ensuite refroidie et recondensée grâce au circuit tertiaire. La Figure I-1 représente le schéma d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP).

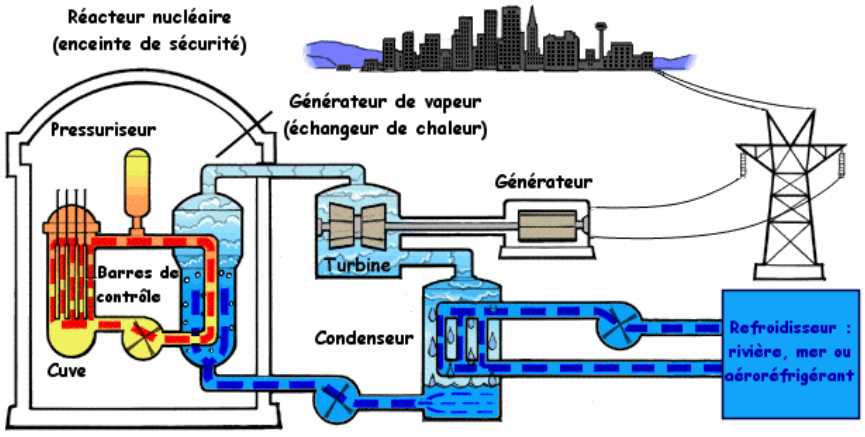


Figure I-1: Schéma d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP)

Une gaine de combustible [3], également appelée crayon combustible, est un tube mesurant plus de 4 mètres de hauteur, environ 0,6 mm d'épaisseur et 9,5 mm de diamètre externe. Elles sont regroupées dans des assemblages combustibles. Chaque assemblage contient 264 crayons. Chaque réacteur contient entre 157 et 241 assemblages en fonction de sa puissance. Afin d'éviter de contaminer le circuit primaire en produits radioactifs et éviter tout point chaud au sein des assemblages combustible, l'ensemble des gaines du combustible doit respecter un cahier des charges strict aussi bien en conditions nominales de fonctionnement qu'en conditions accidentelles hypothétiques. Ainsi, l'ensemble des caractéristiques des gaines du combustible est pris en compte dans le dimensionnement des assemblages du combustible et des systèmes de sûreté associés.

I.2/ CONDITIONS NOMINALES DE FONCTIONNEMENT

En fonctionnement nominal [3-6], les gaines du combustible vont subir des sollicitations importantes en température et sous irradiation. Par ailleurs, l'environnement aqueux conduit à des phénomènes de corrosion (oxydation, hydruration) qu'il faut limiter autant que possible, pour notamment éviter une fragilisation excessive de la gaine.

Le choix des alliages de zirconium et leur optimisation au cours des dernières décennies ont été motivés, entre autres, par :

- leur bonne transparence neutronique ;
- leur bonne résistance à la corrosion en milieu REP ;
- des propriétés mécaniques permettant des évolutions dimensionnelles avant et après irradiation. En effet, ces évolutions peuvent provenir de sollicitations en service telles que la pression externe du caloporteur, la pression interne causée par l'interaction potentielle « pastille-gaine », le fluage ou encore le grandissement sous irradiation ;
- en conditions post-service, un comportement mécanique résiduel des gaines irradiées/corrodées compatible avec les étapes d'entreposage, de transport et de recyclage des combustibles usés.

Au-delà de la qualification du comportement des gaines en conditions nominales de fonctionnement, le dimensionnement des assemblages combustible et des systèmes de sûreté connexes passent par une évaluation de leur comportement en conditions hypothétiques accidentelles telles que l'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP).

I.3/ CONDITIONS ACCIDENTELLES

L'accident de refroidissement ou accident par perte de réfrigérant primaire (APRP) [3-5] est caractérisé par un défaut de refroidissement du cœur. C'est un accident de dimensionnement de « classe 4 », c'est à dire que sa probabilité d'occurrence par an et par réacteur est comprise entre 10^{-4} et 10^{-6}.

L'APRP [3-5] résulte de la présence d'une brèche dans le circuit primaire du réacteur. Ceci entraine une dépressurisation du circuit primaire pouvant conduire à la vaporisation de l'eau de ce dernier. L'eau sous forme de vapeur ne refroidit plus assez efficacement les gaines et évacue moins bien les calories stockées dans la pastille de combustible (la température au sein de la pastille atteint plus de 1200°C à cœur). La température des crayons augmente fortement et peut atteindre de manière transitoire plus de 1000°C (malgré l'arrêt des réactions de fission dû à la chute des barres de commande). L'échauffement à plus long terme est dû à la puissance résiduelle du cœur (elle-même due à l'accumulation des produits de fission). Pour éviter un accident grave menant à la destruction et à la fusion étendue du cœur, il est impératif de le refroidir efficacement et rapidement par injection d'eau de secours. Il est également nécessaire de maintenir la capacité de refroidissement du cœur accidenté afin de permettre les opérations de maintenance (extraction des assemblages accidentés...). La Figure I-2 récapitule les étapes de l'APRP.

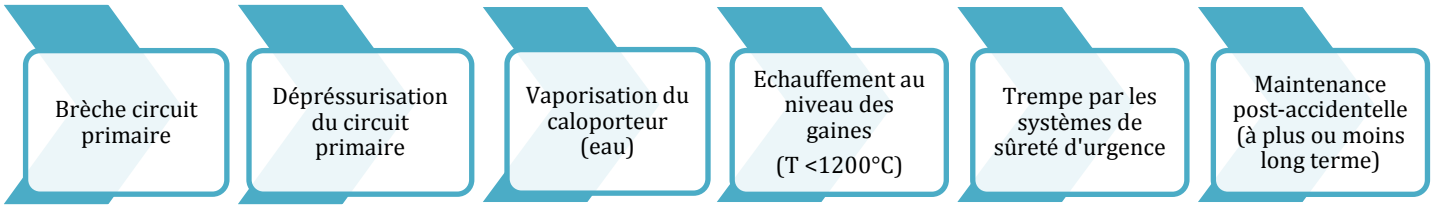


Figure I-2 : Schéma récapitulatif des étapes de l'APRP

Lors de cet accident, les crayons combustibles subissent des variations de températures rapides lors d'un « transitoire APRP ». Le schéma d'un tel transitoire est présenté en Figure I-3.

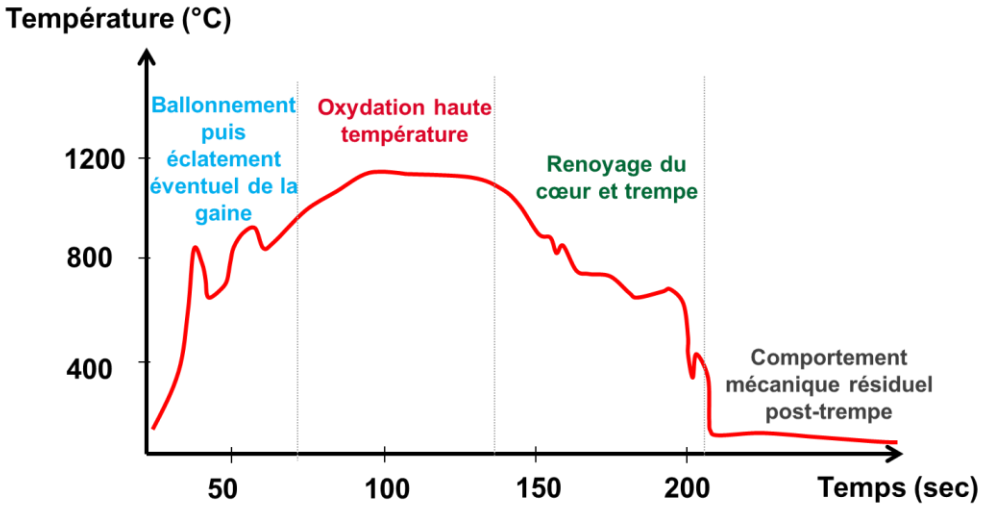


Figure I-3 : Schéma d'un transitoire de température typique d'une gaine de combustible lors d'un APRP (retracé à partir de [3])

Dans un premier temps, la dépressurisation et l'augmentation de la température provoquent une déformation des gaines due à l'augmentation de la pression interne, pouvant aller jusqu'à l'éclatement. De plus, cet échauffement est à l'origine de transformations métallurgiques modifiant les propriétés microscopiques et macroscopiques des gaines (notamment en raison de la transformation de phases allotropiques α_{Zr} (hexagonale compacte hcp) en phase β_{Zr} (cubique centré cc ou bcc) qui s'opère entre 800 et 1000°C, selon la nature de l'alliage de zirconium et de la vitesse de chauffe). La vapeur d'eau quant à elle est à l'origine d'une oxydation accélérée de la gaine du fait de la température élevée. Cette réaction d'oxydation conduit à la production de dihydrogène gazeux pouvant induire, dans les cas les plus extrêmes (c'est-à-dire en cas de perte des systèmes de refroidissement d'urgence), un risque d'explosion. Lorsque l'eau de secours est injectée via les systèmes de sûreté d'urgence dédiés, la gaine subit une trempe relativement brutale. Cette trempe doit survenir avant que la ductilité résiduelle de la gaine ne soit trop faible. En effet, cette dernière doit rester intègre et garder autant que possible son rôle de première barrière de confinement mais surtout maintenir une géométrie refroidissable du cœur du réacteur accidenté.

Selon les critères règlementaires APRP en vigueur depuis les années 1970 [7], lors de ce type d'accident, la température de la gaine ne doit pas excéder 1204°C (2200°F) et l'oxydation maximale de la gaine doit être maintenue en dessous d'un certain « seuil ». On définit ainsi le taux « ECR » (« Equivalent Cladding Reacted »), qui est l'épaisseur relative de la gaine consommée par l'oxydation si tout l'oxygène ayant réagi avec la gaine se trouvait sous forme de zircone stœchiométrique. Ainsi, selon les critères réglementaires historiques, ce seuil doit être inférieur à 17% sur le matériau à l'état de réception et potentiellement plus bas pour des gaines en fin de vie, afin de tenir compte notamment de l'effet fragilisant additionnel de la prise d'hydrogène en service. Selon la corrélation dite de « Baker-Just » [8] préconisée pour le calculs de l'ECR, en terme de temps, le critère de 17% est atteint à 1200°C au bout d'environ dix minutes en oxydation simple-face (moins de trois minutes en « double » faces). En pratique cela impose que le refroidissement d'urgence (trempe) soit effectué avant l'atteinte de cette valeur seuil d'ECR.

Concernant la gaine de référence (non revêtue), l'effet de l'oxydation à haute température sur la fragilisation potentielle de la gaine à l'issue d'un transitoire APRP a été étudié de longue date [7]. Il est en particulier maintenant bien établi que, pour minimiser la fragilisation de la gaine due à l'oxydation à Haute Température (HT) en conditions APRP, il est nécessaire de retarder autant que possible la diffusion de l'oxygène dans la couche résiduelle de phase « Bêta-Zr » (couche la plus interne de la gaine restée métallique). Il faut par ailleurs éviter une prise d'hydrogène significative, déjà en conditions nominales pré-transitoire puis pendant le transitoire APRP proprement dit. Ceci constitue la motivation principale du développement des nouveaux concepts de gaines à robustesse accrue en conditions accidentelles (« Enhanced Accident Tolerant Fuel » - EATF).

I.4/ « ENHANCED ACCIDENT TOLERANT FUEL »

L'explosion de trois des six bâtiments réacteurs de la centrale Fukushima-Daiichi en mars 2011 a remis en exergue la nécessité de toujours améliorer la robustesse des centrales nucléaires. Une partie de la recherche dans le nucléaire vise notamment à rendre les centrales actuelles et les prochaines encore plus sûres. Pour cela le concept d' « Enhanced Accident Tolerant Fuel (EATF) » [9-10] a été introduit.

Le concept EATF a pour but de retarder le début du processus de dégradation commençant à la suite d'un accident de type APRP. Un « délai supplémentaire de grâce » peut ainsi être obtenu notamment en réduisant les vitesses d'oxydation à haute température. Pour cela, trois axes de recherche ont été identifiés :

- Les gaines,
- Les pastilles,
- Les concepts crayons.

En ce qui concerne les gaines, plusieurs solutions sont envisagées telles que changer de matériaux ou déposer un revêtement sur les gaines en alliages de Zr actuellement utilisées. Ces solutions devront dans tous les cas respecter le cahier des charges habituel pour les gaines du combustible des REP, en apportant autant que possible des marges supplémentaires, à savoir :

- La fabricabilité à un coût acceptable et la contrôlabilité,
- Le fonctionnement en conditions normales,
- Le fonctionnement en conditions accidentelles (dimensionnement),
- L'intégrité en cas d'accident sévère (hors dimensionnement), voire même l'augmentation des marges
- Le maintien des propriétés exigées lors des étapes ultimes d'entreposage, transport/stockage et lors du retraitement.

A l'international, différents concepts existent [11]. La Figure I-4 présente les plans de développement des EATF affichés par différents instituts et industriels. De nombreuses similitudes sont observées. En effet, ils comprennent tous des solutions à relativement court terme telles que les gaines revêtues ou en acier FeCrAl et des solutions à plus long terme comme les gaines composites à base de carbure de silicium (SiC/SiC).

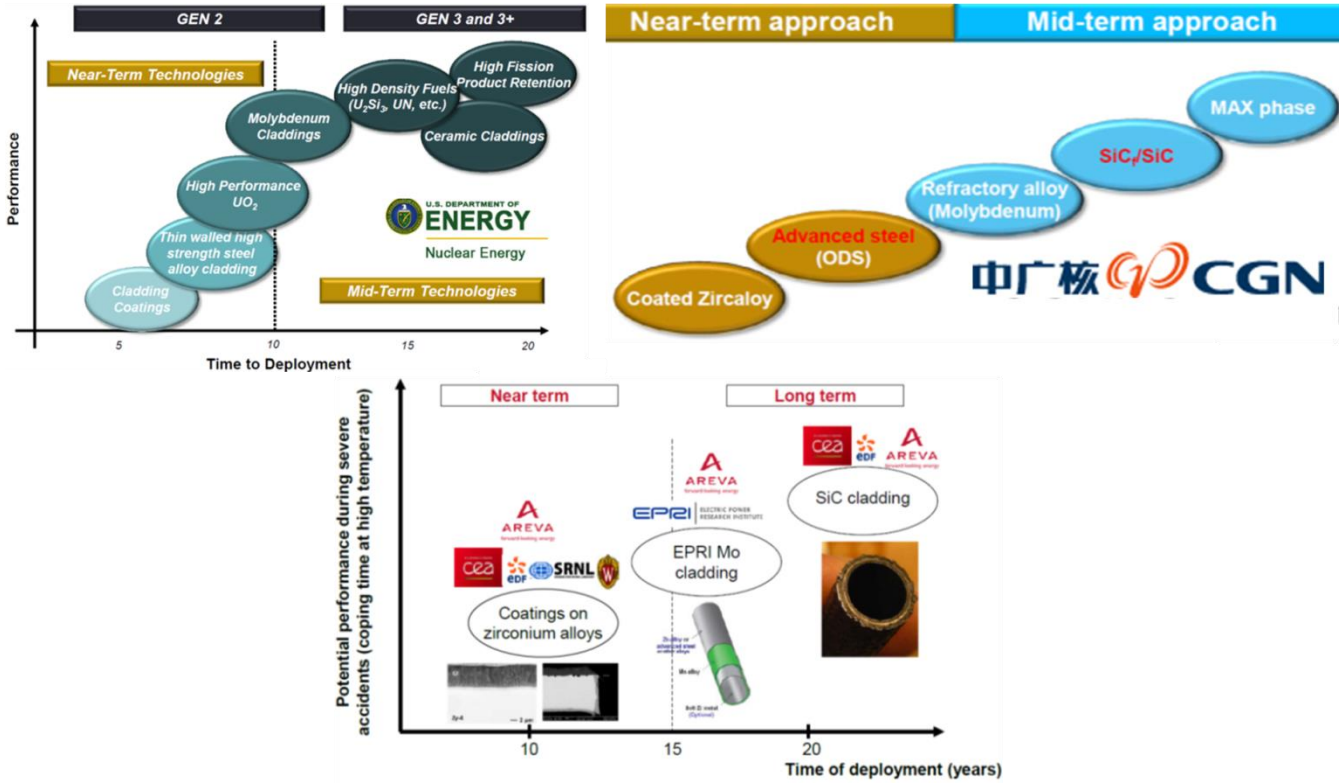


Figure I-4 : Plan développement des concepts EATF (a) de l'US Department of Energy [12] (b) du China General Nuclear Power Corporation [13] (c) d'Areva [14]

Au CEA, dans le cadre des études tripartites CEA/EDF/AREVA, deux concepts principaux de gaines « ATF » sont étudiés :

- Un concept à court-moyen terme de revêtement (chrome) sur gaine base zirconium,
- Un concept beaucoup plus en rupture basé sur une gaine composite SiC-SiC avec couche intercalaire métallique.

Les revêtements, applicables directement sur les gaines base zirconium, ont l'avantage de ne pas nécessiter de modification de la géométrie des crayons actuels, ni d'induire de besoin de « requalification » complète du comportement des crayons combustible REP. Ceci constitue un avantage important en facilitant un développement industriel moins coûteux et plus rapide. Le Tableau I-1 dresse les avantages et inconvénients d'un revêtement sur une gaine en alliage de Zr.

Tableau I-1: Tableau des avantages et inconvénients du dépôt d'un revêtement sur une gaine en alliage de Zr

Revêtements	Avantages	Inconvénients
Revêtements sur Zr	✓ Adaptable aux géométries des assemblages combustibles actuels ✓ Conséquences neutroniques limitées (si faible épaisseur) ✓ Si le procédé de dépôt est adapté: → pas de modification de la structure métallurgique du substrat → la gaine base Zr est déjà qualifiée pour les applications nucléaires	x Rôle « sacrificiel » du revêtement : → « durée de vie » plus ou moins limitée à haute température (HT) x Différence des coefficients de dilatation thermique pouvant aboutir à une desquamation et/ ou une fissuration du revêtement x Formation potentielle de phases intermétalliques fragiles à l'interface et/ou eutectique à HT x Interdiffusion / diffusion des éléments constituant le revêtement dans le substrat pouvant conduire à la consommation complète ou partielle du revêtement

Différents types de revêtements sont étudiés tels que les revêtements en céramiques [15-22] ou les revêtements métalliques ou intermétalliques [23-27]. Le Tableau I-2 dresse les avantages et inconvénients des revêtements céramiques. Le Tableau I-3 dresse les avantages et inconvénients des revêtements métalliques et intermétalliques.

Tableau I-2 : Tableau des avantages et inconvénients des revêtements céramiques

Revêtements Céramiques	Exemples	Avantages	Inconvénients	Réf
Oxydes	▪ SiO_2 / Si, Al_2O_3, ZrO_2, MgO-ZrO_2, CeO_2 -Ta_2O_5	✓ Inertes chimiquement ✓ Hautes températures de fusion	x Faible conductivité thermique x Potentielle mauvaise adhérence au substrat x Ductilité très limitée y compris à HT x Dissolution partielle possible en chimie REP et conditions nominales (SiO_2 , Al_2O_3)	[15-18]
Carbures / Nitrures	▪ CrAlN, CrAlYN, ZrCr/CrN, CrN, TiAlN, TiN	✓ Bonnes conductivité thermique ✓ Résistance à la corrosion (TiN, CrN) ✓ Résistance mécanique élevée jusqu'à HT associées à une bonne résistance au « fretting » ✓ CrN: résistance à l'irradiation aux neutrons (un des rares revêtements testés à ce jour sous neutrons)	x Résistance à la corrosion en nominale problématique pour les revêtements contenant Al (relargage Al) x Risque de desquamation par interaction physico chimique avec le substrat à HT x Potentielle pollution du substrat Zr par l'azote pouvant dégrader la tenue à l'oxydation (nitrures)	[19-21]
Phases « MAX »	▪ $M_{n+1}AX_n$ avec M un métal de transition, A un métal et X un atome de C ou N (exemple : Ti_2AlC)	✓ Bon comportement sous irradiation ✓ Bonne conduction thermique ✓ Résistants aux chocs thermiques ✓ Bon comportement mécanique à haute température : capacité de déformation « plastique »	x Résistance à l'oxydation en nominale et HT: potentiellement insuffisante x Risque de desquamation par interaction physico chimique avec le substrat à HT	[22]

Tableau I-3 : Tableau des avantages et inconvénients du dépôt des revêtements métalliques ou intermétalliques

Revêtements	Exemples	Avantages	Inconvénients	Ref
Métalliques ou intermétalliques	A base d'aluminium types: ▪ Al_3-Ti ▪ Al / Ti/Cr ▪ alliage à gradient de composition Al/Zr	✓ Bonne adhésion au substrat par création de liaisons métalliques ✓ Bonne conductivité thermique (dégradé si trop d'interfaces) ✓ Procédés de dépôt relativement facile à mettre en œuvre	x Risque de dissolution / relargage d'Al x Intermétalliques: problème de ductilité (y compris à HT)	[23-24]
	A base de fer: ▪ Alliage ternaire FeCrAl ▪ type acier inoxydable grade 310	✓ Bonne adhésion au substrat par création de liaisons métalliques ✓ Bonne conductivité thermique ✓ Procédés de dépôt relativement facile à mettre en œuvre ✓ Très bonne tenue oxydation HT jusqu'à au moins 1400°C	x Eutectique entre Fe et Zr ~ 930°C x Existence d'une Température de Transition Ductile Fragile (TTDF) x Durcissement / Fragilisation attendus sous irradiation	[25]
	A base de chrome pur	✓ Bonne adhésion au substrat par création de liaisons métalliques ✓ Bonne conductivité thermique ✓ Procédés de dépôt relativement facile à mettre en œuvre ✓ Bonne ductilité et adhésion démontrées à HT en cas de ballonnement de la gaine	x Eutectique entre Cr et Zr 1330°C x Fragilité du Cr à basse température (notamment à 20°C) => existence TTDF x Durcissement / Fragilisation attendus sous irradiation	[31-41]

Ces revêtements ont été étudiés hors irradiation sous différentes conditions afin d'évaluer le meilleur revêtement vis-à-vis de l'oxydation haute température mais seulement à de très rares occasions en conditions nominales (sous irradiation neutronique en chimie REP [28-29]). La facilité de fabrication, la qualité du revêtement sont également des paramètres à prendre en compte.

Au CEA, des études de revêtements pour les « ATF » basées sur la technologie de dépôt « Physical Vapor Deposition » (PVD) ont été initiées il y a une dizaine d'années. A l'issue d'un programme préliminaire d'études de différentes solutions comprenant des revêtements céramiques (nitrure, oxydes) et métalliques, multi-couches ou non, le choix s'est porté sur des revêtements à base de chrome. Parmi une vingtaine de revêtements testés, ces derniers ont en effet montré le meilleur compromis entre leur tenue à la corrosion en conditions nominales et à l'oxydation à haute température en conditions hypothétiques accidentelles. Un critère supplémentaire de choix pour s'orienter vers un revêtement métallique plutôt que céramique était sa capacité potentielle à accomoder de fortes déformations plastiques ou viscoplastiques du susbtrat, notamment lors de phénomènes de ballonnement de la gaine sous pression interne en conditions APRP à haute température. Comme le montre la Figure I-5, il est intéressant d'observer que dans la littérature, une revue bibliographique récente [30] semble conforter ce choix, effectué au CEA il y a déjà de nombreuses années.

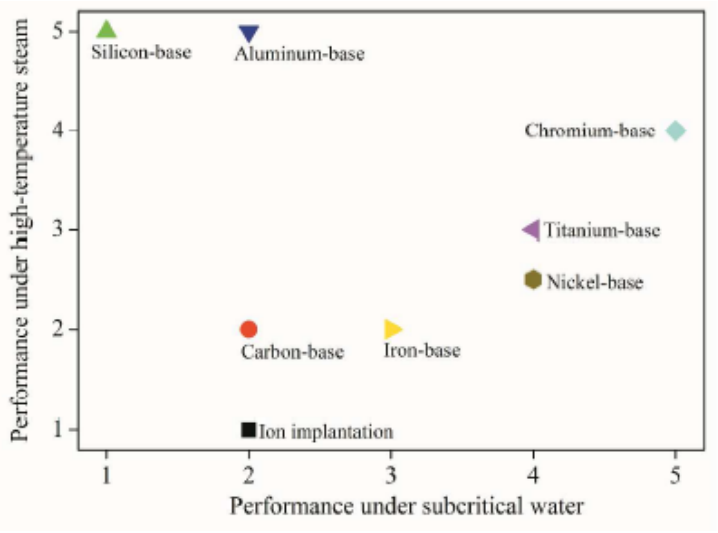


Figure I-5 : Evaluation par C. Tang *et al.* (2017) des performances en conditions nominales et en conditions accidentelles de différents revêtements sur alliages de zirconium envisagés comme ATF [30] (Noté de 1 à 5 avec 1 le pire et 5 le meilleur)

I.5/ LES GAINES REVETUES DE CHROME (ETUDES CEA-AREVA-EDF)

Des premières études en collaboration avec l'Université de Belfort-Montbéliard ont montré que les revêtements de chrome étaient de bons candidats pour les EATF [31]. Actuellement, les revêtements base chrome étudiés au CEA dans le cadre de la R&D tripartite en collaboration avec AREVA-NP et EDF sont déposés sur les gaines par un procédé de « type PVD » (brevet CEA [32]) que nous ne développerons pas ici en raison de critères de confidentialité industrielle et de protection du savoir-faire. Les épaisseurs typiques étudiées vont de 600 nm à 20 µm. La Figure I-6 est une micrographie optique d'une plaquette de Zircaloy-4 revêtue de chrome (ici avec une épaisseur d'environ 10 µm). Le zircaloy-4 est un alliage de zirconium qui sera définit par la suite. Sur cette figure, le dépôt de nickel est un dépôt sacrificiel qui permet d'éviter les effets de bords lors du polissage de l'échantillon.

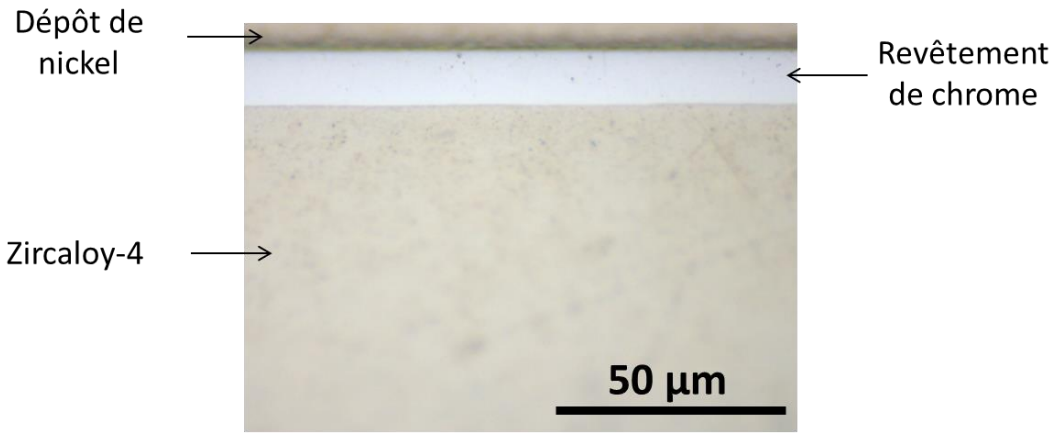


Figure I-6 : Micrographie optique d'une plaquette de Zy-4 revêtue de chrome

En conditions nominales, les gaines revêtues Cr présentent un très bon comportement vis-à-vis de l'oxydation. La Figure I-7 présente le gain de masse d'une plaquette de Zircaloy-4 (Zy-4) non revêtue comparée à une plaquette revêtue de chrome en fonction du temps passé en autoclave à 415°C sous atmosphère vapeur à 100 bars. La plaquette revêtue présente un gain de masse de près de deux ordres

de grandeur plus faible que la plaquette non revêtue. Son comportement en conditions nominales est donc bien meilleur de ce point de vue.

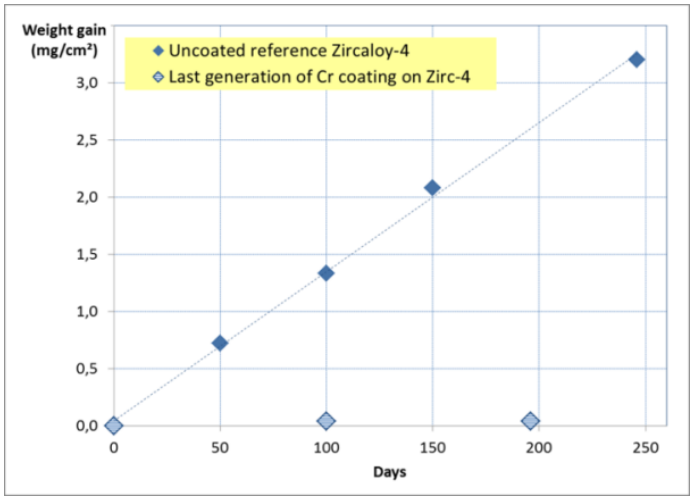


Figure I-7 : Gain de masse d'une plaquette de Zy-4 non revêtue comparée à une plaquette revêtue de chrome en fonction du temps passé en autoclave à 415°C sous atmosphère vapeur à 100 bars [33]

Dans les premières phases d'un transitoire APRP, le phénomène de ballonnement et rupture des gaines sous pression interne est observé. Pour simuler ce phénomène, des tests de fluage avec pression interne sous atmosphère vapeur et en température sont effectués sur l'installation « EDGAR » au CEA Saclay [34]. La Figure I-8 présente la comparaison du temps à rupture d'une gaine base zircaloy-4 non revêtue et revêtue de chrome, en fonction de la contrainte circonférentielle initiale (pression interne) appliquée à la gaine. On peut constater que le revêtement de chrome a un effet de renfort sur les propriétés mécaniques de la gaine à HT, augmentant d'un facteur deux à trois le temps à rupture, pour une contrainte (pression interne) imposée donnée. Il a été par ailleurs montré que la présence d'un revêtement de chrome (10-15µm) induit une diminution de la taille des « ballons » (caractérisée par les allongements circonférentiels uniforme et total à rupture) formés dans de telles conditions. Ceci serait a priori favorable vis-à-vis de la problématique du « taux de bouchage » des canaux de refroidissement inter-crayons de l'assemblage combustible en APRP.

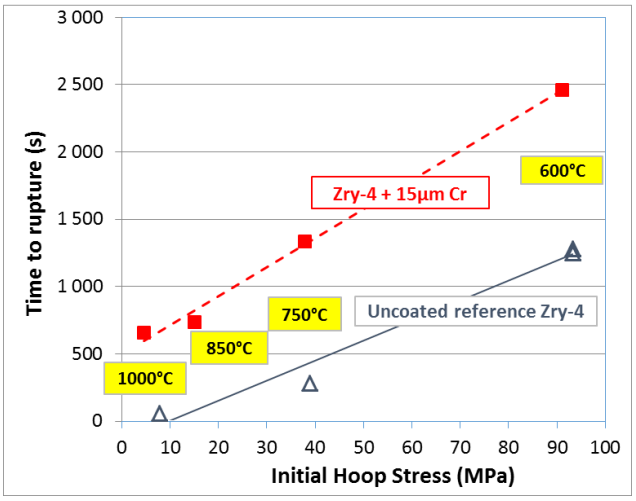


Figure I-8 : Comparaison du temps à rupture d'une gaine non revêtue de chrome et d'une gaine revêtue en fonction de la contrainte de pression interne initiale appliquée à la gaine [35]

Suite à cette phase de ballonnement (avec rupture éventuelle), l'oxydation à haute température en vapeur de la gaine se produit. La Figure I-9 présente l'évolution du gain de masse en fonction de la durée d'oxydation en vapeur à 1200°C. Les oxydations ont été réalisées sur un substrat base zircaloy-4 en géométrie plaquette et sont suivies d'une trempe à l'eau ; ainsi les gains de masse ont été mesurés « post-trempe ». Sur cette figure, on constate que pour un temps d'oxydation donné, la prise de masse est 5 à 10 fois plus faible dans le cas de la gaine revêtue. Les micrographies optiques associées confirment bien cette tendance puisque pour une oxydation en vapeur à 1200°C pendant 300 secondes (conditions d'accident de dimensionnement), la gaine non revêtue présente une couche de zircone (ZrO_2) comprise entre 50 et 60 µm alors que l'épaisseur de la couche oxydée (Cr_2O_3, chromine) sur le revêtement de chrome ne dépasse pas quelques micromètres. Par ailleurs, il reste une sous-couche métallique de chrome sur l'échantillon revêtu. Le revêtement n'est donc pas encore complétement consommé par l'oxydation et aucune sous-couche de phase $\alpha_{Zr}(O)$ stabilisée par l'oxygène n'est encore apparue, preuve de l'absence de diffusion importante de l'oxygène dans le substrat métallique (contrairement à ce qui est observé sur la gaine de référence non revêtue testée dans ces mêmes conditions).

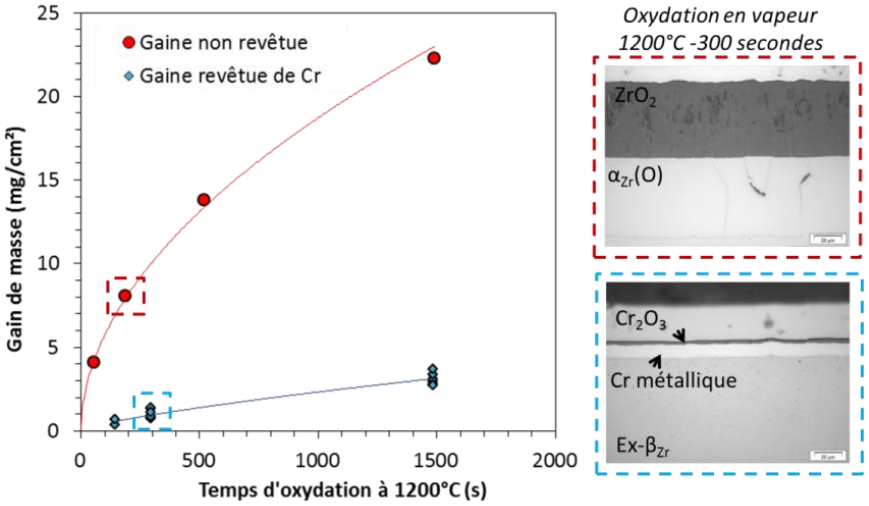


Figure I-9 : Comparaison du gain de masse d'une gaine non revêtue et d'une gaine revêtue (plaquettes) pour une oxydation double face à 1200°C en fonction du temps d'oxydation (retracée à partir de [33])

La ductilité résiduelle de la gaine non revêtue oxydée au-delà des limites réglementaires imposées pour le dimensionnement en conditions APRP (1200°C – 600 secondes maximum) finit par atteindre ses limites. La Figure I-10 montre une gaine non revêtue et une gaine revêtue de chrome après une oxydation en vapeur à 1200°C pendant 6000 secondes (soit 10 fois le temps caractéristique des limites imposées par les critères APRP de dimensionnement). On peut observer que l'intégrité de la gaine non revêtue n'est pas conservée du fait d'une oxydation excessive alors qu'elle l'est pour la gaine revêtue de chrome.

Figure I-10 : Après oxydation en vapeur à 1200°C -6000s (a) Gaine en alliage de Zy-4 non revêtue (b) Gaine en alliage de Zy-4 revêtue de chrome [36]

Enfin, on signalera que la réduction significative de la cinétique d'oxydation à haute température de la gaine revêtue chrome par rapport aux gaines de référence non revêtues présente un avantage quel que soit le scénario hypothétique accidentel considéré (APRP, accident d'injection de réactivité, crise d'ébullition/assèchement local, dénoyage de piscine d'entreposage....). Effectivement, en conditions d'incursion plus ou moins dynamique à haute température, le revêtement pourrait éviter ou retarder un phénomène d'emballement auto-entretenu de l'oxydation de la gaine base Zr, lié à la forte exothermie intrinsèque de l'oxydation du Zr à haute température. Ainsi, on anticipe que, pour des conditions accidentelles données, les températures maximales atteintes (« Peak Cladding Temperature ») puissent être significativement diminuées grâce à l'utilisation d'une gaine revêtue Cr.

Tout ceci donne un aperçu des gains typiques et des marges additionnelles en conditions hypothétiques accidentelles (type APRP) pouvant résulter de l'utilisation de gaines base Zr revêtues au chrome.

En dehors du CEA, d'autres équipes [37- 44] étudient également les revêtements de chrome comme potentiels candidats pour les EATF. Cependant, les procédés de dépôt sont différents de celui du CEA.

Les équipes du Korean Atomic Energy Research Institute (KAERI) et Kepco-KHNP ont développé un procédé de dépôt appelé « Laser Beam Scanning » (LBS) [37]. Ce procédé consiste en la fusion par un laser de poudre constituée de matériaux résistants à l'oxydation à la surface du substrat. La Figure I-11 montre une représentation schématique du procédé « Laser Beam Scanning » aussi appelé procédé Laser 3D.

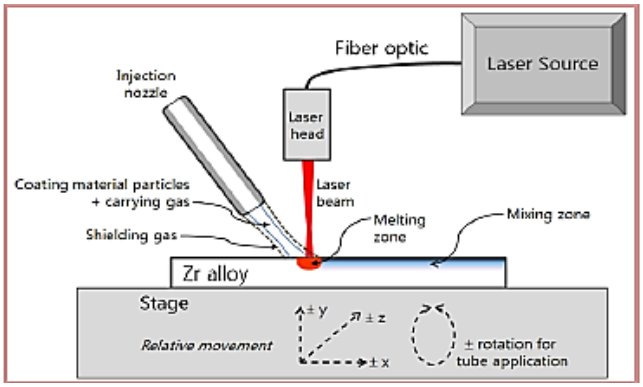


Figure I-11 : Schéma du procédé de dépôt LBS [37]

Les revêtements de chrome déposés par ce procédé ont été caractérisés en conditions nominales [38] et accidentelles [39]. Les résultats de ces études montrent bien le ralentissement de la cinétique d'oxydation dans les deux cas. Cependant, dans son état actuel, le procédé conduit à des dépôts très rugueux, parfois même avec des porosités et des épaisseurs qui semblent trop importantes pour l'application visée. De manière générale, les études menées en Corée confirment l'intérêt des revêtements de chrome même si le procédé utilisé et les épaisseurs élevées de chrome ne semblent pas totalement optimisés.

Un autre procédé de dépôt de chrome est étudié par une équipe ukrainienne [40]. Il s'agit du dépôt « à l'arc » qui est un procédé de dépôt en phase vapeur par arc cathodique sous basse pression ($P= 7x10^{-4}$ Pa). Les dépôts de chrome (99,9%) déposés sur des tronçons de gaines en alliages E110 (alliages de zirconium avec 1% de niobium de fabrication russe) ont été étudiés après oxydation en température et sous air. Après une oxydation de 3600 secondes (1 heure), les tronçons de tubes revêtus présentent une épaisseur de chromine comprise entre 3 et 6 µm pour des températures d'oxydation respectives de 1020°C et 1100°C. Le revêtement de chrome aurait donc bien joué son rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation.

Un autre procédé de dépôt de revêtement de chrome est également considéré par le groupe Westinghouse. Il s'agit du procédé de projection à froid [41-42]. Ce dernier consiste à projeter des poudres métalliques à la surface d'un substrat à une vitesse très élevée à l''aide d'un gaz sous pression. D'après la littérature [43], ce procédé aurait pour avantage de garantir des revêtements relativement exempts de porosités et de gradients de composition. En outre, lors du dépôt, les potentiels effets thermiques (pouvant induire une zone d'interdiffusion, décomposition thermique…) et contamination de surface ou oxydation semblent pouvoir être évités. Enfin, un brevet très récent [44] mentionne également des revêtements de chrome déposés selon un procédé de « Pack Cementation ».

En bilan, on peut noter un consensus récent de la communauté internationale sur l'intérêt des revêtements base chrome sur substrat base zirconium en tant que gainage du combustible « EATF » pour applications aux réacteurs nucléaires à eau légère. On retiendra toutefois que, à ce jour, aucun retour d'expérience sous irradiation n'est disponible sur les gaines base Zr revêtues de chrome et, comme développé dans le chapitre suivant, ceci aura constitué la motivation principale ayant présidé à ce travail de thèse.

Références bibliographiques - Chapitre I

1. CEA, Physique nucléaire et sûreté des réacteurs : Contrôle et pilotage des réacteurs à eau sous pression, Clefs CEA 45 (2001)
2. CEA, De la fission à la réaction en chaine : Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire, CEA Jeunes (2002)
3. CEA DEN, Les combustibles nucléaires. Paris: Editions Le Moniteur (2009)
4. CEA DEN, Les réacteurs expérimentaux. Paris : Editions Le Moniteur (2012)
5. La Métallurgie des alliages de zirconium (2014, Saclay). Présentation M. Le Saux
6. J. P. Mardon, Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée, Techniques de l'ingénieur, 2008
7. C. Grandjean, G. Hache, A state-of-the-art review of past programs devoted to fuel behaviour under LOCA conditions – Part 3: Cladding Oxidation, Resistance to Quench and Post-Quench Loads, Rapport Technique IRSN, Juin 2008
8. L. Baker, C. Just, Studies of metal-water reactions at high temperature; III. Experimental and theoretical studies of the zirconium water reaction, ANL-6548, Argonne National Laboratory, May 1962
9. IAEA Technical Working Group on Fuel Performance and Technology (2014, Vienne) Presentation S. Bragg-Sitto, Overview of International Activities in Accident Tolerant Fuel Development for Light Water Reactors
10. Nuclear Energy Advisory Committee Meeting, (2012, Washington), Presentation F. Goldner, Development strategy for advanced LWR fuels with enhanced accident tolerance
11. Z. Duan, H. Yang, Y. Satoh, K. Murakami, S. Kano, Z. Zhao, J. Shen, H. Abe, *Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors*, Nuclear Engineering and Design **316** (2017) 131-150
12. IAEA Technical Meeting on Accident Tolerant Fuels for LWRs (2014, Oak Ridge), Présentation S. Bragg-Sitton, Metrics for the Evaluation of LWR Accident Tolerant Fuel
13. IAEA Technical Meeting on Accident Tolerant Fuels for LWRs (2014, Oak Ridge), Présentation T. Liu, ATF Conceptual Design and preliminary evaluation
14. Topfuel (2015, Zurich). Présentation J. Bischoff, Development of fuels with enhanced accident tolerance
15. Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium (2013, Hyderbad, Andhra Pradesh), Présentation H.-G. Kim, Application of Coating Technology on Zirconium-Based Alloy to Decrease High-Temperature Oxidation
16. S. Tae Park, Amorphous alumina oxidation protective coatings for Zircaloy based on a compositional gradient layer system, Proceedings 39th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, California, USA, 2012 April. 23-27
17. R. Hui, W. Cook, C. Sun, Y. Xie, P. Yao, J. Miles, R. Olive, J. Li, W. Zheng, L. Zhang, *Deposition, characterization and performance evaluation of ceramic coatings on metallic substrates for supercritical water-cooled reactors*, Surf.& Coat. Tech. **205** (2011) 3512–3519
18. H.-G. Kim, I.-H. Kim, Y.-I. Jung, D.-J. Park, J.-Y. Park, Y.-H. Koo, *Microstructure and mechanical strength of surface ODS treates Zircaloy-4 sheet using laser beam scanning*, Nuc. Eng. and Tech. **46**, 4 (2014) 521-528
19. S. Mato, G. Alcalá, M. Brizuela, R. Escobar Galindo, F.J. Pérez, J.C. Sánchez-López, *Long - term high temperature oxidation of CrAl(Y)N coatings in steam atmosphe*re, Corrosion Science **80** (2013) 1-153
20. A.S. Kuprin, V.A. Belous, V.N. Voyevodin, V.V. Bryk, R.L. Vasilenko, V.D. Ovcharenko, G.N. Tolmachova, P.N. V'ygov, *High temperature air oxidation of E110 and Zr-1Nb alloys claddings with coatings*, Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki ISSN 1562-6016 №1(89) (2014) 126-133
21. R. Van Nieuwenhove, J. Balak, A. Toivonen, S. Pentiilä, U. Ehrnsten, Investigation of coatings, applied by PVD, for the corrosion protection of materials in supercritical water, Conference paper 6 th International Conference on Supercritical Water Reactors, Shenzhen, China, 2013 March. 3-7
22. International Quench Workshop (2014, Kalsruhe), Presentation V. Avincola, High temperature steam performance of coatings for Zircaloy
23. J.-Y. Park, I.-H. Kim, Y.-I. Jung, H.-G. Kim, D.-J. Park, B.-K. Choi, *High temperature steam oxidation of Al3Ti-based alloys for the oxidation-resistant surface layer on Zr fuel claddings,* J. Nucl. Mater. **437** (2013) 75–80
24. S. Tae Park and R. H. Baney, Thermal oxidation of electron beam evaporator deposited aluminum films on Zircaloy and hydrothermal reactions in sub-critical aqueous conditions, Abstract 74, 204th Meeting, 2003 The Electrochemical Society, Inc.
25. K. A. Terrani, C. M. Parish, D. Shin, B. A. Pint, *Protection of Zirconium by Alumina- and Chromia-Forming Iron Alloys under High-Temperature Steam Exposure*, J. Nucl. Mater. **438** 1-3, (2013) 64-71
26. Z. Yao, J. J. Stiglich and T. S. Sudarshan, *Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties*, J. of Mat. Eng. and Perf. **8**, (1999) 291-304
27. A.T. Nelson, E.S. Sooby, Y-J. Kim, B. Cheng, S.A. Maloy, *High Temperature Oxidation of Molybdenum in Water Vapor Environments*, J. Nucl. Mater. **448** (2013) 441-447

28. OECD Halden Reactor Project IFA-774 (2015, Halden), Presentation R. Van Nieuwenhove, The first in-pile test with coated fuel rods
29. R. Van Nieuwenhove, The first in-pile test with coated fuel rods, OECD Halden Reactor Project Technical report (*2014)*
30. C. Tang, M. Stueber, H. J. Seifert, M. Steinbrueck, *Protective coatings on zirconium-based alloys as accident tolerant fuel (ATF) claddings*, Corrosion Reviews (2017) submitted (to be published)
31. I. Idarraga-Trujillo, M. Le Flem, J.C. Brachet, M. Le Saux, D. Hamon, S. Muller, V. Vandenberghe, M. Tupin, E. Papin, E. Monsifrot, A. Billard, F. Schuster, Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRS with increased margins in LOCA and beyond LOCA conditions, Conference paper TopFuel 2013, Charlotte, North Carolina, USA, 2013 Sept. 15-19
32. J.C. Brachet, A. Billard, F. Shuster, M. Le Flem, I. Idarraga-Trujillo, M. Le Saux, F. Lomello, Gaines de combustible nucléaire, procédés de fabrication et utilisation contre l'oxydation, Brevet Français FR 3025929B, 23/09/2014
33. J.C. Brachet, M. Le Saux, M. Le Flem, S. Urvoy, E. Rouesne, T. Guilbert, C. Cobac, F. Lahogue, J. Rousselot, M. Tupin, P. Billaud, C. Hossepied, F. Schuster, F. Lomello, A. Billard, G.Velisa, E. Monsifrot, J. Bischoff, A. Ambard, On-going studies at CEA on Chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWR's fuel, Proceedings Topfuel 2015, Zurich, Switzerland, 2015 Sept. 13-17
34. T. Forgeron, J.C. Brachet, F. Barcelo, A. Castaing, J. Hivroz, J.P. Mardon, C. Bernaudat, Experiment and modeling of advanced fuel rod cladding behavior under LOCA conditions : α – β phase transformation kinetics and EDGAR methodology. Zirconium in the Nuclear Industry : Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354 in G.P. Sabol and G.D. Moan Editors, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, (2000) 256–278.
35. J.C. Brachet, M. Le Saux, V. Lezaud-Chaillioux, M. Dumerval, Q. Houmaire, F. Lomello, F. Schuster, E. Monsifrot, J. Bischoff, E. Pouillier, Behavior under LOCA conditions of Enhanced Accident Tolerant Chromium Coated Zircaloy-4 Claddings, Proceedings TopFuel 2016 Light Water Reactor Fuel Performance Meeting, Boise, Idaho, USA, Sept. 11-16, 2016
36. J.C. Brachet, C. Lorrette, A. Michaux, C. Sauder, I. Idarraga-Trujillo, M. Le Saux, M. Le Flem, F. Schuster, A. Billard, E. Monsifrot, E. Torres, F. Rebillat, J. Bischoff, A. Ambard, CEA studies on advanced nuclear fuel claddings for enhanced Accident Tolerant LWRs Fuel (LOCA and beyond LOCA conditions), Proceedings 8th. Int. Symposium "Fontevraud 8" on "Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability", Avignon, France, Sept. 14-18, 2014
37. B. –K. Choi, Y.-I. Jung, H. G. Kim, I. H. Kim, Y.-H. Koo, D. J. Park, J.-Y. Park, Zirconium alloy with coating layer containing very high temperature oxidation resistant material such as Y_2O_3, $Si0_2$, ZrO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, Cr_3C_2, SiC, ZrC, ZrN, Si and Cr, Brevet Coreen 2012KR-0067865, 25/06/2012
38. H.-G. Kim, I.-H. Kim, Y.-I. Jung, D.-J. Park, J.-Y. Park, Y.-H. Koo, *Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating*, J. Nucl. Mater. **465** (2015) 531-539
39. H.G. Kim, J.-H. Yang, W.-J. Kim, Y.-H. Koo, *Development Status of Accident-tolerant Fuel for Light Water Reactors in Korea*, Nuclear Engineering and Technology **48** (2016)1-15
40. A.S. Kuprin, V.A. Belous, V.N. Voyevodin, V.V. Bryk, R.L. Vasilenko, V.D. Ovcharenko, E.N. Reshetnyak, G.N. Tolmachova, P.N. V´yugov, *Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air*, J. Nucl. Mater. **465** (2015) 400-406
41. Westinghouse Electric Company LLC, Development of LWR fuels with Enhanced Accident Tolerance, Documentation technique, 2015
42. Sixth EPRI/NL/DOE Joint workshop on Accident Tolerant Fuel (2017, Atlanta,), Présentation R. Oerlich, Z. Karoutas, Westinghouse ATF Program
43. B. R. Maier, B. L. Garcia-Diaz, B. Hauch, L. C. Olson, R. L. Sindelar, K. Sridhran, *Cold spray deposition of Ti_2AlC coatings for improved nuclear fuel cladding*, J. Nucl. Mat. **466** (2015) 712-717
44. P. Xu, L. Cai, Corrosion and wear resistance coating on Zirconium Alloy Cladding, Brevet International WO 2017/030775A1, 23/02/2017

Problématique et démarche de l'étude

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans la volonté de garantir une meilleure tolérance aux accidents en s'intéressant au concept de gaine base zirconium revêtue de chrome. Ce revêtement a pour but de ralentir la vitesse d'oxydation des gaines de combustible tout particulièrement à haute température en conditions hypothétiques accidentelles.

Jusqu'à présent, les différentes études sur gaines revêtues de chrome montrent des résultats encourageants mais ont été réalisées hors irradiation. Le but de cette thèse est donc d'étudier les effets de l'irradiation sur ces revêtements et en particulier sur l'interface revêtement / substrat. Cette étude constitue, à notre connaissance, la première étude sous irradiation du couple Cr/Zr.

Dans le cadre de cette étude, le dommage d'irradiation créé par les neutrons en réacteurs est simulé par des irradiations aux ions. La démarche adoptée lors de cette thèse consiste en une comparaison multi-échelles avant et après irradiations aux ions de la microstructure de l'interface alliage de zirconium/chrome. L'alliage de zirconium étudié est le Zircaloy-4 dont les caractéristiques seront définies ultérieurement.

La thèse comporte plusieurs objectifs :

- L'objectif principal est de caractériser finement la structure et la chimie de l'interface Zr/Cr avant et après irradiation
- Un second objectif est de caractériser le comportement du revêtement de chrome avant et après irradiation. Il s'agit en particulier d'observer l'évolution d'éventuelles contraintes générées par le procédé de dépôt dans le chrome mais également de caractériser les défauts d'irradiation et le durcissement.
- Un dernier objectif est de rattacher ces caractérisations à la tenue mécanique du revêtement avant et après irradiation.

A terme, une finalité de cette étude sera de comparer les résultats obtenus sous ions à des résultats obtenus sous neutrons. Malheureusement, ceci ne pourra être fait dans les délais de la thèse du fait de l'indisponibilité d'échantillons irradiés aux neutrons.

Chapitre II - Synthèse et analyse bibliographique

II.1/ Revêtements et interfaces 24
II.1.1/ Revêtements élaborés par dépôt physique par phase vapeur (PVD) 24
II.1.2/ Interfaces solide / solide 27
II.2/ Evolution possible d'une interface après irradiation 29
II.2.1/ Effets d'irradiation 29
II.2.2/ Interface en température hors irradiation 34
II.2.3/ Interface sous irradiation 35
II.3/ Propriétés et microstructures du zirconium et de ses alliages 39
II.3.1/ Zirconium et alliages de zirconium hors irradiation 39
II.3.2/ Zirconium et alliages de zirconium sous irradiation 42
II.4/ Propriétés et microstructures du chrome 47
II.4.1/ Chrome pur hors irradiation 47
II.4.2/ Chrome sous irradiation 50
II.5/ Couple Zr/Cr 56
II.5.1/ Analyse du diagramme de phases 56
II.5.2/ Couple de diffusion Zr/Cr hors irradiation 56
II.5.3/ Tenue mécanique des revêtements de chrome sur substrat Zr en température 58
II.5.4/ Couple Zr/Cr sous irradiation 59

II.1/ REVETEMENTS ET INTERFACES

II.1.1/ Revêtements élaborés par dépôt physique par phase vapeur (PVD)

Principe de la pulvérisation cathodique

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) permettent, à partir de l'ionisation d'une source solide, de déposer un revêtement sur un substrat. De nombreuses technologies de dépôt PVD existent telles que l'évaporation sous vide, l'ablation par laser pulsé, le dépôt par arc électrique ou encore la pulvérisation cathodique [1]. Cette dernière représente un intérêt particulier pour notre étude et consiste à ioniser un gaz neutre (souvent de l'argon) dans une enceinte sous vide par création d'une décharge entre deux électrodes. Ce gaz ionisé forme un plasma. Les cations du plasma sont alors attirés par la cathode (également appelée source solide) qui constitue le matériau à déposer. Par bombardement ionique, les cations vont éjecter les atomes de la source. Ces atomes vont ensuite se condenser sur la surface en regard formant ainsi un film d'épaisseur variable. La Figure II-1 présente un schéma d'une enceinte de pulvérisation cathodique.

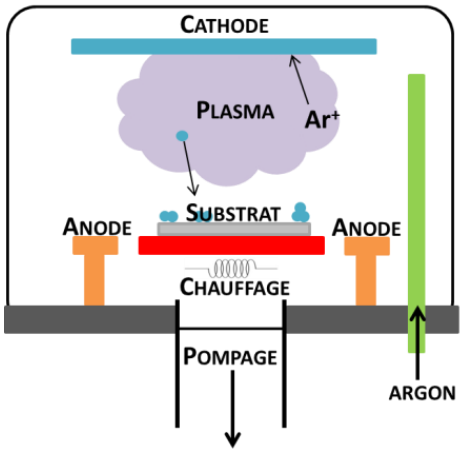


Figure II-1 : Schéma d'une enceinte de pulvérisation cathodique

Il existe différents procédés de pulvérisation cathodique (procédé diode, triode, magnétron, par faisceaux d'ions) associés à différents paramètres de dépôt. Ces paramètres déterminent le mode de croissance du revêtement ainsi que sa microstructure et ses propriétés finales [2-4].

Modèles de zone de structures

Les mécanismes de germination / croissance des dépôts sont essentiellement régis par la cinétique, sans que l'équilibre thermodynamique soit réellement atteint. A partir de ce constat, plusieurs auteurs utilisent une représentation schématique appelée « modèle de zone de structures » (« structure zone model ») pour représenter la microstructure des dépôts en fonction des paramètres de procédé. Différents modèles existent. Le premier modèle date de 1969 et a été proposé par Movchan et Demchishin [5]. Dans ce modèle, seule la température du substrat par rapport à la température de fusion est prise en compte. La Figure II-2 présente ce modèle. Trois zones se distinguent en fonction de la température du substrat. Plus cette température augmente, plus le revêtement évolue vers un dépôt polycristallin dense et compact. Ce phénomène est dû à une plus grande mobilité des atomes adsorbés à la surface du substrat lorsque la température augmente (dans les premiers instants de nucléation croissance du dépôt).

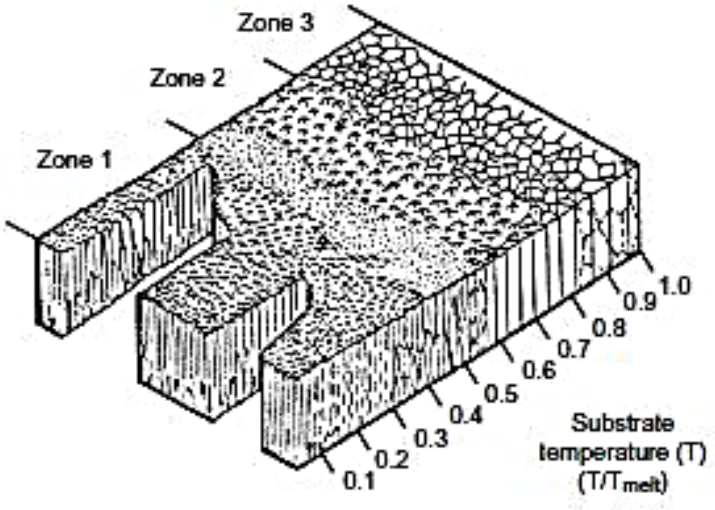


Figure II-2 : Modèle de zone de structures postulé par Movchan et Demchishin en fonction du rapport température du substrat sur température de fusion de la cible [5]

Ce premier modèle a été complété par plusieurs auteurs [6-10] prenant en compte d'autres paramètres tels que la pression d'argon ou encore l'effet d'un potentiel flux d'ions lors d'un dépôt assisté par implantation ionique. La Figure II-3 présente le modèle le plus complet prenant en compte l'énergie des atomes incidents. Ce modèle intègre trois paramètres :

- T* : ratio entre la température du substrat et la température de fusion de la cible à laquelle on ajoute l'écart de température correspondant à l'échauffement du matériau cible dû au flux d'ions (si le dépôt est assisté par un flux d'ions ou que l'énergie des particules déposées est assez élevée pour que ces dernières soient assimilées à un flux d'ions),
- t* : épaisseur du dépôt,
- E* : énergie normée prenant en compte l'échauffement ainsi que les déplacements d'atomes dans le substrat et le dépôt dûs à l'énergie cinétique des particules incidentes. Dans ce modèle, cette énergie remplace la pression d'argon.

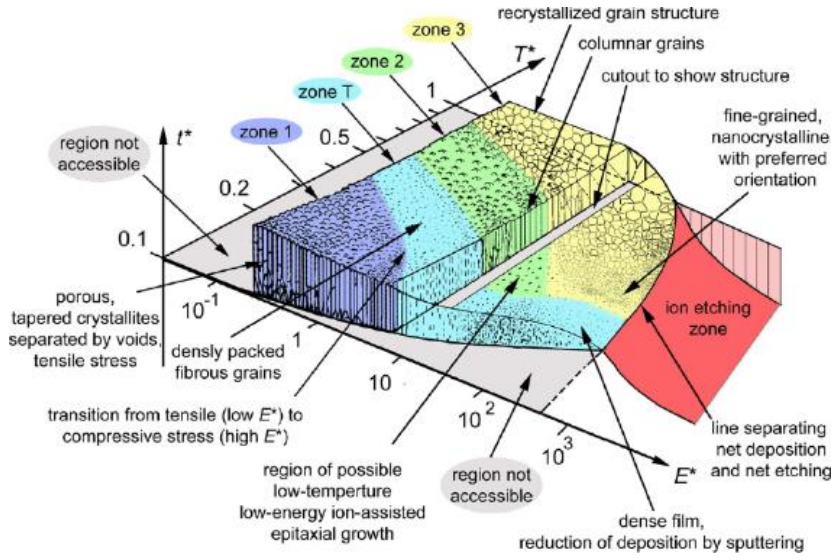


Figure II-3 : Modèle de zone de structures prenant en compte l'énergie des atomes incidents [10]

Plusieurs zones sont ainsi proposées par le modèle :

- La Zone 1(avec $E^*<10$ et $0,1<T^*<0,4$) correspond à une microstructure avec des cristallites colonnaires formant des dômes. Le dépôt est poreux.
- La zone T (avec $E^*<10$ et $0,4<T^*<0,6$) correspond à une microstructure avec des cristallites fibreuses. Le dépôt est dense.
- La zone 2 (avec $E^*<10$ et $0,6<T^*<0,8$) est formée de larges colonnes et constitue un dépôt dense.
- La zone 3 (avec $E^*<10$ et $0,8<T^*<1$) est constituée de grains recristallisés équiaxes.
- Lorsque E^* est plus grand que 10, la croissance des dépôts peut-être assistée par implantation ionique.
- Au-delà de $E^*=5.10^3$, les atomes incidents viennent décaper la surface du substrat. Lors de ce décapage, l'implantation d'ions est possible.

Les modèles de zone de structures semblent bien adaptés à la description d'un revêtement métallique déposé par pulvérisation. Cependant, il faut bien être conscient que les limites de zones et les structures proposées restent qualitatives et dépendent du type de procédé de dépôt, de l'énergie des atomes arrivant sur la surface en croissance et du matériau déposé. Par exemple, si l'énergie des atomes incidents est grande, ces atomes peuvent en fonction du substrat s'y implanter, créant ainsi des zones préférentielles de nucléation pour les futurs atomes à venir et modifiant le mode de croissance des dépôts. De plus, ces modèles de zone ne prennent souvent pas en compte les effets d'impuretés, de ségrégation induite par le dépôt, ni même un potentiel caractère « hors équilibre » de la microstructure lié à un fort dépôt d'énergie. De ce fait, les procédés de dépôt par pulvérisation sont propices à la formation de phases métastables [2].

Comportement mécanique des revêtements

Les revêtements étant élaborés hors équilibre thermodynamique, il existe en général des contraintes résiduelles importantes au sein du dépôt. Il y a trois composantes à ces contraintes : les contraintes thermiques, extrinsèques et intrinsèques. Les contraintes thermiques ont pour origine la différence de coefficients d'expansion thermique entre le substrat et le revêtement [11]. Les contraintes intrinsèques ont plusieurs origines telles que la relaxation des joints de grains [12-14], l'accommodation de la différence de paramètres de maille entre le revêtement et le substrat [15] ainsi que « l'atomic peening » qui est l'implantation des ions lors d'un dépôt énergétique [11, 16-17]. Les contraintes extrinsèques sont dues à l'interaction des atomes du dépôt avec des impuretés présentes lors du dépôt ou sur le substrat [17]. Notons qu'en fonction de l'épaisseur du revêtement, il peut y avoir un gradient de contraintes résiduelles. En effet, pour des dépôts minces (inférieur au micron), les contraintes sont homogènes. Pour des dépôts épais (supérieurs au micron), plus on s'éloigne de l'interface, plus l'impact de certains types de contraintes sera moindre (exemple, l'accommodation du paramètre de maille). Ces contraintes vont affecter le comportement mécanique des revêtements [2].

Dans la littérature, les propriétés mécaniques sont données pour des matériaux massifs. Or, le comportement mécanique d'un revêtement est différent de celui d'un matériau massif [2, 18]. En particulier, la limite d'élasticité et la dureté des revêtements peuvent être significativement plus élevées que pour un matériau massif. En effet, ces propriétés dépendent de la densité de dislocations (du même ordre pour un revêtement ou un matériau massif) ainsi que des contraintes résiduelles (plus élevées pour un revêtement). Par contre, les modules d'Young d'un revêtement et d'un matériau massif sont a priori très semblables puisque le module d'Young caractérise les liaisons interatomiques (qui sont les mêmes que l'on soit dans un revêtement ou dans un matériau massif). De plus, comme pour les matériaux massifs polycristallins, les revêtements polycristallins suivent la loi de Hall-Petch,

c'est-à-dire que la contrainte élastique est dépendante de la taille de grains. Plus les grains sont petits, plus le matériau sera dur puisque le glissement des dislocations sera gêné par les joints de grains (phénomène d'empilement des dislocations aux joints de grains).

Le dépôt d'un revêtement sur un substrat engendre la création d'une interface. Cette interface joue un rôle très important sur les propriétés mécaniques du matériau, notamment sur l'adhérence du revêtement au substrat. La partie qui suit s'intéresse donc à la définition et la structure d'une interface.

II.1.2/ Interfaces solide / solide

Définition [15, 19-20]

Une interface est définie comme une « zone de matière séparant deux phases contigües ». Cette zone est caractérisée par une structure atomique et une chimie particulière [20]. Il existe différents types d'interfaces tels que les interfaces solide/vapeur, liquide/vapeur ou encore les interfaces solide/solide [15]. Dans le cas présent, nous nous intéressons plus particulièrement aux interfaces solide/solide.

Les interfaces séparant deux structures cristallines qui diffèrent soit par leur réseau cristallin, soit par leur composition chimique, soit par les deux, sont appelées interfaces « hétérophases » (en opposition avec interfaces « homophases » séparant deux mêmes phases d'orientations cristallographiques différentes). Parmi ces interfaces hétérophases, on distingue trois types d'interfaces (Figure II-4):

- les interfaces cohérentes, où il y a une parfaite continuité des plans atomiques à travers l'interface. Dans le cas où il existe un désaccord paramétrique δ (« misfit »), ce dernier est égal à :

$$\delta = \frac{a - c}{(a + c)/2} \qquad \textbf{(Équation II-1)}$$

avec a désignant la distance interplanaire des plans en cohérence du cristal 1 et c désignant la distance interplanaire des plans en cohérence du cristal 2.

- les interfaces semi-cohérentes, où la continuité partielle de certains plans atomiques de part et d'autre de l'interface est compensée par la présence de dislocations périodiques d'accommodation.

- les interfaces incohérentes, où il n'y a pas de continuité entre plans atomiques de part et d'autre de l'interface.

Energie d'interface [15]

Les interfaces sont caractérisées par une énergie libre d'interface γ exprimée en J/m² qui représente le travail réversible dW nécessaire à la création d'une unité d'aire de surface A.

$$(dW)_{P,\mu,T} = \gamma . dA \qquad \textbf{(Équation II-2)}$$

La minimisation de cette énergie γ régit l'agencement structurel des interfaces et les phénomènes pouvant s'y produire.

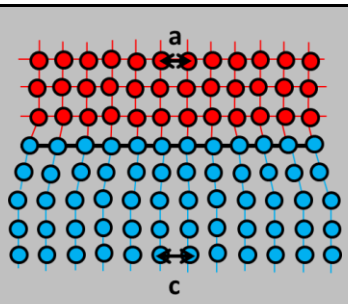
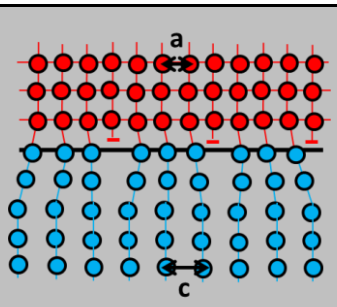
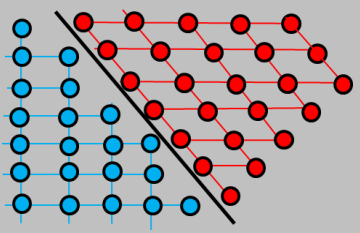
Interface cohérente avec misfit	Interface semi-cohérente	Interface incohérente
		
$\gamma \in [1\text{-}200]$ mJ/m²	$\gamma \in [200\text{-}500]$ mJ/m²	$\gamma \in [500\text{-}1000]$ mJ/m²

Figure II-4: Schéma et énergie d'interface des différentes interfaces hétérophases

Structures d'interface [19]

Lorsque l'on force deux structures à être en contact, des relations d'orientations préférentielles sont expérimentalement observées entre les deux structures. Ce phénomène a été largement étudié [15, 19]. Le principe sous-jacent est la minimisation de l'énergie d'interface conduisant les deux structures à faire correspondre les directions denses de leurs plans denses.

Afin de respecter ce principe, deux types de structures d'interface sont observés expérimentalement :

- les interfaces planes où les atomes des deux structures s'organisent de telle manière que l'interface soit parallèle au plan dense commun aux deux structures (Figure II-5a)
- les interfaces de structure type « Terrace Step Kink » (TSK), c'est-à-dire une interface décrite par des terrasses, des marches et des crans (Figure II-5b).

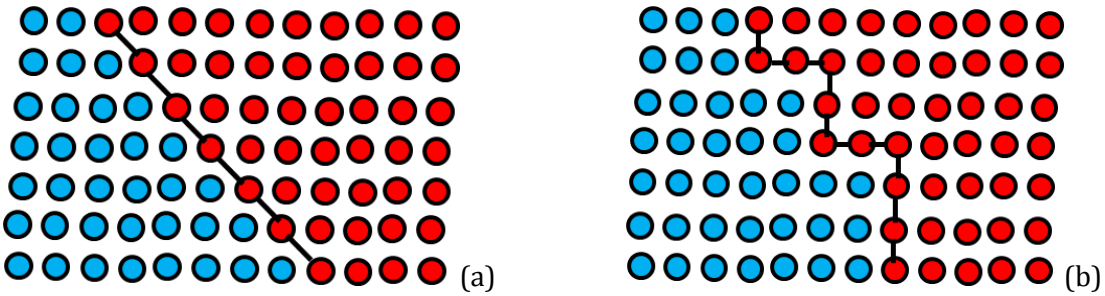


Figure II-5: Schéma (a) interface plane (b) interface "TSK"

Dans le cas de la gaine de zirconium revêtue de chrome, la création de l'interface se produit par la mise en contact d'atomes de chrome sur la surface de l'alliage de zirconium. A l'état initial, les atomes à la surface de l'alliage de zirconium ont un environnement différent des atomes constituant le cœur du matériau. Ceci étant, ils auront donc une coordinence et une énergie de surface différentes des atomes du cœur. Au moment du dépôt du chrome sur cette surface, les atomes de surface de l'alliage de zirconium vont essayer de créer le plus grand nombre de liaisons avec les atomes de chrome afin de minimiser cette énergie de surface. Les interfaces ainsi créées auront toutes une énergie d'interface différente dépendant de l'orientation relative des grains de chrome par rapport aux grains de zirconium. Ainsi, ces interfaces seront plus ou moins stables et pourront donc évoluer sous l'effet de la température ou de l'irradiation.

La structure et la stabilité de l'interface zirconium/chrome conditionnent la tenue mécanique du revêtement. Dans notre cas, la caractérisation mécanique de l'interface chrome/alliage de zirconium revient à caractériser l'adhérence du revêtement de chrome sur notre substrat en alliage de zirconium. L'adhérence est caractérisée par la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune. Il faut différencier l'adhérence de l'adhésion qui désigne l'ensemble des interactions présentes à l'interface et qui créent l'adhérence. Plusieurs techniques existent pour déterminer cette énergie : des tests de clivage, pelage, flexion, traction ou encore des tests d'indentation à l'interface [21].

Cette thèse a pour objectif d'étudier le comportement sous irradiation d'une interface. Ainsi, la partie suivante s'accorde à décrire les effets d'irradiation et les évolutions potentielles d'une interface sous irradiation

II.2/ EVOLUTION POSSIBLE D'UNE INTERFACE APRES IRRADIATION

Dans un premier temps, nous nous attachons à décrire les effets d'irradiation.

II.2.1/ Effets d'irradiation

Collision particules – matière [22-23]

Lors de l'interaction entre une particule incidente et la matière, la particule incidente est ralentie par différentes collisions avec les atomes de la cible. Suivant le type de particules (ions, neutrons, électrons), les interactions seront différentes. Ceci est dû aux différences de masses et de charges des différentes particules [24].

On distingue deux types d'interactions :

- l'interaction électronique, où la particule incidente est ralentie par des chocs inélastiques avec les électrons des atomes de la cible. Cette interaction se produit généralement pour des énergies de particules incidentes élevées.
- l'interaction « nucléaire », où la particule incidente est ralentie par des collisions élastiques avec les atomes du milieu. Cette interaction se produit généralement pour de faibles énergies de particules incidentes. Les différents chocs ballistiques entre particule incidente et les atomes de la cible ont pour conséquence de ralentir cette dernière par transfert d'énergie.

De ce fait, une particule chargée incidente de forte énergie va au départ interagir avec les électrons des atomes de la cible (soit par excitation, soit par ionisation). En progressant dans la matière, cette dernière va perdre de l'énergie par interaction avec les atomes. Les interactions deviennent donc peu à peu « nucléaires ». Au contraire, les neutrons n'interagissent pas avec le cortège électronique des atomes de la matière. Ils interagissent uniquement par interactions nucléaires.

Par la suite, nous nous intéressons seulement aux interactions nucléaires par collisions élastiques car ce sont elles qui génèrent le dommage d'irradiation en réacteur.

Phénoménologie de l'irradiation

Défauts ponctuels et cascades de déplacement [23]

Lorsqu'un flux de particules énergétiques est envoyé sur un matériau, les particules incidentes interagissent avec les atomes de la matière en leur cédant une partie de leur énergie de départ. Si l'énergie transférée est suffisamment grande (supérieure à une énergie appelée « énergie seuil de

déplacement »), l'atome recevant cette énergie va se déplacer hors de son site du réseau cristallin. L'atome déplacé s'appelle le PKA (Primary Knock-on Atom). Ce dernier peut alors avoir suffisamment d'énergie pour déplacer à son tour d'autres atomes et ces atomes peuvent également avoir assez d'énergie pour en déplacer d'autres. C'est ce qu'on appelle une « cascade de déplacements ». Lorsque l'énergie du PKA devient insuffisante pour déplacer d'autres atomes, il s'insère alors dans le réseau cristallin en position interstitielle (ou en substitution s'il interagit avec un site vacant).

Les cascades de déplacement génèrent des défauts ponctuels : les auto-interstitiels et les lacunes. En effet, les atomes déplacés par rapport à leur position d'équilibre vont perdre de l'énergie par collision avec d'autres atomes et s'arrêter dans la matière hors des sites du réseau cristallin. Ce sont les auto-interstitiels. Les sites cristallins ayant perdu leur atome forment les lacunes. Le couple lacune/interstitiel forme alors une paire de Frenkel. La Figure II-6 présente un schéma de la formation du PKA, de la création d'une paire de Frenkel et d'une cascade de déplacements.

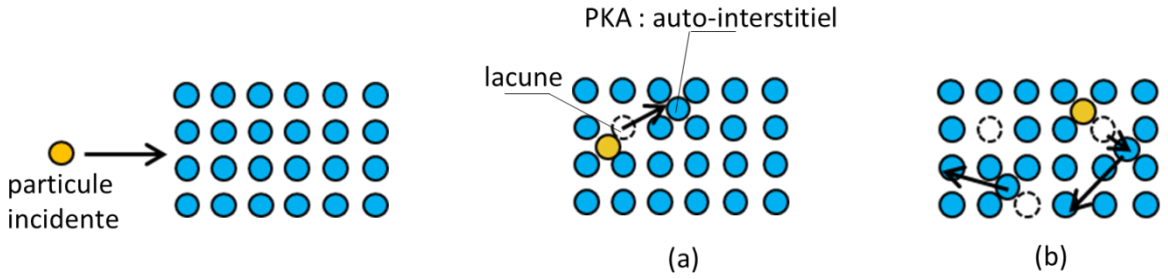


Figure II-6 : Effets de l'irradiation – (a) création d'une paire de Frenkel (b) création d'une cascade de déplacement

Evolution des défauts ponctuels [25]

Suite à ces interactions, les défauts ponctuels produits sont en sursaturation dans le matériau. De ce fait, ce dernier se trouve dans un état hors de l'équilibre thermodynamique. L'évolution de ces défauts conditionnant la microstructure finale du matériau, l'étude de leur évolution s'avère ainsi cruciale.

Le temps caractéristique de l'évolution d'une cascade est de quelques picosecondes. Durant ce processus, plusieurs phases temporelles sont identifiées :

- La création de la cascade est suivie par une phase de relaxation. Durant cette période, certains auto-interstitiels vont se recombiner avec des lacunes, les défauts ponctuels vont donc s'annihiler. La densité de défauts ponctuels résiduels est dépendante de l'énergie de la cascade ainsi que de la température.
- Une phase de diffusion des défauts ponctuels restants. Ces derniers peuvent s'agglomérer en amas de défauts ponctuels ou s'éliminer aux différents puits de défauts (dislocations, joints de grains, surfaces libres et interface).

La Figure II-7 présente la phénoménologie d'une irradiation.

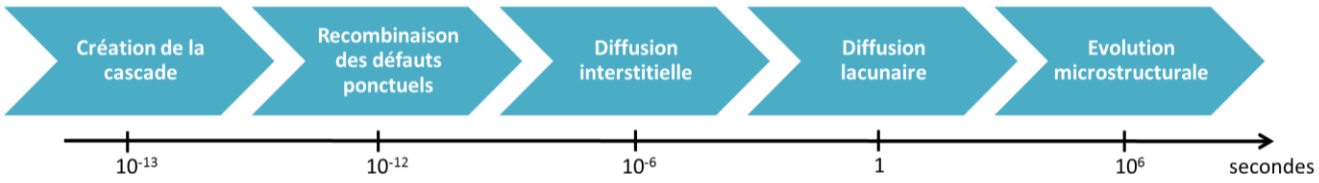


Figure II-7 : Phénoménologie d'une irradiation associée aux temps caractéristiques

Evolutions microstructurales dues à l'irradiation [26]

Sous irradiation, les évolutions microstructurales ne sont plus régies par les lois de la thermodynamique classique. La partie qui suit présente succinctement certains défauts d'irradiation pouvant être rencontrés ainsi que leurs conséquences sur les propriétés macroscopiques du matériau.

Défauts d'irradiation (boucles, cavités, dislocations)

Les amas de défauts interstitiels ou lacunaires formés à la suite de la relaxation des cascades peuvent se trouver sous forme de défauts planaires appelés « boucles de dislocation ». La taille et la densité de ces boucles de dislocation sont influencées par plusieurs paramètres tels que la température et la dose d'irradiation. Ces caractéristiques peuvent également être influencées par un traitement thermique post-irradiation. Avec un traitement temps / température approprié, la restauration de la microstructure initiale peut être observée. La représentation schématique d'une boucle de dislocation de type lacunaire est présentée en Figure II-8.

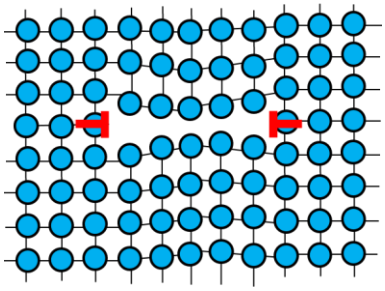


Figure II-8 : Représentation schématique d'une boucle de dislocation de type lacunaire

En plus des boucles, d'autres types de défauts d'irradiation peuvent exister tels que les dislocations (défauts linéiques) ou les cavités (défauts tridimensionnels). Ces dernières sont formées à partir d'amas lacunaires.

Conséquences sur les propriétés macroscopiques

La présence de nombreux défauts d'irradiation influe sur les propriétés macroscopiques des matériaux. Parmi les effets identifiés, les plus notables sont :

- la diffusion accélérée de certains éléments,
- la ségrégation et la précipitation,
- les transformations de phases,
- la dissolution ou l'amorphisation de certains précipités.

Il est également souvent observé une dégradation des propriétés mécaniques caractérisée par une fragilisation. Ce phénomène est en général lié à un durcissement du matériau irradié, il est alors observé une augmentation de la limite d'élasticité ainsi qu'une diminution de l'élongation à rupture. Le durcissement aurait pour origine l'épinglage (le freinage) des dislocations sur les boucles de dislocation lors d'une sollicitation mécanique.

D'autres conséquences de la présence de ces défauts d'irradiation ont été constatées, telles que les modifications dimensionnelles du matériau dues à la formation/croissance de cavités (gonflement), la croissance anisotrope et le fluage d'irradiation.

Calculs du dommage

Le dommage créé par l'irradiation est exprimé en dpa (Déplacement Par Atome). Cette valeur correspond au nombre moyen de fois qu'un atome de la matière est déplacé de sa position d'équilibre lors de l'irradiation.

Pour qu'un atome du matériau cible se déplace de son site cristallin lors d'une irradiation, il faut que l'énergie T transférée par la particule incidente soit supérieure à l'énergie seuil de déplacement E_d. L'énergie moyenne transmise s'écrit alors :

$$\bar{T} = \frac{2m_p m_c}{(m_p + m_c)^2} . E_p \qquad \textbf{(Équation II-3)}$$

Avec m_p la masse de la particule incidente, m_c la masse de l'atome cible et E_p l'énergie de la particule incidente.

Le nombre d'atomes déplacés *ν(T)* a été modélisé par Kinchin et al. [27]. Quatre cas sont distingués et présentés en Figure II-9.

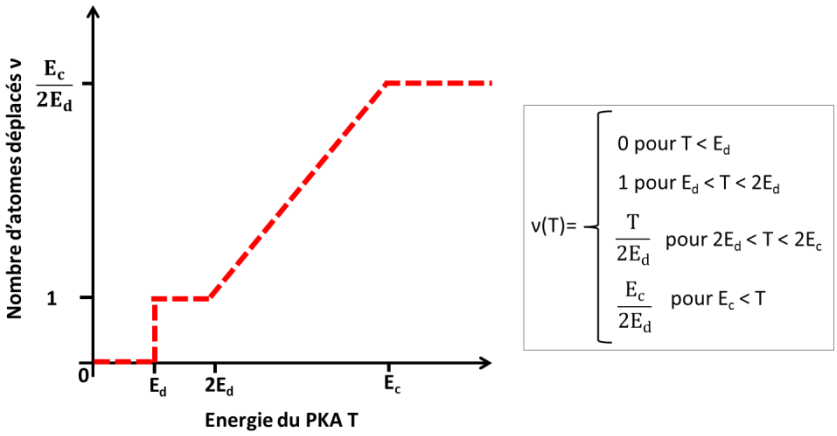


Figure II-9 : Représentation schématique du nombre d'atomes déplacés selon le modèle de Kinchin- Pease [22, 27]

Ce modèle a par la suite été corrigé par Norgett, Robinson et Torrens [28]. D'après leur modèle, le nombre d'atomes déplacés est égal à :

$$\nu_{NRT}(T) = \frac{0{,}8\,T}{2E_d} \qquad \textbf{(Équation II-4)}$$

Ainsi le taux de création de défaut ponctuels en dpa par seconde selon leur modèle est égal à :

$$dpa_{NRT} = \int_{E_p}^{E_{max}} \int_{E_d}^{T_{max}} \Phi(E)\nu_{NRT}(T)\sigma(E,T)dEdT \qquad \textbf{(Équation II-5)}$$

Avec $\sigma(E,T)$ section efficace de déplacement des atomes de la cible (probabilité qu'une particule d'énergie E produise un PKA d'énergie T), $\Phi(E)$ flux de particule d'énergie E et ν_{NRT} nombre d'atomes déplacés dans la cascade créée à partir d'un PKA d'énergie T.

Plus simplement, le dommage en dpa est égal à :

$$dpa_{NRT} = \Phi\nu_{NRT}\sigma t \qquad \textbf{(Équation II-6)}$$

Avec t le temps d'irradiation.

Dans le cas d'une gaine de combustible dans un REP, le dommage d'irradiation au bout de 1 an est typiquement de 2 dpa. En fin de vie, la gaine atteint en moyenne un dommage d'environ 10 dpa [29].

Dans le cadre de cette thèse, le dommage d'irradiation est simulé par des irradiations aux ions. La partie qui suit dresse ainsi les avantages de telles irradiations ainsi que les différences avec l'irradiation aux neutrons.

Irradiations aux ions [30]

L'utilisation des particules chargées pour simuler le dommage d'irradiation induit par les neutrons présente des intérêts multiples :

- Facilitation de la manipulation post-irradiation des matériaux étant donné que ces derniers ne sont pas activés (et coût moindre).
- Gain de temps considérable puisqu'il est possible d'atteindre de fortes doses en quelques heures contre des années pour les neutrons.
- Une motivation supplémentaire est la relative diminution des sources de neutrons. En effet, il y a moins de réacteurs expérimentaux disponibles actuellement (en France, fermeture d'Osiris fin 2015).

L'utilisation de particules chargées est un moyen rapide et moins coûteux que les neutrons pour simuler du dommage d'irradiation. La caractérisation des matériaux ainsi irradiés permet de comprendre certains mécanismes se produisant lors de l'irradiation aux neutrons.

Cependant, plusieurs différences avec une irradiation aux neutrons sont à signaler. En premier lieu, le volume impacté est très différent. En effet, les neutrons thermiques ont un libre parcours moyen de l'ordre de quelques centimètres dans les matériaux métalliques, des protons de 1 MeV pénètrent 10 µm et des ions Ni de 1 MeV pénètrent 1 µm seulement. La localisation des défauts en surface (puits de défauts) peut potentiellement conduire à des microstructures différentes de ce que l'on obtiendrait sous irradiation aux neutrons. De plus, une irradiation aux ions produit un dommage non homogène en profondeur et injecte des interstitiels dans le matériau cible (injection des particules incidentes). Une autre différence significative est le taux de création de dommages qui est beaucoup plus élevé pour les ions. Il est de l'ordre de 10^{-4} dpa.s^{-1} pour les ions alors qu'il est de l'ordre de 10^{-8} dpa.s^{-1} pour les neutrons.

Dans la démarche adoptée au cours de cette thèse, nous comparons le matériau revêtu avant et après irradiation. Dans ce cadre, nous allons dans les parties qui suivent adopter une démarche similaire en présentant l'évolution possible d'une interface hors irradiation et après irradiation. Cette démarche sera également appliquée au cas du zirconium et du chrome.

Dans les REP, les gaines de combustibles sont exposées à une température d'environ 350°C et à un flux de neutrons thermiques. Or l'évolution de l'interface chrome/zirconium en température et sous irradiation peut avoir des conséquences sur l'adhérence du revêtement sur le substrat. Ainsi, l'étude des effets de l'irradiation et de la température sur l'interface est cruciale. Pour comprendre et évaluer ces effets, il est nécessaire de découpler l'effet de la température de l'effet de l'irradiation. Pour cela, nous présenterons dans un premier temps les évolutions possibles d'une interface hors irradiation en température puis, dans un second temps, les effets induits par l'irradiation sur l'évolution d'une interface.

II.2.2/ Interface en température hors irradiation

Interdiffusion et effet Kirkendall

A une interface A/B, l'interdiffusion est caractérisée par un élargissement des profils chimiques de part et d'autre de l'interface (Figure II-10).

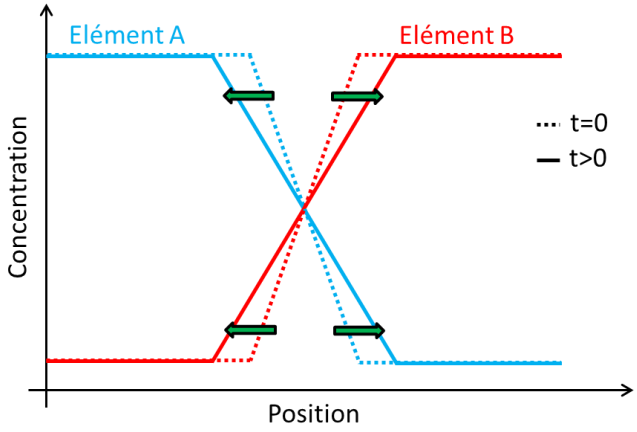


Figure II-10 : Profil d'interdiffusion à l'interface A/B

La principale force motrice de ce phénomène thermiquement activé est l'existence d'un gradient de concentration de part et d'autre de l'interface. Ce gradient tend à uniformiser la composition chimique dans le matériau. Le mécanisme est donc dominé par la diffusion des espèces. Le phénomène d'élargissement des profils chimiques s'accélère ainsi lorsque la température augmente.

Généralement, le mécanisme de diffusion à l'échelle atomique est un mécanisme lacunaire. C'est Kirkendall [31-32] qui, en 1947, a mis en évidence le rôle des lacunes dans les mécanismes de diffusion en observant le mouvement d'une interface cuivre / laiton (70% de cuivre et 30% de zinc) en température. Cette observation lui a également permis de montrer l'inégalité de diffusivité des éléments chimiques à une interface : c'est l'effet Kirkendall. Une conséquence possible de cet effet est la création de cavités proches de l'interface par agglomération de lacunes. Ces cavités pourraient conduire à une mauvaise adhésion du revêtement sur le substrat.

Démixtion

Lorsqu'une zone d'interdiffusion est constatée à l'interface, un phénomène de démixtion (« sharpening ») peut être observé. Ce phénomène est caractérisé chimiquement par la redistribution de chaque soluté dans la zone où sa concentration est maximale. Cela signifie que les atomes diffusent préférentiellement vers les zones où ils sont majoritaires, préférant ainsi former des liaisons homoatomiques plutôt qu'hétéroatomiques. Ce phénomène s'explique par la thermodynamique pour des éléments pour lesquels une lacune de miscibilité existe, c'est-à-dire pour des éléments ayant une enthalpie de mélange négative. C'est par exemple le cas du couple Ag/Cu [33]. L'interdiffusion et la demixtion sont en fait régis par le même phénomène, c'est-à-dire l'homogénéisation des potentiels chimiques qui pilote la diffusion.

Une représentation schématique de la démixtion à une interface est présentée en Figure II-11.

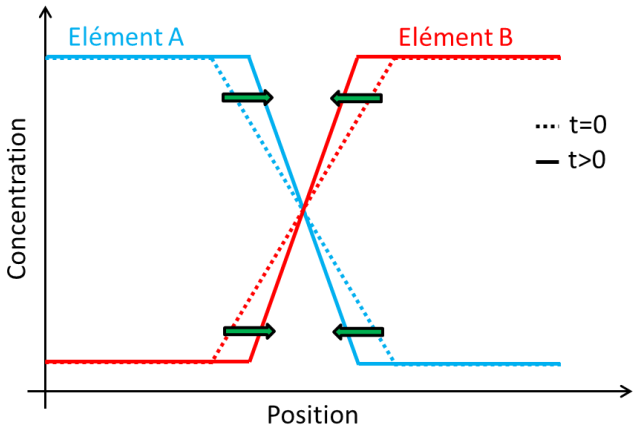


Figure II-11: Représentation schématique de la démixtion à une interface A/B

Pour des matériaux immiscibles avec existence d'une zone d'interdiffusion à l'interface, ce phénomène a également été observé en température [34-36]. Plusieurs hypothèses concernant les mécanismes et forces motrices mis en œuvre durant ce phénomène ont été formulées. Une force motrice potentielle pourrait ainsi provenir de l'asymétrie de vitesse de diffusion des éléments chimiques et des lacunes de part et d'autre de l'interface (effet Kirkendall) provoquant ainsi une demixtion asymétrique. Une autre hypothèse fait état de l'effet des contraintes élastiques. Cependant, ce « sharpening » de l'interface reste encore très mal compris.

Ségrégation à l'interface

La ségrégation de solutés est caractérisée par l'augmentation de la densité atomique ou massique d'un élément.

Plusieurs forces motrices ont été identifiées pour expliquer l'occurrence de ce phénomène, dont la différence de diffusivité des éléments chimiques de part et d'autre de l'interface, l'effet de la minimisation de l'énergie de déformation élastique aux interfaces dû au désaccord paramétrique et les gradients de composition chimique. Un simple effet thermique est également envisageable, c'est-à-dire que la minimisation de l'énergie d'interface serait minimisée par afflux d'un élément chimique. Dans le cas où des déformations élastiques existent à l'interface, une ségrégation asymétrique peut être observée.

La ségrégation est fortement dépendante de la structure de l'interface, de sa composition chimique et de la température. Degria et al. [37] observent par exemple qu'à température constante (1000 K) la ségrégation de l'or dans les joints interphases du système Cu-Ag-Au est plus grande si l'interface est orientée selon la direction <001> que selon la direction <111>. Selon eux, ceci est dû au fait qu'une plus petite densité d'atomes à l'interface favorise la ségrégation. Ils observent également qu'en diminuant la température, la ségrégation augmente. D'autres auteurs ont par la suite confirmé l'effet de la température [38].

II.2.3/ Interface sous irradiation

Aux interfaces, plusieurs phénomènes ont été expérimentalement observés sous irradiation.
Ces derniers correspondent aux phénomènes d'interdiffusion, de démixtion et de ségrégation présentés dans la partie précédente mais les mécanismes sous-jacents sont potentiellement différents de ceux induits par la température.

La partie qui suit présente ces phénomènes et leur mécanisme.

Ségrégation induite par l'irradiation

Sous irradiation, les défauts ponctuels vont s'éliminer aux puits de défauts comme les dislocations, les joints de grains et les interfaces. Or, la surconcentration de défauts ponctuels produite par l'irradiation va augmenter la mobilité des espèces chimiques. Les atomes se déplaçant par un mécanisme lacunaire vont voir leur diffusion accélérée par une sursaturation de lacunes. Le flux de lacunes allant vers l'interface va être compensé par un flux de solutés dirigé dans le sens opposé. Tous les solutés ne diffusant pas à la même vitesse, le soluté ayant le coefficient de diffusion le plus faible sera en plus grande concentration à l'interface, créant alors une ségrégation : c'est l'effet Kirkendall inverse. La sursaturation d'interstitiel va également augmenter la mobilité de certains solutés par la création de liaisons interstitiels-soluté. Dans ce cas, les interstitiels vont diffuser vers l'interface entrainant avec eux des solutés qui viendront ségréger à l'interface.

Des ségrégations d'éléments d'alliages sont, par exemple, très souvent observées aux joints de grains des aciers austénitiques après irradiation [39-40] ou aux interfaces entre précipités et matrice [41].

Dans le cas où le soluté ségrégant à l'interface se trouve dans une concentration supérieure à la limite de solubilité dans l'un ou l'autre matériau constituant l'interface, une formation de phases (stables ou métastables) peut être observée. Cela est par exemple le cas à l'interface FeCr/MgO pour laquelle la ségrégation induite par l'irradiation est associée à une précipitation [42]**.** Dans cette étude, les auteurs observent une diffusion préférentielle de chrome à l'interface donnant lieu à la formation de spinel.

Mélange balistique [43]

Les profils de mélange balistique (« ion beam mixing ») sont très semblables à ceux que l'on peut obtenir par interdiffusion en température. La Figure II-12 montre un schéma du changement de composition chimique dû au mélange balistique. Dans le matériau brut de dépôt, le substrat S et le dépôt M présentent une interface « abrupte ». Lorsque le matériau est soumis à un flux d'ion énergétique, la composition chimique à l'interface varie. Il existe une zone d'interdiffusion d'épaisseur W, où les atomes du substrat S ont diffusé dans le dépôt M et où les atomes de M ont diffusé dans S.

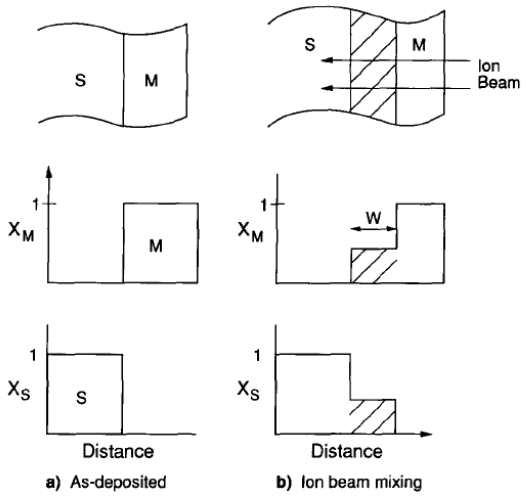


Figure II-12 : Représentation schématique de la composition chimique à l'interface substrat S/ dépôt M (a) brut de dépôt (b) après flux d'ions [43]

Bien que l'interdiffusion et le mélange balistique soient caractérisés par des profils chimiques similaires, leur origine est différente. En effet, dans le cas du mélange balistique, la zone de mélange est induite par bombardement balistique de particules dans le matériau provoquant des cascades de déplacements (si l'énergie des particules est suffisante). Suite au dépôt d'énergie dans la matière par les particules incidentes, un pic thermique est observé. Cet échauffement va alors augmenter la diffusion des défauts ponctuels créés et donc augmenter d'autant plus le phénomène de mélange.

Le mélange balistique est dépendant de la miscibilité des éléments chimiques en présence, de la température et des conditions d'irradiation (dose, particule incidente et énergie). En ce qui concerne la miscibilité des éléments, Nastasi et al. [43] observent notamment une plus grande zone de mélange balistique dans le cas de l'irradiation à la même dose du couple Au-Cu que du couple W-Cu. Cela est dû au fait que Au et Cu sont totalement miscibles à l'état solide et liquide alors que W et Cu sont totalement immiscibles. Cela se traduit par un ratio enthalpie de cohésion sur enthalpie de mélange élevé. La Figure II-13 présente l'efficacité du mélange balistique en fonction du ratio enthalpie de cohésion sur enthalpie de mélange. Plus le ratio est élevé, plus les composés sont miscibles, et plus le mélange balistique est grand.

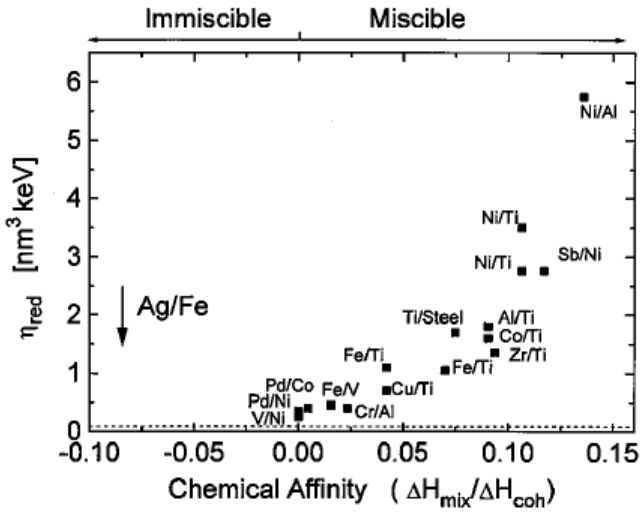


Figure II-13 : Efficacité du mélange balistique en fonction du ratio enthalpie de cohésion sur enthalpie de mélange [44]

En ce qui concerne la température, deux régimes sont observés. Le premier régime, en dessous de 0°C, pour lequel la température n'influence pas la vitesse de mélange. Un second régime, au-delà de 100°C, où la vitesse de mélange augmente très rapidement [43]. La Figure II-14 présente l'évolution avec la température de la quantité d'atomes de chrome mélangés dans du silicium par irradiation. La dépendance du mélange balistique à la température est bien observée pour des températures supérieures à 0°C.

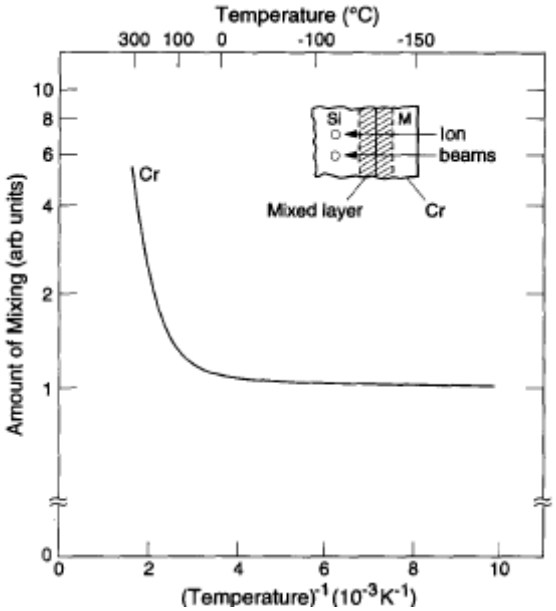


Figure II-14 : Evolution de la quantité d'atome de silicium contenue dans la zone de mélange avec la température [43]

La vitesse de mélange est également dépendante de la dose, de l'énergie et de la particule envoyée. La Figure II-15 montre que plus la masse de l'ion incident est élevée, plus le mélange balistique sera élevé. Elle montre également que plus la dose est élevée, plus la zone de mélange balistique sera étendue. Enfin, cette figure souligne une dépendance linéaire de l'intensité du mélange avec la dose.

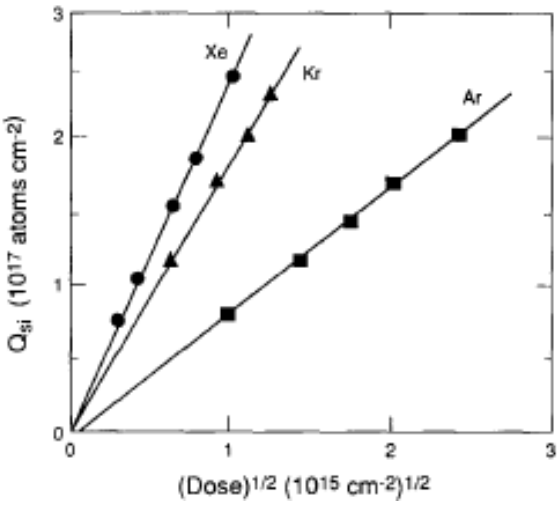


Figure II-15 : Evolution du mélange balistique pour un couple Si-Pt pour différents ions et différentes doses [43]

Notons que lorsque le mélange balistique est en compétition avec l'interdiffusion, une stabilité apparente du profil chimique à l'interface peut être observée [44-45].

Sous irradiation, l'évolution de l'interface est dépendante de nombreux paramètres comme la dose ou encore les éléments chimiques composant l'interface. Les éléments précédents décrivent une interface et son comportement à titre général. Dans notre cas, l'interface est formée par un dépôt de chrome sur un alliage de zirconium. On se propose à présent de décrire ces deux matériaux hors et sous irradiation.

II.3/ PROPRIETES ET MICROSTRUCTURES DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES

II.3.1/ Zirconium et alliages de zirconium hors irradiation [46-49]

Zirconium pur

Le zirconium pur est un métal subissant une transformation allotropique à 865°C passant de la phase hexagonale compacte α stable en dessous de cette température, à la phase cubique centré β au-dessus. A 20°C, la phase α présente les paramètres de maille suivants : a=0,323nm et c=0,515 nm [50]. Le ratio c/a =1,593 est proche du ratio de l'hexagonal compact idéal de 1,633. La Figure II-16 schématise l'évolution des phases du zirconium en fonction de la température.

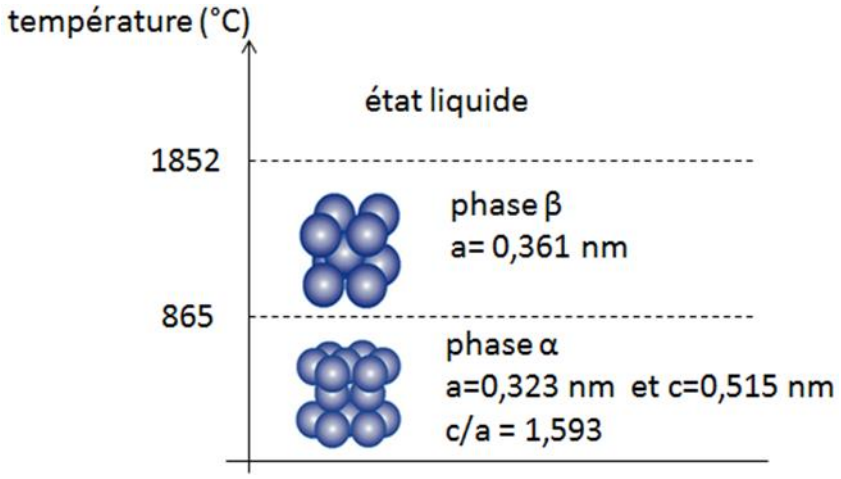


Figure II-16 : Schéma récapitulatif des différentes phases du zirconium pur

L'une des propriétés du zirconium, lui valant d'être utilisé en tant que gainage combustible dans les réacteurs nucléaires, est sa grande transparence aux neutrons thermiques (avec une section efficace de 0,185 barn). Cependant, le Zr pur possède une faible résistance mécanique à 20°C (Re=140MPa et Rm=300MPa). Afin d'améliorer ses propriétés mécaniques mais aussi sa résistance à l'oxydation, il est primordial de lui ajouter des éléments d'alliage.

Alliages de zirconium : Eléments d'alliage

Les deux alliages principaux produits par AREVA sont le zircaloy-4 bas étain (Zy-4) et le M5™. Le M5™ présente des propriétés améliorées par rapport au Zy-4, notamment sa résistance à la corrosion. Le Tableau II-1 indique les différents éléments d'alliage pour le Zy-4, étudié principalement dans le cadre de ce travail de thèse.

Tableau II-1 : Principaux éléments d'addition (en pourcentages massiques) du Zy-4 [49]

	Sn	Cr	Fe	O
Zy-4	1,2 - 1,7	0,1	0,18 - 0,24	0,1 - 0,14

Ces éléments d'alliage visent à améliorer les propriétés du zirconium :

- L'étain améliore les propriétés mécaniques mais diminue la résistance à la corrosion.

- L'oxygène (entre 100 et 1400ppm massique) améliore la tenue mécanique et n'impacte pas la résistance à la corrosion. Au-delà de 2000 ppm, la ductilité de l'alliage diminue (augmentation de la température de transition ductile/ fragile).
- Le chrome et le fer améliorent les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion.

Les éléments d'alliage ont pour conséquence de modifier les températures de transformation de phases du zirconium selon leur caractère alphagène ou bétagène. Pour le système étain/zirconium par exemple, l'étain est alphagène et augmente la température de transformation allotropique α→β.

D'après le diagramme de phase du système Zr-Sn (Figure II-17a), l'étain présente une solubilité importante en phase α (jusqu'à 9,3% massique). Ainsi, pour les teneurs typiques du Zy-4, l'étain est totalement dissous et se retrouve en solution solide dans le zirconium.

Le fer et le chrome ont au contraire une limite de solubilité très faible dans le zirconium α. Ainsi la solubilité maximale du fer est de 120 ppm en phase α et 200ppm pour le chrome. Pour les teneurs habituelles de l'alliage industriel Zy-4, ces éléments tendent donc à former des précipités intermétalliques aux températures usuelles de traitements thermiques.

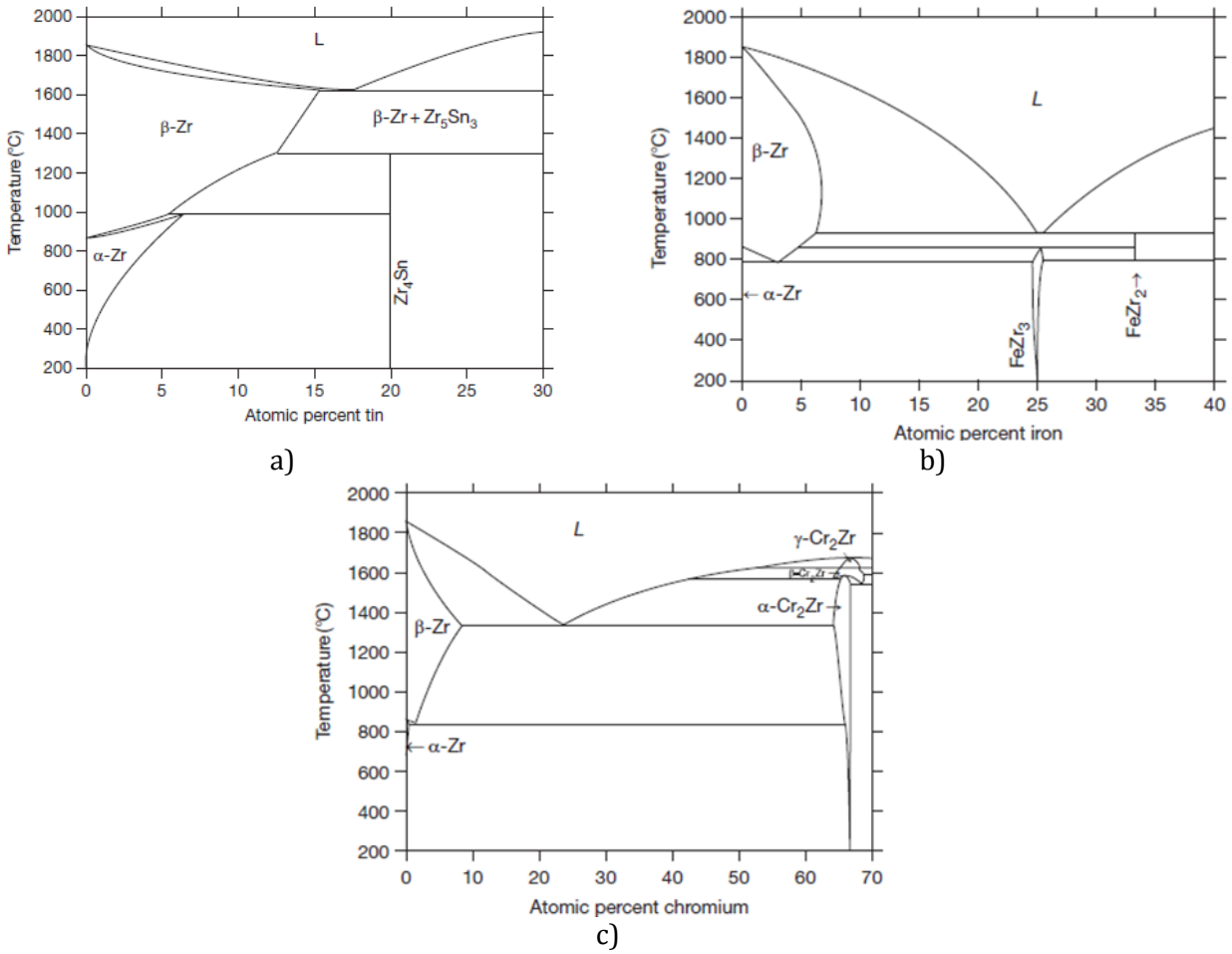
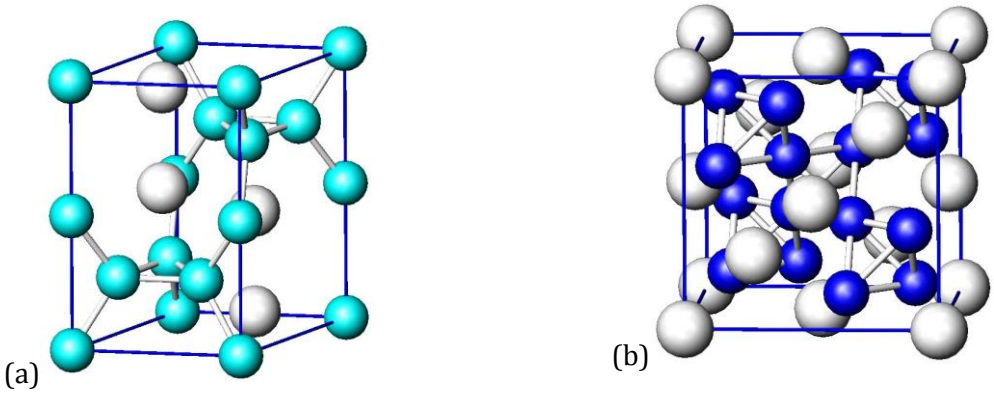


Figure II-17 : Diagramme de phases binaires des couples (a) zirconium-étain (b) zirconium- fer (c) zirconium-chrome [47]

Alliages de zirconium : Précipités

La teneur en chrome et en fer dans le Zy-4 étant supérieure à la solubilité maximale de chaque élément dans le zirconium, la formation de précipités est prédite par les diagrammes de phases.

Expérimentalement, de nombreux auteurs [51-58] observent des phases intermétalliques dans le Zircaloy-4. Ces phases intermétalliques sont identifiées comme étant des précipités de types $Zr(Fe,Cr)_2$ et $ZrCr_2$. Ces phases peuvent avoir deux types de structures : hexagonale compacte (hcp) C14 de type $MgCu_2$ ou cubique faces centrées (cfc) C15 de type $MgZn_2$. Ces dernières sont connues sous le nom de phases de Laves. Les deux structures sont présentées sur la Figure II-18:



(a) (b)

C14 type MgZn2
Groupe d'espace $P6_3/mmc$

C15 type MgCu2
Groupe d'espace Fd3m

Figure II-18: (a) Maille cristalline de la phase C14 (b) Maille cristalline de la phase C15

Le paramètre de maille de ces phases est présenté dans le Tableau II-2 :

Tableau II-2 : Paramètres de maille des phases de Laves C14 et C15 du Zircaloy-4 à 20°C [53-58]

Phases	Structure	Paramètre de maille	
		a (nm)	c (nm)
C14 $Zr(Fe,Cr)_2$	hcp	0,503-0,507	0,820-0,827
C15 $ZrCr_2$ ou $ZrFe_2$	cfc	0,709-0,721	

Afin de déterminer la structure hcp ou cfc de ces phases, il existe une règle empirique [59] sur la composition chimique : pour une phase $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$

- si $x < 0,1$ alors la structure est cubique,
- si $0,15 \leq x \leq 0,8$ alors la structure est hexagonale,
- si $x \geq 0,9$ alors la structure est cubique.

Dans le Zy-4, x est majoriatirement égale à $^2/_3$; ainsi les structures majoritaires sont hexagonales.

Les phases de Laves sont particulièrement étudiées dans le Zircaloy-4 car elles influencent les propriétés du gainage combustible (telles que la résistance à la corrosion ou la croissance sous irradiation). En particulier, leurs morphologies, tailles, densités et distribution sont des paramètres déterminants. Plusieurs auteurs ont observés des tailles de précipités variant entre 0,1 µm et 1 µm pour des densités variant entre 10^9-10^{11} (cm^{-3}). Ces précipités se retrouvent aussi bien dans les grains qu'aux joints de grains. [51, 54, 57] Il existe dans certains cas des relations d'orientation entre les précipités et la matrice en alliage de zirconium montrant ainsi la potentielle cohérence (ou semi-cohérence) de l'interface précipités/ matrice [51].

Le procédé de dépôt de chrome pourrait mener à la formation de phases métastables ou de phases non observées communément dans le Zircaloy-4 mais prédites par le diagramme de phases Zr/Cr (exemple : phase C36 correspondant à γ-$ZrCr_2$ sur la Figure II-17c)[60].

Alliages de zirconium : Mécanismes de déformation et anisotropie des propriétés mécaniques [47]

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, la déformation plastique à basse température se fait selon deux mécanismes : le glissement des dislocations et le maclage. Le glissement se produit dans les plans et les directions les plus denses. Les systèmes de glissement potentiels sont définis par un plan et une direction. Il existe cinq modes de glissement associés à quatre plans de glissement et deux directions de glissement.

Tableau II-3 : Modes de glissement

Plan de glissement	Direction de glissement
Basal (0001) **Prismatique {10$\bar{1}$0}** **Pyramidal {10$\bar{1}$1}**	<a> = $\frac{1}{3}$<1$\bar{2}$10>
Pyramidal {10$\bar{1}$1} **Pyramidal {11$\bar{2}$1}**	<c+a> = $\frac{1}{3}$<11$\bar{2}$3>

Les modes de glissement les plus souvent observés dans les alliages de zirconium sont le mode prismatique $\{10\bar{1}0\}\frac{1}{3}<1\bar{2}10>$ et les deux modes pyramidaux $\{10\bar{1}1\}\frac{1}{3}<11\bar{2}3>$ et $\{11\bar{2}1\}\frac{1}{3}<11\bar{2}3>$.

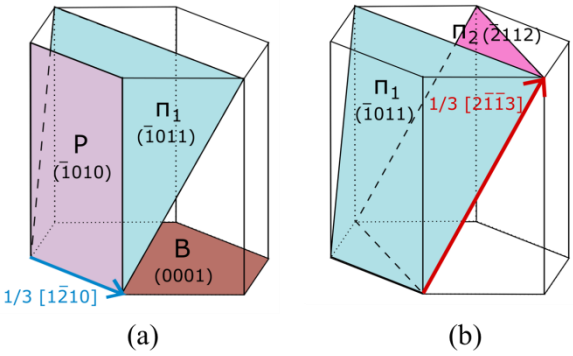


Figure II-19 : Schéma représentant les directions denses <a> et <c+a> et les plans denses dans le zirconium en phase α (a) plans basaux, prismatiques et pyramidaux π_1, direction <a> (b) plans pyramidaux π_1 et π_2, direction <c+a> [47]

Du fait de leur structure hexagonale compacte, le zirconium α et ses alliages présentent une anisotropie de propriétés mécaniques en fonction de l'axe de sollicitation $\vec{a}$ ou $\vec{c}$. Par exemple, le module élastique du zirconium α diffère selon la direction $\vec{a}$ ou $\vec{c}$ (E_a=99GPa et E_c=125 GPa). Il en est de même pour le coefficient de dilatation thermique qui est égal à environ 5.10^{-6} K^{-1} dans la direction $\vec{a}$ alors qu'il est égal à environ 10.10^{-6} K^{-1} dans la direction $\vec{c}$. [61]

II.3.2/ Zirconium et alliages de zirconium sous irradiation

De nombreux auteurs ont fait une synthèse de l'évolution de la microstructure du zirconium et de ses alliages sous irradiation. La description des microstructures et des propriétés mécaniques présentée ci-dessous en est inspirée [29, 62-64].

Défauts d'irradiation : les boucles de dislocation

Les boucles sont décrites par leur plan d'habitat et leur vecteur de Burgers. Il est aussi possible de déterminer leur densité et leur taille. Dans les alliages de zirconium, on retrouve principalement des boucles de dislocation de type <a> (<a> étant le vecteur de Burgers). Les boucles de dislocation de type <c> sont observées à des fluences élevées.

Les boucles <a> sont très stables en raison de leurs plans d'habitat qui sont les plans les plus denses de la structure hexagonale. Les amas de défauts ponctuels se situant dans ces plans se relaxent et forment des boucles de dislocation avec un vecteur de Burgers <a> = $\frac{1}{3} < 11\bar{2}0 >$ [64]. En fonction de la dose et de la température d'irradiation, les amas peuvent aussi se retrouver dans les plans basaux. Les boucles formées dans ces plans ont un vecteur de Burgers avec une composante selon l'axe <c> = $\frac{1}{2} < 0001 >$. Il s'agit de boucles <c> avec $\vec{b}$= $\frac{1}{6} < 20\bar{2}3 >$ ou $\frac{1}{2} < 0001 >$.

Plusieurs paramètres tels que la dose et la température d'irradiation influencent la nature, la densité et la taille des boucles de dislocation <a> [66-67].

La Figure II-20 montre l'évolution de la densité et du diamètre moyen des boucles de dislocation <a> dans le Zircaloy-2 irradié aux neutrons à 300°C en fonction de la fluence. A cette température, la densité de boucles <a> sature à partir d'une dose de 4.10^{24} neutrons.m^{-2} (E>1 MeV), soit environ 0,3 dpa. A partir de cette fluence, la densité de boucles de dislocation sature à une valeur de 3.10^{22} m^{-3}. Ceci est suivi d'une légère diminution de la densité. Remarquons également que jusqu'à une fluence de 1.10^{26} neutrons.m^{-2}, la saturation de la taille des boucles n'est pas observée. Les fluences seuils de saturation des boucles <a> sont dépendantes de la température d'irradiation. [68]

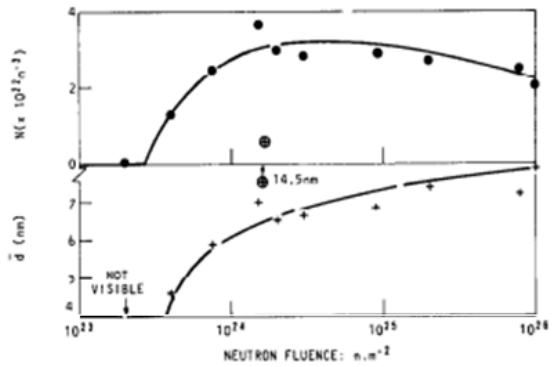


Figure II-20: Densité et diamètre moyen des boucles de dislocation <a> dans le Zircaloy-2 irradié aux neutrons à 300°C en fonction de la fluence [68]

Ce phénomène de saturation en température s'explique car les défauts ponctuels créés par l'irradiation dans les alliages de zirconium vont soit s'annihiler sur les boucles <a> déjà présentes, soit former de nouvelles boucles de dislocation <a>. Pour des températures élevées, les défauts ponctuels diffusent rapidement et favorisent donc l'annihilation sur des boucles déjà formées. [65-67]

Pour de faibles doses d'irradiation (jusqu'à une fluence de 10^{25} neutrons.m^{-2}), aucune boucle <c> n'est observée [67]. Elles sont observables pour de hautes fluences, à partir d'une fluence de l'ordre de 5.10^{25} neutrons.m^{-2}. De plus, il a été observé que ces boucles sont fautées et de type lacunaire.

Comparées aux boucles <a> formées à plus faibles doses, les boucles <c> sont plus larges et ont une densité plus faible. Quelles que soient les conditions d'irradiation, à partir du moment où des boucles <c> sont observées, elles sont toujours accompagnées de boucles <a> plus fines et plus nombreuses. Les boucles <a> sont les plus stables alors que la stabilité des boucles <c> dépend de la présence d'éléments en solution solide formant des sites de nucléation et/ou les stabilisant.

Tableau II-4 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des boucles <a> et<c>

Boucle	<a>	<c>
Vecteur de Burgers	$\frac{1}{3} < 11\bar{2}0 >$	$\frac{1}{6} < 20\bar{2}3 >$ ou $\frac{1}{2} < 0001 >$
Plan d'habitat	Plan prismatique ou proche	Plan basal
Type	Lacunaire ou interstitiel	Lacunaire
Densité	Toujours supérieure à densité de boucles <c>. Saturation à 3.10^{22} m^{-3}	Toujours plus faible que densité de boucles <a>
Fluence minimum pour formation (neutrons.m^{-2})	3.10^{23}	5.10^{25}
Dépendance	Température et dose	Concentrations d'impuretés de l'alliage et dose

Evolution des phases intermétalliques sous irradiation : dissolution et amorphisation

Des phases intermétalliques étant susceptibles d'être formées à l'interface du couple Zr/Cr avant irradiation, il est important de s'intéresser à l'évolution de telles phases sous irradiation. Cependant, notons en préambule que dans le cas d'un revêtement de chrome, les phases intermétalliques à l'interface ont un environnement chimique bien différent du cas de phases fines précipitées dans la matrice de zirconium. En effet, dans le cadre de phases à une interface, il y a de part et d'autre une source « infinie » de chrome et de zirconium.

L'irradiation a plusieurs conséquences sur les précipités. Elle peut les amorphiser partiellement ou totalement mais également les dissoudre. Ces modifications dépendent du précipité (composition et structure), de la fluence et de la température d'irradiation [29, 71-77].

Sous irradiation aux neutrons, l'existence de trois domaines de température pour l'évolution des phases $Zr(Fe,Cr)_2$ a été montrée [75] :

- Les faibles températures (< 353K), où les précipités initialement cristallins de $Zr(Fe,Cr)_2$ s'amorphisent totalement à des faibles fluences et faibles taux de dommage (< $0{,}6.10^{25}$ neutrons.m^{-2} – à partir de 1.5 dpa)
- Les températures intermédiaires (550 – 600K) où des doses plus importantes ($3{,}5.10^{25}$ neutrons.m^{-2}) sont nécessaires pour amorcer la transformation de la phase cristalline en phase amorphe
- Les températures élevées (> 640K) où aucune amorphisation n'est observée. A ces températures, certains précipités de $Zr(Fe,Cr)_2$ se dissolvent totalement ou partiellement par redistribution de solutés (fer) dans la matrice.

Notons qu'à ces mêmes températures, les précipités de $Zr_2(Fe,Ni)$ des Zircaloy-2 n'évoluent pas de la même manière [29, 75]. Par exemple, pour des températures inférieures à 600K, leur amorphisation s'amorce à des fluences supérieures à celles des précipités de $Zr(Fe,Cr)_2$. Les auteurs expliquent cela en fonction de la nature des liaisons interatomiques existantes entre les atomes. Pour la structure $Zr_2(Fe,Ni)$, il s'agit de liaisons métalliques. Les électrons formant ces liaisons peuvent donc facilement se réorganiser et permettre à la structure de conserver sa cristallinité. Pour la structure $Zr(Fe,Cr)_2$, les liaisons sont de nature iono-covalante et le désordre induit par l'irradiation est plus difficile à compenser.
Ainsi, on peut conclure de l'importance de la structure cristalline et de la composition chimique sur la stabilité des phases intermétalliques sous irradiation.

Il a également été montré que l'amorphisation s'initie à la périphérie des précipités et progresse vers l'intérieur des précipités. La Figure II-21 (a) montre que le centre de la particule reste cristallin. L'amorphisation débute en périphérie de la particule et ce pour une dose de 3.10^{25} neutrons.m^{-2} à une température de 560K. Sur la Figure II-21 (b) la particule est presque entièrement amorphe à une température également de 560K mais pour une dose plus élevée de $8,5.10^{25}$ neutrons.m^{-2}.

De plus, la concentration chimique des deux états est différente. La partie amorphe présente une concentration de fer plus faible que la partie cristalline (environ 10% atomique pour la partie amorphe contre 45% atomique pour la partie cristalline). En d'autres termes, sous irradiation, les précipités intermétalliques contenant du fer (phases de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$) sont susceptibles d'évoluer et le fer a tendance à être rejeté dans la matrice.

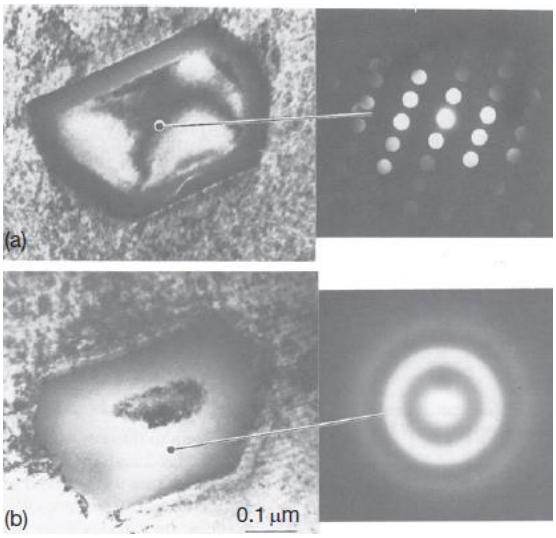


Figure II-21 : Transition de phase cristalline à amorphe d'une particule $Zr(Fe,Cr)_2$ d'un Zy-4 irradié dans un réacteur à eau bouillante à 560K (a) $3,5.10^{25}$ neutrons.m^{-2} - (b) $8,5.10^{25}$ neutrons.m^{-2} [75]

Notons enfin, qu'en fin de vie d'un réacteur REP, les phases intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ des gaines de combustibles en Zircaloy-4 présentent une structure « duplex » c'est-à-dire que les précipités sont partiellement amorphes. Ce résultat a été observé pour une irradiation aux neutrons (E>1MeV) à environ 675K (soit environ 50°C de plus que dans les REP) pour une fluence de $3,5.10^{25}$ neutrons.m^{-2} [75].

Comme pour les irradiations aux neutrons et dans certaines conditions, l'amorphisation sous irradiation aux ions est également observée [77]. Par exemple, sous irradiation aux Kr^{8+} (97.5 MeV),

l'amorphisation de $Zr(Fe,Cr)_2$ est observée à 875K pour un dommage de 100 dpa et une fluence de $1.6x10^{16}$ ions.cm^{-2} [76]. La Figure II-22 représente l'état des phases intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ (cristallin, amorphe, duplex) en fonction de l'ion, de la dose et de la température d'irradiation.

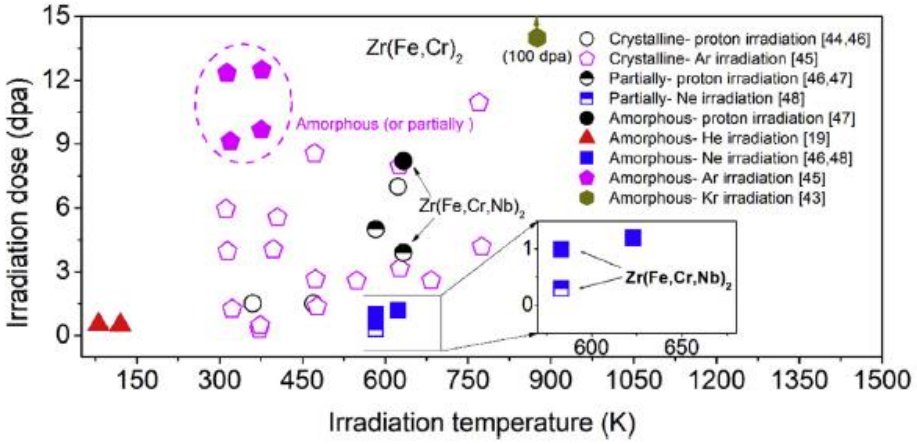


Figure II-22 : Etat des phases intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ (cristallin, amorphe, duplex) en fonction de l'ion, de la dose et de la température d'irradiation [63]

Notons qu'il n'est pas possible de transposer directement l'évolution des phases intermétalliques sous irradiation aux neutrons avec celle que l'on pourrait observer sous ions notamment en raison de la grande différence de taux de production de dommage (10^{-6} – 10^{-9} dpa.s^{-1} pour les neutrons à comparer à 10^{-2}-10^{-4} dpa.s^{-1} pour les ions). Sous irradiation aux ions, plusieurs paramètres déterminent l'évolution des phases intermétalliques. Comme pour l'irradiation aux neutrons, les paramètres sont la température, la dose et la nature chimique des phases intermétalliques. En plus de ces paramètres, s'ajoute la nature de l'ion.

Que l'irradiation soit réalisée avec des ions ou des neutrons, les différentes études convergent vers le même mécanisme d'amorphisation. Aux températures basses et intermédiaires, l'amorphisation est expliquée par la création de désordre balistique dû à l'irradiation. A ces températures, la recombinaison des défauts ponctuels ou la recristallisation des phases intermétalliques est trop lente pour compenser le désordre induit par l'irradiation. L'amorphisation est donc un phénomène s'expliquant par la cinétique. Il s'agit d'une compétition entre l'annihilation des défauts ponctuels par recombinaison faisant intervenir des mécanismes de diffusion et la création de désordre. Plusieurs auteurs postulent également qu'à chaque température, il existe un niveau de dommage critique à partir duquel l'amorphisation débute. Il a aussi été remarqué que la dose nécessaire à l'amorçage de l'amorphisation croît de manière exponentielle avec la température. Cela s'explique par le fait que lorsque l'on augmente la température, les défauts ponctuels sont de plus en plus mobiles, permettant donc des recombinaisons plus rapides et nécessitant alors un taux de dommage plus important dans le réseau.

Propriétés mécaniques après irradiation

De nombreux auteurs [68, 77-85] ont étudié le comportement mécanique des alliages de zirconium après irradiation. De manière générale, un durcissement caractérisé par une diminution de l'élongation à rupture et une augmentation de la limite d'élasticité sont observés. La Figure II-23 compare les comportements en traction à 616 K du Zircaloy-2 recristallisé non irradié et irradié à une fluence de 3.10^{24} neutrons.m^{-2} pour différentes vitesses de sollicitation.

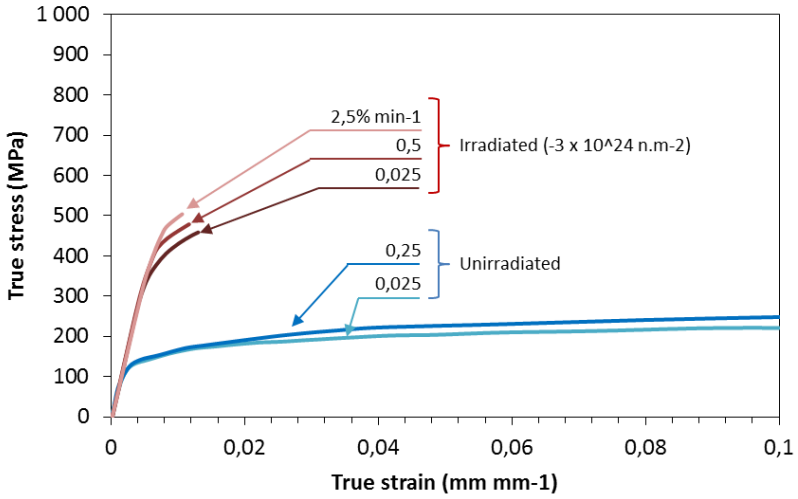


Figure II-23 : Courbes contrainte-élongation du Zircaloy-2 recristallisé non irradié et irradié à une fluence d'environ 3.10^{24} neutrons.m^{-2} pour différentes vitesses de sollicitation à une température de 616 K [retracée à partir de 29]

Ce durcissement induit par l'irradiation est fortement dépendant de la fluence et de la température. Pour une irradiation aux neutrons (E>1 MeV) à 320-360°C, le durcissement augmente très rapidement pour des fluences inférieures à 1.10^{24} neutrons.m^{-2}. Au-delà de cette dose, le durcissement atteint une saturation.

Le mécanisme de durcissement sous irradiation est bien compris et expliqué par de nombreux auteurs [68, 77-85]. Ce durcissement est dû à la grande concentration de défauts produits par irradiation (défauts ponctuels, dislocations et boucles de dislocation) qui ralentit le glissement des dislocations. La saturation du durcissement à partir d'une certaine fluence est due à la saturation de la densité de boucles de dislocation <a>.

Notons également qu'un traitement en température post-irradiation permet de recuire les défauts d'irradiation et de restaurer une partie des propriétés mécaniques [86 - 87].

II.4/ PROPRIETES ET MICROSTRUCTURES DU CHROME

II.4.1/ Chrome pur hors irradiation

Généralités et structure du chrome

Le chrome est un métal de transition majoritairement utilisé pour ses bonnes propriétés de résistance à la corrosion [88]. Il possède aussi une bonne résistance mécanique à haute température [89] et vis-à-vis des phénomènes d'usure par frottement. Il a également une haute température de fusion et une cinétique de désactivation rapide après irradiation. Pour ces raisons, le chrome a été envisagé, dans le domaine du nucléaire, comme matériau de structure des réacteurs de fusion [90]. Dans les REP, il est depuis peu envisagé comme revêtement protecteur contre l'oxydation sur les gaines de combustible. Il est donc important de relever que sa section efficace de capture des neutrons thermiques de 3,05 barn [91] est 15 fois supérieure à celle du zirconium. Cependant, il faut noter que dans la gamme d'épaisseurs de revêtement envisagées dans le cadre de cette utilisation (5-15 µm), l'impact serait relativement négligeable sur les propriétés d'absorption des neutrons thermiques de la gaine.

La structure cristallographique du chrome pur est de type cubique centré. Son paramètre de maille à 20°C est a=0,287 nm et son groupe d'espace est Im3m [92]. Contrairement au zirconium, le chrome ne subit pas de transformation allotropique. Il reste dans sa structure cubique centrée jusqu'à sa

température de fusion comprise entre 1860°C et 1920°C [95, 120]. La Figure II-24 présente schématiquement la structure du chrome en fonction de la température.

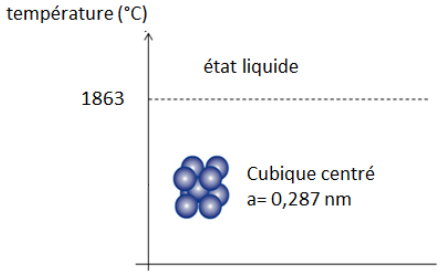


Figure II-24 : Evolution de la structure du chrome en température

Evolution des propriétés mécaniques du chrome avec la température

Comme la plupart des métaux cubiques centrés, le chrome présente une température de transition ductile/ fragile (TTDF). En dessous de cette température, le matériau est fragile, au-delà il devient ductile avec une capacité à se déformer plastiquement. Dans le chrome, le glissement en partie responsable de la déformation plastique s'effectuerait selon la direction dense <111> et dans les plans (112) [93].

Pour les applications, une température de transition ductile/ fragile la plus faible possible est souhaitée. Pour le chrome, plusieurs études [94-96] ont été réalisées sur du chrome de pureté industrielle « Ducropur™ » (Cr : 99,7%) pour en déterminer les propriétés mécaniques en température. Une étude réalisée par l'Institute for Advanced Materials (Italie) en 1997 [94] montre qu'à température ambiante, le chrome adopte un comportement plutôt fragile (faiblement ductile) comme le révèle la courbe de traction de la Figure II-25. De plus, sa microdureté Vickers est estimée à 140 (pour une charge de 300 g) à température ambiante et ce après différents recuits (une heure pour des recuits compris entre 200°C et 900°C). Ainsi sa température de transition ductile/fragile serait proche voire plus élevée que la température ambiante. Il est important de noter que pour cette étude, le matériau contenait des impuretés, des porosités et des défauts de surface dus à l'usinage des éprouvettes de traction.

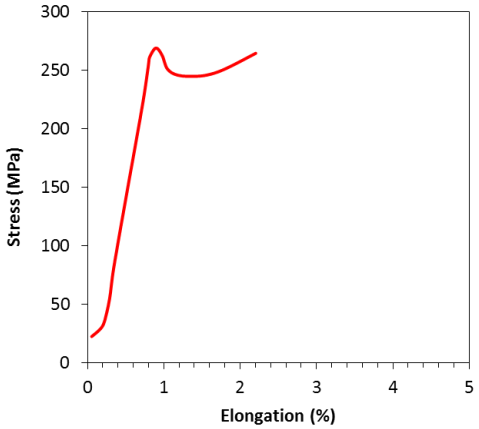


Figure II-25 : Courbe de traction contrainte-allongement pour du chrome pur (99,7%) à température ambiante [retracée à partir de 94]

Les autres études [90, 95-96] sont en accord avec un comportement quasi-fragile du chrome à température ambiante. Cependant, H.L Wain et al. [97-98] montrent un comportement ductile du chrome à température ambiante. Ces résultats semblent donc contradictoires mais pourraient être dus

au fait que la température de transition ductile/ fragile est très dépendante du type, de la quantité et de la distribution des impuretés, des éventuels éléments d'alliages ainsi que de la microstructure (dislocations, taille de grain), des conditions de surface des matériaux étudiés mais également des tests mécaniques réalisés pour déterminer cette température. Ainsi, la température de transition ductile/fragile doit être plutôt appréhendée comme une «plage de températures» de transition ductile/fragile.

Des études [90, 95-96] décrivent l'évolution en température des propriétés mécaniques et de la température de transition ductile fragile du chrome. D'après la Figure II-26c montrant l'évolution de la striction à rupture en fonction de la température (retracée à partir de [95]), la température de transition ductile/fragile se situerait entre 20°C et 100°C environ. Cette température est élevée si on la compare par exemple à celle des aciers usuels (la TTDF des aciers est inférieure à 0°C). La Figure II-26 montre l'évolution des propriétés mécaniques avec la température (de 0 à 1000°C) du chrome pur. Ces courbes ont été obtenues à partir de chrome dont les grains sont grossiers avec une taille moyenne de près de 100 µm [95]. Au fur et à mesure que la température augmente, le chrome s'adoucit et devient plus ductile. Dans la gamme de 200°C à 700°C, sa résistance à la traction reste relativement élevée (presque autant qu'à température ambiante) tout en présentant une ductilité élevée (striction ≥ 60%).

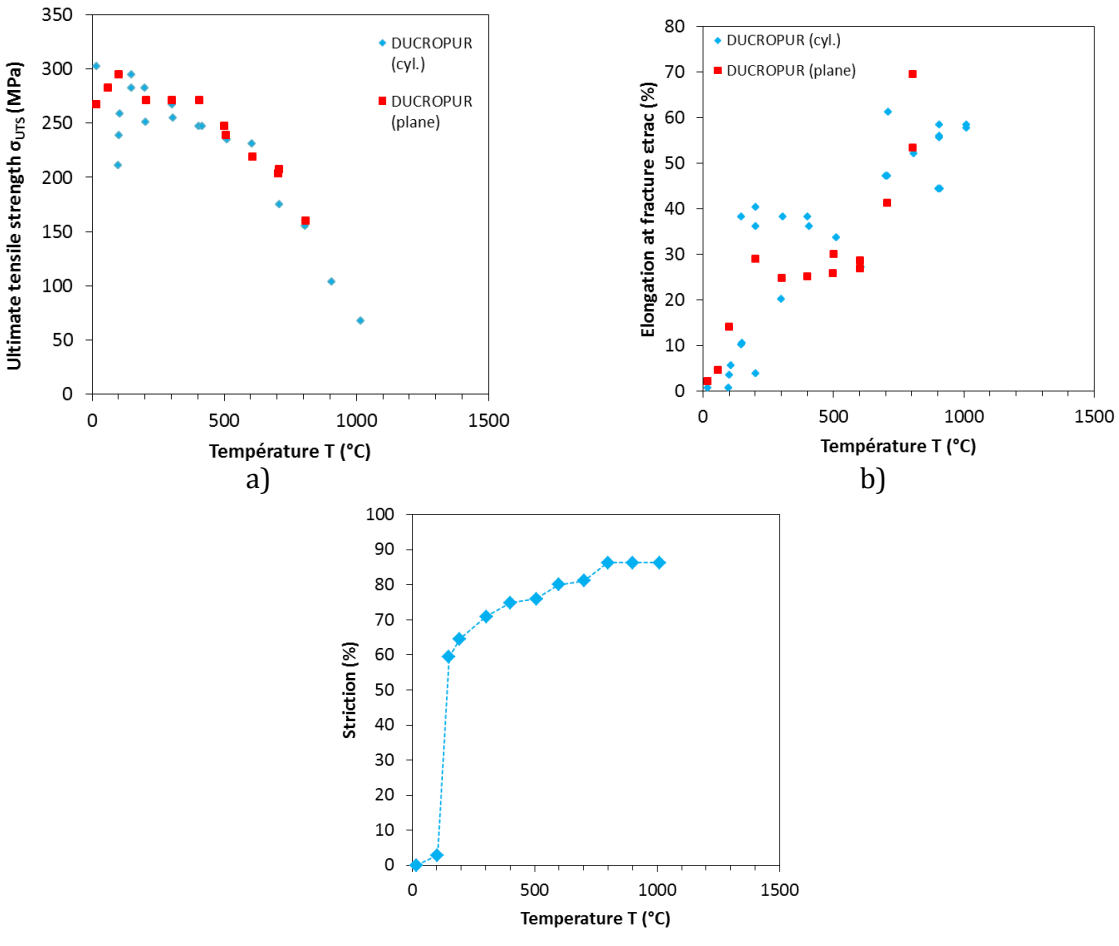


Figure II-26 : Evolution des propriétés mécaniques de chrome « pur » de qualité industrielle avec la température (a) contrainte maximale (b) allongement à la rupture (c) Striction (vitesse de traction $\dot{\varepsilon} = 3.10^{-4}\ s^{-1}$) [retracée à partir de 95]

Selon ces études, plusieurs paramètres peuvent influencer la température de transition ductile/ fragile. Par exemple, plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que si les grains de chrome sont recristallisés, la température de transition ductile/fragile augmente. La présence d'éléments d'impuretés en solutions solides interstitielles tels que l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote (en particulier à haute température) augmente également la valeur de la température de transition ductile/fragile et dégraderait donc les propriétés mécaniques du chrome à haute température. De même, si ces impuretés précipitent, les précipités freinent le mouvement des dislocations et durcissent le matériau. Au contraire, une pré-déformation à des températures supérieures à la température de transition ductile/fragile du chrome menant à une élévation de la densité de dislocations mobiles pourrait diminuer cette température (par un mécanisme de multiplication des dislocations permettant d'augmenter l'allongement plastique du matériau jusqu'à rupture).

Plusieurs théories sont avancées pour expliquer cette valeur élevée de la température de transition ductile/fragile du chrome (entre 25 à 100°C). Parmi celles-ci, on cite par exemple l'épinglage des dislocations sur des impuretés (nitrures de chrome) ou l'initiation de fissures dans les premiers stades de déformation par un phénomène de glissement intergranulaire. Cependant, de manière générale, les raisons du caractère fragile du chrome à température ambiante sont encore mal connues. [99]

II.4.2/ Chrome sous irradiation

Le chrome est envisagé dans les réacteurs REP actuels en tant que revêtement sur les gaines base Zr, afin de ralentir la cinétique d'oxydation à haute température. Il est ainsi intéressant d'étudier son comportement sous irradiation. Cependant très peu d'études ont été menées sur ce sujet. Le chrome ayant une structure cubique centrée, on s'attend à un durcissement et une fragilisation supplémentaire sous irradiation à « basses » températures (i.e. inférieures à environ 0,4 T_F)

Le Tableau II-5 regroupe l'ensemble des irradiations réalisées sur du chrome (ou alliages de chrome faiblement alliés) répertoriées dans la littérature ouverte.

Tableau II-5 : Caractéristiques des différentes irradiations réalisées sur du chrome (ou chrome faiblement allié)

Matériau	Particules	Energie	Dose/ Flux	Température d'irradiation	Caractérisations	Ref
Plaquette de Cr (99,9%) polycristallin de 1 mm d'épaisseur	$^{14}N^{+}$	100 keV	$7,5.10^{16}$ à 1.10^{18} ions.cm^{-2}	20°C	Spectroscopie Auger Diffractions RX Dureté Knoop	[100]
Chrome pur (99,9%massique) **Alliages faiblement alliés de Cr (Cr~99% massique)** **Alliages fortement alliés (Cr>50% massique)** **Alliages contenant du chrome (27%<Cr<45%massique)**	Cr^{3+}	3 MeV	2.10^{17} ions.m^{-2}.s^{-1} (~10^{2} dpa.s^{-1})	De 550°C à 800°C	MET (analyses des défauts : boucles et cavités)	[101]
Echantillons monocristallins de chrome parallèles aux plans (100), (110) et (111)	Electrons	0,48 à 1,7 MeV		~ 280°C	Mesure des énergies seuils de déplacement	[102]
Chrome polycristallin (Cr=99,97%massique)	Neutrons	> 1 MeV	2.10^{19} neutrons. cm^{-2}	80-90°C	Test de traction	[103]
Alliage Cr-La,Ta,V (Cr>98% massique) **Alliage Cr-10Fe-Zr,Y** **Alliage Cr-35Fe-Zr,Y**	Neutrons	>0,1 MeV	$2,8.10^{26}$ à $4,7.10^{26}$ neutrons.m^{-2}	De 600°C à 750°C	Traction MET Spectroscopie Auger	[104]
Revêtement de chrome (~1µm déposé par Electron Beam Vapor Deposition) sur acier SS304	Ni^{5+}	75 MeV	$4,5.10^{13}$ à 2.10^{15} ions. cm^{-2}	-	microdureté	[105]
Revêtement de chrome (~200 Å déposé par Electron Beam Vapor Deposition) sur Si	Cr^{+}	45 keV	2.10^{15} à $1,5.10^{16}$ ions.cm^{-2}	De -80°C à 300°C	Rutherford Back Scattering de He	[106]
Nanotubes de Cr sur Si	Ag^{8+}	100 MeV	10^{13} à 10^{14} ions.cm^{-2}	~ 350°C	Nanodureté Diffraction des RX	[107]

D'après ces différentes études, quelques conclusions peuvent être formulées. Cependant, il convient de rester prudent car la plupart de ces études n'ont pas été approfondies. Les conclusions tirées provenant d'une seule source ne sont pas forcément représentatives et ne peuvent être généralisées.

A noter que les articles où l'irradiation aux ions assiste le dépôt des revêtements de chrome lors du procédé de dépôt ne sont pas traités car ils ne donnent pas d'information directe sur le comportement du chrome sous irradiation [108].

Défauts d'irradiation : boucles de dislocation

Bryk et al. [101] ont étudié la microstructure du chrome pur et d'alliages de chrome faiblement alliés après irradiation entre 550°C et 800°C par des ions de 3 MeV Cr^{3+} à un flux de 2.10^{17} ions.m^{-2}.s^{-1}.

Après irradiation à 650°C, ils observent, dès 1 à 2 dpa, par microscopie électronique en transmission, la formation de boucles de dislocation. D'après ces auteurs, une faible proportion de ces boucles sont fautées, ce sont les boucles (a/3)<112> contenues dans le plan {111}. La plus grande proportion des boucles créées pour ces doses sont des boucles parfaites du type (a/2)<111> contenues dans le plan {110}. Lorsque l'on augmente légèrement la dose, les boucles fautées se transforment en boucles parfaites. Ainsi à partir de 5 dpa et au-delà, les boucles prédominantes sont les boucles prismatiques du type (a/2)<111> (Figure II-27). Lorsque l'on pousse l'irradiation jusqu'à 180 dpa, les boucles apparaissent comme étant très stables.

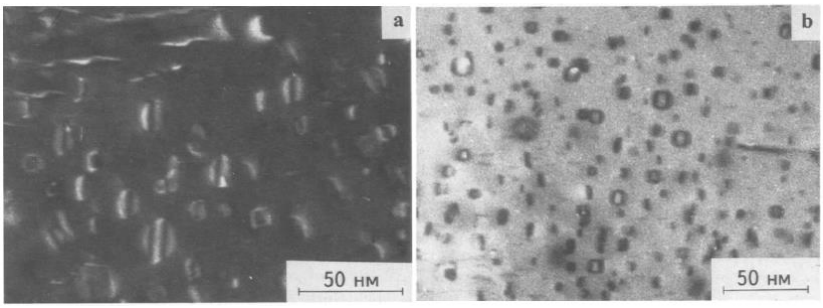


Figure II-27 : Evolution des boucles de dislocation en fonction de la dose dans le chrome pur (99,9%) après irradiations aux ions Cr^{3+} (3 MeV) T_{irr}=650°C (a) Dose=5 dpa, b= (a/3)<112> (b) Dose= 25 dpa, b=(a/2)<111> [101]

L'article de Bryck et al. est à notre connaissance le seul article traitant des boucles de dislocation dans le chrome. Les résultats de cette étude sont à considérer avec précaution. Dans un premier temps, le vecteurs de Burgers (a/3)<112> qu'ils trouvent est en désaccord avec les résultats obtenus sur d'autres métaux cubiques centrés tels que le fer ou le tungstène. En effet, dans la littérature, les boucles de dislocation observées pour les métaux cubiques centrés ont des vecteurs de Burgers de type (a/2)<111> (similaires à cette étude) et de type <100> (différents de cette étude). Dans un second temps, les auteurs n'expliquent pas la manière dont sont déterminés les vecteurs de Burgers de leurs boucles de dislocation. Il est donc difficile de juger de la validité de leurs résultats.

Défauts d'irradiation : cavités

Dans la même étude, Bryck et al. [101] observent également des cavités dès 1 dpa pour des températures d'irradiation comprises entre 550°C et 800°C. La formation de cavités est également observée par Chackin et al. [104] sur du chrome faiblement allié (moins de 1% d'impuretés) pour une irradiation aux neutrons (E>0,1 MeV) à 650°C et pour une fluence de $2{,}8.10^{26}$ neutrons.m^{-2}. Aucune donnée n'est disponible pour des températures inférieures à 550°C. Notons également que la distribution de taille, le diamètre moyen et la densité des cavités varient avec la température d'irradiation et la dose.

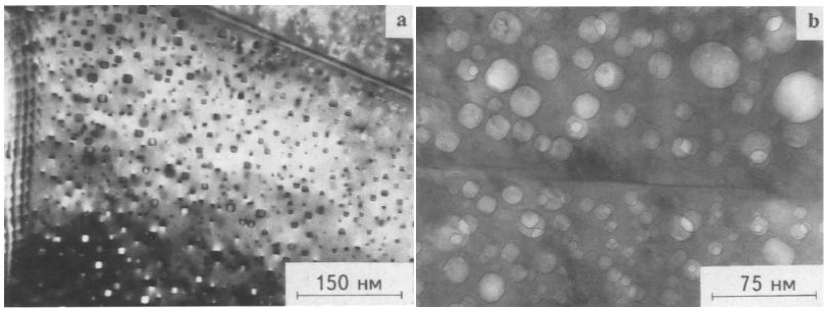
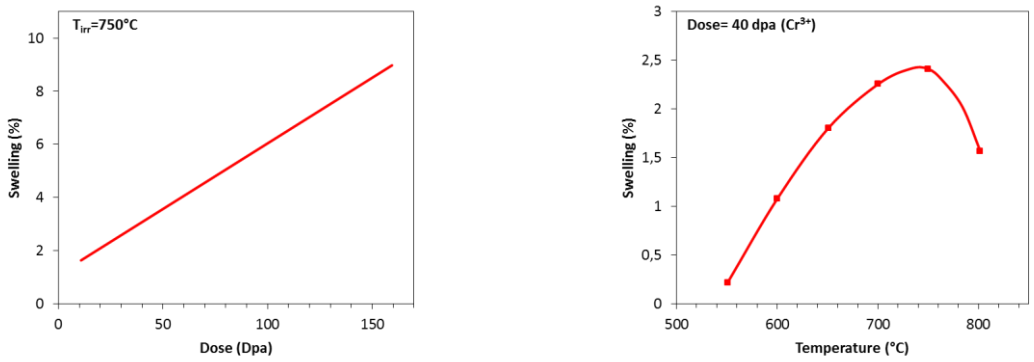


Figure II-28 : Cavités dans un alliage de chrome (~99% massique) faiblement allié après irradiations aux ions Cr^{3+} (3 MeV) (a) T_{irr}= 650°C, dose 40 dpa (b) T_{irr}= 750°C, dose 150dpa [101]

Il est à noter qu'un gonflement, dû à la formation et au regroupement des cavités lors de l'irradiation et ce même à de faibles doses, est observé. Il a été montré que le chrome se comporte de manière identique aux métaux réfractaires cubiques centrés vis-à-vis du gonflement : le gonflement augmente avec la dose (**Figure II-29**) et il existe une température d'irradiation pour laquelle le gonflement est maximum. Cette valeur maximale de 9% est atteinte pour une irradiation de 180 dpa entre 730 et 750°C, soit pour des doses et des températures très supérieures aux conditions rencontrées en service dans un REP.

Un point important est que le gonflement deviendrait négligeable en dessous de 550°C ce qui laisse penser que cette problématique n'interviendra pas pour des conditions d'irradiation en REP (T<400°). Notons également le fort taux de dommage créé lors de cette étude qui est moins élevé pour les gaines dans les REP.



a) b)

Figure II-29 : Evolution du gonflement pour un alliage de chrome (~99% massique) faiblement allié après irradiations aux ions Cr^{3+} (3 MeV) en fonction de: (a) la dose d'irradiation (b) la température d'irradiation [retracées à partir de 101]

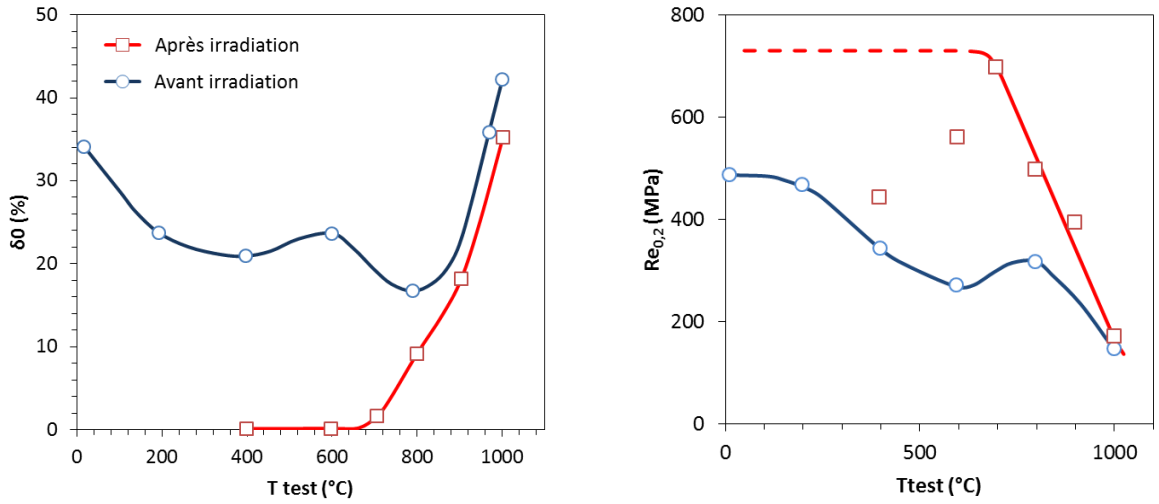
Evolution des propriétés mécaniques et de la température de transition ductile/ fragile avec l'irradiation

Plusieurs études montrent la dégradation des propriétés mécaniques du chrome après irradiation. De manière générale, un durcissement du chrome sous irradiation est observé.

Chakin et al. [104] ont observé une fragilisation après irradiation aux neutrons (E>0,1 MeV) entre 600°C et 750°C de chrome (99,9%) très faiblement allié. La Figure II-30 montre l'évolution avec la température avant et après irradiation de l'allongement à rupture relatif et de la limite d'élasticité à 0,2%. On observe une forte diminution de l'allongement à rupture avec la température spécialement entre 400 et 700°C et une augmentation de la limite d'élasticité. Dans l'article, deux origines à cette fragilisation sont évoquées. D'une part, la formation de cavités durcissant le matériau et permettant l'initiation de fissures. D'autre part, dans le cas des alliages Cr-Fe, la formation de phases intermétalliques σ fragilisantes. La dégradation des propriétés mécaniques a permis à cette équipe de postuler que la température de transition ductile/ fragile du chrome augmente sous irradiation. Selon les auteurs [104], cette température augmente de 200 à 600°C par rapport à la température de transition hors irradiation.

Par ailleurs, remarquons sur la Figure II-30a, que l'allongement à rupture avant irradiation est particulièrement élevé car le chrome est fragile à température ambiante. Ce résultat est donc en contradiction avec ce qui a été observé par Holzwarth et al. [95] en Figure II-26b, où l'allongement à rupture est quasi nul. Cet allongement particulièrement élevé à 20°C pourrait s'expliquer par un effet de taille de grains fins du chrome.

Ici encore, on ne peut transposer les résultats obtenus sous irradiation pour des températures élevées à ceux que l'on obtiendrait pour des températures de fonctionnement d'un REP.



a)

Figure II-30 : Evolution avant et après irradiation aux neutrons de (E>0,1 MeV) à 600°C jusqu'à une fluence de 2,8.10^{26} neutrons.m^{-2} de chrome(99,9%) faiblement allié avec la température (a) allongement à rupture relatif (b) limite d'élasticité à 0,2% [retracés à partir de 104]

La fragilisation par la formation de phases a été également observée par Fujihana et al. [100] où une augmentation de la dureté en fonction de la dose d'ions $^{14}N^+$ (Figure II-31) et une formation de phases intermétalliques (Cr_2N ou CrN en fonction de la dose) ont été observées (Figure II-31). Cependant, ces résultats s'éloignent des effets « purs » d'irradiation du fait de l'implantation « extrinsèque » d'azote.

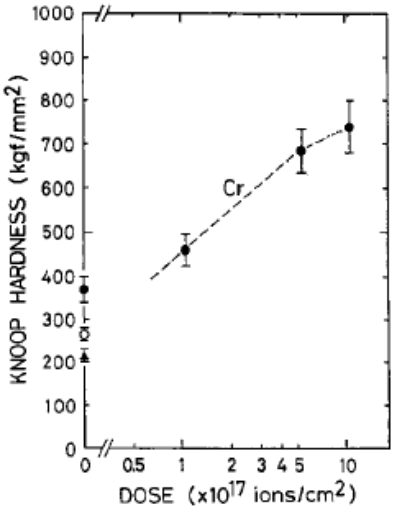


Figure II-31 :Evolution de la microdureté Knoop en fonction de la dose d'irradiation d'une plaquette de chrome polycristallin irradié à 20°C par des ions $^{14}N^+$ (100 keV) [100]

Sur des films de chrome irradiés avec des ions Ni de forte énergie (75 MeV) à des températures inférieures à 80°C, le durcissement des films a également été observé [105]. L'article ne discute en revanche pas des origines de ce durcissement.

Par ailleurs, l'irradiation de nanotubes de chrome par des ions Ag^{8+} (100 MeV) à 80K pour une dose de 10^{14} ions.cm^{-2} montre une augmentation de leur dureté d'environ 300% par rapport à des nanotubes de chrome non irradié [107]. Dans l'article, les auteurs expliquent cette augmentation par la modification de la microstructure des nanotubes (augmentation des défauts ponctuels migrant aux joints de grains et menant à la diminution de la taille des grains par migration de joints de grains).

Dans un article « surprenant » de 1968, Weaver et al. [103] argumentent que, même si le chrome durcit sous irradiation, la température de transition ductile fragile diminue. Pour cela, les auteurs ont effectué des tests de traction sur du chrome pur (99,97%) avant et après avoir été irradié aux neutrons (>1 MeV) à 80-90°C.

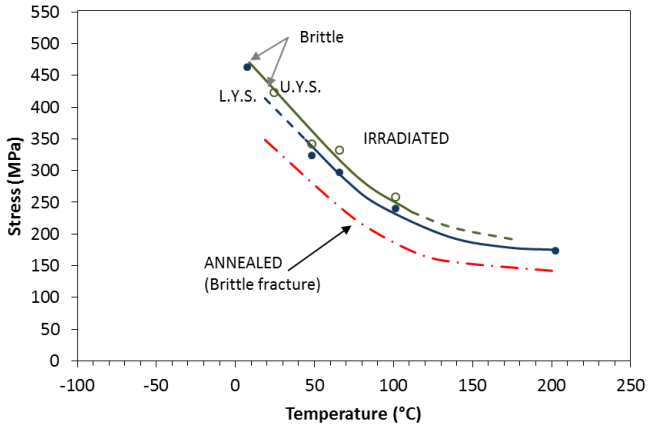


Figure II-32 : Evolution de la limite d'élasticité du chrome avant et après irradiations aux neutrons (>1 MeV) à 80-90°C [retracée à partir de 103]

La Figure II-32 montre que la limite d'élasticité augmente après irradiation : le chrome se durcit.

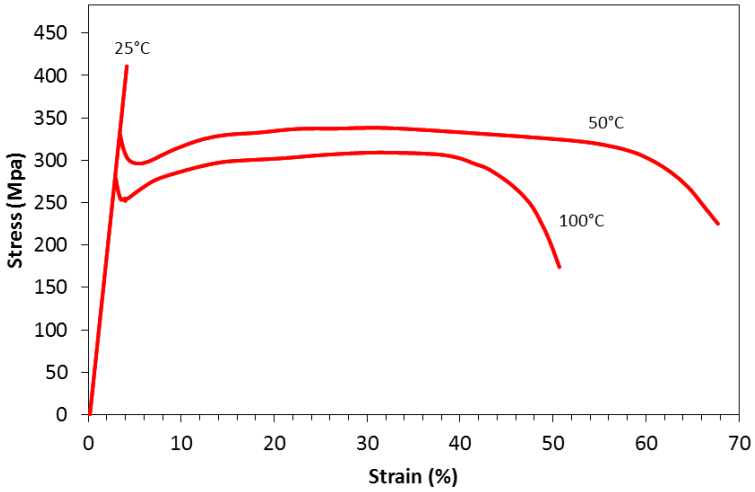


Figure II-33 : Courbes de traction en fonction de la température du test après irradiations aux neutrons (>1 MeV) à 80-90°C [retracée à partir de 103]

La Figure II-33 montre que le chrome serait ductile dès 50°C après irradiation. Or, d'après les auteurs, avant irradiation, sa température de transition ductile fragile serait bien supérieure à 50°C. Ainsi, les auteurs concluent en la diminution de cette température (d'environ 200°C). Selon eux, cette diminution serait due à une plus grande densité de dislocations distribuées de manière homogène dans les grains et résultant en une déformation plus homogène. De plus, ils envisagent le fait que des précipités fragiles présents initialement dans le matériau sont dissous et reprécipitent en phases plus fines et homogènes, ce qui diminuerait aussi la fragilisation du matériau. Ce résultat semble discutable car l'irradiation, en induisant un durcissement du matériau, devrait plutôt le fragiliser et conduire à un décalage de la température de transition ductile fragile vers des températures plus élevées.

En conclusion, on notera que les informations tirées de la littérature sur le comportement mécanique du chrome avant et après irradiation sont limitées et parfois contradictoires.

II.5/ COUPLE ZR/CR

II.5.1/ Analyse du diagramme de phases

Dans le cadre de notre étude sur les revêtements de chrome sur substrat zirconium, on s'intéresse tout particulièrement au diagramme de phase Zr-Cr (Figure II-34). Ce dernier prévoit la formation d'une unique phase intermétallique de type $ZrCr_2$ (C15 – cubique à faces centrées). De plus, on note la formation d'un eutectique à 1330°C (phénomène dont il reste à bien appréhender les conséquences sur la tenue de la gaine à très haute température). Enfin, il faut noter une très faible solubilité du chrome en phase α_{Zr} aux températures de service (inférieure à 100 ppm massique).

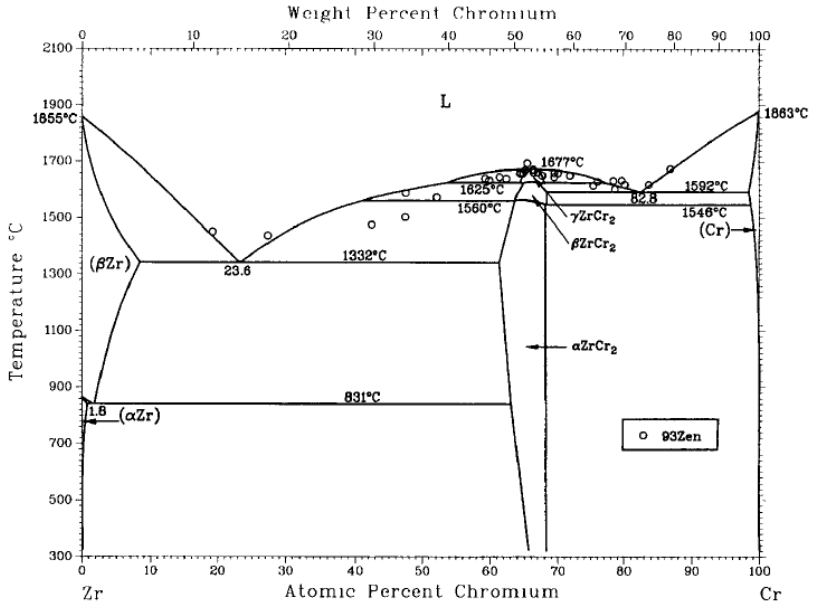


Figure II-34 : Diagramme de phase Zr-Cr [109]

II.5.2/ Couple de diffusion Zr/Cr hors irradiation [110]

Lors du dépôt du chrome sur l'alliage de zirconium mais également lors de l'irradiation en réacteur, le couple Zr/Cr est soumis à des températures non négligeables qui peuvent entrainer une interdiffusion. De plus, sous irradiation, cette interdiffusion peut être accélérée. La partie qui suit donne les premiers éléments concernant la diffusion potentielle du (revêtement) chrome dans le zirconium.

D'après la loi Fick, l'équation de diffusion unidimensionnelle s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \textbf{(Équation II-7)}$$

Avec $\frac{\partial c}{\partial t}$ dérivée partielle de la concentration c par rapport au temps t
D coefficient de diffusion indépendant de la position x
$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ dérivée partielle seconde de la concentration c par rapport à la position x

Dans le cas d'un revêtement sur un substrat (milieu semi-infini), cette équation a pour solution :

$$\frac{c_i(x) - c_s}{c_0 - c_s} = erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \qquad \textbf{(Équation II-8)}$$

Avec $c_i(x)$ la concentration de l'élément i à la position x dans le substrat
c_0 la concentration initiale de i dans le substrat
c_s solubilité de l'élément i dans le substrat

Le coefficient de diffusion est donné par la relation :

$$D = D^0 \exp(\frac{-Q}{kT}) \qquad \textbf{(Équation II-9)}$$

Avec D^0 le facteur pré-exponentiel
Q l'énergie d'activation
k le coefficient de Boltzmann
T la température

Les valeurs de D^0 et Q sont données pour le couple Zr/Cr à différentes températures dans le Tableau II-6.

Tableau II-6: Valeurs du facteur pré-exponentiel D^0 et de l'énergie d'activation Q pour le couple Zr/Cr à différentes températures [111]

Diffusion de	Domaine de températures (K)	D^0 (10^{-4} $m^2.s^{-1}$)	Q ($kJ.mol^{-1}$)
Cr dans Zr_α	896-1105	$4{,}9.10^{-3}$	126
Cr dans Zr_α (Axe $\perp$ c)	1023-1121	0,2	163
Cr dans Zr_α (Axe // c)	1023-1121	0,2	153

Les données sur le zirconium diffusant dans le chrome ne sont pas disponibles dans la littérature.

Le Tableau II-7 regroupe les solubilités du Cr dans le Zy-4 calculés par « Thermocalc » et « Zircobase » pour différentes températures.

Tableau II-7: Valeurs des solubilités de Cr dans Zr pour différentes températures calculées à partir de la zircobase (C. Toffolon-Masclet) [112]

Température (°C)	Solubilité de Cr dans Zy-4 (% massique)
800	7,00E-02
750	4,00E-02
700	3,80E-02
650	2,40E-02
600	1,80E-02
550	1,20E-02
500	6,00E-03
450	3,00E-03
400	1,00E-03
350	7,00E-05
300	2,00E-05

L'alliage de Zy-4 contenant 0,1% massique de chrome, sa solubilité maximale est largement dépassée. Il n'y aurait donc pas de diffusion en volume possible du chrome en solution solide (provenant du revêtement) dans le Zy-4 sauf si l'on procède par exemple par croissance de phases intermétalliques. Cependant, il est tout de même intéressant de connaitre les distances x de diffusion « enveloppe » du chrome dans le zirconium pur. Ces distances peuvent être approximées par la relation : $x = 2\sqrt{Dt}$ avec D coefficient de diffusion et t temps. Elles sont données dans le Tableau II-8.

Tableau II-8: Distance de diffusion du chrome dans le zirconium pur à différentes températures et pour différents temps

Temps	x en µm pour T=350°C	x en µm pour T=400°C	x en µm pour T=800°C
30 minutes	$2{,}85.10^{-2}$	$8{,}86.10^{-2}$	$1{,}71.10^{1}$
1 heure	$4{,}03.10^{-2}$	$1{,}25.10^{-1}$	$2{,}42.10^{1}$
2 heures	$5{,}71.10^{-2}$	$1{,}77.10^{-1}$	$3{,}42.10^{1}$
5 heures	$9{,}02.10^{-2}$	$2{,}80.10^{-1}$	$5{,}41.10^{1}$
10 heures	$1{,}28.10^{-1}$	$3{,}96.10^{-1}$	$7{,}65.10^{1}$

A notre connaissance, le couple de diffusion chrome / alliage de zirconium n'a été que très peu étudié. Une étude sur la chimie d'un couple de diffusion Zircaloy-2/ chrome a été observée après différents traitements thermiques à différentes températures (1023 K, 1073 K et 1123 K) et pour différents temps de recuits (49 heures, 100 heures et 225 heures) [113]. La ségrégation de fer à l'interface Zy-2/Cr est observée ainsi qu'un profil d'interdiffusion Cr/Zr. A l'interface, une couche d'intermétallique de types $Zr(Fe,Cr)_2$ est observée et mesure entre 1 µm et 5 µm en fonction du traitement thermique.

II.5.3/ Tenue mécanique des revêtements de chrome sur substrat Zr en température

Dans le cadre de l'utilisation du chrome comme revêtement sur les gaines de combustible, la tenue mécanique de ce dernier sur le substrat est une question déterminante. Pour évaluer cette tenue mécanique hors irradiation, il faut tout d'abord comparer les propriétés mécaniques de ces deux matériaux.

Le Tableau II-9 présente les coefficients de dilatation thermique du chrome et du zirconium à température ambiante, température de fonctionnement (350°C-400°C) et température limite d'un accident APRP (1200°C). Ces coefficients présentent des différences significatives à basses températures mais restent relativement faibles, cela permettant à priori aux revêtements de chrome de bien s'accommoder au substrat. Cependant, des contraintes résiduelles de compression ou de traction dans un revêtement de base Cr peuvent toutefois être envisagées selon les cycles de températures potentiellement subis, en amont au cours de la fabrication et en aval au cours des cycles en réacteur et/ou lors de transitoires incidentels/accidentels hypothétiques.

Tableau II-9 : Coefficients de dilatation thermique du chrome et du zirconium à différentes températures [114-117]

Elément	Coefficient de dilatation thermique ($x10^{-6}K^{-1}$)		
Température	20°C	350-400°C	1000-1200°C
Zr pur	axe a ~ 5 axe c ~ 8-9		~10
Cr	7-8	9	10-12

La Figure II-35 permet de mieux visualiser l'évolution des coefficients de dilatation du chrome et du zirconium avec la température. On peut se rendre compte que la différence de coefficients moyens de

dilatation reste à peu près la même jusqu'à 770°C, avec un écart relatif de l'ordre de 20 à 30%. On note toutefois que du fait de l'anisotropie de la structure hexagonale α_{Zr}, il y a un écart important entre le chrome et la direction basale $\vec{a}$ du zirconium. Les gaines de combustible en alliage de zirconium étant fortement texturées, ceci pourrait induire des contraintes importantes dans certaines directions entre le chrome et le substrat en cas de cyclages en température.

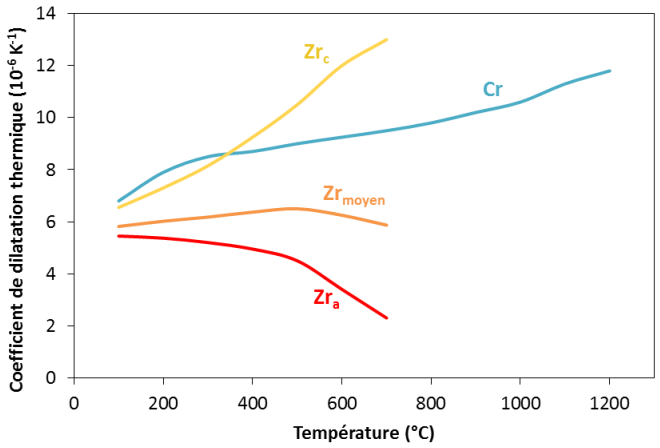


Figure II-35 : Evolution du coefficient de dilatation du chrome et du zirconium selon l'axe a et l'axe c avec la température - Retracée d'après les données de [115-116]

Le Tableau II-10 présente les propriétés mécaniques du chrome et du zirconium à différentes températures. Il existe un assez fort contraste mécanique entre les deux matériaux (en particulier sur le module d'Young). De plus, comme déjà évoqué, le chrome présente une température de transition ductile/fragile élevée et a donc un comportement fragile à température ambiante. Cependant, le chrome étant déposé en faible épaisseur sur l'alliage de zirconium (entre 5 et 15 µm, soit 0,8 à 2,5% de l'épaisseur de la gaine initiale), il pourrait a priori plus facilement accommoder les déformations imposées par la déformation du substrat.

Tableau II-10 : Propriétés mécaniques du chrome et du zirconium à différentes températures

Element	Coefficient de Poisson	Module d'Young (GPa)		Limite d'élasticité (MPa)		Allongement total à rupture (%)	
Température	**20°C**	**20°C**	**350-400°C**	**20°C**	**350-400°C**	**20°C**	**350°C**
Zy-4	0,35 [60]	90-100 [61]	axe a :82 axe c: 105 [61]	570 [47]	360 [47]	18 [47]	20 [47]
Cr	0,21 [116]	294 [116]	280 [116]	260 [95]	165 [95]	< 5 [95]	~20 [95]

Dans le cas du dépôt d'un revêtement sur un substrat, les propriétés mécaniques du revêtement peuvent être différentes de celles du matériau massif, comme déjà évoqué dans la partie II.1.1/.

II.5.4/ Couple Zr/Cr sous irradiation

A notre connaissance, aucune étude ne traite du couple Zr/Cr sous irradiation. Cependant, notons que d'autres revêtements proposés en tant que EATF ont déjà subis des irradiations aux neutrons dans le

réacteur HALDEN [118-119]. Il a ainsi été ponctuellement observé qu'un revêtement de quelques microns de nitrure de chrome présente une bonne stabilité sous irradiation aux neutrons.

A retenir

SYNTHESE DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DEFINITION DES OBJECTIFS DE LA THESE

Les revêtements base chrome étudiés dans le cadre de cette thèse visent à ralentir l'oxydation de la gaine tout particulièrement à haute température en conditions APRP. La synthèse bibliographique a eu pour but de donner les premiers éléments de compréhension de notre système Zr/Cr. Dans un premier temps, nous avons présenté le procédé de dépôt du revêtement, les microstructures associées et les différences de propriétés mécaniques entre revêtement et matériau massif. La structure et la définition d'une interface solide/solide ont été exposées. Dans un second temps, les effets de l'irradiation ont été présentés. Par la suite, nous avons présenté l'évolution d'une interface en température hors et après irradiation. De la même manière, les éléments composant notre interface, à savoir les alliages de zirconium et le chrome, ont été présentés avant et après irradiation. Enfin, un état de l'art sur le couple zirconium/chrome a été réalisé.

Dans cette synthèse bibliographique, plusieurs points sont à souligner

- *En fonction des paramètres de dépôts, les revêtements ont une microstructure et des contraintes internes différentes et pouvant impacter les propriétés mécaniques du revêtement.*
- *Le comportement mécanique d'un revêtement peut être significativement différent de celui du matériau massif.*
- *Le chrome a une température de transition ductile/fragile élevée (entre 20°C-100°C). Sous irradiation, il a été très peu étudié et les quelques résultats disponibles sont parfois contradictoire.*
- *Le Zircaloy-4 possède des phases intermétalliques de types $Zr(Fe,Cr)_2$ ou $ZrCr_2$. Sous irradiation, ces phases tendent à se dissoudre voire à s'amorphiser.*
- *La formation de phases intermétalliques à l'interface Zr/Cr est prédite par le diagramme de phases. Ces phases intermétalliques sont présentes dans les alliages de Zircaloy-4 mais ont un environnement chimique différent puisqu'elles sont entourées de matrice Zr dans le cas de l'alliage alors qu'elles seraient entourées de part et d'autre de sources « quasi-infinies » de chrome et de zirconium dans le cas d'une interface plane. Leur comportement sous irradiation pourrait alors être assez différent.*
- *Même s'il existe des résultats rassurants quant à la stabilité d'un revêtement (revêtement PVD de nitrure de chrome) sous irradiation aux neutrons en chimie REP, les gaines de combustible en alliage de zirconium revêtues de chrome pur n'ont, à notre connaissance, jamais été étudiées sous irradiation.*

Ces constats nous permettent d'identifier plusieurs axes de questionnement à développer. Tout d'abord, ils nous amènent à nous interroger sur le durcissement et le décalage potentiel vers de plus hautes températures de la température de transition ductile/fragile sous irradiation. De même, la question de l'évolution des potentielles phases intermétalliques à l'interface Zr/Cr, ou plus simplement de l'évolution de l'interface Zr et Cr sous irradiation, peut être soulevée. Enfin, une question importante concerne les conséquences de l'évolution de la microstructure sous irradiation sur la tenue de l'interface et du revêtement.

Ces observations mettent également en avant un grand manque de connaissances quant à l'évolution du chrome sous irradiation dans les gammes de températures et de flux neutroniques typiques des REP. De même, on note l'absence dans la littérature existante de toute étude concernant l'évolution sous irradiation d'une interface Zr/Cr.

Ainsi, dans le cadre de cette thèse, plusieurs objectifs sont identifiés. Dans un premier temps, il s'agit de caractériser de manière préliminaire les défauts d'irradiation dans le chrome et le durcissement associé. Dans un second temps, l'essentiel du travail portera sur une caractérisation fine des effets de l'irradiation (aux ions) de l'interface Zr/Cr à une température voisine des conditions REP. Enfin, le comportement mécanique des revêtements avant et après irradiation sera investigué de manière préliminaire. Pour l'ensemble des études, les matériaux étudiés seront irradiés aux ions, dans des conditions simulant autant que possible les conditions REP.

Références bibliographiques – Chapitre II

1. J.J. Bessot, Dépôts par pulvérisation cathodique, Techniques de l'ingénieur, 1985
2. A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'ingénieur, 2005
3. I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, *Microstructural evolution during film growth*, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, n°5 (2003) 117-128
4. J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron positionnée pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de nano-canaux de carbone, Thèse : Nantes - Université de Nantes, 2007
5. B. A. Movchan, A.V. Demchishin, *Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide*, Fiz. Metal. Metalloved **28** (1969) 653-660
6. P.B. Barna, M. Adamik, *Fundamental structure forming phenomena of pollycristalline films and structure models*, Thin Solids Film **317** (1998) 27-33
7. J.A. Thornton, *High Rate Thick Film Growth*, Annual Review of Materials Science **7** (1977) 239-260
8. R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, *Revised structure zone model for thin film physical structure*, J. Vac. Sci. Technol. **A 2** (1984) 500-503
9. M. Mausbach, *Microstructure of copper films condensed from a copper plasma with ion energiesbetween 2 eV and 150 eV*, Surf. And Coat. Technol. **74-75** (1995) 264-272
10. A. Anders, *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*, Thin Solid Films **518** (2010) 4087–4090
11. J.A. Thornton et D.W. Hoffman, *Stress-related effects in thin films*, Thin Solid Films **171** (1989) 5-31
12. R.W. Hoffman, Stresses in thin films : the relevance of grain boundaries and impurities, Thin solid Films **34** (1976) 185-190
13. R. Berger et H.K. Pulker, *Mechanical stress on evaporated chromium films*, Proceedings SPIE **401** (1983) 69-73
14. M.F. Doerner, W.D. Nix, *Stresses and deformation processes in thin films on substrates*, Critical Reviews in Solid State and Material Sciences **14**, 3 (1988) 225-268
15. J.M. Howe, Interface in materials, Wiley-Interscience, 1st edition (1997)
16. D.W. Hoffman, J.A. Thornton, *Internal stresses in sputtered chromium*, Thin Solid Films **40** (1977) 355-363
17. H. Windischmann, *Intrinsec stress in sputtered deposited thin films,* Crit. Rev. Solid State **17**, 6 (1992), 547-596
18. W.D. Nix, *Mechanical properties of thin films*, Metallurgical Transaction A **20A** (1989) 2217-2245
19. A.P. Sutton, R.W. Balluffi, Interfaces in Crystalline Materials, Clarendon Press-Oxford (1995)
20. P. Desré, F. Hodaj, Thermodynamique des matériaux – Equilibres de phases et métastabilité, EDP Sciences, (2010)
21. E. Darque-Ceretti, E. Felder, Adhésion et adhérence, Sciences et Techniques L'ingénieur, CNRS Eds (2003)
22. G.S. Was, Fundamentals of Radiation Materials Science (Metals and Alloys), Springer Verlag, 2007
23. C. Bourgeois, Interaction particules-matière, Techniques de l'ingénieur, 2008
24. G. S. Was and T. R. Allen, *Intercomparison of microchemical evolution under various types of particleirradiation*, J. Nucl. Mater. **205** (1993) 332–338
25. R. Stoller, *Primary radiation damage formation*, Comprehensive Nuclear Materials **1** (2012) 293-331
26. S. J. Zinkle, *Radiation-induced effects on microstructure*, Comprehensive Nuclear Materials **1** (2012) 66-93
27. G. H. Kinchin, R. S. Pease, *The mechanism of the irradiation disordering of alloys*, J. Nucl. Energy **1**, 3–4 (1995) 200–202
28. M. J. Norgett, M. T. Robinson, I. M. Torrens, *A proposed method of calculating displacement dose rates*, Nucl. Eng. Des. **33** (1975) 50–54
29. F. Onimus, J.L. Béchade, *Radiation effect in zirconium alloys*, Comprehensive Nuclear Materials **4** (2012) 2-22
30. G.S. Was, R.S. Averback, *Radiation damage using ions beams*, Comprehensive Nuclear Materials **1** (2012) 195-221
31. A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall, *Zinc Diffusion in Alpha Brass*, Transactions of the Metallurgical Society AIME **171** (1947) 130-142
32. H. Nakajima, *The discovery and acceptance of Kirkendall effect : the result of a short research career*, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **49**, 6 (1997) 15-19
33. J. Creuze, Ségrégation et transition de phases dans les alliages bimétalliques : du massif aux nanoparticules, HDR : Orsay – Université de Paris Sud 11, 2011
34. Z. Erdelyi, M. Sladecek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G.A. Langer, M.Kis-Varga, D. L. Beke,B. Sepiol*, Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys*, Science **306** (2004) 1913-1915
35. H. Wan, Y.Shen, X. Jin, Y. Chen, J. Sun, *Effects of coherency stress and vacancy sources/sinks on interdiffusion across coherent multilayer interfaces – Part II:Interface sharpening and intermixing rate,* Acta Materialia **60** (2012) 2539–2553

36. Z. Erdelyi, D. L. Beke, *Stress effects on diffusional interface sharpening in ideal binary alloys*, Physical Review B **68**, 092102 (2003) 1-4
37. S. A. Dregia, P. Wynblatt, *Equilibrium segregation and interfacial energy in multicomponent systems*, Acta Metall. Mater. **39**, 5 (1991) 71-778
38. C. S. Zhang, B. Li, P.R. Norton, *The segregation of Fe on the (1010) Zr surface*, Surface Science **338** (1995) 157-168
39. S. Watanabe, N. Sakagucji, N. Hashimoto, H. Takahashi, *Quantitative studies of irradiation-induced segregation and grain boundary migration in Fe-Cr-Ni alloy*, J. Nucl. Mater. **224** (1995) 158-168
40. K. G. Field, L.M. Barnard, C.M. Parrish, J.T. Busby, D. Morgan, T.R. Allen, *Dependence on grain boundary structure of radiation induced segregation in a 9wt% Cr model ferritic/martinsitic steel*, J. Nucl. Mater. **435** (2013) 172–180
41. S. Choudhury, L. Barnard, J.D. Tucker, T.R. Allen, B.D. Wirth, M. Asta, D. Morgan, *Ab-initio based modeling of diffusion in dilute bcc Fe–Ni and Fe–Cr alloys and implications for radiation induced segregation*, J. Nucl. Mater. **411** (2011) 1–14
42. Y. Xu, S. K. Yadav, J. A. Aguiar, O. Anderoglu, J .K. Baldwin, Y. Wang, A. Misra, H. Luo, B. P. Uberuaga, N. Li, *Irradiation-induced formation of a spinel phase at the FeCr/MgO interface*, Acta Materiala **93** (2015) 87-94
43. M. Nastasi, J. W. Mayer, *Ion beam mixing in metallic and semiconductor material*, Materials Science and Engineering, **R12** (1994) 1-52
44. A. Crespo-Sosa, P. Schaaf, W. Bolse, K.P. Lieb, M. Gimbel, U. Geyer, C. Tosello, *Irradiation effects in Ag-Fe bilayers: Ion-beam mixing, recrystallization, and surface roughening*, Physical Review B **53**, 22 (1996) 14795-14805
45. M. Milosavljevic, V. Milinovic´, D. Peruško, A. Grce, M. Stojanovic´, D. Pjevic´, M. Mitric´, J. Kovacˇ, K.P. Homewood, *Stability of nano-scaled Ta/Ti multilayers upon argon ion irradiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **269** (2011) 2090–2097
46. CEA DEN, Les combustibles nucléaires. Paris: Editions Le Moniteur, (2009)
47. C. Lemaignan, *Zirconium Alloys : Properties and characteristics*, Comprehensive Nuclear Materials **4** (2012) 217-231
48. La Métallurgie des alliages de zirconium (2014, Saclay). Présentation de J. L. Béchade
49. R. Tricot, Zirconium et hafnium-Métallurgie, Techniques de l'ingénieur, (2014)
50. J. Goldak, L.T. Lloyd, C.S. Barrett, *Lattice parameters, thermal expansions, and Grünneisen coefficients of zirconium, 4.2 to 1130K*, Physical Review **14**, 2 (1966) 478-484
51. X.Y. Meng, D.O. Northwood, *A TEM study of the C15 type $Zr(CrFe)_2$ Laves phase in Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **136** (1985) 83–90
52. G. Cao, Y. Yun, L. Yang, G. Yuan, Q. Yue, G. Shao, J. Hu, *The formation and stacking faults of Fe and Cr containing Laves phase in Zircaloy-4 alloy*, Materials Letters **191** (2017) 203–205
53. G.Choudhuri, S. Neogy, D. Sen, S. Mazumder, D. Srivasta, G.K. Dey, B.K. Shah, *Precipitation and growth study of intermetallics and their effect on oxidation behavior in Zr–Sn–Fe–Cr alloy*, J. Nucl. Mater. **430** (2012) 205–215
54. J.B. Vander Sande, A.L. Bement, *An investigation of second phase particles in Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **52** (1974) 115-118
55. R.A. Versaci and M. Ipohorski, *Polytype structure of intermetallic precipitates in Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **80** (1979)180-183
56. R.A. Versaci and M. Ipohorski, Composition of $Zr(Fe,Cr)_2$-type precipitates in Zircaloy-2 and Zircaloy-4, J. Nucl. Mater. **116** (1983) 321-323
57. X.Y. Meng and D.O. Northwood, *Intermetallic precipitates in Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **132** (1985) 80.-87
58. X.Y. Meng and D.O. Northwood, *A study of the $Zr(Fe,Cr)_2$ Laves phase precipitates in Zr-Cr-Fe alloy*, J. Nucl. Mater. **132** (1986) 217-226
59. K. Kanematsu, Y. Fujita, *Magnetic moment in Laves phases compound*, Journal of the physical society in Japan **29** (1970) 864-868
60. J. Pavlù, J. Vřeštal, M. Šob, *Stability of Laves Phases*, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **33** (2009) 382-387
61. D.O. Northwood, I.M. London, L.E. Bahen, *Elastic constants of zirconium alloys*, J. Nucl. Mater. **55** (1979) 299-310
62. S. I. Choi, J. H. Kim, *Radiation-induced dislocation and growth behavior of zirconium and zirconium alloys- A review*, Nuclear Engineering and Technology **45**, 3 (2013) 386-392
63. C. Yan, R. Wang, Y. Wang, X. Wang, G. Bai, *Effects of ion irradiation on microstructure and properties of zirconium alloys – A review*, Nuclear Engineering and Technology **4 7** (2015) 323-331
64. M. Griffiths, *A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation*, J. Nucl. Mater. **159** (1988)190-218

65. D.O. Northwood, R.W. Gilbert, L.E. Bahen, P.M. Kelly, R. G. Blake, A. Jonston, P. F. Madden, D. Faulkner, W. Bell, R.B. Adamson, *Characterization of neutron irradiated damage in zirconium alloys – An international "Round Robin" Experiment*, J. Nucl. Mater. **79** (1979) 379-394
66. Y. Idrees, Z. Yao, M.A. Kirk, M.R. Daymond, *In-situ study of defect accumultaion in zirconium under heavy ion irradiation*, J. Nucl. Mater. **433** (2013) 95-107 ;
67. M. Griffiths, Microstructure evolution in Zr alloys during irradiation: *Dose, dose rate, and impurity dependence*, American Society for Testing and Materials, **STP 1505** (2008) 19-29
68. G.J.C. Carpenter, D. O. Northwood, *The contribution of dislocation loops to radiation growth and creep in Zircaloy-2*, J. Nucl. Mater. **56** (1975) 260-266
69. M. Griffiths, R.W. Guilbert, *The formation of c-component defects in zirconium alloys during neutron irradiation*, J. Nucl. Mater. **150** (1987) 169-181
70. M. Griffiths, M.H. Loretto, R.E. Smallman, *Electron damagn in zirconium : Nucleation and growth of c-component loops*, J. Nucl. Mater. **115** (1983) 323-330
71. L.M. Howe, D. Phiips, A.T. Motta, P.R. Okamoto, *Irradiation-induced phase transformation in zirconium alloys*, Surface and Coatings **66** (1994) 411-418
72. J.J. Kai, W. I. Huang, H.Y. Chou, *The microstructural evolution of Zircaloy-4 subjected to proton irradiation*, J. Nucl. Mater. **170** (1990) 193-209
73. D. Pêcheur, F. Lefebvre, A. T. Motta, C. Lemaignan, D. Charquet, *Effect of irradiation on the precipitate stability in Zr alloys*, J. Nucl. Mater. **205** (1993) 445-451
74. W.J.S. Yang, R. P. Tucker, B. Cheng, R. B. Adamson, *Precipitates in Zircaloy: identification and the effects of irradiation and thermal treatment*, J. Nucl. Mater. **138** (1986) 185-195
75. M. Griffiths, R.W. Gilbert, G.J.C. Carpenter, *Phase instability, decomposition and redistribution of intermetallic precipitates in Zircaloy-2 and -4 during neutron irradiation*, J. Nucl. Mater. **150** (1987) 53-66
76. F. Lefebvre, C. Lemaignan, *Heavy ion-induced amorphisation of Zr(Fe,Cr)2 precipitates in Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **165** (1989) 122-127
77. X.T. Zu, K. Sun, L. M. Wang, L. P. You, F. R. Wan, J. T. Busby, G. S. Was, R.B. Adamson, *Effect of proton and Ne irradiation on the microstructure of Zircaloy-4*, Philosophical Magasine **85**, 4-7 (2005) 649-659
78. C. Yan, R. Wang, X. Dai, X. Wang, G. Bai, Y. Zhang, *Investigation of hardening behavior in Xe ion-irradiated Zr-1Nb*, J. Nucl. Mater **473** (2016) 256-263
79. L. M. Howe, W. R. Thomas, *The effect of neutron irradiation on the tensile properties of Zircaloy-2*, J. Nucl. Mater. **2**, 3 (1960) 248-260
80. F. J. Azzarto, E. E. Baldwin, F. W. Wiesinger, D. M. Lewis, Unirradiated, *In-pile and post-irradiated low strain rate tensile properties of Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **30** (1969) 208-218
81. H. R. Higgy, H. Hammad, *Effect of neutron irradiation on tensile properties of Zircaloy-2 and Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **44** (1972) 215-227
82. T. Onchi, H. Kayano, Y. Higashiguchi, *The inhomogeneous deformation behavior of neutron irradiated Zircaloy-2*, J. Nuclear. Mater. **88** (1980) 226-235
83. L. Kurpaska, M. Gapinska, J. Jasinski, M. Lesniak, M. Ditarz, K. Nowakowska-Langier, J. Jagielski, K. Wozniak, *Influence of Ar-irradiation on structural and michromechanical properties of pure zirconium measured by means of GIXRD ansd nanoindentation techniques*, J. Nucl. Mater. **126** (2016) 226-231
84. T. Torimaru, T. Yasuda, M. Nakatsuka, *Changes in mechanical properties of irradiated Zircaloy-2 fuel cladding due to short term annealing*, J. Nucl. Mater. **238** (1996) 169-174
85. S. Shimada, M. Nagai, *Evaluation of the resistance of irradiated zirconium-liner cladding to iodine-induced stress corrosion cracking,* J. Nucl. Mater. **114** (1983) 305-311
86. J. Ribis, F. Onimus, J.L. Béchade, A. Barbu, C. Cappelaere, C. Lemaignan, *Experimental study and numerical modelling of the irradiation damage recovery in zirconium alloys*, J. Nucl. Mater. **403** (2010) 135-146
87. B. Bourdiliau, F. Onimus, C. Cappelaere, V. Pivetaud, P. Bouffoux, V. Chabretou, A. Miquet, Impact of irradiation damage recovery during transportation on the subsequent room temperature tensile behavior of irradiated zirconium alloys, Journal of ASTM International **7**, 9 (2012) 1-17
88. J. Barnhart, Occurrences, Uses, and Properties of chromium, American Chrome & Chemicals*,* N°. RT971132 (1997)
89. H. Stamm, U. Holzwarth, F. Lakestani, R. Valiev, V. Provenzano, A. Volcan, *Thermomechanical characteristics of the low activation materials chromium and Cr-5Fe-1Y_2O_3 alloy*, J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 597-601
90. R. Wadsack, R. Pippan, B. Schedler, *Chromium—a material for fusion technology*, Fus. Eng. and Des. **58–59** (2001) 743–748
91. M. Zucchetti, M. Merola, *Low-activation properties of novel Cr-based materials for fusion reactors*, J. Nucl. Mater. **233-237** (1996) 1486-1490
92. N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxcna, B. Sundman, *Thermal expansion of chromium (Cr) to melting temperature*, Calphad **21**, 4 (1997) 497-508

93. C.R. Weinberger, B. L. Boyce, C.C. Battaille, *Slip plane in bcc transition metals*, International Materials Reviews **58**, 5 (2013) 296-314
94. J. Heieck, *Mechanical properties of high- purity chromium*, Institute for Advanced Materials Ispra, Italy, (1997)
95. U. Holzwarth, H. Stamm, *Mechanical and thermomechanical properties of commercially pure chromium and chromium alloys*, J. Nucl. Mater. **300** (2002) 161–177
96. E. Lucon, E. Van Walle, M. Decreton, *Mechanical properties of two chromium alloys in as-received ans heat-treated condition*, Fus. Eng. and Des. **58-59** (2001) 767-773
97. H.L. Wain, F. Henderson, S.T.M. Johnstone, N. Louat, *Further observations on the ductility of chromium*, J. Inst. Metals **86** (1957) 281–288
98. H.L. Wain, F. Henderson, S.T.M. Johnstone, *A study of the room-temperature ductility of chromium*, J. Inst. Metals Vol. **83** (1954) 133–142
99. Y.F. Gu, H. Harada, Y. Ro, *Chromium-based alloys: problems and possibilities for high temperature service*, Journal of the Minerals, Metals and Material Society **56**,9 (2004) 28-33
100. T. Fujihana, Y. Okabe, M. Iwaki, *Microstructure and Mechanical Properties of High Dose Nitrogen implanted Iron, Chromium and Titanium Sheets*, Materials Science and Engineering A **115** (1989) 291-295
101. V.V. Bryk, V.N. Voyevodin, I.M. Neklyudov, A.N. Rakitskij, *Microstructure investigation of Cr and Cr alloys irradiated with heavy ions,* J. Nucl. Mater. **225** (1995) 146-153
102. M. Biget, F. Maury, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson, *Atomic displacement in low temperature irradiated chromium crystals*, Journal de Physique **40** (1979) 293-298
103. C.W. Weaver, *Irradiation and the ductility of chromium*, Scripta Metallurgica **2** (1968) 463-466,
104. V. Chakin, V. Kazakov, Yu. Goncharenko, Z. Ostrovsky, *Formation of the a-phase in Cr-Fe alloys under irradiation*, J. Nucl. Mater. **233-237** (1996) 573-576
105. A .Jain, S. Loganathan, J.D. Kanjilal, G.K. Mehta, *High energy heavy ion irradiation of chromium films*, Vacuum **46** (1995) 369-371
106. W.Z. Li, H. Kheurandish, Z. Al-Tamimi, W.A. Grant, *Cr^{+} ion irradiation and thermal annealing of chromium films on silicon for formation of silicides*, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B **19**, 20 (1987) 723-730
107. R. Nagar, B.R. Mehta, J.P. Singh, D. Jain, V. Ganesan, S.V. Kesapragada, D. Gall, *Effect of swift heavy ion irradiation on the hardness of chromium nanorods*, Journal of Vacuum Science &Technology of Materials, Interfaces, and Processing A **26**, 887 (2008) 887-892
108. N. Kuratani, A. Ebe, K. Ogata, I. Shimizu, Y. Setsuhara, S. Miyake, *Fundamental study of ion irradiated effects on the columnar growth of chromium films prepared by ion-beam and vapor deposition*, Journal of Vacuum Science &Technology of Materials, Interfaces, and Processing A **19**, 153 (2001) 153-155
109. H. Okamoto*, Chromium-Zirconium*, Journal of Phases Equilibria **4**, 6 (1993) 768
110. Landolt-Börnstein, Diffusion in Solid Material and Alloys, Groupe 3: Crystal and Solid State Physics, New Series Vol.26 Springer
111. S.N. Balart, N. Varela, R.H. de Tendler, *^{51}Cr diffusion in α-Zr single crystal*, Journal of Nuclear Materials **119** (1983) 59-66
112. N. Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet, *A Thermodynamic Database for Zirconium Alloys* , J. Nucl. Mater. **275**, 3 (1999) 287-295
113. W. Xiang, S. Ying, *Reaction Diffusion in Chromium-Zircaloy-2 System*, China Nuclear Science and Technology Report (2001)
114. T. Guilbert, J. Pelé, S. Urvoy, Synthèse des propriétés thermophysiques de l'alliage M5™ coefficient de dilatation thermique, capacité calorifique et conductivité thermique. Document technique DMN/SRMA/LA2M/NT/2005-2721/A
115. J .C. Couterne, G. Cizeron, *Détermination des coefficients principaux d'expansion thermique du Zr α*, J. Nucl. Mater. **20** (1966) 75-82
116. Plansee –Chromium : site internet : https://www.plansee.com/en/materials/chromium.html Consulté Fev. 2017
117. J.C. Brachet, J.L. Béchade, A. Castaing, L. Le Blanc, T. Jouen, *Relationship between crystallographic texture and dilatometric behaviour of a hexagonal polycrystalline material*, Materials Science Forum **273-275** (1998) 529-534
118. OECD Halden Reactor Project IFA-774 (2015, Halden), Presentation R. Van Nieuwenhove, The first in-pile test with coated fuel rods
119. R. Van Nieuwenhove, The first in-pile test with coated fuel rods, OECD Halden Reactor Project Technical report (*2014)*
120. P. Blazy, V. Hermant, Métallurgie extractive du chrome, Technique de l'ingénieur, 2014

Chapitre III - Matériaux étudiés, techniques expérimentales et conditions d'irradiation aux ions

III.1/ Matériaux étudiés 68
III.2/ Techniques de caractérisation 69
III.2.1/ Apports et limites des différentes techniques 69
III.2.2/ Microscopie Electronique en Transmission (MET) 72
III.3/ Présentation des campagnes d'irradiation réalisées 78
III.3.1/ Choix des conditions d'irradiation 79
III.3.2/ Campagnes d'irradiation 81
III.4/ Synthèse des objectifs des campagnes d'irradiation et des matériaux étudiés 90

III.1/ MATERIAUX ETUDIES

Au cours de cette thèse, trois types d'échantillons base zircaloy-4 revêtus de chrome ont été principalement étudiés. Ces derniers ont été notamment sélectionnés en fonction de leur épaisseur de chrome. En effet, deux critères majeurs ont été pris en compte :

- D'une part, l'épaisseur de chrome minimale pouvant être irradiée aux ions. Pour rappel, les ions (selon leur nature et leur énergie) ne pénètrent en général que quelques microns de la matière. Comme il sera expliqué ultérieurement à partir de simulations « SRIM » (Stopping and Range of Ions in Matter), les profondeurs irradiées dans nos conditions d'irradiation sont au maximum d'environ 3 µm. Ainsi, afin d'irradier l'interface, l'épaisseur de chrome ne peut excéder 3 µm.
- D'autre part, l'épaisseur nécessaire pour les différentes caractérisations. Par exemple, afin de caractériser le durcissement du chrome par indentation sans contribution trop significative du substrat, l'épaisseur du revêtement doit être supérieure à la taille de l'empreinte de l'indenteur. Ainsi, une épaisseur supérieure à 10 µm est nécessaire afin de pouvoir réaliser des essais d'indentation dans le revêtement de chrome.

Au vu de ces critères, l'étude de la structure de l'interface avant et après irradiation et celle du durcissement du chrome sous irradiation ne peuvent être systématiquement réalisées sur les mêmes échantillons.

Par ailleurs, en dehors d'une variabilité d'épaisseur, s'agissant d'un tout premier travail de compréhension du comportement des revêtements chrome sur substrat base zirconium, il nous a paru intéressant de sélectionner des revêtements ayant des caractéristiques initiales différentes (taille des grains, morphologie, texture...). Pour ce faire, nous avons considéré des revêtements réalisés selon deux modes (pour des raisons de « protection du savoir-faire », nous ne décrivons pas dans ce manuscrit le protocole et les conditions de dépôt mis en œuvre) :

(1) Revêtement dit de première « génération » réalisé sur un réacteur PVD de « laboratoire » dans des conditions induisant comme on le verra un échauffement significatif du substrat pendant le dépôt et conduisant ainsi à une interface spécifique ;
(2) Revêtement dit de « dernière génération », réalisé sur une installation « semi-industrielle » de plus grande capacité, avec un échauffement du substrat moindre pendant la phase de dépôt.

Ainsi nous disposerons d'un premier retour d'expérience sur une variabilité minimale de revêtements en termes d'épaisseur et de microstructure (notamment de nature d'interface). Dans tous les cas, les conditions de dépôt ont été choisies pour induire des revêtements denses et exempts de défauts se caractérisant par de bonnes propriétés de résistance à l'oxydation qui est l'objectif majeur recherché.

Enfin, précisons que ce travail de thèse se focalise sur un substrat base Zircaloy-4 qui constitue à ce jour l'un des matériaux de gainage de référence le plus étudié depuis le développement des réacteurs nucléaires à eau légère. Il faudra donc se garder d'extrapoler certains des phénomènes observés à d'autres types de substrat/alliage de zirconium qui nécessitent des études spécifiques (ex. : alliage M5™ d'Areva-NP). Le Tableau III-1 rappelle la composition de l'alliage de Zy-4.

Tableau III-1 : Composition de l'alliage de Zircaloy-4 [1]

	Sn	Cr	Fe	O
Zy-4	1,2 - 1,7	0,1	0,18 - 0,24	0,1 - 0,14

Le Tableau III-2 présente les échantillons utilisés au cours de ces travaux.

Tableau III-2 : Echantillons utilisés et études associées

	Revêtement de « première génération »	**Revêtement de « dernière génération »**	
Nom	Zy-4/$Cr_{2,5}$	Zy-4/$Cr_{0,6}$	Zy-4/Cr_{12}
Procédé	Laboratoire	Semi-industriel	
Epaisseur de chrome (µm)	2,5 ± 0,2	0,6 ± 0,05	12,5 ± 0,1

Les propriétés des revêtements découlent directement des conditions de dépôt, de leur épaisseur et donc de leur microstructure (texture, taille des grains, contraintes internes, nature fine de l'interface, nature du substrat, etc...). Il est donc important de caractériser précisément ces différentes microstructures. Ainsi, la partie qui suit, s'intéresse aux différentes techniques de caractérisation des matériaux utilisées au cours de ces travaux.

III.2/ TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.2.1/ Apports et limites des différentes techniques

Dans le cadre de cette thèse, des caractérisations sont effectuées à différentes échelles pour décrire au mieux la microstructure et quelques caractéristiques mécaniques de la gaine revêtue de chrome avant et après irradiations aux ions. Les différents moyens sont :

- la microscopie optique (MO),
- la diffraction des Rayons-X (DRX)
- la microscopie électronique à balayage (MEB), associée à des analyses de type EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) et EDS (Energy Dispersive Spectroscopy),
- la microscopie électronique en transmission (MET), associée à des études en Haute Résolution (HR) des analyses EDS, EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) et EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy)
- la microsonde de Castaing,
- la microdureté,
- la nanoindentation,
- la sonde atomique tomographique (SAT),
- la traction « in-situ » couplée à des observations MEB
- le « scratch test ».

Les tableaux ci-après résument les différents moyens de caractérisation utilisés, leurs apports à l'étude et certaines de leurs limitations intrinsèques.

Tableau III-3 : Techniques de caractérisations structurales : apports et limitations

Moyen de caractérisation	Apports à l'étude	Limitations / Difficultés
Microscopie optique	- *Revêtement de chrome* : Vérification des défauts induits par le procédé de dépôt (fissure, décollement) et de l'homogénéité de l'épaisseur - *Substrat* : Etablir la microstructure « à réception » et vérifier si le procédé de dépôt a modifié la structure initiale (avant dépôt : grains allongés, structure détendue)	- Préparation particulière des échantillons nécessitant un dépôt d'or et de nickel préalable à l'enrobage ; - Résolution spatiale limitée (grains et potentiels défauts submicroniques ne pouvant être décelés
Diffraction des Rayons- X	- Analyse de phases et paramètres de maille - Analyses de textures cristallines - Analyses des contraintes résiduelles	- Taille minimale d'échantillons de 1 cm^2 - Temps de comptage assez élevé - Effet de gradients de contraintes et texture prononcée nuisant à la détermination des contraintes résiduelles selon la méthode des $\sin^2(\psi)$
Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	- *Revêtement de chrome :* Observation de la surface, de la morphologie des grains Analyse de texture locale (EBSD ou TKD)	- Préparation délicate - Résolution spatiale limitée
Microscopie Electronique en Transmission (MET)	- *Revêtement de chrome :* Caractérisation des défauts d'irradiation - *Interface :* - Observations de la structure en Haute Résolution	- Observations impératives sur lames FIB très fines (épaisseur <100nm) => préparation délicate - Problème de de représentativité statistique car zone observée très petite (quelques $microns^2$)

Tableau III-4 : Techniques de caractérisations micro-chimiques : apports et limitations

Moyen de caractérisation	Apports	Limitations / Difficultés
Microsonde de Castaing	- *Interface et substrat :* Observation de la diffusion de Cr (et autres éléments chimiques : Fe, O...) - Représentativité statistique	- Poire d'interaction de $\sim 1 \mu m^3$ donc résolution spatiale insuffisante à l'interface
MEB - EDS	- *Revêtement de chrome :* Analyses locales	- Résolution insuffisante pour bien décrire l'interface (1 µm) - Représentativité statistique
MET - EDS	- *Interface*: Profils chimiques avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre	- Potentielle dérive de la lame FIB rendant difficile l'analyse - Représentativité statistique limitée
MET – Imagerie Filtrée (EFTEM) et perte d'énergie (EELS)	- *Interface et substrat :* Observation de l'interface Observation des éventuelles phases intermétalliques	- Nécessité d'une lame FIB très fine (<100nm) - Représentativité statistique limitée
Sonde Atomique Tomographique (SAT)	- Caractérisation chimique avec résolution atomique	- Difficultés de prélèvement de pointes à l'interface -Implantation de galium lors de la fabrication des pointes - Représentativité statistique limitée

Tableau III-5 : Techniques de caractérisations mécaniques : apports et limitations

Moyen de caractérisation	Apports	Limitations / Difficultés
Microdureté (Vickers, Knoop)	- *Substrat :* Etablir si le procédé de dépôt a pu affecter le substrat - *Interface :* Mesure de la charge à partir de laquelle des fissures se propagent à l'interface - *Revêtement de chrome :* Mesure de la dureté du chrome	- A l'interface : difficulté pour viser précisément l'interface - Dans le revêtement : mesure potentiellement entachée d'une contribution du substrat si le revêtement n'est pas assez épais par rapport à la taille des indentations
Nano-indentation	- *Revêtement de chrome :* Etude du durcissement sous irradiation	- Nécessite un échantillon avec une rugosité très faible, idéalement des échantillons parfaitement polis
Traction in-situ - MEB	- *Revêtement de chrome :* Etude in-situ et en température (~350°C) de la fissuration du revêtement avant et après irradiation - Observation des faciès/modes locaux de rupture	- Expériences réalisées de type préliminaire et semi-quantitatives car protocole et interprétation restant à optimiser - Incertitude sur la température réelle en surface (au niveau du revêtement)
« Scratch test »	- Caractérisation qualitative de la tenue (adhésion) de l'interface -Caractérisation qualitative du mode de rupture – endommagement du chrome	- Difficultés à observer les modes de rupture du chrome du fait de la rugosité de nos revêtements et interprétation délicate

Ces techniques expérimentales et les paramètres expérimentaux utilisés pour ces travaux sont décrits en Annexe A.

Par ailleurs, un des objectifs majeurs de cette thèse est la caractérisation fine de la structure de l'interface Zr/Cr avant et après irradiation. A ces fins, la principale technique de caractérisation utilisée est le Microscope Electronique en Transmission (MET). La partie suivante décrit le principe de fonctionnement du MET, l'imagerie en Haute Résolution, les techniques analytiques utilisées, les paramètres expérimentaux et le mode de dépouillement des différents résultats issus de ce moyen de caractérisation.

III.2.2/ Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Principe de fonctionnement [2-3]

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet une analyse morphologique, structurale et chimique de matériaux jusqu'à l'échelle atomique. Cette technique consiste à faire interagir un faisceau d'électrons incident avec un matériau mince. La récupération du faisceau d'électron transmis

issu de l'interaction avec le matériau permet d'imager ce dernier. L'utilisation d'un faisceau d'électrons plutôt qu'un faisceau de photons offre une meilleure résolution (inférieure au nanomètre) du fait de la faible longueur d'onde des électrons.

Les échantillons étudiés doivent être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons. Pour cela différentes techniques de préparation existent telles que l'electro-polissage de lames mince ou l'amincissement par faisceau d'ions (FIB : Focused Ion Beam). Dans le cadre de la thèse, la plupart de nos échantillons sont préparés grâce à cette dernière méthode pour permettre l'observation de l'interface Zr/Cr. Cette technique de préparation est succinctement décrite en Annexe B.

La Figure III-1 présente le schéma d'une colonne de microscope électronique en transmission. Cette dernière est composée de plusieurs éléments.

- une source d'électrons (également appelée canon à électrons),
- un accélérateur permettant d'augmenter la vitesse des électrons,
- un système condenseur composé de lentilles magnétiques associées à un diaphragme condenseur et permettant de modifier le mode d'éclairement de l'échantillon (faisceau parallèle ou convergent). Le diaphragme condenseur permet de garder la partie centrale du faisceau incident,
- une lentille objectif, il s'agit de la première lentille à recevoir les électrons passés au travers de l'échantillon. Elle détermine la résolution de l'appareil. Avant de traverser cette dernière, les électrons traversent un diaphragme objectif permettant de sélectionner une partie du faisceau diffracté par l'échantillon pour former une image,
- un système de projection composé d'un diaphragme de sélection d'aire et de lentilles. Le diaphragme permet de sélectionner une partie de l'image afin de former un cliché de diffraction,
- un système de détecteur d'électrons (caméra(s) CCD, écran fluorescent ou films photographiques).

L'ensemble de la colonne est maintenue sous vide secondaire (d'au moins 10^{-5} Pa) afin d'assurer le bon fonctionnement de l'optique électronique.

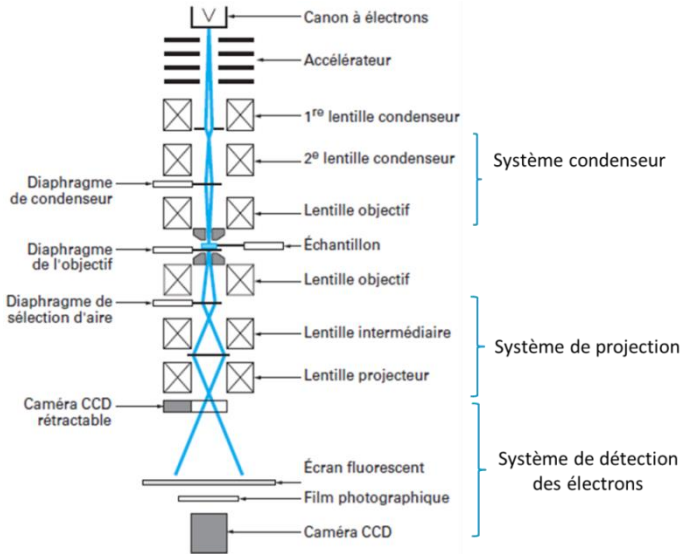


Figure III-1 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission (MET) (modifiée à partir de [2])

Dans le cadre de cette thèse, deux microscopes ont été principalement utilisés pour caractériser nos matériaux. Il s'agit du MET JEOL 2100 (filament LaB_6) de tension d'accélération 200 kV et du MET JEOL 2010F FEG (canon à émission de champ) de tension d'accélération 200 kV.

Il existe deux modes de fonctionnement du MET, le mode imagerie et le mode diffraction. Le passage de l'un à l'autre se fait par le changement de focalisation de la lentille intermédiaire. En mode imagerie, le plan objet de la lentille intermédiaire est le plan image de la lentille objectif. En mode diffraction, le plan objet de la lentille intermédiaire est le plan focal de la lentille objectif. La Figure III-2 présente un schéma des deux modes de fonctionnement du MET.

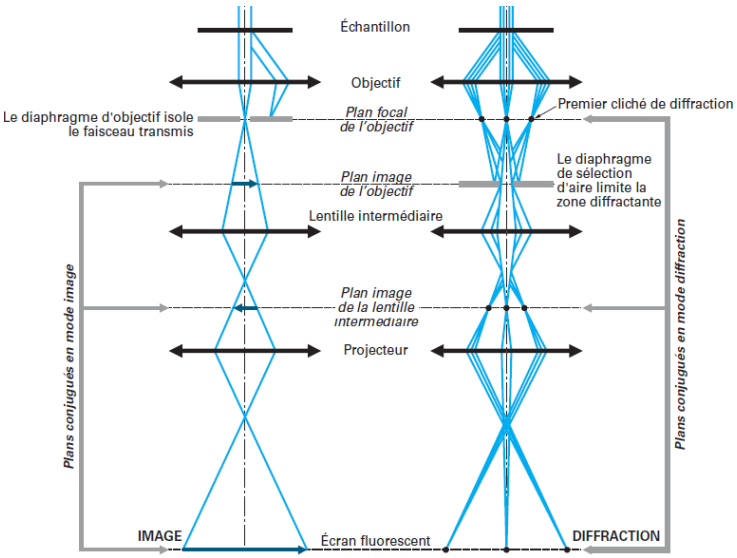


Figure III-2 : Représentation schématique des deux modes de fonctionnement du MET (imagerie et diffraction) [2]

Dans le cadre de la thèse, nous réalisons l'analyse fine de la structure de l'interface grâce à l'imagerie en Haute Résolution. La partie qui suit présente les conditions particulières à respecter pour obtenir ce type d'image et donne des indications permettant de les comprendre.

Imagerie Haute Résolution (HRTEM) [4]

L'observation en Haute résolution permet de déterminer les structures cristallographiques et les paramètres de mailles des phases en présence. Dans notre cas, cette technique permet également d'observer la structure d'une interface entre deux phases cristallines différentes.

Pour cela, des conditions particulières sont requises :

- La zone observée doit être suffisamment fine pour ne contenir qu'un ou deux grains dans l'épaisseur,
- La structure cristalline observée doit être en axe de zone. Un axe de zone est défini comme la direction commune des plans formant le réseau cristallin direct,
- Pour une interface, les structures de part et d'autres de l'interface doivent être en axes de zone.

Lorsque ces conditions sont respectées, une image Haute Résolution (image HR) peut être obtenue à fort grandissement (> x200k). Cette dernière est constituée d'une juxtaposition de points noirs et blancs alignés. Les distances entre ces alignements sont égales aux distances interplanaires du cristal réel. La Figure III-3 présente un exemple d'image HR d'une interface Fe/Saphir enrichie en or.

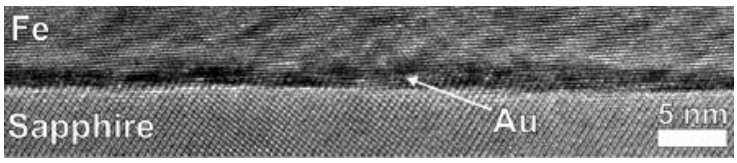


Figure III-3 : Micrographie HRTEM d'une interface Fe/Saphir avec une ségrégation d'or [5]

L'image formée possède les propriétés de périodicité et de symétries cristallines du cristal réel. A partir de cette dernière, on peut calculer la Transformée de Fourier (FFT) d'une zone sélectionnée. Cette FFT correspond à une représentation du réseau réciproque de la structure se trouvant dans cette zone. A partir de cette dernière, il est possible d'identifier la structure comme expliqué ultérieurement dans la partie « *Méthodes de dépouillement* ».

Dans certains cas, l'image formée s'apparente à la projection des colonnes atomiques du cristal. Dans d'autres cas, il s'agit de figures d'interférences ne représentant pas les colonnes atomiques mais possédant les symétries et les périodicités du cristal. Pour savoir dans quel cas on se place, il est d'une part nécessaire de modéliser les structures trouvées et d'autre part d'effectuer des simulations de ces structures en tenant compte de paramètres tels que l'épaisseur de l'échantillon, son orientation et celle de la structure, la focalisation et les aberrations des lentilles. Dans le cadre de nos travaux, les structures ont été modélisées grâce aux logiciel CaRine et CrystalMaker. Les simulations ont été effectuées sur le logiciel JEMS.

En plus de l'imagerie Haute Résolution, des analyses chimiques sont nécessaires afin de caractériser l'interface. La partie qui suit présente les techniques analytiques utilisées lors de ces travaux de thèse.

Techniques analytiques [3]

Lorsque les électrons incidents interagissent avec l'échantillon, il en résulte différents rayonnements. La Figure III-4 présente un schéma de ces différents rayonnements.

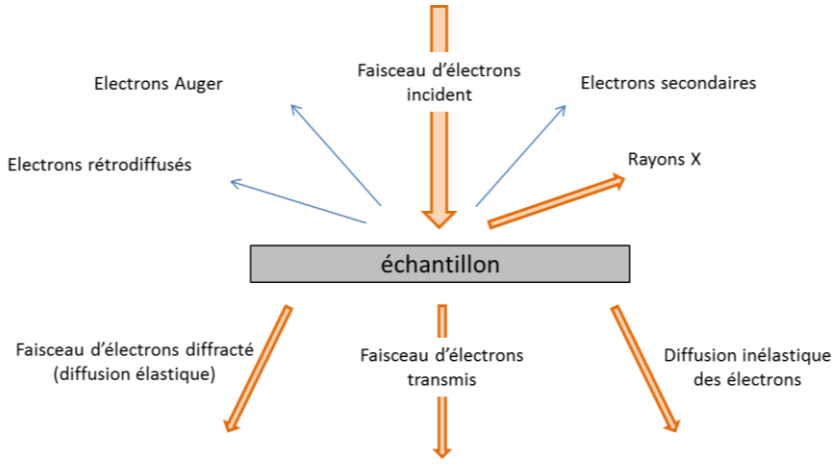


Figure III-4 : Rayonnements réémis à partir des interactions électrons – matière

En microscopie électronique à transmission, les rayons X et les électrons ayant subis une diffusion inélastique sont exploités afin d'analyser la composition chimique de l'échantillon. Ces deux techniques analytiques sont :

- La spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X (EDS). Cette technique utilise les rayons X résultants de la désexcitation des atomes de l'échantillon. Ils sont analysés via un détecteur EDX. Lorsque ce dernier est calibré, il donne une analyse quantitative des éléments contenus dans l'échantillon. Dans notre cas, les détecteurs n'ont pas été calibrés. Ainsi, les analyses EDS présentées sont semi-quantitatives et les pourcentages d'éléments indiqués sont en relatifs.
- La spectrométrie des pertes d'énergies (EELS) et imagerie filtrée (EFTEM). En interagissant avec l'échantillon, une partie des électrons incidents perd de l'énergie par diffusion inélastique. Chaque perte d'énergie est caractéristique d'un élément chimique. Cette dernière est exploitée par spectrométrie de perte d'énergie (EELS) grâce à un spectromètre couplé à une caméra CCD (GIF : Gatan Imaging Filter) placé sous l'écran d'observation. A l'issu du spectromètre, un spectre EELS est obtenu. L'imagerie filtrée repose sur le même principe, il en résulte une image corrélant la perte d'énergie à la position.

La partie qui suit s'intéresse aux méthodes de dépouillement des différentes caractérisations MET.

Paramètres expérimentaux et méthodes de dépouillement des résultats

Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X (EDS) : Profils chimiques à travers l'interface

L'ensemble des profils EDS présentés par la suite ont été réalisés sur le MET JEOL 2010F équipé d'un spectromètre EDS Oxford X-MAX 80T (sauf indication contraire). Le logiciel de pilotage et d'analyses est INCA (Oxford Instrument).

Un ensemble de 10 à 12 points d'acquisition ont été analysés à travers l'interface. Le temps d'acquisition de chaque point a été fixé à 60 secondes (dans le cas de certains profils, ce temps a pu être diminué à 40 secondes). La gamme de spectre investiguée est comprise entre 0 et 20 keV.

Les acquisitions des profils durant plusieurs minutes, on vérifie après chaque acquisition que la zone investiguée ne s'est pas déplacée (vérification de la dérive). Si une dérive de l'échantillon est observée, le profil n'est pas pris en compte.

A l'issu des analyses, le logiciel donne les concentrations chimiques relatives des éléments sélectionnés. Ces concentrations sont relevées et sont tracées en fonction de la distance à l'interface. Afin d'avoir une analyse statistiques, les profils présentées ultérieurement sont la superposition d'au moins 10 profils à travers l'interface (sauf indication contraire).

Images Haute Résolution : identification des structures

Afin d'identifier les structures en présence, il est nécessaire de déterminer l'axe de zone de chaque structure. Pour cela, on calcule les Transformées de Fourier à partir de l'image HR. Par mesure des rapports et des angles entre chaque famille de plan, on identifie un axe de zone et une structure (cubique faces centrés, cubique centré ou hexagonale compacte). La Figure III-5 présente un exemple d'axe de zone.

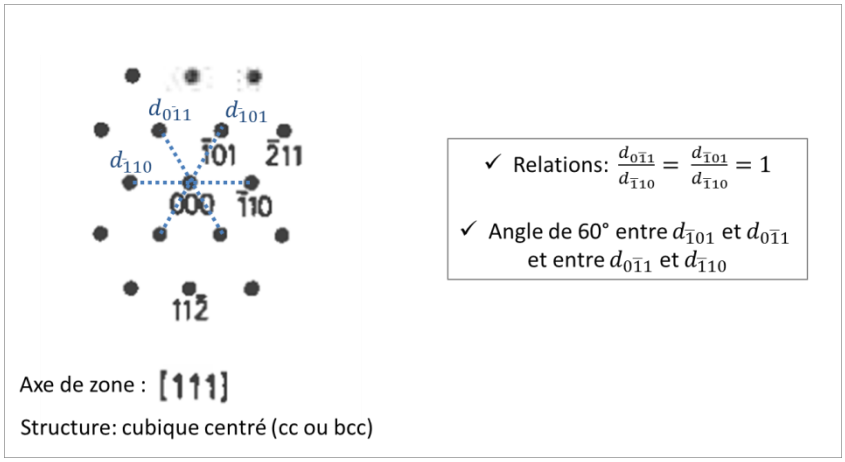


Figure III-5 : Axe de zone [111] de la structure cubique centré

Lorsque l'axe de zone est identifié, les distances interplans *d* peuvent être mesurées à partir de la FFT et à partir de l'image HR. Ces distances sont comparées aux distances interplanaires *d* calculées. Pour les structures cubiques, les distances interplanaires *d* se calculent grâce à l'(Équation **III-1**. Pour la structure hexagonale, elles se calculent à partir de l'(Équation **III-2**.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \qquad \textbf{(Équation III-1)}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad \textbf{(Équation III-2)}$$

Avec *h*, *k* et *l* les indices de Miller des plans atomiques, *a* et *c* les paramètres de maille

La comparaison des distances interplanaires mesurées avec celles calculées nous permet d'approximer les paramètres de maille des structures en présence.

La structure cristalline et les paramètres de maille identifiés sont ensuite comparés à la littérature afin de déterminer la ou les phases en présence.

Spectrométrie des pertes d'énergies (EELS) et imagerie filtrée (EFTEM)

Trois types d'acquisitions ont été effectués :

- Cartographie en mode EFTEMSI : Il s'agit d'une acquisition allant d'une énergie de 2 eV à 100 eV avec un pas d'acquisition de 2 eV. Ces cartographies sont traitées à l'aide du logiciel « Digital Micrograph ». Dans un premier temps, une correction de la dérive est effectuée. Dans un second temps, un traitement spécifique est appliqué pour obtenir une cartographie des plasmons ;
- Imagerie filtrée EFTEM : Les images sont acquises en mode « Elemental Map » (trois fenêtres) dans la région des pertes caractéristiques d'énergie des électrons. Pour le zirconium, la cartographie est effectuée pour la couche d'électrons L avec une première fenêtre à 2142 eV (pre-edge 1), une seconde fenêtre à 2192 eV (pre-edge 2) et une dernière fenêtre à 2247 eV (post-edge). Pour le chrome, la cartographie est effectuée pour la couche d'électrons L avec une première fenêtre à 527eV (pre-edge 1), une seconde fenêtre à 557 eV (pre-edge 2) et une dernière fenêtre à 590 eV (post-edge). Enfin, pour le fer, la cartographie est effectuée pour la

couche d'électrons L avec une première fenêtre à 629 eV (pre-edge 1), une seconde fenêtre à 679 eV (pre-edge 2) et une dernière fenêtre à 733 eV (post-edge) ;

- Les acquisitions de spectres de perte d'énergie (EELS).

Par ailleurs, lorsque nécessaire, les épaisseurs de lame sont mesurées par imagerie EFTEM.

Au-delà des techniques de caractérisation, la démarche de la thèse repose sur la mise en place d'irradiations aux ions simulant les dommages causés par les neutrons en réacteur en s'affranchissant ainsi des difficultés relatives à la radioactivité des échantillons irradiés aux neutrons. Dans la partie suivante, nous présentons les campagnes d'irradiation effectuées.

III.3/ PRESENTATION DES CAMPAGNES D'IRRADIATION REALISEES

Durant ces travaux de thèse, différentes campagnes d'irradiation ex-situ et in-situ aux ions ont été réalisées. Pour cela, la plateforme d'irradiation multi-ions JANNuS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation) a été utilisée. Cette dernière est constituée de deux installations : JANNuS Orsay [6-7] et JANNuS Saclay [8-9].

JANNuS Orsay couple deux accélérateurs (ARAMIS et IRMA) et un Microscope Electronique en Transmission (MET) permettant l'observation des échantillons au cours de leur irradiation. La Figure III-6 montre le schéma de l'installation. Dans le cadre de la thèse, nous avons utilisé l'accélérateur ARAMIS. ARAMIS est un accélérateur Tandem de 2MV dont le faisceau d'ions peut être couplé à un MET Tecnai-FEI avec une tension de 200kV.

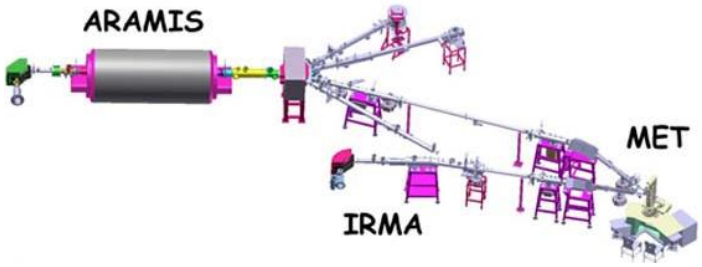


Figure III-6 : Schéma de l'installation JANNuS Orsay [6]

La plateforme JANNuS Saclay associe trois accélérateurs (Epiméthée, Japet et Pandore) permettant d'effectuer des irradiations et implantations d'ions en mono-, double- et triple-faisceau. La Figure III-7 est une représentation schématique de l'installation. Dans le cadre de la thèse, nous avons utilisé l'accélérateur Pelletron 3MV Epiméthée associé à la chambre mono-faisceau E3 et l'accélérateur Tandem 2MV Japet associé à la chambre triple-faisceau 3F.

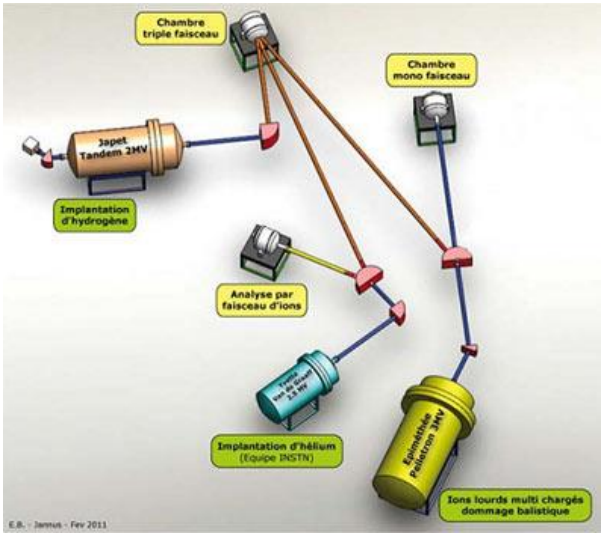


Figure III-7 : Schéma de l'installation Jannus Saclay [9]

Au total, quatre campagnes d'irradiation ont été effectuées sur ces deux installations durant cette thèse. Elles ont toutes des objectifs bien spécifiques présentés par la suite.

Les parties suivantes présentent le choix des conditions d'irradiation et détaillent chaque irradiation.

III.3.1/ Choix des conditions d'irradiation

Les paramètres à choisir lors d'une irradiation aux ions sont :

- La nature et l'énergie de l'ion
- La température
- Le flux
- La fluence

Le choix de chacun de ces paramètres est à présent détaillé.

Calcul du dommage d'irradiation

Tout d'abord, notons que le dommage d'irradiation provoqué par les ions est calculé à partir du code Monte Carlo SRIM selon les conditions énoncées par Stoller [10]. Ainsi, le mode de calculs utilisé est le mode « Quick Calculations» Kinchin-Pease avec une énergie de déplacement pour le chrome et le zirconium égale à 40 eV [11] et une énergie de liaison interatomique de 0 eV.

SRIM calcule le nombre de lacunes N_{VAC} créées lors du bombardement par un grand nombre d'ions du matériau cible. On obtient alors le dommage ou nombre de déplacement par atome (en dpa) par l'Équation III-3 :

$$dpa = \frac{N_{atomes\ déplacés}}{N_{atomes\ totals}} = \frac{N_{VAC} \cdot \varphi \cdot 10^8}{d} \qquad \textbf{Équation III-3}$$

Avec N_{VAC} exprimé en lacunes par Ångström par ions, φ le flux exprimé en ions par cm^2 et d la densité atomique du matériau irradié en atomes par cm^3.

Nature de l'ion et énergie

Pour la première irradiation, nous souhaitions évaluer le comportement de l'interface sous irradiation. Pour cela, nous voulions causer le plus de dommage à l'interface. Nous avons considéré dans un premier temps des ions lourds tels que : l'or (20 ou 30 MeV), le krypton (20 ou 30 MeV), le chrome (20 ou 30 MeV), le zirconium (20 ou 30 MeV). En effet, dans le temps d'irradiation imparti, les ions légers causent un dommage trop faible (par exemple, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} dpa pour les ions H ou He en 7 heures d'irradiation).

Ainsi, pour le choix des ions, plusieurs simulations SRIM ont été effectuées avec des ions lourds en faisant varier l'espèce chimique, son énergie ainsi que la taille des revêtements de chrome. Le dommage a été calculé pour toutes les simulations en prenant comme paramètre un flux de 10^{11} ions.cm^{-2}.s^{-1} et un temps d'irradiation de 7 heures. La Figure III-8 présente les simulations pour des revêtements de 1 µm, 2 µm et 3 µm d'ions Kr, Cr, Zr et Au aux énergies de 20 MeV et 30 MeV. Il est observé qu'en fonction de l'espèce chimique, le pic de dommage est décalé. Afin de sélectionner le « bon » ion, un des choix fait a été de favoriser les espèces chimiques neutres (c'est-à-dire hors chrome, zirconium et éléments d'alliage du Zircaloy-4) afin que l'implantation des ions incidents n'affecte pas la chimie « locale » de notre matériau. Au final, pour la première irradiation, le choix de l'ion et de son énergie a été déterminé par l'épaisseur de notre revêtement de 2,5 µm et par les possibilités qu'offrait la plateforme d'irradiation. Par ailleurs, le Kr est un ion inerte chimiquement et est suffisamment lourd pour créer un dommage important (quelques dpa en quelques heures) à l'interface. Nous avons donc choisi les ions krypton d'énergie 20 MeV qui offraient un maximum de dommage à l'interface.

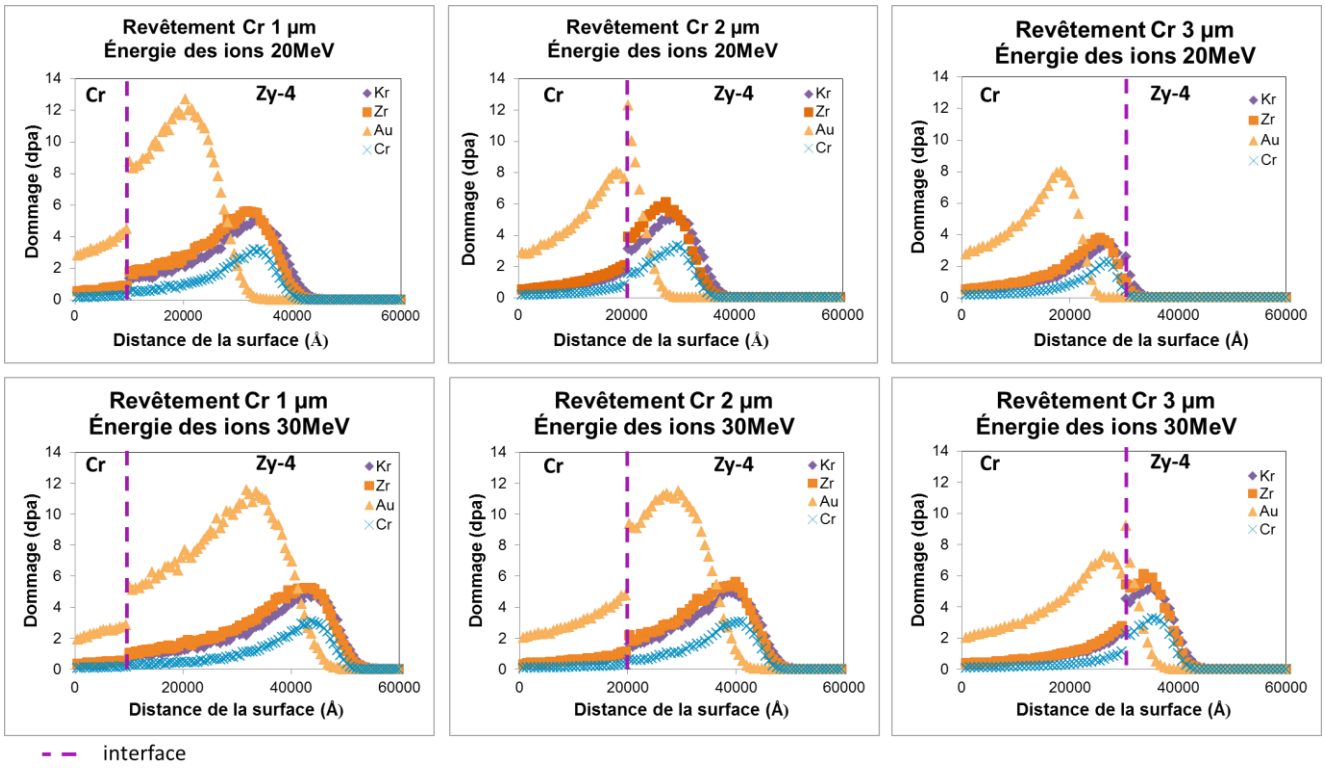


Figure III-8 : Calculs SRIM en mode Kinchin-Pease pour les ions Kr, Zr, Cr et Au aux énergies de 20 et 30 MeV pour une épaisseur de revêtement de chrome de 1, 2 et 3 µm

Pour les irradiations suivantes, les ions or ont été utilisés car des cavités ont été observées dans le revêtement irradié au krypton. On peut penser que ces dernières sont apparues car elles seraient

stabilisées par le Krypton [12] et seraient donc potentiellement un artefact « intrinsèque » à cette irradiation. Ainsi, les ions or ont été sélectionnées pour les irradiations suivantes car inertes chimiquement, n'affectant pas la chimie locale de notre interface et suffisamment lourd pour causer un dommage d'irradiation important. Par ailleurs, nous avons veillé à ce que la zone d'implantation de ces derniers dans nos matériaux irradiés soit toujours suffisamment éloignée de la zone étudiée. En outre, comme présentés ultérieurement, les fractions implantées restent très inférieures au pourcent atomique donc a priori peu susceptible de modifier le comportement du substrat.

Choix du flux et de la fluence

L'irradiation de ces nouveaux matériaux de gainage étant une première, nous avons décidé de procéder par étape. Il a donc été décidé de garder le flux d'ions constant et de ne faire varier que le dommage créé (donc la fluence). Le flux a été fixé à $2{,}8 \times 10^{11}$ ions.cm^{-2}.s^{-1}.

Malheureusement, des erreurs de mesure de flux d'ions ont été détectées sur la plateforme JANNuS Saclay. En fonction de la chambre utilisée, cette erreur varie. Elle est estimée entre 30 à 40% sur la chambre E3 et de 40 à 80% sur la chambre 3F. Ces erreurs ont été prises en compte dans nos calculs de dommage et les valeurs présentées par la suite correspondent à un flux corrigé. Dans ce cas, les valeurs indiquées ont toutes été corrigées d'une erreur moyenne de 40%.

Choix de la température d'irradiation

L'ensemble des irradiations a été réalisé à une température de 400°C, soit 50°C au-dessus de la température de service des gaines de combustible. Cette augmentation de la température permet d'accélérer la cinétique de diffusion des défauts ponctuels créés lors de l'irradiation et d'obtenir une microstructure qui se rapprocherait de celle que l'on pourrait obtenir sous neutrons (soit 50°C plus bas). La mesure de la température est particulière à chaque irradiation et sera précisée dans la partie suivante.

La partie qui suit présente les différentes campagnes d'irradiation réalisées pour cette étude.

III.3.2/ Campagnes d'irradiation

A présent, nous présentons les spécificités de chaque irradiation.

Irradiation ex-situ : JANNuS Saclay -2015

La première campagne d'irradiation ex-situ à JANNuS Saclay-2015 a été réalisée en Octobre 2015. Cette campagne constitue la première irradiation sur des plaquettes revêtues de chrome par le procédé breveté par le CEA [13]. Le matériau irradié est le revêtement dit de « première génération » : Zy-4/$Cr_{2,5}$**.** Cette irradiation a pour but d'étudier l'évolution de l'interface Zy-4/Cr après irradiation. Pour cela, un matériau massif est irradié (Figure III-9 a) et les conditions d'irradiation ont été choisies de manière à ce que le maximum de dommage soit créé à l'interface. La Figure III-9 b représente la répartition du dommage calculé par SRIM dans le matériau. Le dommage atteint à l'interface est de l'ordre de 10 dpa, ce qui correspond à la dose moyenne reçue par une gaine en fin de vie dans un REP. On observe également que le pic d'implantation de Krypton est dans le Zy-4, il y aurait donc très peu d'implantation dans le chrome et à l'interface.

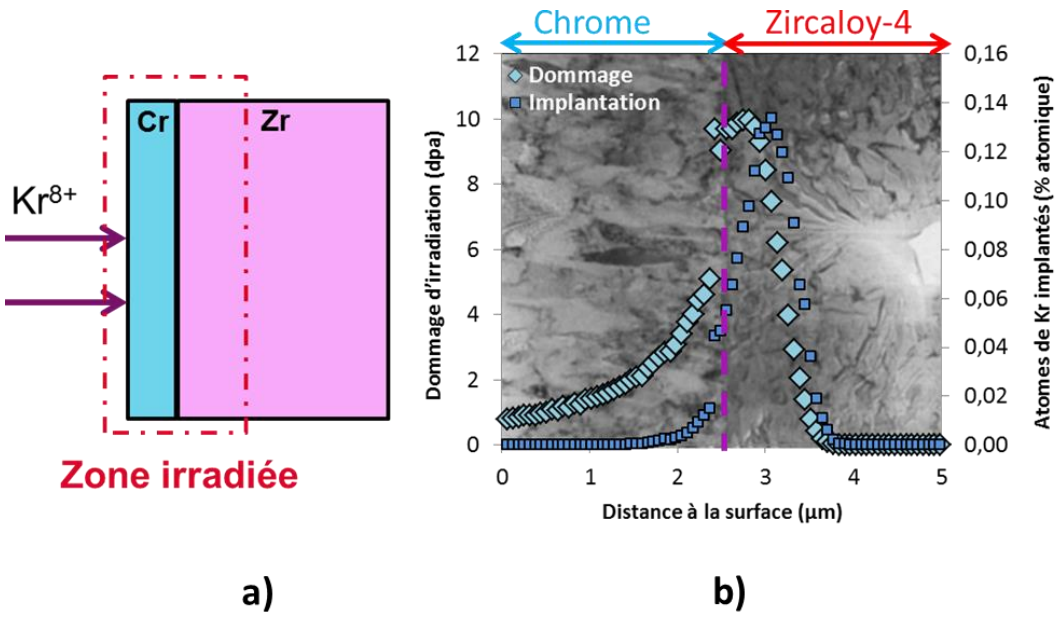


Figure III-9 : (a) Représentation schématique de l'irradiation ex-situ JANNuS Saclay (b) Calculs SRIM du dommage et de l'implantation d'ions Kr dans le matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$

Les conditions d'irradiation de cette campagne sont présentées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Conditions d'irradiation ex-situ JANNuS Saclay -2015

Irradiation ex-situ Jannus Saclay-2015	Ions	Température (°C)	Flux moyen (ions.cm^{-2}.s^{-1})	Fluence (ions.cm^{-2})	Taux de dommage à l'interface (dpa.s^{-1})	Caractéristique
Conditions	Kr^{8+} (20 MeV)	400	2,24x10^{11}	4,8x10^{15}	4,7x10^{-4}	Coupure la nuit

Les matériaux à irradier sont placés dans un porte-échantillon conçu par l'équipe de JANNuS Saclay. Une photo de ce porte échantillon est présentée en Figure III-10. Un thermocouple est placé sur le porte-échantillons, au plus près de ces derniers afin de mesurer la température durant l'irradiation. De plus, les variations potentielles de températures pouvant se produire durant l'irradiation sont suivies par une caméra thermique.

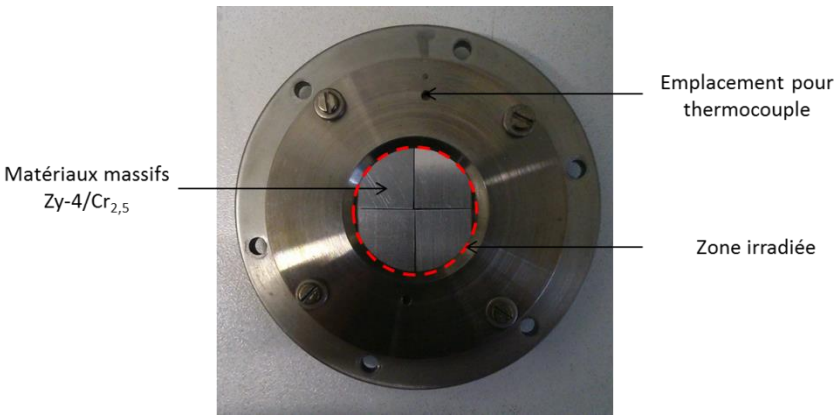


Figure III-10 : Porte-échantillon de l'irradiation JANNuS 2015

Irradiation ex-situ : JANNuS Saclay-2016

La seconde campagne d'irradiation ex-situ à JANNuS Saclay-2016 a été réalisée en Mai 2016. Le matériau irradié avec des ions Au est le revêtement dit de « dernière génération » de faible épaisseur: Zy-4/$Cr_{0,6}$. Cette irradiation a notamment pour but d'étudier le mécanisme de fissuration du revêtement de chrome après irradiation (en le comparant à son homologue avant irradiation). Pour cela, des éprouvettes de tractions revêtues de chrome ont été irradiées. La Figure III-11 b représente la répartition du dommage et de l'implantation d'ions Au dans le matériau. Le dommage dans le chrome varie entre 10 et 15 dpa, correspondant à la dose reçue par une gaine en fin de vie dans un REP. On observe également que le pic d'implantation des ions Au est dans le Zy-4 : il y aurait ainsi très peu d'implantation dans le chrome et à l'interface.

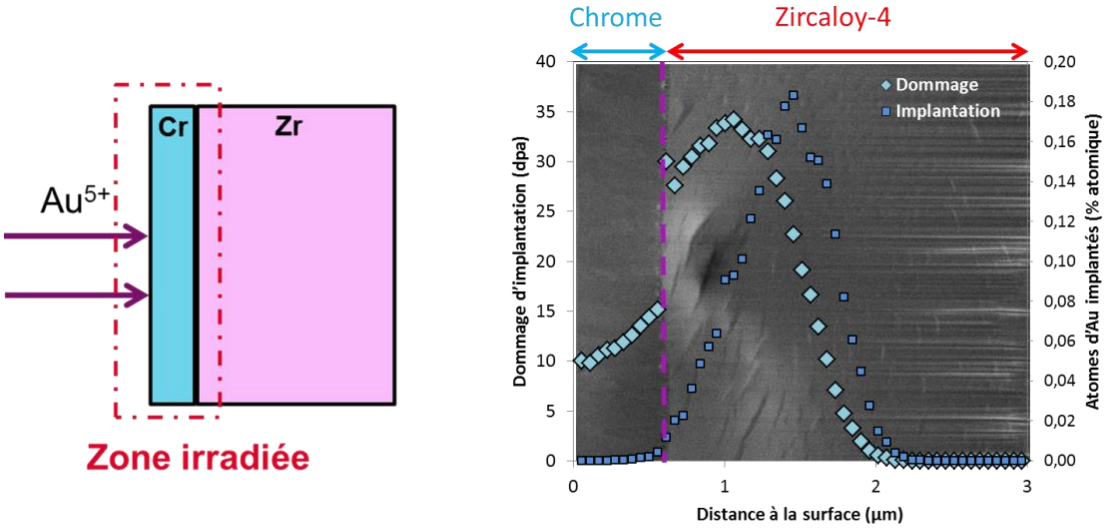


Figure III-11 : (a) Représentation schématique de l'irradiation ex-situ JANNuS Saclay-2016 (b) Calculs SRIM du dommage et de l'implantation d'ions Au dans le matériau Zy-4/$Cr_{0,6}$

Les conditions d'irradiation de cette campagne sont présentées dans le Tableau III-7.

Tableau III-7 : Conditions d'irradiation ex-situ JANNuS Saclay_2016

Irradiation ex-situ Jannus Saclay-2016	Ions	Température (°C)	Flux moyen (ions.cm^{-2}.s^{-1})	Fluence (ions.cm^{-2})	Taux de dommage l'interface (dpa.s^{-1})	Caractéristique
Conditions	Au^{5+} (12 MeV)	400°C	$2,24x10^{11}$	$5,9x10^{15}$	$8,1x10^{-4}$	Angle d'incidence du faisceau 15°

Les matériaux à irradier sont placés dans le même porte – échantillons que pour l'irradiation précédente (Figure III-12). La mesure de température est également faite de la même manière que l'irradiation précédente.

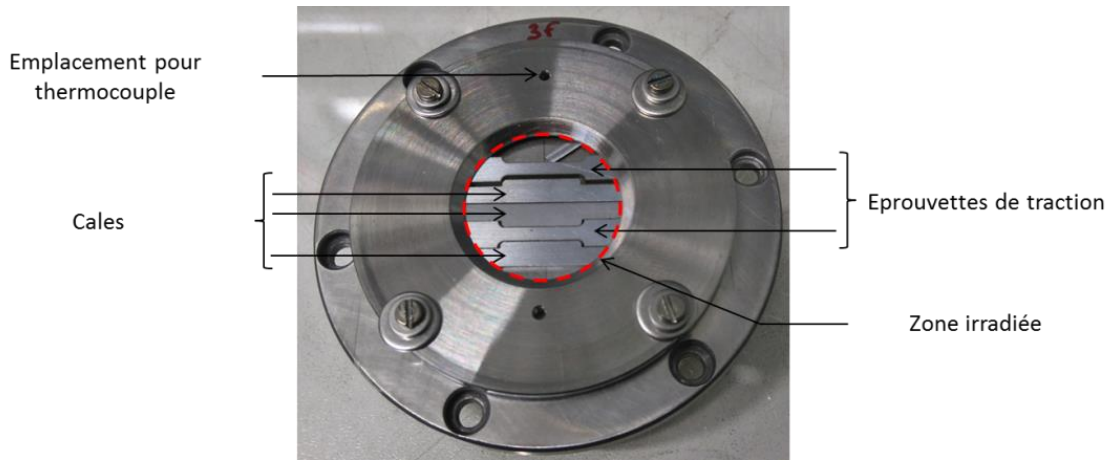


Figure III-12 : Porte-échantillon de l'irradiation JANNuS

Irradiation in-situ : JANNuS Orsay

La campagne d'irradiation in-situ à JANNuS Orsay a été réalisée en Juin 2016. Pour cette irradiation, nous avons choisi de comparer le comportement sous irradiation du matériau « dernière génération » de faible épaisseur: Zy-4/$Cr_{0,6}$ et du matériau de « première génération ». Cette irradiation a pour but de comparer les comportements sous irradiation de ces deux matériaux en les irradiant exactement de la même manière.

Les conditions d'irradiation de cette campagne sont présentées dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Conditions d'irradiation in-situ JANNuS Orsay

Irradiation in-situ Jannus Orsay	Ions	Température (°C)	Flux final (ions.cm^{-2}.s^{-1})	Fluence final (ions.cm^{-2})	Taux de dommage l'interface (dpa.s^{-1})	Caractéristique
Conditions	Au^{2+} (4 MeV)	400°C	$2,8x10^{11}$	$4,9x10^{15}$	$1,4x10^{-3}$	Angle d'incidence du faisceau 32°

Cette irradiation est couplée avec une observation au MET Tecnai- FEI. Pour cela, des lames FIB ont été irradiées (Figure III-13 a, b et c). Différents types de porte échantillon existent pour ces irradiations (portes- échantillons température ambiante, chauffants ou refroidis à l'azote liquide). Du fait de la température d'irradiation choisie (400°C), le porte –objet chauffant double tilt est utilisé. La température est mesurée par un thermocouple intégré au porte-objet. Pour éviter tout phénomène d'ombrage dû au porte échantillon et pour que la lame soit irradiée de manière uniforme, l'échantillon a été tilté de α= -30° et β =22°. L'angle d'incidence du faisceau arrivant sur l'échantillon tilté est calculé en fonction des angles α et β choisis et est égal à 32°.

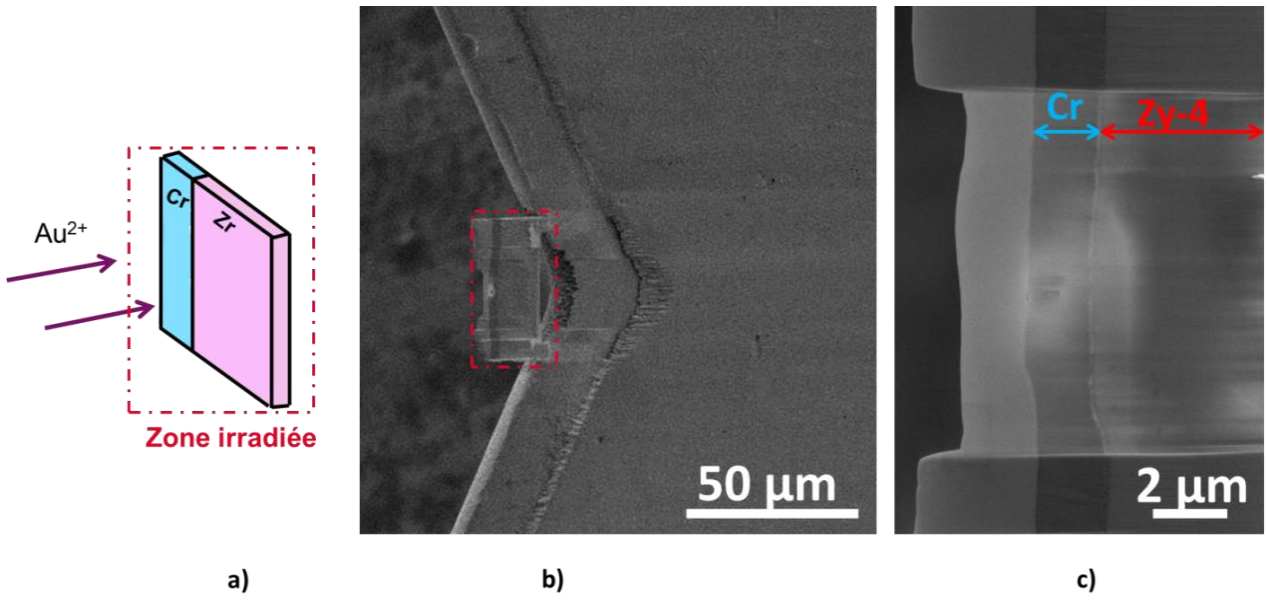


Figure III-13 : (a) Représentation schématique de l'irradiation in-situ JANNuS Orsay (b) Micrographie MET d'une lame FIB (c) Micrographie MET d'une lame FIB à plus fort grandissement

L'observation au MET nous a permis de suivre in-situ l'évolution des matériaux sous irradiation. Afin de réaliser nos analyses, nous avons dû interrompre l'irradiation à plusieurs reprises. Le Tableau III-9 présente les différentes doses auxquelles nous avons interrompu l'irradiation pour le matériau Zy-4/$Cr_{0,6}$. Pour cette irradiation, des profils EDS ont été réalisés à chaque interruption, nécessitant de couper le chauffage entre chaque dose. Notons que lors de ce « cyclage » thermique entre 20°C et 400°C, aucune desquamation du revêtement n'a été observée. Ceci est intéressant car une gaine de combustible revêtue subira au cours de sa vie en réacteur des intercycles d'irradiation avec un cyclage thermique de même amplitude que celui observé ici.

Le Tableau III-10 présente les différentes doses auxquelles nous avons interrompu l'irradiation pour le matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$.

Tableau III-9 : Différentes doses de l'irradiation pour le matériau Zy-4/$Cr_{0,6}$

Interruption Zy-4/ $Cr_{0,6}$	1	2	3	4	5	6
Flux moyen (ions.cm^{-2}.s^{-1})	2,8.10^{11}					
Fluence (ions.cm^{-2})	8.10^{14}	1,6.10^{15}	2,4. 10^{15}	3,2. 10^{15}	4. 10^{15}	4,8. 10^{15}
Temps d'irradiation cumulée (Secondes)	2880	5754	8581	11449	14399	17438
Dommage moyen dans la lame (dpa)	Cr ~ 4 Zr ~ 4 Interface ~4	Cr ~ 7 Zr ~ 10 Interface ~ 8,5	Cr ~ 10 Zr ~ 16 Interface ~ 13	Cr ~ 13 Zr ~ 21 Interface ~ 17	Cr ~ 16 Zr ~ 27 Interface ~ 21,5	Cr ~ 19 Zr ~ 33 Interface ~ 26
Caractéristiques	Coupure du chauffage entre chaque irradiation pour analyses microchimiques EDS					

Tableau III-10 : Différentes doses de l'irradiation pour le matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$

Interruption Zy-4/ $Cr_{2,5}$	1	2	3	4	5	6
Flux moyen (ions.cm^{-2}.s^{-1})	2,8.10^{11}					
Fluence (ions.cm^{-2})	8.10^{14}	1,6.10^{15}	2,4. 10^{15}	3,2. 10^{15}	4. 10^{15}	4,8. 10^{15}
Temps d'irradiation cumulée (Secondes)	2765	5702	8639	11554	14434	17403
Dommage moyen dans la lame (dpa	Cr ~ 4 Zr ~ 4 Interface ~4	Cr ~ 7 Zr ~ 10 Interface ~ 8,5	Cr ~ 10 Zr ~ 16 Interface ~ 13	Cr ~ 13 Zr ~ 21 Interface ~ 17	Cr ~ 16 Zr ~ 27 Interface ~ 21,5	Cr ~ 19 Zr ~ 33 Interface ~ 26
Caractéristiques	Chauffage en continue					

Lors de ces irradiations, le nombre de lacunes produites dans le chrome et le zirconium n'est pas égal. De ce fait, le calcul du dommage est différent pour les deux matériaux. La Figure III-14 représente la répartition du dommage final et de l'implantation d'ions Au dans le chrome et dans le zirconium. Dans l'épaisseur de la lame FIB irradiée, le dommage d'irradiation dans le chrome est compris entre 15 et 23 dpa alors qu'il est de 28 à 38 dpa dans le zirconium. Il est considéré qu'à l'interface, le dommage atteint est une moyenne des dommages du chrome et du zirconium, soit environ 26 dpa. Notons que ceci n'est pas forcément vrai car cela dépend de la nature de l'interface. Par exemple, si des phases intermétalliques existent à l'interface, il faudrait considérer le nombre de lacunes créées au sein de ces phases particulières (possédant une énergie de déplacement propre à chacune).

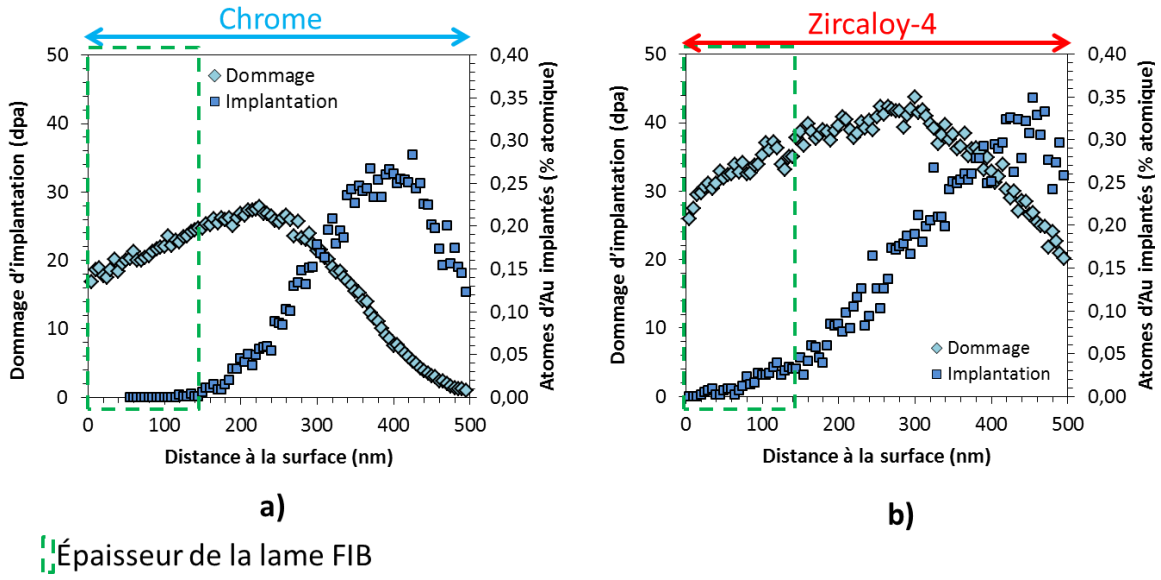


Figure III-14 : (a) Calculs SRIM du dommage final et de l'implantation d'ions Au pour le chrome (b) Calculs SRIM du dommage final et de l'implantation d'ions Au dans le matériau zirconium

Irradiation ex-situ : JANNuS Orsay

La campagne d'irradiation ex-situ à JANNuS Orsay a été réalisée en Février 2017. Le matériau irradié est le revêtement dit de « dernière génération » de forte épaisseur: Zy-4/Cr_{12}**.** Cette irradiation a pour but de mesurer le durcissement du chrome sous irradiation. Afin d'étudier le durcissement du chrome sans impact des contraintes résiduelles de compression pouvant être induite par le procédé de dépôt, des échantillons de Zy-4/Cr_{12} ont été recristallisés (traitement thermique de 2 heures à 800°C sous gaz neutre) et irradié de la même manière que les éprouvettes brutes de dépôt.

Hors irradiation, on mesure habituellement la dureté d'un revêtement en faisant des essais de nano-indentation en surface. Il existe alors des modèles pour découpler la réponse du substrat et du revêtement et ainsi remonter à la dureté de ce dernier. Cependant, après irradiation, plusieurs effets se convoluent (dureté du substrat, dommage d'irradiation et implantation) rendant difficiles ces traitements. Afin d'éviter l'impact du substrat et de ne mesurer que la dureté du chrome, les plaquettes revêtues ont, pour cette irradiation, été irradiées sur la tranche (Figure III-15).

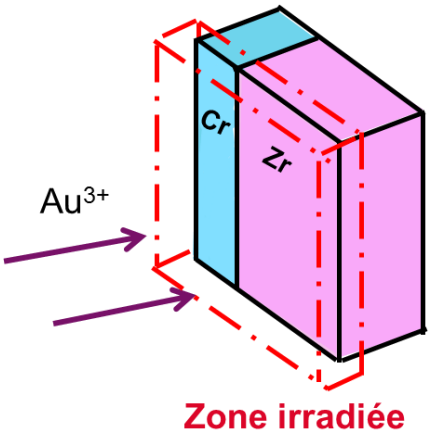


Figure III-15 : Représentation schématique de l'irradiation JANNuS Orsay

Pour cette irradiation, et pour les caractérisations nécessaires à la mesure du durcissement sous irradiation, plusieurs problèmes ont été rencontrés :

- Sur l'appareil de nano-indentation, l'indenteur est placé au centre d'une tête de 8 mm de diamètre devant se poser sur une surface plane afin de stabiliser la descente de l'indenteur. Or nos plaquettes prises sur la tranche ont une largeur de 1,2 mm de largeur ne permettant pas à la tête de se poser
- Il est nécessaire d'avoir des matériaux parfaitement plan avec une rugosité de surface très faible. En effet, une forte rugosité peut totalement fausser les mesures. Pour ces analyses, l'idéal est d'avoir des échantillons polis.
- Les échantillons doivent être parfaitement maintenus pour ne pas bouger lorsque l'indenteur les pénètre.

La solution idéale serait donc d'enrober nos plaquettes et de les polir. Cette solution assure à la fois une surface suffisante pour stabiliser l'indenteur, une rugosité quasi-nulle et un maintien des échantillons. Cependant, les enrobages ne peuvent être irradiés.

Pour parer à ces limites, nous avons élaboré un porte-échantillon, en partenariat avec l'équipe de JANNuS, capable de tenir nos échantillons et de fournir une surface polie plane suffisamment grande pour que la tête de l'indenteur puisse se poser. Ce dernier peut être monté facilement à la fois sur la plateforme JANNuS Saclay et JANNuS Orsay. Ce porte-échantillons est présenté en Figure III-16. Deux excentriques, autour desquelles nous pouvons placer des tubes de gaines revêtues, maintiennent nos plaquettes. Les plaquettes sont plaquées sur un support parfaitement plan. Enfin, la surface du porte échantillon est polie afin de garantir un minimum de rugosité.

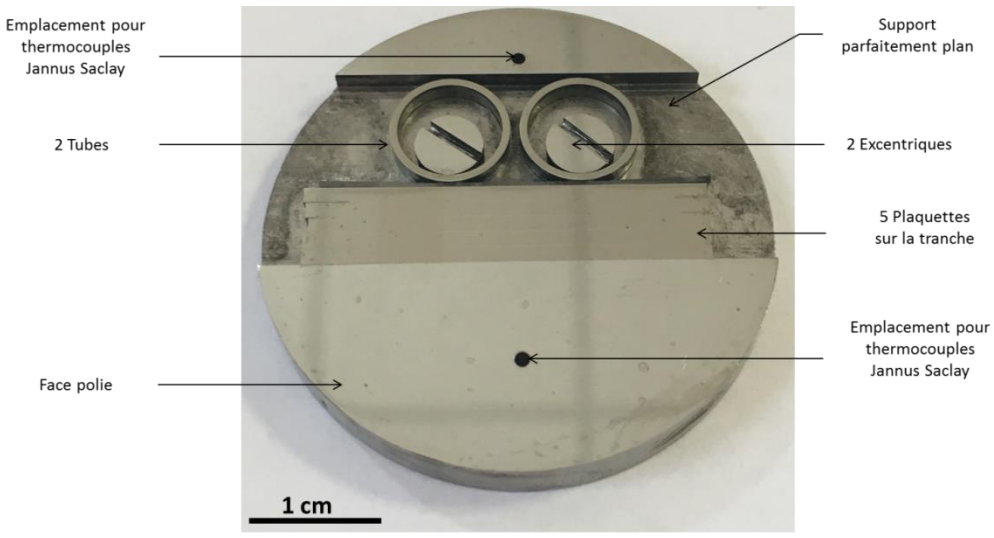


Figure III-16 : Porte- échantillons de l'irradiation JANNuS Orasay ex-situ

Le montage du porte-échantillons pour l'irradiation est présenté Figure III-17. Deux thermocouples ont été placés pour mesurer la température lors de l'irradiation. Le premier est à la base du bloc sur lequel repose le porte échantillons, le second est placé au plus près des échantillons.

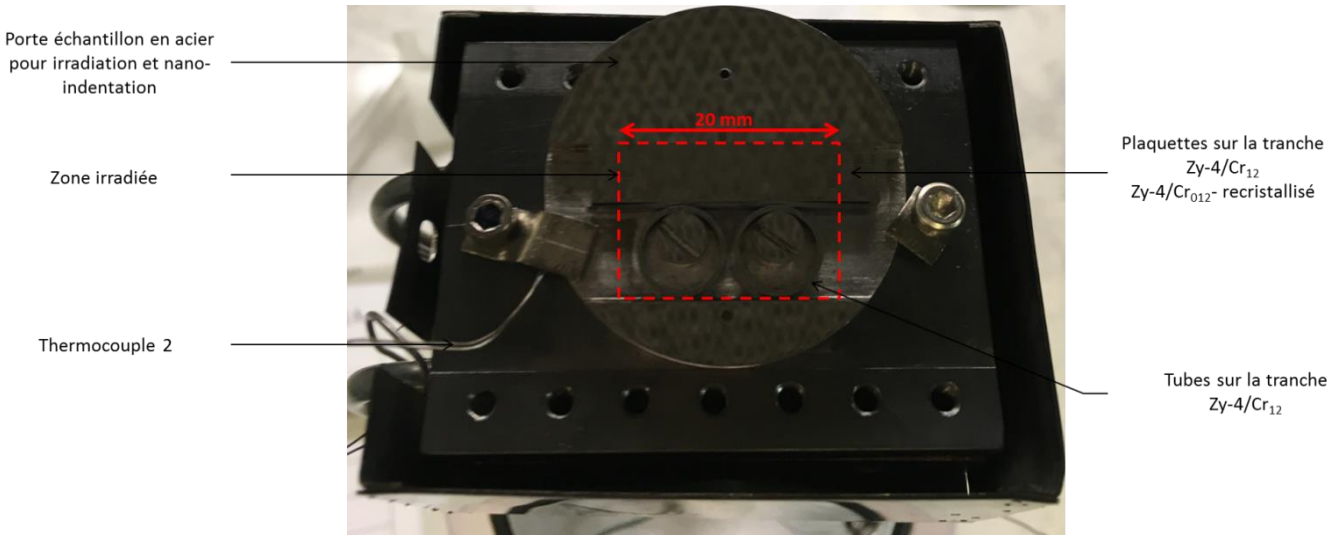


Figure III-17 : Montage du porte-échantillons pour l'irradiation ex-situ à JANNuS Orsay

Au cours de cette irradiation, différentes doses ont été réalisées. Pour cela, un cache se déplaçait à l'aide d'une vis micrométrique pour recouvrir les zones déjà irradiées comme montré dans le schéma en Figure III-18. L'ensemble de la zone irradiée mesure 20 mm. Sur cette distance, cinq doses, correspondant à des zones de 3 mm chacune, sont réalisées. Entre chaque dose, une zone de recouvrement de doses dite zone « morte » de 1 mm est placée. Cette zone ne sera pas investiguée lors de nos mesures de nano-indentation.

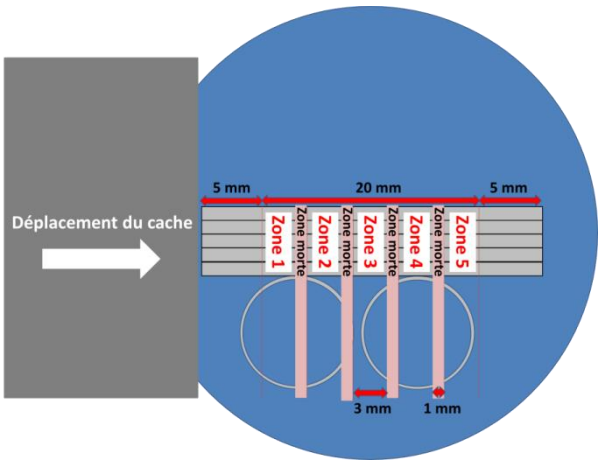


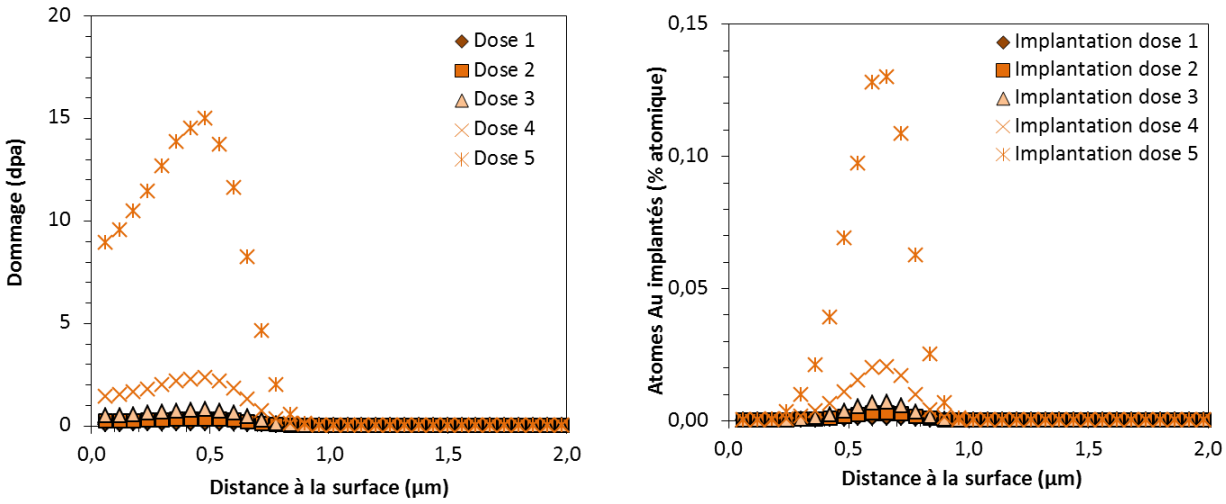
Figure III-18 : Schéma des zones irradiées et du déplacement du cache

Les conditions d'irradiation sont présentées en Tableau III-11.

Tableau III-11 : Conditions d'irradiation ex-situ JANNuS Orsay

Irradiation	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5
Ions	Au^{3+} (6 MeV)				
Température	400°C				
Caractéristique	Cache qui se déplace pour recouvrir les zones irradiées				
Flux (ions.cm^{-2}.s^{-1})	$2{,}35.10^{11}$	$2{,}01.10^{11}$	$2{,}45.10^{11}$	$2{,}55.10^{11}$	$2{,}78.10^{11}$
Fluence (ions.cm^{-2})	2.10^{13}	$7{,}5.10^{13}$	$1{,}8.10^{14}$	$5{,}4.10^{14}$	$3{,}49.10^{15}$
Temps de recuit après irradiation	2 h52 min 27 sec	2 h 49 min 4 sec	2 h 47 min 52 sec	2 h 30 min 52 sec	0
Temps total à 400°C	4 heures				
Taux de dommage moyen dans le chrome (dpa/s)	$1{,}0.10^{-3}$	$1{,}1.10^{-3}$	$2{,}1.10^{-3}$	$1{,}7.10^{-3}$	$1{,}4.10^{-3}$
Dommage maximum (dpa)	Cr ~ 0,1 Zr ~ 0,13	Cr ~ 0,3 Zr ~ 0,5	Cr ~ 0,8 Zr ~ 1,2	Cr ~ 2,3 Zr ~ 3,5	Cr ~ 15 Zr ~ 23

Chaque zone correspond à une dose. Dans le chrome, les calculs de dommage et d'implantation pour les cinq doses sont présentés en Figure III-19 a et b. Il est observé que le pic de dommage se trouve aux alentours de 500 nm. Le pic d'implantation arrive juste après à 600 nm de profondeur.



a) b)

Figure III-19 : (a) Calculs SRIM du dommage dans le chrome (b) Calculs SRIM de l'implantation dans le chrome

III.4/ SYNTHESE DES OBJECTIFS DES CAMPAGNES D'IRRADIATION ET DES MATERIAUX ETUDIES

Cette thèse a pour but d'étudier le revêtement de chrome sur substrat Zy-4 avant et après irradiation aux ions. S'agissant d'une première thèse sur le sujet, il a été choisi d'étudier un échantillon issu d'un procédé PVD de laboratoire (revêtement de « première génération) et deux échantillons issus d'un procédé « semi-industriel » (revêtement de « dernière génération »). Le choix de ces échantillons permet d'étudier une variabilité de microstructures d'interfaces.

L'objectif principal de la thèse est d'étudier finement l'interface Zr/Cr avant et après irradiation. Deux objectifs complémentaires sont l'étude du durcissement du chrome après irradiation et une première analyse de la tenue de l'interface après irradiation. La Figure III-20 présente les différentes études correspondant aux différents matériaux.

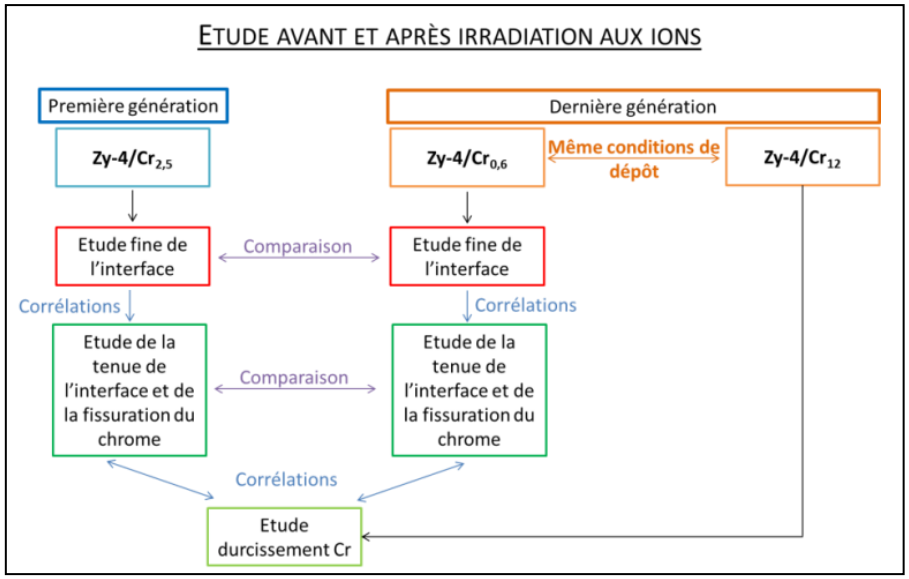


Figure III-20 : Schéma des différentes études réalisées sur les matériaux

La démarche expérimentale de la thèse consiste d'une part à irradier les matériaux aux ions et d'autre part à caractériser ces matériaux à différentes échelles avant et après ces irradiations.

Chaque campagne d'irradiation et les matériaux associés à ces irradiations ont un objectif spécifique. Le Tableau III-12 récapitule ces objectifs et les matériaux utilisés.

Tableau III-12 : Objectifs de chaque campagne d'irradiation et matériaux associés

Campagnes	Objectifs principaux	Echantillons
Irradiation ex-situ : Jannus Saclay-2015	1) Etude fine de l'interface	Zy-4/$Cr_{2,5}$
Irradiation ex-situ : Jannus Saclay-2016	1) Etude fine de l'interface 2) Etude de la fissuration du chrome et de l'adhésion du revêtement après irradiation	Zy-4/$Cr_{0,6}$ Zy-4/$Cr_{0,6}$ – recristallisé
Irradiation in-situ : Jannus Orsay	1) Etude fine de l'interface	Zy-4/$Cr_{2,5}$ Zy-4/$Cr_{2,5}$
Irradiation ex-situ : Jannus Orsay	3) Etude du durcissement du chrome sous irradiation	Zy-4/Cr_{12} Zy-4/Cr_{12} - recristallisé

Les paramètres de chaque irradiation sont rappelés dans le Tableau III-13.

Tableau III-13 : Paramètres de chaque campagne d'irradiation

Campagnes	Température (°C)	Ions (énergie)	Flux moyen (ions.cm^{-2}.s^{-1})	Fluence finale (ions.cm^{-2})	Dommage (dpa)
Irradiation ex-situ : Jannus Saclay-2015	400	Kr^{8+} (20 MeV)	~ 2,24.10^{11}	~ 4,8.10^{15}	10 à l'interface
Irradiation ex-situ : Jannus Saclay-2016	400	Au^{5+} (12 MeV)	~ 2,24.10^{11}	~ 5,9.10^{15}	10-15 dans le chrome
Irradiation in-situ : Jannus Orsay	400	Au^{2+} (4 MeV)	2,8.10^{11}	4,9.10^{15}	19 dans le chrome 33 dans le zirconium 26 à l'interface
Irradiation ex-situ : Jannus Orsay	400	Au^{3+} (6 MeV)	Entre 2.10^{11} et 2,8.10^{11}	Entre 2.10^{13} et 3,5.10^{15}	Entre 0,08 et 15 dpa dans le chrome

Référence bibliographiques – Chapitre III

1. R. Tricot, *Zirconium et hafnium-Métallurgie*, Techniques de l'ingénieur, (2014)
2. M. Karlik, B. Jouffrey, Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) – Microscope, échantillons et diffraction, Techniques de l'ingénieur (2014)
3. J. Ghanbaja, Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses, Faculté des Sciences, Nancy, 2008
4. STEM – LPS Université Paris Sud : site internet https://www.stem.lps.u-psud.fr/la-microscopie-electronique/ Consulté Mai 2017
5. D. Amram, d. Barlam, E. Rabkin, R. Z. Shneck, *Coherency strain reduction in particles on a substrate as a driving force solute segregation*, Scripta Materialia **122** (2016) 89-92
6. CSNCM – Accélérateur: site internet : http://www.csnsm.in2p3.fr Consulté Avril 2017
7. N. Chauvin, S. Henry, H. Flocard, F. Fortuna, O. Kaitasov, P. Pariset, S. Pellegrino, M.O. Ruault, Y. Serruys, P. Trocellier, *Optics calculations and beam line design for the JANNuS facility in Orsay*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **261** (2007) 34-39
8. P. Trocellier, S. Miro, Y. Serruys, E. Bordas, H. Martin, N. Chaâbane, S. Pellegrino, S. Vaubaillon, J.-P. Gallien, *Study of Helium Migration in Nuclear Materials at Jannus-Saclay,* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1298** (2011) 153–166
9. S. Pellegrino, P. Trocellier, S. Miro, Y. Serruys E. Bordas, H. Martin, N. Chaâbane, S. Vaubaillon, J.P. Gallien, L. Beck, *The JANNUS Saclay facility: A new platform for materials irradiation,implantation and ion beam analysis*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **273** (2012) 213–217
10. R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F. A. Garner, *On the use of SRIM for computing radiation damage exposure*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **310** (2013) 75–80
11. ASTM E521, *Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation*, Annual Book of ASTM Standards Vol. 12.02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009
12. A. J. E. Foreman, B.N. Singh, *Gas diffusion and temperature dependence of bubble nucleation during irradiation*, J. Nucl. Mater. **141-143** (1986) 672-676
13. J.C. Brachet, A. Billard, F. Shuster, M. Le Flem, I. Idarraga-Trujillo, M. Le Saux, F. Lomello, Gaines de combustible nucléaire, procédés de fabrication et utilisation contre l'oxydation, Brevet Français FR 3025929B, 23/09/2014

Chapitre IV - Microstructure et dureté du revêtement de chrome avant et après irradiation aux ions

IV.1/ Description des revêtements de chrome à l'état de réception 94

IV.1.1/ Etat de surface 94

IV.1.2/ Morphologie des grains 95

IV.1.3/ Texture cristallographique et morphologique 96

IV.1.4/ Contraintes internes 100

IV.1.5/ Dislocations et boucles de dislocation 102

IV.1.6/ Dureté 116

IV.2/ Evolutions microstructurales des revêtements de chrome après irradiation aux ions 112

IV.2.1/ Evolution des contraintes internes 112

IV.2.2/ Boucles de dislocation 113

IV.3/ Durcissement du chrome sous irradiation aux ions 116

IV.3.1/ Nano-indentation instrumentée 117

IV.3.2/ Résultats et discussion 118

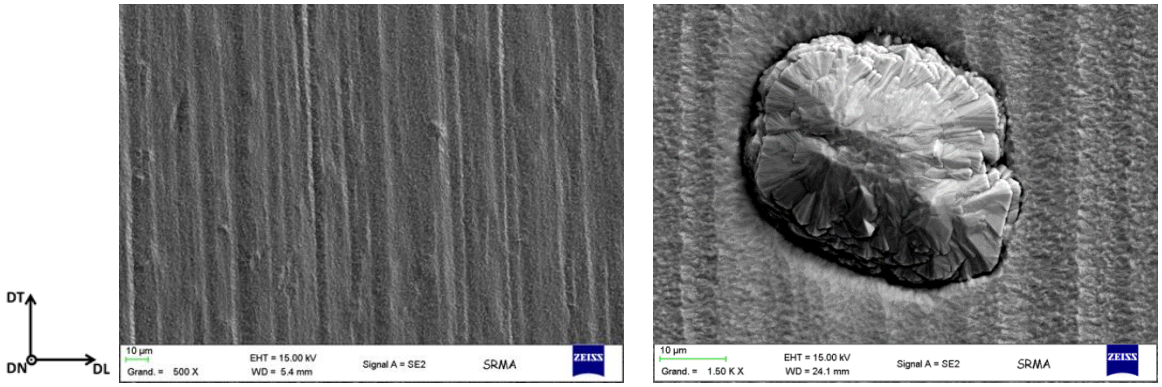
IV.3.3/ Loi de durcissement 123

IV.1/ DESCRIPTION DES REVETEMENTS DE CHROME A L'ETAT DE RECEPTION

De par le procédé et les conditions de dépôt utilisés, les revêtements de chrome étudiés présentent des états de surface, des morphologies de grains, des textures cristallines et des contraintes internes spécifiques. La partie suivante illustre ces différentes caractéristiques. Des caractérisations plus détaillées sont présentées en Annexe C.

IV.1.1/ Etat de surface

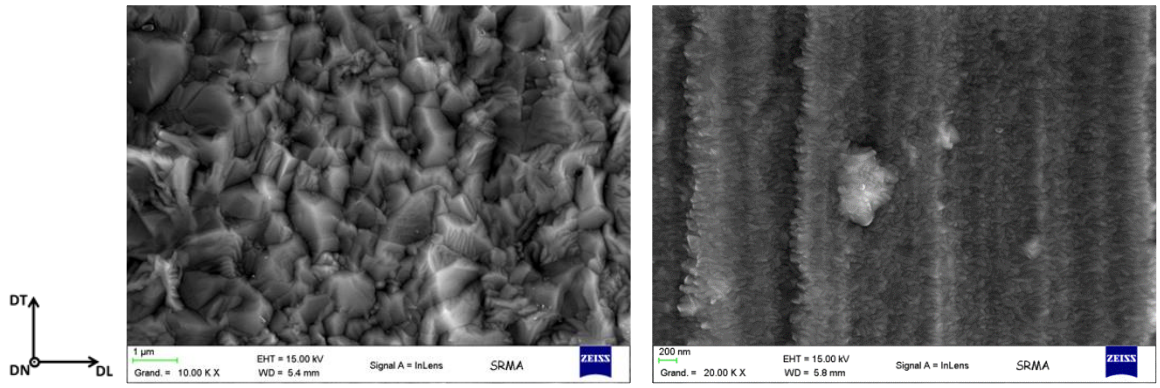
L'observation au MEB de la surface des revêtements à faible grandissement permet d'observer sur l'ensemble des échantillons des « stries » parallèles (Figure IV-1 a). Ces dernières sont une mémoire de l'état de surface initial du substrat (c'est en particulier vrai pour les revêtements les plus minces qui épousent le relief du substrat base zirconium initial, les dépôts plus épais présentant des ondulations moins marquées). Quelques rares défauts sont également observés localement (Figure IV-1 b). La présence de ces défauts semble plus marquée sur les revêtements de faibles épaisseurs.



(a) **(b)**

Figure IV-1 : (a) Surface d'une plaquette revêtue de chrome (12 µm) (b) Défaut caractéristique typique des revêtements de chrome (procédé brevet CEA [1])

A plus fort grandissement, les états de surface sont caractérisés par une structure avec des reliefs de forme géométrique, plus ou moins pyramidale (Figure IV-2). La finesse de cette structure semble dépendre de l'épaisseur du revêtement. En effet, un revêtement épais (Figure IV-2 a) présente des reliefs de diamètre de l'ordre du micron alors qu'un revêtement mince (Figure IV-2b) présente une structure beaucoup plus fine. Ainsi les reliefs observés ont un diamètre de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres pour les revêtements les plus minces. Comme illustré dans la partie suivante portant sur la morphologie des grains de chrome, les reliefs de surfaces observés présentent des dimensions typiques de la largeur des grains colonnaires caractéristiques des revêtements étudiés et peuvent donc être assimilés aux grains de chrome émergeant à la surface.



(a) **(b)**

Figure IV-2 : (a) Etat de surface (grandissement x 10 000) d'un revêtement de forte épaisseur (12 µm) (b) Etat de surface (grandissement x 20 000) d'un revêtement de faible épaisseur (< 1µm)

Signalons que sur les revêtements de « dernière génération », la rugosité mesurée est proche de celle de la gaine industrielle à l'état de réception (pour laquelle l'écart moyen Ra entre creux et pics successifs est de l'ordre de 0,15 à 0,3 µm).

IV.1.2/ Morphologie des grains

La morphologie des grains de chrome est observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur des échantillons en tranche préparés par un polissage spécifique permettant de révéler les grains par « contraste cristallin ». La Figure IV-3a présente en exemple la morphologie des grains du revêtement Zy-4/Cr_{12} à l'état de réception. La présence de grains fins nanométriques proche de l'interface est observée. En s'éloignant de l'interface, on observe des grains d'aspect colonnaire de quelques microns de longueur et un diamètre croissant en se rapprochant de la surface externe. Ce dernier point explique le fait que les diamètres des reliefs/grains à la surface externe – illustrés précédemment - croissent avec l'épaisseur du dépôt. De manière générale, cette morphologie de grains est observée sur tous nos revêtements. Si l'on se reporte à la Figure II-3 présentant les morphologies des grains des revêtements PVD en fonction des paramètres de dépôt, on peut rapprocher la structure observée sur nos dépôts à celles de la zone 2 (grains colonnaires, structure dense) à la limite de la zone 3 (grains recristallisés).

Pour les besoins de notre étude (voir paragraphes IV.2.2 et IV.3), nous avons également étudié des revêtements de chrome recristallisés. Pour cela, des traitements thermiques de deux heures à 800°C ont été effectués dans un four sous vide. La Figure IV-3b présente en exemple la morphologie des grains du revêtement Zy-4/Cr_{12} après recristallisation. Les grains de chrome recristallisés se rapprochent d'une morphologie équiaxe dans la première partie du revêtement proche de l'interface (zone 3 de la Figure II-3). Dans la seconde partie du revêtement, plus éloignée de l'interface, les grains bien que recristallisés semblent avoir gardés une morphologie colonnaire.

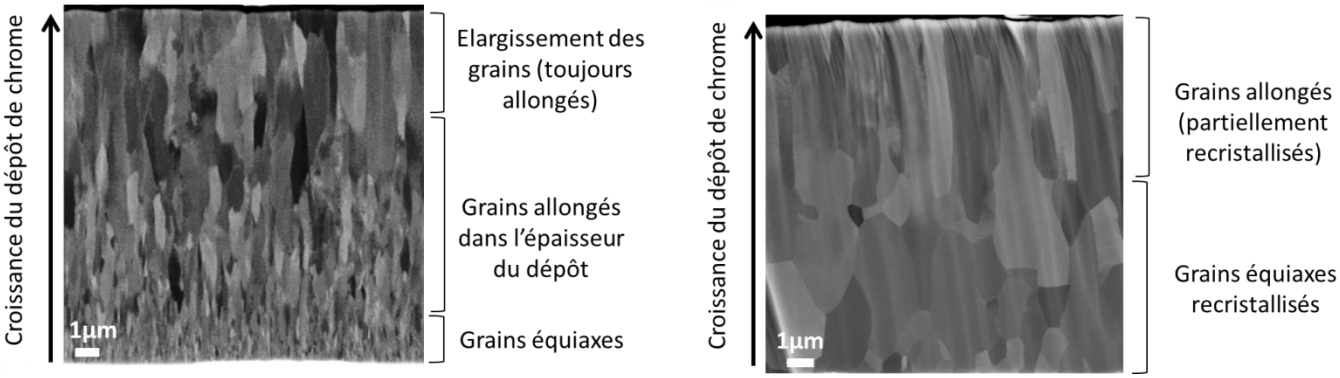


Figure IV-3 : Observation MEB de la morphologie des grains de chrome (a) Revêtement Zy-4/Cr_{12} état de réception -sur tube (b) Revêtement Zy-4/Cr_{12} recuit 800°C – 2 heures

IV.1.3/ Texture cristallographique et morphologique

Comme expliqué dans la synthèse bibliographique, les revêtements sont très sensibles aux paramètres de dépôt. Ces paramètres influencent les microstructures des revêtements et leurs propriétés. On s'intéresse à l'échelle macroscopique entre autres aux textures cristallographiques des revêtements chrome. Ces dernières ont été mesurées par diffraction des rayons X (DRX) sur des plaquettes, perpendiculairement à la surface des matériaux. La Figure IV-4 synthétise les intensités relatives des deux principaux pics de diffraction (normalisés à 100%) des revêtements chrome étudiés au cours de cette thèse.

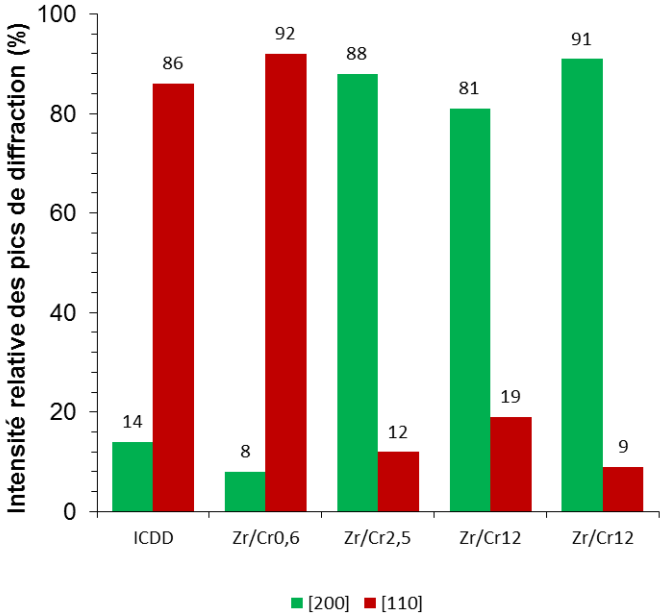


Figure IV-4 : Intensités relatives des deux pics principaux de diffraction <110> et <200> (normalisées à 100%) des revêtements chrome étudiés au cours de cette thèse, mesurés en diffraction des Rayons –X et comparées aux intensités théoriques du chrome texturé (ICDD)

Ces résultats sont comparés aux intensités relatives du chrome non texturé (données théoriques «ICDD») à gauche. Dans ce cas « isotrope », la raie la plus intense du chrome est la raie <110> qui est six fois plus intense que la raie <200>. Or, pour la plupart de nos revêtements (hormis le revêtement d'épaisseur submicronique Zr/$Cr_{0,6}$) les directions de croissance préférentielle des grains de chrome lors du dépôt s'avèrent conduire à une texture renforcée selon <200> perpendiculairement à la surface

du revêtement. Cela signifie que les grains de chrome de structure cristalline cubique centré ont, de manière statistique, une direction de leur plan de base orienté préférentiellement perpendiculairement à la surface du revêtement. D'après plusieurs auteurs [2-4], ce type de texture n'est pas forcément la plus fréquemment rencontrée sur les revêtements PVD base Cr et la littérature signale souvent l'existence de texture de type <110> ou <111>, la texture dépendant en fait des paramètres de dépôt (température de substrat, polarisation, distance cible-échantillon, etc...). Elle peut également potentiellement dépendre de la géométrie et d'une éventuelle texture du substrat (en cas de croissance épitaxiale).

Par ailleurs, plusieurs éléments sont à remarquer.

- Les textures peuvent présenter quelques variations d'un revêtement à l'autre, bien que présentant des épaisseurs identiques et fabriqués avec des paramètres de dépôt identiques. Par exemple, si on compare les deux échantillons repérés Zr/Cr_{12} (issus des mêmes conditions de dépôt et même épaisseur), on observe une variation d'intensité de la raie <110> qui passe d'environ 23% pour l'échantillon le moins texturé à environ 9% pour le plus texturé.
- La plaquette Zr/$Cr_{0,6}$ a des intensités de raie très proches de celui du cas isotrope (ICDD). Cela est corrélé à l'épaisseur très faible du revêtement (0,6 µm). En effet, dans les premiers temps de dépôt, des grains fins nanométriques se forment à la surface du substrat (Figure IV-3a). On note ici que ces grains n'auraient pas de texture particulière et seraient donc quasi-isotropes. Par la suite, lors de la croissance du revêtement, des grains colonnaires apparaissent et ce sont eux qui sont responsables de la texture globale mesurée en DRX sur les revêtements d'épaisseur typiquement supérieure au micron.
- Plus le revêtement est épais, plus la texture se renforce selon <200>. Ceci s'explique par la profondeur de pénétration (d'environ 6 µm) des rayons-X dans les conditions de diffraction ici utilisées. La pénétration des rayons X étant supérieure à 2,5 µm, l'échantillon Zy-4/$Cr_{2,5}$ intègre à la fois des grains isotropes (proches de l'interface Zr/Cr) et des grains colonnaires dans l'épaisseur, d'où une texture <200> moins prononcée que pour l'échantillon Zy-4/Cr_{12} pour lequel la DRX n'intègre pas les grains isotropes proches de l'interface mais seulement ceux de la demie couche externe du revêtement, plus texturés. Cette tendance (renforcement de la texture avec l'épaisseur de revêtement) a également été observée sur des revêtements de tungstène [19] mais dans ce cas particulier avec une texture <111>.

La Figure IV-5 présente les figures de pôle du revêtement de chrome du matériau Zy-4/Cr_{12} recristallisé. Cette dernière révèle une texture de fibre <200> du revêtement.

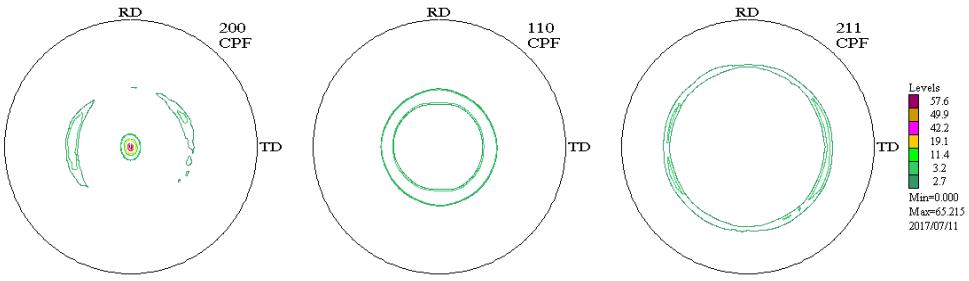


Figure IV-5 : Figures de pôle du revêtement de chrome du matériau Zy-4/Cr_{12} recristallisé

Le Tableau IV-1 présente la synthèse des textures déduites des figures de pôle et les indices de texture associés. Le cas isotrope correspond à un indice de texture égale à 1. Plus on s'éloigne de cette valeur, plus la texture est prononcée.

Tableau IV-1 : Synthèse des textures des échantillons observées

Echantillon	Texture	Indice de texture
Zy-4/$Cr_{0,6}$	Quasi isotrope	1,1
Zy-4/$Cr_{2,5}$	Cube ({001}, <200>)	3,2
Zy-4/Cr_{12}	Fibre <200>	6,6
Zy-4/Cr_{12} recristallisé	Fibre <200>	12

Sur ce tableau, on confirme bien que la texture dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Plus l'échantillon est épais, plus la texture est marquée. L'échantillon Zy-4/$Cr_{0,6}$ présente un indice de texture très proche de 1 et donc proche du cas isotrope. On observe tout de même une tendance à la texture <111>. Par ailleurs, notons que tous les revêtements de dernière génération d'épaisseur supérieure au micron présentent bien une texture de fibre <200>, accompagnée d'une composante <111> plus faible.

A une échelle plus locale, des analyses au MEB-FEG (Field Emission Gun) associées à des analyses EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) ou TKD (Transmission Kikuchi Diffraction), en fonction de l'épaisseur du revêtement, permettent de décrire les textures cristallographiques et morphologiques des grains de chrome. L'EBSD est utilisé pour les revêtements dont l'épaisseur est supérieure à 3 µm, en dessous, l'utilisation du TKD est nécessaire. Pour cela, l'observation ne peut être faite que sur une lame FIB assez fine afin que les électrons puissent traverser le matériau.

L'échantillon Zy-4/$Cr_{2,5}$ est donc observé sur une lame FIB. La Figure IV-6 présente les résultats de l'analyse TKD. Sur les Figure IV-6a et b, on observe à l'interface Zr/Cr, des grains nanométriques équiaxes de chrome. Dans l'épaisseur, on observe en TKD quelques grains colonnaires mélangés à des grains fins presque équiaxes proche de l'interface Zr/Cr. En ce qui concerne à présent la texture cristalline locale de cet échantillon (Figure IV-6c), l'analyse en TKD ne semble pas montrer d'orientation privilégiée. Il y aurait toutefois une petite indication de renfort selon <200> dans la direction perpendiculaire à la surface du revêtement. Il faut tout de même rappeler que cette analyse est une analyse cristallographique locale avec une statistique plus limitée qu'en DRX. Le Tableau IV-2 présente les conditions d'analyses TKD.

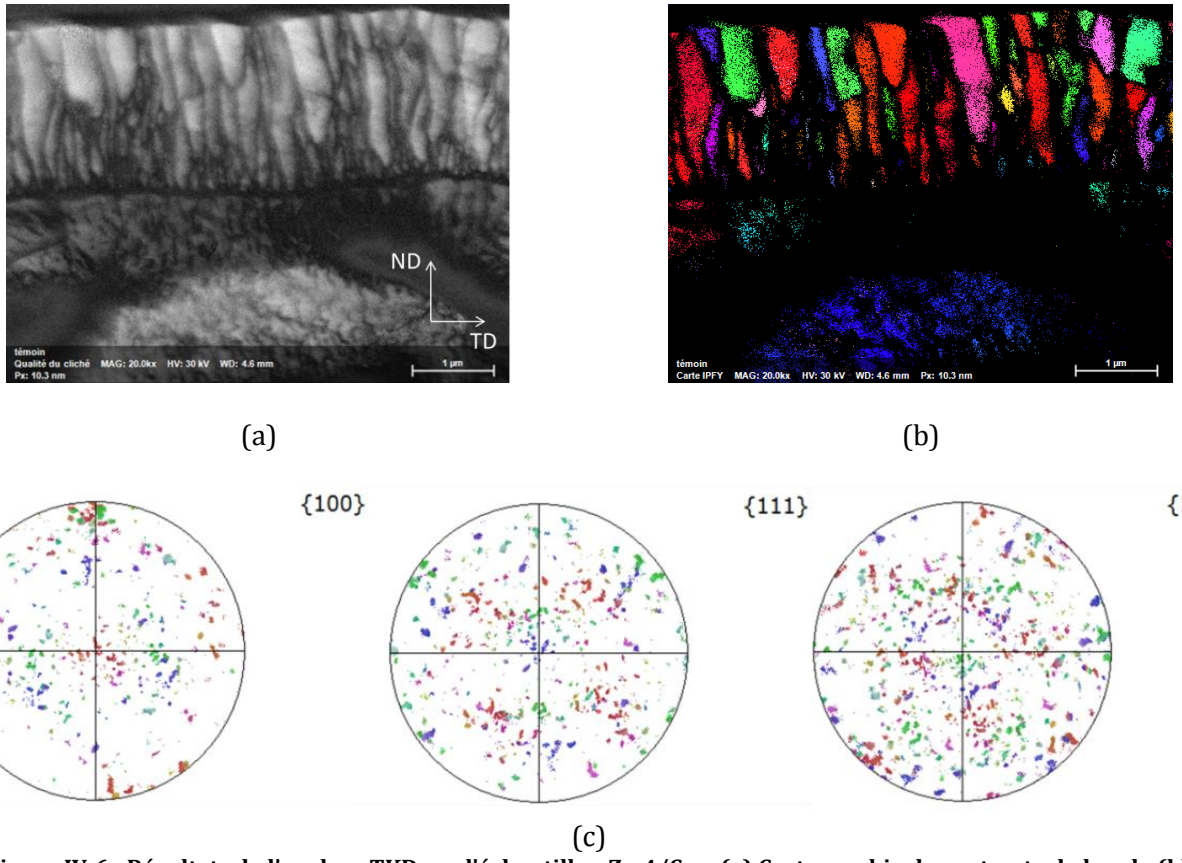


Figure IV-6 : Résultats de l'analyse TKD sur l'échantillon Zy-4/$Cr_{2,5}$ (a) Cartographie de contraste de bande (b) Cartographie d'orientation des grains selon l'axe ND (c) Figures de pôles correspondant à l'ensemble de la cartographie

Tableau IV-2 : Conditions d'analyses TKD sur l'échantillon Zy-4/$Cr_{2,5}$

	Taille de la cartographie	**Pas de déplacement**	**Phases d' indexation**	**Nombre de bandes ayant servi à l'indexation**
Paramètres expérimentaux	6,3 x 4,8 µm²	10,3 nm	Chromium, bcc (space group 229, Im3m)	7

L'échantillon de Zy-4/$Cr_{0,6}$ n'a pas pu être observé en TKD du fait de grains beaucoup trop fins. En effet, afin d'obtenir des diagrammes de Kikuchi indexables, il est nécessaire d'avoir un seul grain diffractant dans l'épaisseur de la lame FIB étudiée. Or, les grains de chrome de cet échantillon mesurant moins de la centaine de nanomètres, plusieurs grains sont présents dans l'épaisseur de la lame FIB et ne permettent donc pas d'obtenir les bonnes conditions de diffraction.

L'échantillon Zy-4/Cr_{12} est observé en EBSD sur une tranche polie par polissage ionique et permettant de faire diffracter les grains de chrome. La Figure IV-7 présente les résultats de ces observations. Sur la Figure IV-7a et b, on observe des grains submicroniques équiaxes proche de l'interface. Plus on s'éloigne de cette interface, plus les grains sont allongés dans l'épaisseur. On constate également qu'ils sont plus larges à la surface que dans le cœur du revêtement. En ce qui concerne l'orientation cristallographique locale des grains de chrome de ce revêtement (Figure IV-7c), on observe une texture fibre <100> avec un alignement des axes cristallographiques <100> des grains parallèlement à la direction normale ND. Cette texture de fibre est d'autant plus marqué qu'on se rapproche de la surface externe.

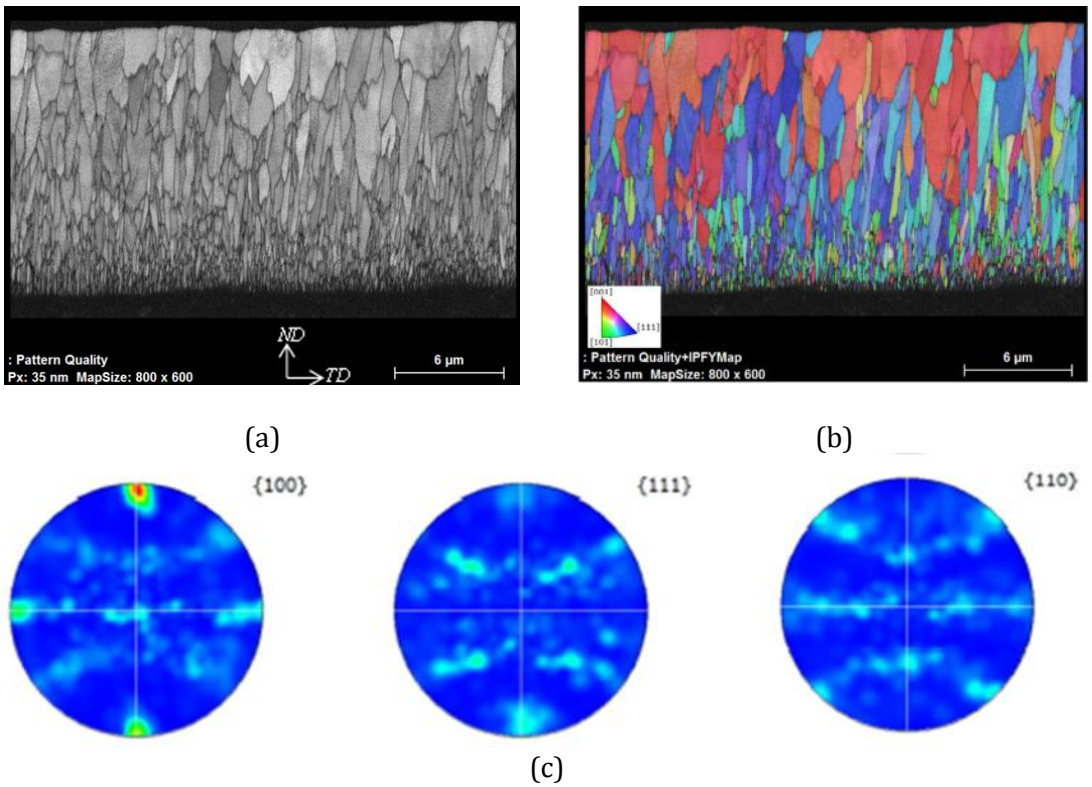


Figure IV-7 : Résultats de l'analyse EBSD sur l'échantillon Zy-4/Cr_{12} - sur tube (a) Cartographie de contraste de bande (b) Cartographie d'orientation des grains selon l'axe ND (c) Figures de pôles correspondant à l'ensemble de la cartographie

Le Tableau IV-3 présente les conditions d'analyses EBSD de l'échantillon Zy-4/Cr_{12}.

Tableau IV-3 : Conditions d'analyses EBSD sur l'échantillon Zy-4/Cr_{12}

	Taille de la cartographie	**Pas de déplacement**	**Phases d' indexation**	**Nombre de bandes ayant servi à l'indexation**
Paramètres expérimentaux	800 x 600 pixels	35 nm	Chromium, bcc (space group 229, Im3m)	6

IV.1.4/ Contraintes internes

Lors du procédé de revêtement, les fortes énergies de dépôt et la température du substrat induisent des contraintes internes (résiduelles) au sein du revêtement après retour à température ambiante. Pour beaucoup d'applications (outils de coupe, pièces d'usure mécaniques, etc...) on recherche un état de contraintes internes compressif dans le revêtement. Ceci est tout particulièrement recherché pour les revêtements base céramique car un état résiduel de contraintes internes d'ordre compressif tend à « refermer » d'éventuelles amorces de fissures.

Dans notre étude, les contraintes internes sont évaluées par diffraction des rayons-X sur la raie (310) du chrome. Pour cela, la méthode des « sinus carré ψ » est utilisée. Le principe de cette méthode est expliqué en Annexe A.

Notons quand même plusieurs points importants :

- Bien que n'étant pas la raie de diffraction la plus intense, la raie (310) est choisie car la précision de mesure est meilleure aux grands angles de diffraction ($2\theta_{310}$=115°) ;

- Plusieurs hypothèses fortes sont faites pour l'applicabilité de la méthode des « $\sin^2\psi$ » : le matériau est isotrope et homogène (ce qui n'est pas le cas pour nos matériaux au vu des textures) et l'état de contraintes est biaxial ;
- Pour les fortes épaisseurs de revêtements, les estimations des contraintes internes ne prennent pas en compte toute l'épaisseur du revêtement puisque la profondeur de pénétration des rayons X au laboratoire est d'environ 5 à 6 µm. Or, pour le procédé de dépôt utilisé, la répartition des contraintes n'est pas homogène dans le revêtement [5]. A titre d'exemple, la Figure IV-8 représente la répartition des contraintes en fonction de l'épaisseur de dépôt d'un revêtement en nitrures de chrome CrN (procédé « HiPIMS »). Ces dernières sont mesurées par profilométrie par la méthode dite du rayon de courbure. Les contraintes sont fortement compressives pour des très faibles épaisseurs de dépôt puis se stabilisent autour d'une valeur de contrainte plus faible (bien que toujours en compression) au-delà de quelques centaines de nanomètres.

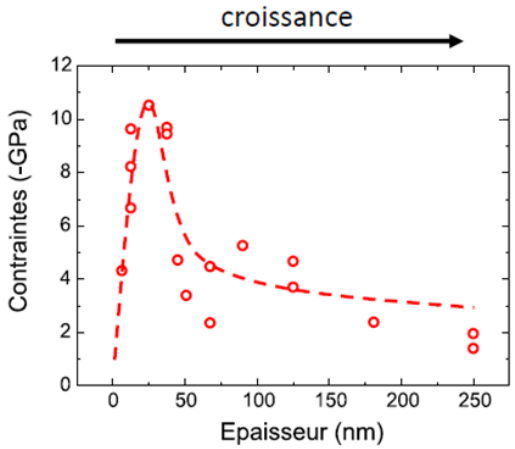


Figure IV-8 : Répartition des contraintes résiduelles (compressives) en fonction de l'épaisseur du revêtement [5]

Du fait de la texture cristallographique et morphologique prononcée de nos échantillons, la méthode des « $\sin^2\psi$ » n'est pas totalement adaptée à la mesure des contraintes dans nos revêtements. Ainsi, les valeurs fournies par la suite doivent être considérées comme semi-quantitatives. D'autres méthodes sont envisageables pour approximer les contraintes internes telles que la méthode des « directions idéales » [6 et Annexe A]. Cependant, cette méthode nécessite une bonne connaissance des constantes élastiques du chrome déposé par PVD.

Le Tableau IV-4 présente les contraintes internes dans les différents revêtements de chrome étudiés. Dans cette partie, nous nous intéressons seulement aux échantillons bruts de réception et traités thermiquement à 800°C pendant deux heures. Plusieurs remarques peuvent être faites en observant les valeurs de ce tableau :

- Tous les revêtements bruts de réception présentent un état de contrainte compressif. De plus, plus le revêtement est fin, plus les contraintes mesurées semblent importantes. Ceci est qualitativement en accord avec la Figure IV-8 montrant que, pour de (très) faibles épaisseurs de dépôt, les contraintes compressives sont plus élevées que pour de plus fortes épaisseurs. Il est toutefois nécessaire de pondérer cette hypothèse en remarquant que les échantillons Zy-4/$Cr_{0,6}$ et Zy-4/$Cr_{2,5}$ ont des niveaux de contraintes comparables, bien que présentant un rapport de quatre entre leurs épaisseurs respectives. Dans ces deux cas, la pénétration en rayons-X permet une évaluation de la totalité de l'épaisseur des deux revêtements, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon Zy-4/Cr_{12} pour lequel seule la demi-couche externe est analysée. Or, au sein de l'épaisseur du revêtement, on peut postuler qu'il existe un fort gradient de

contraintes internes entre la surface libre (surface externe plus ou moins relaxée) et la couche interne de chrome proche de l'interface Cr/Zr, où les contraintes résiduelles (compressives) pourraient être maximales. Ainsi, l'analyse des contraintes internes résiduelles en DRX effectuée sur l'échantillon Zy-4/Cr_{12} ne doit traduire qu'un état de contraintes moyenné dans la demi-épaisseur (externe) du revêtement et donc conduisant potentiellement à un biais par rapport à une mesure qui aurait été faite et moyennée sur l'épaisseur totale du revêtement. Des analyses de DRX utilisant un rayonnement synchrotron (ou des expériences de diffractions aux neutrons) pourraient permettre de lever cette ambiguïté de mesure sur les fortes épaisseurs de Cr en intégrant cette fois-ci toute l'épaisseur du revêtement lors de la mesure. Ceci est présenté en Annexe B dans la partie dédié aux Rayons X.

- Lorsque les échantillons sont traités thermiquement, on observe une relaxation des contraintes. Dans le cas recristallisé (800°C-2h), on observe même un état de contraintes internes résiduels en traction du revêtement. Ceci peut se comprendre en postulant qu'à 800°C, à l'issue du traitement de deux heures, le revêtement et son substrat base Zr sont tous deux relaxés (accommodation des contraintes initialement présentes du fait de la restauration-recristallisation et d'une déformation viscoplastique (fluage) du substrat et du revêtement). Or, si on se reporte à la Figure II-35 précédente, on note un coefficient de dilatation thermique moyen plus élevé du chrome par rapport au zirconium entre l'ambiante et 800°C. Qualitativement on peut donc s'attendre à ce que lors du refroidissement final post-traitement à 800°C, le chrome, voulant se contracter plus que le substrat base Zr, conduise à un état de contraintes internes inversé par rapport au matériau initial brut de dépôt (chrome cette fois-ci en traction). On verra d'ailleurs à la fin de ce chapitre que cette différence d'état de contraintes internes (compressif ou en traction) pourrait être pour partie responsable de la différence de dureté du revêtement chrome mesurée sur ces deux états (avant irradiation). Pour l'échantillon Zr/$Cr_{0,6}$ recristallisé, nous notons une contrainte de traction significative de l'ordre de 1GPa. Cette contrainte est supérieure à la résistance maximale du chrome massif à température ambiante (proche des 300 MPa – voir Chapitre II -) et nous nous attendrions de ce fait à observer des fissures en surface de cet échantillon. Toutefois, de manière un peu surprenante, aucune fissure n'a été observée sur la surface de ce revêtement particulier. Ce résultat mériterait des études complémentaires.

Tableau IV-4 : Contraintes internes dans le chrome mesurées sur la raie (310)

Revêtement	Contraintes (MPa) Synchrotron Soleil	Contraintes (MPa) Laboratoire P' (Poitiers)	Contraintes (MPa) Laboratoire CEA (SRMA)	Etat
Brut de réception				
Zy-4/$Cr_{2,5}$	-490 ± 30			Compression
Zy-4/$Cr_{0,6}$			-410 ± 30	Compression
Zy-4/Cr_{12}		-190 ± 30		Compression
Traité thermiquement (800°C- 2 heures) - Recristallisé				
Zy-4/$Cr_{0,6}$	-	-	1150 ± 30	Traction
Zy-4/Cr_{12}	-	-	350 ± 30	Traction

L'emploi de différents dispositifs de diffraction des Rayons-X n'impacte pas les mesures car un échantillon (présenté ultérieurement dans le Tableau IV-8) a permis de montrer que les valeurs de contraintes mesurées étaient identiques sur les trois appareils (aux incertitudes près).

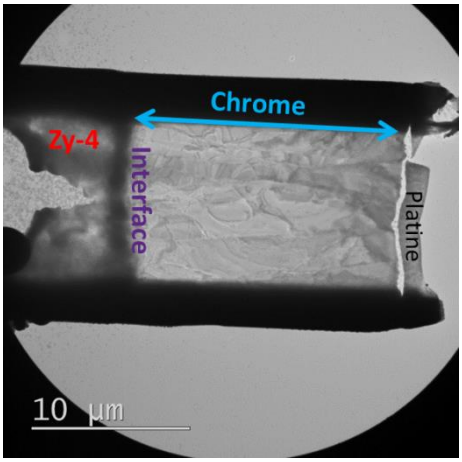
Outre les contraintes internes d'ordre élastique, les fortes énergies mises en jeu lors du dépôt peuvent induire des défauts (dislocations, regroupement d'impuretés…). Une toute première étude au MET d'un revêtement de chrome brut de dépôt a montré la présence de quelques rares défauts type boucles de dislocation. Dans la partie suivante nous nous intéressons à ces dernières.

IV.1.5/ Boucles de dislocation dans le chrome à l'état de reception

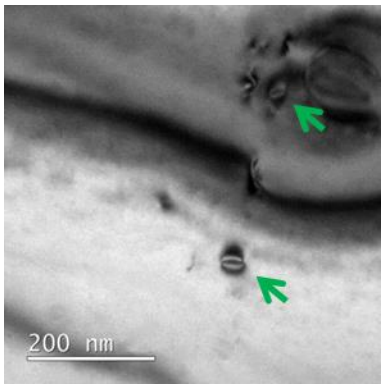
L'étude MET a été effectué sur un revêtement brut de dépôt de « première génération » et de forte épaisseur (15-18 µm) présentant des grains de tailles adaptées à l'étude des défauts tels que les boucles de dislocation.

Microstructure du chrome à l'état de réception

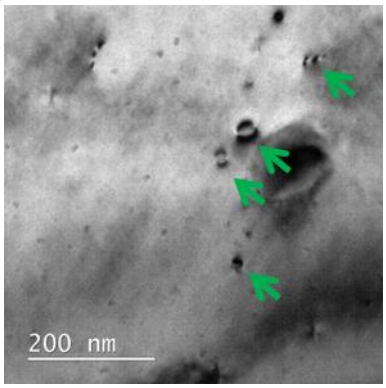
Dans un premier temps, une lame FIB prélevée à partir de la tranche polie de l'échantillon est observée au MET (Figure IV-9). A plus fort grandissement, nous constatons que les grains de chrome présentent des boucles de dislocation en faible densité (indiquées par des flèches vertes sur la Figure IV-9b et c).



a)



b)



c)

Figure IV-9 : Micrographie MET (a) lame FIB d'un revêtement « première génération » d'épaisseur 18 µm (b) et (c) Boucles de dislocation dans le chrome

Afin de nous assurer que ces défauts observés ne proviennent pas d'un artefact lié à la préparation de la lame FIB, qui peut dans certains cas s'apparenter à de l'implantation et donc créer des défauts de ce type [7], des observations MET sur des lames du même matériau préparées par un électropolissage sont réalisées.

Pour cela, il a fallu mettre au point une technique de préparation de lames par électropolissage pour ne conserver que le chrome. Pour rappel, l'épaisseur de chrome n'est que d'environ 15 µm dans le cas

étudié, or la technique de préparation classique de lames minces consiste à électropolir un disque de 3 mm de diamètre et d'épaisseur d'environ 100 µm. Dans notre cas, moins de 20% du disque final sera composé de chrome, ce qui rend difficile la préparation.

La Figure IV-10 présente schématiquement la méthode mise en place pour obtenir ces lames dans le chrome.

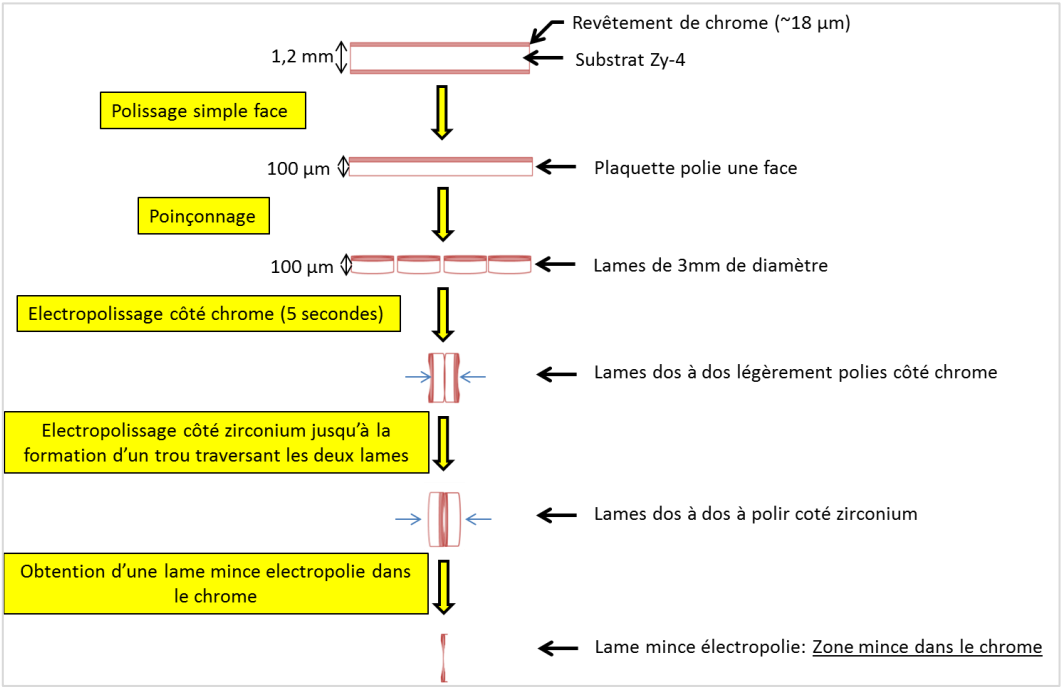
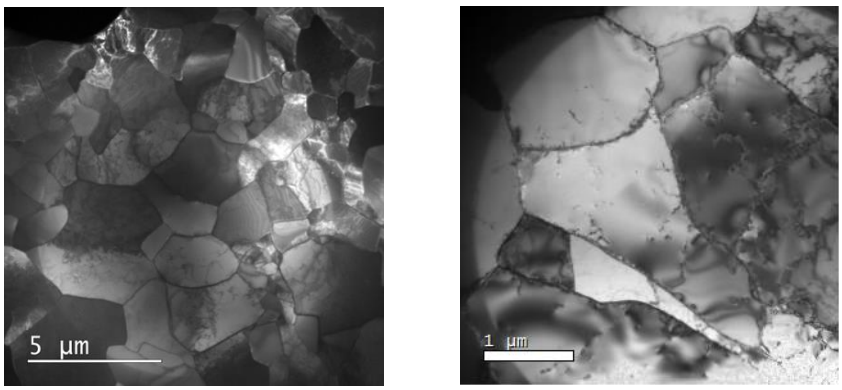


Figure IV-10 : Schéma de la technique d'électropolissage pour la fabrication de lames minces dans le chrome

Cette technique est malheureusement délicate et donc peu reproductible et n'a permis d'aboutir qu'à la production d'une seule lame dans le chrome. La Figure IV-11a présente une micrographie MET de la lame obtenue.



a) b)

Figure IV-11 : Micrographie MET (a) Microstructure de la lame (b) Zoom sur quelques grains – observation de dislocations

On observe des grains de formes irrégulières et de taille variant entre 500 nm et 4µm. On remarque également que les grains en question contiennent un réseau faiblement dense de dislocations (Figure IV-11b), gage d'une préparation adéquate car n'ayant pas induit d'écrouissage visible.

Nous avons ensuite procédé à une analyse chimique par perte d'énergie des électrons (EELS) sur ces grains. Les Figure IV-12a et b montrent le nombre d'électrons collectés en fonction des énergies. Pour le chrome, les seuils de pertes d'énergies caractéristiques se trouvent à 49 eV et à 575 eV. Ces pertes d'énergies sont bien observées sur les Figure IV-12a et b ce qui prouvent que nous observons bien effectivement les grains de chrome. A plus fort grandissement, des boucles de dislocation sont bien observées (indiquées par des flèches vertes sur la Figure IV-12c).

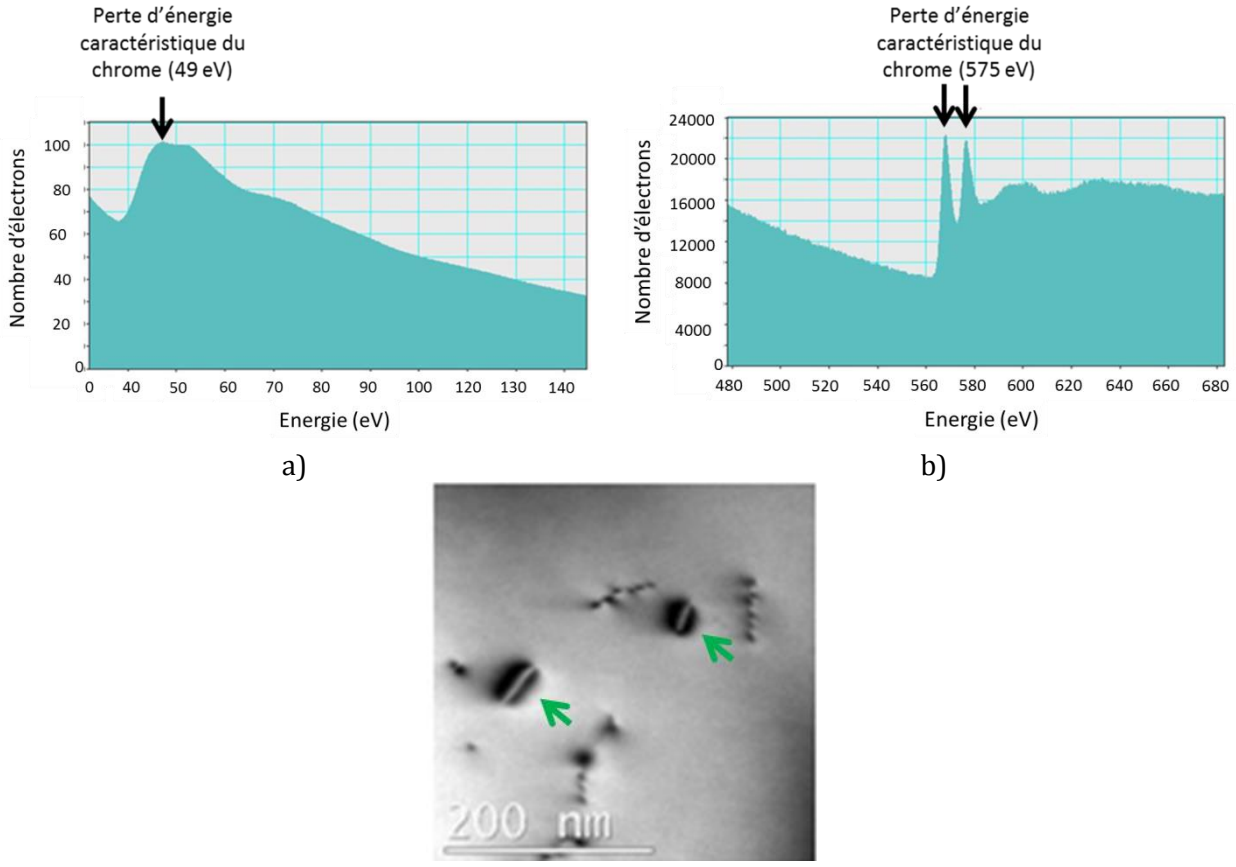


Figure IV-12 : (a) Résultat de l'analyse EELS – nombre d'électrons collectés en fonction de l'énergie pour des énergies comprise entre [0;150] eV (b) Résultat de l'analyse EELS – nombre d'électrons collectés en fonction de l'énergie pour des énergies comprise entre [480;680] eV (c) Micrographie MET de boucles de dislocation dans le revêtement de chrome à l'état de réception

Nous confirmons donc bien la présence de défauts type boucles de dislocation dans les revêtements de chrome à l'état de réception (brut de dépôt). De fait, les boucles de dislocation ne sont pas dues à la préparation des lames MET par FIB mais bien au procédé de dépôt qui, de par son caractère hautement énergétique, peut induire des phénomènes d'implantation/irradiation superficielle et donc créer des défauts de ce type au sein du chrome.

Détermination du plan d'habitat, de la nature et du vecteur de Burgers des boucles de dislocation

Dans cette partie, nous présentons la méthode de détermination des caractéristiques des boucles de dislocation sur l'exemple d'une boucle observée dans le revêtement de chrome avant irradiation.

- *Plan d'habitat*

Prenons l'exemple d'une boucle contenue dans un grain. Dans un premier temps, l'orientation du grain choisi est déterminée. Pour cela, il est nécessaire de sélectionner et d'identifier trois axes de zone en « tiltant » le grain. La Figure IV-13 présente trois axes de zone et les tilts associés.

Tilt X= -25,9° Tilt Y= 14,5° a)
Tilt X= -1,8° Tilt Y= -5,8° b)
Tilt X= -16,1° Tilt Y= -7,9° c)

Figure IV-13 : Clichés de diffraction et tilts associés (a) Axe de zone [111] (b) Axe de zone [531] (c) Axe de zone [$\bar{1}$12]

Grâce aux positions de ces trois axes de zone, l'orientation du grain à « tilt nul » est trouvée à l'aide de la projection stéréographique sur le logiciel CaRine. La Figure IV-14 présente la projection stéréographique donnant l'orientation du grain à tilt nul. Les cadres rouges sur la projection correspondent à la position des trois axes de zones identifiés précédemment. Notons qu'il existe un angle de 180° entre l'image et les clichés de diffraction. On choisit de tilter les clichés de diffraction de -180° par rapport aux images.

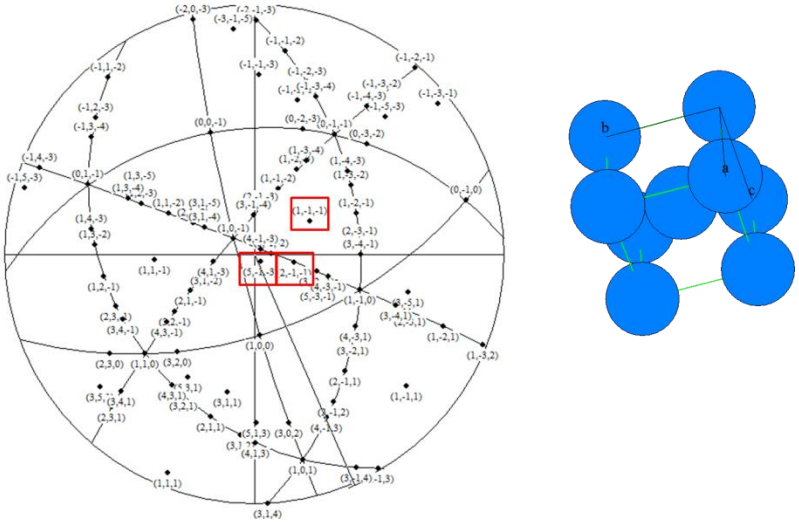
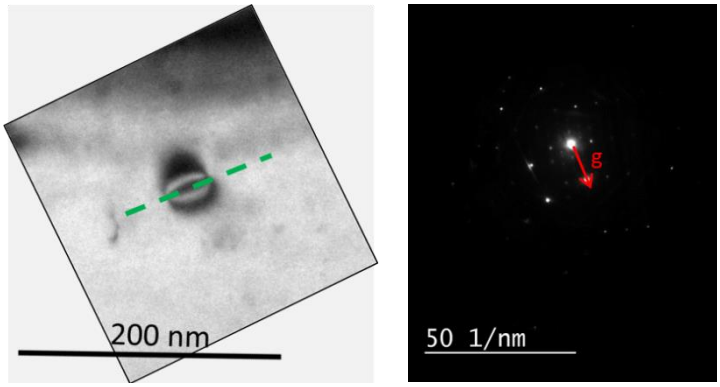


Figure IV-14 : Projection stéréographique donnant l'orientation du grain à tilt nul

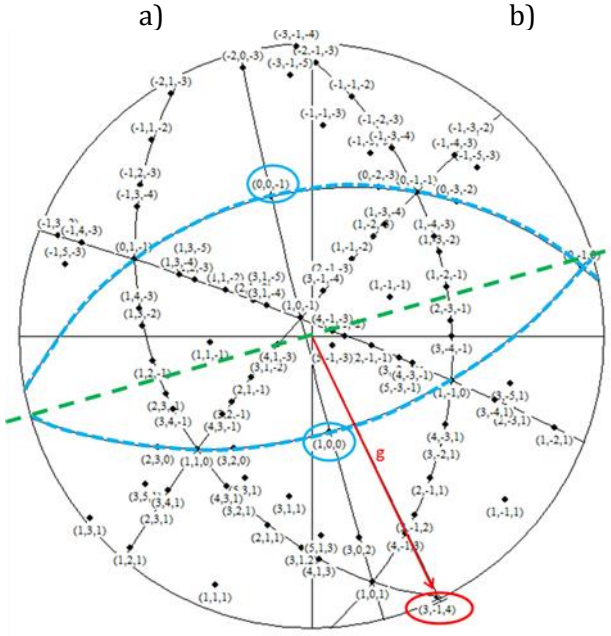
A présent, il s'agit d'identifier le plan d'habitat de la boucle. Pour cela, nous avons procédé en deux temps :

– Dans un premier temps, nous choisissons une condition deux ondes (condition de diffraction) dans laquelle la boucle n'est pas éteinte (dans l'exemple qui suit la condition deux ondes est $\vec{g} = [3\bar{1}4]$). Pour cette condition, le grand axe de l'ellipse de la boucle doit correspondre à la trace du plan dans lequel cette dernière se trouve sur la projection stéréographique.
La Figure IV-15a présente la boucle de dislocation étudiée (tilt x=5,2 et tilt y = 0,3), sa direction est représentée en pointillées vert. Le vecteur de diffraction $\vec{g}$ est présenté en Figure IV-15b.

Le vecteur de diffraction ainsi que la direction de la boucle sont reportés sur la projection stéréographique correspondante (Figure IV-15c). On observe alors que le grand axe de l'ellipse de la boucle correspond à la trace de deux plans : $(00\bar{1})$ et (100). Dans les deux cas, le plan d'habitat de la boucle appartient à la famille de plans {100}. Afin de pouvoir par la suite déterminer la nature de la boucle, il faut déterminer avec précision son plan d'habitat.



a) b)



c)

Figure IV-15 : (a) Boucle de dislocation (b) Conditions deux ondes : vecteur de diffraction $\vec{g}$ (c) Projection stéréographique correspondant à l'image de la boucle

- Dans un second temps, nous tiltons l'échantillon afin que la boucle devienne circulaire. Les Figure IV-16a et b présente l'image de la boucle circulaire avec son vecteur de diffraction (tilt x=-14,2 et tilt y = 14,5). La Figure IV-16c présente la projection stéréographique associée. Sur cette figure, on peut constater que le plan $(00\bar{1})$ s'est écarté de l'axe central alors que le plan (100) s'en est rapproché. On peut donc conclure que la boucle est contenue dans le plan $(00\bar{1})$ puisque si elle avait été contenu dans le plan (100), nous l'aurions observé sur la tranche.

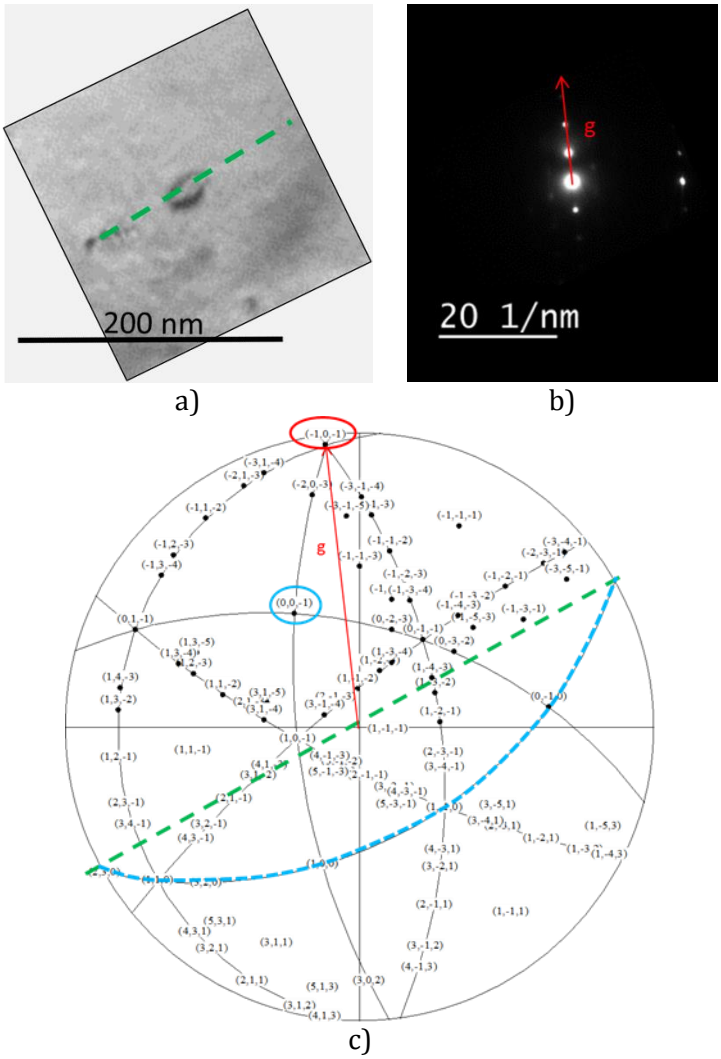


Figure IV-16 : (a) Boucle de dislocation circulaire (b) Conditions deux ondes : vecteur de diffraction $\vec{g}$ (c) Projection stéréographique correspondant à l'image de la boucle

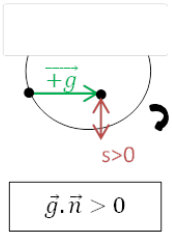
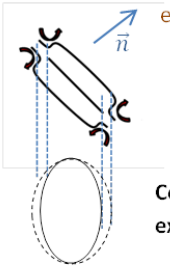
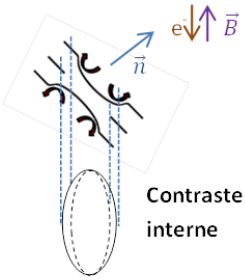
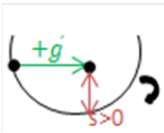
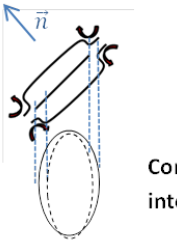
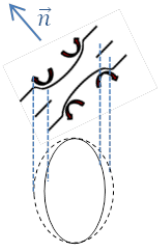
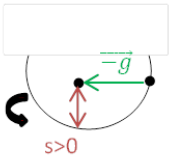
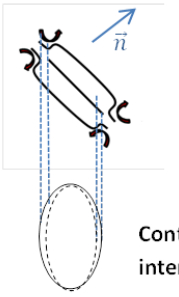
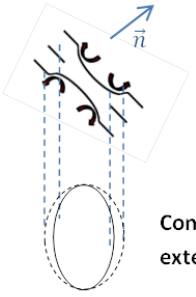
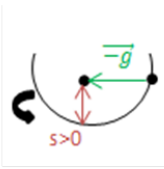
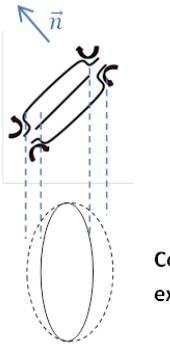
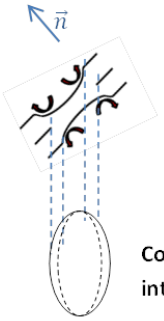
- *Nature de la boucle*

Nous pouvons déterminer la nature de la boucle (lacunaire ou interstitielle). Pour cela, nous utilisons la méthode du contraste interne/externe. Nous nous aidons du contraste que présente la boucle lorsqu'elle est imagée par un vecteur de diffraction $\vec{g}$ quelconque.

Rappelons quelques notions pour comprendre la méthode du contraste interne/externe. En diffraction, la condition pour qu'un plan du réseau réel diffracte est que le point du réseau réciproque correspondant à ce plan se trouve sur la sphère d'Ewald. La sphère d'Ewald est une construction imaginaire ayant pour rayon $k=1/\lambda$ avec λ longueur d'onde des électrons. Lorsque les points du réseau réciproque ne se trouvent pas sur cette sphère, ils peuvent tout de même diffracter lorsque l'écart entre la sphère et le point est faible. On appelle s cet écart appelé « écart de Bragg » représentant l'écart entre la sphère d'Ewald et un point du réseau réciproque.

En fonction du signe du vecteur de diffraction $\vec{g}$ (déterminé par rapport à l'orientation du plan contenant la boucle : $+g$ lorsque $\vec{g}$ et $\vec{n}$ ont la même direction), de celui de l'écart de Bragg s et du contraste de la boucle, nous pouvons déterminer la nature de cette dernière. Par exemple, le Tableau IV-5 présente les contrastes pour des boucles lacunaires et interstitielles et un écart de Bragg s positif en fonction du signe du vecteur de diffraction.

Tableau IV-5 : Schématisation des contrastes de boucles lacunaires et interstitielles pour *s*>0

	Ecart de Bragg s positif (s>0)	
Boucle	**Interstitielle**	**Lacunaire**
 $\vec{g}.\vec{n} > 0$	 Contraste externe	 Contraste interne
 $\vec{g}.\vec{n} < 0$	 Contraste interne	 Contraste externe
 $\vec{g}.\vec{n} < 0$	 Contraste interne	 Contraste externe
 $\vec{g}.\vec{n} > 0$	 Contraste externe	 Contraste interne

Dans le Tableau IV-5, les flèches noires représentent la rotation du plan diffractant autour de la dislocation. C'est cette rotation qui en fonction de l'orientation de $\vec{g}$ donne le contracte interne ou externe à une boucle de dislocation. Des résultats contraires sont obtenus pour s négatif.

Le Tableau IV-6 synthétise les résultats des différents contrastes que l'on peut obtenir en fonction des différentes combinaisons de signes entre l'écart de Bragg *s* et le vecteur de diffraction $\vec{g}$.

Tableau IV-6 : Synthèse des contrastes de boucles en fonction du signe de l'écart de Bragg s et du signe du vecteur de diffraction g

Vecteur de Bragg	Vecteur de diffraction	Contraste de la boucle	
Nature		Lacunaire	Interstitielle
$s>0$	$+g$	interne	externe
	$-g$	externe	interne
$s<0$	$+g$	externe	interne
	$-g$	interne	externe

La Figure IV-17a présente la projection stéréographique avec le plan de la boucle dont la nature est à déterminer ainsi que le vecteur de diffraction utilisé pour imager la boucle. On constate que $\vec{g}$ et $\vec{n}$ ont des directions opposées donc le signe de $\vec{g}.\vec{n}$ est négatif.

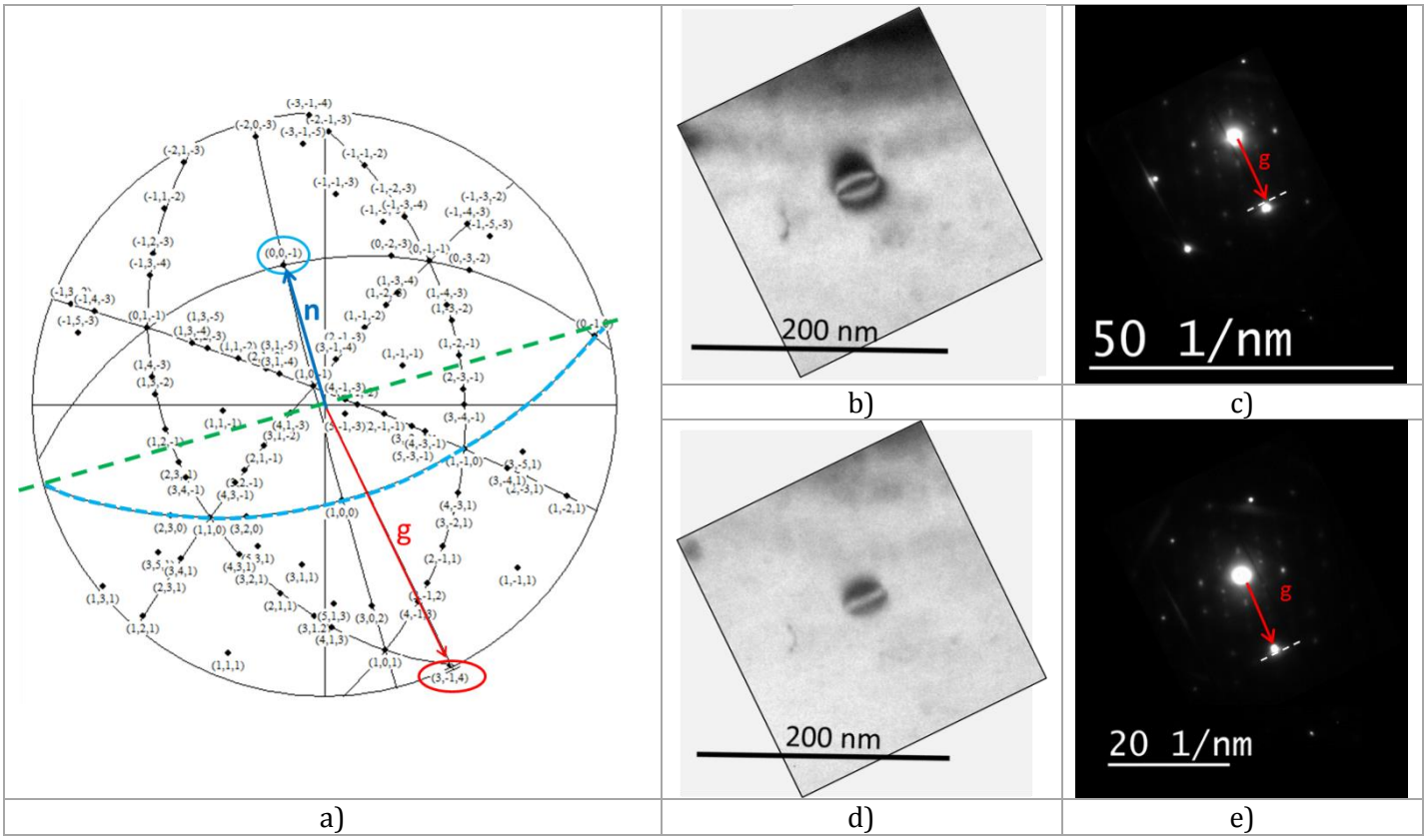


Figure IV-17 : (a) Projection stéréographique correspondant au vecteur de diffraction utilisé et présentant le plan de la boucle et la normale au plan (b) boucle en contraste externe (c) vecteur de diffraction associé et ligne de Kikuchi (pointillés blancs) (d) boucle en contraste interne (e) vecteur de diffraction associé et ligne de Kikuchi (pointillés blancs)

Les Figure IV-17b et d présentent les contrastes de la boucle. Dans le premier cas (Figure IV-17b), il s'agit d'un contraste externe. L'écart de Bragg s se lit sur le cliché de diffraction associé présenté en Figure IV-17c. Pour cela, il faut regarder la position de la ligne de Kikuchi par rapport au faisceau transmis (spot central) et au faisceau incident. Pour plus de lisibilité, la ligne de Kikuchi est représentée en pointillés blancs. Dans ce cas, elle se situe entre le spot transmis et le spot diffracté

donc l'écart de Bragg est négatif. Dans le second cas (Figure IV-17d), la boucle est en contraste interne et la ligne de Kikuchi (Figure IV-17e) se situe à l'extérieur de l'intervalle entre le spot transmis et le spot diffracté donc l'écart de Bragg est positif. Ainsi pour conclure, nous sommes en présence d'un vecteur de diffraction g negatif, en contraste externe, l'écart de Bragg est négatif, en contraste interne, l'écart de Bragg est positif. En observant le Tableau IV-6, on conclut que la boucle est de type interstitiel.

Cette conclusion nous permet de dire qu'il y a probablement eu de l'implantation lors du procédé de dépôt et que lors de ce dernier, il y a pu y avoir un effet d'irradiation menant à des cascades de déplacements.

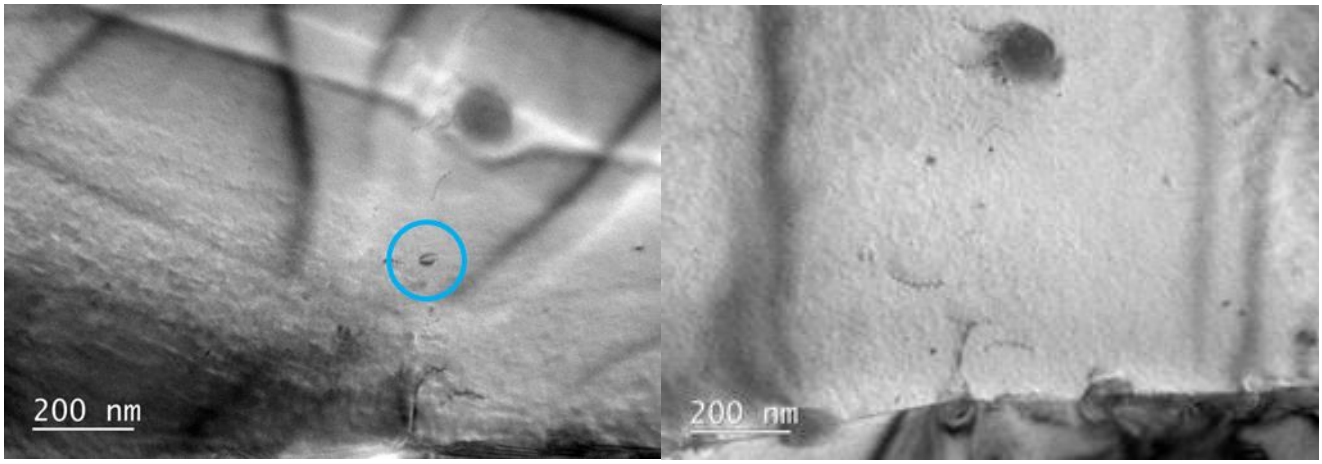
- *Vecteur de Burgers*

Afin de déterminer le vecteur de Burgers d'une boucle de dislocation, il faut « éteindre » cette dernière. Cette extinction se produit pour un vecteur de diffraction $\vec{g}$ spécifique.

Le vecteur de Burgers $\vec{b} = (b_1, b_2, b_3)$ vérifie alors l'équation :

$$\vec{g} \,.\, \vec{b} = 0 \qquad \textbf{(Équation IV-1)}$$

La Figure IV-18a présente la boucle imagée par un vecteur de diffraction $\vec{g} = (\bar{1}01)$ et la Figure IV-18b présente l'extinction de cette même boucle imagée par un vecteur de diffraction $\vec{g} = (\bar{1}\bar{1}0)$.



a) b)

Figure IV-18 : (a) Boucle de dislocation pour un vecteur de diffraction $\vec{g} = (\bar{1}01)$ (b) boucle imagé par un vecteur de diffraction $\vec{g} = (\bar{1}\bar{1}0)$

Ainsi, par l'Équation IV-1, on obtient le système suivant :

$$\begin{vmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \qquad \textbf{(Équation IV-2)}$$

Soit, $b_1 = -b_2$ **(Équation IV-3)**

Nous procédons à une seconde extinction pour obtenir une relation entre b_1, b_2 et b_3.
La seconde extinction est observée pour $\vec{g} = (\bar{1}\bar{2}\bar{1})$. On obtient donc :

$$-b_1 - 2b_2 - b_3 = 0 \qquad \textbf{(Équation IV-4)}$$

A l'aide de l'équation (3), on obtient le système :

$$b_1 = b_3$$
$$b_2 = -b_3$$ **(Équation IV-5)**

Ainsi, le vecteur de Burgers est colinéaire à $(1, \bar{1}, 1)$ ou $(\bar{1}, 1, \bar{1})$ soit en accord avec les boucles majoritaires observées pour les métaux cubiques centrés tels que le fer.

En utilisant la même démarche que présentée ci-dessous, quatre autres boucles ont été identifiées avant irradiation :

- Une boucle interstitielle dans la famille de plans (001) et dont le vecteur de Burgers est (a/2)<111>.
- Une boucle interstitielle dans la famille de plans (111) dont le vercteur de Burgers est indéterminé.
- Deux boucles lacunaires dans la famille de plans (111) dont le vercteur de Burgers est indéterminé.

La présence des boucles interstitielles et lacunaires montre que le procédé de dépôt est suffisament énergétique pour s'apparenter à une irradiation du matériau.

- *Densité et taille des boucles de dislocation dans le chrome à l'état brut de réception*

A l'état de réception, peu de boucles ont été observées dans le revêtement de chrome. Elles mesurent entre 10 nm et 50 nm avec la plus grande proportion mesurant environ 20-30 nm. On estime leur densité entre $6x10^{18}$ m^{-3} et $1x10^{20}$ m^{-3}. Cette estimation a été réalisée en supposant que la majorité des boucles sont de type a/2<111> (en accord avec la littérature sur les matériaux cubiques centrés [21]). Ces dernières ont donc été imagées et comptabilisées en utilisant des vecteurs de diffraction $\vec{g} =< 100 >$. On a compté entre 1 et 10 boucles par grain. La surface moyenne des grains (en considérant qu'ils sont ronds) est d'environ $1x10^{-6}$ m^2 et l'épaisseur de la lame est comprise entre 100 et 150 nm (estimée par mesure EELS).

IV.2/ EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES DES REVETEMENTS DE CHROME APRES IRRADIATION AUX IONS

Dans cette partie, seules les évolutions des contraintes internes et de la densité apparente des boucles de dislocation sont étudiées.

IV.2.1/ Evolution des contraintes internes

L'évolution des contraintes a été mesurée par DRX après irradiation uniquement sur l'échantillon Zy-4/$Cr_{2,5}$. Les conditions d'irradiation de ce matériau sont rappelées dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Rappels des conditions d'irradiation du matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$

Irradiation ex-situ Jannus Saclay-2015	Ions	Température (°C)	Flux moyen (ions.cm^{-2}.s^{-1})	Fluence (ions.cm^{-2})	Taux de dommage l'interface (dpa.s^{-1})	Caractéristiques
Conditions	Kr^{8+} (20 MeV)	400	$2,24x10^{11}$	$4,8x10^{15}$	$4,7x10^{-4}$	Coupure la nuit

En ce qui concerne l'évolution des contraintes, le Tableau IV-8 présente les valeurs de ces dernières après irradiation à 400°C et après traitement thermique à 400°C pendant environ huit heures. Ce dernier échantillon correspond au « moniteur thermique » de l'irradiation, soit un échantillon ayant subi exactement les mêmes variations de température que l'échantillon irradié. En observant ces valeurs de contraintes, nous pouvons constater que le « moniteur thermique » et l'échantillon irradié présentent les mêmes valeurs de contraintes internes, soit environ -150 MPa. Ainsi, il semble que la relaxation partielle des contraintes compressives dans le revêtement pendant l'irradiation aux ions est essentiellement due à la composante thermique, l'irradiation ne semblant pas avoir induit une relaxation additionnelle des contraintes internes. Pour confirmer cette tendance, des études supplémentaires sur d'autres échantillons irradiés seraient nécessaires.

Tableau IV-8 : Contraintes internes dans le chrome mesurées sur la raie (310)

Revêtement	Contraintes (MPa) Synchrotron Soleil	Contraintes (MPa) Laboratoire P' (Poitiers)	Contraintes (MPa) Laboratoire CEA (SRMA)	Etat
Traité thermiquement (400°C – 8 heures) – Moniteur thermique de l'irradiation				
Zy-4/$Cr_{2,5}$	-150 ± 30	-	-	Compression
Irradié (400°C)				
Zy-4/$Cr_{2,5}$	-150 ± 30	-120 ± 30	-160 ± 30	Compression

IV.2.2/ Boucles de dislocation

Sous irradiation, la densité et la taille des boucles de dislocation évoluent avec la dose et la température d'irradiation.

Pour l'irradiation à 400°C présentée dans le Tableau IV-7, un gradient de dose existe au sein du revêtement de chrome. La Figure IV-19 montre l'évolution de la densité de boucles de dislocation en fonction de la dose d'irradiation.

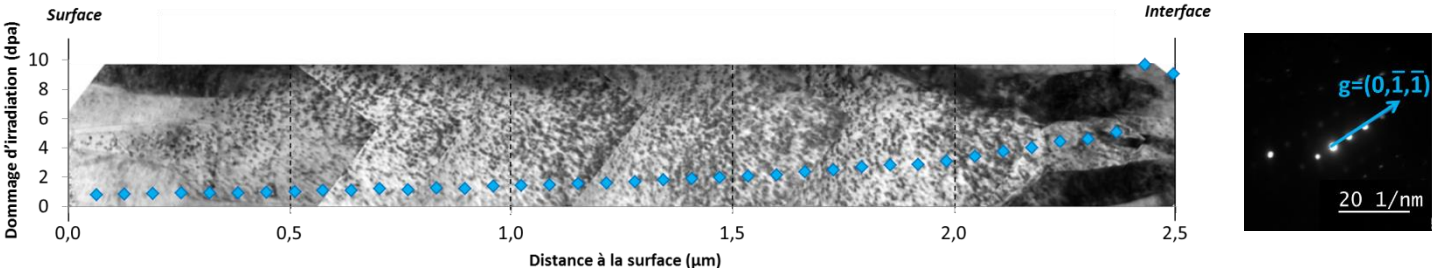


Figure IV-19 : Evolution de la densité de boucle en fonction de la dose – image MET en contraste de diffraction pour une condition deux ondes $\vec{g} = (\mathbf{0}, \mathbf{1}, \mathbf{1})$

En ne considérant que les boucles majoritairement formées dans le chrome, soit les boucles de type (a/2)<111>, on peut mesurer la densité de boucles en conditions deux ondes $\vec{g} = (0,1,1)$. Dans ces conditions, on peut estimer que seulement un quart des boucles sont comptabilisées puisque certaines boucles subissent des extinctions. Pour déterminer la densité totale, il est donc necessaire de multiplier par quatre la densité mesurée dans cette condition d'observation.

Les densités de boucles de dislocation et leur taille ont été mesurées pour différentes doses après irradiation aux ions à l'aide du logiciel de traitement d'images Visilog sur deux échantillons : le Zy-4/$Cr_{2,5}$ (dont les conditions d'irradiation sont rappelées Tableau IV-7) et le Zy-4Cr_{12} recristallisé. Le Tableau IV-9 rappelle les conditions d'irradiation pour le Zy-4/Cr_{12} recristallisé. Pour rappel, ce matériau a été irradié à différentes doses par déplacement d'un cache masquant progressivement les différentes zones irradiées. Nous nous sommes attachés à quantifier la densité et la taille des boucles (a/2)<111> pour la zone 1 (correspondant à environ 0,1 dpa dans le chrome) et la zone 5 (correspondant à environ 15 dpa dans le chrome) car correspondant aux niveaux de dommage d'irradiation « extrêmes » de cette irradiation et que cela fournit des valeurs complémentairees par rapport à celles obtenues sur le revêtement Zy-4/$Cr_{2,5}$. Les zones 1 et 5 sont décrites sur la Figure III-18.

Tableau IV-9 : Condition d'irradiation des zones 1 et 5 du matériau Zy-4/Cr_{12}

Irradiation	Zone 1	Zone 5
Ions	Au^{3+} (6 MeV)	
Température	400°C	
Flux (ions.cm^{-2}.s^{-1})	$2,35.10^{11}$	$2,78.10^{11}$
Fluence (ions.cm^{-2})	2.10^{13}	$3,49.10^{15}$
Temps de recuit après irradiation	2 h52 min 27 sec	0
Dommage dans le chrome (dpa)	~0,1	~15

La Figure IV-20 présente la densité de boucles de dislocation (a/2)<111> et la distribution de leurs tailles. Notons que les boucles inférieures à deux nanomètres ne sont pas comptabilisées (sauf pour la dose 0,1 dpa qui présente une majorité de boucles inférieures à deux nanomètres) et la densité est affectée d'un écart type de 25% à cause de l'erreur due au comptage des boucles.

Sur la Figure IV-20a, pour une irradiation aux ions à 400°C, la densité de boucles sature à un dommage compris 0,8 et 3 dpa pour une densité de boucles d'environ $1,9.10^{23}$ m^{-3}. Ce phénomène est bien connu et est expliqué par le fait qu' à partir d'une certaine densité, les défauts ponctuels créés par l'irradiation préfèrent s'annihiler sur les boucles de dislocation déjà formées (et sur d'autres puits tels que l'interface, les joints de grains) plutôt que de former de nouvelles boucles [8-9]. En d'autres termes, on atteint un régime d'irradiation « stationnaire » pour lequel le nombre de défauts d'irradiation créés et s'annihilant sur les « puits » est équivalent.

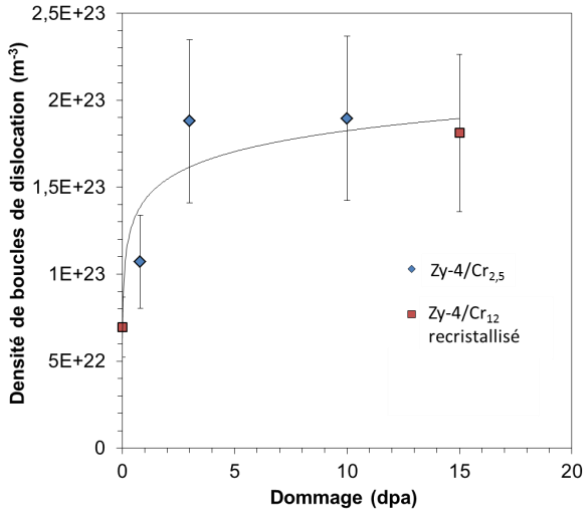


Figure IV-20 : Densité des boucles de dislocation de type (a/2)<111>

En ce qui concerne la distribution de taille, la Figure IV-21 présente la fréquence d'observation des boucles en fonction de leur taille pour différentes doses d'irradiation. Dans l'ensemble, les boucles formées à 400°C ont toutes un diamètre inférieur ou égal à la dizaine de nanomètres. Par ailleurs, nous semblons observer un déplacement de la distribution de tailles des boucles vers des valeurs plus élevées lorsque la dose augmente, ce qui semble bien confirmer que, malgré une saturation de leur densité en nombre, les boucles tendent à grandir probablement par incorporation – piégeage des défauts ponctuels supplémentaires créés par l'irradiation. Pour ce faire, il existe nécessairement un biais d'absorption favorable aux lacunes si les boucles sont lacunaires ou aux interstitiels si les boucles sont interstitielles.

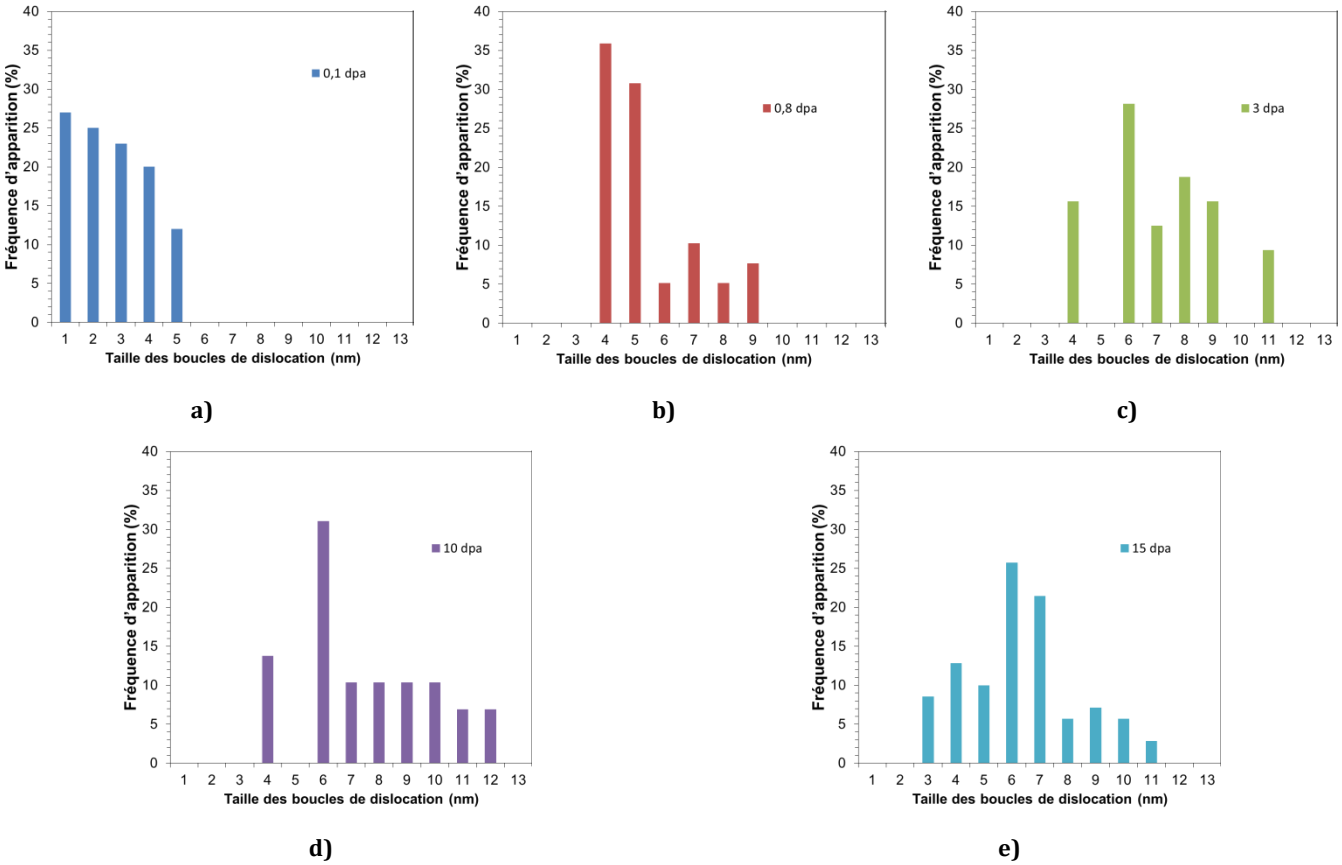


Figure IV-21 : Fréquence d'observation des boucles en fonction de leur taille (a) 0,1 dpa (b)0,8 dpa (c)3 dpa (d) 10 dpa (e) 15 dpa

IV.3/ DURCISSEMENT DU CHROME SOUS IRRADIATION AUX IONS

Nous nous intéressons à présent au comportement mécanique du chrome avant et après irradiation aux ions. Une première approche consiste à étudier sont durcissement par mesures de micro et nano-dureté instrumentée.

IV.3.1/ Dureté à l'état de réception

En utilisant un indenteur de type « Knoop », l'échantillon Zy-4/Cr_{12} est assez épais pour pouvoir mesurer la dureté du revêtement sur la tranche sans contribution significative du substrat Zircaloy-4. La Figure IV-22 présente l'exemple d'une indentation effectuée à une profondeur de 1000 nm en coupe transverse dans le revêtement de chrome.

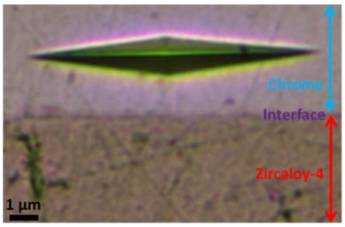


Figure IV-22 : Empreinte de l'indenteur Knoop dans le revêtement chrome de l'échantillon Zr/Cr_{12} pour une profondeur d'indentation de ~1000 nm (soit la charge et donc la profondeur maximales étudiées)

Par ailleurs, afin d'observer les différences induites par la microstructure et tenter une première déconvolution des effets de différents paramètres microstructuraux tels que les contraintes internes, les boucles de dislocation et la taille des grains, nous avons recuit à 800°C pendant deux heures l'échantillon Zr/Cr_{12}. Comme évoqué précédemment, suite à ce recuit, les grains de chrome sont recristallisés, les contraintes sont relaxées (et même en traction après retour à 20°C) et l'échantillon est libre de défauts de type boucle de dislocation.

Le Tableau IV-10 présente les mesures de dureté obtenues dans les deux cas. On constate que l'échantillon brut de dépôt est plus dur que l'échantillon recristallisé. La dureté étant une mesure de la force qu'oppose le matériau à la pénétration de l'indenteur, le revêtement brut sera plus résistant à cette pénétration puisque les boucles de dislocation observées post-dépôt ainsi que les grains allongés et fins vont s'opposer aux glissements des dislocations. Par ailleurs les contraintes internes de compression présentes dans le revêtement brut de dépôt vont également participer à l'augmentation de la résistance à la pénétration.

Tableau IV-10 : Mesures de dureté de l'échantillon Zr/Cr_{12} brut de dépôt et recristallisé (800°C -2h)

Echantillon	Zy-4/Cr_{12} brut de dépôt	Zy-4/Cr_{12} recristallisé
Dureté HK0,05 (50 g)	240 ± 11	177 ± 10
Macrodureté « H_0 » déterminée à partir de la nano-indentation	2,1 GPa	1,3 GPa

Le durcissement du chrome sous irradiation a été suivi à température ambiante par nano-indentation instrumentée (nano-indentation) sur deux échantillons : le Zy-4/Cr_{12} brut de réception et son homologue recristallisé à 800°C pendant 2 heures. L'intérêt d'étudier ces deux matériaux est d'observer l'impact des contraintes internes (et de la taille des grains) sur le durcissement, hors irradiation dans un premier temps, et également d'observer l'effet de l'irradiation en partant de deux états de contraintes internes différents au départ. Le Tableau IV-9 rappelle les conditions d'irradiation de ces deux matériaux.

Sous irradiation à 400°C, on s'attend à un durcissement significatif du chrome lié à l'apparition des boucles de dislocation. Ce durcissement est caractérisé par nano-indentation.

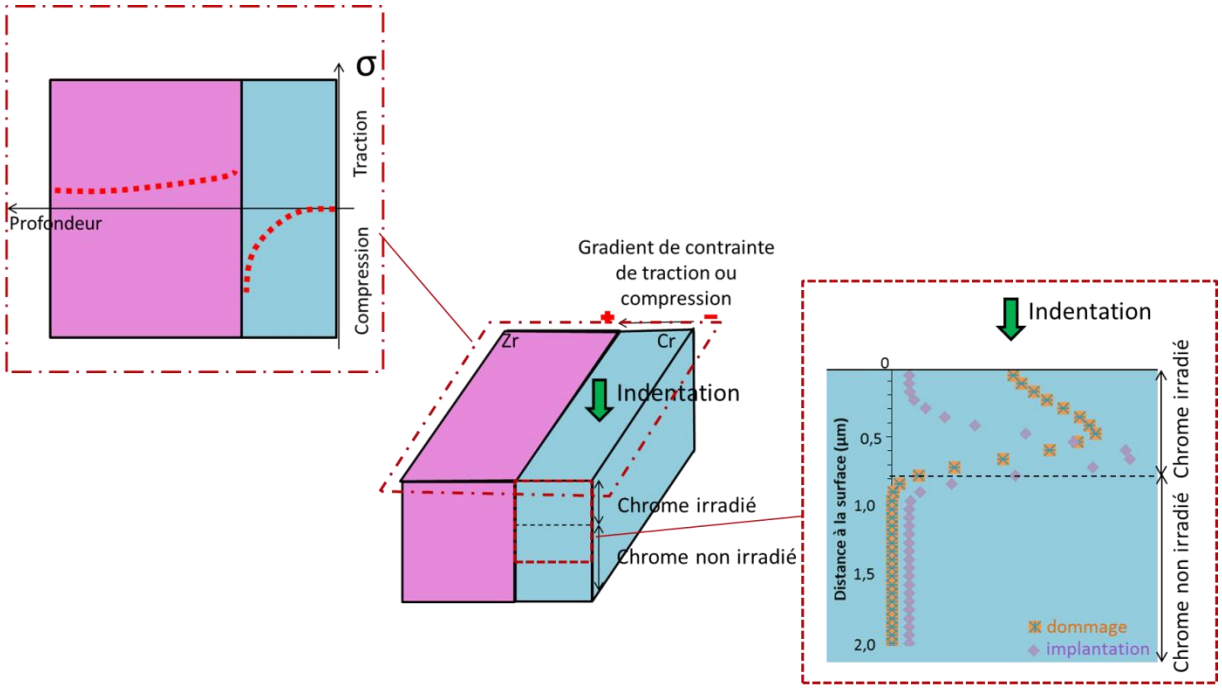
IV.3.2/ Nano-indentation instrumentée

La nano-indentation est une technique d'indentation instrumentée permettant un premier niveau d'évaluation des « propriétés mécaniques locales » des matériaux. Cette technique consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau afin d'évaluer les propriétés élastoplastiques locales de ce dernier.

A faible charge, cette technique est sensible à l'effet de la rugosité de surface. Afin de limiter ces effets, les échantillons ont été, préalablement à l'irradiation, polis sur le porte échantillon d'irradiation. Malgré ce polissage, de nombreuses rayures fines persistes et peuvent impacter les résultats. Afin de s'affranchir autant que possible des effets de « rugosité » d'extrême surface, les indentations, effectuées à différentes charges croissantes successives, débuteront pour une profondeur de pénétration d'environ 200 nm.

Les procédures de polissage et d'indentation peuvent être retrouvées en Annexe A. Le porte échantillon spécifique à l'irradiation a été présenté dans le Chapitre III.

L'indentation est faite en mode « multi-cycles » dans la couche de chrome avec un indenteur Knoop comme présentée en Figure IV-22. Notons que dans l'épaisseur de la couche de chrome étudiée, il existe un gradient d'irradiation et des potentiels gradients de contraintes comme le montre la Figure IV-23 pour un matériau brut de réception irradié. Notons que pour un matériau à l'état recristallisé, on s'attend à des gradients de contraintes internes inversés entre le substrat et le revêtement. La présence de ces différents gradients dans l'épaisseur sondée complique l'interprétation des mesures de nano-indentation.



a) b) c)

Figure IV-23 : (a) Représentation schématique des contraintes dans le matériau brut de réception (b) Schéma des gradients existant dans le matériau (c) Gradient de dommage dans le chrome

IV.3.3/ Résultats et discussion

Les Figure IV-24a et b présentent les résultats de dureté d'indentation *HIT* obtenus pour les deux échantillons.

Plusieurs observations peuvent être faites dans les deux cas.

Tout d'abord, plus la dose d'irradiation augmente, plus la dureté augmente. Cet effet est d'autant plus visible pour les petites profondeurs d'indentation.

On observe également que la dureté varie selon la profondeur indentée. Ce phénomène est connu comme étant l'effet de la taille d'empreinte (ou « indentation size effet ») et est expliqué par différents mécanismes [10]. Le modèle le plus souvent utilisé est celui de Nix et Gao [11]. Ces derniers expliquent le phénomène par la création de dislocations géométriquement nécessaires pour permettre la déformation plastique. Cette théorie est appelée « Gradient de plasticité » et est formalisée par la formule suivante en fonction de la profondeur (h) d'indentation :

$$HIT = H_0 \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}$$ **(Équation IV-6)**

Avec H_0 « dureté macroscopique » (renseignée dans le Tableau IV-10) et h^* profondeur plastifiée sous l'empreinte.

Les Figure IV-24c et d tracent l'évolution du carré de la dureté d'indentation HIT^2 en fonction de l'inverse de la profondeur indentée ($1/h$). Ces courbes sont linéaires pour les faibles profondeurs (200 nm<h<500 nm), le modèle de Nix et Gao semble donc bien vérifié pour les faibles charges.

De par l'existence de cet effet de taille d'empreinte, les valeurs de duretés doivent être comparées à la même charge ou dans notre cas, à la même profondeur d'indentation. Pour la suite, nous ne considérerons que les valeurs comprises entre 200 nm et 500 nm puisqu'elles semblent respecter la relation de Nix et Gao et que dans cet intervalle de profondeur d'indentation on peut faire l'hypothèse que la mesure est assez représentative de la zone irradiée. Au-delà de 500nm et compte tenu du profil de dommage (Figure IV-23a) et des effets d'implantation, l'influence de la sous-couche non irradiée ne peut plus être ignorée.

Par ailleurs, notons que comme illustré sur la Figure IV-23c en plus du gradient en profondeur du dommage d'irradiation, il existe un gradient de contraintes internes dans l'épaisseur de la couche auquel s'ajoute également un gradient de contraintes internes en profondeur. De fait, avec la charge et la pénétration croissantes de l'indenteur, la largeur de l'empreinte « Knoop » augmente et intègre un volume croissant de revêtement avec une distribution de contraintes internes difficile à estimer. Ces effets sont d'autant plus marqués sur le revêtement brut de réception, expliquant en partie les grands écarts types sur les valeurs de dureté aux grandes profondeurs d'indentation.

Sur les Figure IV-24a et b, on observe que la dureté a tendance à diminuer et à se stabiliser (voire légèrement ré-augmenter pour l'échantillon brut de réception) autour d'une valeur asymptotique lorsque la profondeur d'indentation augmente au-delà de 500nm. Plus la profondeur d'indentation augmente, plus on a tendance à solliciter la zone non irradiée. Ainsi, pour les plus grandes profondeurs d'indentation testées (exemple 1000 nm), la dureté pourrait plus ou moins tendre vers la dureté initiale du matériau non irradié soit H_0.

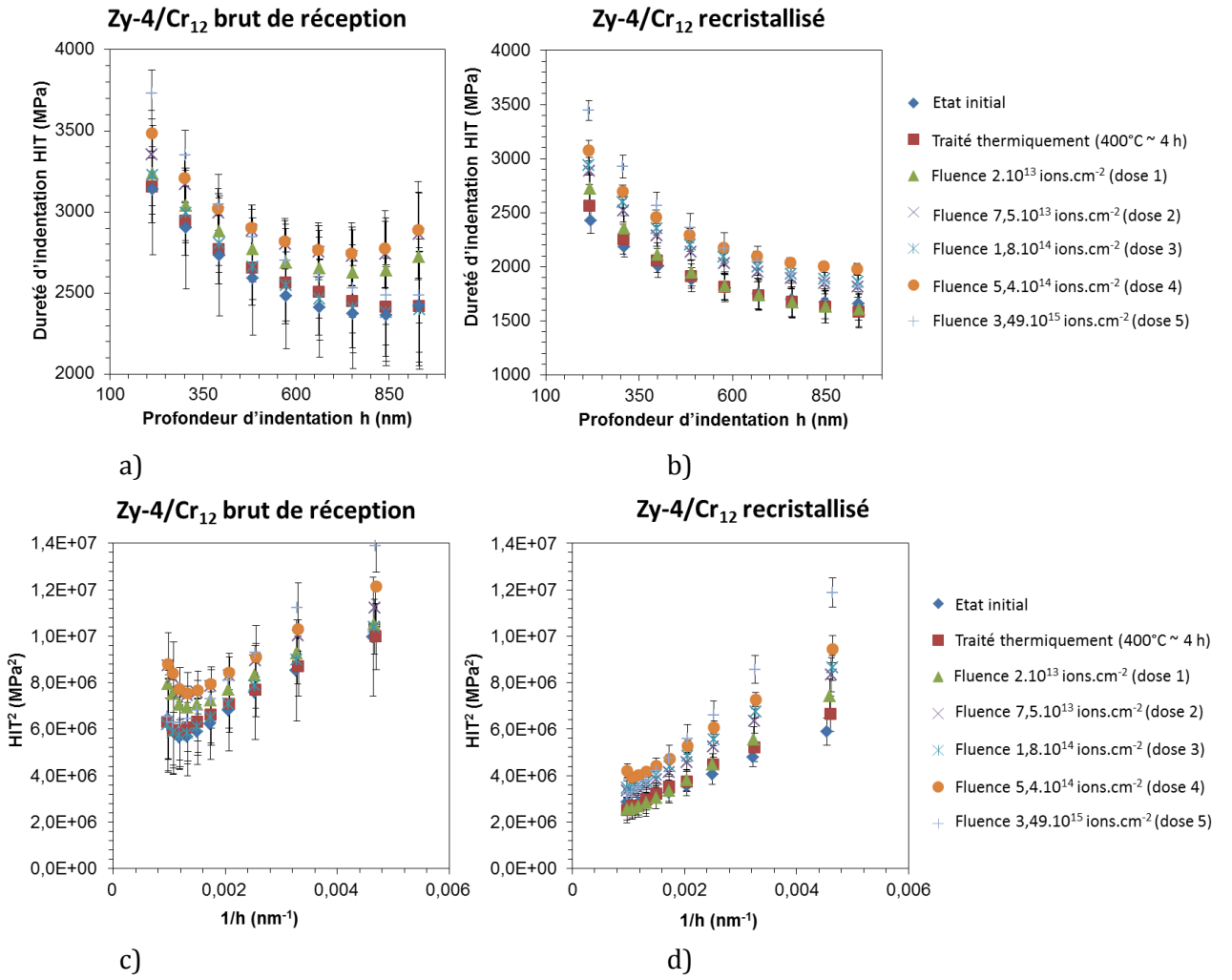


Figure IV-24 : Evolution de la dureté d'indentation en fonction de la profondeur indentée (a) Zy-4/Cr12 brut de réception (b) Zy-4/Cr12 recristallisé – Carré de la dureté d'indentation en fonction de l'inverse de la profondeur indentée (c) Zy-4/Cr12 brut de réception (d) Zy-4/Cr12 recristallisé

La Figure IV-25 présente l'évolution de la dureté d'indentation en fonction du dommage d'irradiation à deux profondeurs d'indentation (200 nm et 500 nm). Sur l'ensemble des courbes, il semble que la dureté sature à partir d'un dommage de 2,3 dpa correspondant à une fluence de $5{,}4.10^{14}$ ions.cm^{-2}. Cette saturation semble cohérente avec la saturation de la densité des boucles de dislocation observée précédemment (entre 0,8 et 3 dpa).

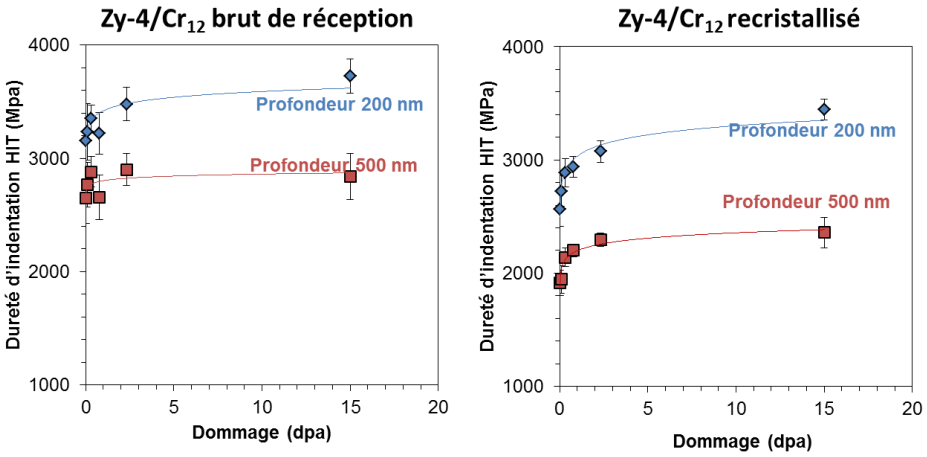


Figure IV-25 : Dureté d'indentation en fonction du dommage d'irradiation (a) Zy-4/Cr$_{12}$ brut de réception (b) Zy-4/Cr$_{12}$ recristallisé

Notons que sur la Figure IV-25, l'état à 0 dpa correspond au « moniteur thermique » de l'irradiation, c'est-à-dire l'échantillon ayant subi le même historique thermique que les échantillons irradiés. Le Tableau IV-11 compare le témoin de l'irradiation au moniteur thermique (400°C ~4h) pour le matériau brut de réception et le matériau irradié aux profondeurs indentées de 200 nm et 500 nm. On observe qu'aux incertitudes près, les duretés sont identiques. Ainsi, il semble qu'il n'y ait pas d'effet de la composante thermique au cours de l'irradiation sur la valeur de dureté.

Tableau IV-11 : Comparaison de l'état témoin de l'irradiation et de l'état moniteur thermique pour le Zy-4/Cr$_{12}$ brut de réception et le Zy-4/Cr$_{12}$ recristallisé

	Témoin de l'irradiation	**Moniteur thermique (400°C ~4h)**	**Irradié 15 dpa aux ions (400°C ~4h)**
		Zy-4/Cr$_{12}$ brut de réception	
Dureté HIT (MPa) profondeur 200 nm	3135 ± 397	3152 ± 221	3725 ± 151
Dureté HIT (MPa) profondeur 500 nm	2586 ± 344	2650 ± 226	2840 ± 201
		Zy-4/Cr$_{12}$ recristallisé	
Dureté HIT (MPa) profondeur 200 nm	2423 ± 117	2561 ± 147	3445 ± 92
Dureté HIT (MPa) profondeur 500 nm	1879 ± 112	1913 ± 110	2358 ± 136

Entre l'état non irradié (moniteur thermique) et l'état irradié à 15 dpa, l'augmentation de dureté est comprise entre 7 et 18% pour le Zy-4/Cr$_{12}$ brut de réception et entre 23 et 34% pour le Zy-4/Cr$_{12}$ recristallisé. Il semble donc que le matériau recristallisé durcisse plus sous irradiation que le matériau brut de réception. Cela pourrait être dû aux contraintes internes présentes dans le matériau brut de réception. En effet, au regard du Tableau IV-4, on observe que le chrome brut de réception est en compression, alors que le chrome recristallisé est en traction. Cela se traduit pour le matériau brut de PVD sur les valeurs de dureté avant irradiation (Tableau IV-11) plus élevées que celle du matériau recristallisé. Cette observation pourrait aussi être expliquée par un effet de taille de grain (largeur des grains brut de réception : entre 200 nm et 1 µm ; taille de grains recristallisés : entre 1 et 2 µm).

L'effet de la taille des grains sur la dureté peut s'exprimer par la relation de Hall-Petch :

$$HIT = H_{int} + k_{HP} d^{-1/2} \qquad \textbf{(Équation IV-7)}$$

Avec H_{int} la dureté intrinsèque du chrome, d la taille moyenne des grains et k_{HP} le coefficient de Hall-Petch. En considérant une taille moyenne de 0,6 µm pour le revêtement brut et de 1,5 µm pour le revêtement recristallisé, on peut tracer la dureté en fonction de l'inverse de la racine carré de la taille de grain. La Figure IV-26 présente ce tracé pour les profondeurs de 200 nm et 500 nm. En ajustant une relation linéaire passant par ces deux points, les coefficients de Hall-Petch trouvés sont $k_{HP} =$ 1500,5MPa.µm$^{-1/2}$ pour une profondeur de 200 nm et $k_{HP} = 1418{,}3$ MPa.µm$^{-1/2}$ pour une profondeur de 500 nm. Dans la littérature [12], les coefficients de Hall-Petch proposés pour le chrome sont du même ordre de grandeur et sont compris entre 1380 et 2561 MPa.µm$^{-1/2}$. Dans notre cas, nous pouvons donc conclure que l'effet prépondérant sur la différence de dureté observée entre le matériau brut et le matériau recristallisé proviendrait principalement d'un effet de taille de grains. L'effet des contraintes internes jouerait donc un rôle du second ordre. Ceci est d'ailleurs cohérent avec le fait que les duretés de l'état brut de dépôt et de l'état recuit (400°C ~4 heures –moniteur thermique) sont du même ordre de grandeur bien que l'état recuit ait des contraintes internes plus faibles.

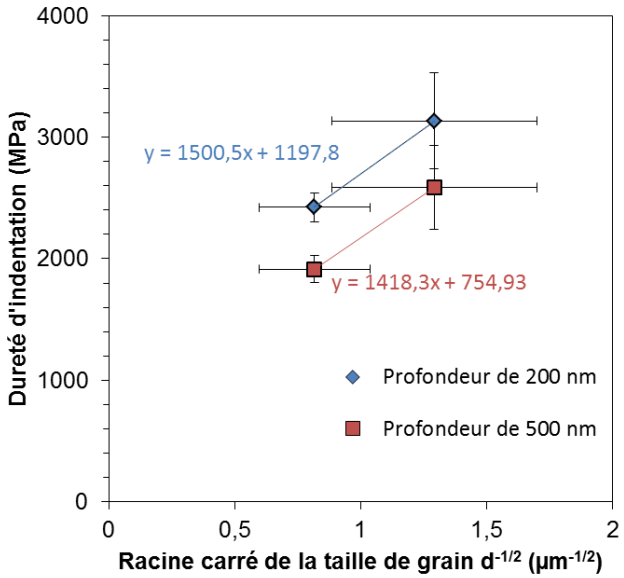


Figure IV-26 : Dureté d'indentation HIT en fonction de l'inverse de la racine carré de la taille de grain

Des études préliminaires ont été menées en cellules chaudes au SEMI/CEA/DMN sur des revêtements de chrome après irradiation aux neutrons dans le réacteur Osiris (R&D dans le cadre tripartie CEA/Areva/EDF). L'irradiation a été réalisée en milieu « neutre » (NaK) à une température moyenne de 340°C et avec un flux d'environ 1.10^{21} neutrons.cm^{-2} (E>1MeV) sur différents revêtements de chrome et différents matériaux de substrat. La dose d'irradiation des échantillons en sortie du réacteur se situe entre 1,5 et 2 dpa. Après irradiation, des premières évaluations en microdureté « Knoop » ont été réalisées à température ambiante sur des coupes transverses. On rappellera que, contrairement aux ions, la forte pénétration des neutrons dans le matériau irradié induit une irradiation homogène dans l'épaisseur des échantillons. Sur un échantillon revêtu « d'ancienne génération » mais d'épaisseur proche du Zr/Cr$_{12}$, l'augmentation de dureté post-irradiation-neutronique du revêtement de chrome est de l'ordre de 25%, ce qui est en assez bon accord avec nos propres valeurs mesurées sur l'échantillon Zr/Cr$_{12}$ brut de dépôt avant/après irradiation aux ions. Cette toute première confrontation entre irradiation aux ions (à 400°C) et aux neutrons (à 340°C) sur revêtement chrome est rassurante car, au moins sur l'ordre de grandeur du durcissement mesuré, les résultats paraissent cohérents.

Par ailleurs, rappelons que pour une irradiation aux ions $^{14}N^{+}$ à 20°C sur du chrome polycristallin [20], Fujihana et al ont observé un durcissement relatif plus élevé avant saturation (de l'ordre de 70%). Ceci a été observé pour une fluence beaucoup plus élevée que dans le cas de notre étude.

IV.3.4/ Loi de durcissement

Dans des conditions REP (c'est-à-dire pour des températures d'irradiation inférieures à 400°C), l'irradiation est connue pour induire un durcissement des métaux (alliages base Zr, aciers ferritiques et inoxydables austénitiques, etc...) par formation de boucles de dislocation. En effet, le glissement des dislocations dans le matériau est gêné par les boucles de dislocation formées, induisant donc une plus grande résistance à la rupture et une perte de ductilité.

Un modèle simple de durcissement [9,13] montre que la cission critique de glissement τ_c augmente après irradiation d'un facteur $\Delta\tau_c$ s'exprimant par la relation:

$$\Delta\tau_c = \alpha\mu b\sqrt{N < d >} \qquad \textbf{(Équation IV-8)}$$

Avec α le coefficient d'ancrage des dislocations sur les boucles de dislocations, μ le module de cisaillement, b la norme du vecteur de Burgers, N la densité des boucles de dislocation et <d> la taille moyenne des boucles de dislocation.

En première approximation, nous appliquons le modèle de Taylor au chrome [14] qui suppose que chaque grain se déforme de manière homogène et identique mais peut avoir des contraintes différentes. La limite d'élasticité R_e est reliée à la cission critique par la relation:

$$R_e = M\tau_c \qquad \textbf{(Équation IV-9)}$$

Avec M le facteur de Taylor environ égal à 2 pour les matériaux cubiques centrés [15].

Une seconde approximation consiste à dire qu'il existe une relation de proportionnalité entre la dureté mesurée par nano-indentation HIT est la limite d'élasticité [16]. Ainsi, on peut écrire :

$$HIT = CM\alpha\mu b\sqrt{N < d >} \qquad \textbf{(Équation IV-10)}$$

Avec C constante dépendant de la profondeur d'indentation.

La Figure IV-27 présente, pour trois profondeurs d'indentation, l'évolution de la dureté d'indentation HIT avec le carré du produit la densité et de la taille des boucles de dislocation que nous avons évalués pour différentes doses d'irradiation aux ions sur le matériau Zy-4/Cr_{12} recristallisé et Zy-4/$Cr_{2,5}$ (voir paragraphe IV-2-2). L'(Équation IV-10 semble bien vérifiée puisque, aux incertitudes de mesures près, il existe une relation de proportionnalité entre la dureté mesurée en nano-indentation et la racine carré du produit de la densité et de la taille des boucles de dislocation.

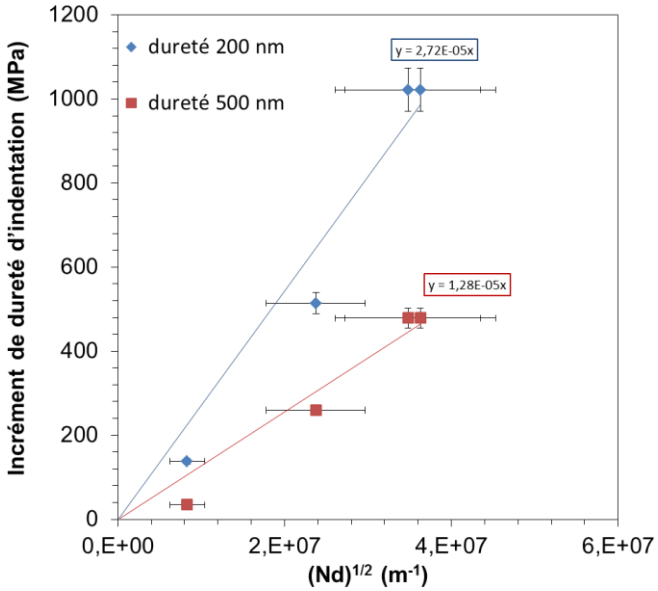


Figure IV-27 : Evolution de l'incrément de dureté d'indentation *HIT* en fonction du carré du produit de la densité et de la taille des boucles de dislocation

A partir des coefficients directeurs des droites de la Figure IV-27, on peut en déduire un encadrement du « coefficient d'ancrage » des dislocations sur les boucles de dislocation. Pour un monocristal de chrome μ=115 GPa [12] et b= 2,42 Å. La valeur de la constante C est choisie à 3 [16,17-18]. Ainsi, pour une profondeur d'indentation de 200 nm, la force d'ancrage des boucles est égale à 0,16. Cette dernière est égale à 0,08 pour une profondeur d'indentation de 500 nm.

Il est important de noter qu'habituellement, la relation entre la limite d'élasticité et la dureté est appliquée pour des duretés acquises par microdureté [18]. Dans le cas de la nano-indentation, nous obtenons un ordre de grandeur du « coefficient d'ancrage » plutôt qu'une valeur unique puisque la dureté mesurée varie en fonction de la profondeur indentée (effet de taille d'empreinte).

A retenir

SYNTHESE DE L'EVOLUTION DU REVETEMENT DE CHROME APRES IRRADIATION AUX IONS

Les différents revêtements étudiés présentent à l'état brut de réception une variabilité d'épaisseurs, comprises entre 0,6 et 12 µm. Ils présentent également des microstructures qui diffèrent par :

- *leurs morphologies de grains : grains équiaxes et fins proche de l'interface et colonnaires en s'en éloignant ;*
- *leurs tailles de grain, comprises entre 0,1 µm à quelques microns ;*
- *leurs textures cristallographiques, avec prédominance d'une texture <200> ;*
- *leurs contraintes internes compressives, de quelques centaines de MPa en moyenne dans l'épaisseur.*

Les états de surface et les épaisseurs des revêtements sont homogènes et présentent généralement très peu de défauts (fissures, boursoufflures…).

A une échelle plus fine, avant irradiation, on a pu mettre en évidence la présence de défauts intragranulaires de type boucles de dislocation. La présence de ces défauts proviendrait du procédé de dépôt énergétique du revêtement. Une étude préliminaire de la nature de ces boucles conduit à la mise en évidence de boucles de vecteurs de Burgers (a/2)<111> et de types lacunaire et interstitiel.

Une relaxation partielle des contraintes internes a été observée après recuit à 400°C pendant 8 heures et l'irradiation aux ions ne conduit pas à une évolution additionnelle de cet état de contraintes.

En ce qui concerne l'évolution des boucles de dislocation après irradiation, on note une saturation de la densité des boucles pour un dommage compris entre 1 et 3 dpa. La densité à saturation atteint une valeur de l'ordre de 2.10^{23} m^{-3}. La taille des boucles est globalement inférieure à 10 nm toutes irradiations confondues, même si une légère tendance à l'augmentation de leur diamètre a été observée avec la dose. La densité de ces défauts a pu être corrélée au durcissement du revêtement, évalué par nano-indentation instrumentée effectuée à différentes profondeurs. Le durcissement observé sature à partir d'un dommage de 2,3 dpa correspondant à une fluence de $5,4.10^{14}$ $ions.cm^{-2}$.

Références biliographiques – Chapitre IV

1. J.C. Brachet, A. Billard, F. Shuster, M. Le Flem, I. Idarraga-Trujillo, M. Le Saux, F. Lomello, Gaines de combustible nucléaire, procédés de fabrication et utilisation contre l'oxydation, Brevet Français FR 3025929B, 23/09/2014
2. C. Gautier, J. Machet, *Effect of deposition parameters on the texture of chromium films deposited by vacuum arc evaporation*, Thin Film Solid **289** (1996) 34-38
3. J. Pina, A. Dias, M. François, J.L. Lebrun, *Residual stresses and crystallographic texture in hard-chromium electroplated coatings*, Surface and Coatinds Technology **96** (1997) 148-162
4. A. Le Priol, E. Le Bourhis, P.O. Renault, P. Muller, H. Sik, *Influence des contraintes résiduelles et de la texture sur les propriétés mécaniques des films minces de Cr élaborés par pulvérisation cathodique RF*, Matériaux & Techniques **101**, 307 (2013)
5. A. Ferrec, Dépôt et caractérisation de métaux et de nitrures à base de chrome par pulvérisation magnétron pulsée (HiPIMS) , Thèse : Nantes - Université de Nantes, 2013
6. C. Meneau, P. Goudeau, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, J.C. Pommier, *Caractériasation structurale et contraintes résiduelles de films d'Al N par diffraction des rayons-X*, Journal de Physique IV **8** (1998) 153-161
7. A. Aitkaliyeva, J.W. Madden, B.D. Miller, J.I. Cole, *Implementation of focused ion beam (FIB) system in characterization of nuclear fuels and materials*, Micron **67** (2014) 65–73
8. R.B. Adamson, *Effects of Neutron Irradiation on Microstructure and Properties of Zircaloy*, ASTM Special Technical Publication **1354** (2000) 15-31
9. M.J. Makin, F. J. Minter, *Irradiation hardening in copper and nickel*, Acta Metallurgica **8** (1960) 691-699
10. A. Pertuz, L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : Dureté, ténacité et adhérence, Thèse : Lille- Université de Lille, 2003
11. W. D . Nix, H. Gao, *Indentation size effect in crystalline materials : a law for strain gradient plasticity*, Journal of Materials and Physics of Solids **46** (1998) 411
12. D. Wu, Junyan Zhang, J.C. Huang, H. Beid, T.G. Nieh, *Grain-boundary strengthening in nanocrystalline chromium and the Hall–Petch coefficient of body-centered cubic metals*, Scripta Materialia **68** (2013) 118–121
13. G.S. Was, Fundamentals of Radiation Materials Science (Metals and Alloys), Springer Verlag, 2007
14. G. I. Taylor, *Plastic strain in Metals*, Journal of the Institute of Metal **62** (1938) 307
15. M.J. Marcinkowski, H.A. Lipsitt, *The plastic deformation of chromium at low temperatures*, Acta Metallurgica **10** (1962) 95-110
16. R. Rodriguez, I. Gutierrez, *Correlation between nanoindentation and tensile properties Influence of the indentation size effect*, Materials Science and Engineering **A361** (2003) 377–384
17. J.T. Busby, M.C. Hash, G.S. Was, *The relationship between hardness and yield stress in irradiated austenitic and ferritic steels*, Journal of Nucler Matererials **336** (2005) 267-278
18. D. Tabor,The Hardness of Metals, Clarendon Press, Oxford, 1951
19. T. Ganne, J. Crepin, S. Serror, A. Zaoui, *Cracking behavior of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates*, Acta Materialia **50** (2002) 4149–4163
20. T. Fujihana, Y. Okabe, M. Iwaki, *Microstructure and Mechanical Properties of High Dose Nitrogen implanted Iron, Chromium and Titanium Sheets*, Materials Science and Engineering A **115** (1989) 291-295

Chapitre V - Évolution sous irradiation de l'interface zircaloy-4/ chrome de « première génération »

V.1/ Etude de l'interface avant irradiation 128
V.1.1/ Analyses chimiques de l'interface 129
V.1.2/ Analyse structurale dans la zone enrichie en fer 135
V.1.3/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/chrome 139
V.1.4/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/zirconium 143
V.1.5/ Analyse structurale de l'interface zirconium/chrome 145
V.2/ Etude de l'interface après irradiation d'un matériau massif 149
V.2.1/ Rappel des conditions d'irradiation et microstructure 149
V.2.2/ Analyse chimique de l'interface après irradiation aux ions 149
V.2.3/ Analyse structurale des phases de Laves à l'interface après irradiation aux ions 150
V.2.4/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/chrome après irradiation aux ions 153
V.2.5/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/zirconium après irradiation aux ions 154
V.3/ Etude de l'interface après irradiation sur une lame FIB 156
V.4/ Discussion : évolution sous irradiation de l'interface « première génération » 158
V.4.1/ Interface Zr/phases de Laves/Cr avant irradiation 158
V.4.2/ Interface Zr/phases de Laves/Cr après irradiation aux ions 166

Dans ce chapitre et le suivant, nous nous intéressons aux éventuelles évolutions microstructurales et microchimiques de la structure de l'interface Zy-4/chrome avant et après irradiations aux ions. En effet nous avons vu dans le chapitre bibliographique que, du fait du dommage créé par l'irradiation, on pouvait s'attendre à différents phénomènes potentiels tels que :

- une accélération de la diffusion du chrome dans le substrat du fait de la création d'un grand nombre de défauts ponctuels lacunaires. Ceci peut alors conduire d'un point de vue pratique à une consommation accélérée du revêtement ;
- une modification de la cohésion de l'interface par potentielle formation/dissolution/amorphisation de phases intermétalliques pouvant apparaitre/disparaitre à l'interface. En effet, le diagramme d'équilibre de la Figure II-34 prédit la formation à l'équilibre d'une unique phase intermétallique $ZrCr_2$ de type « C15 » entre le chrome pur et le zirconium pur. De manière générale, l'enjeu macroscopique est le maintien d'une adhérence suffisante du revêtement après irradiation afin de minimiser le risque de desquamation en service.

Pour ces études, deux interfaces issues de paramètres de dépôt différents ont été étudiées. Ces paramètres de dépôts influencent les microstructures des revêtements en termes de taille de grains, de texture et de contraintes internes. Comme nous le verrons, ceci conduit à des structures et des chimies d'interface différentes pouvant conduire à des évolutions distinctes sous irradiation.

Dans ce premier chapitre, le revêtement dit de « première génération », d'épaisseur de 2,5 µm et issu du procédé de laboratoire, est présenté avant et après irradiation aux ions. Les matériaux irradiés seront présentés par ordre de dommage croissant.

V.1/ ETUDE DE L'INTERFACE AVANT IRRADIATION

Suivant notre démarche multi-échelles, l'interface de «première génération » a été, dans un premier temps, observée en micrographie optique (Figure V-1). Aucun défaut du revêtement (délamination ou fissuration) n'est observé à cette échelle et on a pu confirmer une bonne homogénéité de l'épaisseur du revêtement (épaisseur de 2,5 ± 0,2 µm). Par ailleurs pour ces revêtements de « première génération », les conditions de dépôt ont conduit à une recristallisation du substrat en zircaloy-4. Ceci indique que, durant la phase de dépôt, le substrat aurait vu une température supérieure à 450-500°C.

Ensuite, cette interface a été observée en électrons rétrodiffusés au MEB-FEG (Figure V-2a). Les observations confirment l'absence de défauts de décohésion ou de fissuration. Cependant, des cavités nanométriques du côté du dépôt de chrome sont observées à l'interface (indiquées par des flèches vertes sur la Figure V-2a). Ces dernières pourraient être dues à un effet Kirkendall. À la température de dépôt du revêtement, la diffusion du chrome dans le zirconium serait plus rapide que celle du zirconium dans le chrome conduisant à une surconcentration de lacunes à l'interface. Ces dernières, en se regroupant, finissent par former des cavités, visibles à l'échelle du MEB-FEG. Enfin, l'interface est observée au MET après préparation d'une lame FIB. La Figure V-2b présente l'interface chrome/ Zircaloy-4 à faible grandissement. La présence des cavités a également été confirmée. On remarque à l'interface la présence d'une fine couche contrasté d'environ 50 nm en contact direct avec les grains de chrome. Cette couche est délimitée sur les côtés par des pointillées jaunes.

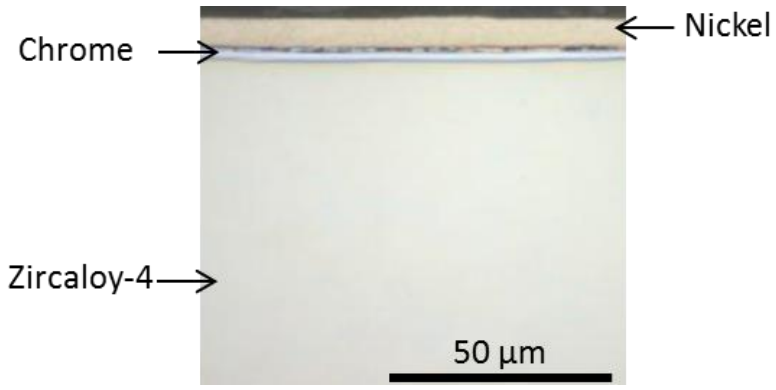
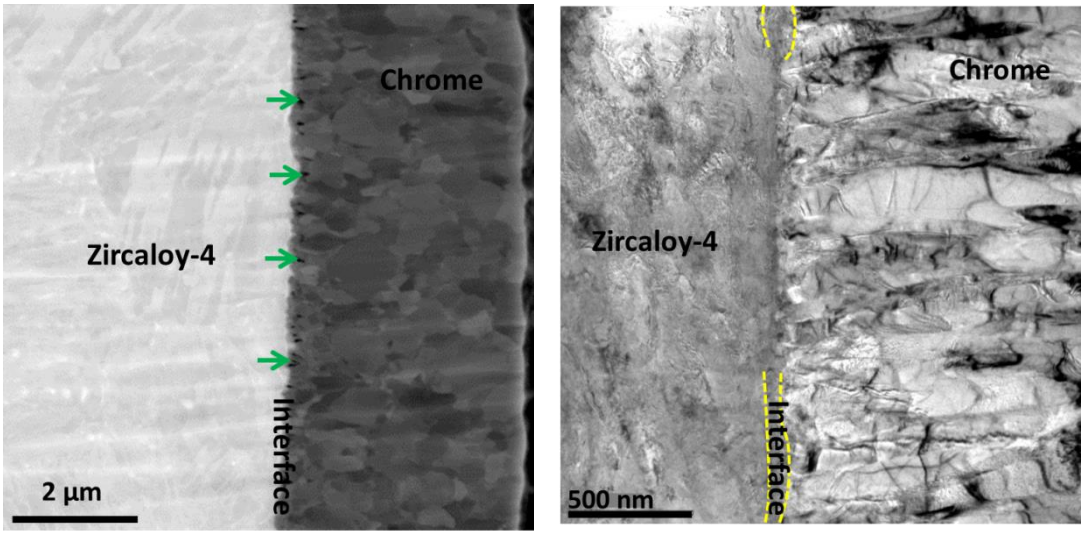


Figure V-1: Micrographie optique du revêtement de chrome de "première génération" (état de réception, brut de dépôt)



a) b)

Figure V-2 : Interface de « première génération » (a) Micrographie MEB (b) Micrographie MET (état de réception, brut de dépôt)

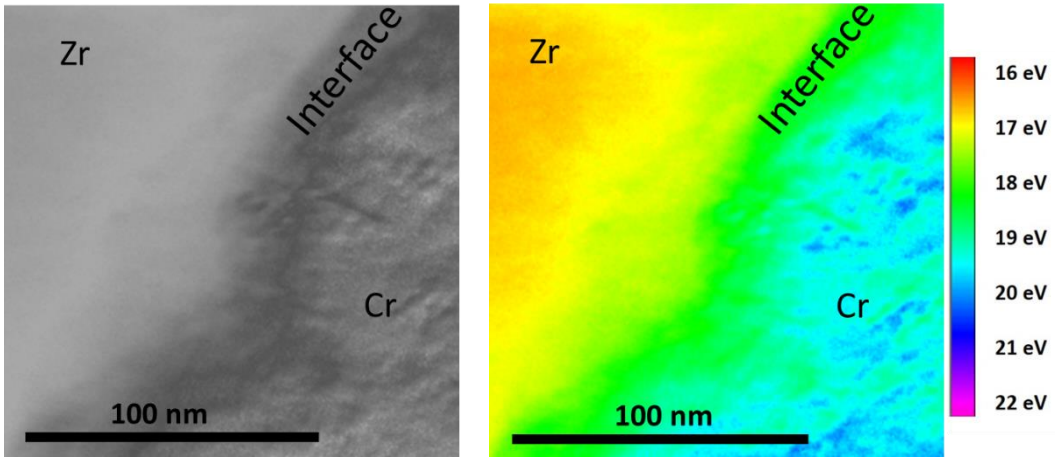
Afin de mieux comprendre la nature de cette couche, nous nous intéressons, dans la partie qui suit, aux aspects micro-chimiques.

V.1.1/ Analyses chimiques de l'interface

Analyses par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La Figure V-3b présente une cartographie des plasmons de l'interface Zr/Cr. Les plasmons sont des quasi-particules résultant de l'interaction des électrons incidents avec les électrons de valence des éléments chimiques en présence. L'énergie des plasmons étant proportionnelle à la densité d'électrons de valence par volume de maille, une variation de cette dernière est donc révélatrice d'une modification de la structure cristalline et/ou d'une modification de la composition chimique locale.

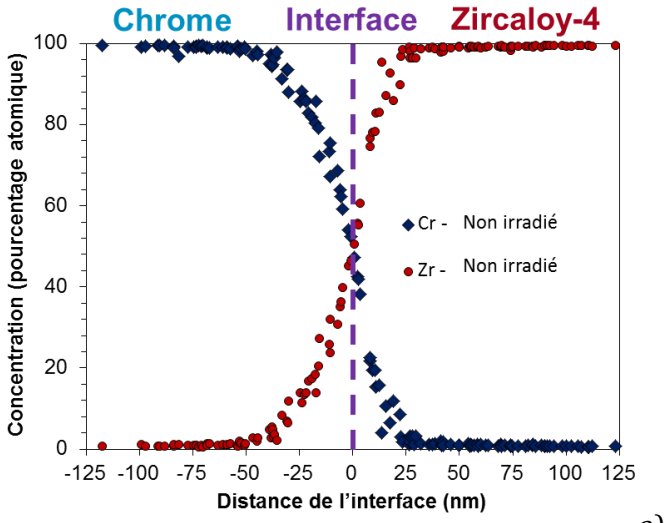
Sur la cartographie, apparait en jaune l'alliage de zirconium à une énergie d'environ 17 eV et en bleu le chrome avec une énergie d'environ 20 eV. En revanche à l'interface, on observe une zone d'énergie intermédiaire d'environ 18 eV, apparaissant en vert. Cette zone présente une épaisseur d'environ 50 nm et correspond bien à la fine couche contrastée observée sur la Figure V-2b. Ceci semble montrer que l'interface n'est pas abrupte et révèle soit la formation d'une nouvelle phase et/ou une composition chimique particulière à l'interface.



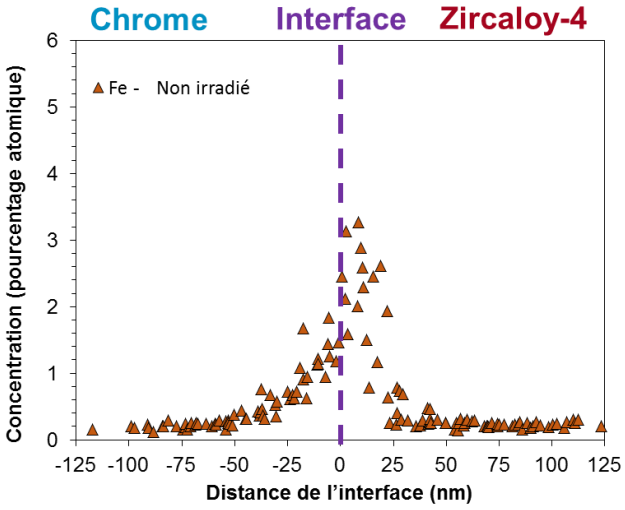
a) b)

Figure V-3: (a) Image de la zone analysée (b) Cartographie de l'énergie des plasmons à l'interface Zr/Cr

Afin d'identifier plus précisément la composition de l'interface, au moins dix profils chimiques par EDS ont été réalisées à travers cette dernière (Figure V-4a et b).



a)



b)

Figure V-4 : Superposition de profils chimiques effectués à travers l'interface (a) du chrome et du zirconium (b) du fer

Les profils (Figure V-4a), de forme évasée, pourraient faire penser à un phénomène d'interdiffusion entre le chrome et le zirconium. Cette interdiffusion s'étendrait sur environ 75 nm. Par ailleurs, on note aussi (Figure V-4b) un enrichissement en fer à l'interface de l'ordre de 2 à 3% atomique (relativement aux concentrations de Zr et Cr) et s'étendant sur environ 50 nm.

Au regard du profil Zr/Cr (Figure V-4a), la définition rigoureuse de la position de l'interface Zy-4/Cr (c'est-à-dire : position initiale de l'interface correspondant aux tous premiers stades du dépôt) n'est pas triviale. En effet, on peut considérer que l'interface (initiale) se trouve du côté chrome lorsque la concentration diffère de 100% (Figure V-5a) ou du côté zirconium (Figure V-5c) ou encore à la position où les concentrations sont égales (Figure V-5b).

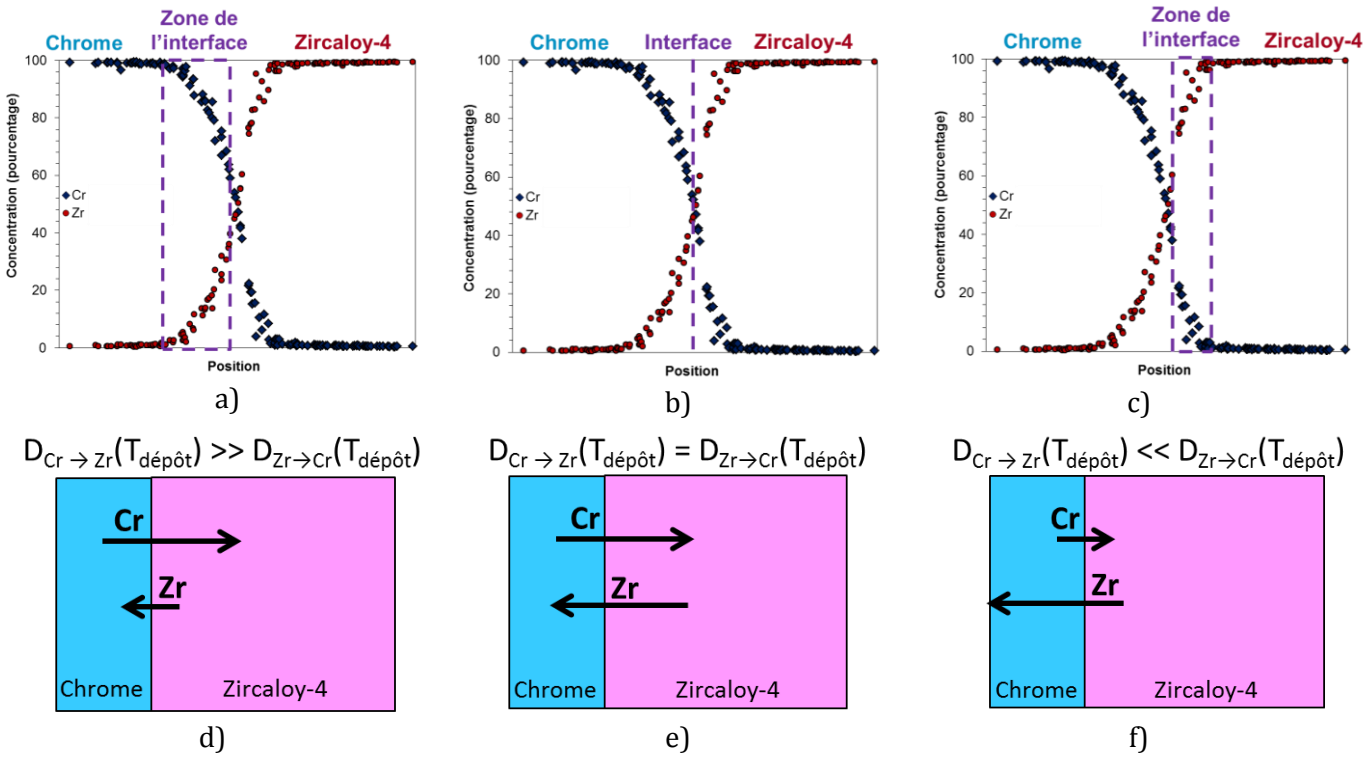


Figure V-5 : Position initiale possible de l'interface sur les profils chimiques de Cr/Zr (a) cas $D_{Cr \to Zr} \gg D_{Zr \to Cr}$ (b) cas $D_{Cr \to Zr} = D_{Zr \to Cr}$ (c) cas $D_{Cr \to Zr} \ll D_{Zr \to Cr}$ et schéma de la diffusion à l'interface pour (d) cas $D_{Cr \to Zr} \gg D_{Zr \to Cr}$ (e) cas $D_{Cr \to Zr} = D_{Zr \to Cr}$ (f) cas $D_{Cr \to Zr} \ll D_{Zr \to Cr}$

En pratique pour déterminer la position initiale de l'interface, il faut comparer les coefficients de diffusion du chrome dans le zirconium et du zirconium dans le chrome (et les solubilités respectives du Cr dans le Zr et du Zr dans le Cr), à la température de dépôt. Sachant que, d'après le diagramme de phases binaires Zr-Cr (Figure II-34), les solubilités respectives de Zr dans Cr et Cr dans Zr sont très faibles (et du même ordre) on peut simplement raisonner (qualitativement) à partir des coefficients de diffusion.

Trois cas limites peuvent être alors considérés :

- Cas où $D_{Cr \to Zr} \gg D_{Zr \to Cr}$ c'est-à-dire qu'au cours du dépôt, le chrome a diffusé plus rapidement dans le zircaloy-4 que le zirconium dans le revêtement de chrome (Figure V-5d). La position initiale de l'interface se situerait alors dans la zone d'interdiffusion de Cr côté chrome (appelée « zone d'interface » sur la Figure V-5a).
- Cas où $D_{Cr \to Zr} \sim D_{Zr \to Cr}$ c'est-à-dire qu'au cours du dépôt, le chrome aurait diffusé aussi rapidement dans le zircaloy-4 que le zirconium dans le revêtement de chrome (Figure V-5e).

La position initiale de l'interface se trouverait alors à la position où la concentration de chrome est égale à celle du zirconium (Figure V-5b).

- Cas où $D_{Cr\rightarrow Zr} \ll D_{Zr\rightarrow Cr}$ c'est-à-dire qu'au cours du dépôt, le chrome a diffusé plus lentement dans le Zircaloy-4 que le zirconium dans le revêtement de chrome (Figure V-5f). La position initiale de l'interface se trouverait alors dans la zone d'interdiffusion de Zr du côté du Zircaloy-4 (appelée « zone d'interface » sur la Figure V-5c).

Cependant, aucune donnée n'a été trouvée pour la diffusion du zirconium dans le chrome. Il nous est ainsi difficile d'estimer la position initiale de l'interface. Notons qu'expérimentalement, nous avons tout de même un indice qui nous mène à penser que $D_{Cr\rightarrow Zr} \gg D_{Zr\rightarrow Cr}$. En effet, la présence de cavités proches de l'interface côté chrome nous permet de penser que d'après l'effet Kirkendall, les atomes de chrome diffuseraient plus rapidement dans le zirconium laissant alors derrière eux une quantité importante de lacunes menant à la formation des cavités par coalescence.

Ainsi, la position initiale de l'interface devrait se trouver plutôt dans la zone définie par le cas $D_{Cr\rightarrow Zr} \gg D_{Zr\rightarrow Cr}$ (Figure V-5a et d). Cependant, pour la suite de l'étude et afin de pouvoir suivre une éventuelle évolution spatiale des profils initiaux « d'interdiffusion Cr/Zr », nous décidons, après corrélation spatiale entre images STEM et EDS de définir la position initiale à l'état de réception de l'interface à 50% de chrome et de zirconium, soit proche du cas $D_{Cr\rightarrow Zr} \sim D_{Zr\rightarrow Cr}$ (Figure V-5b et e).

Par rapport à cette position, on remarque alors sur la Figure V-4b que la ségrégation de fer se situe du côté de l'alliage Zy-4.
On peut d'ores et déjà conclure que la fine couche contrastée observée par imagerie MET conventionnelle et par cartographie des plasmons correspond à une zone composée de zirconium, de chrome et enrichie de quelques pourcents atomiques de fer.

Cependant, il est important de noter que cette légère ségrégation en fer fluctue le long de l'interface comme le montre la Figure V-6. On observe une ségrégation allant de moins de 1% massique à 3% massique selon les positions considérées.

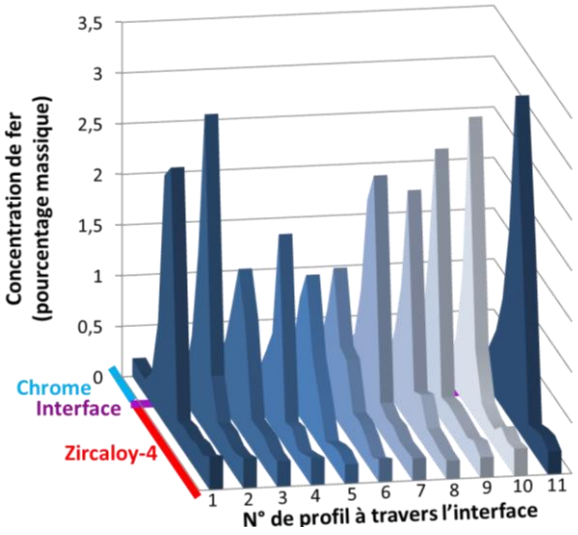


Figure V-6 : Présentation des différents profils de fer réalisés le long de l'interface

En dépit de leur résolution spatiale limitée, des analyses à la microsonde confirment la présence de fer tout le long de l'interface Zy-4/Cr de l'échantillon (Figure V-7). On observe, sur la cartographie X, une zone claire très fine correspondant à un faible enrichissement local en fer à l'interface Zy-4/Cr. On

note de plus que la cartographie révèle la présence de phases de Laves caractéristiques, ayant précipité dans le substrat Zy-4. Ces précipités sont de potentielles sources de fer. Cependant, notons que la taille de la sonde d'analyse est de 1 μm^3. Chaque « pixel » correspondant à un pas d'analyse de 0,1 µm représente en fait une « moyenne » de concentration selon un volume typique analysé de 1 μm^3. Or, la zone enrichie en fer telle qu'observée au MET est de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur seulement. Ainsi, l'enrichissement en fer de l'interface observé en microsonde apparait plus large en épaisseur qu'il ne l'est en réalité. Par ailleurs, la concentration de fer locale mesurée à la microsonde à l'interface Zy-4/Cr est inférieure à la concentation réelle du fait d'une convolution des contributions respectives de Zr et Cr, de part et d'autre de la zone « d'interdiffusion » telle qu'observée précédemment au MET.

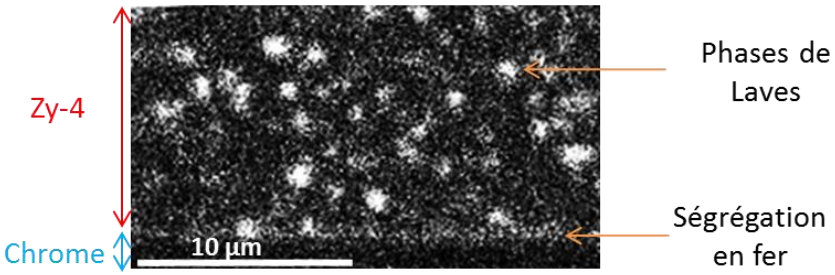


Figure V-7: Cartographie X sur une interface de « première génération » du fer

Analyses par Sonde Atomique Tomographique (SAT)

Pour parfaire la description microchimique de l'interface à une échelle quasi-atomique, une « pointe » destinée à des analyses à la Sonde Atomique Tomographique (SAT) a été réalisée à l'interface. Notons que, du fait de la zone visée, d'épaisseur submicronique, cela a nécessité plusieurs tentatives avant d'obtenir une pointe localisée plus ou moins à l'interface). La Figure V-8a présente le volume reconstruit de la seule pointe SAT évaporée jusqu'à l'interface Cr/Zr. Cette pointe a été prélevée par FIB dans le matériau « première génération ». Les paramètres utilisés pour évaporer la pointe et la méthode de reconstruction sont fournis en Annexe A dans la partie dédiée à la SAT. Un bilan succinct de l'ensemble des campagnes d'essais réalisées y est également présenté.

Le sommet de la pointe a donné principalement lieu à l'évaporation du chrome. Puis, il y a eu détachement d'un morceau massif, correspondant sur la Figure V-8a à une brusque augmentation du diamètre reconstruit. La fin du volume est riche en fer, en zirconium et en étain. Le volume total représente environ 2 millions d'ions sur une hauteur estimée à 35 nm (en l'absence de critère géométrique, il n'a pas été possible d'optimiser la reconstruction, il faut donc considérer les distances reconstruites avec beaucoup de prudence).

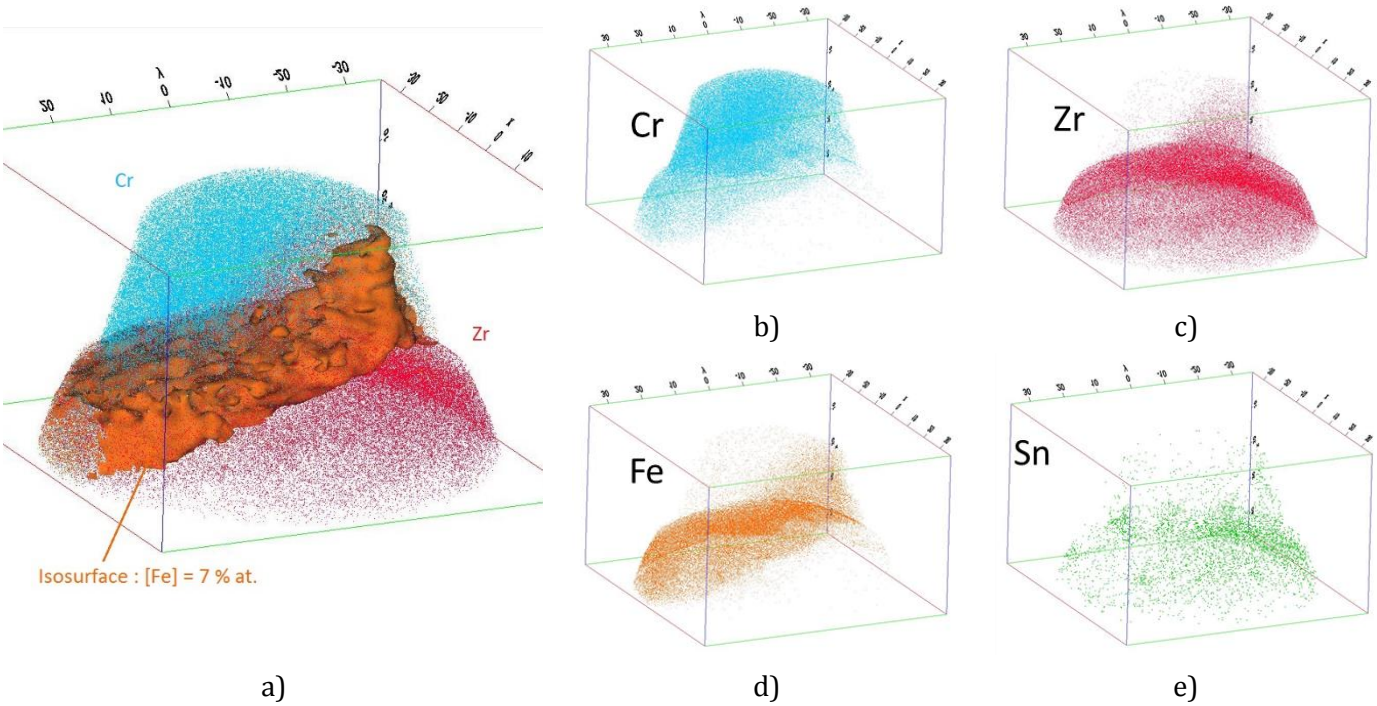


Figure V-8 : Volume reconstruit (V= 50 nm x 50 nm x 35nm) d'une pointe SAT (a) avec le chrome, le zirconium et l'iso-surface de fer à 7% atomique (b) chrome (c) zirconium (d) fer (e) étain

Malgré les difficultés liées à l'implantation en gallium (Figure V-9) [4] et à la rupture partielle de la pointe, des interprétations ont été réalisées sur cet unique volume SAT présentant l'interface. Ainsi une isosurface a été tracée sur la Figure V-8, correspondant à une teneur en fer égale à 7% atomique. Cette teneur (arbitraire) est largement supérieure à la concentration en fer dans le Zy-4 [5]. On confirme ainsi l'enrichissement en fer (jusqu'à au moins 7% atomique) à l'interface Cr/Zr.

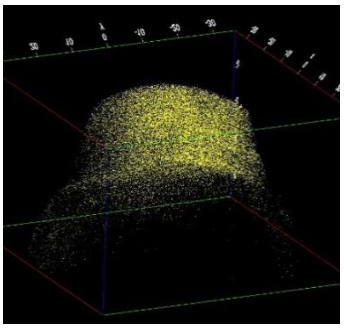
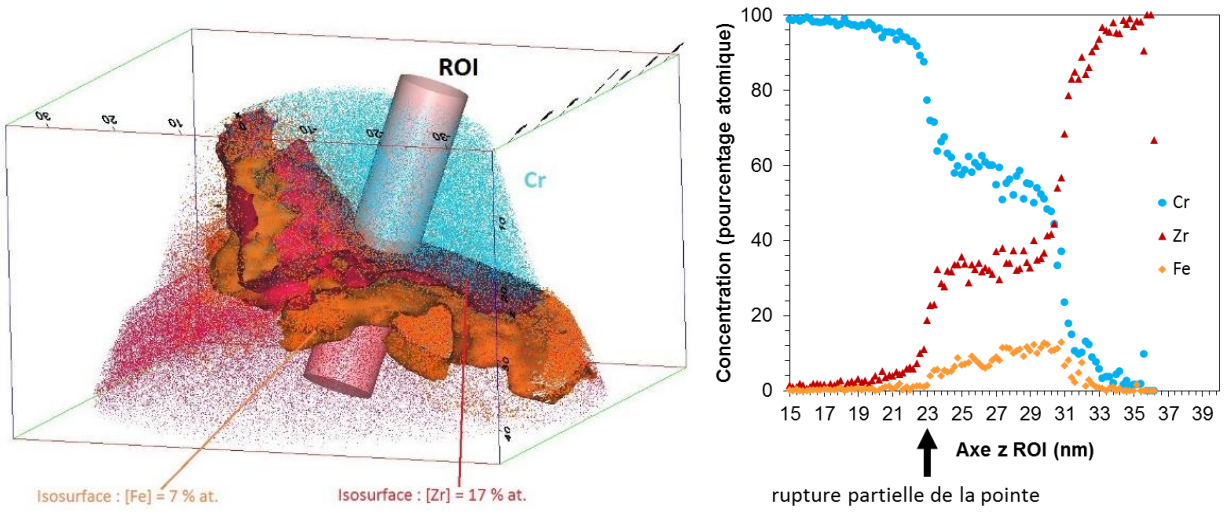


Figure V-9 : Répartition du gallium dans la pointe reconstruite

La Figure V-10a présente la reconstruction de la pointe avec des isosurfaces de Zr à 17% atomique et de Fe à 7% atomique. Sur cette figure, un cylindre d'intérêt (appelé Region Of Interest - ROI) a été positionné pour tracer un profil chimique 1D à travers l'interface. Les concentrations en Cr, Zr et Fe, dont la somme est normalisée à 100%, sont représentées sur la Figure V-10b, en fonction de la coordonnée z du ROI. On considèrera que la position z = 23 nm (+/- quelques nm), correspondant à [Zr] = 17 % atomique, indique la zone de rupture de la pointe et que les concentrations dans cette zone ne sont pas fiables. En dehors de cette zone, d'autres précautions sont à prendre pour interpréter ce profil. Il faut en particulier remarquer que le cylindre d'intérêt sélectionné n'est pas parfaitement perpendiculaire à l'interface, ce qui peut artificiellement étirer la zone d'interdiffusion. Ainsi, nous nous attacherons peu aux distances affichées sur les profils issus de la SAT. En ce qui concerne les

concentrations, l'analyse ne sera pas quantitative pour chaque élément mais nous pourrons considérer que les ratios entre éléments sont raisonnablement quantitatifs.



a) b)

Figure V-10 : (a) Reconstruction de la pointe présentant l'interface Zy-4/ Cr et le cylindre ROI investigué (b) Profils Cr, Zr, Fe obtenus selon l'axe z du ROI

On observe sur la Figure V-10b, entre 23 nm et 33 nm, l'existence d'un « pseudo-plateau » pour lequel il existe un ratio entre les compositions en Cr, Zr, et Fe relativement constant. Cette analyse SAT tendrait donc à montrer qu'à l'échelle atomique à l'interface Cr/Zy-4, il existe une ou des couche(s) d'épaisseur nanométrique présentant une composition en Cr, Zr et Fe définie. Ce résultat est en contradiction avec les profils EDS en Figure V-4, où un profil semblable a de l'interdiffusion avait été observé entre le Cr et le Zr. Ceci sera plus amplement discuté ultérieurement.

À retenir

Les analyses chimiques locales par MET et par SAT de l'interface Cr/Zy-4 d'un revêtement de « première génération » montrent une « interdiffusion » du chrome et du zirconium sur plusieurs dizaines de nanomètres ainsi qu'un enrichissement local en fer. La cartographie des plasmons suggère la formation d'une ou plusieurs nouvelles phases, dans la zone enrichie en fer, dont les structures restent à étudier.

Les analyses microstructurales au MET en Haute Résolution (HR) présentées dans les parties suivantes vont nous permettre de mieux caractériser les couches nanométriques apparemment présentes à l'interface Cr/Zy-4, c'est à dire dans la zone dite « d'interdiffusion » Cr/Zr.

V.1.2/ Analyse structurale dans la zone enrichie en fer

A présent, nous proposons d'observer la structure de la zone enrichie en fer au MET en Haute Résolution (HRTEM). Les méthodes d'analyses des structures atomiques ont été expliquées dans le Chapitre III -.

Une zone appelée Zone A comprenant la zone enrichie en fer et l'interface avec le chrome est étudiée. Dans la région enrichie en fer quatre zones ont été analysées et correspondent aux zones encadrées (Figure V-11a). Deux structures notées 1 et 2 ont été identifiées dans ces quatre zones. L'indexation de la Transformée de Fourier (FFT) de la structure 1 (Figure V-11b) permet d'identifier une structure cubique à faces centrées (cfc) en axe de zone $[\bar{3}\bar{3}2]$ alors que la structure 2 (Figure V-11c) est

hexagonale compacte (hcp) d'axe de zone $[1\bar{2}1\bar{3}]$. L'analyse chimique présentée précédemment dans cette zone a montré que la phase serait composée de Zr, Cr et d'un peu de fer.

Or, d'après la littérature, ces élément forment des phases types phases de Laves de structures hexagonales compactes (appelées C14) et cubiques à faces centrées (appelées C15). La phase C14 a une composition $Zr(Fe,Cr)_2$ et a pour paramètres de maille a=0,503-0,507 nm et c=0,820 – 0,827nm. Les phases cubiques faces centrées sont de type $ZrCr_2$ ou $ZrFe_2$ de paramètres de maille a=0,709 – 0,721 nm [1]. Pour cette structure, nous avons observé dans notre cas une substitution possible des atomes de Fe et de Cr, ne donnant donc pas lieu à des phases $ZrCr_2$ ou $ZrFe_2$ mais plutôt à des phases $Zr(Fe,Cr)_2$.

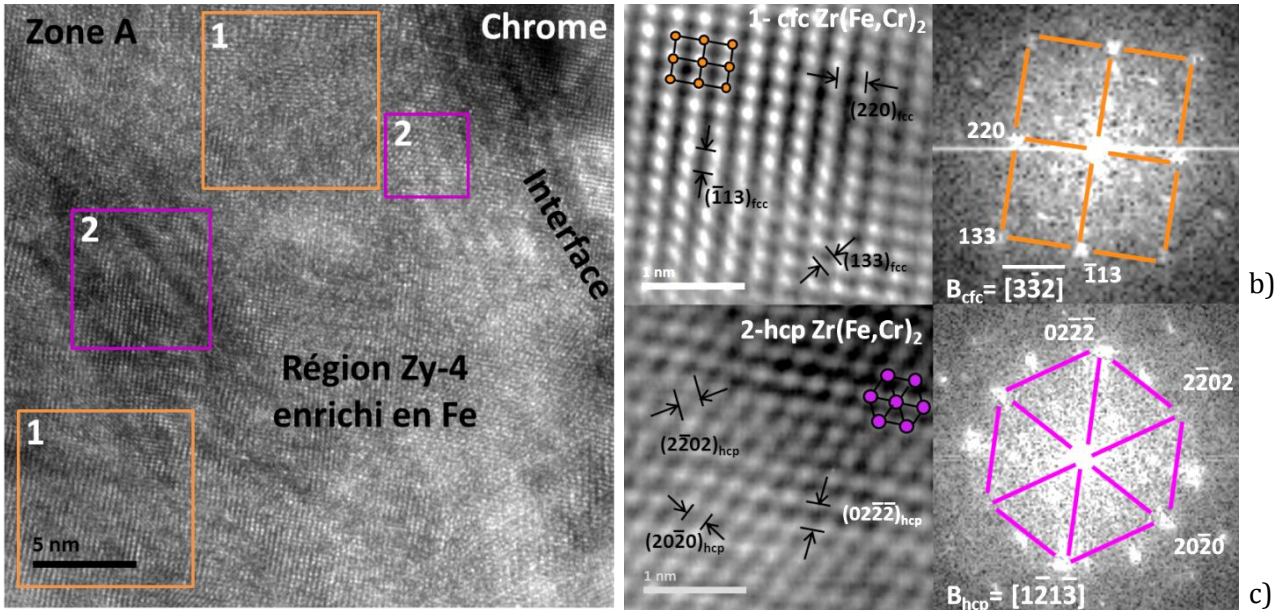


Figure V-11 : (a) Micrographie HR de la zone A (b) Micrographie HR de la phase $Zr(fe,Cr)_2$ C15 cfc et Transformée de Fourrier (FFT) associée (c) Micrographie HR de la phase $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 hcp et FFT associée

Le Tableau V-1 compare les distances interplanaires calculées avec le paramètre de maille de la phase C15 pour la phase cubique faces centrées en axe de zone $[\overline{33}2]$ à celles mesurées à partir de la FFT. Une très bonne corrélation est trouvée pour un paramètre de maille a égale à 0,707 nm. Ce paramètre de maille est en accord avec la littérature. Cela confirme bien la présence de phases de Laves C15 cubique faces à centrées dans la zone enrichie en fer (notée 1 dans la Figure V-11a)

Tableau V-1 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT de la phase cfc $Zr(Fe,Cr)_2$ et celles calculées à partir du paramètre de maille a=0,70 nm

Indices (h,k,l)	**$(\bar{1}13)$**	**(133)**	**(220)**
Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,21	0,165	0,257
Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a= 0,707 nm***	0,213	0,162	0,249

De la même manière, le Tableau V-2 compare les distances interplanaires mesurées à partir de la FFT (Figure V-11c) à celles calculées pour une phase hexagonale compacte C14 en axe de zone $[1\bar{2}1\bar{3}]$. Une très bonne corrélation de ces distances est observée pour des paramètres de maille a=0,55 nm et c=0,87 nm. Ces paramètres sont légèrement supérieurs à ceux que l'on retrouve dans la littérature [1]. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela tels que une stoechiométrie spécifique (liée au ratio particulier Cr / Fe dans notre cas), des effets d'élasticité dans la structure imposant une légère

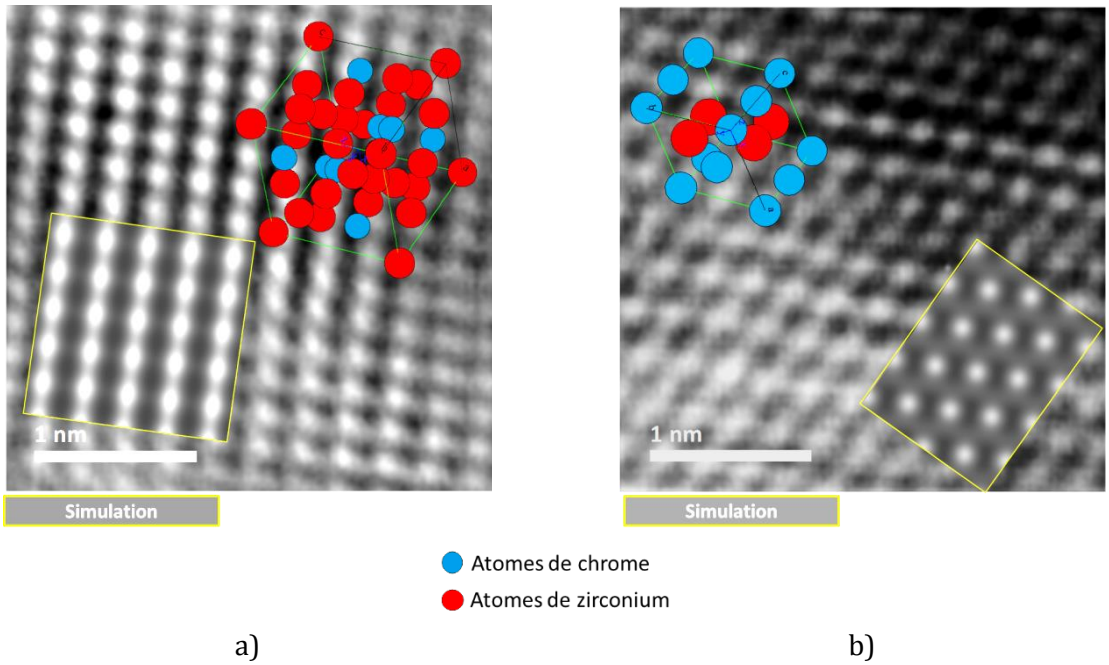
déformation du réseau cristallin ou l'état de contrainte, inconnu, de ces phases intermétalliques pouvant également déformer le réseau. Sur ce dernier point, on rappelle que des estimations, par DRX par la méthode des « $\sin^2(\psi)$ », (Chapitre IV, Tableau IV-4) des contraintes internes moyennées sur l'épaisseur totale du revêtement ont indiqué un état de contraintes compressif de plusieurs centaines de MPa. Cependant ces estimations « globales » ne permettent pas d'en déduire l'état de contrainte effectif des couches intercalaires intermétalliques nanométriques mais laissent supposer que ces couches d'interface pourraient être fortement contraintes. Néanmoins, malgré ces légers écarts, les paramètres de mailles correspondent bien à la phase de Laves C14 hexagonale compacte et confirme sa présence dans la zone enrichie en fer.

Tableau V-2 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT de la phase hcp $Zr(Fe,Cr)_2$ et celles calculées à partir des paramètres de maille a=0,55 nm et c=0,87 nm

Indices (h,k,i,l)	$(2\bar{2}02)$	$(20\bar{2}0)$	$(02\bar{2}\bar{2})$
Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,21	0,24	0,21
Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a= 0,55 nm et c= 0,87 nm***	0,209	0,238	0,209

Pour vérifier que les structures trouvées correspondent bien aux images HR expérimentales, nous comparons ces dernières à des images HR simulées à partir de structures théoriques. Pour rappel, la structure C14 est de type $P6_3/mmc$ avec les atomes de Zr en position 4f (0,33 ; 0,67 ;0,062) et Cr ou Fe en position 2a (0 ;0 ;0) et 6h (0,83 ;0,66 ;0,25). La stucture C15 est de type $Fd\bar{3}m$ avec les atomes de Zr en position 16d (0,625 ; 0,625 ; 0,625) et Cr ou Fe en position 8a (0,0,0).

La Figure V-12 présente la superposition des modèles atomiques et simulations de C14 et C15 sur les images HR expérimentales.



a) b)

Figure V-12 : Comparaison images HR simulées et expérimentales (a) Phase de Laves C15 en axe de zone$[\bar{3}\bar{3}2]$ (b) Phase de Laves C14 en axe de zone$[1\bar{2}1\bar{3}]$

La Figure V-12a présente la structure de la phase de Laves C15 orientée selon l'axe de zone zone $[\bar{3}\bar{3}2]$. On observe que la simulation HRTEM coïncide très bien avec l'image obtenue experimentalement.

Pour générer cette image simulée, nous avons utilisé les paramètres suivants : MET Jeol 2100 (Cs=0,5 mm^{-1} et Cc=1,1 mm^{-1}), une épaisseur de 6,61 nm et une défocalisation de -4,5 nm. La Figure V-12b correspond à la phase C14 orientée selon l'axe de zone $[1\bar{2}1\bar{3}]$. La simulation correspond également bien à l'image obtenue expérimentalement. Les paramètres choisis pour la simulation sont le MET Jeol 2100 (Cs=0,5 mm^{-1} et Cc=1,1 mm^{-1}), une épaisseur de 2,99 nm et une défocalisation de -10 nm.

Ainsi la zone enrichie en fer et proche de l'interface avec le chrome est une zone polystructurée C14 (hcp) et C15 (cfc).

La Figure V-13 présente l'interface entre la phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 (hcp) et C15 (cfc). La FFT de cette interface nous indique une relation d'orientation entre ces deux phases du type :

$$(220)_{cfc}\ //(20\bar{2}0)_{hcp},\ [\bar{3}3\bar{2}]_{cfc}\ //[1\bar{2}1\bar{3}]_{hcp}.$$

Du côté C15, on retrouve la structure cfc en axe zone$[\overline{3\bar{3}2}]$. La structure de l'interface avec la C14 est de type « Terraces Step Kink » avec des terasses selon les plans $(\bar{1}13)_{cfc}$ et des marches de différentes tailles selon les plans $(220)_{cfc}$. Du coté C14, on retrouve la structure hexagonale compacte en axe de zone $[1\bar{2}1\bar{3}]$. La structure de l'interface avec la C15 est plane et présente des facettes selon les plans $(2\bar{2}02)_{hcp}$ et les plans $(20\bar{2}0)_{hcp}$.

La définition de terrasses fait référence à la partie la plus étendue de l'interface, alors que la marche, de plus petite distance, sépare les parties étendues. Ce formalisme sera conservé pour toutes les descriptions d'interfaces de type « TSK ». Notons également qu'en l'absence d'images en mode High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM), permettant en Haute Résolution de différencier les atomes en fonction de leur numéro atomique, toutes les structures des interfaces présentées par la suite sont arbitraires.

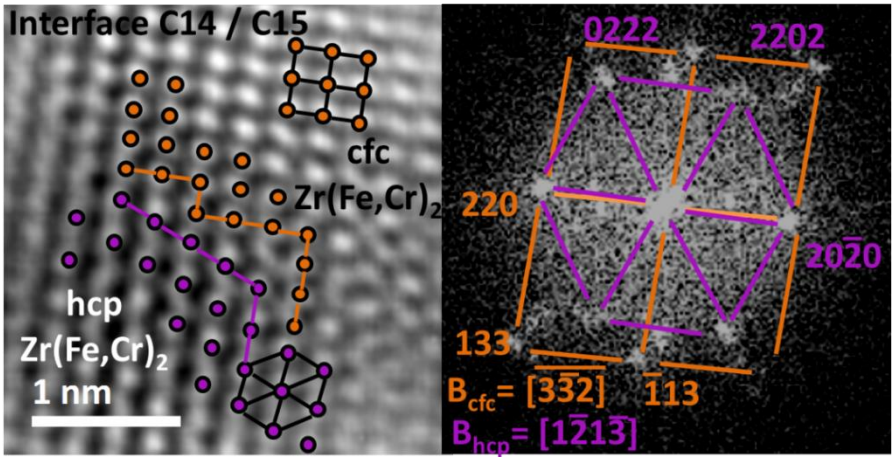


Figure V-13 : Micrographie Haute Résolution de l'interface entre les phases $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 (hcp) et C15 (cfc) et FFT associée

La zone polystructurée peut être considérée comme une alternance de nano-couches de phases de Laves C14 et C15 comme le suggère la Figure V-14.

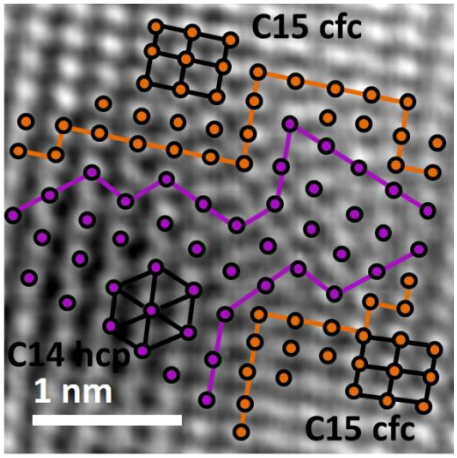


Figure V-14: Micrographie Haute Résolution de l'alternance des phases $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 (hcp) et C15 (cfc)

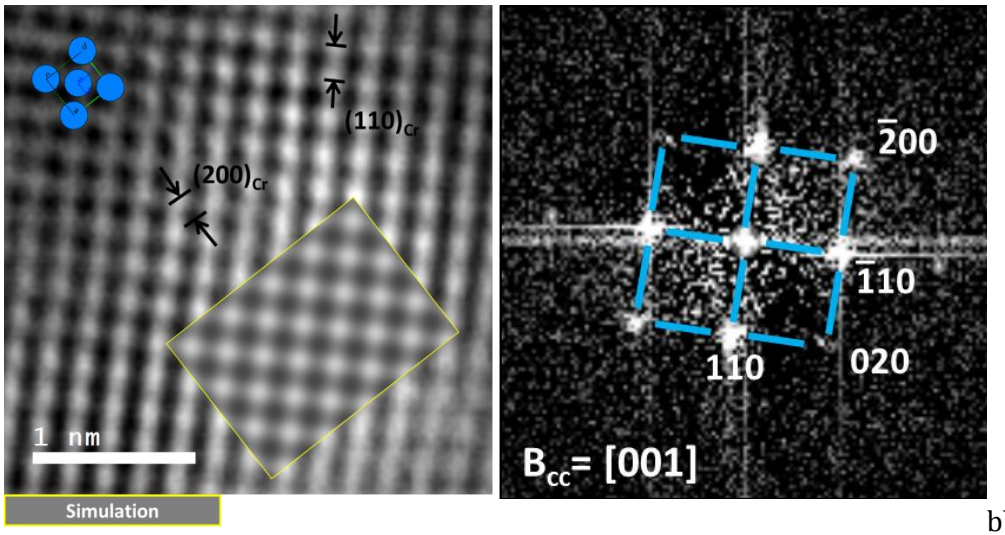
On remarque que l'épaisseur de ces couches mesure de l'ordre de 1 à 3 nm. De plus, en ce qui concerne la structure des interfaces, on remarque la continuité, à travers les deux interfaces (interface C15/C14 puis interface C14/C15), des plans atomiques $(220)_{cfc}$ de la phase C15 avec les plans $(20\bar{2}0)_{hcp}$ de la phase C14.

À retenir

En conclusion, la zone enrichie en fer avec une énergie de plasmons différente du chrome et du zirconium correspond à une zone présentant des alternances de couches nanométriques de phases de Laves de type $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 et C15. De fait, la présence de ces couches dans la région de l'interface suggère l'existence d'une interface phases de Laves / Cr côté Cr et phase de Laves / Zr à l'interface opposée.

V.1.3/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/chrome

Dans un premier temps, observons le chrome en Haute Résolution. La Figure V-15a présente la superposition de l'image HR expérimentale et simulée. Les paramètres de cette simulation sont le MET Jeol 2100 (Cs=0,5 mm^{-1} et Cc=1,1 mm^{-1}) avec une épaisseur de 0,56 nm et une défocalisation égale à 1,1 nm. La FFT de cette phase présentée Figure V-15b montre que le chrome est en axe de zone [001].



a) b)

Figure V-15 : (a) Comparaison image HR simulée et expérimentale pour le chrome en axe de zone [001] (b) Transformée de Fourrier (FFT) associée au chrome

Par ailleurs, la comparaison des distances interatomiques mesurées et calculées permet de trouver un paramètre de maille égale à a= 0,28 nm (Tableau V-3) en accord avec la littérature [2], où le paramètre de maille du chrome pur à 20°C serait égal à a=0,287 nm.

Tableau V-3 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT de la phase cc du chrome et celles calculées à partir du paramètre de maille a=0,28 nm

Indices (h,k,l)	**(200)**	**$(\bar{1}10)$**
Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,14	0,21
Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a= 0,28 nm***	0,14	0,198

On observe une fois de plus que la simulation coïncide parfaitement avec l'image expérimentale. La figure d'interférence selon la direction [001] correspond à la projection de toutes les colonnes atomiques du chrome.

On s'intéresse à présent à l'interface C14/Cr. Sur la Figure V-16, il s'agit de la zone libellée 3.

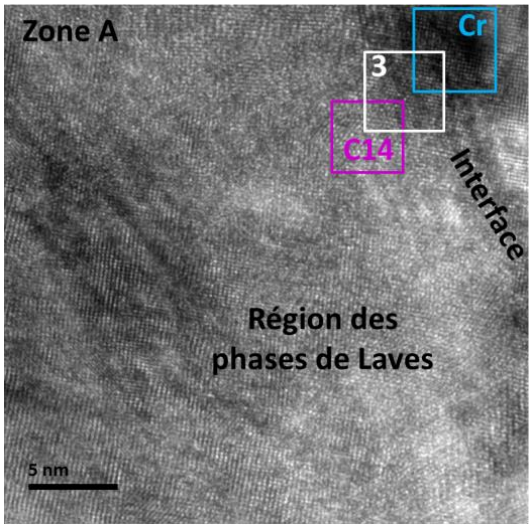


Figure V-16 : Micrographie MET positionnant l'interface C14/Cr sur la Zone A

La Figure V-17a et Figure V-18a présentent deux interfaces Cr/C14 en Haute Résolution. Dans les deux cas, nous observons une unique relation d'orientation :

$$(\bar{1}10)_{cc} //(0\bar{2}2)_{hcp}, [001]_{cc}//[1\bar{2}\bar{1}3]_{hcp}$$

Sur les deux structures, on observe d'une part, la phase de Laves C14 en axe de zone $[1\bar{2}\bar{1}3]$ et d'autre part le chrome en axe de zone [001]. Remarquons que les interfaces présentées ont été observées dans deux zones différentes mais correspondent à la même orientation de l'interface (observation dans les mêmes axes de zones) avec cependant une direction différente de l'interface. Les différences entre ces deux micrographies se trouvent donc au niveau de la structure des interfaces. Les Figure V-17b et Figure V-18b montrent une représentation schématique de ces interfaces.

Sur la Figure V-17a, deux interfaces peuvent être observées (encadrées par des pointillés jaunes) :

- La première interface (nommée interface 1) est orientée selon les directions (parallèles) $[110]_{Cr}$ et $[2\bar{1}\bar{1}1]_{C14}$. L'interface est contenue dans le plan $(\bar{1}10)_{Cr}$ côté chrome et $(0\bar{2}2)_{C14}$ côté phase de Laves. La structure de l'interface est plane que ce soit du côté du chrome ou de la

phase C14. Pour cette première interface, il n'existe pas de continuité de plans atomiques. Cependant, il existe un angle d'environ 25° entre les plans $(110)_{Cr}$ et $(2\bar{2}02)_{C14}$.

- En ce qui concerne la seconde interface (nommée interface 2), elle est orientée selon les directions $[\bar{1}10]_{Cr}$ et $[0\bar{2}22]_{C14}$. L'interface est contenue dans le plan $(110)_{Cr}$ côté chrome et $(2\bar{1}\bar{1}1)_{C14}$ côté phases de Laves. Dans la région de la phase de Laves, il s'agit à l'échelle atomique d'une interface « zigzag » c'est à dire une alternance périodique de différents plans (sur une distance interatomique) tels que les plans $(0\bar{2}22)_{C14}$ et les plans $(2\bar{2}02)_{C14}$. Du côté du chrome, on a une interface plane selon le plan $(110)_{Cr}$. Pour cette seconde interface, on observe une continuité des plans atomiques $(\bar{1}10)_{Cr}$ et $(0\bar{2}22)_{C14}$.
- La jonction entre les interfaces 1 et 2 se fait par une marche selon la direction $[\bar{1}10]_{Cr}$ côté chrome et $[11\bar{2}\bar{1}]_{C14}$ côté phase de Laves.

Un modèle atomique de ces interfaces est proposé sur Figure V-17c. Ce modèle suggère l'existence d'atomes à la fois en coïncidence et hors coïncidence pour l'interface 1. Pour l'interface 2, le modèle confirme la continuité des plans atomiques $(\bar{1}10)_{Cr}$ et $(0\bar{2}22)_{C14}$ et suggère une coïncidence des atomes à travers l'interface selon les directions $[110]_{Cr}$ et $[4\bar{2}\bar{2}2]_{C14}$. Ainsi, il semble qu'à l'interface 2 C14/Cr dans ce cas particulier, les atomes présentent des relations de cohérences selon les directions $[\bar{1}10]_{Cr}$ et $[0\bar{2}22]_{C14}$.

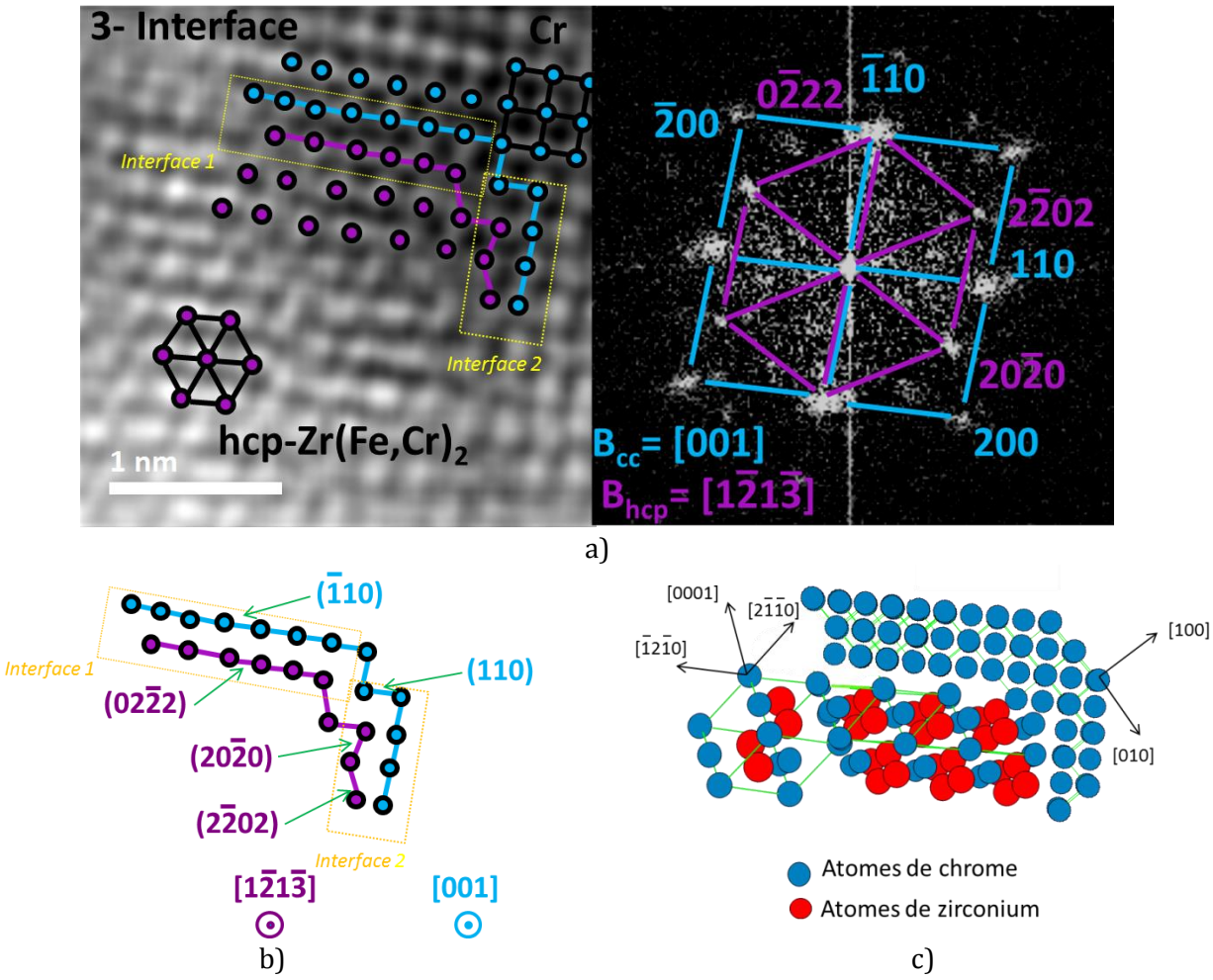
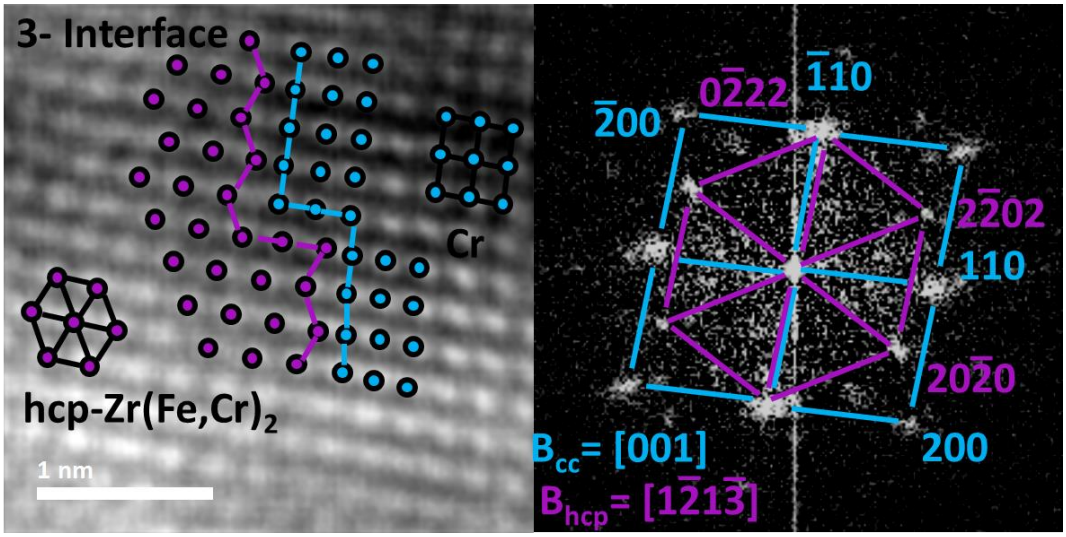
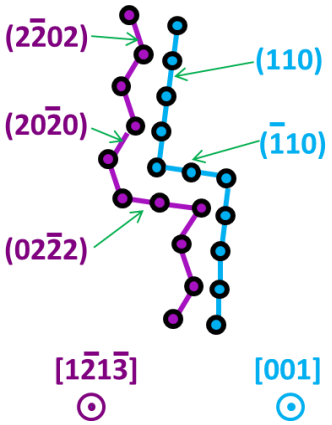


Figure V-17 : (a) Micrographie HRTEM d'une première interface $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 et Cr avant irradiation (b) Représentation schématique de la structure de l'interface (c) Modèle atomique correspondant

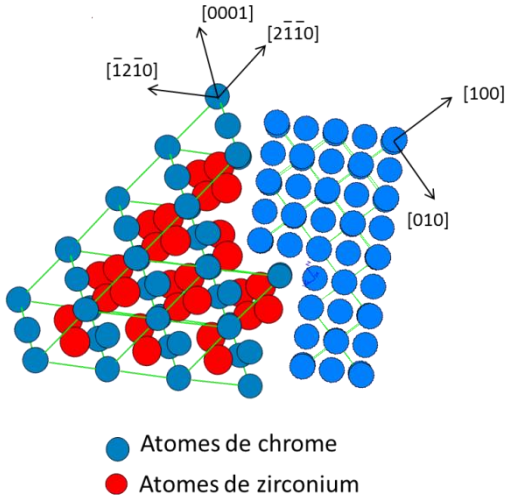
Sur la Figure V-18a, l'interface est orientée selon les directions $[\bar{1}10]_{Cr}$ et $[0\bar{2}\bar{2}2]_{C14}$. L'interface est contenue dans le plan $(110)_{Cr}$ côté chrome et $(2\bar{1}\bar{1}1)_{C14}$ côté phases de Laves. Dans la région du chrome on observe une structure type « Terrace Step Kink » avec des terrasses selon les plans $(110)_{Cr}$ et une marche selon le plan $(\bar{1}10)_{Cr}$. Dans la région de la phase de Laves C14, on observe, cette fois, une structure de l'interface en « zigzag » selon le plan $(20\bar{2}0)_{C14}$ et les plans $(2\bar{2}02)_{C14}$. Une marche est également observée selon le plan $(0\bar{2}22)_{C14}$. La continuité des plans atomiques $(\bar{1}10)_{Cr}$ et $(0\bar{2}22)_{C14}$ est par ailleurs observée.
Un modèle atomique de cette interface est proposé sur la Figure V-18c. Ce modèle confirme la continuité des plans atomiques $(\bar{1}10)_{Cr}$ et $(0\bar{2}22)_{C14}$ et nous permet d'affirmer que des atomes de phases C14 et de chrome sont en regard à travers l'interface. Cependant, remarquons qu'en raison de la structure « zigzag » de l'interface, les distances inter-atomes à travers l'interface sont variables. Plus les atomes sont proches, plus ils participeront à des liaisons interatomiques fortes, favorisant ainsi la tenue mécanique de l'interface.



a)



b)



c)

Figure V-18 : (a) Micrographie HRTEM d'une seconde interface $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 et Cr (b) Représentation schématique de la structure de l'interface (c) Modèle atomique correspondant

Le désaccord paramétrique δ est calculé entre les plans continus à travers l'interface C14/ chrome. Il est estimé à environ 5%. Les paramètres pour le calcul de δ sont donnés dans le Tableau V-4.

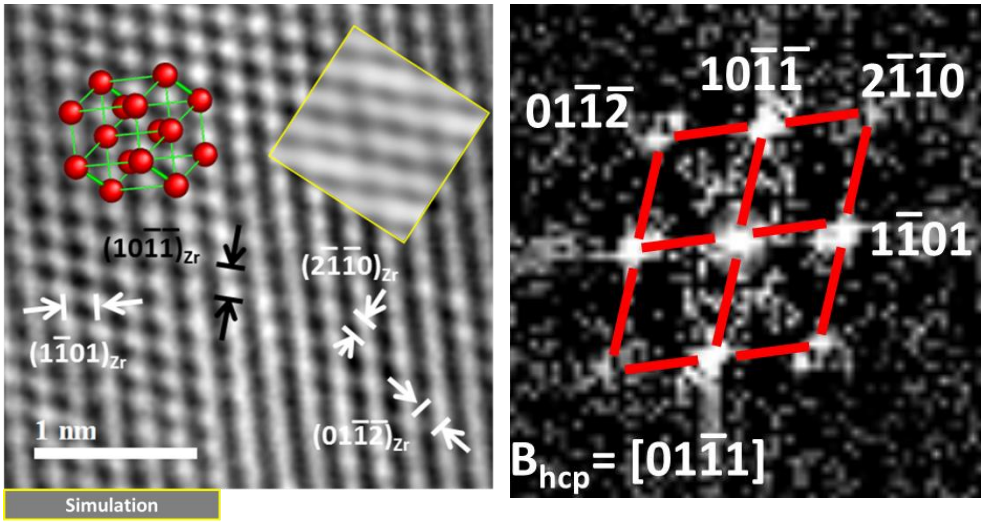
Tableau V-4 : Paramètres de calculs du désaccord paramétrique entre les plans $(\bar{1}10)_{cc}$ du chrome et $(0\bar{2}\bar{2}2)_{hcp}$ de la C14

Phases	Chrome (cc)	C14 (hcp)
Plans atomiques en coïncidence	$(\bar{1}10)$	$(0\bar{2}\bar{2}2)$
Distance interplanaire calculée (nm)	0,198	0,209
Désaccord paramétrique δ	0,054	

Suite à l'observation de l'interface chrome/C14, observons à présent l'interface formée entre les phases de Laves et le zirconium.

V.1.4/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/zirconium

Tout d'abord, nous observons le zirconium en haute résolution. La Figure V-19a présente la superposition de l'image HR expérimentale et simulée. Les paramètres de cette simulation sont le MET Jeol 2100 (Cs=0,5 mm^{-1} et Cc=1,1 mm^{-1}) avec une épaisseur de 4 nm et une défocalisation égale à 12,5 nm. La FFT de cette phase présentée sur la Figure V-19b montre que le zirconium est en axe de zone $[01\bar{1}1]$.



a) b)

Figure V-19 : Comparaison d'images HR simulées et expérimentales pour le zirconium en axe de zone $[01\bar{1}1]$ (b) Transformée de Fourrier (FFT) associée au zirconium

On observe encore une fois que la simulation coïncide parfaitement avec l'image expérimentale.

Cependant, la comparaison des distances interatomiques mesurées et calculées permet de trouver des paramètres de maille égaux à a=0,26 nm et c=0,52 nm (Tableau V-5) en relatif désaccord avec la littérature [3], où les paramètres de maille sont égaux à a=0,32 nm et c=0,52 nm. Ce désaccord pourrait provenir de la déformation élastique du zirconium induite par les relations de cohérence entre la maille du zirconium et la maille de la phase de Laves avec laquelle il forme une interface.

Tableau V-5 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT de la phase hcp du zirconium et celles calculées à partir des paramètres de maille a=0,26 nm et c=0,52 nm

Indices (h,k,i,l)	$(01\bar{1}\bar{2})$	$(10\bar{1}\bar{1})$	$(2\bar{1}\bar{1}0)$	$(1\bar{1}01)$
Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,17	0,21	0,13	0,21
Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a= 0,26 nm et c= 0,52 nm***	0,170	0,207	0 ,13	0,207

On s'intéresse à présent à l'interface phase de Laves/Zr. Sur la Figure V-20, nous pouvons constater qu'il s'agit d'une interface C14/ Zr, cette dernière est présentée dans l'encadré 4 de la zone B.

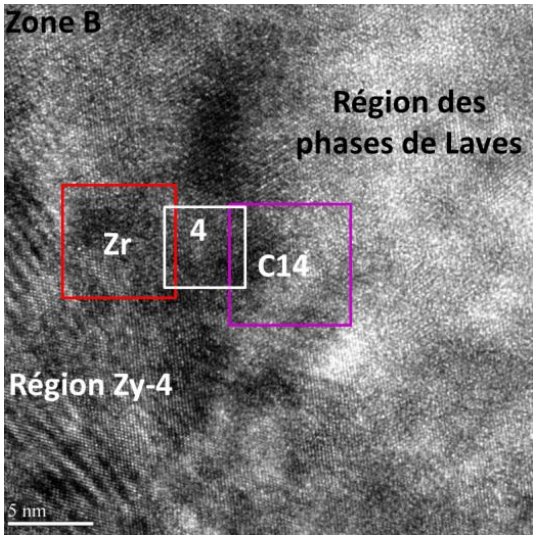


Figure V-20 : Micrographie MET positionnant l'interface C14/Zr sur la Zone B

La Figure V-21a présente une interface Zr/C14 en haute résolution. La Figure V-21b montre une représentation schématique de cette interface. Nous observons une relation d'orientation de type :

$$(10\bar{1}\bar{1})_{Zr}\ //(2\bar{2}02)_{C14},\ [01\bar{1}1]_{Zr}//[1\bar{2}1\bar{3}]_{C14}$$

A cette interface, on observe, d'une part, la phase de Laves C14 en axe de zone $[1\bar{2}1\bar{3}]$ et d'autre part le zirconium en axe de zone $[01\bar{1}1]$. L'interface peut être décrite comme une interface plane avec des marches (interfaces de types TSK). Cette dernière est orientée selon les directions parallèles $[11\bar{2}\bar{3}]_{Zr}$ et $[1\bar{2}12]_{C14}$. Les terrasses sont contenues dans le plan $(1\bar{1}01)_{Zr}$ côté zirconium et $(20\bar{2}0)_{C14}$ côté phase de Laves. Les marches sont, quant à elles, contenues dans le plan $(10\bar{1}\bar{1})_{Zr}$ côté zirconium et $(2\bar{2}02)_{C14}$ côté phase de Laves. De plus, la continuité des plans $(01\bar{1}\bar{2})_{Zr}$ et $(0\bar{2}22)_{C14}$ est observée.

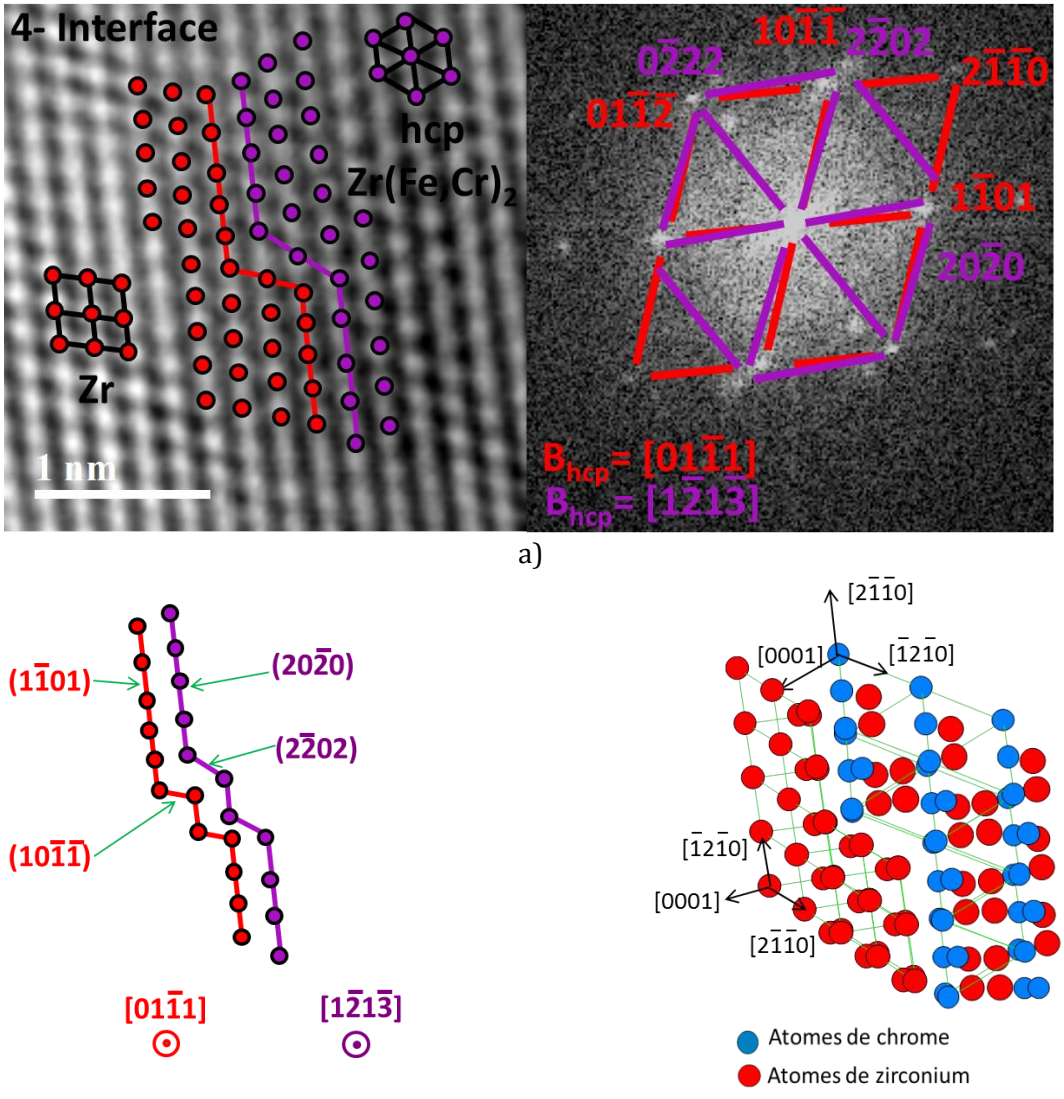


Figure V-21 : (a) Micrographie HRTEM de l'interface $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 et Zr (b) Représentation schématique de l'interface (c) Modèle atomique proposé

Un modèle atomique de cette interface est proposé en Figure V-21c. Ce modèle confirme la continuité de certains plans $(01\bar{1}\bar{2})_{Zr}$ et $(0\bar{2}\bar{2}2)_{C14}$ et nous permet d'affirmer que des atomes de phases C14 et de zirconium sont en regard à travers l'interface, participant probablement à la bonne cohésion de l'interface.

V.1.5/ Analyse structurale de l'interface zirconium/chrome

Il est important de noter que la présence de phases de Laves n'est pas continue à l'interface avec le chrome. En effet, à de rares endroits, nous trouvons des interfaces abruptes Zr/Cr.

Nous allons par exemple analyser une zone appelée Zone C. Sur la Figure V-22, on remarque que cette zone se trouve à environ 10 nanomètres de la Zone A précédemment étudiée (Figure V-11 et Figure V-16).

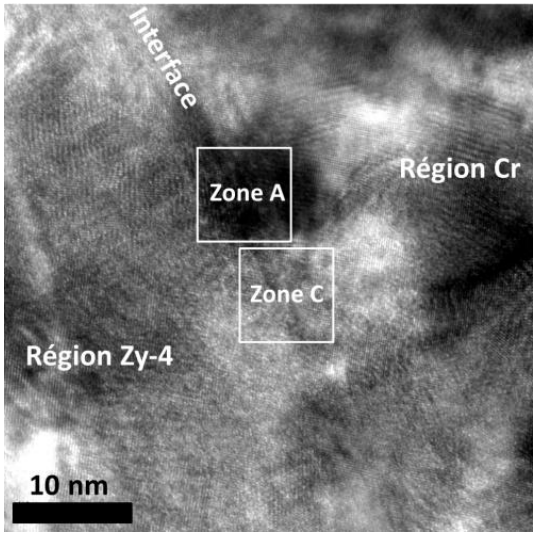
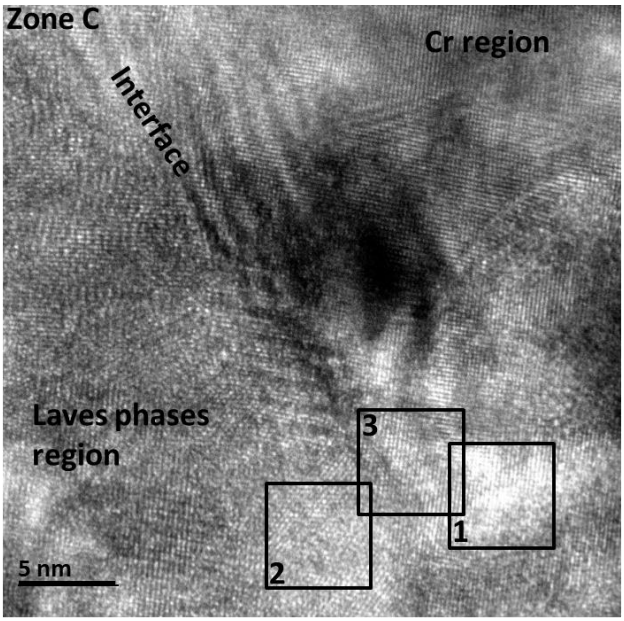


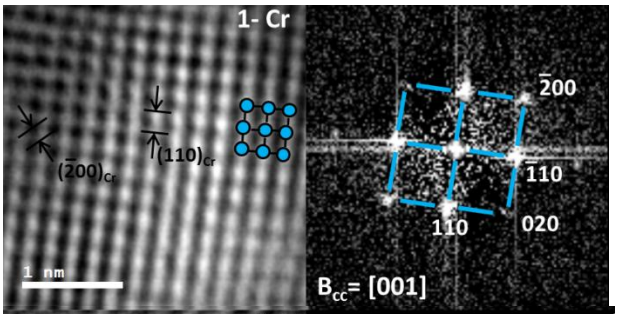
Figure V-22 : Micrographie MET positionnant la Zone C par rapport à la Zone A

La Figure V-23a présente la zone C. Dans la zone libellée 1 (Figure V-23b), on retrouve le chrome en axe de zone [001]. Les distances interplanaires mesurées sont identiques à celles du Tableau V-3. La zone libellée 2 (Figure V-23c) correspond à une structure hexagonale compacte en axe de zone [$1\bar{2}1\bar{3}$]. Les paramètres de maille identifiés à partir de la comparaison des distances interplanaires calculées et mesurées sur la FFT sont a=0,29 nm et c=0,52 nm (Tableau V-6). Ces derniers sont de nouveau en léger désaccord par rapport aux paramètres de maille du zirconium reportés dans la littérature comme étant a= 0,323 nm et c=0,515 nm [3].

a)



b)



c)

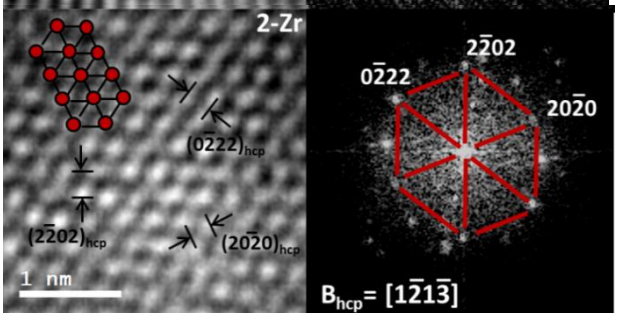


Figure V-23 : (a) Micrographie HR de la Zone C (b) Micrographie HR du chrome cubique centré et Transformée de Fourrier (FFT) associée (c) Micrographie HR du zirconium hexagonale compacte et FFT associée

Tableau V-6 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT de la phase hcp du zirconium et celles calculées à partir du paramètre de maille a=0,29 nm et c=0,52 nm

Indices (h,k,i,l)	$(2\bar{2}02)$	$(20\bar{2}0)$	$(0\bar{2}22)$
Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,11	0,12	0,11
Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a= 0,29 nm et c= 0,52 nm***	0,113	0,125	0,113

La structure du zirconium a été simulée dans l'axe de zone $[1\bar{2}1\bar{3}]$ et est présentée en Figure V-24. La simulation montre un bon accord avec l'image expérimentale. On confirme donc l'orientation de Zr selon l'axe de zone $[1\bar{2}1\bar{3}]$. Les paramètres de simulation utilisés sont le MET Jeol 2100 (Cs=0,5 mm^{-1} et Cc=1,1 mm^{-1}) avec une épaisseur de 1,21 nm et une défocalisation égale à -10,2 nm. Comme dans le cas du chrome, l'image expérimentale représente les colonnes atomiques du zirconium.

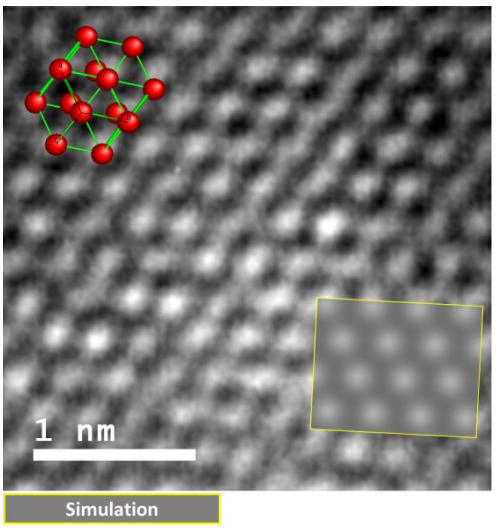


Figure V-24 : Simulation et modèle atomique du zirconium en axe de zone $[1\bar{2}1\bar{3}]$

La zone 3 (Figure V-25a) correspond à l'interface entre le chrome et le zirconium. Une représentation schématique de cette interface est présentée en Figure V-25b. On observe une relation d'orientation entre ces deux phases :

$$(110)_{cc}\ //(2\bar{2}02)_{hcp},\ [001]_{cc}//[1\bar{2}1\bar{3}]_{hcp}$$

Sur la Figure V-25, l'interface est orientée selon les directions $[\bar{3}\bar{1}0]_{Cr}$ et $[\bar{1}10]_{Cr}$ côté chrome et $[1\bar{2}12]_{Zr}$ côté zirconium. L'interface est contenue dans le plan $(20\bar{2}0)_{Zr}$ côté zirconium et $(310)_{Cr}$ et $(1\bar{1}0)_{Cr}$ côté chrome. Dans la région du chrome, on observe une structure type « Terrace Step Kink » avec une alternance de terrasses selon les plans $(110)_{Cr}$ et de marches selon le plan $(\bar{1}10)_{Cr}$. Dans la région du zirconium, on observe également une structure « TSK » avec des terrasses selon le plan $(20\bar{2}0)_{Zr}$ et des marches suivant les plans $(2\bar{2}02)_{Zr}$ et $(0\bar{2}22)_{Zr}$ La continuité des plans atomiques $(110)_{Cr}$ et $(2\bar{2}02)_{Zr}$ est par ailleurs observée.

Le modèle atomique de cette interface, proposé en Figure V-25c, confirme la continuité des plans atomiques $(110)_{Cr}$ et $(\bar{2}202)_{Zr}$ et nous permet d'affirmer que des atomes sont en regard à travers l'interface. Cependant, les structures type « TSK » du chrome et du zirconium ne permettent pas une parfaite coïncidence des atomes tout le long de l'interface et laisse entrevoir quelques domaines incohérents et ceci, en dépit de la continuité des plans.

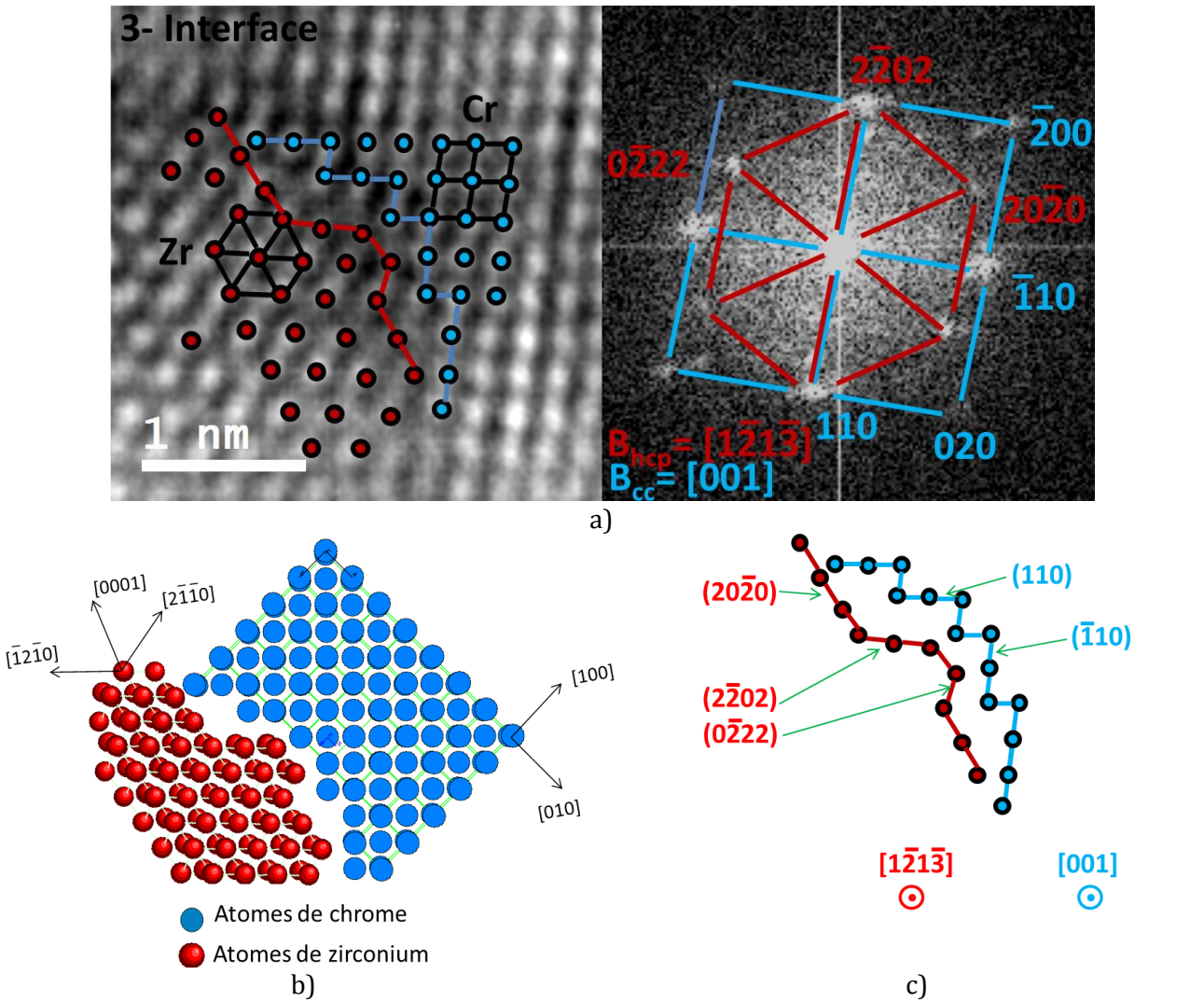


Figure V-25 : (a) Micrographie Haute Résolution de l'interface entre chrome (cc) et zirconium (hcp) et FFT associée (b) Représentation schématique de l'interface (c) Modèle atomique de l'interface Zr/Cr avant irradiation

À retenir _____

De par la présence intermittente des phases de Laves, quatre types d'interfaces sont à considérer : les interfaces entre phases de Laves C14 et C15, phases de Laves/Cr, Zr/phases de Laves et Zr/Cr (à de rares endroits). Pour les interfaces phases de Laves/Cr et phases de Laves/Zr, nous n'avons observé que des interfaces avec la phase de Laves C14. Différents types de structures d'interfaces ont été observées. Sur l'ensemble, il a été remarqué, en dépit des différentes structures cristallographiques (bcc, hcp, cfc), une continuité de certains plans atomiques ainsi que l'existence d'atomes en regard à travers l'interface. Ces arrangements atomiques suggèrent une bonne adhésion du revêtement chrome au substrat en Zy-4, quelle que soit l'interface considérée.

_____

V.2/ ETUDE DE L'INTERFACE APRES IRRADIATION D'UN MATERIAU MASSIF

V.2.1/ Rappel des conditions d'irradiation et microstructure

L'irradiation aux ions est effectuée sur un matériau massif, c'est-à-dire que les ions incidents arrivent directement sur la surface externe du revêtement de chrome (Figure III-11).

Les conditions d'irradiation sont rappelées dans le Tableau V-7.

Tableau V-7 : Conditions d'irradiations ex-situ de l'interface de « première génération »

Irradiation ex-situ Jannus Saclay	Ions	Température (°C)	Flux moyen (ions.cm^{-2}.s^{-1})	Fluence (ions.cm^{-2})	Taux de dommage l'interface (dpa.s^{-1})	Dommage moyen à l'interface (dpa)
Conditions	Kr^{8+} (20 MeV)	400	2,24x10^{11}	4,8x10^{15}	4,7x10^{-4}	~ 10 - 12

La Figure V-26 présente la microstructure de l'interface « première génération » après irradiation. La bande de contraste sombre à l'interface est toujours observée.

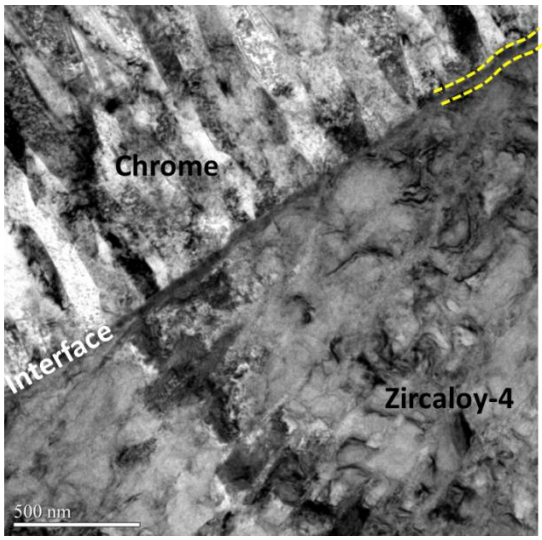
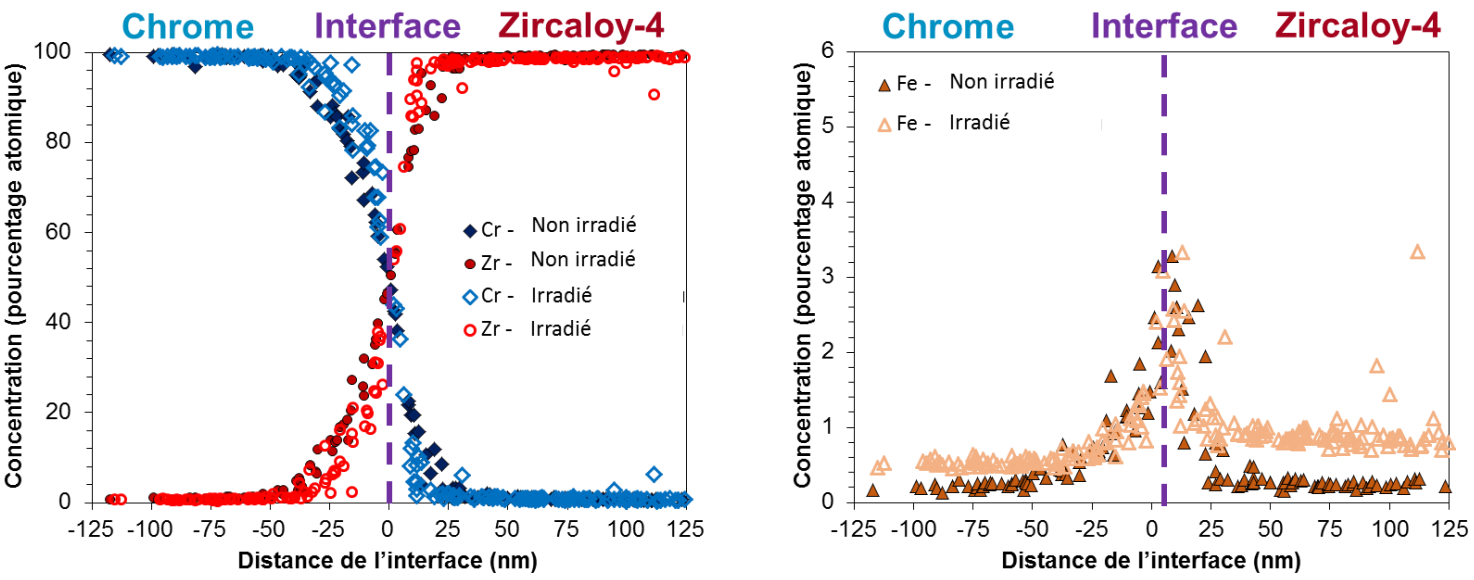


Figure V-26 : Micrographie MET de l'interface « première génération » après irradiation

V.2.2/ Analyse chimique de l'interface après irradiation aux ions

La Figure V-27 présente les superpositions de profils chimiques avant et après irradiation aux ions du chrome, du zirconium et du fer à travers l'interface. Il semble que les profils du chrome et du zirconium (Figure V-27a) aient très peu évolué après irradiation aux ions. En ce qui concerne le profil du fer (Figure V-27b), on constate une certaine augmentation de la teneur en fer au voisinage de l'interface, d'une part du côté de l'alliage de zirconium où la concentration massique passe d'environ 0,2% à environ 1% (relativement à la concentration de Cr et Zr) et d'autre part du côté du chrome, où la concentration massique de fer augmente très légèrement (d'environ 0,2 à 0,3% massique).



a) b)

Figure V-27 : (a) Superposition de profils chimiques du chrome et du zirconium à travers l'interface avant et après irradiations aux ions Kr^{8+} (20 MeV)(b) Superposition de profils chimiques du fer à travers l'interface

L'origine de la ségrégation du fer à l'interface après irradiation seront discutées ultérieurement. Cependant, rappelons tout de même que l'alliage de zirconium contient 0,2% massique de fer à l'état initial. Ainsi, l'augmentation de sa concentration au voisinage de l'interface suppose qu'il y a un flux de fer provenant du substrat en alliage de zirconium et traversant pour partie l'interface.

V.2.3/ Analyse structurale des phases de Laves à l'interface après irradiation aux ions

La Figure V-28 présente deux zones analysées.

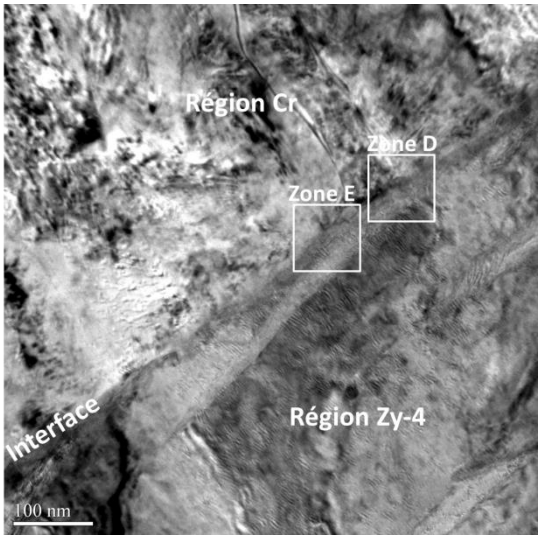
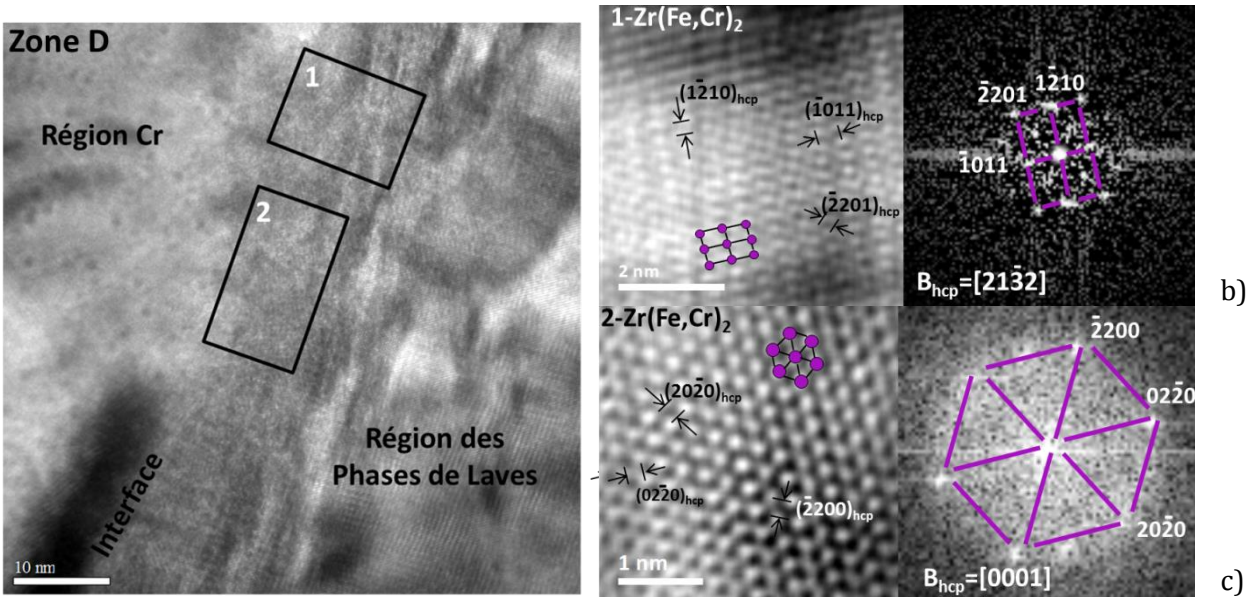


Figure V-28 : Micrographie MET de l'interface après irradiation ex-situ

L'analyse de la zone D (Figure V-28) est effectuée sur deux zones proches indiquées par les rectangles 1 et 2 sur la Figure V-29a. L'indexation de la FFT de la Figure V-29b révèle une structure hexagonale compacte en axe de zone $[21\bar{3}2]$ pour le rectangle 1. La FFT de la Figure V-29c révèle également une structure hexagonale compacte en axe de zone [0001] pour le rectangle 2.



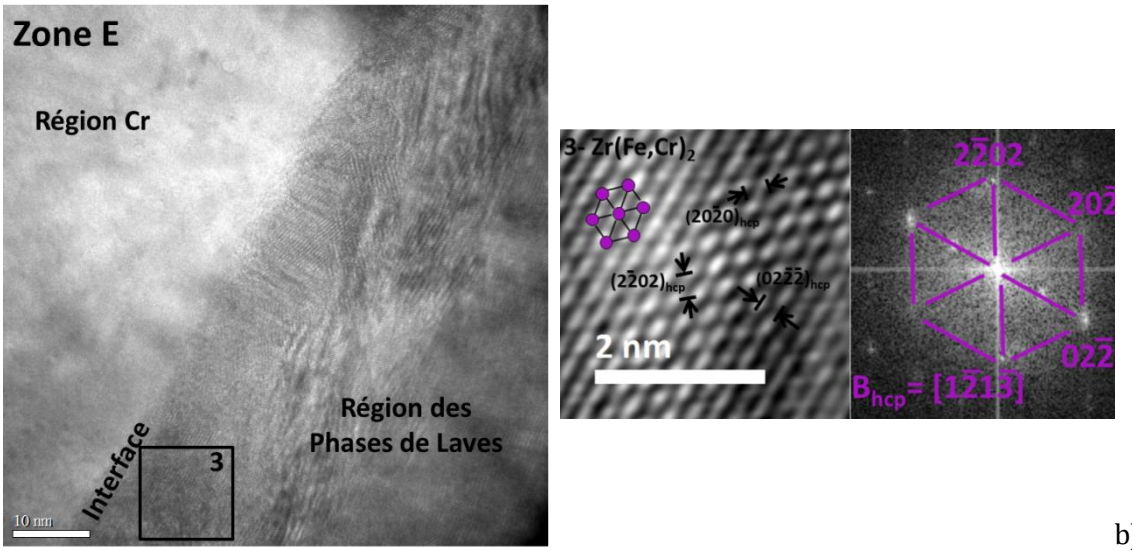
a) b) c)

Figure V-29 : (a) Micrographie HR de la Zone 1 (b) Micrographie HR de la phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 et Transformée de Fourrier (FFT) associée (c) Micrographie HR de la phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 et FFT associée

La comparaison des distances interplanaires calculées et mesurées sur la FFT permettent d'approximer dans les deux cas des paramètres de mailles égaux à a =0,52 ± 0,01 nm et c= 0,82 ± 0,01 nm (Tableau V-8). Ces paramètres de mailles correspondent à ceux de la phase de Laves C14 hcp $Zr(Fe,Cr)_2$ [1]. Ainsi, pour les rectangles 1 et 2, il s'agit de la structure C14 $Zr(Fe,Cr)_2$ orientée différemment.

En comparant ces paramètres de mailles à ceux approximés avant irradiation (Tableau V-2), on constate que ces derniers sont, après irradiation, d'une part plus proches des paramètres de la littérature et d'autre part inférieurs aux paramètres avant irradiation. Ce constat pourrait indiquer une relaxation des contraintes de la couche d'intermétalliques C14 et est en cohérence avec la relaxation des contraintes moyennes mesurées par DRX sur le revêtement après irradiation.

Par ailleurs, si on analyse la zone E de la Figure V-28, on constate également la présence d'une structure hexagonale compacte en axe de zone [1$\bar{2}$1$\bar{3}$] (Figure V-30). La comparaison des distances interplanaires (Tableau V-8) nous permet d'identifier des paramètres de mailles a=0,50 nm et c=0,82 nm correspondant également à la phase de Laves C14 [1].



a) b)

Figure V-30 : (a) Micrographie MET de la zone 2 (b) Micrographie Haute Résolution de la phase $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 et FFT associée

Tableau V-8 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir des FFT de la phase $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 hcp et celles calculées

	Indices (h,k,i,l) de C14 hcp	($\bar{1}$**011**)	($\bar{2}$**201**)	(1$\bar{2}$**10**)
Axe de zone [**21$\bar{3}$2**]	Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,4	0,22	0,27
	Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a=0,53 et c= 0,83***	0,402	0,221	0,265
	Indices (h,k,i,l) de C14 hcp	($\bar{2}$**200**)	(**02$\bar{2}$0**)	(**20$\bar{2}$0**)
Axe de zone [**0001**]	Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,22	0,22	0,22
	Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a=0,51 et c= 0,82***	0,221	0,221	0,221
	Indices (h,k,i,l) de C14 hcp	(2$\bar{2}$**02**)	(**20$\bar{2}$0**)	(**02$\bar{2}\bar{2}$**)
Axe de zone [1$\bar{2}$**13**]	Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,19	0,21	0,19
	Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a=0,50 et c= 0,82***	0.191	0.216	0.191

Ainsi, sur trois zones investiguées, on ne retrouve plus l'alternance de phases C14/C15 mais seulement de la phase C14. Il semblerait que la phase C14 soit devenue la phase majoritaire. On peut donc conclure qu'après irradiation, la phase C15 semble avoir disparue au profit de la stabilisation de la phase C14 (même si une analyse plus statistique, sur plusieurs lames FIB, serait sans doute nécessaire pour pouvoir affirmer de manière définitive qu'il y a eu disparition totale et systématique de la phase C15).

V.2.4/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/chrome après irradiation aux ions

Sur la Figure V-31a, on observe l'interface chrome/ phase de Laves C14.

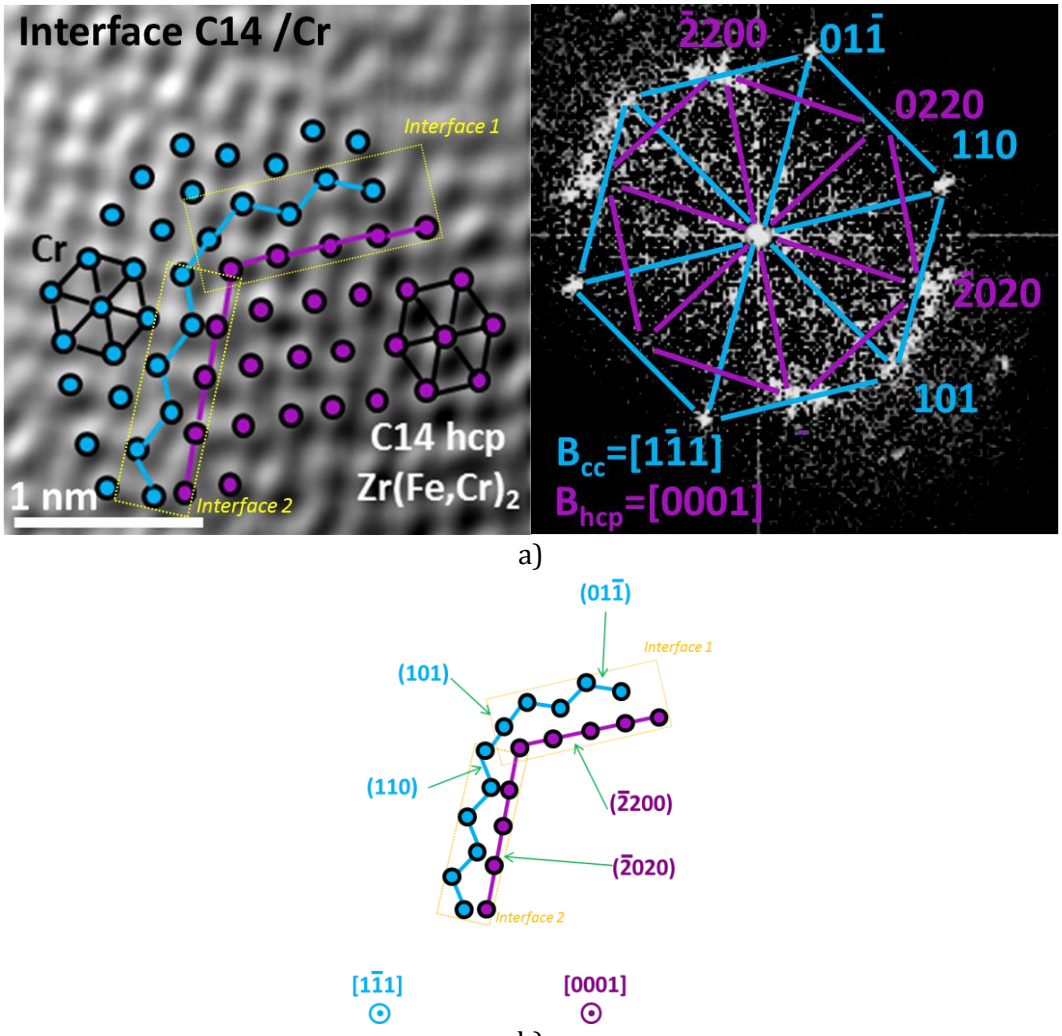


Figure V-31 : (a) Micrographie Haute Résolution de l'interface entre la phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 (hcp) et le chrome(cc) et FFT associée (b) Représentation schématique

Le chrome est orienté selon l'axe de zone $[\bar{1}11]$ et présente toujours, après irradiation, un paramètre de maille a=0,28nm conforme à la littérature [2] (Tableau V-9).

En ce qui concerne la structure de l'interface Cr/C14 de la Figure V-31a, deux interfaces peuvent être observées (encadrées par des pointillés jaunes). Une représentation schématique est proposée en Figure V-31b :

- La première interface (nommée interface 1) est orientée selon les directions (parallèles) $[110]_{Cr}$ et $[\bar{2}240]_{C14}$. L'interface est contenue dans le plan $(\bar{1}1\bar{2})_{Cr}$ côté chrome et $(\bar{2}200)_{C14}$ côté phase de Laves. L'interface présente à l'échelle atomique une structure « zigzag » du côté du chrome avec une alternance de différents plans tels que les plans $(01\bar{1})_{Cr}$ et $(101)_{Cr}$. Du côté de la phase C14, l'interface est plane. Pour cette première interface, il n'existe pas de continuité de plans atomiques.
- En ce qui concerne la seconde interface (nommée interface 2), elle est orientée selon les directions $[01\bar{1}]_{Cr}$ et $[\bar{2}420]_{C14}$. L'interface est contenue dans le plan $(211)_{Cr}$ côté chrome et

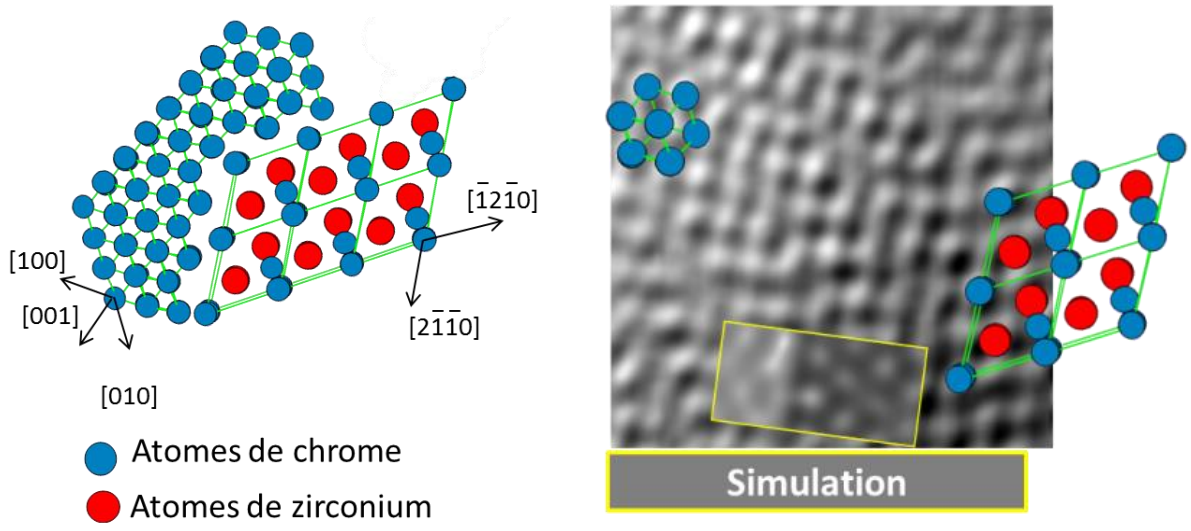
$(\bar{2}020)_{C14}$ côté phases de Laves. Dans la région du chrome, il s'agit d'une interface « zigzag » avec une alternance de plans tels que les plans $(110)_{Cr}$ et les plans $(101)_{Cr}$. Du côté de la phase de Laves, on a une interface plane Pour cette seconde interface, il n'existe pas de continuité des plans atomiques.

– La jonction entre les interfaces 1 et 2 se fait par une marche selon la direction $[12\bar{1}]_{Cr}$ côté chrome.

Tableau V-9 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT du chrome cc et celles calculées pour l'axe de zone $[\bar{1}11]$

Indices h,k,l du chrome cc	**$(01\bar{1})$**	**(110)**	**(101)**
Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,2	0,2	0,2
Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a= 0,28 nm***	0,198	0,198	0,198

Une modélisation de la structure atomique de l'interface et une simulation ont également été réalisées. Sur la Figure V-32a, on observe la représentation atomique de la structure de l'interface. Ce modèle suggère l'existence d'atomes à la fois en coïncidence et hors coïncidence. Cependant il n'y a pas de continuité des plans atomiques. La Figure V-31b présente une superposition des structures atomiques du chrome, de la phase C14 et de la simulation de l'interface Cr/C14. Cette dernière se corrèle très bien avec l'image expérimentale. Pour cela, les paramètres de simulation sont les suivants : MET Jeol 2100 (Cs=0,5 mm^{-1} et Cc=1,1 mm^{-1}) avec une épaisseur de 8,10 nm et une défocalisation égale à 1,1 nm



a) b)

Figure V-32 : a) Modèle atomique de l'interface C14/Cr (b) Superposition de l'image HRTEM expérimentale, de la simulation et des structures atomiques de la phase C14 en axe de zone [0001] et la phase Cr en axe de zone $[\bar{1}11]$

V.2.5/ Analyse structurale de l'interface phases de Laves/zirconium après irradiation aux ions

La Figure V-33 présente une interface Zr/C14. D'une part, la phase Zr est identifiée en axe de zone [0001] avec les paramètres de maille *a*= 0,30 nm et *c*=0,52 nm (Tableau V-10) toujours proches de ceux que l'on retrouve dans la littérature et ce même après irradiation [3]. De plus, en comparaison avec les paramètres de maille observés avant irradiation (Tableau V-6), ceux après irradiations aux

ions se rapprochent plus des paramètres relevés dans la littérature. Ceci peut, comme dans le cas des paramètres de mailles de la phase C14 après irradiation, correspondre à une relaxation du substrat base zirconium après irradiation.

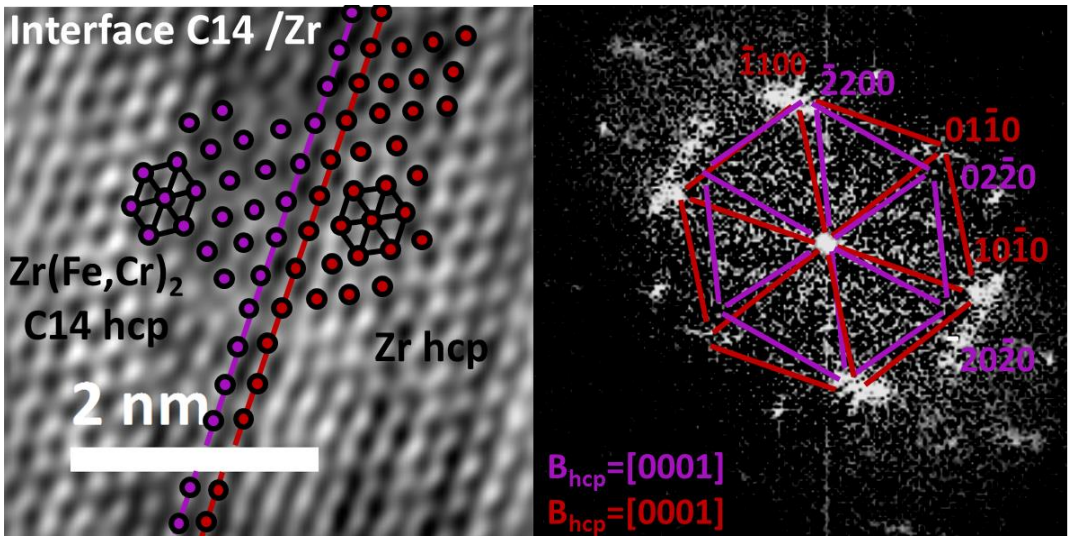


Figure V-33 : Micrographie Haute Résolution de l'interface entre la phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 (hcp) et le zirconium(hcp) et FFT associée

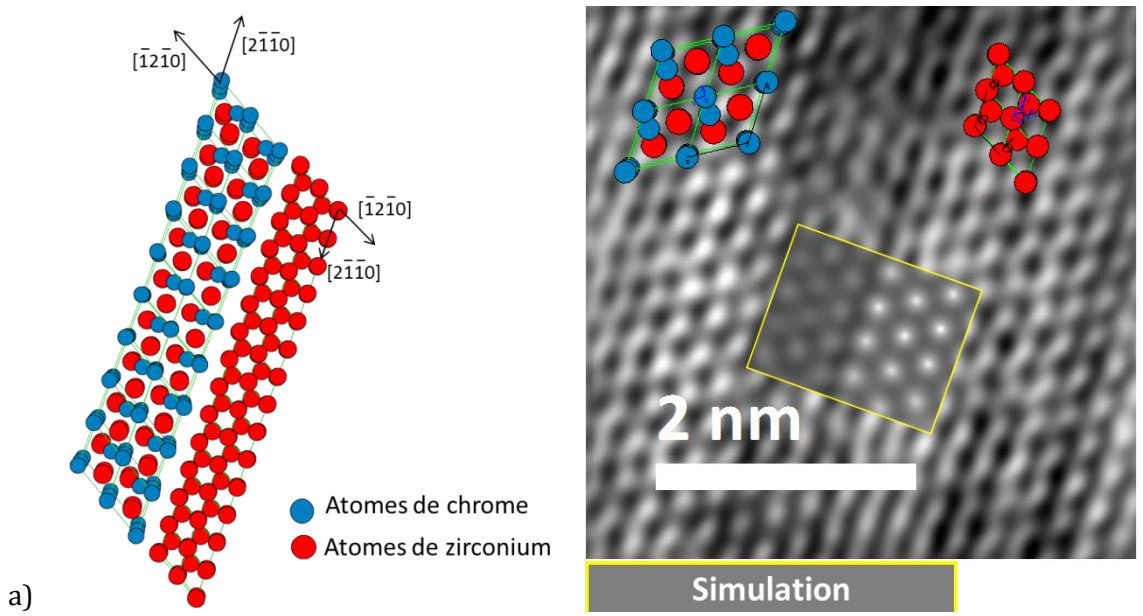
Tableau V-10 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT du zirconium hcp et celles calculées pour l'axe de zone [0001]

Indices h,k,i,l du zirconium hcp	$(\bar{1}100)$	$(01\bar{1}0)$	$(10\bar{1}0)$
Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,26	0,26	0,26
Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a=0,30 et c= 0,52***	0,260	0,260	0,260

L'interface est orientée selon les directions parallèles $[\bar{2}420]_{C14}$ et $[\bar{1}210]_{zr}$. L'interface est contenue dans le plan $(10\bar{1}0)_{Zr}$ côté zirconium et $(20\bar{2}0)_{C14}$ côté phase de Laves. L'interface présente une structure plane des deux côtés. Au vue de cette micrographie, il semblerait que les plans $(\bar{1}100)_{Zr}$ et $(\bar{2}200)_{C14}$ ainsi que les plans $(01\bar{1}0)_{Zr}$ et $(02\bar{2}0)_{C14}$ soient continus.

Afin de vérifier cette observation, un modèle atomique de l'interface a été réalisé (Figure V-34a). Sur le modèle, la continuité des plans atomiques $(01\bar{1}0)_{Zr}$ et $(02\bar{2}0)_{C14}$ est observée alors que celle des plans $[\bar{1}100]_{Zr}$ et $[\bar{2}200]_{C14}$ est plus difficile à mettre en évidence.

Par ailleurs, cette interface a été simulée (Figure V-34b) en utilisant les paramètres suivants : MET Jeol 2100 (Cs=0,5 mm^{-1} et Cc=1,1 mm^{-1}) avec une épaisseur de 8,10 nm et une défocalisation égale à 1,1 nm. On constate que la simulation correspond bien à l'image obtenue expérimentalement. Ainsi, la simulation confirme bien le modèle atomique proposé.



a) b)

Figure V-34 : (a) Modèle atomique de l'interface C14/Zr (b) Superposition de l'image HRTEM expérimentale, de la simulation et des structures atomiques de la phase C14 en axe de zone [0001] et la phase Zr en axe de zone [0001]

Suite à l'observation du modèle atomique et de la simulation, on peut affirmer qu'il y a des atomes en regards de part et d'autre de l'interface et que certains plans atomiques sont continus.

À retenir

En conclusion, nous avons observé, après irradiation jusqu'à 10 dpa à l'interface, que les profils chimiques de chrome et de zirconium sont stables. En revanche, en ce qui concerne le profil du Fe, on constate une augmentation de sa concentration au voisinage de l'interface (côté chrome mais surtout côté zirconium). D'un point de vue structural, la phase C14 semble prédominante par rapport à la phase C15 puisque les alternances de phases C14/C15 ne sont plus observées. Par ailleurs, les rares interfaces Zr/Cr observables avant irradiation n'ont pas été observées. En ce qui concerne la structure des interfaces, on observe toujours la continuité des plans atomiques ainsi que des atomes en regard après irradiation. Ceci laisse penser que l'adhésion du revêtement est conservée après irradiation, ce qui constitue un point d'importance et intéressant pour l'application visée.

V.3/ ETUDE DE L'INTERFACE APRES IRRADIATION SUR UNE LAME FIB

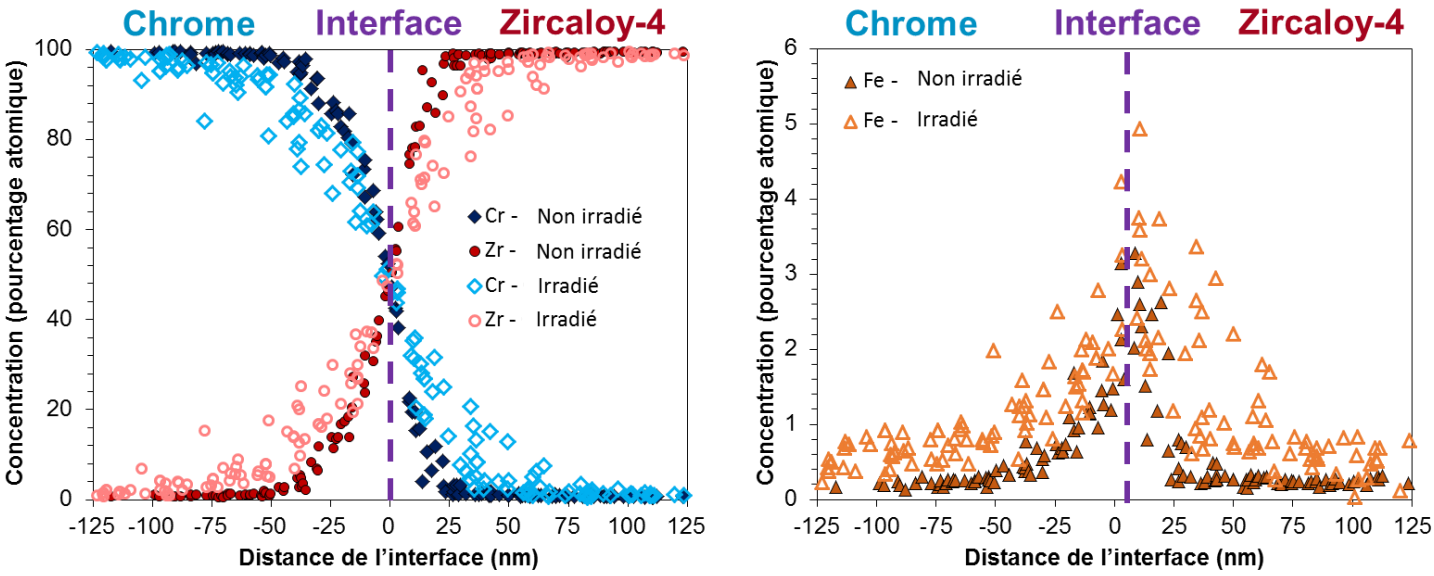
Cette irradiation a pour but principal d'irradier uniformément le matériau (même fluence dans le chrome et dans le zirconium) à l'inverse de l'irradiation sur matériau massif. L'objectif est entre autres de déterminer si l'orientation du matériau par rapport aux flux d'ions a une conséquence sur la tenue de l'interface. Le flux et la fluence des deux irradiations sont du même ordre de grandeur mais le dommage à l'interface est, dans le cas de la lame FIB, environ deux fois plus grand.

Le Tableau V-11 rappelle les conditions d'irradiation :

Tableau V-11 Conditions d'irradiations in-situ de l'interface de « première génération »

Irradiation in-situ Jannus Orsay	Ions	Température (°C)	Flux final (ions.cm^{-2}.s^{-1})	Fluence final (ions.cm^{-2})	Taux de dommage l'interface (dpa.s^{-1})	Dommage (dpa)
Conditions	Au^{2+} (4 MeV)	400°C	2,8x10^{11}	4,9x10^{15}	1,4x10^{-3}	Cr : ~ 15-23 Zr : ~ 28-38 Interface ~ 26

La Figure V-35a présente une comparaison des profils chimiques du chrome et du zirconium avant et après irradiation. Selon ces conditions d'irradiation, il semblerait que les profils du chrome et du zirconium aient légèrement évolué après irradiation et tendent vers un profil d'interdiffusion un peu plus évasé qu'avant irradiation. En revanche pour le fer (Figure V-35b), nous observons, comme pour l'irradiation sur matériau massif, une augmentation de sa concentration au voisinage de l'interface.



a) b)

Figure V-35 : a) Superposition de profils chimiques du chrome et du zirconium à travers l'interface avant et après irradiations aux ions Au^{2+} (4 MeV)(b) Superposition de profils chimiques du fer à travers l'interface

Dans le cas présent, une légère évolution du profil Zr/Cr vers un profil plus évasé est observée. Cette évolution est à comparer au cas de l'irradiation du matériau massif où une stabilité apparente du profil Zr/Cr après irradiation a été observée. Dans le cas du matériau massif, le dommage créé est, d'une part, non homogène dans l'échantillon et, d'autre part, plus faible à l'interface (en comparant les doses). Une hypothèse pour expliquer ces différences d'évolutions serait donc que dans le second cas (irradiation sur lame FIB), le nombre de défauts créés dans le matériau est plus élevé et l'irradiation plus homogène. Par ailleurs, dans le cas du matériau massif irradié au Krypton, des cavités avaient été observées dans la zone à irradier. Ces dernières peuvent potentiellement piéger des lacunes crées lors de l'irradiation, réduisant alors la densité de défauts ponctuels disponibles. Ces facteurs conduiraient donc à une évolution légèrement plus prononcée du profil du chrome et du zirconium dans le cas de l'irradiation sur lame FIB. Il ne serait pas non plus à exclure une différence de comportement sous irradiation entre lame FIB et matériau massif, dû entre autre, à une différence de contraintes ou de densités de puits de défauts.

V.4/ DISCUSSION : EVOLUTION SOUS IRRADIATION DE L'INTERFACE « PREMIERE GENERATION »

En résumé, l'interface de « première génération », à l'état de réception, a un profil semblable à de « l'interdiffusion » entre le chrome et le zirconium mais à une échelle très localisée (l'épaisseur de la zone mesurée au moyen de filiations de microanalyse « EDS » étant inférieure à la centaine de nanomètres). Par ailleurs une certaine ségrégation de fer a été observée proche de l'interface. Dans cette zone, une alternance de phases $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 (hcp) et C15 (cfc) a été identifiée au MET en mode Haute Résolution. Après irradiation sur matériau massif, le profil du chrome et du zirconium a peu varié alors qu'une légère augmentation locale de fer a été mesurée à l'interface et dans sa proche région (aussi bien dans le zirconium que dans le chrome). Ce phénomène s'accompagne d'une prédominance de la proportion de phase C14 par rapport à la phase C15 puisque cette dernière n'a plus été observée dans nos études après irradiation. Notons, qu'après irradiation sur lame FIB – perpendiculairement à l'interface - à flux et fluence comparable à l'irradiation précédente, le profil Zr/Cr semble un peu plus évasé.

Puisque la présence de phases de Laves à l'interface crée deux interfaces, à savoir phases de Laves/Cr et phases de Laves/Zr, le comportement de ces dernières sous irradiation conditionne l'évolution de l'interface « première génération ». Ainsi, il est nécessaire de discuter de la stabilité de ces phases sous irradiation.

Au cours de cette étude, plusieurs points essentiels en lien avec la tenue de nos revêtements sous irradiation ont été soulevés. On discutera en particulier de la ségrégation du fer à l'interface, de la polystructure C14/C15 avant irradiation et de la stabilisation de la phase C14 après irradiation.

V.4.1/ Interface Zr/phases de Laves/Cr avant irradiation

Origine thermodynamique de la ségrégation de fer à l'interface avant irradiation

Lors du dépôt de chrome, une élévation de température du substrat est envisageable en fonction des paramètres de dépôt. Ceci est confirmé par la recristallisation de notre substrat en zircaloy-4 initialement à l'état détendu. Ce phénomène se produit généralement au-delà de 450°C-500°C (selon le temps de maintien en température).

Afin d'estimer une température « effective » de dépôt, puisque cette dernière n'est pas mesurée, nous comparons le calcul de la diffusion du chrome dans le zirconium-alpha (pendant un temps *t* de dépôt à une température effective T_{eff}) aux données expérimentales obtenues par microsonde sur des revêtements de « première génération » de différentes épaisseurs (de 2,5 à ~15µm) à l'état de réception. Le calcul de la diffusion du chrome dans le zirconium se fait avec la formule de la diffusion dans un milieu semi-infini définie dans le Chapitre I -(Équation I-8). Dans ce cas, la concentration initiale (à l'interface Zr-Cr) a été ajustée pour correspondre aux courbes expérimentales à c_0= 1,1% massique, la concentration loin de l'interface a été ajustée à c_s= 0,1% massique soit le pourcentage de chrome contenu initialement dans le Zy-4. Le coefficient de diffusion D est calculé à partir de l'Équation I-9 du Chapitre I avec $D_0=0,2x10^{-4}$ $m^2.s^{-1}$ et l'énergie d'activation Q= 158 $kJ.mol^{-1}$. La température T_{eff} est ensuite estimée afin d'avoir une bonne corrélation entre valeurs expérimentales et calculs. La Figure V-36 présente ainsi la comparaison des valeurs expérimentales et calculées de la diffusion du chrome dans le substrat de plusieurs échantillons de première génération de différentes épaisseurs (donc différents temps de dépôt : la vitesse de dépôt est d'environ 1µm par heure). Grâce à

la bonne corrélation entre résultats expérimentaux et calculés, on estime la température de dépôt à T_{eff}=525°C.

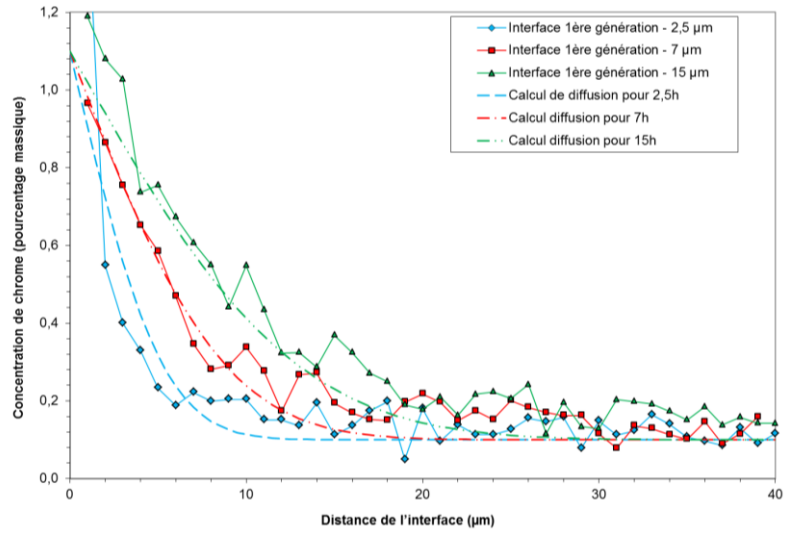


Figure V-36 : Profils de diffusion du chrome dans le substrat après dépôt – Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées

Cette température de dépôt relativement élevée laisse penser que la ségrégation du fer aurait une origine thermodynamique, c'est-à-dire provenant de l'homogénéisation des potentiels chimiques à l'interface.

Par calculs « Thermocalc » associés à la base de données thermodynamiques pour les alliages du zirconium du CEA dénommée « Zircobase » [25] réalisés dans le cadre de la thèse de P. Lafaye [6], ce dernier a montré que, dans une coupe ternaire Zr-Fe-Cr, lorsque l'on se place sur une droite d'iso-concentration du zirconium allant de la phase $ZrFe_2$ à la phase $ZrCr_2$, le déplacement vers une concentration plus élevée de chrome fait diminuer le potentiel chimique du fer. Cela aurait pour conséquence de favoriser la diffusion du fer vers le chrome. La Figure V-37a présente l'évolution du potentiel chimique du fer avec la concentration de chrome à différentes températures (400°C, 525°C et 800°C) en suivant la droite $ZrFe_2$-$ZrCr_2$. On observe que la valeur de ce potentiel diminue lorsque la concentration de chrome augmente et ceci, pour toutes les températures considérées. Le potentiel chimique étant la force motrice de tout phénomène tendant vers l'équilibre thermodynamique, la diffusion d'une espèce chimique va préférentiellement se produire dans le sens d'une diminution du potentiel chimique. La Figure V-37b représente par une flèche rouge, sur le diagramme ternaire Fe/Cr/Zr calculé à 800°C, le sens de la diminution du potentiel chimique du fer sur la droite d'iso-concentration du zirconium à 33% atomique. Ainsi, selon ce critère thermodynamique, le fer aurait bien tendance à diffuser vers la zone où le chrome est en forte concentration, c'est à dire vers le revêtement de chrome et donc l'interface Zr/Cr.

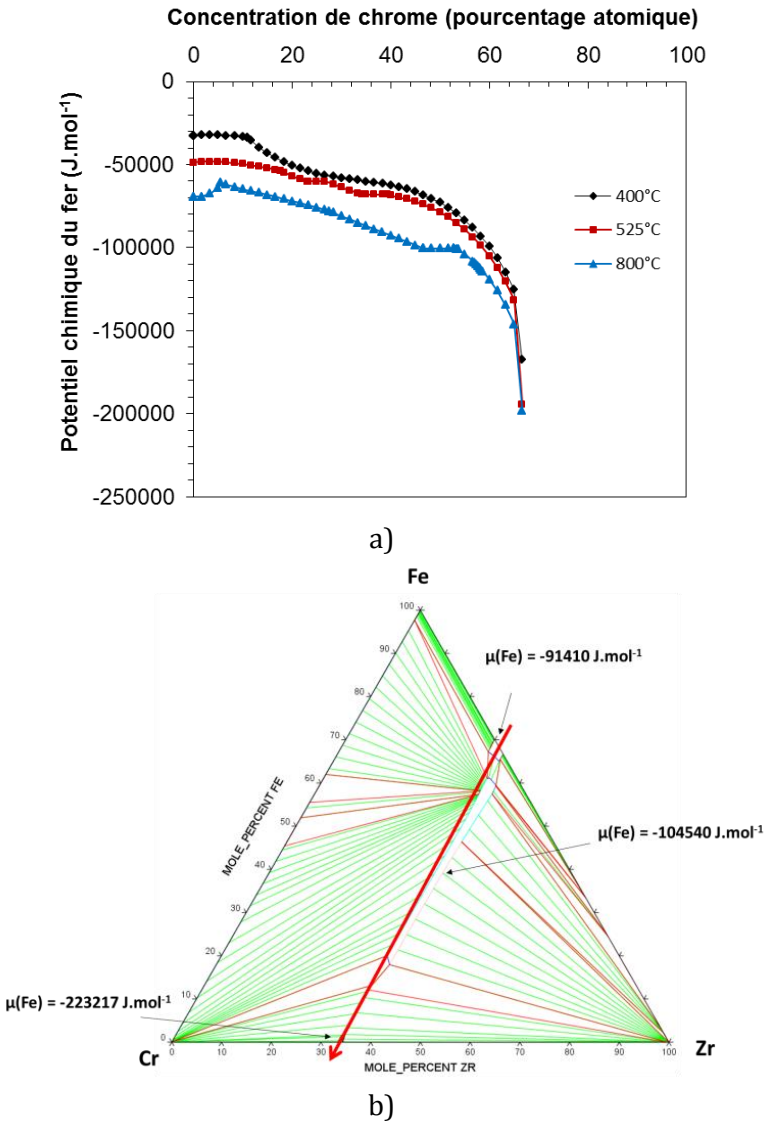
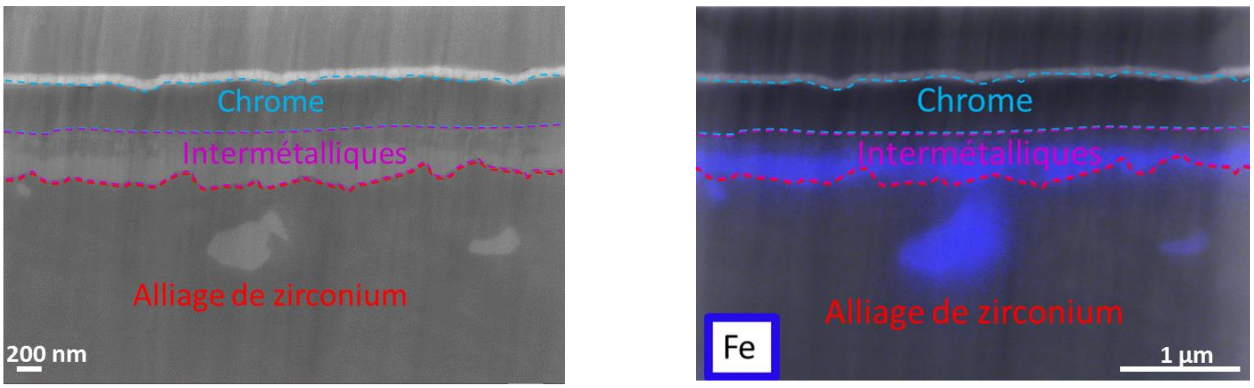


Figure V-37 : (a) Potentiel chimique du fer en fonction de la concentration en chrome (b) Diagramme ternaire Fe/Cr/Zr à 800°C indiquant la décroissance du potentiel chimique du fer selon la droite d'iso-concentration du zirconium à 33%

Pour confirmer l'origine thermodynamique de la ségrégation du fer, un recuit de deux heures à 800°C a été effectué. Cette température a été choisie car suffisamment élevée pour accélérer la diffusion et tendre localement vers l'équilibre thermodynamique. Elle correspond au haut du domaine d'existence de la phase Alpha-Zr du zircaloy-4 (la transformation allotropique du zircaloy-4 Alpha-Zr => Alpha-Zr + Bêta-Zr s'initiant au voisinage de 815°C [5]). L'observation qualitative de la ségrégation du fer est faite en EDS au MEB-FEG. La Figure V-38a présente la micrographie MEB-FEG en électrons secondaires et la Figure V-38b la cartographie EDS du fer de cet échantillon recuit. La ségrégation de fer a bien été accentuée à l'interface après recuit, avec un épaississement significatif de la couche intercalaire (C15 et/ou C14) prouvant donc son origine thermodynamique.



a) b)

Figure V-38 : Après recuit de 2 heures à 800°C(a) Micrographie MEB du couple Cr/Zy-4 (b) Cartographie EDS du Fe

Notons par ailleurs que d'autres auteurs observent également la ségrégation du fer en température à l'interface alliage de zirconium / chrome [7]. Dans leur cas, l'alliage de zirconium en question est le Zircaloy-2 contenant 0,15% massique de fer (contre 0,2% massique dans le Zy-4). Xiang et al. [7] réalisent différents recuits à des températures et des temps allant jusqu'à environ 750°C pendant 49 heures. Il est important de préciser que le couple température - temps de recuit le plus bas de leur étude est de 800°C pendant 49 heures ce qui est plus élevé que le temps et la température atteinte au cours de notre traitement. Les auteurs parviennent à estimer l'épaisseur de la couche « d'inter-diffusion » (phase de Laves) en fonction du temps pour des températures de 750°C, 800°C et 850°C. En supposant que cette couche d'interdiffusion correspond à une phase $Zr(Fe,Cr)_2$, ils parviennent également à estimer le coefficient de diffusion du chrome dans cette phase. Par ailleurs, les auteurs déduisent un modèle de cinétique parabolique d'épaississement de cette couche intercalaire en température. La relation qu'ils trouvent est la suivante :

$$\delta^n = K.t \qquad \textbf{(Équation V-1)}$$

Avec δ épaisseur de la couche d'interdiffusion, n= 1,85 indice de réaction, K =9,02.10^{17} $m^2.s^{-1}$ constante de réaction et t le temps.
En extrapolant leur modèle à nos conditions de traitement thermique (800°C-2 heures), l'épaisseur d'intermétallique devrait être égale à δ=0,62 µm. Expérimentalement, nous avons mesuré une épaisseur de 0,54 µm ±0,08. Ces résultats sont très proches et peuvent même être considérés comme identiques si l'on considère l'incertitude.

L'étude de Xiang et al. et nos résultats après traitement thermique à 800°C montrent que la diffusion du fer à l'interface Zr/Cr est un phénomène thermiquement activé.

Par ailleurs, une origine mécanique de cette ségrégation de fer n'est pas à exclure. Les contraintes de traction dans le zirconium (induites par l'équilibre des contraintes avec le revêtement en compression) pourraient être favorables à la diffusion des atomes de fer vers l'interface [8].

Origine du fer ségrégeant à l'interface durant la phase de dépôt, avant irradiation

Rappelons que l'alliage de zirconium contient à l'état initial 0,2% massique de fer. Suite aux différents recuits de fabrication (à des températures inférieures à 500°C), la quasi-totalité de ce fer a précipité dans la matrice et moins de 100 ppm est susceptible de rester en solution solide. Au cours du dépôt, l'élévation de température permettrait alors au fer de diffuser mais cela suppose que le fer puisse provenir de deux « sources » :

- la solution solide (Zy-4) mais dans ce cas la quantité disponible parait très faible et nécessiterait une diffusion du fer sur une grande distance dans le substrat Zy-4 ;
- une perte de fer et/ou dissolution partielle des phases intermétalliques sous-jacentes au revêtement.

Par un simple bilan de matière, déterminons si la quantité de fer ségrégée à l'interface nécessite une dissolution des phases de Laves. Pour cela, nous devons déterminer la distance caractéristique de diffusion du fer dans le Zr. Cette distance est approximée par la relation $x = \sqrt{Dt}$ avec D le coefficient de diffusion et t temps.

Dans la littérature [9], le coefficient de diffusion du fer dans le zirconium est de D=1x10^{-12} m^2.s^{-1} à environ 600°C. Ainsi, la distance de diffusion de Fe dans Zr est estimé à environ x=190 µm (pour un temps de dépôt t= 2,5 heures).

En considérant une ségrégation de Fe d'environ 2% massique sur 50 nm, il est nécessaire que 0,002% massique de fer diffuse vers le chrome dans ces 190 µm de Zy-4 où le fer peut diffuser. Sur les 100 ppm de fer présent en solution solide, cette ségrégation représente seulement 20 ppm. On conclut donc à ce stade que la quantité de fer présent en solution solide sur la distance de diffusion du fer à 520°C serait suffisante pour induire une ségrégation de l'ordre de grandeur de celle observée. Ceci dit, ce simple calcul ne permet pas d'exclure *a priori* une contribution des phases intermétalliques (cf. paragraphe ultérieur).

Discussion sur la stœchiométrie des couches nanométriques de phases de Laves C14 et C15 à l'interface Cr/Zy-4 en regard des profils EDS et SAT obtenus

Les profils EDS présentés précédemment ne rendent pas comptent de la formation de composés définis de phases intermétalliques C14 et C15 à l'interface. En effet, ces phases sont supposées avoir des concentrations d'atomes de fer, de chrome et de zirconium définies qui ne correspondent pas à ce que nous observons par EDS. La Figure V-39 présente le profil théorique zirconium/chrome si l'on a une phase $ZrCr_2$ (C15) à l'interface. On observe que la concentration atomique de zirconium est deux fois plus petite que celle du chrome. Dans le cas d'une phase $Zr(Fe,Cr)_2$ type C14, une concentration de fer peut se substituer à la concentration de chrome, tout en conservant la proportion de concentration de zirconium deux fois plus faible que celles du chrome et du fer additionnées. Dans ce cas, il faut que le ratio $\frac{Fe}{Cr}$ atteigne un certain palier que nous définirons ultérieurement. En dessous de ce palier, nous serions en présence de phases C15 enrichie en fer.

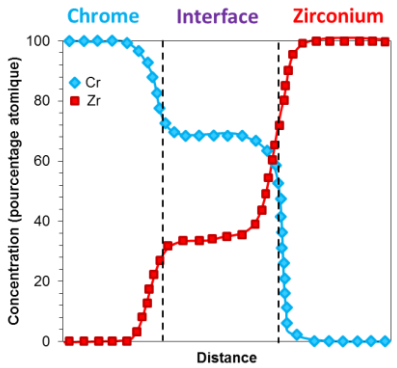


Figure V-39 : Profil zirconium chrome théorique en présence de phases intermétalliques de type C15 $ZrCr_2$ à l'interface Cr/Zr

Un zoom sur la zone « d'interdiffusion » chrome / zirconium du profil SAT (Figure V-10b) après la rupture à z = 23 nm, est présentée sur la Figure V-40a. Dans cette zone, on trace le rapport $\frac{(Fe+Cr)}{Zr}$ présenté en Figure V-40c. Nous observons que ce rapport est très proche de 2 sur toute l'étendue de la zone « d'interdiffusion » (hormis à partir de 30 nm lorsque la concentration de Zr augmente rapidement et la concentration de Cr chute), ce qui montre que nous aurions bien présence d'une ou plusieurs phases intermétalliques à composition définies (C14 et/ou C15). On observe par ailleurs qu'en EDS les profils semblent « lissés », sans indication claire de l'existence d'une stœchiométrie particulière dans la zone « d'interdiffusion » Cr/Zr.

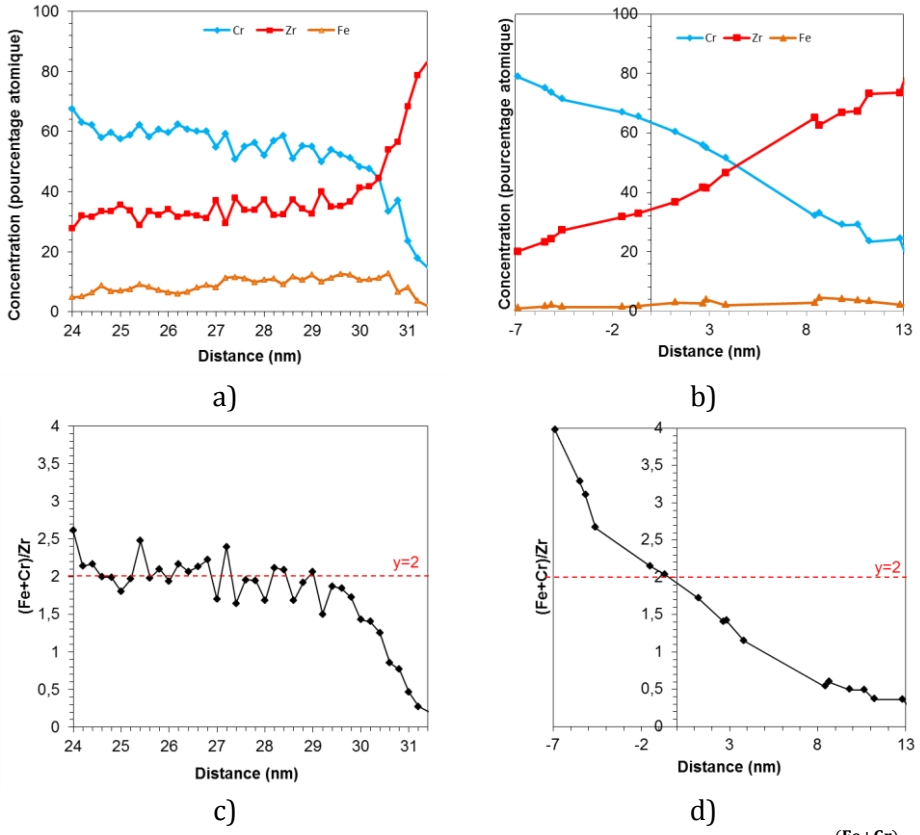


Figure V-40 : (a) Zoom sur la zone d'interdiffusion enrichie en fer – données SAT (b) Rapport $\frac{(Fe+Cr)}{Zr}$ obtenu à partir des données SAT (c) Zoom sur la zone d'interdiffusion enrichie en fer – données EDS (b) Rapport $\frac{(Fe+Cr)}{Zr}$ obtenu à partir des données EDS

Ceci peut s'expliquer par le fait que lors de l'analyse microchimique en EDS au MET sur lame mince, l'épaisseur traversée/analysée par les électrons peut correspondre à des superpositions de différentes couches nanométriques, les surfaces des interfaces n'étant géométriquement pas forcément parfaitement perpendiculaires à l'incidence du faisceau électronique. Par ailleurs, nous pouvons souffrir également de potentielles réémissions de photons X provenant du substrat massif et du revêtement de chrome, de part et d'autre de la zone anlysée. Ces effets peuvent alors participer au « lissage » apparent en EDS des profils Cr/Zr à travers l'interface.

Bien que le profil Zr/Cr/Fe déduit de la SAT semble indiquer la stoechiométrie attendue des phases de Laves, il faut rester prudent quant à son interprétation. Effectivement, il ne s'agit que d'une seule analyse dont la reconstruction est discutable. Ainsi en ce qui concerne la stoechiométrie des phases de Laves, des analyses complémentaires, par exemple en EDS avec une taille de sonde plus petite (et une lame aussi fine que possible), seraient nécessaires.

En conclusion, les profils EDS présentent des profils « d'interdiffusion » plus ou moins lissés, qui bien qu'englobant la contribution des couches nanométriques de phases de Laves à l'interface, ne traduisent pas forcément leur stœchiométrie microchimique locale. Contrairement à leur apparence il ne s'agit en aucun cas de diffusion du chrome et ou du zirconium en volume (en solution solide), compte tenu des très faibles solubilités respectives des deux éléments (< ~100ppm). Cela étant dit, l'observation de la ségrégation de fer avant irradiation reste toujours valable, même si la résolution spatiale en EDS ne permet pas d'être quantitatif, avec une sous-estimation probable de la teneur locale au sein des phases intermétalliques (si on compare avec les concentrations déduites de l'analyse préliminaire en SAT).

Origine de la polystructure C14/C15 avant irradiation

Avant irradiation, nous avons constaté la coexistence de phase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ hexagonale compacte de type C14 ainsi que de phases de Laves C15 cubique faces centrées. Si l'on s'intéresse au diagramme binaire Zr-Cr (Figure V-41), la formation d'une phase C14 hexagonale compacte n'est pas prévue. Seule la phase C15 cubique centré $ZrCr_2$ peut se former pour des concentrations de chrome comprise entre 63% et 67% atomique à partir de 400°C.

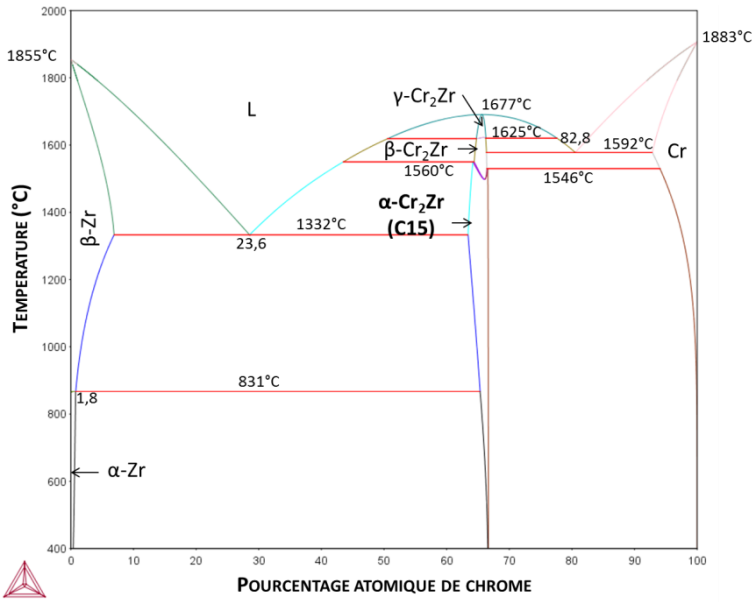


Figure V-41 : Diagramme binaire Zr-Cr (calculs Thermocalc couplé à la Zircobase)

Le fer pourrait participer à la stabilisation de la phase C14. Les travaux de P. Lafaye [6] ont permis, par calculs DFT, d'obtenir le diagramme ternaire Cr-Fe-Zr à différentes températures. La Figure V-42 présente ce diagramme obtenu pour une température de 400°C.

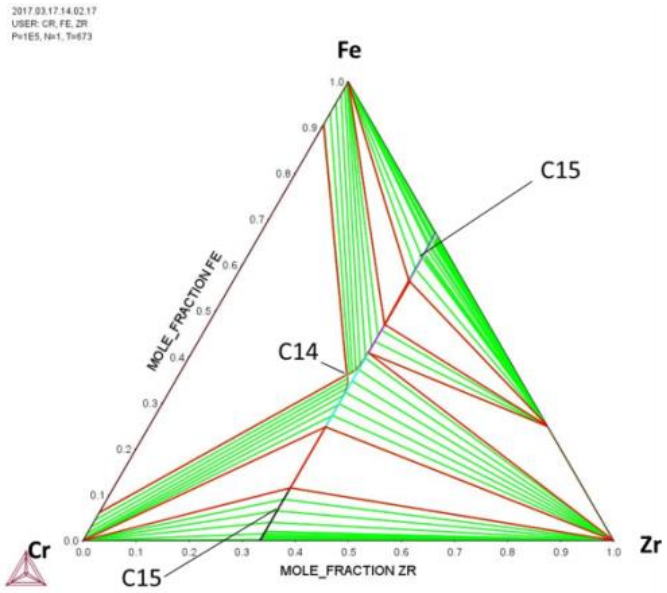


Figure V-42 : Diagramme ternaire Cr-Fe-Zr calculé à 400°C

A 400°C, la phase $Zr(Fe,Cr)_2$ C15 existe pour une concentration de zirconium de 33% atomique et une concentration en chrome de 67%. En se déplaçant sur la droite d'iso-composition du zirconium à 33%, on constate que l'apparition d'un domaine biphasé C15/C14 est possible par augmentation de la concentration en fer. Le fer semble donc stabiliser la phase C14. Ce phénomène est connu pour dépendre de la concentration d'électrons de valence e/a. Ce ratio est définit comme étant, pour les métaux de transition, le rapport entre le nombre d'électrons des couches (s + d) par atome. Comme l'explique différents auteurs [10-13], un faible ratio e/a correspond à la stabilisation de la phase C15 alors qu'un ratio e/a élevé correspond à la stabilisation de la phase C14. Ainsi la phase de Laves C14 observée serait due à la transformation de la phase C15 initiale en C14 par l'ajout d'électrons de valence provenant de l'insertion des atomes de fer dans la structure. De plus, compte tenu de la faible différence d'enthalpie de formation des phases C14 et C15 (respectivement -1,1 $kJ.mol^{-1}$ pour $Zr(Fe,Cr)_2$ et -2,7 $kJ.mol^{-1}$ pour ZrCr2 d'après les calculs DFT de P. Lafaye), le changement de phase de l'une à l'autre ne fait intervenir qu'une quantité limitée d'énergie.

En calculant le ratio e/a selon l'(Équation V-2, nous obtenons pour le profil EDS au pic de la concentration de fer (Figure V-4b) un ratio de 4,5. Avec le profil SAT (Figure V-40a), le ratio serait de 5,5. Or d'après Von Keitz et al. [14], la stabilisation de la phase C14 survient pour un ratio compris entre 5,5 et 6,6. Les résultats SAT semblent confirmer la présence possible de phase C14 aux teneurs typiques en fer mesurées. L'analyse EDS, de par sa résolution spatiale plus limitée et donc la convolution des contributions du chrome et du zirconium de part et d'autre de l'interface, fournirait vraisemblablement des concentrations en fer inférieures aux valeurs locales intrinsèques des couches nanométriques de phase intermétallique.

$$e/a = \sum_i [(e/a)_i \times (\%at.)_i \qquad \textbf{(Équation V-2)}$$

De plus, en se déplaçant sur la droite d'iso-composition du zirconium à 33% (Figure V-42), on constate que le domaine biphasé C15/C14 existe à partir d'un ratio $\frac{Fe}{Cr} = \frac{0,15}{0,67} = 0,22\%$ atomique. Le domaine monophasé C14 est, quant à lui, obtenu pour un ratio $\frac{Fe}{Cr} = \frac{0,38}{0,67} = 0,57\%$ atomique. Les Figure V-43a et

b présentent les ratios $\frac{Fe}{Cr}$ tracées dans la zone enrichie en fer obtenus par SAT (Figure V-43a) et EDS (Figure V-43b). Ces profils confirment les prédictions faites selon le ratio e/a.

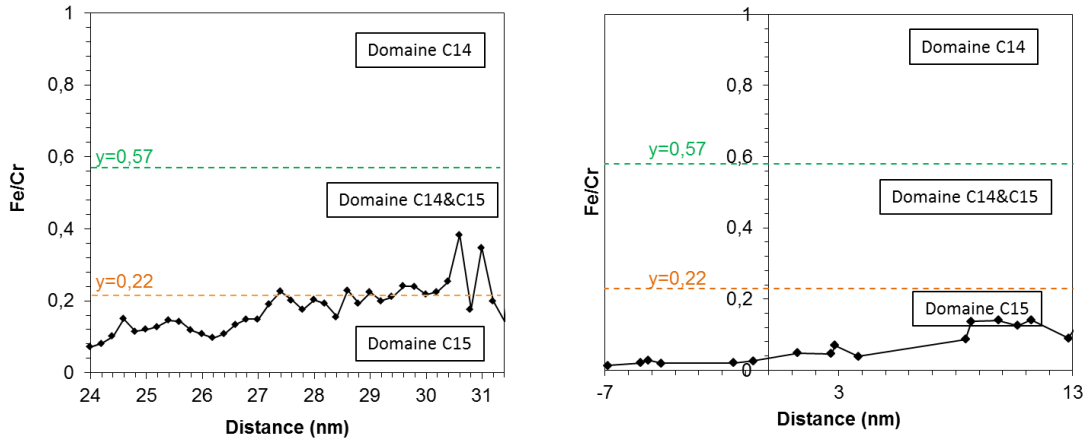


Figure V-43 : (a) Rapport Fe/Cr obtenu d'après les données SAT (c) Rapport Fe/Cr obtenu d'après les données EDS

Par ailleurs, l'observation d'une alternance C14/C15 serait due au fait que la ségrégation de fer est inhomogène à l'interface comme le montre la Figure V-6a. Cette inhomogénéité peut être due à la différence de vitesse de diffusion du fer dans les différentes directions des grains de zirconium [15] mais également aux variations de structures d'interface.

V.4.2/ Interface Zr/phases de Laves/Cr après irradiation aux ions

Discussion du profil de Zr/Cr après irradiation

Aux interfaces, on pourrait s'attendre à un effet de mélange balistique caractérisé par une augmentation de la zone « d'interdiffusion » du profil Zr/Cr. Afin de vérifier si cet effet existe, il est nécessaire de comparer le coefficient de diffusion du chrome dans le zirconium induit par l'effet balistique D_{bal} à D_{irr}, coefficient de diffusion du chrome dans le zirconium accéléré par l'irradiation.

L'(Équation V-3 présente le calcul du coefficient de diffusion balistique [16] :

$$D_{bal} = \frac{1}{6} R \langle \bar{x}^2 \rangle \qquad \textbf{(Équation V-3)}$$

Avec :

- R le taux de production de défaut, égal à $5{,}6.10^{-4}$ dpa.s^{-1} à l'interface dans le matériau massif et à $1{,}2.10^{-3}$ dpa.s^{-1} à l'interface sur la lame FIB.
- $\bar{x}$ la distance moyenne sur laquelle les atomes de Cr ou de Zr sont déplacés à travers l'interface lors de l'irradiation. Cette distance est estimée par la méthode proposée par Heining et al. [17] est estimée dans notre cas à environ 1 nm (voir Annexe D).

Le Tableau V-13 présente les valeurs de D_{bal} calculées pour les deux irradiations présentées précédemment (paragraphes V.2 et V.3).

On considère un mécanisme de diffusion lacunaire. Dans une démarche similaire à l'article de Lescoat et al. [18], l'(Équation V-4 présente le calcul du coefficient de diffusion pour un mécanisme accéléré par l'irradiation :

$$D_{Cr}^{irr} = \frac{C_V^{irr}}{C_V^{eq}} D_{Cr}^{th} = C_V^{irr} \exp(\frac{E_V^f}{k_B T}) D_{Cr}^{th}$$ **(Équation V-4)**

Avec :

- C_V^{irr} la concentration de lacunes dans le matériau au temps τ
- C_V^{eq} la concentration de lacunes à l'équilibre
- E_V^f l'énergie de formation des lacunes (dans le zirconium 2,07 eV [19])
- k_B la constante de Boltzmann
- T la température (400°C, soit 673 K)
- D_{Cr}^{th} le coefficient de diffusion thermique de l'espèce considérée

Calculons la concentration de lacunes au temps τ. Si l'on considère que le temps que les lacunes diffusent vers les puits est égale à [18] :

$$\tau = \frac{1}{k^2 D_v}$$ **(Équation V-5)**

Avec :

- k^2 la force des puits
- D_v le coefficient de diffusion des lacunes

$$D_v = \alpha a^2 \nu \exp(-\frac{E_m}{k_B T})$$ **(Équation V-6)**

Avec:

- E_m l'énergie de migration des lacunes (égale à 0,54 eV dans Zr selon l'axe a et 0,65 eV dans Zr selon l'axe c [19], pour la suite des calculs, une valeur moyenne de 0,595 eV sera considérée)
- α constante dépendant de la structure cristalline (considérée égale à 1 pour le zirconium)
- ν la fréquence de Debye, approximée à 10^{13} s^{-1}
- a le paramètre de maille (soit 0,32 nm selon l'axe a ou 0,52 nm selon l'axe c [3]).

Par ailleurs, dans notre cas, les puits considérés sont les joints de grains (du chrome et du zirconium). Dans ce cas, la force du puits dépend du diamètre d des grains (en considérant des grains sphériques) [16].

$$k_{GB}^2 \ (kr \ \rightarrow 0) = \frac{24}{d^2}$$ **(Équation V-7)**

En considérant la diffusion du chrome dans les grains de zirconium (mesurant entre 5-10 µm), le temps caractéristique d'élimination des lacunes aux puits est d'environ 3.10^{-6} secondes selon l'axe a et 8.10^{-6} secondes selon l'axe c, soit bien plus petite que le temps d'irradiation (soit $2{,}1.10^4$ secondes pour le matériau massif et $2{,}8.10^4$ secondes pour la lame FIB). La concentration de lacunes serait donc principalement pilotée à l'état stationnaire par l'équilibre entre leur création par irradiation et leur élimination aux puits de défauts.

En considérant le cas le plus simple, où la concentration de lacunes est la plus élevée (avant l'élimination aux puits et les recombinaisons), on a :

$$C_V^{irr} = R\tau = \frac{R}{k^2 D_v}$$ **(Équation V-8)**

Le Tableau V-12 donne les valeurs moyennes de ces concentrations dans le zirconium pour les deux irradiations considérées.

Tableau V-12 : Concentrations de lacunes calculées selon les irradiations

	C_V^{irr} **(nombre de lacunes)**
Irradiation sur matériau massif	$2{,}4.10^{-9}$
Irradiation sur lame FIB	$6{,}2.10^{-9}$

Le Tableau V-13 présente une synthèse des valeurs de D_{bal} et D_{irr}.

Tableau V-13 : Comparaison des coefficients de diffusion balistique et accéléré par l'irradiation pour le chrome dans le zirconium

	D_{bal} **(m².s-1)**	D_{irr} **(m².s-1)**	D_{irr}/D_{bal}
Irradiation sur matériau massif	$9{,}3.10^{-23}$	$1{,}33.10^{-9}$	$1{,}4.10^{13}$
Irradiation sur lame FIB	2.10^{-22}	$2{,}85.10^{-9}$	$1{,}4.10^{13}$

D'après nos calculs, quelle que soit l'irradiation, l'effet balistique de mélange est moindre par rapport à l'accélération de la diffusion du chrome dans le zirconium par irradiation. Le rapport D_{irr}/D_{bal} indique que quelle que soit l'irradiation, le facteur d'accélération de la diffusion par l'irradiation est de l'ordre de 10^{13}. On s'attend donc à ce que le matériau tende (localement) vers un équilibre thermodynamique, par une cinétique accéléré par l'irradiation.

Diffusion du fer depuis le Zy-4 vers l'interface

D'après les calculs de la partie précédente, il semblerait que le matériau tende sous irradiation vers un équilibre thermodynamique. Pour reproduire cet équilibre, nous avons, comme observé précédemment, effectué un traitement thermique d'un échantillon Zy-4/Cr à 800°C pendant deux heures. Après ce traitement, nous avons observé que l'interface tend à s'enrichir en fer. Après irradiation aux ions, c'est également ce que l'on observe. Or, l'irradiation aux ions étant réalisée à 400°C, il est difficile de savoir si le flux de fer arrivant à l'interface est dû à la diffusion thermique ou à l'irradiation. Ainsi, afin de découpler ces effets, nous avons étudié chimiquement l'évolution de cette ségrégation de fer à l'interface en température en l'absence d'irradiation. Pour cela, nous avons observé le « moniteur thermique » de l'irradiation sur matériau massif, c'est-à-dire un échantillon non irradié ayant subi exactement le même historique de température que l'échantillon irradié aux ions (soit environ en cumulé, huit heures de maintien à 400°C). La Figure V-44 présente les superpositions des profils du fer à travers l'interface du matériau du moniteur thermique de l'irradiation et des matériaux irradiés.

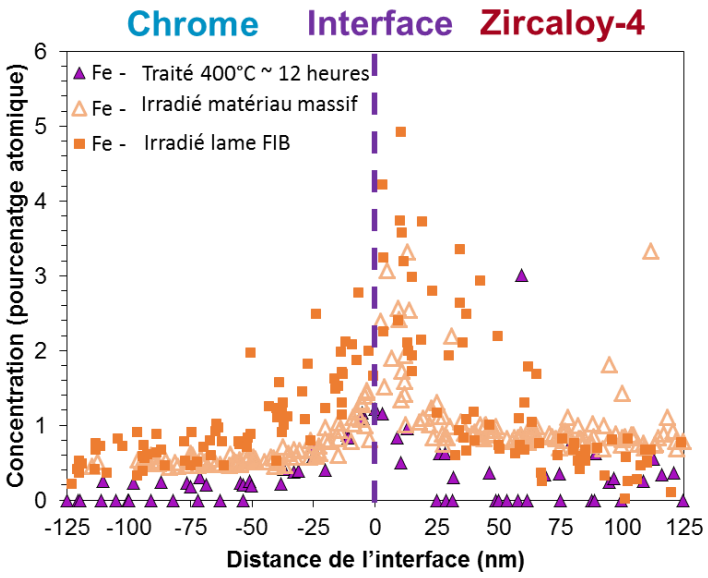


Figure V-44 : Superposition des profils du fer du moniteur thermique et des profils après irradiation sur matériau massif et sur lame FIB

Il semble clair que l'irradiation couplée à la température (400°C) est responsable de l'augmentation (toutefois limitée) du fer au voisinage de l'interface puisque un traitement thermique seul (400°C-moniteur thermique) ne suffit pas à reproduire cette augmentation. Auparavant, nous avons montré que la ségrégation du fer à l'interface pourrait être un phénomène thermodynamique puisqu'un chauffage à 800°C pendant deux heures augmentait la concentration de fer à l'interface. Ainsi, l'irradiation ne contribuerait qu'à une accélération de ce phénomène thermodynamique par création de défauts ponctuels.

Cependant, des phénomènes de ségrégation induite par l'irradiation (RIS) ne sont pas à exclure car l'énergie d'association lacune/fer est élevée [20]. De fait, puisque les lacunes ont tendance à diffuser vers les puits tels que l'interface, le fer peut y être entrainé par couplage de flux.

Stabilisation de la phase C14 après irradiation aux ions

Après irradiation aux ions, nous avons observé à l'interface la stabilisation de la phase C14 au détriment de la phase C15. Comme discuté précédemment, il semble que la phase C14 puisse être stabilisée par l'afflux de fer à l'interface qui contribue à l'augmentation du ratio e/a. Notons également, que la stabilisation de la phase C14 diminue le caractère polystructuré de l'interface. Ceci peut être énergétiquement favorable puisque la variété de structures d'interface diminue.

Origine du fer: dissolution des phases de Laves du Zircaloy-4

A l'interface, côté alliage de zirconium, la concentration de fer a augmenté, après irradiation, de 0,7% atomique par rapport à l'état avant irradiation. Côté chrome, cette concentration a augmenté d'environ 0,2% atomique.

Par un bilan de matière et en considérant que le fer n'a pu diffuser dans le zirconium que depuis la partie irradiée (soit 1 µm pour l'irradiation dans le matériau massif et 5 µm pour l'irradiation sur lame FIB), il est évident que les 100 ppm de fer contenu initialement en solution solide ne suffisent pas à expliquer cette augmentation. En effet, pour l'irradiation sur matériau massif, la quantité de fer

diffusant sur 1µm nécessaire à l'augmentation de la concentration de fer à l'interface après irradiation est de 0,072% soit 720 ppm. En ce qui concerne l'irradiation sur lame FIB, il faut faire diffuser 0,014% soit 140 ppm sur 5 µm pour que cette augmentation soit possible. Dans les deux cas, la quantité de fer nécessaire est supérieure aux 100 ppm disponibles en solution solide. L'augmentation de la concentration de fer nécessite donc un certain « relargage » de fer des particules $Zr(Fe,Cr)_2$ contenues initialement dans le Zy-4 .

Au cours de l'irradiation sur lame FIB (in-situ), un précipité intermétallique a été suivi par imagerie filtrée. La Figure V-45 présente le suivi en cartographie des plasmons de la particule. Il semble que la taille de cette dernière diminue au fil des irradiations et perdent sa géométrie « facettée » pour tendre vers une géométrie plus arrondie. On peut donc penser que l'irradiation conduit à une dissolution partielle des phases de Laves initialement présentes dans le substrat en Zy-4. Cependant, il est assez difficile de conclure au regard de la perte de qualité de l'image (due aux défauts d'irradiation).

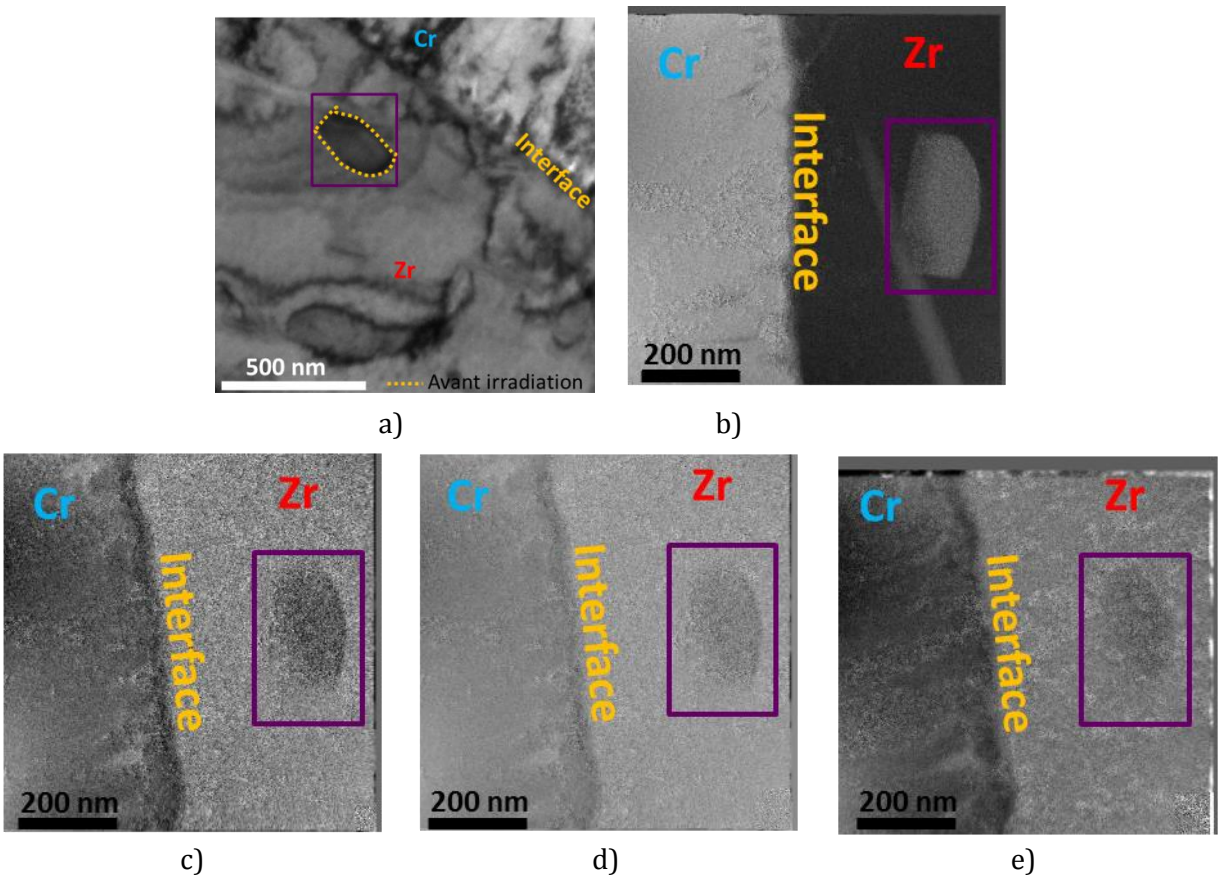


Figure V-45 : (a) Contraste de diffraction de la particule suivie (b) Cartographie des plasmons avant irradiation (c) pour une fluence de $8x10^{14}$ ions.cm^{-2} (d) pour une fluence de $2,4x10^{15}$ ions.cm^{-2} (e) pour une fluence de $4x10^{15}$ ions.cm^{-2}

Afin de visualiser la potentielle dissolution de cette particule, nous comparons l'aire de cette dernière avant et après irradiation aux ions à une fluence de $4,8x10^{15}$ ions.cm^{-2}. Le contour de la particule suivie est défini avant irradiation en pointillés jaunes sur la Figure V-45a. Après irradiation, ce contour est défini par contraste de diffraction et par imagerie en énergie filtrée (cartographie du fer) en Figure V-46c et d (en pointillés rouges). Il semble bien que l'aire de la particule ait diminué après irradiation. Ainsi, la particule se serait dissoute relâchant alors une certaine quantité de fer dans la matrice de zirconium.

Notons que l'obtention de répliques extractives au carbone pour extraire les précipités a été tentée mais n'a malheureusement pas pu aboutir. Celles-ci auraient permis une mesure précise de la

composition chimique avant/après irradiation des particules de seconde phase intermétallique en s'affranchissant des contributions de la matrice.

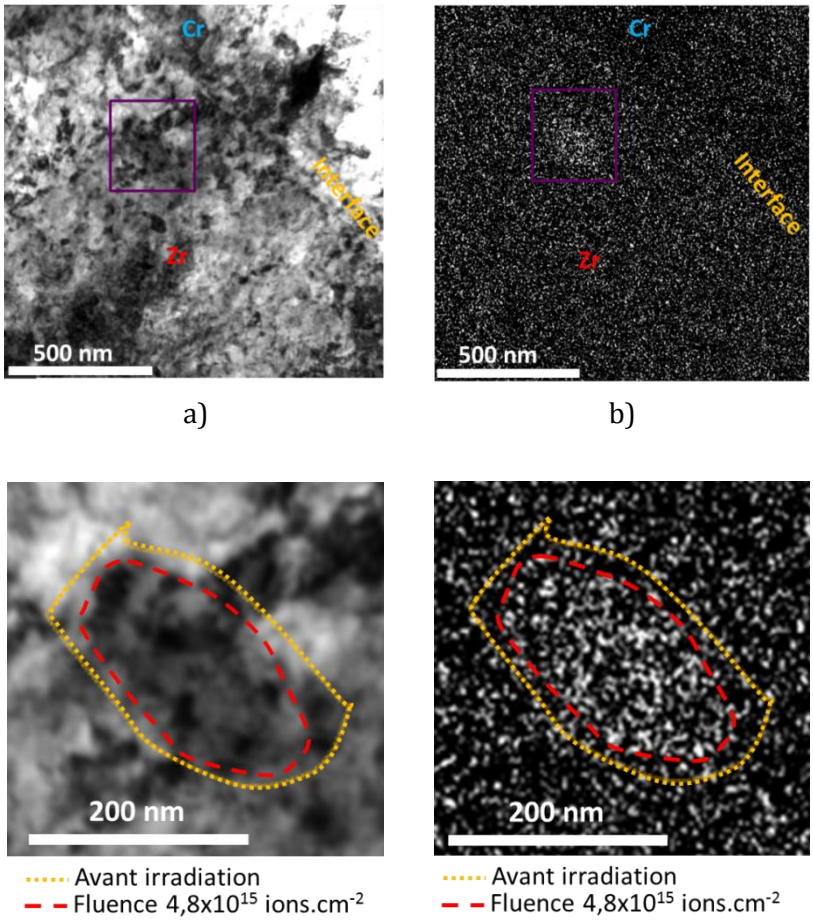


Figure V-46 : Après irradiation- Fluence finale 4,8x10^{15} ions.cm^{-2} (a) Micrographie MET avec contraste de diffraction (b) Cartographie du fer (c) Particule en contraste de diffraction (d) Cartographie du fer de la particule

Afin d'améliorer la statistique de la mesure pour tenter de vérifier une dissolution partielle des phases de Laves, avec perte de fer, des cartographies du fer à l'interface côté zirconium (10 µm à partir de l'interface) ont été effectuées à la microsonde de Castaing avant et après irradiation aux ions. La Figure V-47 présente trois cartographies du fer pour deux états différents (état de réception et après irradiation ex-situ aux ions) dans le Zy-4 proche de l'interface Zr/Cr. Sur ces images, la bande noire en bas représente le revêtement de chrome. Les points blancs représentent l'enrichissement en fer des précipités tels que détectés à la microsonde. Plus l'intensité d'un point est grande, plus le précipité est enrichi en fer (les cartographies ont la même échelle de luminosité et de contraste afin de pouvoir être directement comparées). On peut noter qualitativement que, sur ces images, les précipités de l'état de réception apparaissent plus « concentrés » en fer que sur l'état irradié. Par ailleurs, pour l'échantillon irradié, il semblerait que les précipités soient spatialement plus étendus mais moins concentrés. Cela ressemble fortement à de la perte de fer des précipités.

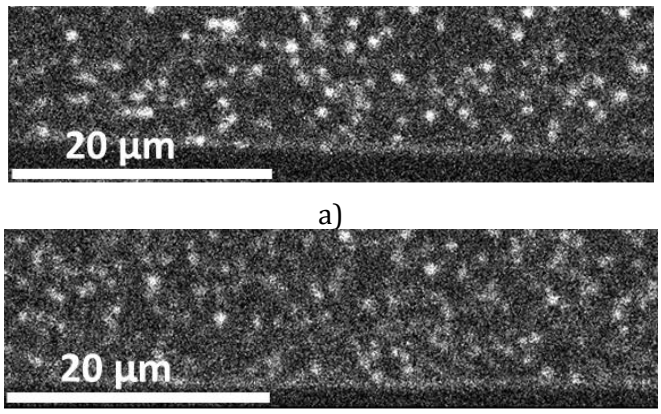
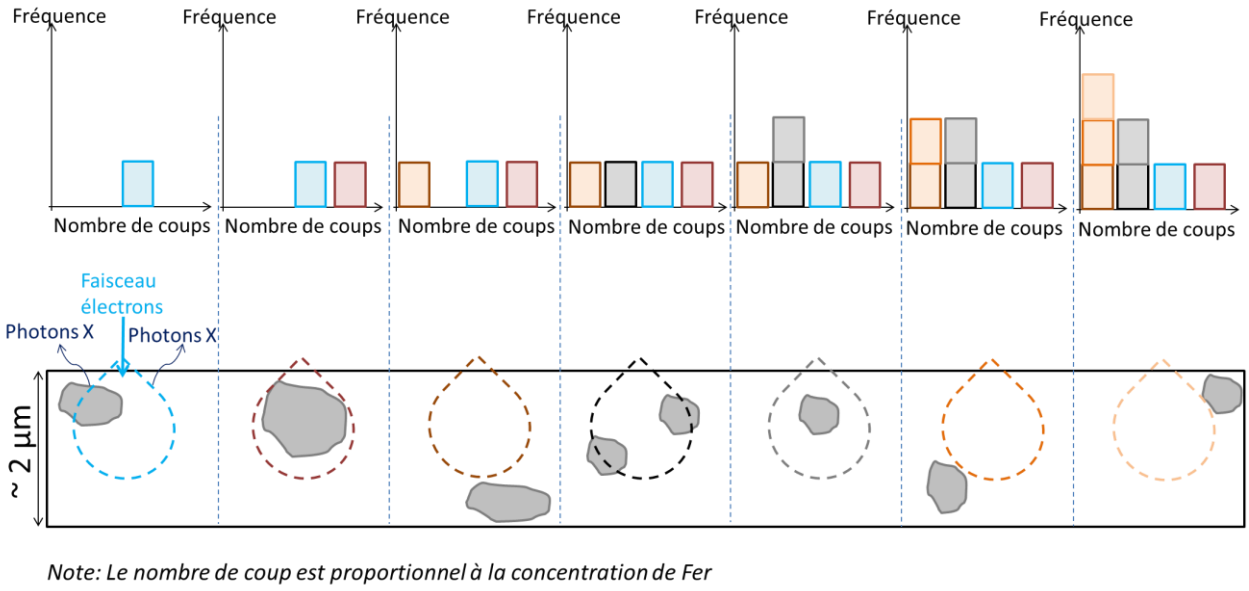


Figure V-47 : Cartographie du fer dans le Zy-4 proche de l'interface Zr/Cr (a) avant irradiation –brut de réception (b) après irradiation aux ions sur matériau massif

Pour vérifier ces tendances, au moins six cartographies du fer ont été réalisées à différents endroits proches de l'interface sur chaque état (six pour l'état non irradié et huit pour l'état irradié). Sur une cartographie, on collecte un nombre de photons-X (appelé par la suite « nombre de coups caractéristiques du fer » et proportionnelle à la concentration de fer) à chaque déplacement c'est-à-dire à chaque pixel. Nous avons sommé et classé pour l'ensemble des cartographies, le pourcentage surfacique relatif à chaque « nombre de coups caractéristiques du fer » mesuré à la microsonde, c'est-à-dire trié, par nombre de photon-X récupérés, le nombre de pixels relatif à chaque concentration de fer par rapport au nombre de pixels total. Plus le nombre de coup est élevé (c'est-à-dire plus on récupère de photons-X sur un pixel), plus la concentration en fer est élevée. Afin de comptabiliser les nombres de coups, nous n'avons pas pris en compte la zone à l'interface présentant la ségrégation en fer. Les résultats de ces analyses microsonde sont présentés sous forme d'histogramme. La Figure V-48 présente un schéma expliquant la construction de ces histogrammes.

L'idée est ici de compenser la résolution spatiale limitée de la microsonde, pour laquelle à chaque pointé réalisé on intègre systématiquement une contribution majoritaire de la matrice (variable selon la taille du précipité localement analysé), par une approche « statistique ».



Note: Le nombre de coup est proportionnel à la concentration de Fer

Figure V-48 : Schéma de la construction des histogrammes en fonction des données récoltées lors de l'analyse microsonde

La Figure V-49a présente l'histogramme relatif à la somme du nombre de pixels de toutes les cartographies de chaque état. Au lieu de représenté l'ordonnée en fonction de la fréquence (nombre de fois où on collecte un coup X), on le représente par rapport au pourcentage surfacique.

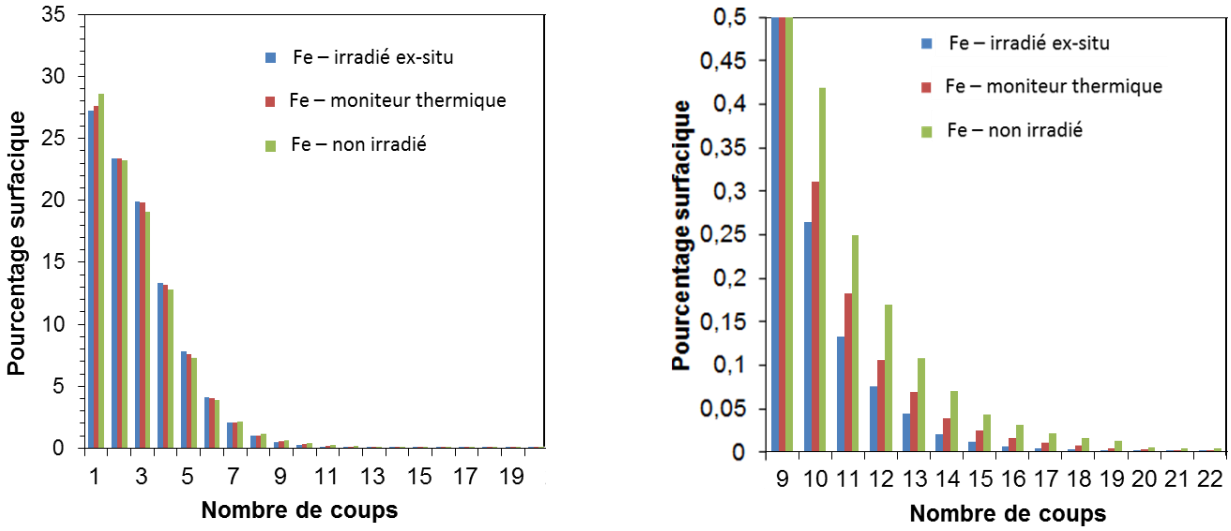


Figure V-49 : Pourcentage surfacique occupé par chaque classe de « nombre de coups caractéristiques du fer » (mesuré à la microsonde) : (a) sur la cartographie totale (b) « zoom » sur les concentrations en fer les plus grandes

Sur cette figure (Figure V-49a), on constate que les pourcentages surfaciques les plus élevés (à gauche) correspondent aux plus petits nombres de coups c'est-à-dire aux plus petites concentrations de fer. Sur cette partie de l'histogramme, on ne discerne alors que le « bruit de fond » relatif à la concentration de fer en solution solide dans le Zy-4. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux classes correspondant aux plus grands « nombres de coups » (ces classes, de fréquence moindre, correspondent aux pointés ayant coïncidé avec la présence d'une phase secondaire précipitée dans la matrice). Nous avons choisi de nous intéresser aux « nombres de coups » compris entre 10 et 22. Sur le Tableau V-14, on constate que le pourcentage surfacique relatif aux nombre de coups compris entre 10 et 22 représente entre 0,56% à 1,15% surfacique des cartographies. Or si l'on considère que l'ensemble du chrome et du fer présent dans le Zy-4 a précipité, on se rend compte que les précipités de $Zr(Fe,Cr)_2$ occuperaient 0,62% du volume de l'alliage. Il n'est donc pas invraisemblable de ne s'intéresser qu'à ces quelques pourcents surfaciques. Notre choix de nous intéresser seulement aux pourcentages surfaciques du nombre de coups compris entre 10 et 22 serait raisonnablement représentatif de la fraction de surface des précipités initialement présents dans l'alliage.

Tableau V-14 : Tableau récapitulatif du nombre de pixels total sur l'ensemble des cartographies des états : brut de reception, moniteur thermique et irradié aux ions ex-situ

	Non irradié	Moniteur thermique	Irradié
Nombre de pixels totals	310500	435500	441500
Nombre de pixels entre 10 et 22 coups	3574	3354	2489
Pourcentage surfacique entre 10 et 22 coups	1,15%	0,77%	0,56%

La Figure V-49b représente le pourcentage surfacique pour chaque nombre de coups compris entre 10 et 22. On constate que les pourcentages surfaciques les plus importants pour ces grandes concentrations correspondent à l'état brut de réception (comme constaté qualitativement sur les

Figure V-47). On aurait donc ici une indication statistique plus quantitative d'un enrichissement en fer en moyenne plus important dans les précipités à l'état de réception qu'après irradiation, ceci traduisant une certaine perte en fer des précipités dans le substrat Zy-4 sous-jacent au revêtement.

On peut noter que la distance sur laquelle les précipités de $Zr(Fe,Cr)_2$ « perdent » du fer après irradiation ex-situ aux ions est plus importante que la distance irradiée dans le Zy-4. En effet, on rappelle ici que le profil de dommage dans le matériau irradié ex-situ ne concerne qu'environ 1µm d'épaisseur du substrat. Une hypothèse pour expliquer cette perte de fer des précipités au-delà de la distance irradiée serait l'établissement d'un gradient microchimique local. En effet, si dans un premier temps le fer contenu en solution solide et/ou dans les précipités localisés dans la sous-couche de Zy-4 de 1 µm irradiée diffuse vers l'interface, on crée une déplétion locale de fer induisant un gradient de concentration et donc un flux de fer depuis des zones plus profondes du substrat (loi de Fick).

En tout état de cause, ces analyses montrent bien qu'à une échelle micronique, tendent à montrer que le flux de fer arrivant à l'interface pendant l'irradiation proviendrait pour bonne partie de la perte de fer des phases intermétalliques initialement présentes dans le Zy-4. Ces observations ne semblent pas invraisemblables puisque sous irradiation aux neutrons et aux ions, la perte de fer des intermétalliques a également été observée par différents auteurs [21-24]. Cependant notons tout de même que cette dernière est souvent accompagnée de l'amorphisation des phases intermétalliques perdant leur fer. Aux neutrons, la redistribution du fer dans la matrice à partir des phases $Zr(Fe,Cr)_2$ est observée à partir de 288°C (et une fluence de 10^{25} neutons.m^{-2}) [21]. Aux ions, cette dissolution est dépendante de la température, de la dose et de l'ion incident utilisé [24].

À retenir _____

SYNTHESE DE L'ETUDE DE L'INTERFACE « PREMIERE GENERATION » AVANT ET APRES IRRADIATION AUX IONS

D'après le diagramme de phases Zr/Cr, on s'attend à observer à l'interface une phase intermétallique $ZrCr_2$. Or, à l'état brut de réception, des analyses en microscopie électronique en transmission en Haute Résolution à l'interface permettent de mettre en évidence la présence de deux structures distinctes, l'une cubique à faces centrées et l'autre hexagonale compacte. Des analyses microchimiques complémentaires en EDS à l'interface permettent en outre d'observer une légère ségrégation en fer (de l'ordre de quelques pourcents atomiques). Le fer, présent en faible quantité à l'interface, aurait diffusé depuis l'alliage de zirconium vers l'interface au cours du procédé de dépôt. Le couplage de ces deux caractérisations a permis d'identifier les phases présentes à l'interface comme étant des phases de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ de type C14 (hexagonale compacte) et C15 (cubique faces centrés). Ces phases sont organisées en couches nanométriques alternées. La présence de ces dernières a pour conséquence la création de deux interfaces : Zr/phases de Laves Cr/ phases de Laves au lieu d'une seule interface Zr/Cr. Toutefois, par endroit, la présence d'interfaces Zr/Cr est constatée, montrant le caractère discontinu de la phase de Laves.
L'observation en Haute Résolution de l'interface Zr/C14 d'une part et Cr/C14 d'autre part a permis d'observer la continuité de certains plans atomiques à travers l'interface et une organisation de la structure des interfaces (de types : plane, zigzag ou « Terrace, Step, Kink ») permettant de maximiser le nombre d'atomes en regard et de conserver une certaine cohérence des plans atomiques. Ceci devrait participer à la bonne adhérence du revêtement avant irradiation.
Par ailleurs, à l'état brut de réception, les analyses EDS ont montré un profil Cr/Zr pouvant faire penser à un phénomène d'interdiffusion sur 100nm. Or, par analyse de sonde atomique, ce profil correspondrait plutôt à un « plateau » de concentrations caractéristiques de la stœchiométrie des phases intermétalliques observées à l'interface et non à de l'interdiffusion de Cr et de Zr en solution solide.

Après irradiation aux ions Kr à 400°C du matériau massif (fluence $4{,}8.10^{15}$ ions.cm^{-2}, dommage à l'interface de 10-12 dpa), la disparition de la phase C15 au profit de la stabilisation de la phase C14 est observée. Par ailleurs, une légère augmentation de la concentration en fer est observée de part et d'autre de l'interface. Un recuit à 800°C pendant deux heures d'un Zy-4 revêtu de chrome a permis d'observer une ségrégation importante de fer à l'interface. Ce phénomène est donc d'origine thermodynamique. Sur le « moniteur thermique » de l'irradiation, l'augmentation de la concentration en fer n'est pas observée. Ainsi, l'irradiation aurait pour conséquence d'accélérer la diffusion du fer vers l'interface. Ce dernier proviendrait d'une dissolution partielle des précipités intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ initialement présent sdans le Zy-4. Notons, de plus, que des calculs DFT [6], ont pu montrer qu'une augmentation de la concentration en fer parviendrait à stabiliser la phase C15 au profit de la phase C14. Les interfaces Zr/C14 et Cr/C14 observées après irradiation sont toujours cristallines. Les continuités atomiques à travers l'interface et les structures d'interfaces sont telles que le nombre d'atomes en regard à travers l'interface est maximisé après irradiation aux ions. Ceci présagerait donc d'une bonne adhérence du revêtement même après irradiation.
Concernant le profil Cr/Zr après irradiation, il est stable sur matériau massif, comparativement à celui avant irradiation. Pour une irradiation aux ions Au sur lame FIB dans des conditions similaires (même température d'irradiation, fluence similaire, dommage environ deux fois plus grand), le profil semble légèrement s'évaser. De manière générale, il faut tout de même garder en mémoire que toutes ces évolutions ont été observées sur une centaine de nanomètres à l'interface. D'un point de vue macroscopique, il semblerait donc que l'irradiation n'ait eu que très peu d'effet sur le profil Zr/Cr. En particulier, aucune diffusion accélérée du chrome dans le substrat n'est observée.

_____

Références bibliographiques – Chapitre V

1. X.Y. Meng and D.O. Northwood, *Intermetallic precipitates in Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **132** (1985) 80.-87
2. N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxcna, B. Sundman, *Thermal expansion of chromium (Cr) to melting temperature*, Calphad **21**, 4 (1997) 497-508
3. J. Goldak, L.T. Lloyd, C.S. Barrett, *Lattice parameters, thermal expansions, and Grünneisen coefficients of zirconium, 4.2 to 1130K*, Physical Review **14**, 2 (1966) 478-484
4. M.K. Miller, K.F. Russell, G.B. Thompson, *Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB*, Ultramicroscopy **102** (2005) 287–298
5. R. Tricot, *Zirconium et hafnium-Métallurgie*, Techniques de l'ingénieur
6. P. Lafaye, Développement d'outils de modélisation thermodynamique pour la prédiction de l'état métallurgique d'alliage à base de Zr, Thèse : Créteil – Université de Créteil, 2017 – à soutenir
7. W. Xiang, S. Ying, *Reaction Diffusion in Chromium-Zircaloy-2 System*, China Nuclear Science and Technology Report (2001)
8. R. C. Pasianot R.A. Perez, *First-principles appraisal of solute ultra-fast diffusion in hcp Zr and Ti*, Journal of Nuclear Materials **434** (2013) 158–161
9. Landolt, R. A. Perez, H. Nakajima, F. Dyment, *Diffusion in α-Ti and Zr*, Materials Transaction **44,** 1 (2003) 2-13
10. F. Laves, H. Witte, *Die Kristallstruktur des $MgNi_2$ und seine Beziehungen zu den Typen des $MgCu_2$ und $MgZn_2$*, Metallwirtschaft **14** (1935) 645-49.
11. F. Laves, H. Witte, *Der Einfluss der Valenzelektron auf die Kristallstruktur ternrer Magnesium-Legierungen*, Metallwirtschaft, **15** (1936) 840-42.
12. C.T. Liu, J.H. Zhu, M.P. Brady, C.G. McKamey, L.M. Pike, *Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys*, Intermetallics **8** (2000) 1119-1129
13. F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability*, Intermetallics **12** (2004) 713–720
14. A. Von Keitz, G. Sauthoff, P. Neumann, *Laves phases for high temperatures : Structure, stability and constitution*, Zeitschrift für Metallkunde **89** (1998) 803-809
15. R. A. Perez, H. Nakajima, F. Dyment, *Diffusion in α-Ti and Zr*, Materials Transaction **44,**1 (2003) 2-13
16. G.S. Was, Fundamentals of Radiation Materials Science (Metals and Alloys), Springer Verlag, 2007
17. K.H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, W. Möller, *Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures,* Applied Physics A **77** (2003) 17–25
18. M.L. Lescoat, J. Ribis, Y. Chen, E.A. Marquis, E. Bordas, P. Trocellier, Y. Serruys, A. Gentils, O. Kaïtaso , Y. de Carlan, A. Legris, *Radiation-induced Ostwald ripening in oxide dispersion strengthened ferritic steels irradiated at high ion dose*, Acta Materialia **78** (2014) 328–340
19. C. Varvenne, O. Mackain, E. Clouet, *Vacancy clustering in zirconium: An atomic-scale study*, Acta Materialia **78** (2014) 65–77
20. A.D. King, G.M. Hood, R.A. Holt, *Fe-enhancement of self-diffusion in alpha-Zr,* J. Nucl. Mater. **185** (1991) 174–181
21. W.J.S. Yang, R.P. Tucker, B. Cheng, R.B. Adamson, *Precipitates in Zircaloy: Identification and the effect of irradiation and thermal treatment*, J. Nucl. Mater. **138**, 2–3 (1986) 185–195
22. M. Griffiths, R.W. Gilbert, G.J.C. Carpenter, *Phase instability decomposition and redistribution of intermetallic precipitates in Zy-2 and 4 during neutron irradiation*, J. Nucl. Mater. **150**, 1 (1987) 53–66
23. D. Gilbon, C. Simonot, *Effect of Irradiation on the Microstructure of Zircaloy-4*, Zirconium in the Nuclear Industry: 10th International Symposium, ASTM STP 1245, 1994, pp. 521–548; 82.
24. C. Yan, R. Wang, Y. Wang, X. Wang, G. Bai, *Effects of ion irradiation on microstructure and properties of zirconium alloys – A review*, Nuclear Engineering and Technology **4 7** (2015) 323-331
25. N . Dupin, I. Ansara, C. Servant, C. Toffolon, C. Lemaignan, J.C. Brachet, *A Thermodynamic Database for Zirconium Alloys* , J. Nucl. Mater. **275**, 3 (1999) 287-295

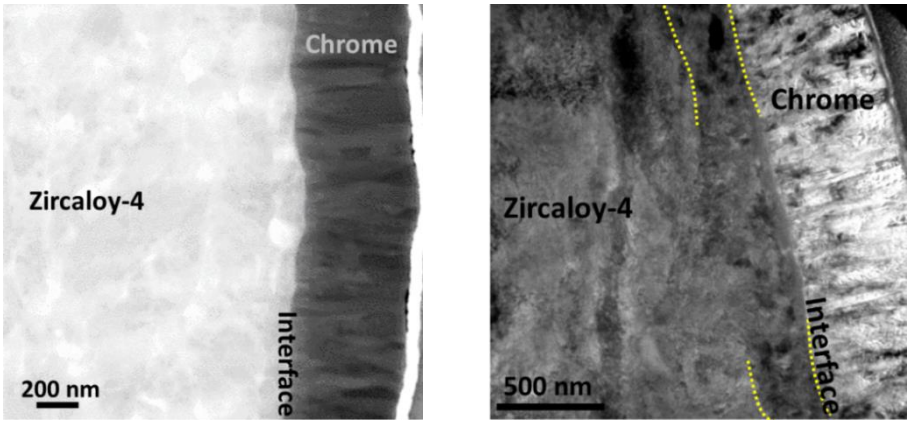
Chapitre VI - Evolution sous irradiation de l'interface zircaloy-4/ chrome de « dernière génération »

VI.1/ Interface avant irradiation 178
VI.1.1/ Analyse chimique de l'interface 178
VI.1.2/ Analyse structurale de la zone d'interface 179
VI.1.3/ Analyse structurale de l'interface avec le chrome et le zirconium 181
VI.2/ Interface après irradiation aux ions sur lame FIB 183
VI.2.1/ Rappels des conditions d'irradiation 183
VI.2.2/ Analyse chimique de l'interface 183
VI.2.3/ Analyse structurale de la zone d'interface 184
VI.2.4/ Analyse structurale de l'interface avec le chrome et le zirconium 186
VI.2.5/ Suivi in-situ de la diminution d'épaisseur de la couche intercalaire de phase de Laves C15 après irradiation aux ions 188
VI.3/ Interface après irradiation sur matériau massif 190
VI.4/ Discussion de l'évolution sous irradiation aux ions de l'interface de « dernière génération » 191
VI.4.1/ Chimie de l'interface avant irradiation 191
VI.4.2/ Disparition de la phase $ZrCr_2$ C15 après irradiation in-situ 191
VI.4.3/ Phénomène de «sharpening» sous irradiation 192
VI.5/ comparaison de l'évolution de l'interface Zr/Cr sous irradiation aux ions des matériaux « première » et « dernière » génération 196

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier, selon la même démarche que dans le chapitre précédent, l'évolution sous irradiation aux ions du matériau dit de « dernière génération » d'épaisseur de 0,6 µm. Pour rappel, les matériaux de « première » et « dernière » générations ont été produits avec le même procédé de dépôt du revêtement mais diffèrent par les conditions d'élaboration. L'interface « première génération » est obtenue par un procédé de laboratoire alors que l'interface « dernière génération » est obtenue par un procédé semi-industriel. Comme dans le chapitre précédent, les matériaux irradiés seront présentés par ordre de dommage croissant.

VI.1/ INTERFACE AVANT IRRADIATION

Comme pour le revêtement de « première génération », le revêtement dit de dernière génération est dans un premier temps caractérisé à différentes échelles. De par la faible épaisseur du revêtement, la microscopie optique ne permet pas d'observer correctement l'interface. De ce fait, nous l'observons donc directement au MEB-FEG. La Figure VI-1a présente la micrographie MEB de l'interface; aucun défaut (décohésion ou fissuration) n'a été observé. Par ailleurs, contrairement au revêtement « première génération » aucune cavité n'est observée à l'interface. La Figure VI-1b présente l'interface Zy-4/Cr observée en microscopie électronique en transmission. Une couche contrastée mesurant entre 100-200 nm d'épaisseur est observée. Cette couche est délimitée par des pointillés jaunes.

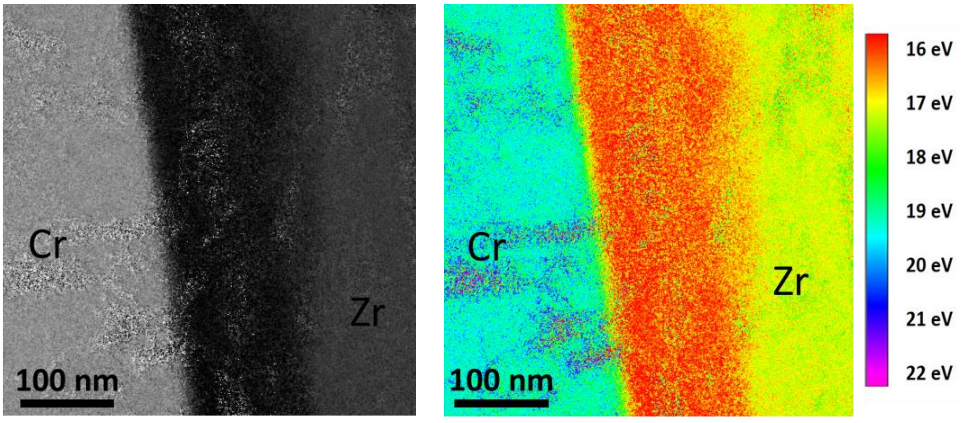


a) b)

Figure VI-1 : Interface « dernière génération » (a) Micrographie MEB (b) Micrographie MET

VI.1.1/ Analyse chimique de l'interface

La Figure VI-2b présente la cartographie des plasmons de l'interface Zr/Cr.



a) b)

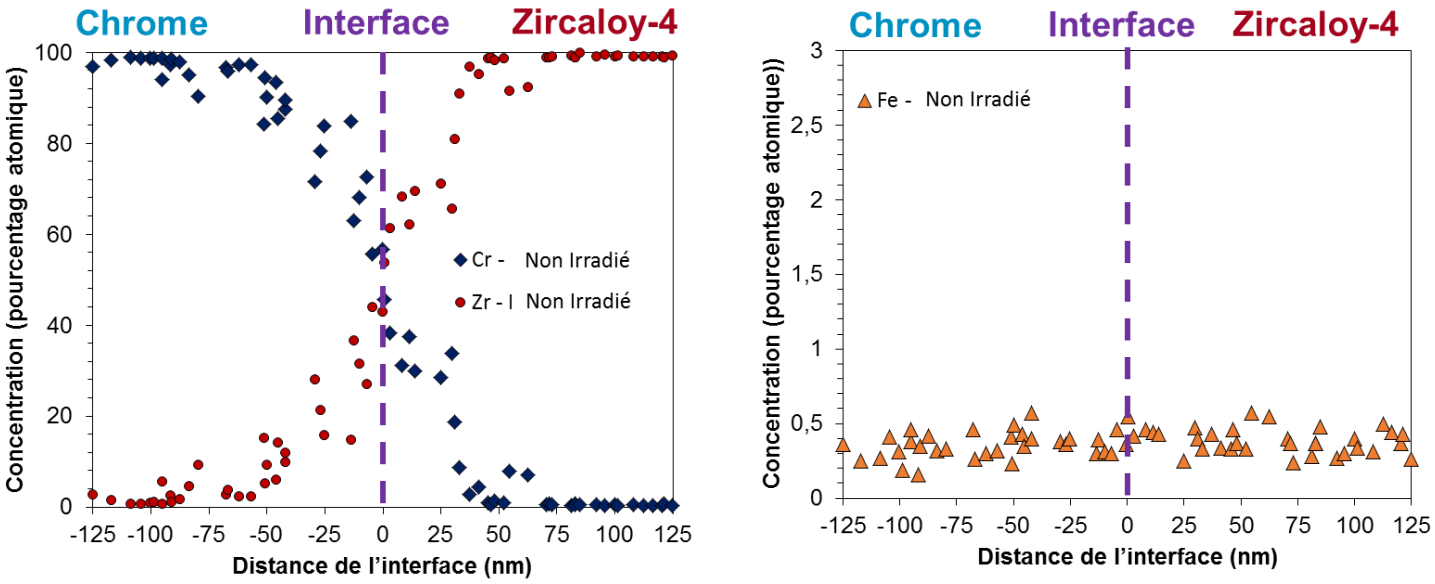
Figure VI-2 : (a) Image MET de la zone analysée (b) Cartographie de l'énergie des plasmons à l'interface Zr/Cr

On observe en bleu à 19-20 eV le chrome et en jaune à 17 eV le zirconium. A l'interface, la couche contrastée a une énergie des plasmons inférieure à celle du chrome et du zirconium. Ceci montre que l'interface n'est pas abrupte et révèle a priori la formation d'une phase.

Pour identifier la composition de l'interface, au moins dix profils chimiques par EDS ont été réalisés à travers cette dernière sur lame FIB. La Figure VI-3 présente la superposition des profils du chrome et du zirconium à travers l'interface ainsi que la superposition des profils du fer. Comme pour l'interface « première génération », les profils de Zr et Cr (Figure VI-3a) présentent une forme évasée sur environ 150 nm. Néanmoins, contrairement au matériau de « première génération », on peut observer du côté du zirconium un plateau à environ 70% de concentration atomique de Zr et 30% de concentration atomique de Cr. Ceci pourrait être caractéristique de la présence d'un composé défini à cet endroit.

De plus, et contrairement au matériau « première génération », aucun enrichissement en fer à l'interface n'est observé (Figure VI-3b).

Ainsi, la couche contrastée (Figure VI-1b) observée au MET correspond à sans doute à un composé de Cr et Zr sans apport de fer.



a) b)

Figure VI-3 : Superposition de profils chimiques (a) du chrome et du zirconium à travers l'interface (b) du fer

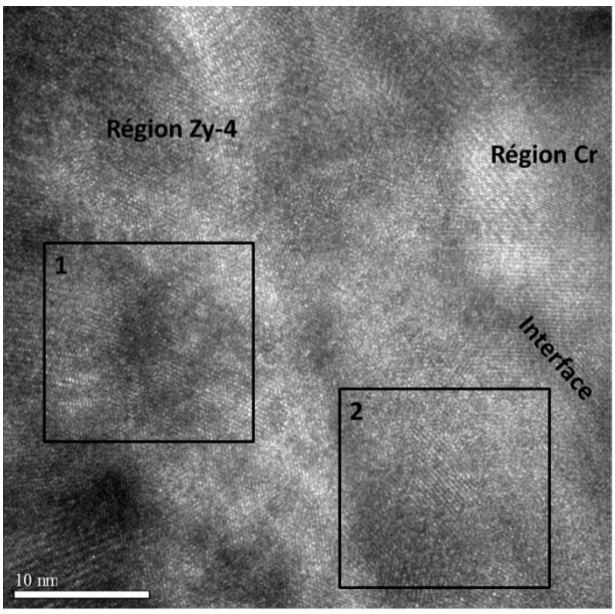
VI.1.2/ Analyse structurale de la zone d'interface

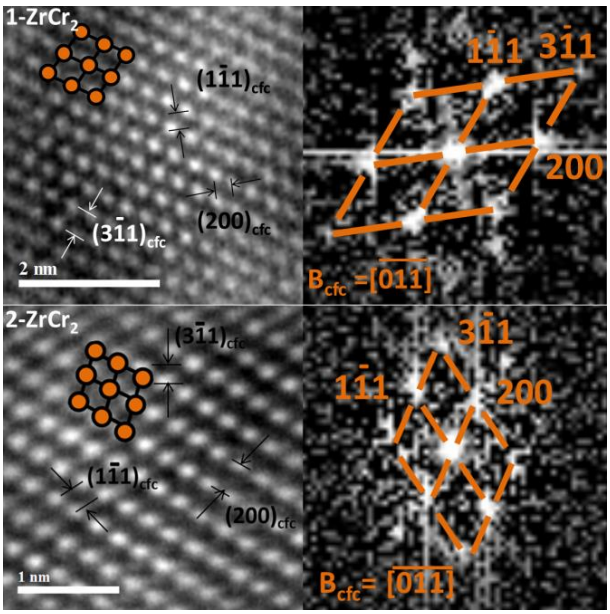
Nous proposons à présent d'observer la structure de la zone d'interface au MET en Haute Résolution (HRTEM). Les méthodes d'analyses des structures atomiques ont été expliquées dans le Chapitre III -.

La Figure VI-4a présente une micrographie MET de cette zone. A cet endroit, deux zones sont analysées (encadrées en noir libellées 1 et 2). Dans la zone 1, l'indexation de la FFT nous permet d'identifier une structure de type cubique faces centrées (cfc). Dans la zone 2, la structure identifiée est également cubique faces centrées.

On serait donc ici en présence d'un composé $ZrCr_2$ correspondant à une phase de Laves de type C15. Le paramètre de maille de cette dernière est environ égal à a=0,7 nm [1].

a)





b) c)

Figure VI-4 : (a) Micrographie HR (b) Micrographie HR de la zone 1 - phase $ZrCr_2$ C15 cfc et Transformée de Fourrier (FFT) associée (c) Micrographie HR de la zone 2 - phase $ZrCr_2$ C15 cfc et Transformée de Fourrier (FFT) associée

Le Tableau VI-1 compare les distances interplanaires calculées pour la phase C15 cubique faces centrées en axe de zone $[0\bar{1}\bar{1}]$ à celles mesurées à partir de la FFT. Une bonne corrélation est trouvée pour un paramètre de maille a égale à 0,6 nm. Ce paramètre de maille ne correspond pas exactement à celui donné dans la littérature (a=0,709 – 0,721 nm) [1]. Cet écart peut provenir d'un effet élastique (contraintes internes) qui s'exercerait sur la couche de phases de Laves intercalaire. On peut néanmoins considérer qu'il s'agit de la phase C15 $ZrCr_2$. Ainsi la zone « d'interdiffusion » Cr/Zr observée par EDS correspond à la formation d'un unique type de phase de Laves $ZrCr_2$. Contrairement au revêtement de « première génération », l'interface ne serait ici pas polystructurée puisque seule la phase C15 a été observée.

Tableau VI-1 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT de la phase cfc $ZrCr_2$ et celles calculées à partir du paramètre de maille a=0,6 nm

Axe de zone [011]	**Indices h,k,l de la phase C15 cfc (Figure VI-4b)**	**$(1\bar{1}1)$**	**$(3\bar{1}1)$**	**(200)**
	Distance interplanaire mesurée (en nm) Zone 1	0,3	0,17	0,28
	Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a = 0,6 nm***	0,34	0,18	0 ,3
Axe de zone [011]	**Indices h,k,l de la phase C15 cfc (Figure VI-4c)**	**$(1\bar{1}1)$**	**$(3\bar{1}1)$**	**(200)**
	Distance interplanaire mesurée (en nm) Zone 2	0,32	0,18	0 ,27
	Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a = 0,6 nm***	0,34	0 ,18	0,3

A retenir

La zone « d'interdiffusion » Zr/Cr avec une énergie de plasmons différente du chrome et du zirconium correspond à une zone de phases de Laves de type $ZrCr_2$ C15. L'épaisseur de cette phase est comprise entre 100 et 200 nm. Aucune discontinuité de cette phase de Laves n'a été observée.

VI.1.3/ Analyse structurale de l'interface avec le chrome et le zirconium

La présence de phases C15 observées dans la région de l'interface suggère l'existence de deux natures d'interface : phases de Laves C15 / Cr du côté chrome et phase de Laves C15 / Zr à l'opposée. Pour rappel, sur le matériau de « première génération », les interfaces observées avant irradiation étaient de nature : phases de Laves C14 / Zr, phases de Laves C14 / Cr et par endroit Cr/Zr.

Une interface C15/Cr est présentée en haute résolution sur la Figure VI-5a. La relation d'orientation observée dans ce cas est:

$$(101)_{cc}\ //(\bar{1}1\bar{1})_{cfc} \text{ et } (01\bar{1})_{cc}\ //(200)_{cfc},\ [\bar{1}11]_{cc}//[\overline{011}]_{cfc}$$

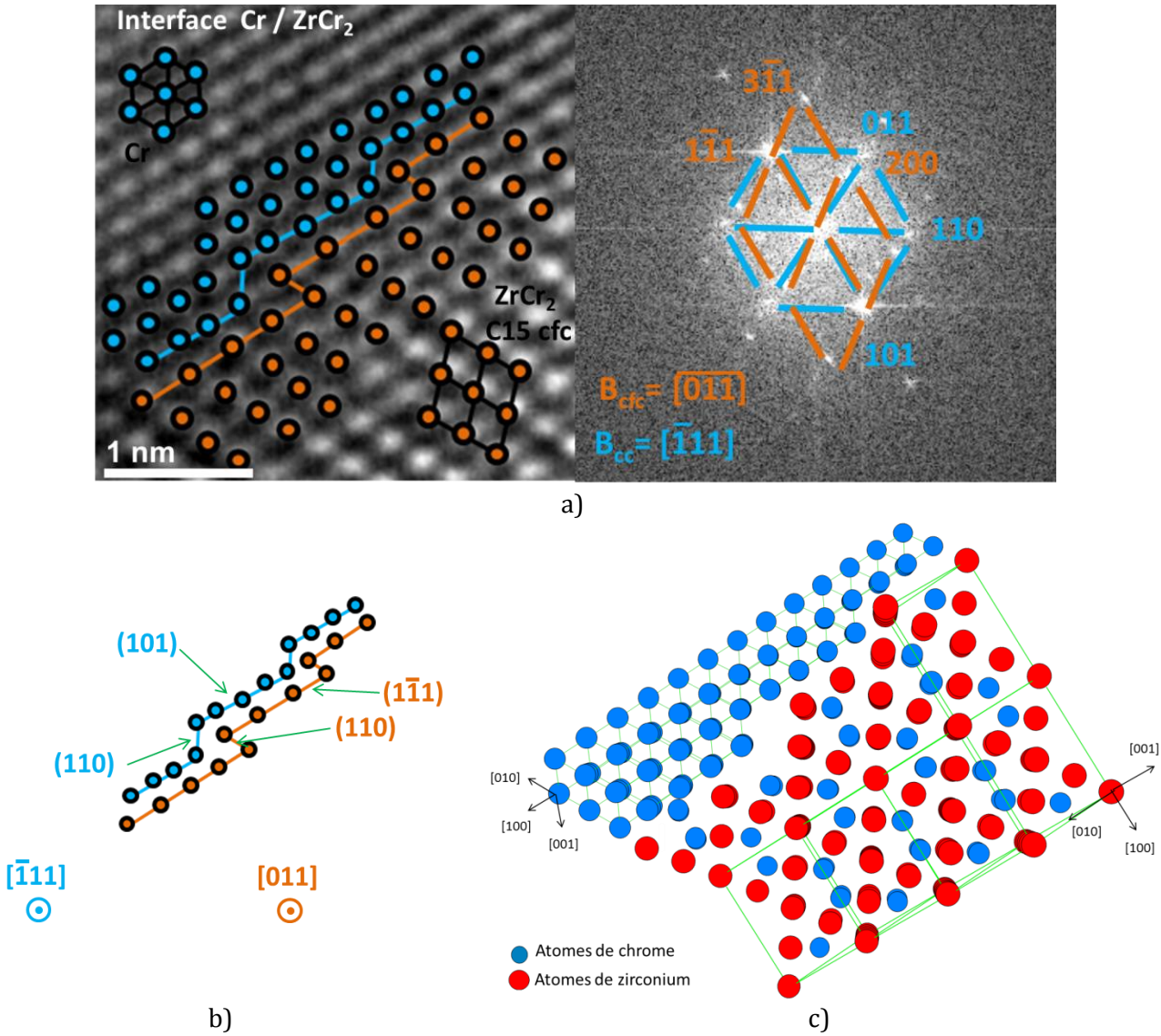


Figure VI-5 : (a) Micrographie HRTEM de l'interface $ZrCr_2$ C15 et Cr (b) Représentation schématique (c) Modèle atomique proposé

Sur cette figure et à l'aide de la représentation schématique proposée en Figure VI-5b, on observe le chrome en axe de zone $[\bar{1}11]$ et la phase de Laves C15 $ZrCr_2$ en axe de zone $[\overline{011}]$. En ce qui concerne l'interface, elle est orientée selon les directions parallèles $[01\bar{1}]_{Cr}$ et $[200]_{C15}$. L'interface est contenue dans le plan $(211)_{Cr}$ côté chrome et $(1\bar{1}1)_{C15}$ côté phase de Laves. La structure de l'interface est de type « TSK » avec côté chrome les terrasses selon le plan $(101)_{Cr}$ et les marches selon le plan$(110)_{Cr}$.

Du côté de la phase de Laves, les terrasses sont dans le plan $(1\bar{1}1)_{C15}$ et les marches sont dans le plan $(200)_{C15}$. Pour cette interface, il semble que certains plans $(101)_{Cr}$ du chrome et $(1\bar{1}1)_{C15}$ de la phase de Laves soient continus.

Un modèle atomique de cette interface est proposé sur la Figure VI-5c. Ce modèle semble confirmer la continuité atomique de certains plans $(101)_{Cr}$ du chrome et $(1\bar{1}1)_{C15}$ de la phase de Laves à l'interface, bien que la majorité soit discontinue. Notons que toutes les colonnes atomiques du chrome sont bien observées en haute résolution alors que tous les atomes de la phase de Laves C15 ne sont pas résolus.

A présent, une interface phase de Laves C15/zirconium est présentée en Figure VI-6a. La relation d'orientation observée entre ces deux structures est:

$$(3\bar{1}1)_{cfc}\ //(20\bar{2}1)_{hcp}\ ,\ [\overline{011}]_{cfc}//[01\bar{1}2]_{hcp}$$

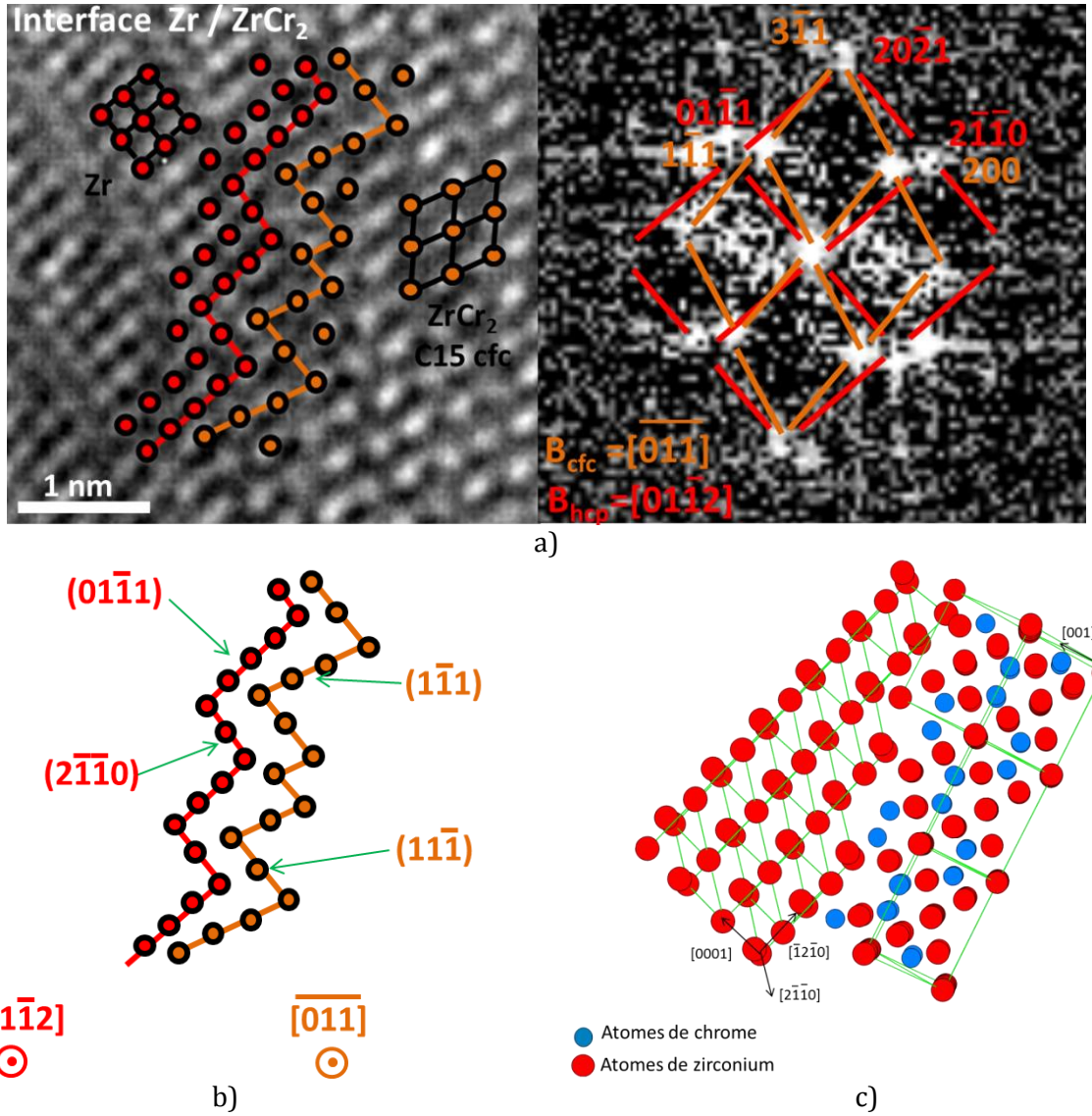


Figure VI-6 : (a) Micrographie HRTEM de l'interface $ZrCr_2$ C15 et Zr (b) Représentation schématique (c) Modèle atomique proposé

L'interface $Zr/ZrCr_2$ est orientée selon la direction $[20\bar{2}1]_{Zr}$ du côté du zirconium et $[3\bar{1}1]_{C15}$ côté phase de Laves. Elle se trouve dans le plan $(4\bar{1}31)$ pour le zirconium et (200) pour la phase de Laves. Il

s'agit d'une interface « TSK » côté zirconium avec des terrasses selon le plan $(01\bar{1}1)$ et des marches d'égales hauteur selon le plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Du côté de la phase de Laves, il s'agit d'une alternances de marches de différentes hauteurs selon les plans $(1\bar{1}1)$ et $(11\bar{1})$. Pour cette interface, la continuité des plans atomiques à travers l'interface n'est pas observée.

Un modèle atomique de l'interface $Zr/ZrCr_2$ est proposé sur la Figure VI-6c. Comme précédemment, cette construction semble montrer que tous les atomes de zirconium sont résolus sur l'image haute résolution alors que les atomes de chrome ne sont pas tous résolus. Par ailleurs, le modèle confirme la discontinuité des plans atomiques à travers l'interface. L'interface observée semble incohérente. Cependant, au regard du modèle atomique, il semble que l'interface puisse être considérée comme une interface « zigzag » induisant la présence d'atomes en regard. Ces atomes devraient participer ainsi à une bonne adhésion du revêtement.

A retenir _____

Par la présence de phases de Laves de type $ZrCr_2$ C15 à l'interface, il existe cette fois ci seulement deux types d'interfaces : $Cr/ZrCr_2$ et $Zr/ZrCr_2$. Les interfaces observées montrent la continuité de certains plans atomiques et la préservation d'atomes en regard à travers l'interface, participant probablement à la bonne adhésion du revêtement.

_____

VI.2/ INTERFACE APRES IRRADIATION AUX IONS SUR LAME FIB

VI.2.1/ Rappels des conditions d'irradiation

Les conditions d'irradiation sont rappelées dans le Tableau VI-2. Il s'agit des mêmes conditions d'irradiation que le matériau « première génération » sur lequel un profil d'« interdiffusion » un peu plus évasée après irradiation avait été remarqué.

Tableau VI-2 : Conditions d'irradiation sur lame FIB

Irradiation in-situ Jannus Orsay	Ions	Température (°C)	Flux final ($ions.cm^{-2}.s^{-1}$)	Fluence final ($ions.cm^{-2}$)	Taux de dommage l'interface ($dpa.s^{-1}$)	Dommage moyen à l'interface (dpa)
Conditions	Au^{2+} (4 MeV)	400°C	$2,8x10^{11}$	$4,9x10^{15}$	$1,4x10^{-3}$	Cr : ~ 15-23 Zr : ~ 28-38 Interface ~ 26

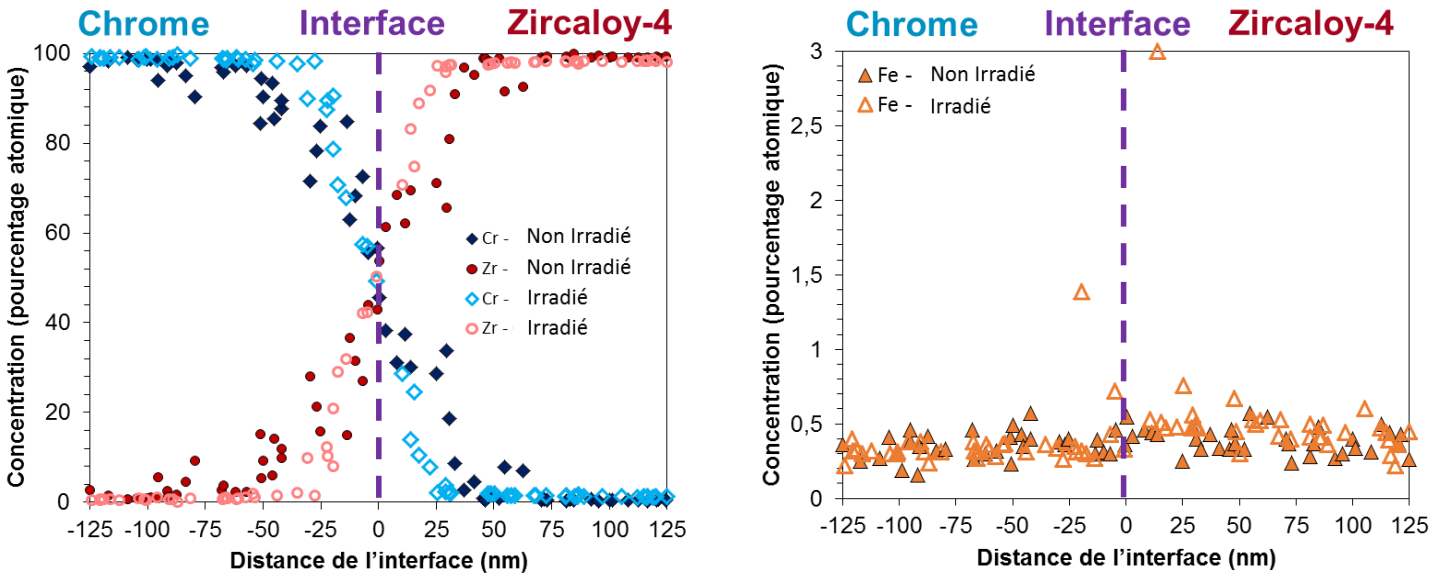
VI.2.2/ Analyse chimique de l'interface

La superposition des profils EDS réalisées à travers l'interface sur au moins dix zones avant et après irradiation est présentée sur la Figure VI-7. Il semble que le profil chrome/zirconium se réduise après irradiation. On observe une sorte de « demixtion » (appelé également « sharpening » du fait de la formation d'une interface abrupte Zr/Cr) du profil chrome/zirconium.

Rappelons, comme discuté au chapitre précédent, que les profils EDS sont semblables à des profils « d'interdiffusion » mais ne correspondent pas, en réalité, à de la diffusion d'éléments en solution solide. Il s'agit en fait de formation de phases intermétalliques à l'interface. Ainsi, le phénomène de « sharpening » observé ne correspond pas vraiment à une diffusion du chrome en solution solide vers

le chrome massif et du zirconium en solution solide vers le zirconium massif. Nous reviendrons sur ce phénomène au paragraphe VI.2.1 où l'interface sera suivie lors d'une irradiation in-situ.

En ce qui concerne le fer (Figure VI-7b), aucune ségrégation mesurable n'est observée après irradiation, contrairement à l'interface Cr/Zy-4 de « première génération ». Néanmoins, on observe sur un profil EDS, qu'il existe, très localement (une zone sur au moins dix), une concentration de fer atteignant 3% atomique (comparable à la ségrégation à l'interface observée sur l'échantillon de « première génération »). Ce profil singulier peut être caractéristique de la présence d'une phase de Laves contenant du fer à l'interface Zr/Cr mais n'est pas représentatif de la concentration de fer sur l'ensemble de l'interface.



a) b)

Figure VI-7 : (a) Superposition des 10 profils Zr/Cr avant et après irradiation (b) Superposition des 10 profils Fe avant et après irradiation

VI.2.3/ Analyse structurale de la zone d'interface

La Figure VI-8 présente les deux zones analysées à l'interface.

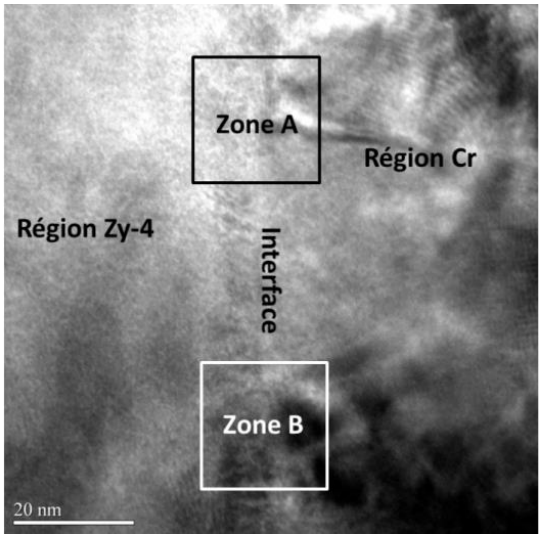
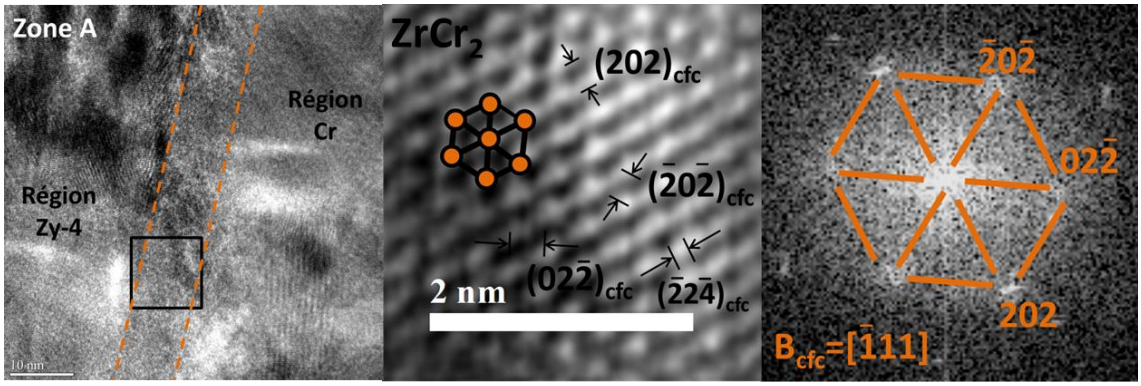
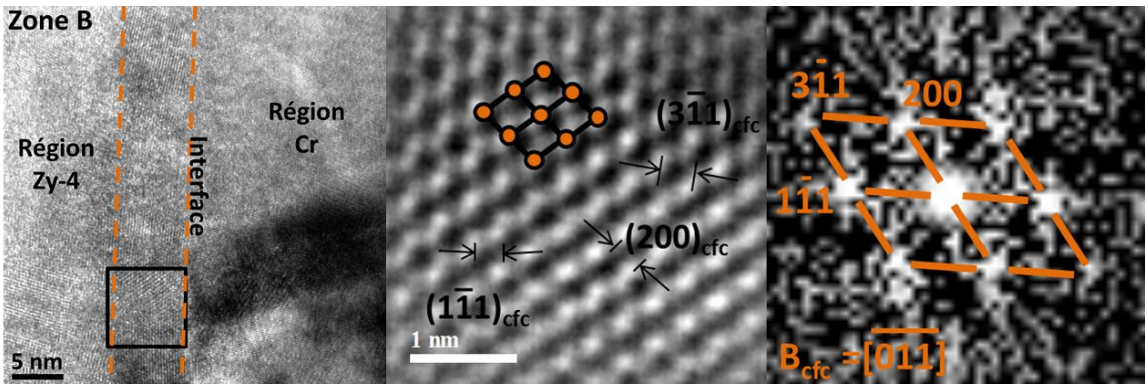


Figure VI-8 : Micrographie MET des zones étudiées à l'interface

Les phases à l'interface sont présentées sur la Figure VI-9. En Zones A et B, l'indexation des FFT permet de conclure que nous sommes en présences de deux phases cubiques faces centrées avec des paramètres de maille compris entre 0,66 nm et 0,7 nm. Il s'agit donc dans ces deux zones de la phase intermétalliques $ZrCr_2$.



a)



b)

Figure VI-9 : Micrographie MET de la phase intermétallique à l'interface, image Haute résolution de la phase intermétallique à l'interface et Transformée de Fourrier Associée (a) Zone A (b) Zone B

Le Tableau VI-3 présente la comparaison des distances interplanaires mesurées et calculées pour les structures trouvées. Un bon accord est trouvé entre les différentes distances confirmant donc que la phase intermétallique présente à l'interface est la phase C15 $ZrCr_2$ cubique faces centrées.

Tableau VI-3 : Tableau comparatif des distances interplanaires mesurées à partir de la FFT de la phase cfc $ZrCr_2$ et celles calculées à partir du paramètre de maille

Axe de zone [1̄11]	**Indices h,k,l de la phase C15 cfc (Figure VI-9a)**	**(2̄02̄)**	**(022̄)**	**(202)**
	Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,24	0,24	0,24
	Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a = 0,7 nm***	0,24-0,26	0,24-0,26	0,24-0,26
Axe de zone [011̄]	**Indices h,k,l de la phase C15 cfc (Figure VI-9b)**	**(1̄1̄1)**	**(3̄11)**	**(200)**
	Distance interplanaire mesurée (en nm)	0,36	0,19	0,32
	Distance interplanaire calculée (en nm) pour ***a = 0,66 nm***	0,38	0,2	0 ,33

VI.2.4/ Analyse structurale de l'interface avec le chrome et le zirconium

De par la présence de la phase C15 à l'interface Zr/Cr après irradiation, il existe seulement deux types d'interfaces : phases de Laves C15 / Cr et phase de Laves C15 / Zr comme avant irradiation.

On s'intéresse dans un premier temps à une interface C15/Cr. Cette dernière est présentée en haute résolution sur la Figure VI-10a . La relation d'orientation observée dans ce cas est:

$$(0\bar{2}0)_{cc}\ //(202)_{cfc},\ [001]_{cc}//[\bar{1}11]_{cfc}$$

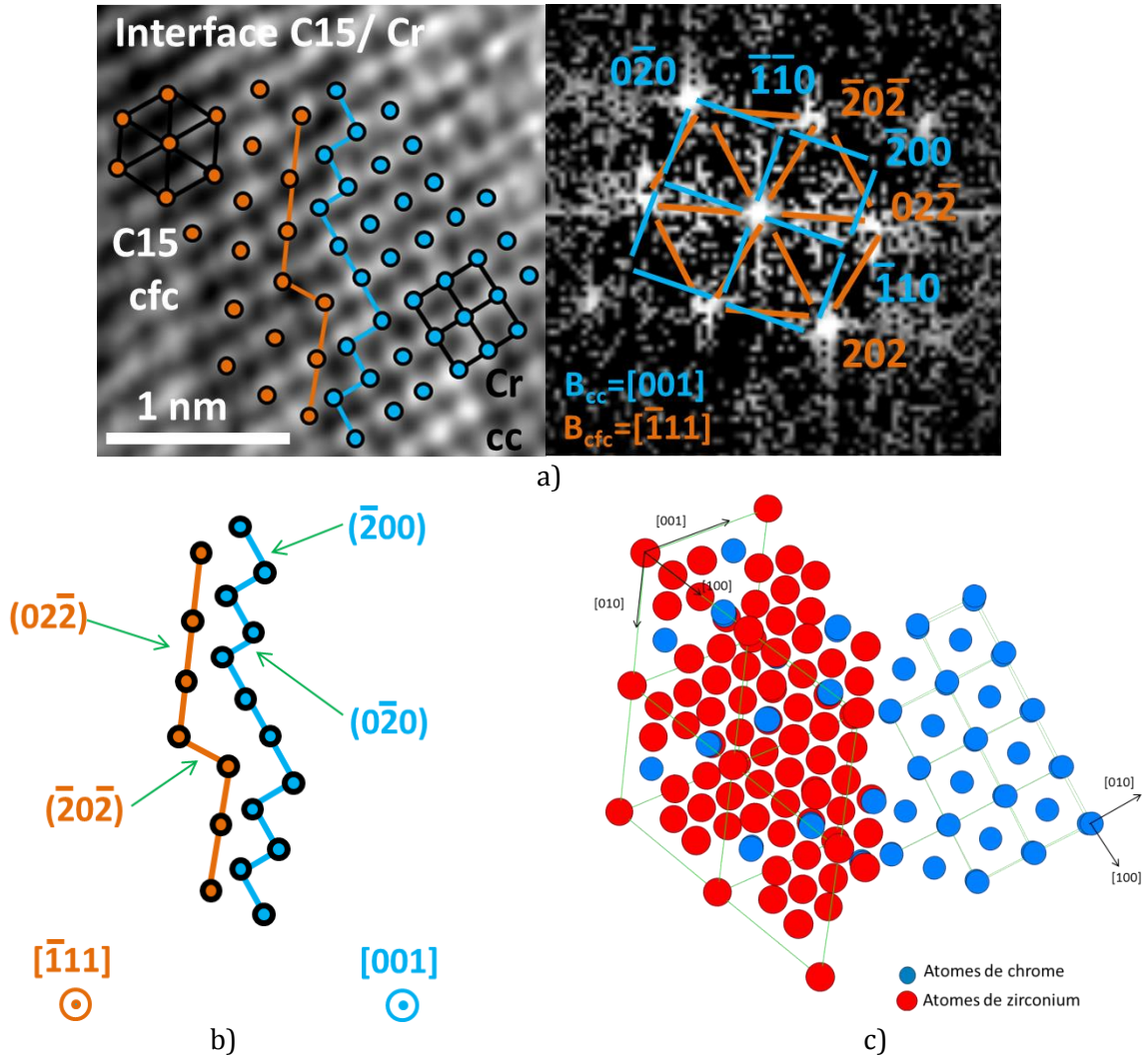


Figure VI-10 : (a) Micrographie HRTEM de l'interface $ZrCr_2$ C15 et Cr (b) Représentation schématique (c) Modèle atomique proposé

Sur la Figure VI-10a et à l'aide de la représentation schématique Figure VI-10b, on observe le chrome en axe de zone [001] et la phase de Laves C15 $ZrCr_2$ en axe de zone $[\bar{1}11]$. L'interface est orientée selon les directions $[\bar{1}\bar{3}0]_{Cr}$ et $[\bar{4}\bar{2}\bar{2}]_{C15}$ et est contenue dans le plan $(\bar{1}31)_{Cr}$ côté chrome et $(02\bar{2})_{C15}$ côté phase de Laves. La structure de l'interface est de type « TSK » avec côté chrome les terrasses selon le plan $(\bar{2}00)_{Cr}$ et les marches selon le plan $(0\bar{2}0)_{Cr}$. Du côté de la phase de Laves C15, les terrasses sont dans le plan $(02\bar{2})_{C15}$ et les marches sont dans le plan $(\bar{2}0\bar{2})_{C15}$. Par ailleurs, il semble que les plans $(0\bar{2}0)_{Cr}$ du chrome et $(202)_{C15}$ de la phase de Laves soient continus.

Le modèle atomique proposé sur la Figure VI-10c semble confirmer la continuité atomique des plans $(0\bar{2}0)_{Cr}$ et $(202)_{C15}$ signe *a priori* d'une bonne adhérence du revêtement au substrat.

Intéressons-nous à présent à l'interface avec le zirconium. Cette dernière est présentée sur la Figure VI-11. La relation d'orientation observée entre le zirconium et la phase de Laves est:

$$(200)_{cfc}\ //(2\bar{1}\bar{1}0)_{hcp}\ ,\ [\bar{0}11]_{cfc}//[01\bar{1}1]_{hcp}$$

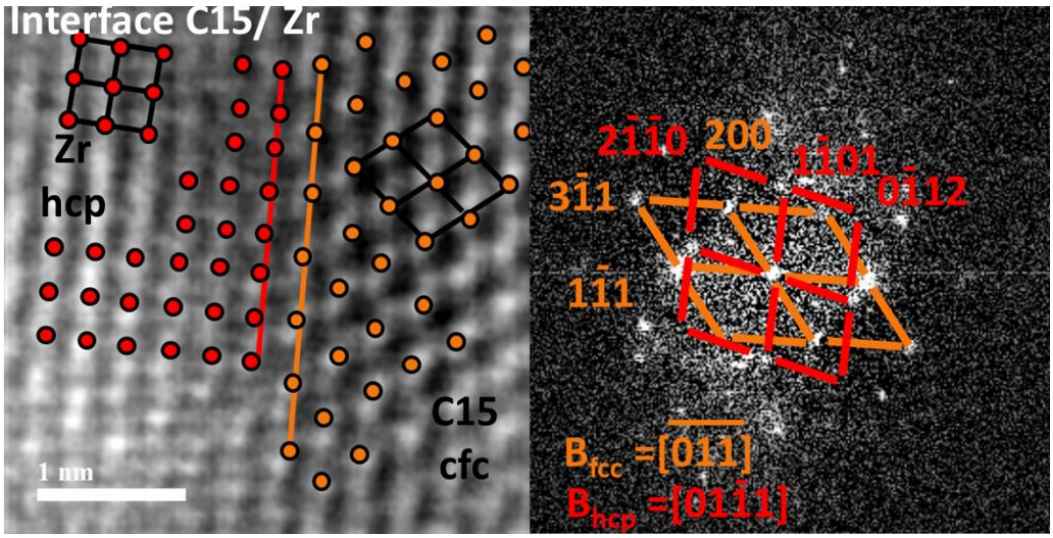


Figure VI-11 : Micrographie HRTEM de l'interface $ZrCr_2$ C15 et Zr

L'interface $Zr/ZrCr_2$ est orientée selon la direction $[1\bar{1}01]_{Zr}$ du côté du zirconium et $[31\bar{1}]_{C15}$ côté phase de Laves. Elle se trouve dans le plan $(\bar{1}011)$ pour le zirconium et $(3\bar{1}1)$ pour la phase de Laves. Il s'agit d'une interface plane avec une continuité de plans atomiques à travers l'interface selon $(2\bar{1}\bar{1}0)_{Zr}$ et $(200)_{C15}$.

Un modèle atomique de l'interface $Zr/ZrCr_2$ est proposé en Figure VI-12 . La continuité atomique des plans $(2\bar{1}\bar{1}0)_{Zr}$ et $(200)_{C15}$ et les atomes en regard semblent confirmés, soulignant de nouveau la bonne cohésion supposée de l'interface après irradiation.

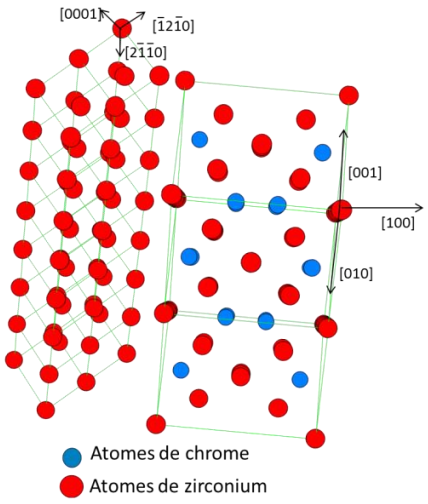
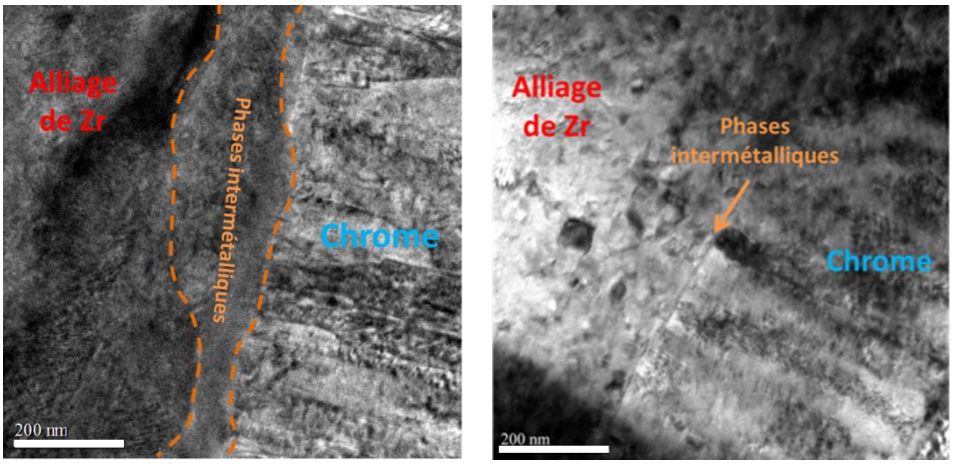


Figure VI-12 : Modèle atomique de l'interface $Zr/ZrCr_2$

VI.2.5/ Suivi in-situ de la diminution d'épaisseur de la couche intercalaire de phase de Laves C15 après irradiation aux ions

La diminution d'épaisseur sous irradiation de la phase intermétallique $ZrCr_2$ C15 à l'interface a été suivie in-situ au MET au cours de l'irradiation. La Figure VI-13 présente les micrographies MET de la même lame FIB avant et après irradiation aux ions.
Sur cette figure au même grandissement, on observe que l'épaisseur de la phase intermétallique a diminué. L'épaisseur de la phase intermétallique avant irradiation était comprise entre 100 à 200 nm. Après irradiation, cette dernière mesure moins de quelques dizaines de nanomètres. Cette variation est beaucoup plus grande que celle que l'on pouvait déduire des profils EDS avant et après irradiation en Figure VI-7. Ceci pourrait être dû aux potentielles réémissions de photons X provenant du substrat massif et du revêtement de chrome de part et d'autre de l'interface analysée.

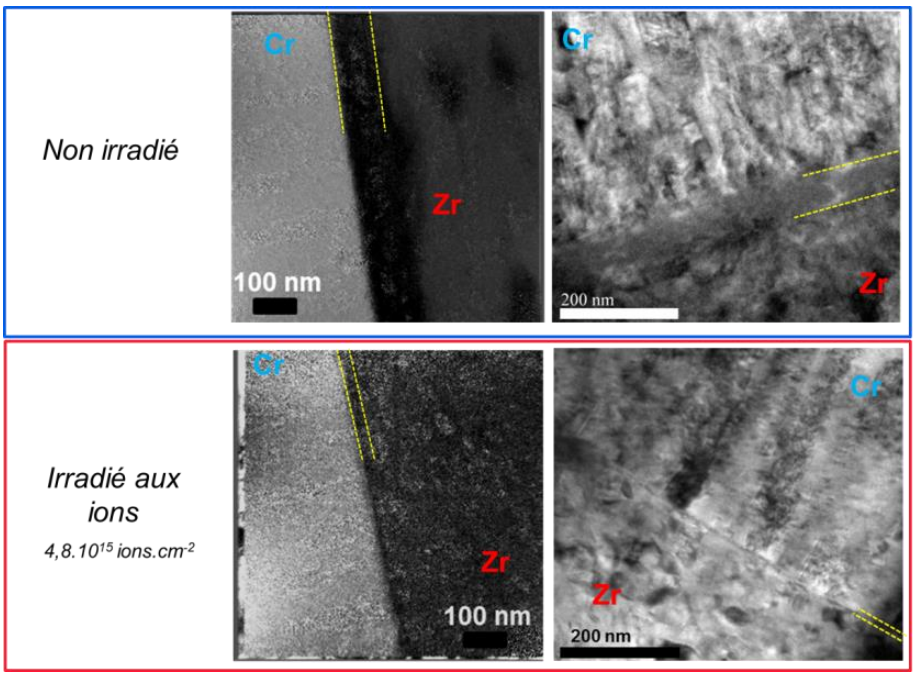


a) b)

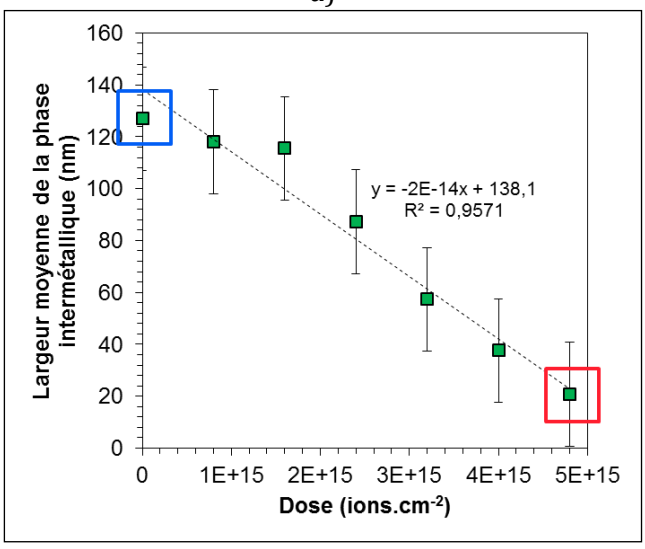
Figure VI-13 : Micrographie MET de l'interface (a) avant irradiation aux ions (b) après irradiation aux ions (fluence de $4{,}8.10^{15}$ ions.cm^{-2})

La Figure VI-14a montre le suivi in-situ de la « dissolution » de la phase intermétallique par cartographie des plasmons. Sur cette figure, les micrographies MET en imagerie conventionnelle ont été acquises ex-situ. L'épaisseur de la phase intermétallique est délimitée par les pointillés jaunes. Sur la cartographie des plasmons avant irradiation, on constate bien que la bande « noire » à l'interface correspondant à la phase $ZrCr_2$ mesure entre 100 et 150 nm. Sur la cartographie après irradiation, cette bande s'est fortement réduite et est presque indiscernable. Or les cartographies ayant été réalisées sur la même zone et au même grandissement, on constate bien une diminution d'épaisseur de la phase intermétallique.

La Figure VI-14b propose une cinétique de « dissolution » de la phase intermétallique en fonction de la dose d'irradiation. Cette dernière a été obtenue à partir des cartographies des plasmons effectuées au cours de l'irradiation pour différents taux de dommage.



a)



b)

Figure VI-14 : (a) Suivi MET de l'épaisseur de la phase intermétallique à l'interface par cartographie des plasmons (à gauche) et par imagerie conventionnelle (à droite) (b) Cinétique de dissolution de la phase intermétallique déduite du suivi in-situ (par cartographie des plasmons)

Lors de l'irradiation, des contrastes moins francs ont été observés. De ce fait, la mesure d'épaisseur de la phase intermétallique est affectée d'une erreur estimée à ±20 nm. Il semblerait que la cinétique de dissolution de la phase soit plus ou moins linéaire avec la dose. D'après ce modèle de dissolution, la disparition totale de la phase intermétallique interviendrait à une dose de $5{,}75.10^{15}$ ions.cm^{-2}.

A retenir

Sur ce revêtement dit de « dernière génération », un phénomène de « sharpening » des profils chrome/zirconium est observé après irradiation aux ions. Ce phénomène est accompagné de la diminution importante d'épaisseur de la phase C15, observée in-situ au MET au cours de l'irradiation. La cinétique de diminution de la phase semble linéaire avec la dose d'irradiation. Notons tout de même, que cette diminution n'a pas abouti à la disparition totale de la phase intermétallique à l'interface puisqu'aucune interface Zr/Cr n'a été observée. En ce qui concerne le profil du fer, il reste inchangé après irradiation.

VI.3/ INTERFACE APRES IRRADIATION SUR MATERIAU MASSIF

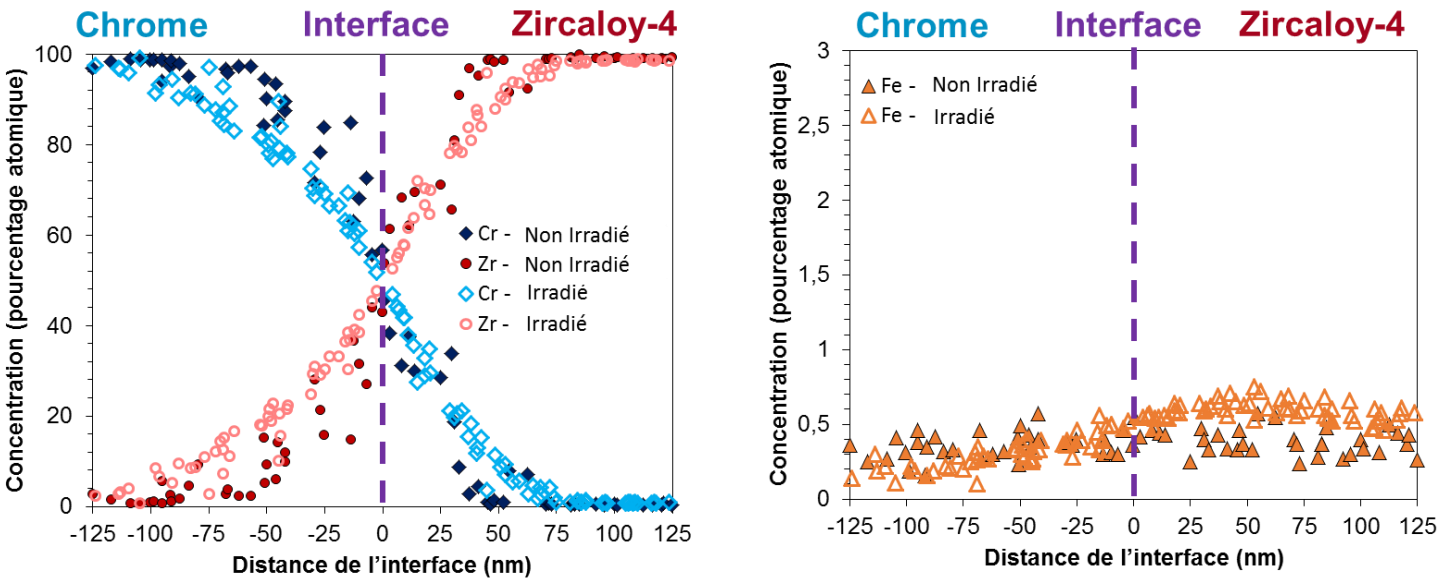
Une seconde irradiation a été effectuée sur matériau massif à un flux comparable mais à une dose finale bien plus élevée. Les conditions de l'irradiation sont rappelées dans le Tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Rappels des conditions d'irradiation sur matériau massif

Irradiation in-situ Jannus Orsay	Ions	Température (°C)	Flux moyen (ions.cm^{-2}.s^{-1})	Fluence final (ions.cm^{-2})	Taux de dommage l'interface (dpa.s^{-1})	Dommage à l'interface (dpa)
Conditions	Au^{5+} (12 MeV)	400°C	2,24x10^{11}	5,9x10^{15}	8,1x10^{-4}	~ 20

Pour ce matériau, seul l'analyse chimique par EDS avant et après irradiation a été effectuée. La Figure VI-15a présente la superposition de dix profils chimiques de part et d'autre de l'interface du chrome et du zirconium, avant et après irradiation. Il semble que le phénomène de « sharpening » ne soit plus observé. Au contraire, on observe plutôt un léger étalement de la zone « d'interdiffusion » du chrome et du zirconium. Les résultats obtenus quant aux profils Cr/Zr avant et après irradiation semblent différents selon que l'on irradie une lame FIB ou un matériau massif. Néanmoins, la dose finale reçue étant plus élevée dans le cas du matériau massif, plusieurs hypothèses sont possibles. Soit l'irradiation sur lame FIB n'est pas représentative du matériau massif, soit le phénomène de « sharpening » est transitoire. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour valider l'une ou l'autre hypothèse.

La superposition des profils de fer avant et après irradiation est présentée en Figure VI-15b. Nous semblons observer un début d'enrichissement de fer côté zirconium similaire à ce que nous avions pu observer sur le matériau de « première génération » mais avec amplitude nettement moindre.



a) b)

Figure VI-15 : (a) Superposition des 10 profils Zr/Cr avant et après irradiation (b) Superposition des 10 profils Fe avant et après irradiation

VI.4/ DISCUSSION DE L'EVOLUTION SOUS IRRADIATION AUX IONS DE L'INTERFACE DE « DERNIERE GENERATION »

En résumé, l'interface de « dernière génération », à l'état de réception, présente un profil Cr/Zr évasé avec côté zirconium des plateaux de concentration du zirconium à 70% et du chrome à 30%. Contrairement au matériau de « première génération » aucune ségrégation en fer à l'interface n'est observée. Seule la phase C15 (cfc) a été observée à l'interface. Après une première irradiation sur lame FIB, le profil « d'interdiffusion » du chrome et du zirconium a diminué montrant une tendance au phénomène de «sharpening» du chrome et du zirconium. De plus, des expériences d'irradiation *in-situ* ont montré une diminution significative de l'épaisseur de la phase C15 à l'interface. Notons, qu'après irradiation sur matériau massif à flux comparable à l'irradiation précédente mais à une fluence plus élevée, le profil Zr/Cr s'apparente cette fois à un profil plus diffus, le phénomène de «sharpening» n'est plus observé.

Deux points essentiels sont donc à discuter : la « dissolution » potentielle sous irradiation de la phase de Laves et l'effet dit de « sharpening ».

VI.4.1/ Chimie de l'interface avant irradiation

Avant irradiation, le fer n'a pas été observé à l'interface contrairement au matériau de « première génération ». Ceci est dû au procédé de dépôt semi-industriel qui conduirait à un échauffement moindre du substrat. Pour rappel, la diffusion du fer à l'interface provient du substrat en zirconium et serait un effet thermodynamique.

En postulant une température maximale de dépôt d'environ 400°C (car le substrat Zy-4 reste inchangé, contrairement à l'interface « première génération » où il a recristallisé), les données de Paisanot et al. [2] donne un coefficient de diffusion du fer dans le zirconium égal à 4,6.1018 $m^2.s^{-1}$. Pour un temps de dépôt de 0,6 heure, la distance sur laquelle le fer peut diffuser est de 0,089 µm. Cette distance est à comparer aux 190 µm de diffusion du fer lors du procédé de dépôt du matériau de « première génération ». Pour le matériau « première génération », cette distance de diffusion a permis une ségrégation de 2% massique sur 50 nm. Dans le cas présent, la distance de diffusion du fer est plus de 200 fois plus petite que pour le cas du matériau « première génération ». Il serait donc difficile d'observer une ségrégation à l'interface.

Par ailleurs, l'observation de l'unique phase intermétallique $ZrCr_2$ C15 est bien cohérente avec la chimie de l'interface. En effet, en l'absence de fer, le diagramme de phase Zr-Cr (Figure II-34) ne prévoit que la formation de cette phase.

VI.4.2/ Disparition de la phase $ZrCr_2$ C15 après irradiation in-situ

Après irradiation in-situ aux ions (sur lame FIB), nous avons observé la disparition de la phase intermétallique $ZrCr_2$ C15. Ce phénomène peut avoir plusieurs origines telles qu'un effet balistique. Un mélange balistique rompant l'ordre local de la phase C15 serait alors induit conduisant à l'instabilité de cette dernière et à sa « dissolution ». Des calculs effectués au chapitre V, montrent cependant que l'effet balistique n'est pas prépondérant.

D'autres mécanismes sont également envisageables. Selon plusieurs auteurs [3-4], l'irradiation pourrait avoir pour conséquence de modifier l'énergie libre des composés. Ceci conduirait ainsi ces derniers à se dissoudre. La Figure VI-16 présente schématiquement l'effet de l'irradiation sur la

stabilité de précipités incohérents selon Russel et al [3]. Sur cette figure, la phase θ est thermodynamiquement stable alors que la phase ψ est métastable. On observe que l'irradiation aurait tendance a modifier l'energie libre G des phases. Dans le cas de θ, l'irradiation tendrait a augmenter l'énergie libre d'un terme ΔΦ, la différence d'énergie libre ΔG étant donc négative, la phase va avoir tendance à se dissoudre sous irradiation. En ce qui concerne la phase ψ, l'énergie libre est réduite d'un terme ΔΦ conduisant donc ΔG a être positif, la phase devrait se stabiliser et croitre.

Russel *et al.* expliquent ce phénomène en considérant qu'un composé défini (une phase) est caractérisé par un nombre d'atomes (appelés solutés) et un nombre de lacunes en excès. D'après ces auteurs, des précipités avec des volumes atomiques plus grands que ceux de la matrice doivent avoir un excès de lacunes afin de réduire l'énergie élastique δ. Dans ce cas, δ >0 et l'irradiation aurait comme conséquence de stabiliser et/ou faire croitre la phase par échange lacunes/solutés de la phase vers la matrice. La phase s'enrichirait donc en solutés permettant donc au précipité de croitre. Dans le cas contraire, où le volume atomique des précipités est inférieur à celui de la matrice (δ <0), les précipités n'ont pas d'excès de lacunes. L'irradiation aurait pour conséquence une diffusion de lacunes vers les précipités, conduisant ces derniers à se dissoudre.

Dans le cas de la phase C15, son volume atomique ($V_{C15}^{at} = 2{,}9.10^{28}$ atomes.cm^{-3}) est inférieur à la fois à celui du chrome ($V_{Cr}^{at} = 9{,}1.10^{28}$ atomes.cm^{-3}) et à celui du zirconium ($V_{Zr}^{at} = 4{,}3.10^{28}$ atomes.cm^{-3}). On se place bien dans le cas où il n'y a pas d'excès de lacunes au sein de la phase. L'irradiation pourrait donc avoir tendance à augmenter son energie libre, conduisant la phase à se dissoudre.

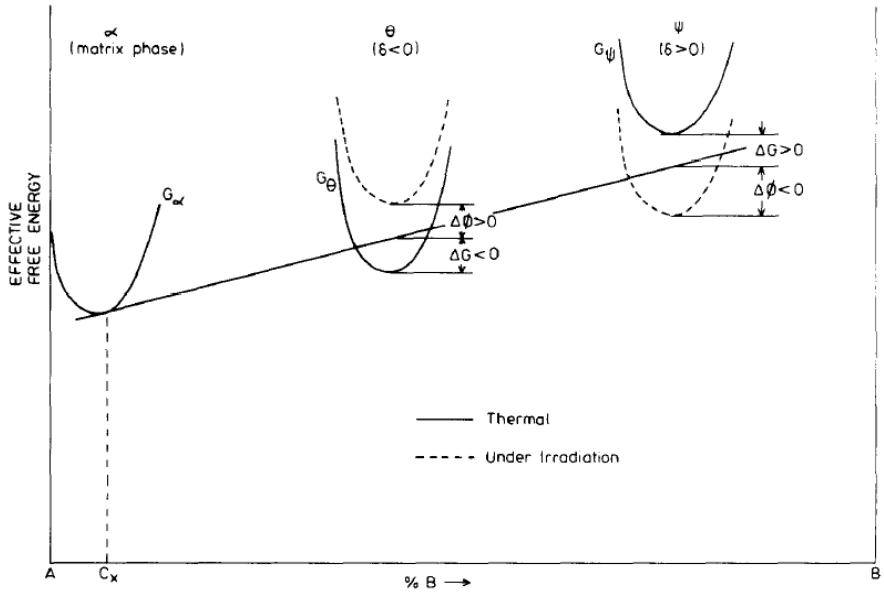


Figure VI-16 : Représentation schématique de la stabilité de précipités incohérents sous irradiation selon Russel *et al.* [3]

Enfin, cette dissolution pourrait aussi être entrainée par la «sharpening» du chrome et du zirconium sous irradiation (discutée dans le paragraphe suivant VI.4.3).

VI.4.3/ Phénomène de «sharpening» sous irradiation

En plus de la dissolution de la phase intermétallique à l'interface après irradiation, nous avons observé sur les profils EDS avant et après irradiation un phénomène de «sharpening» du chrome et du zirconium.

En premier lieu, notons que ce phénomène n'a, à notre connaissance, jamais été observé sous irradiation. Cependant, le «sharpening» d'une interface a déjà été étudié par quelques auteurs. Erdelyi *et al.* [5] montrent que ce phénomène a une origine thermique. Ils ont étudié le comportement en température de multicouches Mo/V à une échelle nanométrique et montrent que les interfaces deviennent de plus en plus abruptes par chauffage du matériau. D'après eux, les mécanismes sous-jacents pourraient être une importante asymétrie des coefficients de diffusion de part et d'autre de l'interface. Wan *et al.* [6] confirment cette hypothèse et expliquent le « sharpening » des interfaces de matériaux multicouches A/B par la différence de coefficient de diffusion de A dans B , A dans A, B dans A et B dans B. Par exemple, si A et B diffusent plus rapidement dans B que dans A, alors les atomes A se dissolvent plus rapidement dans la couche B conduisant à une augmentation du gradient de composition, c'est-à-dire à un enrichissement de A dans B soit le phénomène de « sharpening ». La Figure VI-17 est une représentation schématique de la diffusion aux interfaces A/B. Les flèches représentent le flux atomiques selon le gradient de composition. Leur longueur est proportionnelle aux flux. Les zones elliptiques en pointillés en rouge s'enrichissent en A et donnent lieu au « sharpening ».

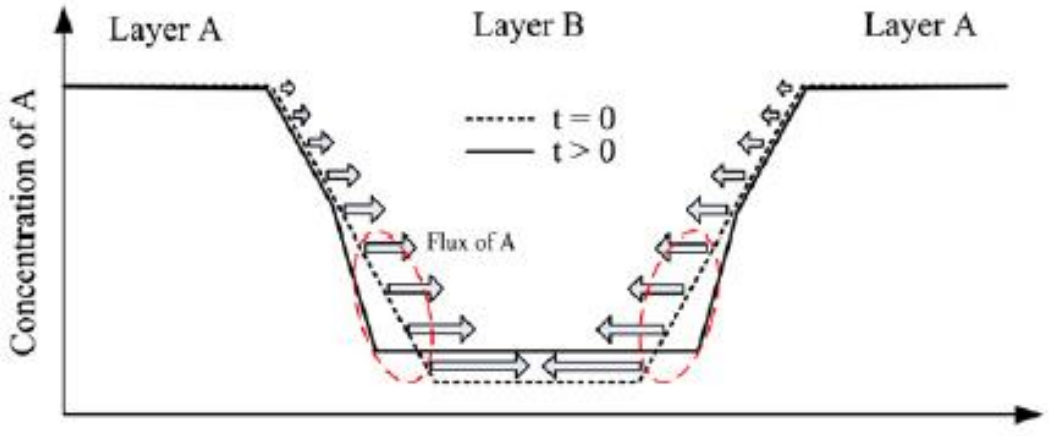


Figure VI-17 : Représentation schématique du « sharpening » selon Erdelyi *et al.* [5]

Des effets de contraintes pourraient également jouer un rôle dans l'accélération ou le ralentissement de ce phénomène [6-7]. Ces contraintes pourraient être dues à la différence de coefficient de dilatation, aux différences de paramètres de mailles à l'interface, mais également à des contraintes élastiques induites par une distorsion de la maille par insertion ou substitution d'atomes ayant diffusés. Dans ces deux derniers cas, la diminution de l'énergie élastique est une force motrice pour l'interdiffusion pouvant accélérer ou supprimer le phénomène. Si cette diminution de l'énergie élastique a pour effet d'augmenter le coefficient de diffusion de A, le phénomène est accéléré. Par contre, si c'est le coefficient de diffusion de B qui est augmenté, le « sharpening » est supprimé ou retardé. Erdelyi et al nuancent l'effet du champ élastique et considèrent que le phénomène de « sharpening » ne peut être supprimé par les effets de contraintes.

Enfin, Wan et al. [6] considèrent également des effets potentiels de sources et de puits de lacunes sur le « sharpening ». Un matériau contenant une densité de puits et de sources de lacunes uniformément distribuée de part et d'autre de l'interface aura une différence de concentration de lacunes moindre n'induisant pas de flux de lacunes et n'influençant pas la diffusion des espèces A et B. Dans le cas contraire, où il n'y aurait, ni puits, ni sources de lacunes, une différence de concentrations de lacunes induirait des flux de lacunes pouvant affecter la diffusion de A et B en réduisant la cinétique de diffusion de l'espèce la plus rapide.

Par ailleurs, l'ensemble des études [5-7] s'accordent sur le fait que le « sharpening » est un effet transitoire. Après irradiation à plus forte doses sur le matériau massif, un profil « d'interdiffusion » plus étendu est observé après irradiation. Ceci montre peut-être le caractère transitoire que nous avons pu observer in-situ à plus faible dose. Notons cependant que contrairement à notre cas, les différentes études se place dans des systèmes multicouches où les constituants sont infiniment miscibles et les interfaces sont strictement cohérentes.

Dans notre cas, le « sharpening » a été observé sous irradiation sur lame FIB. L'irradiation induit des flux permanant d'interstitiels et de lacunes, compliquant l'interprétation du phénomène selon les théories énoncées par la littérature. Par ailleurs, l'état de contraintes local à l'interface au sein de la lame FIB et en particulier au niveau de la phase intermétallique est inconnue et potentiellement assez différent d'un matériau massif (irradié).

Nous pouvons tout de même proposer deux scénarios hypothétiques pouvant expliquer ce phénomène. Dans un premier temps, on peut imaginer qu'on a une dissolution de notre phase C15 dont les origines ont été proposées au paragraphe VI.4.2. S'il n'est plus possible de former de phase $ZrCr_2$ à cause de l'irradiation, les deux constituants Zr et Cr étant quasiment immiscibles à 400°C (cf diagramme de phases Zr/Cr Figure I-18c), les atomes de Zr et Cr vont « démixer » ce qui explique le profil plus abrupt après irradiation.
Dans un second temps, on peut s'inspirer d'un scénario proche de la littérature puisque nous nous trouvons dans un cas similaire avec des contraintes, des sources et puits de lacunes et une asymétrie de diffusion de nos espèces à travers l'interface. En effet, nous sommes dans le cas où il existe des asymétries de diffusion sous irradiation entre Zr et Cr. La diffusion du chrome est plus grande de plusieurs ordres de grandeurs comme évoqué dans le Chapitre V. Ainsi, le chrome, diffuserait plus rapidement dans la phase C15 que le zirconium, pouvant entrainer une déstabilisation de la phase C15 et donc sa dissolution. On aura dans ce cas, une zone plus riche en chrome du côté chrome et une zone plus riche en Zr du coté zirconium, expliquant le profil abrupt Zr/Cr. La Figure VI-18 présente une représentation schématique de ce mécanisme.

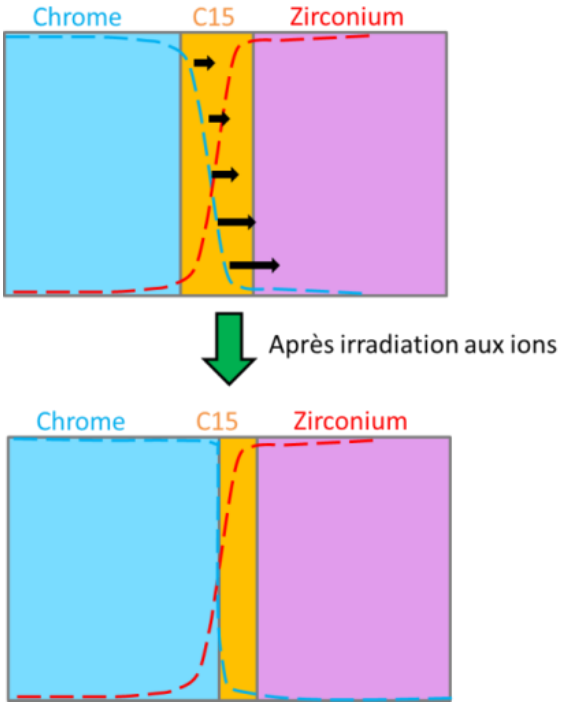


Figure VI-18 : Représentation schématique de l'asymétrie de diffusion conduisant au phénomène de « sharpening »

Par ailleurs, on peut également dans le même principe avoir un effet de ségrégation induite du zirconium à l'interface (par le biais des interstitiels), conduisant à l'augmentation locale de la concentration de zirconium. La Figure VI-19 présente l'interface chrome/zirconium après irradiation sur lame FIB. Un précipité est observé proche de l'interface (indiqué par une flèche verte). En imagerie filtrée, on observe (Figure VI-19d) un liseré de zirconium à l'interface et autour du précipité, prouvant une ségrégation induite du zirconium. Cette ségrégation induite augmenterait localement la concentration de zirconium à l'interface et causerait le « sharpening ». Ceci pourrait confirmer l'hypothèse du « sharpening » induite et accélérée par irradiation par augmentation locale des concentrations à l'interface.

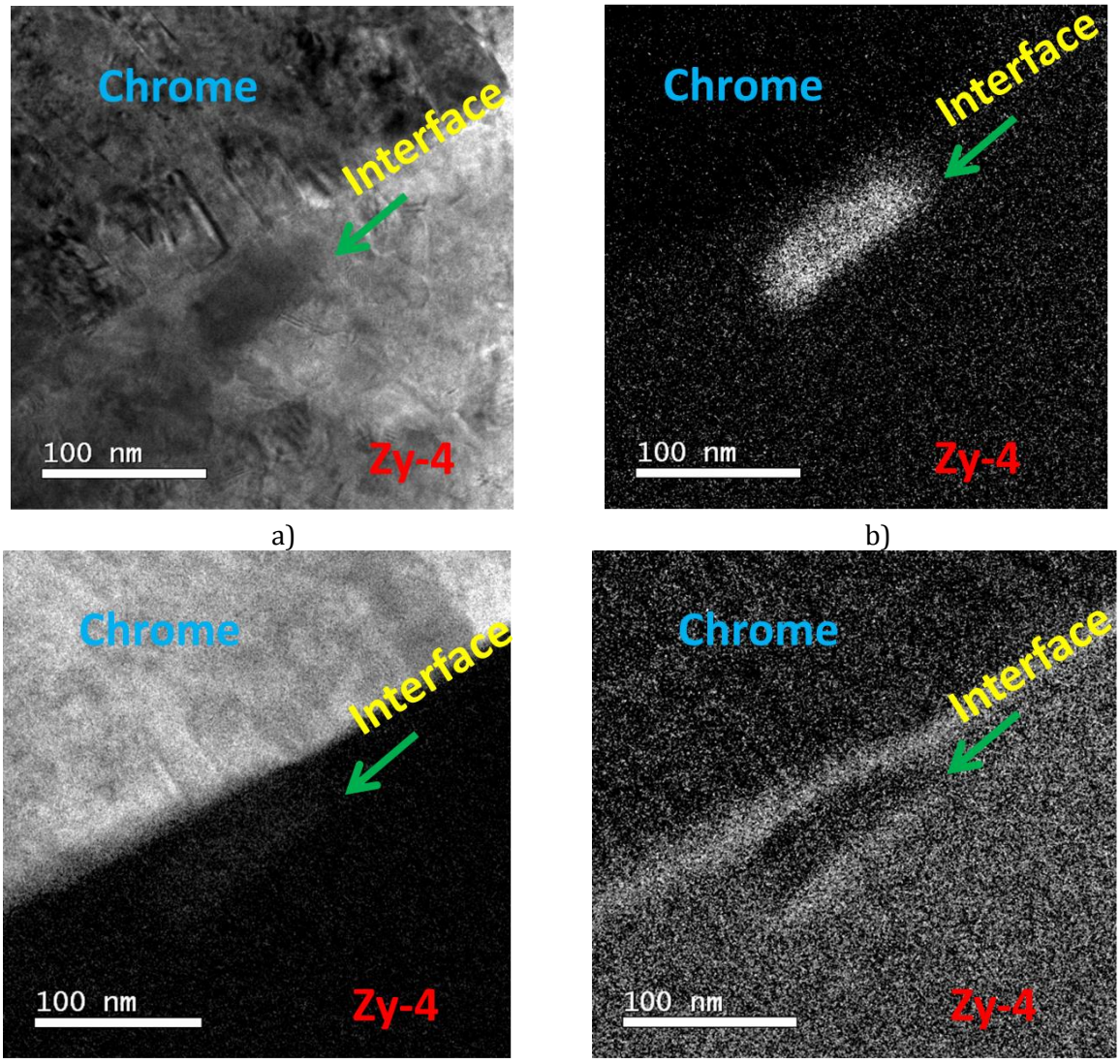


Figure VI-19 : Interface et précipité dans le Zy-4 après irradiation sur lame FIB (a) Image en contraste de diffraction de (b) Imagerie filtrée du fer (c) Imagerie filtrée du chrome (d) Imagerie filtrée du zirconium

Des expériences complémentaires sont nécessaires pour, d'une part confirmer ce phénomène et d'autre part, mieux le comprendre. De plus, notons que si le « sharpening » n'est pas un effet transitoire, la tenue mécanique du revêtement au substrat pourrait être affectée puisqu'une interface diffuse pourrait être plus adhérente qu'une interface abrupte.

A retenir

SYNTHESE DE L'ETUDE DE L'INTERFACE Zr/Cr DE « DERNIERE GENERATION » AVANT ET APRES IRRADIATION AUX IONS

A l'état brut de réception, l'étude en microscopie haute résolution de l'interface Zr/Cr du revêtement de « dernière génération » a permis d'observer la présence d'une phase à l'interface. L'identification de cette phase a montré la présence de la phase de Laves C15 cubique faces centrées. Les analyses microchimiques ont par ailleurs montré que l'interface est uniquement composée de chrome et de zirconium. La phase identifiée est donc la phase intermétallique ZrCr2.
Le profil Zr/Cr avant irradiation laisse penser à un profil d' « interdiffusion » sur 100 nm. Cependant, par analogie avec ce qui a été observé précédemment sur le revêtement de « première génération », il s'agit en réalité de la détection de la phase de Laves à l'interface.
Concernant les interfaces, nous sommes en présence d'une interface Zr/C15 et Cr/C15. De même que pour le matériau de « première génération », ces dernières sont organisées de manières à ce que des atomes soient en regards à travers l'interface et que certaines continuités atomiques soient conservées.

Sur lame FIB, un phénomène inédit sous irradiation est observé. Il s'agit d'un phénomène de « sharpening » du profil Cr/Zr. Ce phénomène n'a jamais été observé sous irradiation mais seulement en température. Ce dernier est accompagné d'une diminution significative d'épaisseur (d'un facteur 10) de la phase C15 sous irradiation.
Après irradiation sur matériau massif, à un dommage deux fois plus élevé, on observe au contraire un évasement du profil Zr/Cr. Deux hypothèses sont donc possibles : soit le phénomène de « sharpening » est transitoire, soit il est dû à un état de contrainte particulier (et de la présence de surfaces libres) de la lame FIB. A ce stade, aucune des deux hypothèses ne peut être exclue. De ce fait, des expériences complémentaires seront nécessaires afin de valider l'une ou l'autre des hypothèses.
Notons enfin, que des atomes en regards à travers l'interface et des continuités atomiques sont conservés après irradiation, gage potentiel d'une bonne adhérence post-irradiation

VI.5/ COMPARAISON DE L'EVOLUTION DE L'INTERFACE ZR/CR SOUS IRRADIATION AUX IONS DES MATERIAUX « PREMIERE » ET « DERNIERE » GENERATION

Avant irradiation, nous notons des différences chimiques et structurales à l'interface Zr/Cr entre les deux matériaux. Dans le cas du matériau « première génération », il est observé un mélange de phases de Laves de types $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 (hexagonal compacte) et C15 (cubique à faces centrées) avec une légère ségrégation en fer à l'interface. Dans le cas du matériau « dernière génération », une unique phase de Laves $ZrCr_2$ cubique à faces centrées C15 sans ségrégation en fer est observée. L'observation d'une ségrégation en fer dans un cas et non dans l'autre proviendrait de la température atteinte par le substrat au cours du dépôt. En effet, nous avons montré, via un traitement thermique à 800°C pendant 2 heures, que la diffusion du fer était thermiquement activée. Ainsi, dans le cas du matériau « première génération », le substrat atteindrait au cours du dépôt une température d'au moins 525°C alors que dans le second cas, la température atteinte par le substrat serait inférieure à 400°C.

Après irradiation aux ions, dans le cas des deux matériaux, la disparition de la phase C15 est observée. Dans un cas (première génération sur matériau massif), cette phase évolue vers la phase C14 par addition locale de fer lors de l'irradiation. Dans le second cas (dernière génération sur lame FIB), la phase C15 se dissout et est accompagné du « sharpening » du profil Cr/Zr. Des hypothèses concernant l'origine de ce phénomène ont été proposées. Il pourrait s'agir d'une part, de la conséquence de la dissolution de la phase de Laves C15 sous irradiation qui conduirait les atomes de Zr et Cr constituant

cette dernière à « demixer » puisque le zirconium est quasi immiscible dans le chrome à 400°C et réciproquement. Une seconde hypothèse mettrait en jeu une asymétrie de diffusion du Cr et Zr à l'interface avec un rôle important des contraintes à l'interface.

Au cours de ces travaux, nous avons réalisé des irradiations sur matériaux massifs et sur lames FIB. Dans le cas du matériau « dernière génération », une différence de comportement après irradiation a été observée selon la façon d'irradier. L'irradiation sur matériau massif a abouti à une faible évolution du profil Zr/Cr alors que l'irradiation sur lame FIB a conduit à un phénomène de « sharpening » du profil Zr/Cr. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence de comportement en fonction de l'irradiation :

- La manière d'irradier est totalement différente. Dans le cas de la lame FIB, le flux d'ion reçu est homogenement distribué sur l'ensemble de la lame. Dans le cas du matériau massif, les ions entrent d'abord en interactions avec les atomes du revêtement de chrome avant d'interagir avec les atomes en zirconium du substrat. Ainsi, selon l'irradiation, le dommage produit n'est pas le même dans le chrome et dans le zirconium pouvant donc conduire à des évolutions microstructurales différentes ;
- Il existe un état de contraintes différent entre la lame FIB et le matériau massif. En effet, dans le cas de la lame FIB, il y a sans doute une relaxation des contraintes due à la création de deux surfaces libres ;
- Dans le cas de l'irradiation sur lame FIB, cette dernière possède deux surfaces libres jouant le rôle de puits de défauts. L'élimination des défauts ponctuels produits sur ces surfaces devraient ralentir tout phénomène de diffusion tel que par exemple la ségrégation en fer à l'interface. Cependant, ne connaissant pas le mécanisme du phénomène de « sharpening » nous ne pouvons prédire si l'existence de ces surfaces accélérerait ou ralentirait cette « demixion » ;
- Enfin, les paramètres d'irradiation sont différents entre la lame FIB et le matériau massif. L'irradiation sur matériau massif est effectuée à une fluence plus élevée que l'irradiation effectuée sur la lame FIB.

Ainsi, il est envisageable que l'irradiation d'une lame FIB ne soit pas représentative de l'irradiation sur matériau massif. Cependant, sur le matériau de « première génération », la stabilité apparente du profil Cr/Zr après irradiation est constatée à la fois sur matériau massif et sur lame FIB (légère évasement après irradiation mais très peu marquée). Ceci montre que les observations sur lames FIB peuvent conduire à des observations comparables aux irradiations sur matériau massif. Une dernière hypothèse expliquant la différence de comportement sur matériaux massif ou lame FIB serait un état transitoire du phénomène de « sharpening ». En effet, le matériau massif ayant été irradié avec une fluence plus élevée, nous ne pouvons exclure que ce phénomène soit transitoire. Pour trancher sur ces questions, des expériences complémentaires seraient nécessaires.

En conclusion, l'évolution sous irradiation dépend de la microstructure et de la chimie de départ des interfaces mais également des conditions d'irradiation (matériau massif/ lame FIB). Malgré tout, les irradiations réalisées aux ions nous ont permis de nous rassurer sur le comportement de l'interface Zr/Cr après irradiation. En effet, les fluctuations chimiques remarquées après irradiation ne sont observables que sur une centaine de nanomètres. Par ailleurs, les microstructures des interfaces avant et après irradiation indiquent un maintien de la cohésion cristalline, gage d'une bonne adhérence du revêtement au substrat.

Le Tableau VI-5 récapitule les différences de microstructures et de propriétés avant et après irradiation des deux matériaux étudiés.

Tableau VI-5 : Synthèse des observations avant et après irradiation sur les matériaux de « première génération » et de « dernière génération »

	« Première génération »	« Dernière génération »
Epaisseur de chrome (µm)	2 ,5	0,6
Etat du substrat (Zy-4 plaquette)	Recristallisé	Détendu
Procédé	Laboratoire	Semi-industrielle
Texture	Fibre <200>	Isotrope
	Avant irradiation	
Phases de Laves à l'interface	C14 et C15	C15
Enrichissement en Fe à l'interface	Oui	Non
Contraintes dans le revêtement	-490 ± 30	-410 ± 30
	Après irradiation sur matériau massif	
Phases de Laves	C14	(Non caractérisé)
Enrichissement en Fe à l'interface	Oui	Léger
Evolution profil Zr/Cr (EDS)	Pas d'évolution	Peu d'évolution du profil chimique : Zone « d'interdiffusion » légèrement plus étendue qu'avant irradiation
	Après irradiation lame FIB	
Phases de Laves	(Non caractérisé)	Diminution épaisseur C15
Enrichissement en Fe à l'interface	Oui	Non
Evolution profil Zr/Cr (EDS)	Peu d'évolution du profil chimique : Zone « d'interdiffusion » légèrement plus étendue qu'avant irradiation	«Sharpening»

Références bibliographiques – Chapitre VI

1. X.Y. Meng and D.O. Northwood, *Intermetallic precipitates in Zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **132** (1985) 80.-87
2. Paisano
3. K. Russel, *The theory of phase stability under irradiation*, Journal of Nuclear Materials **83** (1979) 176-185
4. M.Nastasi, J. W. Mayer, *Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation*, Materials Science Reports **6** (1991) 1-51
5. Z. Erdélyi, M. Sladecek, L.M. Stadler, I.Zizak, G.A. Langer, M. Kis-Varga, D.L. Beke, B. Sepiol, *Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys*, Science **306** (2004) 1913-1914
6. H. Wan, T. Shen, X. Jin, Y. Chen, J. Sun, *Effects of coherency stress and vacancy sources/sinks on interdiffusion across coherent multilayer interfaces – Part II: Interface sharpening and intermixing rate*, Acta Materialia **60** (2012) 2539–2553
7. Z. Erdélyi, D.L. Beke, *Stress effects on diffusional interface sharpening in ideal binary alloys*, Physical Review B **68,** 092102 (2003) 1-4

Chapitre VII - Evaluation préliminaire de la tenue mécanique du revêtement de chrome et de l'interface Zy-4/chrome avant/après irradiation aux ions

VII.1/ Scratch test 202
VII.1.1/ Principe et caractérisation de l'adhérence des revêtements 202
VII.1.2/ Fissuration et adhérence de nos revêtements 204
VII.2/ Traction in-situ au MEB 208
VII.2.1/ Paramètres d'essais et matériaux testés 208
VII.2.2/ Comparaison des résultats de l'éprouvette non irradiée et de l'éprouvette irradiée 209

Ce chapitre a pour but de fournir une première évaluation de la réponse mécanique du chrome et de l'interface avant et après irradiation aux ions. Pour cela, nous avons caractérisés nos matériaux par deux types d'essais : le « scratch test » (réalisation d'une « rayure » par indentation avec une charge croissante) et traction in-situ au MEB-FEG à 350°C. Par la mise en place de ces tests, nous cherchons ainsi à acquérir une connaissance préliminaire du mode de fissuration/rupture et de l'adhérence des revêtements de chrome avant et après irradiation aux ions.

VII.1/ SCRATCH TEST

VII.1.1/ Principe et caractérisation de l'adhérence des revêtements

Ce test permet de mesurer qualitativement l'adhérence d'un revêtement sur un substrat et d'identifier les modes de rupture. Pour cela, la surface à caractériser est déplacée sous un indenteur sphérique en diamant. Lors de ce déplacement, une force normale à la surface du matériau - en général croissante - est appliquée sur la pointe en diamant jusqu'à l'endommagement du revêtement. Le test permet de déterminer des valeurs de charge critique d'endommagement (à savoir : la charge à partir de laquelle le revêtement se fissure, se délamine et se délamine totalement). Le test fournit donc également des indications sur le mode de rupture du revêtement. Pour cela, la rayure faite par la bille est observée *a posteriori* au MEB-FEG. La Figure VII-1 présente par un schéma le principe du scratch test. [1]

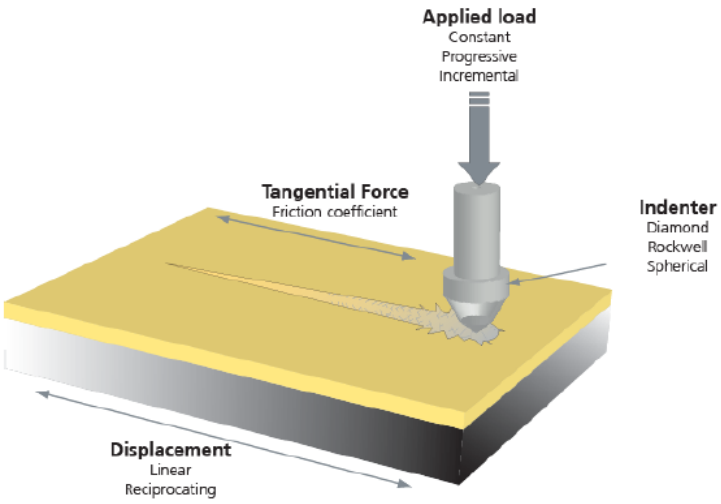


Figure VII-1 : Schéma du principe du scratch test

Grâce à ce test, une fois la charge critique de première fissuration atteinte, différents modes de fissuration du revêtement peuvent être observés en fonction des propriétés intrinsèques et de l'adhérence du revêtement. La Figure VII-2 présente ces différents modes.

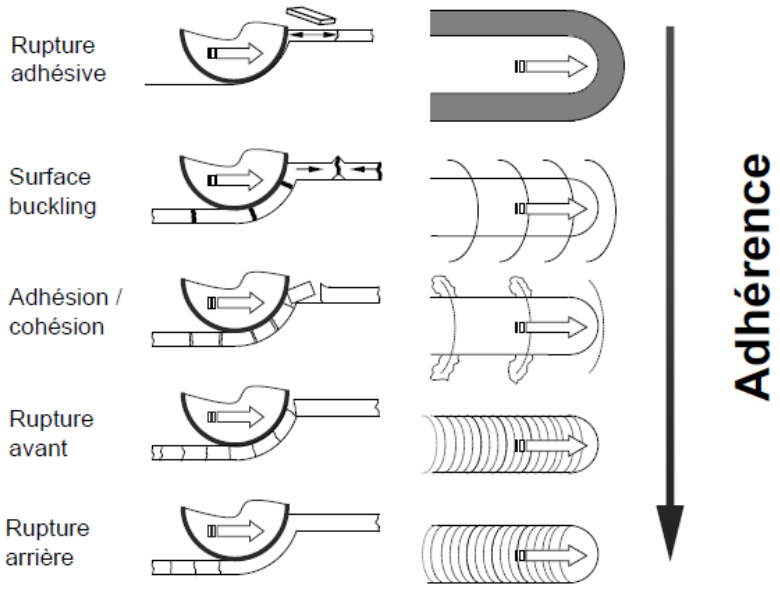


Figure VII-2 : Mode de fissuration des revêtements

De plus, deux modes de rupture du revêtement peuvent être observés : la rupture « adhésive » ou « cohésive ». La rupture adhésive est une rupture à l'interface substrat/revêtement, alors que la rupture cohésive a lieu dans l'un des matériaux (revêtement ou substrat). [2]

Pour cette étude, un micro-scratch-test ANTON-PAR MHT est monté avec une bille Rockwell de rayon *R*= 100 µm. La bille est nettoyée au papier SiC après chaque essai pour assurer sa propreté et éviter de « trainer » des impuretés lors des essais suivants. L'appareil est placé dans une enceinte l'isolant des vibrations mécaniques, acoustiques et thermiques. Il est également équipé d'un détecteur acoustique permettant de mesurer les ondes sonores émises lors des essais et pouvant être corrélées à la formation de fissures.

Les essais ont été réalisés à température ambiante sur les matériaux Zy-4/$Cr_{2,5}$, Zy-4/$Cr_{0,6}$ et Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé (800°C-2h) avant et après irradiation aux ions et sur les « moniteurs thermiques » de l'irradiation (rappel : les « moniteurs thermiques » ont subi le même maintien en température que la surface irradiée). Ces matériaux ont été choisis car ils sont irradiés dans toute l'épaisseur du revêtement. De fait, on ne pourra pas extrapoler les résultats à de plus fortes épaisseurs de chrome (plus représentative des revêtements actuels).

Les conditions d'irradiation du matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$ sont celles du Tableau III-6. Le dommage moyen atteint à l'interface est d'environ 10 dpa. Le moniteur thermique de l'irradiation correspond à un chauffage d'environ 12 heures à 400°C. Les conditions d'irradiation des matériaux Zy-4/$Cr_{0,6}$ et Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé sont celles du Tableau III-7. Le dommage moyen atteint à l'interface est d'environ 21 dpa. Les moniteurs thermiques de l'irradiation correspondent dans ce cas à un chauffage d'environ 8 heures à 400°C.

Par ailleurs, en fonction de l'épaisseur du revêtement, deux jeux de paramètres de tests ont été utilisés pour au moins observer la délamination du revêtement dans tous les cas. Pour le revêtement d'épaisseur 2,5 µm (de «première génération »), les résultats présentés correspondent à une charge initiale de 0,03N, une charge finale de 30N, une vitesse de 20 N/mm et une longueur de rayures de 5 millimètres. Pour le revêtement d'épaisseur de 0,6 µm (de « dernière génération »), les résultats

présentés correspondent à une charge initiale de 0,03N, une charge finale de 12N, une vitesse de 15 N/mm et une longueur de rayures de 5 millimètres.

Les revêtements ne pourront être comparés qu'à épaisseurs de dépôt et paramètres d'essais comparables. Compte tenu de la difficulté d'interprétation des résultats, dépendant à la fois de la charge appliquée, de la dureté et de l'épaisseur du revêtement, les conclusions tirées de ces tests resteront d'ordre qualitatif.

VII.1.2/ Fissuration et adhérence de nos revêtements

Sur l'ensemble des matériaux étudiés, deux types de comportement ont été observés.

Dans un premier cas, nous avons observé une fissuration par le mécanisme de « rupture en arrière » de la Figure VII-2, puis une délamination à une force élevée et une profondeur largement supérieure à l'épaisseur du revêtement. La Figure VII-3 présente ce comportement.

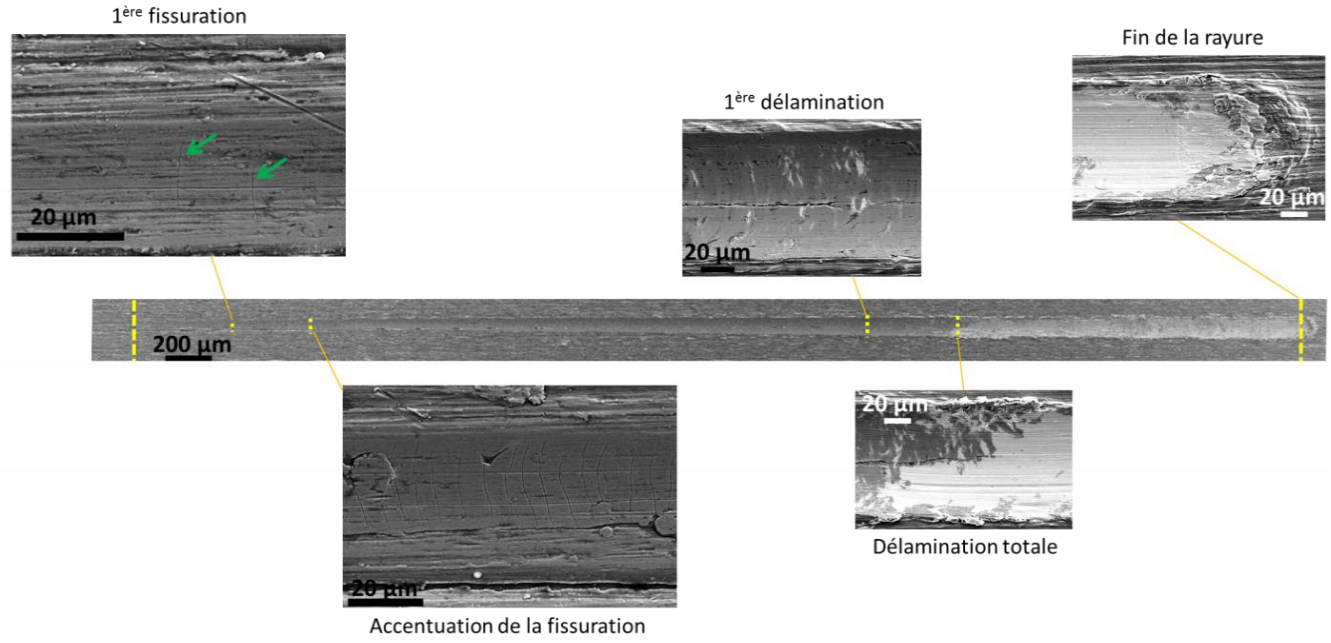


Figure VII-3 : Exemple de rayure présentant un mécanisme de fissuration/ délamination échantillon Zy-4/$Cr_{0,6}$ (rayure de 5mm charge de 0,03 à 12 mN, vitesse de 15 N/mm)

Dans le second cas, aucune fissuration n'est observée, le revêtement est « étalé » sur le substrat sans altération, puis délamine à une force élevée et une profondeur nettement supérieure à l'épaisseur du revêtement. La Figure VII-4 présente un exemple pour lequel le revêtement a été étalé sans délamination finale.

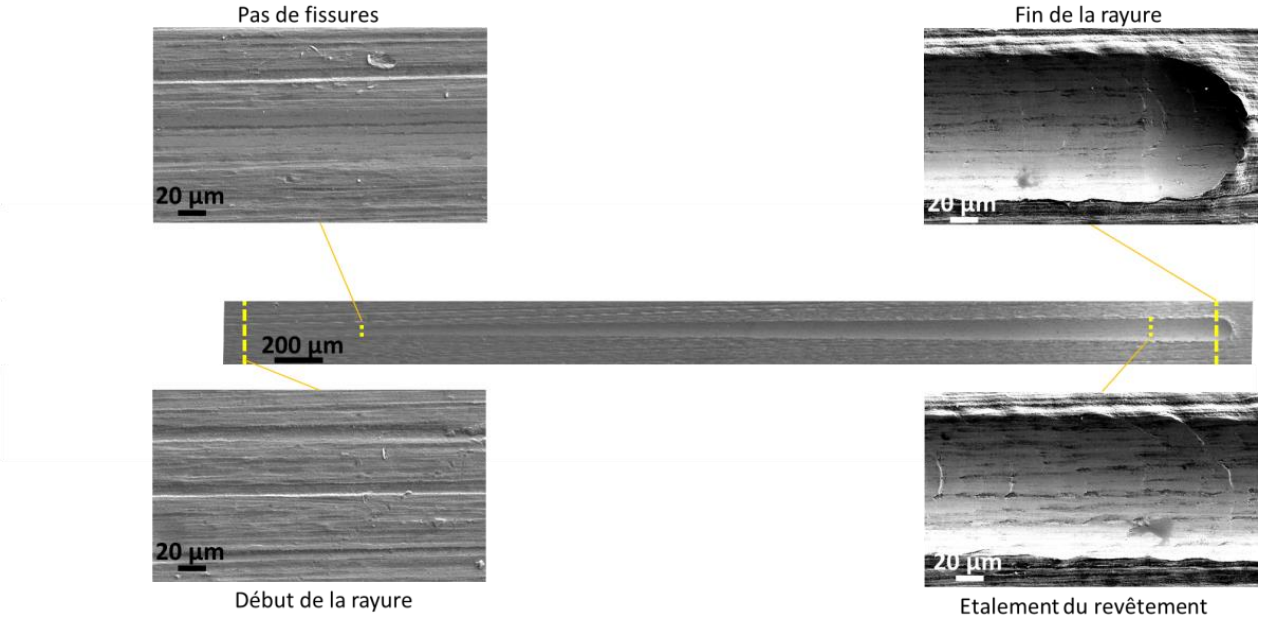


Figure VII-4 : Exemple d'une rayure présentant un mécanisme d'étalement du revêtement sur le substrat – échantillon Zy-4/$Cr_{2,5}$ (rayure de 4mm charge de 0,03 à 12 mN, vitesse de 15 N/mm)

Le Tableau VII-1 synthétise l'ensemble des résultats pour tous les matériaux testés. On relève les forces de fissurations/délamination F, les profondeurs P et les distances D par rapport au point de départ. L'ensemble des résultats présentés correspondent à des rayures de 5 millimètres de longueur. Les vitesses de déplacement de la table étant fixes, à une même distance du départ de la rayure, la force doit toujours être la même, seule la profondeur peut changer.

Notons, de plus, que les essais n'ont pas été répétés. La reproductibilité n'est donc pas garantie même si, au moins sur des états bruts de dépôt, on a pu constater une bonne reproductibilité des scratch tests d'un échantillon à un autre issus de conditions de dépôt comparables (et de même épaisseur).

Tableau VII-1 : Synthèse des résultats de scratch tests

Revêtement	Etat du substrat en Zy-4	Première fissuration L_{C1}	Première délamination L_{C2}	Délamination totale L_{C3}
Zy-4/$Cr_{2,5}$	Recristallisé	Pas de fissures	F = 16000 ± 1000 mN P = 16 µm ± 1 µm *D = 2,8 mm*	Pas de délamination totale (*F = 30000 mN - P= 36µm*)
Zy-4/$Cr_{2,5}$ Moniteur thermique	Recristallisé	Pas de fissures	F = 20000 ± 1000 mN P = 33 µm ± 1 µm *D = 3,3 mm*	Pas de délamination totale (*F = 30000 mN - P= 77µm*)
Zy-4/$Cr_{2,5}$ irradié	Recristallisé	Pas de fissures	F = 20000 ± 1000 mN P = 20 µm ± 1 µm *D = 3,3 mm*	F = 28000 ± 1000 mN P = 32 µm ± 1 µm *D =4,8 mm*
Zy-4/$Cr_{0,6}$	Détendu	F = 900 ± 50 mN P = 1,3 ± 0,2 µm *D = 0,38 mm*	F =7100 ± 100 mN P = 10 ± 1 µm *D = 2,9 mm*	F = 8800 ± 300 mN P = 11 ± 1 µm *D =3,7 mm*
Zy-4/$Cr_{0,6}$ Moniteur thermique	Détendu	F = 1700 ± 50 mN P = 2 ± 0,2 µm *D = 0,7 mm*	F = 7500 ± 100 mN P = 55 ± 1 µm *D = 3,1 mm*	F = 8700 ± 100 mN P = 69 ± 1 µm *D =3,6 mm*
Zy-4/$Cr_{0,6}$ irradié	Détendu	F = 1500 ± 100 mN P = 7 ± 1 µm *D = 0,6 mm*	F = 5400 ± 100 mN P = 11 ± 1 µm *D =2,3 mm*	F = 9600 ± 300 mN P = 12 ± 1 µm *D = 4 mm*
Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé	Recristallisé	Pas de fissures	F = 4700 ± 100 mN P = 12 ± 1 µm *D = 1,9 mm*	F = 8300 ± 100 mN P = 16 ± 1 µm *D = 3,4 mm*
Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé Moniteur thermique recristallisé	Recristallisé	Pas de fissures	F = 8000 ± 100 mN P = 14 ± 1 µm *D = 3,4 mm*	F = 8900 ± 100 mN P = 14 ± 1 µm *D = 3,7 mm*
Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé irradié	Recristallisé	Pas de fissures	F = 9800 ± 100 mN P = 9 ± 1 µm *D = 4,1 mm*	F = 11200 ± 100 mN P = 20 µm ± 1 µm *D = 4,6 mm*

Sur l'ensemble des cas observés avant, après irradiation et sur moniteurs thermiques, les essais révèlent une forte adhérence du revêtement au substrat et ce même après irradiation. En effet, il faut atteindre des profondeurs bien supérieures à l'épaisseur du revêtement avant d'observer une délamination. Par ailleurs, la fissuration observée se fait par le mécanisme de rupture arrière montrant la bonne adhérence (Figure VII-2).

En ce qui concerne la délamination, elle se produit pour des forces élevées et des profondeurs qui vont bien au-delà des épaisseurs de revêtements. Dans l'ensemble des cas, les ruptures observées sont adhésives, comme le montre la Figure VII-5.

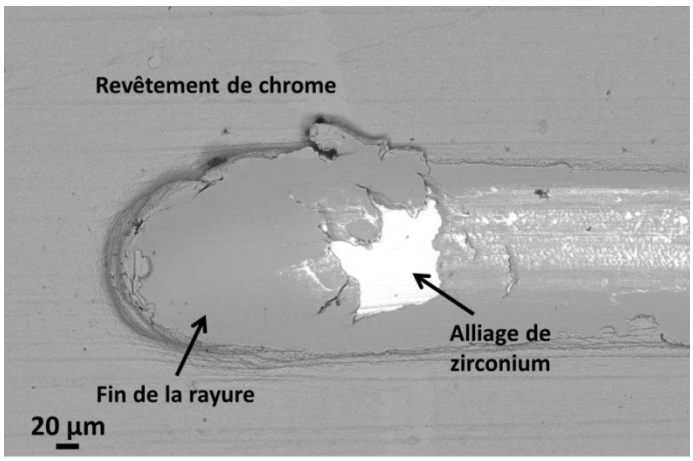


Figure VII-5 : Exemple de rupture adhésive du revêtement de chrome

En ce qui concerne le matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$, il semblerait que la première délamination intervient pour le moniteur thermique et le matériau irradié à une force plus élevée que le matériau non irradié. Concernant les profondeurs de délamination, pour le matériau non irradié, elle est 6,4 fois supérieure à l'épaisseur du revêtement dans le cas de la première délamination. Pour le matériau traité thermiquement, cette profondeur est 13,2 fois supérieure et pour le matériau irradié 8 fois supérieure à l'épaisseur du revêtement. Pour ces essais, on peut conclure que le traitement thermique et l'irradiation présentent une résistance à la délamination plutôt supérieure au matériau de départ brut de dépôt (non irradié). En comparant les profondeurs de délamination du matériau traité thermiquement et du matériau irradié à même force, on constate tout de même un effet durcissant de l'irradiation (comme montré au Chapitre IV -), puisque la profondeur diminue, c'est-à-dire que la bille rencontre plus de résistance à pénétrer dans le matériau. Cependant, il semble que cet effet durcissant n'impacte que très peu le comportement mécanique du revêtement en scratch-test. Dans le cas de l'irradiation, une délamination totale est observée à une profondeur 9,1 fois plus grande que l'épaisseur du revêtement. Dans tous les cas, on peut conclure qu'avant irradiation, après irradiation et après traitement thermique, le revêtement est bien adhérent au substrat.

En ce qui concerne le matériau Zy-4/$Cr_{0,6}$, des fissurations sont observées. Comme mentionné précédemment, ces dernières révèlent un caractère adhérent du revêtement au substrat, bien que le chrome soit fragile à température ambiante. Dans l'ensemble, on observe la même tendance que pour le matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$, c'est-à-dire que le moniteur thermique de l'irradiation et le matériau irradié se comportent plutôt mieux que le matériau non irradié. En effet, les forces induisant une fissuration, de première délamination et de délamination totale sont plus élevées (ou à peu près égales) dans le cas des matériaux irradiés et moniteur thermique. Il en est de même pour le matériau Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé (bien que dans ce cas, aucune fissuration n'ait été observée).

En conclusion, sur l'ensemble des matériaux étudiés, l'adhérence du revêtement est conservée après irradiation et traitement thermique d'après les scratch-tests. Ceci constitue un résultat encourageant que nous nous proposons de compléter par des essais mécaniques plus macroscopiques (traction au chapitre suivant), mais devra pour autant être confirmé après irradiation aux neutrons en conditions plus représentatives des REP.

VII.2/ TRACTION IN-SITU AU MEB

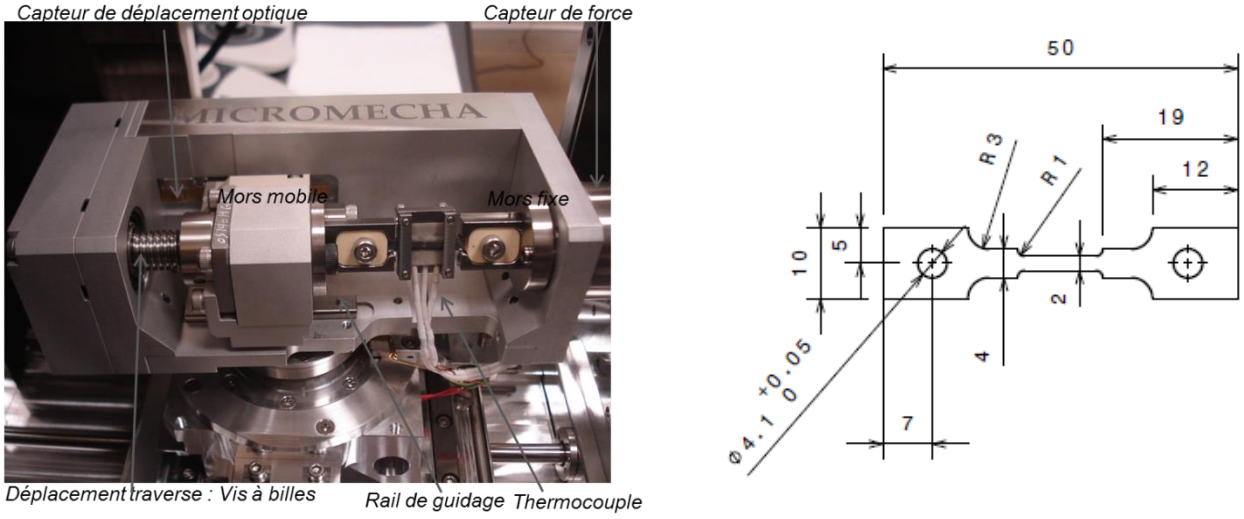
VII.2.1/ Paramètres d'essais et matériaux testés

Dans les REP, en fonctionnement normal, une gaine de combustible irradiée doit pouvoir maintenir une certaine ductilité résiduelle (d'au moins un pourcent) afin notamment de pouvoir accommoder les potentielles déformations locales (plis) induites par des phénomènes d'interaction pastille gaine. On rappelle que ces dernières peuvent résulter des variations de puissance entrainées par le pilotage du cœur (c'est-à-dire des déformations imposées par les variations dimensionnelles de la pastille de combustible lors de rampes de puissance). Il est donc nécessaire de vérifier que les niveaux de déformations usuels ne conduisent pas à une fissuration trop importante, ni à une desquamation généralisée du revêtement, déjà avant irradiation mais également après irradiation.

Pour cela, des premières expériences de traction in-situ au MEB à 350°C, interrompues à différents niveaux d'allongement plastique, ont été réalisés jusqu'à rupture. A chaque interruption, la surface de l'éprouvette est inspectée pour constater la présence ou non de fissures.
L'objectif principal de ce travail est de comparer le comportement du revêtement de chrome à l'état non irradié et irradié sous sollicitation mécanique de traction. Plus précisément, il s'agit de déterminer le stade de déformation à partir duquel les fissures du chrome apparaissent, d'observer le mécanisme d'apparition des fissures (orientation, propagation, ouverture …) et d'observer la desquamation ou non du chrome après sollicitation mécanique.

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes plates à 350°C sur une machine de traction MicroMecha Proxima. Le suivi de la température est assuré par un thermocouple. L'ensemble est placé dans un MEB-FEG Zeiss Sigma HD. La Figure VII-6a présente la platine de traction. La vitesse de traction choisie est de 6 µm.s^{-1} (soit 5.10^{-4} s^{-1}) ce qui correspond à un régime « quasi-statique » [3].

Les éprouvettes ont été usinées à partir d'éprouvettes planes revêtues de chrome suivant le plan présenté en Figure VII-6b.



a) b)

Figure VII-6 : (a)Photo de la machine de traction in-situ (b) Plan d'usinage des éprouvettes de traction

Le matériau étudié est le Zy-4/$Cr_{0,6}$. Pour rappel, les conditions d'irradiation de ce matériau sont présentées en Tableau III-7. Le matériau est irradié sur une face seulement, ce sera cette face qui sera

suivie lors de l'essai in-situ. Afin de déconvoluer l'effet de la température de l'effet de l'irradiation, l'éprouvette de traction servant de référence a été recuite environ 8 heures à 400°C.

Les déformations données par la suite sont des déformations plastiques intégrées sur toute la longueur utile de l'éprouvette. Elles ont été mesurées par le déplacement de la platine en retranchant la pente élastique apparente de la courbe mesurée. En l'absence d'un suivi par extensométrie et/ou par « corrélation » d'images, ces dernières présentent une incertitude d'autant plus élevée qu'on se situe à des niveaux de déformation importants puisque un phénomène de localisation de la déformation (striction) apparait pour de faibles niveaux de la déformation globale (dès ~1-3%). En ce qui concerne les valeurs de contraintes, ces dernières sont aussi à considérer avec précaution car il a été observé par la suite que la mise en place de l'éprouvette avait un impact important sur ces valeurs (entres autres, problème de torsion de l'échantillon, problème lié au serrage des vis maintenant l'éprouvette au dispositif de traction pouvant induire un glissement/repositionnement de l'éprouvette durant l'essai).

VII.2.2/ Comparaison des résultats de l'éprouvette non irradiée et de l'éprouvette irradiée

La Figure VII-7 présente les courbes de contrainte-déformation plastique ε_p des matériaux non irradiés et irradiés pour des essais réalisés à 350°C. Seule une éprouvette de chaque état a été évaluée. Des essais supplémentaires seraient nécessaires afin de confirmer nos résultats. Sur la Figure VII-7, les décharges observées correspondent aux arrêts de l'essai de traction afin d'acquérir des images MEB. Lors de ces arrêts, l'échantillon est maintenu en déformation (et en température), on devrait par conséquent avoir une décharge (relaxation) verticale. Ceci n'est pas le cas sur la Figure VII-7 où il semble que la déformation augmente légèrement au cours de ce maintien. Ceci pourrait avoir comme origine une relaxation des bords d'amarrage du dispositif de traction ou le fluage de notre matériau.

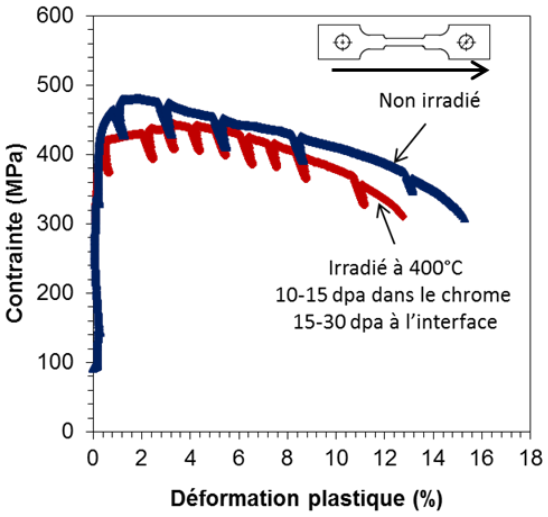


Figure VII-7 : Courbes de contrainte-déformation plastique ε_p matériaux non irradié et irradié (essais réalisés à 350°C)

Notons que la striction (locale, à rupture) a été estimée grossièrement en mesurant la variation de largeur avant et après rupture de l'éprouvette et en supposant une déformation isotrope du matériau (c'est-à-dire une même déformation relative dans l'épaisseur et dans la largeur).

Le Tableau VII-2 synthétise les valeurs caractéristiques déduites de ces essais.

Tableau VII-2 : Valeurs caractéristiques des essais de traction

Eprouvette	Limite d'élasticité R_e (MPa)	Contrainte maximale R_m (MPa)	Allongement à rupture A (%)	Striction à la rupture Z (%)
Zy-4/$Cr_{0,6}$ non irradié	440	480	15	68
Zy-4/$Cr_{0,6}$ irradié	400	430	12,5	68

Deux remarques peuvent être faites :

- Dans un premier temps, on peut observer que la contrainte maximale du matériau irradié semble légèrement plus faible que celle du matériau non irradié. Cela peut paraitre surprenant puisque l'irradiation aurait plutôt tendance à durcir le matériau. En fait, rapporté à la faible épaisseur irradiée (environ 1,5 µm comparée à 1,2 mm d'épaisseur totale de l'échantillon testé), on ne s'attend pas à un effet significatif de l'irradiation sur les valeurs de contraintes macroscopiques mesurées. Ceci montre qu'il y a une incertitude significative sur les valeurs de contraintes mesurées. Ces dernières doivent être considérées comme semi-quantitatives, même si leur ordre de grandeur parait cohérent vis-à-vis des propriétés attendues du substrat en Zircaloy-4 détendu (la contrainte maximale des gaines en Zy-4 détendu testées à 350°C est d'environ 500 MPa selon la direction axiale et 480 MPa selon la direction circonférentielle [4]).
- Dans un second temps, il semblerait que le revêtement de chrome irradié ait un « effet de retard » sur la localisation de la déformation plastique (striction) du matériau. Ceci est observé sur la Figure VII-7 où la contrainte maximale est atteinte, dans le cas du matériau irradié, à une déformation plastique plus élevée que pour le matériau non irradié. Un effet potentiel de géométrie (plaquette, dans notre cas) pourrait être envisagé pour expliquer un tel effet. De fait, sur une géométrie plaquette, les fissures peuvent s'initier sur des singularités géométriques (bords) et il pourrait y avoir un effet de localisation de la déformation, d'autant plus marqué lorsque le matériau est irradié.

En résumé, en regard des incertitudes de mesure, on retiendra que les valeurs macroscopiques de résistance et de ductilité ici estimées ne présentent pas d'évolutions significatives avant/après irradiation, ce qui semble logique en regard de la faible épaisseur de l'éprouvette ayant été irradiée.

L'état de surface de départ du revêtement est illustré pour mémoire en Figure VII-8. On observe, comme au Chapitre IV, des « stries » parallèles, mémoire de l'état de surface initial. Des défauts de surfaces (boursoufflures) sont également observés ponctuellement. Pour rappel, la rugosité de ces plaquettes revêtues est proche de celles des gaines industrielles non revêtues.

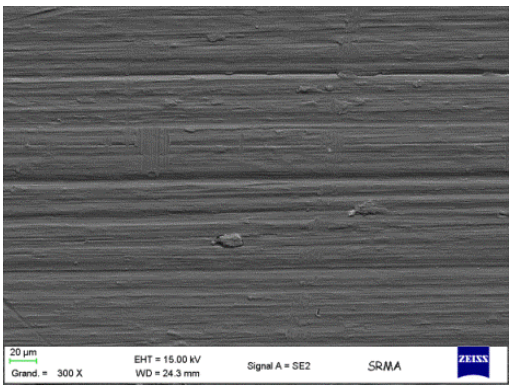
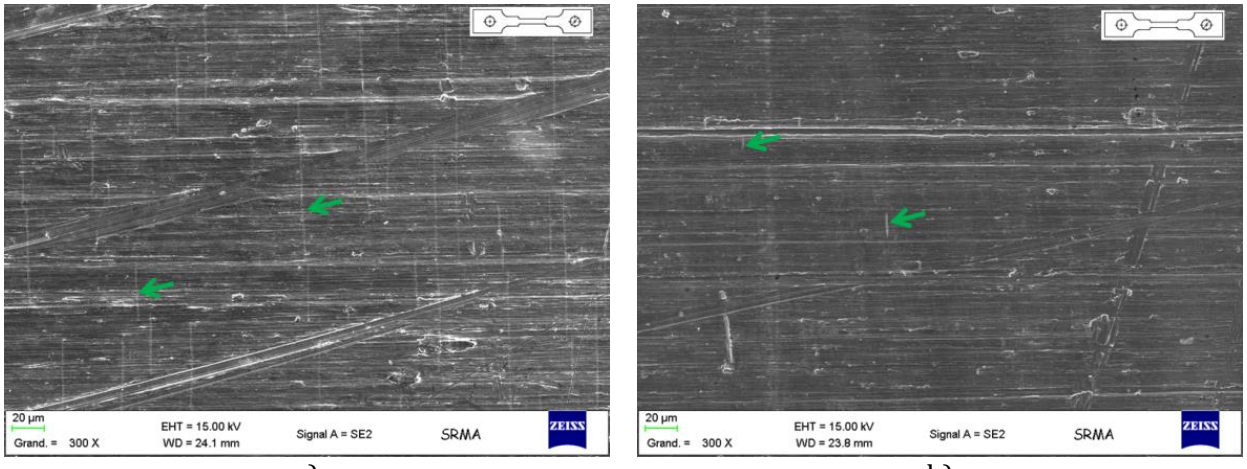


Figure VII-8 : Etat de surface de départ du revêtement de chrome

Fissuration du revêtement

Préambule : s'agissant de tous premiers essais de ce type mis en place au laboratoire sur ce type « d'objet » et les courbes effort-déplacement s'avérant *a posteriori* un peu différentes d'un essai à l'autre, le protocole d'essais mis en place n'a pas permis d'interrompre les essais de traction pour les mêmes niveaux de déformation plastique. En conséquence, dans la suite, nous définissons des intervalles de déformation plastique (apparente) encadrant le seuil à partir duquel on observe des fissures dans le revêtement. Ainsi, compte tenu des pas relativement grossiers entre deux niveaux successifs de déformation interrompue, les intervalles fournis ne permettent pas de conclure avec un niveau de précision suffisant sur les différences de seuil « critique » de déformation plastique d'apparition des fissures entre les deux matériaux étudiés. Ces données sont donc à considérer de nouveau comme semi-quantitatives et fournissent simplement des « ordres de grandeur ».

Les premières observations de fissures sont apparues entre 0,8 et 2,8% de déformation plastique pour le matériau non irradié et entre 0,2 à 2% pour le matériau irradié. La Figure VII-9 montre des micrographies de ces premiers niveaux de déformation plastique à partir desquels les fissures sont observées. Certaines fissures sont indiquées par des flèches vertes. On peut constater qu'il s'agit de fissures transverses par rapport à la direction de sollicitation en traction.



a) b)

Figure VII-9 : Premières observations des fissures (a) Matériau non irradié (ε_p= 2,8%) (b) Matériau irradié aux ions (ε_p= 2%)

La Figure VII-9a présente les fissures pour le matériau non irradié. On y observe des fissures mesurant quelques dizaines de microns de longueur (entre ~10 µm et ~120 µm).

En ce qui concerne le matériau irradié (Figure VII-9b), les fissures observées ont une longueur inférieure à 20 µm. En ce qui concerne la fréquence moyenne « linéique » des fissures (soit le nombre de fissures interceptées en moyenne selon la direction longitudinale de l'éprouvette), elle est de l'ordre d'environ trente fissures par millimètre pour le matériau non irradié et de seulement une à deux fissures par millimètre pour le matériau irradié aux ions. Pour un état de déformation plastique de 3% (proche de la déformation de 2,8% observé pour le matériau non irradié), le matériau irradié présente des fissures toujours de longueurs inférieures à 20 µm avec une fréquence moyenne « linéique », de l'ordre de trois fissures par millimètre, en moyenne légèrement supérieure à celle observée à 2% de déformation plastique.

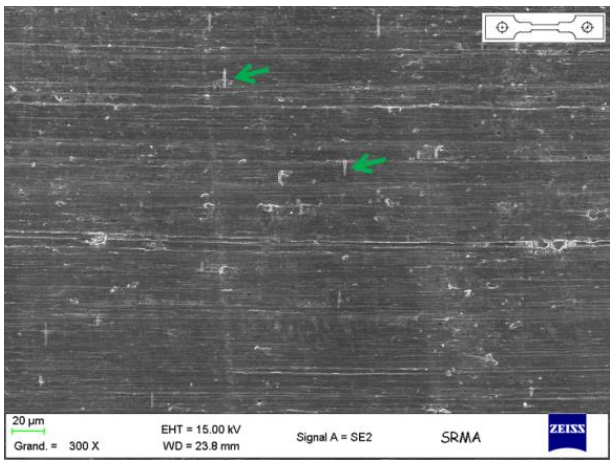


Figure VII-10 : Matériau irradié aux ions (ε_p= 3%)

La Figure VII-11 présente l'évolution de la « fréquence linéique » des fissures en fonction de la déformation plastique pour le matériau non irradié et le matériau irradié aux ions. Avant l'apparition de la striction (estimée entre ~1 et ~3% de déformation plastique pour le matériau non irradié et entre ~5 et ~6% de déformation plastique pour le matériau irradié), les déformations plastiques indiquées correspondent à celle mesurées par le déplacement de la traverse. Après striction, nous avons estimé grossièrement ces déformations (striction locale) par mesure de la largeur de l'éprouvette, rapportée à sa largeur initiale.

D'après la Figure VII-11, pour le matériau non irradié, on constate que cette fréquence sature dès ~3% de déformation plastique (de ce fait, la comptabilisation des fissures a été effectué sur moins d'états). Cela signifie que le nombre de fissures créées sature dès cette valeur de déformation. Lors de la déformation, les fissures vont donc avoir tendance à s'ouvrir plutôt qu'à se propager ou se multiplier. En ce qui concerne le matériau irradié, la « fréquence » est cinq à six fois plus faible que pour le matériau non irradié. Dans ce dernier cas la fréquence semble augmenter aux faibles déformations puis sature à partir de ~5% de déformation plastique.

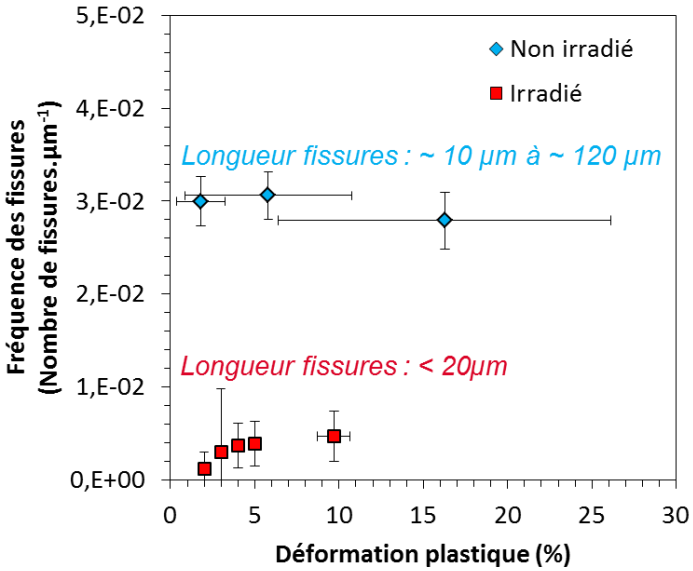


Figure VII-11 : Evolution de la fréquence d'observation des fissures en fonction de la déformation plastique pour le matériau non irradié et le matériau irradié aux ions

D'après cette figure, la « périodicité » de fissuration du revêtement le long de l'éprouvette serait environ cinq fois plus faible pour le matériau irradié par rapport au matériau non irradié. Cela est toutefois à tempérer par le fait qu'il existe une grande différence de longueur des fissures, l'irradié présentant des fissures beaucoup plus courtes. De ce fait, la probabilité d'intercepter une droite arbitraire placée selon la direction longitudinale par les fissures de l'irradié est plus faible. Le critère ici utilisé pour définir la fréquence linéique est la moyenne du nombre de fissures rencontrées par dix droites longitudinales.

La Figure VII-12 présente l'aspect de la fissuration du matériau non irradié (Figure VII-12a, b et c) et irradié aux ions (Figures Figure VII-12d, e et f) pour des niveaux de déformation plastique de plus en plus élevés, jusqu'à atteindre la zone de striction finale à rupture (à noter dans ce dernier cas qu'on n'est plus du tout dans des conditions de sollicitation uniaxiale).

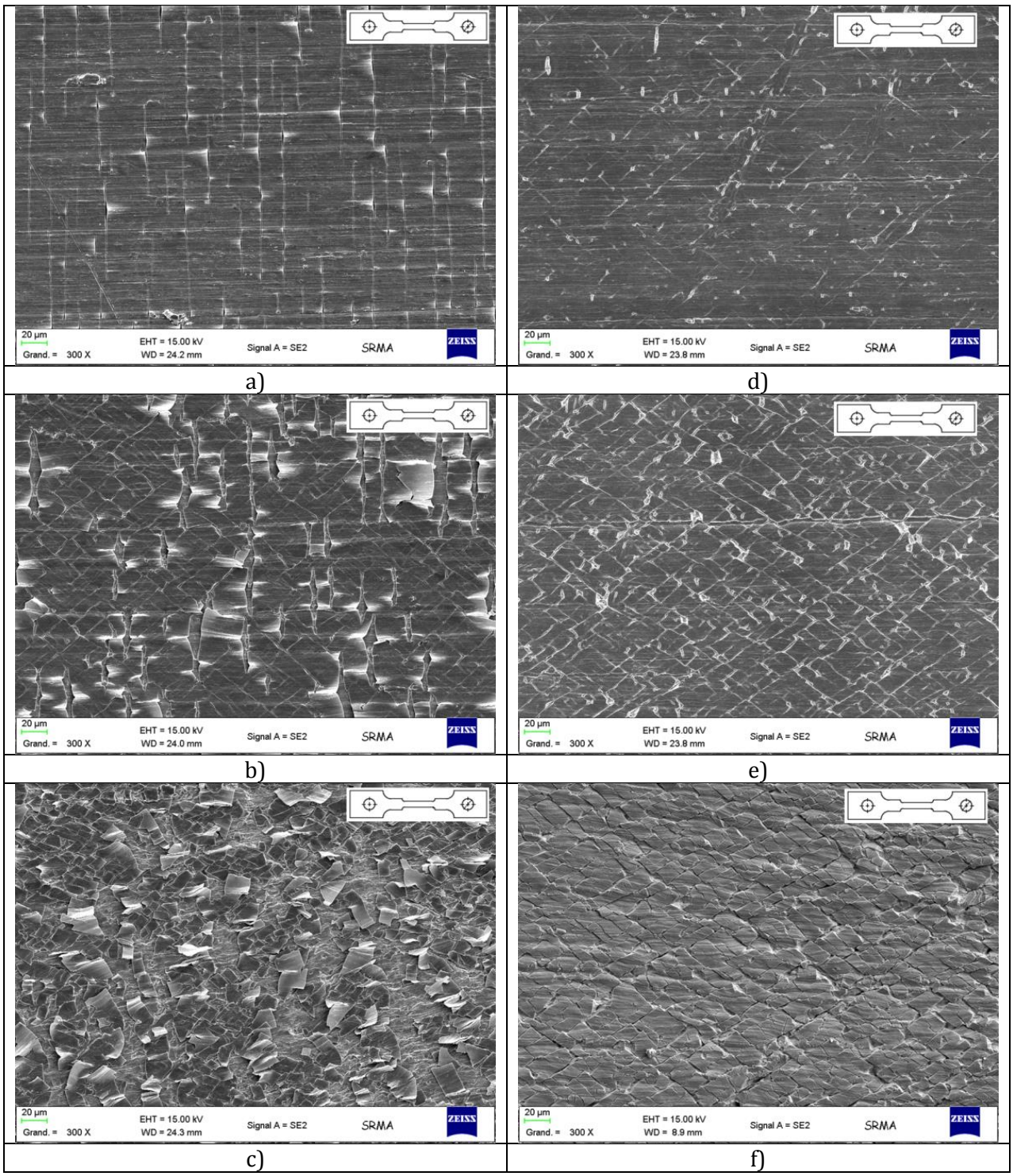


Figure VII-12 : Matériau non irradié : (a) ouverture des fissures (ε_p= 5%) (b) observation d'un second réseau de fissures et ouverture des fissures transverses (ε_p= 8%) (c) écaillage du revêtement à rupture (ε_p= 15,5%) (d) Matériau irradié : ouverture des fissures transverses (ε_p= 8,4%) (e) observation d'un second réseau de fissures (ε_p= 5%) (f) revêtement adhérent à rupture (ε_p= 13,5%)

En ce qui concerne le matériau non irradié, les fissures transverses apparues en deçà de ~3% tendent à s'ouvrir. A partir d'une déformation plastique de ~5%, un second réseau de fissures, orientées à 45° par rapport aux premières fissures transverses observées, apparait. Ce second réseau pourrait correspondre à l'émergence des plans de glissement du substrat en Zy-4 déformé plastiquement (à noter que pour des revêtements plus épais, on observerait sans doute plus difficilement ce second réseau). Les premières fissures transverses continuent de s'ouvrir jusqu'à la rupture du matériau. A rupture, le revêtement montre des zones adhérentes et des zones moins adhérentes. Cependant, dans

l'ensemble, même les zones moins adhérentes (« écailles ») sont toujours attachées au substrat, preuve d'une très bonne tenue de l'interface, y compris pour ces très fortes déformations (avec en outre un état local de forte tri-axialité des déformations/contraintes).

Pour le matériau irradié aux ions, la densité de fissures se stabilise à 5% de déformation comme observé sur la Figure VII-11. Par ailleurs, comme observé sur la Figure VII-12b, la longueur des fissures transverses n'a pas évoluée et reste toujours inférieure à 20 µm. Cependant, à partir de ~5%, un second réseau de fissure apparait. Ces nouvelles fissures sont orientées à 45° par rapport aux premières fissures transverses observées. Comme observés dans le cas non irradié, il s'agirait des émergences des plans de glissement du substrat. En augmentant la déformation, les fissures transverses s'ouvrent légèrement. A rupture, dans la zone de striction, il est assez remarquable de constater que le revêtement, bien qu'irradié, semble conserver une très bonne adhérence au substrat, apparemment même meilleure que le matériau non irradié.

La tendance globale observée sur le revêtement (augmentation rapide de la densité de fissures puis saturation et ouverture des fissures) est cohérente avec le comportement mécanique de revêtements de tungstène obtenus par PVD observé par [5-6]. Les auteurs expliquent ce comportement en deux étapes :

- La relaxation des contraintes dans le revêtement une fois les fissures (périodiques) créées aux faibles déformations ;
- Pour des déformations plastiques plus importantes, la localisation des contraintes au droit des fissures dans le substrat induit une localisation de la déformation plastique à ce niveau ; de ce fait, les contraintes vues par les bandes de revêtement résiduelles non fissurées n'atteignent jamais la valeur critique pour initier et propager de nouvelles fissures.

Adhérence du revêtement – étude des fractographies

La Figure VII-13 présente les fractographie des revêtements non irradié (Figures Figure VII-13a, c et e) et irradié (Figures Figure VII-13b, d et f) à différents grandissements.

Le mode de rupture du revêtement est difficile à étudier par ces fractographie puisque le revêtement est très fin. Le substrat Zy-4, quant à lui, présente une déformation plastique classique à cupules.

En ce qui concerne l'adhérence du revêtement, on observe dans le cas du revêtement non irradié (Figure VII-13c et e) un soulèvement de certaines parties du revêtement. Pour le matériau irradié, l'intégralité du revêtement, bien que fissuré, reste adhérent (Figure VII-13d et f).

A rupture, les strictions sont équivalentes. L'étude des fractographies du matériau non irradié et irradié se fait donc dans des conditions de déformation relativement comparables. Or, bien que durci, il semblerait que le revêtement irradié accommode mieux la déformation que le matériau non irradié ce qui est un peu surprenant (mais encourageant pour l'application industrielle visée).

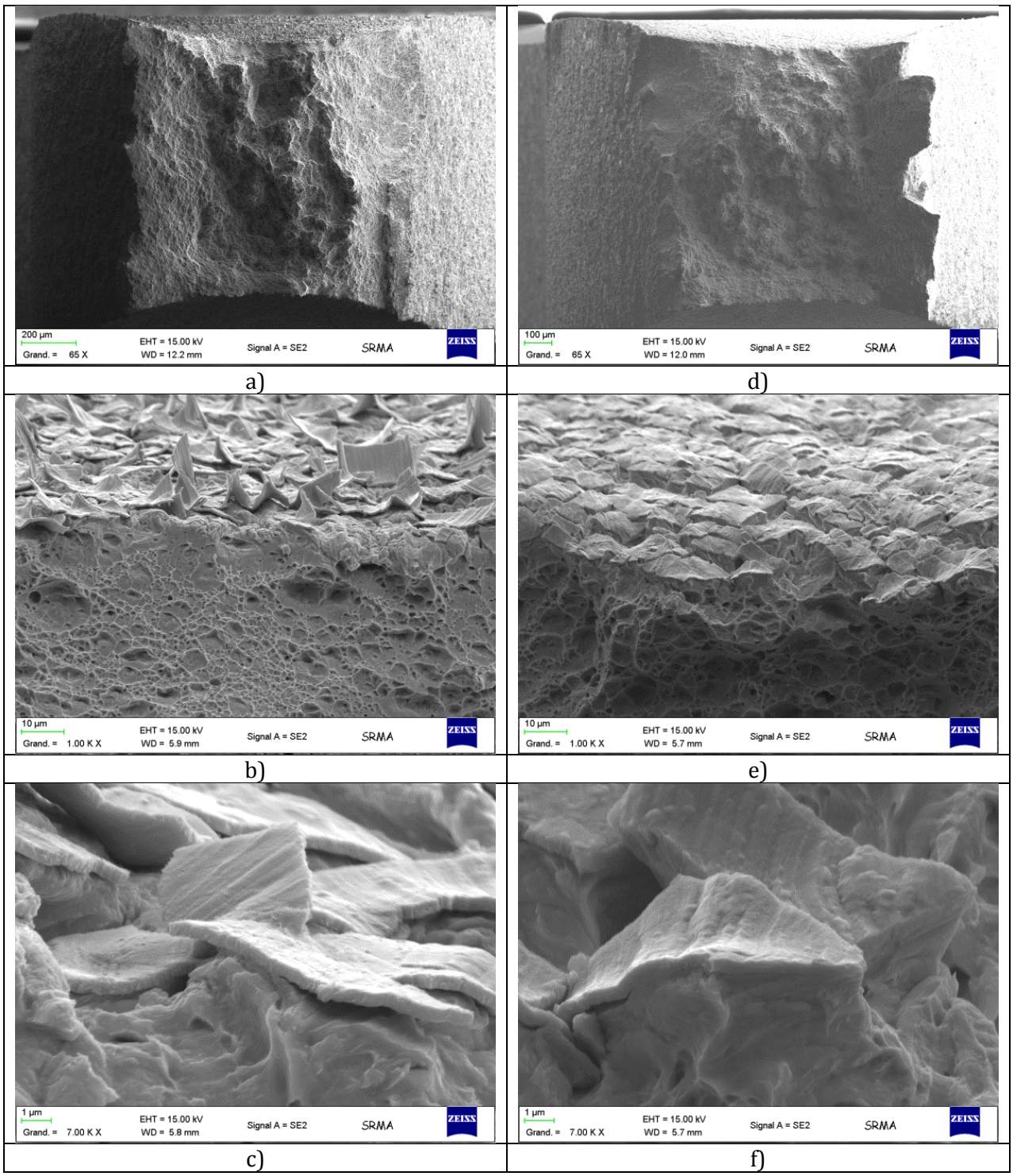


Figure VII-13 : Matériau non irradié : (a) fractographie (b) observation du revêtement (c) revêtement à un grandissement plus élevé (d) Matériau irradié : fractographie - en haut la face irradiée (e) observation du revêtement côté irradié (f) revêtement à un grandissement plus élevé

Eléments de discussion

Endommagement du Cr avant/après irradiation

A l'issue de ces essais préliminaires de traction in-situ à 350°C (température de service des gaines en REP), on constate de manière un peu inattendue que, pour un même niveau de déformation plastique, la fréquence linéique mais surtout la longueur des fissures apparues sur le revêtement Cr irradié seraient significativement plus faibles que celles caractéristiques du revêtement non irradié. Ceci est un peu surprenant car nous avons bien observé dans le Chapitre IV que le chrome se durcissait

significativement après irradiation et on aurait pu s'attendre à une ténacité nettement amoindrie après irradiation (c'est-à-dire pour un même niveau de déformation globale imposée, des fissures ayant une fréquence plus élevée et se propageant sur des distances plus importantes). Ce résultat pourrait de ce fait être cohérent avec les observations rapportées par Weaver [7] (Figure II-32 du Chapitre II -) concluant à une baisse de la température de transition ductile-fragile du chrome (massif) pur après irradiation.

Ces conclusions sont toutefois à tempérer. En effet, notre étude ne porte que sur un revêtement de très faible épaisseur, environ vingt fois plus faible que les épaisseurs des revêtements de chrome considérées pour l'application visée (10-15µm). De ce fait, la faible épaisseur, la microstructure particulière à grains fins, peu texturée ainsi que l'état de contraintes particulier pourraient induire un comportement mécanique spécifique. De plus, comme illustré schématiquement sur la Figure VII-14, on s'intéresse après irradiation à un matériau « tri-couches » comportant la couche de 0,6 µm de chrome irradiée en surface, une couche sous-jacente d'environ 1 µm de Zy-4 irradié et enfin le substrat Zy-4 (épais) non irradié. On peut ainsi se poser des questions sur un possible effet de « structure ». On s'interroge particulièrement sur le rôle mécanique de la sous-couche de Zy-4 irradiée vis-à-vis de la transmission des contraintes et des déformations entre le substrat non irradié et la couche superficielle de chrome irradié. Notons ainsi que le système étudié diffère d'une gaine ayant été irradiée aux neutrons pour laquelle l'ensemble du matériau (substrat base zirconium et revêtement de chrome) serait irradié et donc durci.

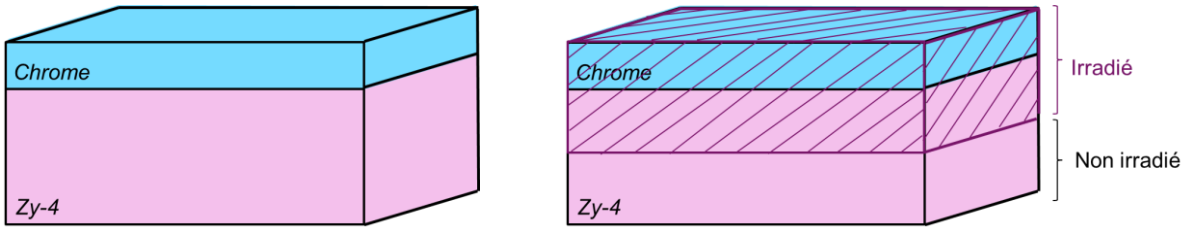


Figure VII-14 : Représentation schématique d'une partie de la plaquette de traction (a) non irradiée (b) irradiée aux ions

Adhérence résiduelle du revêtement irradié

Au niveau de la zone de striction à rupture (striction de près de 70%, avec une forte tri-axialité des contraintes-déformations) il est surprenant de constater une meilleure adhérence résiduelle du revêtement irradié. Ceci est toutefois cohérent avec les observations microstructurales de l'interface irradiée (Chapitre V -et Chapitre VI -). En effet, nous avons pu constater, quelque-soit l'échantillon observé, le maintien d'une très bonne cohésion cristalline à l'échelle des interfaces Cr/phase de Laves et phases de Laves/Zy-4 irradié aux ions.

Notons enfin que pour les deux aspects (endommagement du revêtement et adhérence), un effet des contraintes internes semble à exclure puisque le matériau non irradié que l'on compare a été recuit à 400°C pendant environ 8 heures. Ceci devrait, par conséquent, aboutir à un niveau de relaxation des contraintes internes comparable au matériau irradié avec le même maintien cumulé en température (à comparer au comportement du Zy-4/$Cr_{2,5}$ - Chapitre IV -).

Enfin, pour clore ce chapitre, nous pouvons signaler un tout premier retour d'expérience obtenu sur Zy-4 revêtu au chrome irradié aux neutrons dans Osiris (340°C, en milieu « neutre » NaK flux d'environ 1.10^{21} neutrons.cm^{-2} (E>1MeV), dommage de 1,5-2 dpa) [8]. Des fractographies réalisées sur le matériau irradié aux neutrons montrent, au niveau d'un faciès de rupture ductile d'une éprouvette irradiée et testée en traction à 350°C, une très bonne adhésion résiduelle du revêtement de chrome

(Figure VII-15). Ce premier résultat d'irradiation aux neutrons, obtenu en conditions assez représentatives des conditions REP, est particulièrement encourageant. Il montre, au moins d'un point de vue macroscopique (thermomécanique), que les irradiations aux ions aboutissent à un résultat cohérent avec ce premier retour d'expérience sous neutrons. Cela s'avère donc réconfortant en vue d'une qualification industrielle du comportement sous irradiation d'une gaine base Zr revêtue au chrome en conditions REP. Néanmoins, il sera nécessaire d'étendre les études à des épaisseurs de revêtement plus élevées et donc plus représentatives des revêtements envisagées industriellement avant de conclure.

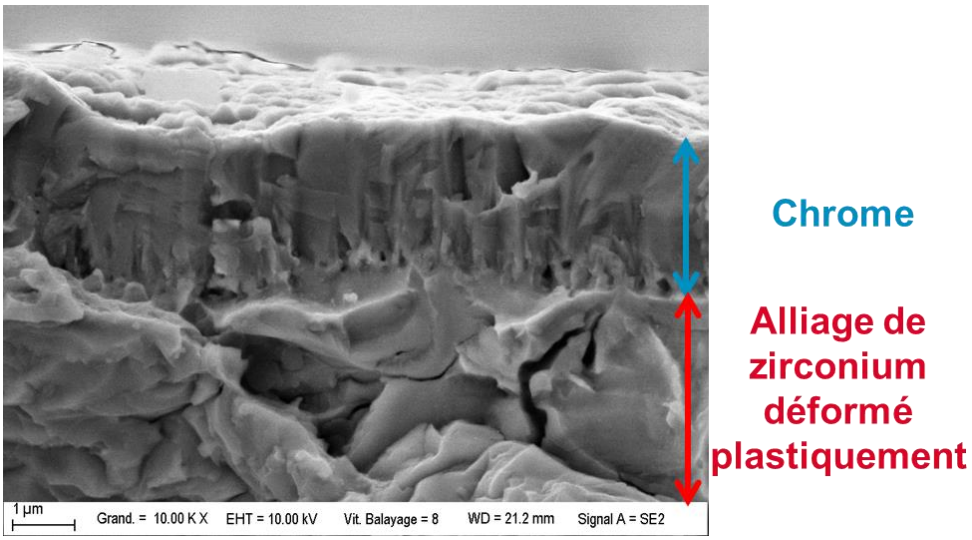


Figure VII-15 : Fractographie du matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$ après irradiation aux neutrons dans Osiris (340°C, en milieu « neutre » NaK flux d'environ 1.10^{21} neutrons.cm^{-2} (E>1MeV), dommage de 1,5-2 dpa)– traction jusqu'à rupture réalisée à 350°C *(Y. Robert et al., CEA, DMN/SEMI)*

***A retenir*_____**

SYNTHESE SUR LA TENUE MECANIQUE DU REVETEMENT DE CHROME ET DE L'INTERFACE ZY-4/CHROME AVANT/APRES IRRADIATION AUX IONS

Les essais de scratch tests ont permis d'observer la bonne adhérence des revêtements de chrome quels que soit leur épaisseur et leur état (brut de réception, moniteur thermique ou irradiés aux ions). Les moniteurs thermiques et les matériaux irradiés montrent une légère amélioration de la résistance à la fissuration et à la délamination par rapport aux matériaux bruts de réception. L'effet de contraintes internes plus élevées mesurées à l'état brut de réception dans le chrome pourrait jouer un rôle dans le moins bon comportement de cet état.

Les essais de traction in-situ au MEB préliminaires ont permis de suivre les différentes étapes de fissuration des revêtements de chrome (ici de faible épaisseur, non représentatives des « objets » industriels) non irradié et irradié. Il s'agit dans un premier temps de la formation de fissures transverses à la direction de traction. A partir d'une certaine déformation, le nombre de ces fissures sature et celles-ci tendent à s'ouvrir jusqu'à la rupture du matériau. Par ailleurs, un second réseau de fissuration correspondant probablement à l'émergence des plans de glissement du zirconium sous-jacent apparait.

Ces essais ont également pu montrer la bonne adhérence du revêtement au substrat avant et après irradiation aux ions et ce jusqu'à des déformations plastiques très importantes. De plus, un premier retour d'irradiation aux neutrons a pu confirmer cette bonne adhérence

Les observations des interfaces en haute résolution faites dans les chapitres précédents, nous permettent de comprendre la bonne adhérence des revêtements à leur substrat puisque dans la majorité des cas, des cohérences de plans atomiques avaient été observées à travers l'interface avant et après irradiation aux ions.

Afin de poursuivre ces efforts de caractérisations mécaniques et de quantifier d'une manière plus analytique la déformation du chrome lors de différentes sollicitations mécaniques, des travaux de thèses seront engagés dès Octobre 2017 sur le sujet. Il est notamment envisagé une modélisation par éléments finis de la déformation du revêtement (déjà à l'état non irradié) couplée à des essais mécaniques in-situ avec corrélation d'images.

_____

Références bibliographiques

1. P. Kempé, Principes généraux en indentation, scratch et tribologie, Documentation technique CSM, 2012
2. E. Darque-Ceretti, E. Felder, Adhésion et adhérence, Sciences et Techniques L'ingénieur, CNRS Eds (2003)
3. R. Fortunier, Comportement mécanique des matériaux, cours Ecole Nationales des Mines de Saint-Etienne, 1998.
4. M. Le Saux, Comportement et rupture de gaines en zircaloy-4 détendu vierges, hydrurées ou irradiées en situation accidentelle de type RIA, Thèse : Paris - Ecole des Mines de Paris, 2008
5. E. Harry, A. Rouzaud, M. Ignat, P. Juliet, *Mechanical properties of W and W(C) thin films: Young's modulus, fracture toughness and adhesion*, Thin Solid Films **332** (1998) 195-201
6. T. Ganne, J. Crepin, S. Serror, A. Zaoui, *Cracking behaviour of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates*, Acta Materialia **50** (2002) 4149–4163
7. C.W. Weaver, *Irradiation and the ductility of chromium*, Scripta Metallurgica **2** (1968) 463-466
8. Résultats CEA-AREVA-EDF non publiés, 2015

Conclusions générales

Au CEA, en collaboration avec EDF et Areva, un concept de gaine base zirconium revêtue de chrome est étudié dans le but de garantir une meilleure tolérance des réacteurs nucléaires à des situations accidentelles hypothétiques de type APRP (Accident de Perte de Réfrigérant Primaire). En particulier, le revêtement doit permettre de réduire la cinétique d'oxydation des gaines de combustible à haute température en vapeur. Les différentes études réalisées jusqu'à présent sur gaines revêtues de chrome hors irradiation ont abouti à des résultats prometteurs, à la fois en conditions nominales et en conditions accidentelles.

Cette thèse avait pour objectif d'étudier les effets de l'irradiation sur ces revêtements et en particulier les potentielles évolutions microstructurales et microchimiques de l'interface revêtement / substrat.

Dans le cadre de cette étude, le dommage d'irradiation créé par les neutrons en réacteurs a été simulé par des irradiations aux ions. La démarche expérimentale adoptée lors de cette thèse a consisté en une comparaison multi-échelles avant et après irradiations aux ions de l'interface alliage de zirconium/ chrome et du revêtement lui-même. L'alliage de zirconium constituant le substrat est le Zircaloy-4. Les irradiations aux ions (krypton ou or) ont été réalisées à 400°C avec un flux variant entre $2{,}2.10^{11}$ ions.cm^{-2}.s^{-1} et $2{,}8.\ 10^{11}$ ions.cm^{-2}.s^{-1} et une dose comprise entre environ 5.10^{14} ions.cm^{-2} et 5.10^{15} ions.cm^{-2}. La température de 400°C a été choisie car proche par valeur supérieure de la température de la gaine en service.

Suite à l'étude bibliographique, un manque de connaissances a été constaté quant à l'évolution du chrome sous irradiation dans les gammes de températures et de flux neutroniques typiques des REP. Nous avons également noté l'absence dans la littérature d'étude portant spécifiquement sur l'évolution sous irradiation d'une interface Zr/Cr.

Au cours de ces travaux, nous nous sommes donc efforcés de répondre aux questions suivantes :

- Comment évolue l'interface Zr/Cr sous irradiation ?
- Comment évolue le chrome sous irradiation ?
- Quelles sont les conséquences des évolutions microstructurales sous irradiation sur la tenue mécanique de l'interface et du revêtement ?

Pour l'étude de l'interface, nous nous sommes attachés à l'étude fine de sa microstructure par Microscopie Electronique en Transmission en Haute Résolution (HRTEM) couplée à des analyses microchimiques par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) et EFTEM (Energy Filtered Transmision Electron Microscopy). Pour l'étude du revêtement de chrome, nous nous sommes en particulier intéressés à l'évolution des contraintes générées par le procédé de dépôt dans le chrome, au durcissement sous irradiation et aux défauts d'irradiation. Enfin pour l'étude de la tenue mécanique de l'interface et du revêtement, nous avons mené une étude préliminaire par traction in-situ au MEB à 400°C et « scratch tests ».

Au cours de cette thèse et partant d'un système (couple Zr/Cr) jamais étudié sous irradiation, nous avons fait le choix d'étudier différents revêtements présentant à l'état brut de réception une variabilité d'épaisseurs, comprises entre 0,6 et 12 µm et de microstructures (morphologies et tailles de grains, textures cristallographiques, microstructures et chimie d'interface).

D'un point de vue macroscopique, l'ensemble des revêtements étudiés présentait des contraintes internes compressives à l'état de réception. Une relaxation partielle des contraintes internes a été observée après recuit à 400°C pendant 8 heures. Une irradiation aux ions à cette même température ne conduit pas à une évolution additionnelle de cet état de contraintes.
D'un point de vue microscopique, nous avons pu observer, à l'état de réception, que les revêtements de chrome présentaient déjà des défauts intragranulaires correspondant à des boucles de dislocation de vecteurs de Burgers (a/2)<111> et de types lacunaires et interstitielles. Ces dernières, en faible densité, proviendraient du procédé de dépôt énergétique du revêtement.
Après irradiation, la densité de boucles de dislocation dans le chrome sature à une valeur de l'ordre de 2.10^{23} m^{-3} pour un dommage compris entre 1 et 3 dpa. La taille des boucles est globalement inférieure à 10 nm toutes irradiations confondues, même si une légère tendance à l'augmentation de leur diamètre a été observée avec la dose. La densité de ces défauts a pu être corrélée au durcissement du revêtement, évalué par nano-indentation instrumentée effectuée à différentes profondeurs. Le durcissement observé sature à partir d'un dommage de 2,3 dpa correspondant à une fluence de $5{,}4.10^{14}$ $ions.cm^{-2}$.

Concernant l'interface Zr/Cr, deux matériaux, choisis délibérément avec des microstructures d'interface différentes ont été étudiés. Avant irradiation, nous notons des différences chimiques et structurales à l'interface Zr/Cr. Dans un cas (« première génération » - 2,5 µm de chrome), un mélange de phases de Laves de types $Zr(Fe,Cr)_2$ C14 (hexagonale compacte) et C15 (cubique à faces centrées) avec une légère ségrégation en fer à l'interface est mis en évidence. Dans l'autre matériau (« dernière génération » - 600 nm de chrome), une unique phase de Laves $ZrCr_2$ cubique à faces centrées C15 sans ségrégation en fer est observée. L'observation d'une ségrégation en fer dans un cas et non dans l'autre proviendrait de la température atteinte par le substrat au cours du dépôt (plus de 500°C dans le cas où le fer a diffusé vers l'interface et moins de 400°C dans l'autre cas). En effet, nous avons montré, via des traitements thermiques à 800°C pendant deux heures, que la diffusion du fer vers l'interface Cr/Zr était thermiquement activée et provenait du fer disponible initialement dans le substrat (en solution solide ou sous formes de précipités).

De manière générale, après irradiation aux ions et pour les deux matériaux, la disparition de la phase C15 est observée. Dans un cas, sur échantillon massif, cette phase évolue vers la phase C14 qui serait stabilisée par apport local de fer lors de l'irradiation. Dans le second cas, sur lame FIB, la phase C15 se dissout et est accompagné d'un phénomène de « sharpening » du profil Cr/Zr. Des hypothèses concernant l'origine de ce phénomène ont été proposées. Il peut s'agir d'une part, de la conséquence de la dissolution de la phase de Laves C15 sous irradiation qui conduirait les atomes de Zr et Cr constituant cette dernière à démixer puisque le zirconium est très peu immiscible dans le chrome à 400°C et réciproquement. Une seconde hypothèse mettrait en jeu une asymétrie de diffusion du Cr et Zr à l'interface avec un rôle important des contraintes à l'interface. Enfin, un effet de la présence de surfaces libres et/ou un état de contrainte particulier ne peuvent être exclus car le phénomène n'a été observé que sur lame FIB.

En outre, l'observation en Microscopie Electronique Haute Résolution de ces deux interfaces a permis de montrer une bonne adhérence des revêtements de chrome au substrat grâce à l'observation de la continuité des plans atomiques à travers les interfaces observées avant et après irradiation. De plus, dans la plupart des cas, aussi bien avant qu'après irradiation, les structures d'interfaces étaient arrangées de manière à ce que des atomes soient toujours en regard au travers de l'interface. Par ailleurs, les évolutions chimiques observées après irradiation ne portaient que sur une distance de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ceci montre que l'irradiation aux ions à 400°C, jusqu'à plus de 10

dpa, n'induit pas d'évolution majeure de la chimie du substrat, gage a priori du maintien des propriétés de ce dernier (résistance à la corrosion, propriétés mécaniques…).

De plus, les essais de traction in-situ préliminaires ont permis de suivre les différentes étapes de fissuration des revêtements de chrome de faible épaisseur (0,6µm) non irradié et irradié. Dans un premier temps, on observe la formation de fissures transverses à la direction de traction, puis, à partir d'une certaine déformation, le nombre de ces fissures sature et ces dernières tendent à s'ouvrir jusqu'à la rupture du matériau. Par ailleurs, un second réseau de fissuration correspondant probablement à l'émergence des plans de glissement du zirconium sous-jacent apparait à forte déformation plastique (dans la zone de striction).

De manière générale, les divers essais mécaniques (scratch tests et traction in-situ), réalisés avant et après irradiation aux ions, ont permis d'observer la bonne adhérence des revêtements de chrome à leur substrat et ce, quel que soient leur épaisseur et leur état (brut de réception, moniteur thermique ou irradiés aux ions). Ce bon comportement résulterait du maintien de la continuité cristalline aux différentes interfaces présentes entre le revêtement et son substrat. Par ailleurs, le durcissement du chrome sous irradiation ne semble pas conduire à une dégradation prononcée des propriétés mécaniques du revêtement de chrome. Un premier retour d'irradiation aux neutrons (dose comprise entre 1 et 2 dpa) a pu confirmer la bonne tenue mécanique et en particulier la bonne adhérence des revêtements de chrome irradiés. Ceci constitue donc un ensemble de résultats encourageant pour l'application visée.

Perspectives

Les résultats acquis au cours de cette thèse constituent des premiers éléments de réponse à la question de l'évolution microstructurale d'un revêtement Cr et d'une interface Zr/Cr sous irradiation visant à simuler les conditions en service d'un REP.

Bien entendu, il faudra à l'avenir consolider ces résultats :

- En ce qui concerne le revêtement de chrome, il faudrait mieux établir le lien entre le durcissement du chrome constaté sous irradiation et l'effet potentiel des contraintes internes sur une éventuelle évolution de sa température de transition ductile fragile. Cela passera, entre autres, par des études mécaniques plus analytiques, avant et après irradiation.

- En ce qui concerne l'interface Zy-4/Cr, des différences ayant été observées selon que l'on irradie sur matériau « massif » ou lame « FIB », des expériences complémentaires d'irradiation seraient à entreprendre. Ceci permettrait, entre autres, de confirmer et mieux comprendre le phénomène de « sharpening » observé dans un cas sur lame FIB. Par ailleurs, nous avons pu voir que les phénomènes observés lors de l'irradiation conduisaient à la diffusion de certaines espèces chimiques. Il serait ainsi justifié d'entreprendre des études visant à mieux comprendre et quantifier les phénomènes d'interdiffusion entre le chrome, les phases intermétalliques (C14 et C15) et le zirconium (hors irradiation dans un premier temps).

- Enfin, dans un souci de représentativité industrielle, il sera dorénavant nécessaire de s'intéresser préférentiellement à la géométrie tubulaire des gaines de combustible et à l'alliage M5™, remplaçant dorénavant l'alliage de zircaloy-4 dans les REP. Dans cette optique, des irradiations en milieux représentatifs REP ont été récemment initiées, notamment dans le réacteur Halden en Norvège. Il sera alors intéressant de comparer jusqu'à l'échelle la plus fine le comportement à l'interface Zr/Cr des matériaux irradiés aux neutrons aux résultats obtenus sous irradiation aux ions dans le cadre de cette thèse.

Annexe A

Description des moyens de caractérisation et paramètres expérimentaux

A.1/ Microscopie Optique 227
A.2/ Microdureté 228
A.3/ Nano-indentation 229
A.4/ Diffraction des Rayons X (DRX) 231
A.5/ Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 234
A.6/ Microsonde de Castaing 235
A.7/ Sonde Atomique Tomographique 236
A.8/ Scratch test 242

A.1/ MICROSCOPIE OPTIQUE

En microscopie optique, le revêtement de chrome est observé ainsi que l'état métallurgique du substrat. L'observation de ces revêtements à cette échelle nous permet dans un premier temps de vérifier qu'il ne comporte pas de défauts (fissures, décollements). De plus, l'observation du substrat sert à vérifier que le dépôt n'a pas modifié sa structure initiale. Pour ces observations, les échantillons sont préparés de la manière suivante :

- ✓ Dépôt d'or (PVD) : afin de fournir une couche d'accroche pour le dépôt suivant
- ✓ Dépôt de nickel (electrochimique) : afin de protéger la couche de chrome lors du polissage mécanique
- ✓ Enrobage des échantillons sur la tranche dans une résine conductrice
- ✓ Polissage mécanique sur papier SiC jusqu'à une granulométrie de 2500 et finition au diamant 6µm et 3 µm
- ✓ Polissage sur plateau vibrant à l'alumine pour observer le revêtement de chrome ou attaque mécano-chimique (OPS 0,05µm et HF) pour révéler la microstructure du substrat

Ils sont ensuite observés sur un microscope à platine inversée. Les grandissements pouvant être utilisés varient de x10 à x1000. Deux modes d'observation peuvent être utilisés : le mode lumière normale et le mode lumière polarisée. En mode lumière normale, le revêtement de chrome est observé et son épaisseur est caractérisée. En mode lumière polarisée, la microstructure du substrat est observée.

A.2/ MICRODURETE

La microdureté est une technique de caractérisation permettant de mesurer la dureté d'un matériau (c'est-à-dire sa résistance à la pénétration). Pour cela, un indenteur de géométrie connue est pressé contre la surface du matériau à tester. Par mesure de la surface de l'empreinte résiduelle après le retrait de l'indenteur, on obtient la valeur de dureté. Cette valeur dépend de la de pénétration et de la géométrie de l'indenteur.

Au laboratoire, nous avons utilisé cette technique avec deux types d'indenteurs : l'indenteurs Vickers et l'indenteur Knoop. La Figure A - 1 présente la géométrie de ces indenteurs et le Tableau A - 1 donne les équations permettant de calculer la dureté pour chaque géométrie.

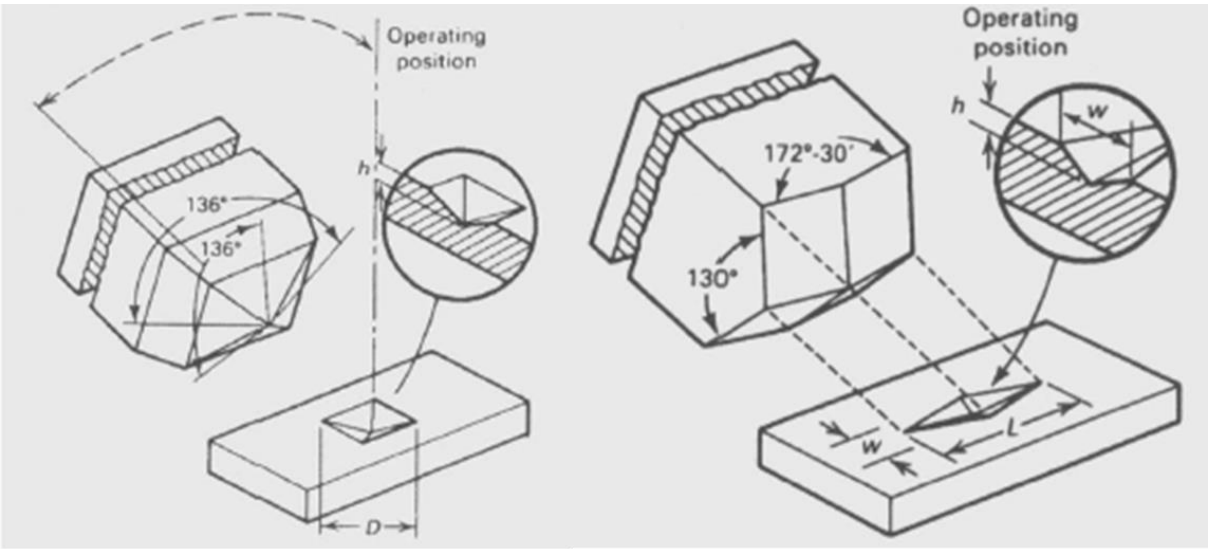


Figure A - 1 : Géométrie d'indenteur (a) Vickers (b) Knoop [1]

Tableau A - 1 : Tableau donnant le calcul de la dureté Vickers et Knoop

Indenteur	Vickers (HV)	Knoop (HK)
Géométrie	Pyramide base carré, dont les faces opposées forment un angle de 136°	Forme pyramydale à base rectangulaire avec un angle de 172°30' entre deux faces opposées et 130° pour les deux autres faces
Calculs de la dureté	$HV = \frac{1{,}854\ F}{D^2}$	$HK = \frac{14{,}229\ F}{D^2}$
	Avec F charge en kgf et D^2 aire de l'empreinte en mm^2	

Au cours de ces travaux, les mesures de dureté ont été effectuées sur les micro-durmètres LECO, LEITZ, WOLPERT V-Testor et Wilson VH3300. Elles nous ont permis de :

- Caractériser le substrat après déposition du revêtement,
- Caractériser la dureté des revêtements de chrome, dans certains cas où les revêtements de chrome sont épais (épaisseur supérieure à 12 µm),
- Caractériser la force de décohésion du revêtement par indentation à l'interface.

Le Tableau A - 2 présente les différentes masses, indenteurs et appareils utilisés pour chaque caractérisation.

Tableau A - 2 : Masses, indenteurs et appareils utilisés pour chaque caractérisation.

Appareils	Indenteurs	Masse	Caractérisation	Nombre d'empreintes réalisées
LECO **LEITZ**	Vickers HV_{50}	50 g	Dureté du substrat après dépôt	Au moins 10
Wilson VH3300	Knoop	50 g	Dureté du revêtement de chrome	Au moins 8
WOLPERT V-Testor	Vickers	Charges variables entre 2kg et 6 kg	Force de décohésion du revêtement	1 par charge

A.3/ NANO-INDENTATION [1]

Lors des essais de microdureté, seule la déformation plastique des matériaux est mesurée. La déformation élastique n'est pas prise en compte. Pour que cela soit réalisable, il faut remplacer la mesure optique de l'empreinte par une mesure continue de la charge et du déplacement. C'est le cas en nano-indentation.

La nano-indentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques des matériaux. Cette technique consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau afin d'en obtenir les propriétés elastoplastiques de ce dernier.

L'appareil utilisé pour les mesures de nano-indentation doit être très précis puisqu'il doit être capable d'appliquer une force allant de quelques micronewton à quelques millinewton. Dans le cadre de nos études, l'appareil utilisé est un nano-indenteur instrumenté ANTON-PAR NHT^2 avec un indenteur Knoop. La force pouvant être appliquée par l'appareil est comprise entre 0,1 mN à 500mN. La calibration du défaut de pointe de l'indenteur a été faite sur une référence en silice fondue. La calibration de la force et du déplacement a été effectué par la société ANTON-PAR. Enfin, l'appareil est placé dans une enceinte l'isolant des vibrations mécaniques, acoustiques et thermiques.

Préparation des échantillons

Sur les échantillons non irradiés et afin de garantir une planéité parfaite et une rugosité quasi-nulle, les matériaux sont préparés de la même manière que pour la microscopie optique.

Pour les échantillons irradiés, un porte échantillon présenté dans le Chapitre III a été spécialement conçu. Ce dernier a été polis mécaniquement sur papier SiC jusqu'à une granulométrie de 2500.

Paramètres expérimentaux

Le pilotage de l'appareil est réalisé à l'aide du logiciel *Indentation* de CSM Instruments.

Différents types d'asservissement de l'appareil existent (asservissement de la charge ou de la profondeur). Dans notre cas et suite à différents tests, nous pratiquons un asservissement sur la profondeur.

Au cours de ces travaux, le mode multicycle progressif est utilisé. Ce dernier correspond à un mode où la charge est appliquée par palier. La Figure A - 2 présente un schéma de la force appliquée et de la profondeur indentée durant un essai en mode multicycle. Ce schéma a été réalisé avec les paramètres utilisés pour l'ensemble de nos essais en multicycle, soit :

- Vitesse d'approche de l'indenteur avant la première indentation : 800 mN/min
- Profondeur d'indentation : De 200 nm à 1000 nm
- Nombres de cycles : 10
- Temps de maintien de la charge : 10 secondes
- Vitesse de charge et de décharge: 60 mN/min
- Décharge : 150 nm
- Fréquence d'acquisition 10 Hz

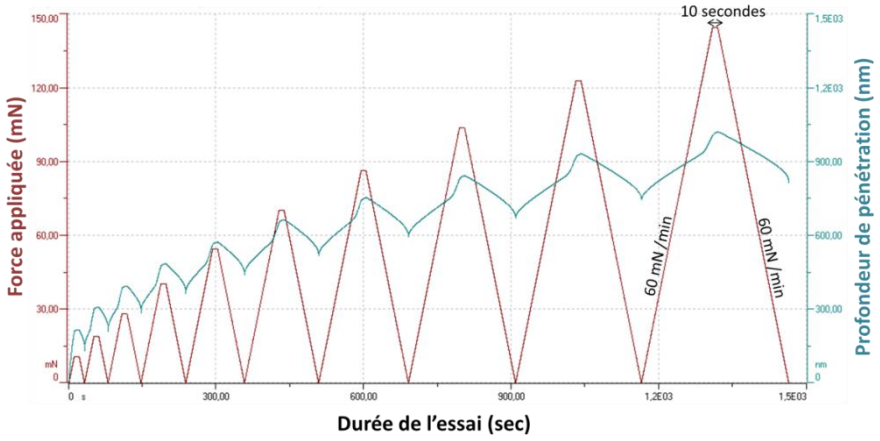


Figure A - 2 : Schéma de la force appliquée et de la profondeur indentée lors du mode multicycle progressif

Pour ce mode, les échantillons Zy-4/Cr12 et Zy-4/Cr12 recristallisé ont été testé avant et après irradiation JANNuS Orsay ex-situ. Au moins dix indentations pour chaque matériau et dose ont été réalisées.

Le mode simple cycle a été utilisé pour vérifier que le mode multicycle n'induit pas de durcissement supplémentaire par application cyclique de la charge. Ce dernier est un mode où la charge est appliquée en une seule indentation. La Figure A - 3 présente un schéma de la force appliquée et de la profondeur indentée durant un essai en mode simple cycle jusqu'à une profondeur d'indentation de 1000 nm. Les paramètres utilisés pour l'ensemble de nos essais en simple cycle sont :

- Vitesse d'approche de l'indenteur avant la première indentation : 800 mN/min
- Trois profondeurs d'indentation ont été testées : 200 nm, 500 nm et 1000 nm
- Temps de maintien de la charge : 10 secondes
- Vitesse de charge et de décharge: 60 mN/min
- Fréquence d'acquisition 10 Hz

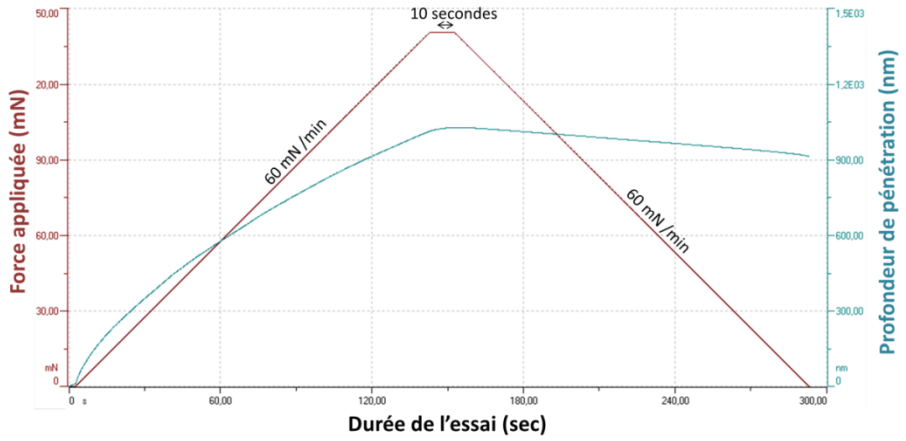


Figure A - 3 : Force appliquée et profondeur indentée durant un essai en mode simple cycle jusqu'à une profondeur d'indentation de 1000 nm

Pour ce mode, seul l'échantillon le plus dur et le plus mou ont été testés. Cinq indentations par profondeur ont été réalisées sur chaque matériau.

Traitement des données

Les données mesurées (la force appliquée en fonction de la profondeur d'indentation) sont interprétées à l'aide du logiciel *Indentation* de CSM Instruments en utilisant la méthode d'Oliver & Pharr. [2]

A.4/ DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Dans le cadre de cette thèse, la diffraction des Rayons X a été utilisée pour déterminer, d'une part, la texture (distribution d'orientation préférentielle des plans ou directions cristallographiques des grains) du revêtement de chrome. La connaissance de cette dernière est très importante car elle peut influer sur les propriétés physiques et mécaniques de nos matériaux.

D'autre part, les revêtements déposés par pulvérisation ionique présentent des niveaux de contraintes résiduelles générés pendant l'élaboration du dépôt importants. Ces contraintes, pouvant influencer le comportement mécanique du revêtement, doivent être connues. Il a donc été décidé d'analyser ces contraintes résiduelles grâce à la technique de diffraction des rayons X en mesurant les déformations élastiques pour une famille de plan {hkl} choisie et suivant une direction définie par les angles de rotation φ et d'inclinaison χ. Une variation de la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire un déplacement de la position du pic de diffraction, résulte de cette déformation élastique. [3-4]

Préparation des échantillons

Les échantillons analysés ont une géométrie plaquette. Pour que le faisceau de Rayons-X ne dépasse pas de la plaquette à analyser, la taille minimale des échantillons doit être de 5mm².

Analyse de texture

L'analyse de texture a été réalisée sur le diffractomètre Bruker D8 Discover A25 équipé d'un berceau d'Euler ¼ de cercle au centre duquel se trouve une platine porte-échantillon. Ce diffractomètre possède un tube à rayons X de cuivre ($\lambda_{K\alpha}$=1,5406 Å) en configuration ponctuel muni d'un filtre de nickel afin d'éliminer la raie K_β du cuivre et ne conserver que les raies d'émission $K_{\alpha1}$ et $K_{\alpha2}$. Un système optique focalisant (polycap) ainsi qu'un collimateur de 1 mm sont montés en sortie de la

source de rayons X tandis que des fentes de Sollers sont positionnées devant le détecteur Lynxeye. Dans notre configuration, le générateur de rayons X est fixe. Le diffractomètre possède 4 axes de rotation : la rotation de l'échantillon d'un angle θ autour de l'axe X, la rotation du détecteur d'un angle 2θ par rapport au faisceau incident (montage θ-2θ), l'inclinaison χ autour de l'axe Y et la rotation φ autour de l'axe Z. Le schéma de cette configuration est présenté en Figure A - 4.

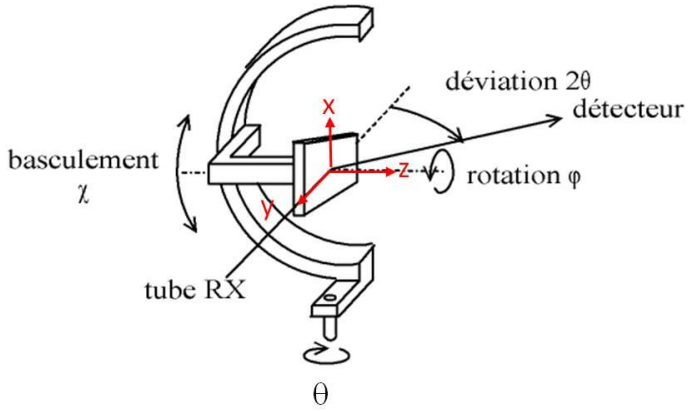


Figure A - 4 : Schéma du berceau et définition des angles de diffraction θ et 2θ ainsi que des angles d'inclinaison χ et de rotation φ

Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivantes :

- Analyse en réflexion
- Rotation (phi) de 0 à 360°, pas de 5° ; basculement (Khi) de 0 à 90°, pas de 2,5°
- Bruit de fond mesuré de part et d'autre du pic à Phi = 0° et pour tous les khis
- Plans mesurés : (110) (200) (211)

Afin de réaliser une analyse de texture, on doit, dans un premier temps, enregistrer un diffractogramme θ-2θ pour définir la position angulaire optimale 2θ des pics relatifs aux plans cristallins à analyser. Par exemple, si on décide de d'analyser les textures des plans cristallographiques (110), on réalise une diffractogramme qui nous donne la position en 2θ de la tache (200). On se placera donc sur cette valeur de 2θ pour effectuer l'analyse de texture.

La Figure A - 5 présente un exemple de figure de pôle expérimentale obtenue pour un revêtement de chrome d'épaisseur 15 µm sur la famille de plan cristallographique (200).

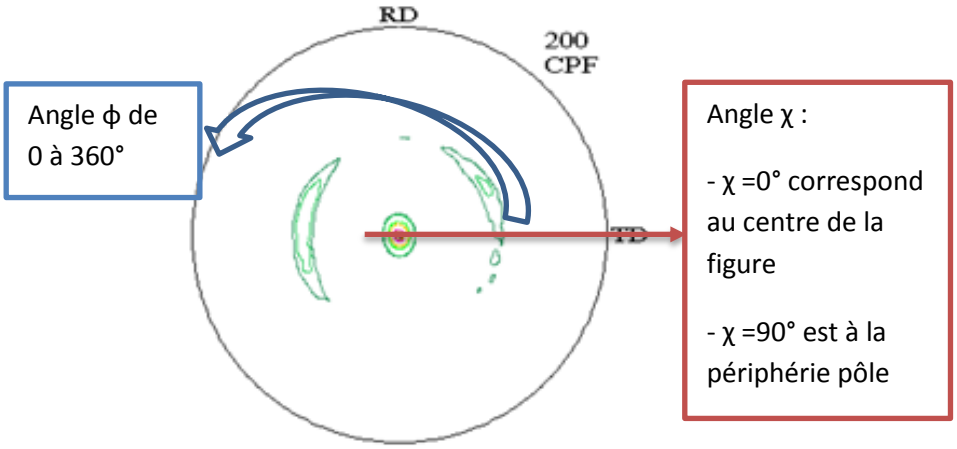


Figure A - 5 : Figure de pôle expérimentale obtenue et définition des angles d'inclinaison χ et de rotation φ

Sur cette figure, on peut voir une tache centrale (χ =0°) correspondant à une composante de texture <100> [5]. On peut voir aussi une deuxième composante de texture à χ ≈ 54°, moins marquée que la première, correspondant à une composante de texture <111>.

Analyse de contraintes

Durant ce travail de thèse, trois différentes configurations expérimentales ont été utilisées pour déterminer les contraintes résiduelles dans les différents revêtements de chrome étudiés.

	CEA SRMA/LA2M	Synchrotron Soleil	Poitiers
Diffractomètre	Bruker D8 Discover	Kappa six cercle	SEIFERT 3003 XRD
Générateur X	anticathode Cu $\lambda_{K\alpha}$=1,5406 Å	Synchrotron Soleil $\lambda_{K\alpha}$=0.704455 Å (E = 17,6 KeV)	anticathode Cu $\lambda_{K\alpha}$=1,5406 Å
Détecteur	Lynxexe	XPAD S140 [6-7]	Meteor

Méthode des $\sin^2\psi$

Comme écrit précédemment, pour déterminer les contraintes résiduelles, il faut prendre comme jauge de déformation la distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins (hkl). On peut donc écrire une relation liant la déformation élastique intra-granulaire aux distances inter-réticulaires :

$$\varepsilon_{\emptyset\Psi} = \frac{d_{\emptyset\Psi} - d_0}{d_0}$$

où θ_0, θ, d_0 et d sont les demi-angles de diffraction et les distances inter-réticulaires pour un état libre de contrainte (indice 0) et mesurés dans une direction définie par les angles d'Euler (φ,ψ) respectivement et $\varepsilon_{\varphi\psi}$ est la déformation dans la direction définie par les angles φ et Ψ pour la famille de plan (hkl)

Une méthode courante pour relier les contraintes résiduelles aux déformations élastiques intra-granulaires est la méthode des $\sin^2\psi$. Pour utiliser cette dernière, quelques hypothèses doivent être faites. En faisant l'hypothèse d'état de contrainte biaxiale ($\tau_{XZ} = \tau_{YZ} = \sigma_{ZZ} = 0$), tout à fait justifiée ici vue la géométrie de l'échantillon, les contraintes de cisaillement τ_{XZ} , τ_{YZ} sont alors nulles et la contrainte normale σ_{ZZ} peut aussi être considérée comme nulle, la pénétration des rayons X étant d'environ 5 µm. On obtient donc la loi des $\sin^2\psi$ [8] :

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\phi \, sin^2\Psi + S_1 \, (\sigma_{XX} + \sigma_{YY})$$

Avec $\varepsilon_{\varphi\psi}$ est la déformation dans la direction définie par les angles φ et Ψ pour la famille de plan (hkl), σ_{xx} et σ_{yy} les contraintes obtenues dans les directions transverse et longitudinale respectivement, σ_φ la contrainte obtenue dans la direction φ étudiée et S_1 et S_2 correspondent aux souplesses du monocristal associé.

Pour un matériau homogène et isotrope (ce que l'on pourra vérifier à posteriori à partir du diffractogramme et de l'analyse en $\sin^2\Psi$), la représentation de $\varepsilon = f(\sin^2\psi)$ est linéaire et la contrainte σ_φ dans la direction φ est calculée à partir de la pente de la droite.

La précision obtenue sur d étant meilleure aux grands angles de diffraction ($\varepsilon = \frac{-\Delta d}{tan\theta}$), il est préférable que la raie d'intérêt pour la détermination des contraintes résiduelles soit supérieure à 115°, tout en ayant une intensité suffisante et sans être convoluée avec d'autre raies de diffraction.

Cette méthode des $\sin^2\psi$ sera utilisée en première approche pour calculer les contraintes résiduelles présentes dans nos différents revêtements même si nos revêtements ne remplissent pas tous les critères pour appliquer cette méthode (texture présente au sein des revêtements). Dans la suite, nous allons présenter une méthode alternative qui n'a pas été utilisée dans ce travail de thèse.

Méthode des directions idéales :

Il est bien connu, dans la littérature, qu'un revêtement élaboré par pulvérisation ionique présente une ou plusieurs composantes de texture. Dès lors, il devient nécessaire d'utiliser une méthode de détermination des contraintes qui prend en compte la texture [9]. C'est la méthode des directions idéales. Cette méthode permet d'ajuster la représentation de $\varepsilon = f(\sin^2\psi)$ lorsque celle-ci est non-linéaire. On se placera dans le cas où $\varphi = 0°$, que $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{r\ et}$ que $\sigma_{zz} = 0$
Les équitations suivantes présentent les relations liant la contrainte aux déformations intra-granulaires pour le cas des textures <100> et <111> pour le cas de matériaux cubiques [8]:

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \left[2S_{12} + \left(\frac{1}{2}S_{44} + S_0\right) sin^2\Psi\right].\sigma_r \ dans\ la\ cas\ d'une\ texture < 100 >$$

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \left[2S_{12} + \frac{2}{3}S_0 + \frac{1}{2}S_{44}\, sin^2\Psi\right].\sigma_r \ dans\ la\ cas\ d'une\ texture < 111 >$$

Avec Avec $\varepsilon_{\varphi\psi}$ est la déformation dans la direction définie par les angles φ et Ψ pour la famille de plan (hkl), σ_r la contrainte obtenue dans la direction $\varphi = 0°$et S_{12}, S_0 et S_{44} correspondent aux souplesses du monocristal associé.

A.5/ MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) [10-11]

Dans le cadre de notre étude, la microscopie électronique à balayage a été mise en œuvre, en association avec des analyses EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) et EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), afin de caractériser :

- l'état de surface des revêtements à réception ;
- contrôler la qualité des revêtements de Cr (présence ou non de porosités et/ou microfissures) ;
- les morphologies et orientation (texture) cristalline locale grâce aux analyses couplées en EBSD ;
- les faciès et modes de rupture du revêtement et du substrat lors d'essai de traction in-situ ;
- les épaisseurs respectives des différentes couches métalliques après traitement thermique par analyses EDS.

- Imagerie (mode)

La microscopie électronique à balayage repose sur les interactions électrons/matière. Les différents électrons résultants de ces interactions permettent différents modes d'imagerie :

- Imagerie BSE utilisant les électrons rétrodiffusés
Les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique Z du matériau. Les observations dans ce mode sont représentatives de la composition chimique de l'échantillon (et du relief).
- Imagerie SE utilisant les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont sensibles aux microreliefs de la surface de l'échantillon. Ces électrons secondaires étant générés dans une zone proche de l'impact du faisceau, la résolution accessible dans ce mode est comparable au diamètre de la sonde (quelques nanomètres). Les observations dans ce mode sont représentatives du contraste topographique de l'échantillon

- EBSD (Electron BackScatter Diffraction)

L'analyse EBSD est une méthode d'analyse de texture locale reposant sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Lorsque les électrons incidents, après avoir diffusés ou non dans le cristal, sont en conditions de Bragg avec les plans cristallographiques {hkl} d'un grain, ils forment 2 cônes de diffractions. Ces cônes interceptent l'écran fluorescent d'une caméra placée à proximité dans la chambre du MEB. Du fait que les électrons diffractent dans un grand domaine angulaire, les cônes de diffraction sont fortement ouverts. Il en résulte que les interceptions des 2 arcs de cercle avec l'écran peuvent être assimilées à des lignes droites appelées lignes de Kikuchi. La superposition de toutes les paires de lignes sur l'écran issues des différentes familles de plans cristallins forme le diagramme de Kikuchi. L'image de ces diagrammes est captée en temps réel par la caméra EBSD qui permet une indexation automatique. On peut ensuite remonter à l'orientation cristallographique du volume ciblé par les électrons incidents. La répétition de cette étape sur un grand nombre de points (dépendant du pas et de la taille de la zone analysée) suite au balayage du faisceau permet l'acquisition de la cartographie EBSD. Sur celle-ci, on visualise via un code de couleur l'orientation cristallographique des différents grains. On a donc accès à la texture morphologique et cristallographique du matériau.

L'analyse EBSD d'un échantillon nécessite une configuration spécifique du MEB. En premier lieu, il est nécessaire d'avoir un faisceau focalisé d'électrons d'énergie suffisante (20 keV), avec un courant plus important qu'en imagerie traditionnelle au MEB, de façon à produire sur le détecteur EBSD un signal exploitable. Ensuite, l'échantillon doit être incliné de 70° par rapport au faisceau incident, afin que le rendement de rétrodiffusion soit maximal. Enfin, l'échantillon doit être cristallin avec une surface plane non écrouie. Il est à noter qu'une préparation spéciale par polissage ionique a été développée au CEA notamment pour permettre les observations et les analyses EBSD, ces dernières n'étant toutefois pas possibles pour les plus faibles épaisseurs de revêtement typiquement inférieures à ~5µm. Dans ce dernier cas, il est possible de réaliser des analyses TKD (Transmission Kikuchi Diffraction).

- TKD (Transmission Kikuchi Diffraction)

L'analyse TKD repose comme l'EBSD sur l'analyse de diagramme de Kikuchi obtenue à partir de la diffraction d'électrons transmis à travers une lame mince électropolie. Pour cela, la mince est tilté à -35° par rapport au faisceau incident, afin que le rendement d'électrons transmis soit maximal

- EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Le principe a été détaillé au Chapitre III.

- Tractions in-situ MEB

Le montage et les paramètres expérimentaux ont été détaillés dans le Chapitre VII

A.6/ MICROSONDE DE CASTAING [12]

La microsonde est une technique d'analyse permettant la quantification à l'échelle du micron des éléments chimiques présents dans le matériau. Pour cela, un faisceau d'électron est envoyé sur le

matériau. L'interaction des électrons avec la matière va, entre autres, résulté en la création de photons X. Ce sont ces derniers qui sont analysés par la microsonde.

La microsonde utilisée pour les analyses est une sonde de la société CAMECA : SX 100 équipé de 5 spectromètres WDS et d'un détecteur EDS.

Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour la microscopie optique. La dernière étape consiste en une attaque chimique attaque mécano-chimique (OPS 0,05µm et HF).

Paramètres d'acquisition

Pour les filiations et les cartographies, la tension de la microsonde est élevée à 15keV (courant de 40 nA). Dans ces conditions, la taille de la sonde 1 μm^3.
Les cristaux de références utilisés sont :

- Sn L : LPET
- Fe K : LIF
- Zr L : PET
- Cr K : LLIF

Pour les cartographies, la résolution est de 500 pixels x 140 pixels avec 1pixel représentant 0,1 µm. Le temps d'acquisition a été fixée 0,05 secondes par pixel. Les cartographies présentées dans le manuscrit de thèse ont le même contraste et la même luminosité pour pouvoir être directement comparées.

A.7 / SONDE ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE [13]

La Sonde Atomique Tomographique (SAT) est une technique expérimentale permettant d'obtenir une image tridimensionnelle de la distribution des atomes dans un volume inférieur au ?m^3, avec une résolution de quelques angströms.

Cette technique consiste à évaporer par effet de champ une pointe constituée du matériau à analyser. Dans le cas présent, les pointes ont été obtenues par micro-usinage grâce à un microscope à balayage à double faisceau « Focused Ion Beam » (FIB). Les rayons de courbure obtenus sont très faibles, inférieurs à 50 nm. Sous l'effet d'un potentiel appliqué sur une pointe de ce type dans la SAT, le champ électrique de surface est suffisant pour ioniser et arracher les atomes de l'échantillon, qui sont ensuite projetés sur un détecteur sensible en position et résolu en temps. La nature chimique des ions détectés, pulse après pulse, est identifiée à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol. Une image informatique 3D est ensuite reconstituée à partir des couches d'ions successives.

Dans le cadre de nos études, trois campagnes ont été réalisées sur le matériau de « première génération ». Deux ont été effectuées au CEA Saclay sur une SAT LEAP-4000X (longueur d'onde laser λ=355 nm) et une à Marseille à l'IM2NP sur une SAT LEAP-3000X (longueur d'onde laser λ=532 nm).

La préparation des pointes, les paramètres expérimentaux et la méthode de reconstruction des pointes sont donnés dans les parties suivantes. Quelques résultats sont également donnés à titre d'exemples, même si les campagnes n'ont pas donné tous les résultats attendus. Compte tenu de la difficulté à positionner l'interface au sommet de la pointe par FIB, une seule pointe a donné lieu à l'évaporation de l'interface en SAT. Sa reconstruction est présentée au Chapitre V. Dans cette annexe, des voies d'amélioration sont proposées pour tenter de faciliter la fabrication des pointes.

Préparation des pointes

- *Campagnes 1 et 2 (CEA Saclay)*

Pour les deux premières campagnes, les pointes ont été intégralement réalisées au CEA Saclay à l'aide d'un FIB FEI Hélios Nanolab 650. Il s'agissait d'avoir une interface Zr/Cr ni horizontale, ni verticale dans la pointe. En effet, la SAT a une résolution horizontale relativement faible : une interface verticale dans la pointe n'est donc pas optimale pour la reconstruction. Par ailleurs, si l'interface est horizontale, il a été observé expérimentalement que la probabilité de rupture des pointes augmente lors de l'évaporation.

Dans un premier temps, un mur prismatique (Figure A - 6b) est prélevé au FIB en surface de l'échantillon à analyser, au droit d'une cuvette électropolie (Figure A - 6a).

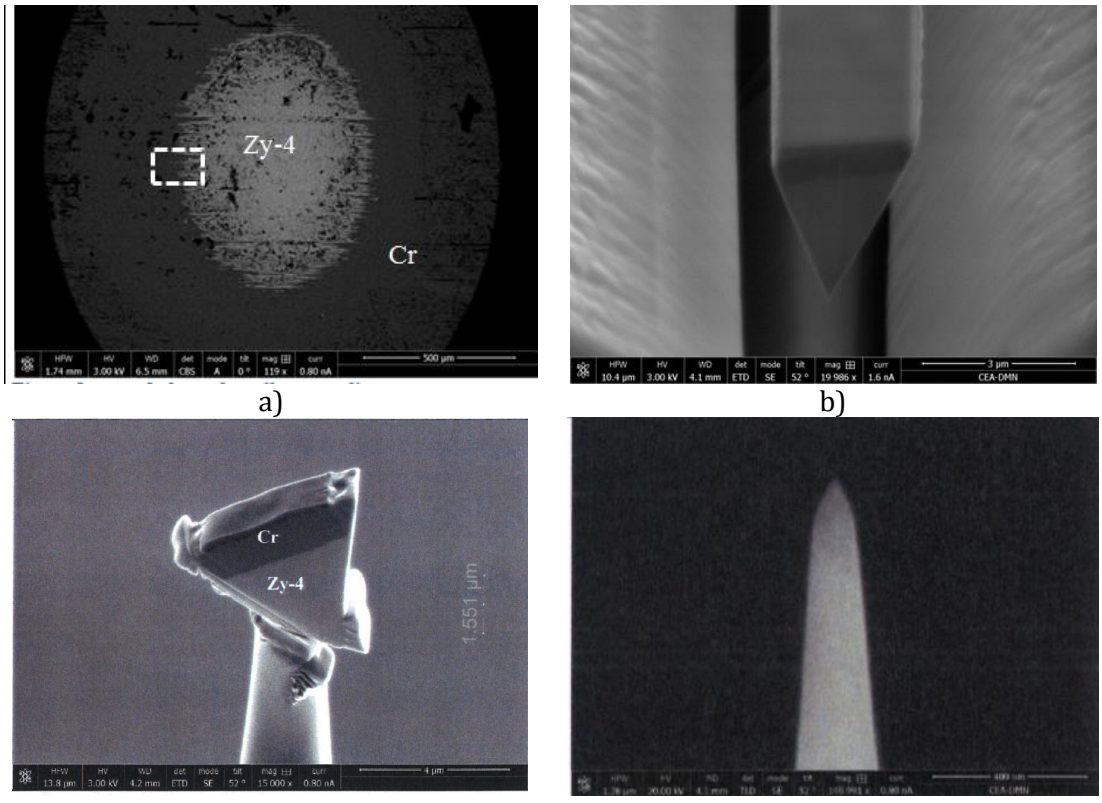


Figure A - 6 : (a) Zone de prélèvement au droit d'une cuvette electropolie (b) Mur prismatique (c) Pré-pointes (d) Pointe finale

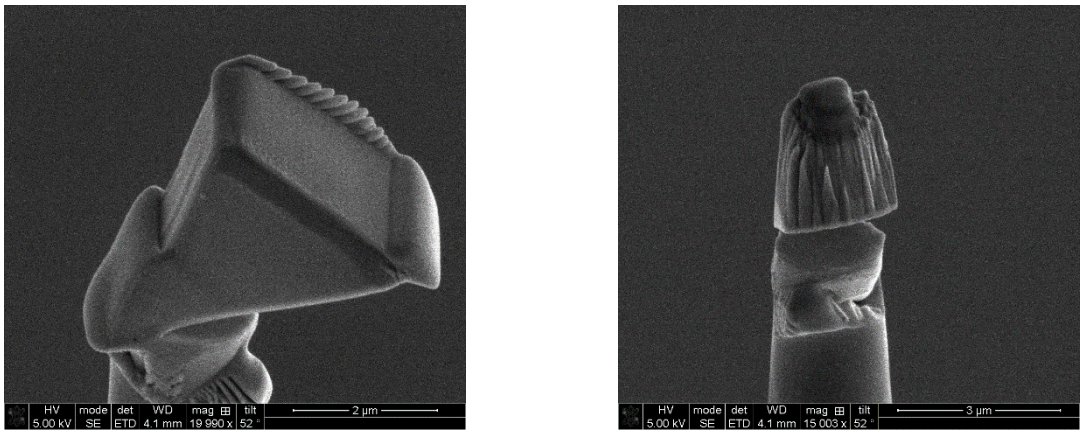
Après prélèvement, le mur a été pivoté de 60° selon son orthocentre, puis des sections du mur ont été collées sur des pré-pointes pour être enfin affinées par polissage ionique annulaire (Figure A - 6c et d). Il a été difficile de positionner l'interface dans la pointe finale, car le contraste chimique est perdu aux dernières étapes de la fabrication (Figure A - 6d– image en électrons secondaires).

Les paramètres expérimentaux de ces deux campagnes sont donnés par la suite. Ces deux campagnes n'ont pas permis de mettre en évidence l'interface Zr/Cr, malgré un re-usinage des pointes ne présentant que du chrome lors de la première campagne.

- *Campagne 3 (IM2NP Marseille)*

Pour la troisième campagne, le prélèvement des murs et le collage des sections de chaque mur sur des plots sont réalisés au CEA. La finalisation de la fabrication des pointes (usinage) et l'analyse par SAT

sont réalisés à l'IM2NP à Marseille. Pour cette campagne, il a été décidé de réaliser des pointes avec une interface inclinée à 45°, et des pointes avec une interface horizontale pour faciliter la fabrication.



a) b)

Figure A - 7 : (a) Pré-pointe (b) Pointe avec interface à 45°

Des problèmes de collages des pré-pointes ont été observés après la rotation de 45° (Figure A - 7) et sont dus à un mauvais angle d'observation dans le MEB et à un masquage du point de collage par l'objet à coller.

Lors de cette campagne, une seule pointe a donné lieu à l'évaporation de l'interface, après ré-usinage (paramètres : ligne grisée dans le Tableau A - 3).

Paramètres expérimentaux

Le Tableau A - 3 présente les paramètres expérimentaux d'une sélection d'essais issus des trois campagnes. Les runs dont le numéro commence par R51 ont été réalisés au CEA, principalement en mode électrique (E), et ceux commençant par R30 à l'IM2NP, en mode laser (L). Les valeurs de pulse fraction, d'énergie laser, de fréquence des pulses et de température sont basées sur les données de la littérature et sur l'expérience de l'IM2NP et du CEA-Saclay. Lors de ces campagnes, le vide dans les deux appareils est de l'ordre de 2 à 4 10^{-11} torr.

Certains runs ont donné lieu à des ruptures de pointe prématurées. Dans ces cas-là, le nombre d'ions collectés n'est pas suffisant pour qu'une identification claire des pics du spectre de masse soit possible. Toutefois ces runs semblent donner du zirconium, dont l'affinité avec l'oxygène et l'hydrogène peut rendre la pointe très fragile. La plupart des autres runs ont donné lieu à l'évaporation de chrome : dans ce cas le processus d'évaporation a un caractère stable, ce qui a permis d'augmenter la vitesse d'évaporation (Detection rate) et d'obtenir plusieurs dizaines de millions d'ions. Seul le run surligné en gris dans le tableau présente les deux espèces Cr et Zr sur le spectre de masse (Figure A - 8). Il a été obtenu en mode laser à l'IM2NP, sur une pointe ré-usinée après un premier passage en SAT n'ayant donné que du chrome.

Tableau A - 3: Paramètres expérimentaux des essais réalisés au CEA Saclay et à l'IM2NP

N° run	Mode	Pulse fraction / Energie laser	Fréquence (kHz)	$T_{consigne}$ (K)	Detection rate	Nombre d'ions collectés	Commentaires

R51_01431	E	20%	200	55	0.2	~25 000	Spectre difficile à interpréter – plutôt Zr
R51_01435	E	20%	200	60	0.2	~56 Millions	Cr
R51_01437	L	20-35 pJ	250	55	0.2	~250 000	Spectre difficile à interpréter – plutôt Zr
R51_01439	E	20%	200	55	0.2	~168 Millions	Cr
R51_01440	E	20%	200	55	0.2	~7 Millions	Cr
R51_01497	E	20%	200	55	0.2	~30 000	Pointe ré-usinée Spectre difficile à interpréter – plutôt Zr
R51_01499	E	20%	200	55	0.2	~562 000	Zr
R30_07798	L	1,2 nJ	100	50	0.2-0.5	~19.1 Millions	Cr1B irradié Interface horizontale Cr
R30_07802	L	1,3 nJ	100	50	0.5	~51.6 Millions	Interface horizontale Cr
R30_07813	L	1,2 nJ	100	50	0.2-0.5	~1.6 Millions	Interface horizontale Pointe ré-usinée Cr
R30_07815	L	1,2 nJ	100	50	0.2-0.6	~1.6 Millions	Interface horizontale Pointe ré-usinée Cr
R30_07821	L	1,2-1,3 nJ	100	50	0.5	~2.1 Millions	Interface horizontale Pointe ré-usinée Cr / Zr

Reconstruction

Le logiciel IVAS Standard 3.6.12, fourni par la société CAMECA, est utilisé pour reconstruire les pointes évaporées.

Dans un premier temps, les pics des spectres de masse (nombre de coups en fonction du ratio masse sur charge) sont indexés. La Figure A - 8 présente l'indexation d'un morceau du spectre R30_07821, sur lequel apparaissent des pics de Cr et des pics de Zr.

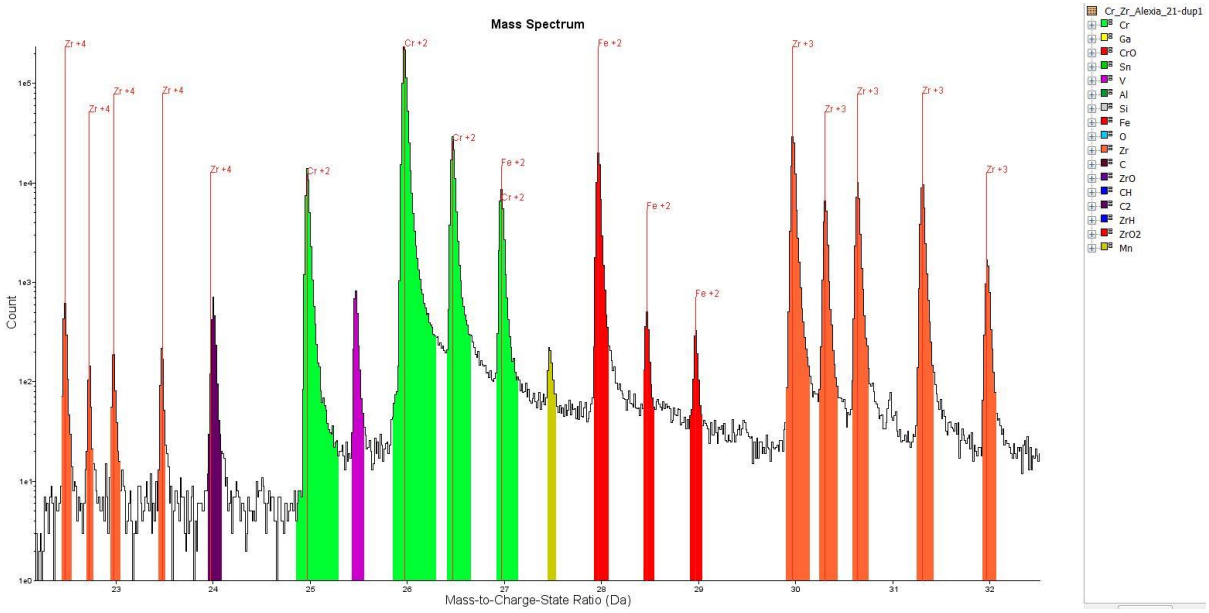


Figure A - 8 : indexation du spectre R30_07821 (zoom entre 22 et 32 Daltons)

Dans un second temps, les reconstructions de pointe sont effectuées avec un rayon initial calculé à partir de l'équation : $R_{init} = V_{init} / k_f F$.

- V_{init} est la tension initiale choisie par l'utilisateur pour débuter la reconstruction,
- k_f est un paramètre permettant de tenir compte de la forme de la pointe qui n'est pas une sphère parfaite (cas où F = V/R),
- F est le champ d'évaporation de l'élément chimique le plus abondant : on choisit ici le chrome, soit 27 V/nm.

Ensuite, l'évolution du rayon de la pointe est calculée à partir de l'évolution de la tension au cours du run. En l'absence de pôles cristallographiques, il n'a pas été possible d'optimiser la reconstruction des pointes sur des critères géométriques précis. Les paramètres de reconstruction k_f et ICF (Image Compression Factor) ont été choisis de façon empirique, compte tenu de la forme des pointes. En faisant l'hypothèse que l'évaporation en SAT correspond à une projection de la pointe sphérique sur le détecteur plan, le paramètre ICF mesure l'écart à la projection stéréographique. Lorsque c'est possible, il est estimé grâce aux positions des pôles cristallographiques, à partir du rapport $\theta_{crys}/\theta_{obs}$, où θ_{crys} est l'angle théorique entre deux directions cristallographiques et θ_{obs} l'angle correspondant observé par SAT.

Exemple de résultats

A titre d'exemple, voici la reconstruction de la pointe R51_01439 en mode « voltage » avec les paramètres $k_f = 4$ et ICF = 1.65 : ~168 Millions d'ions collectés dans le chrome uniquement.

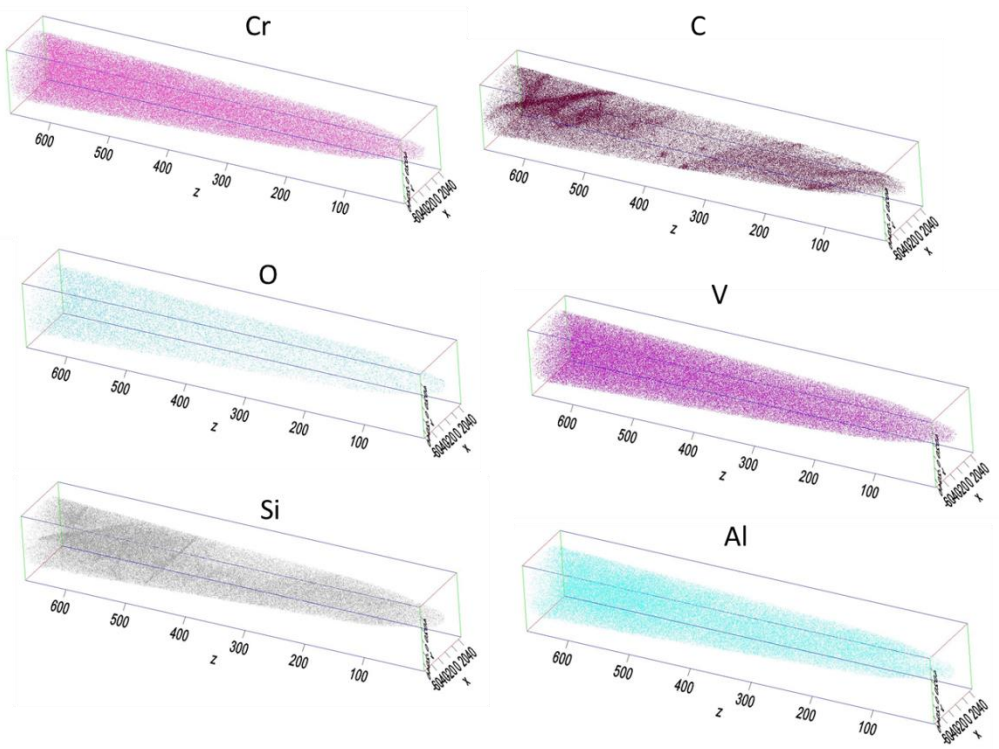


Figure Annexe B - 1 : Reconstruction de la pointe R51_01439

Dans ce volume constitué de chrome, on constate la présence d'autres éléments. Il s'agit d'impuretés telles que l'aluminium, le carbone, le silicium et le vanadium. L'oxygène est également présent. Pour rappel, le matériau étudié est celui de « première génération » dont le dépôt chrome a été effectué dans un réacteur de laboratoire. Nous ne sommes pas en mesure de savoir quels autres éléments ont été déposés grâce à ce réacteur. Les impuretés observées sont donc considérés comme provenant du dépôt. L'échantillon contient également une quantité non négligeable de gallium due à l'usinage au FIB (Figure A - 9).

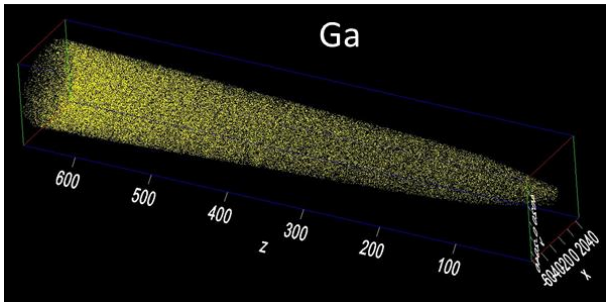


Figure A - 9 : Reconstruction de la pointe R51_01439 – gallium seul

Voie d'amélioration

La principale voie d'amélioration à mon sens est l'usinage des pointes. Lors de nos différentes campagnes, nous essayions de conserver une épaisseur de chrome d'environ 50 nm au sommet de la pointe. De nombreuses pointes ont été émoussées en évaporant seulement du chrome et avant même d'atteindre l'interface. Ainsi, on pourrait, en conservant une interface horizontale dans un premier

temps, essayer de contrôler l'épaisseur de chrome et la réduire à environ 10-20 nm. Notons que ceci n'est pas aisé car dans les dernières étapes de l'usinage des pointes, le contraste chrome/ zirconium disparait. Dans un second temps seulement, un autre axe de développement serait l'inclinaison de l'interface pour ne plus l'avoir horizontale.

A.8/ SCRATCH TEST [1]

Ce test permet de mesurer qualitativement l'adhérence du revêtement sur le substrat. Pour cela, la surface à caractériser est déplacée sous un indenteur en diamant. Lors de ce déplacement, une force normale au matériau est appliquée sur la pointe en diamant jusqu'à l'endommagement du revêtement. Deux modes d'asservissement de la force existent : le mode force croissante ou le mode force constante. Le scratch test (schématisé en Figure A - 10) permet de déterminer la charge critique d'endommagement du revêtement et son mode d'endommagement. Pour cela, la rayure faite par la bille est observée en microscopie optique et/ou au MEB.

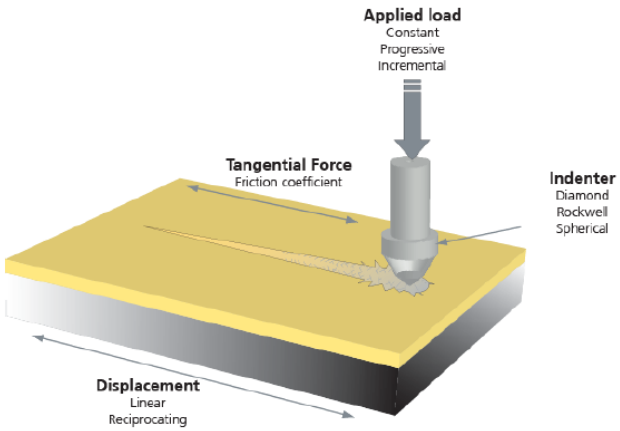


Figure A - 10 : Schéma d'un essai de scratch test [1]

Préparation des échantillons

Les échantillons sont au format plaquettes. Ils sont nettoyés au bain à US dans de l'éthanol pour éviter toutes impuretés en surface. Lors des essais, ces échantillons sont maintenus à plat par un étau.

Paramètres expérimentaux

Un micro-scratchtest ANTON-PAR MHT est utilisé pour cette étude. Sa charge peut varier entre 30 mN à 30 N. Ce dernier est monté avec une bille Rockwell de rayon R= 100 µm (référence H134). La bille est nettoyée au papier SiC après chaque «scratch » pour assurer sa propreté et éviter de « trainer » des impuretés lors des scratchs suivants.

L'appareil est placé dans une enceinte l'isolant des vibrations mécaniques, acoustiques et thermiques. Il est également équipé d'un détecteur acoustique permettant de mesurer les ondes sonores émises lors des essais et pouvant être corréler à la formation de fissures.

Dans notre étude, nous utilisons le mode d'asservissement en force croissante. Les paramètres expérimentaux pour chaque matériau sont présentés dans le Tableau A - 4.

Tableau A - 4 : Paramètres expérimentaux des scratch tests en fonction des matériaux

Nom du fichier	Matériaux	Pré-charge (mN)	Charge (mN)	Vitesse de charge (mN/ min)	Longueur de rayure (mm)
SCR_039	Zy-4/ $Cr_{2,5}$ non irradié	0,03	0,03 →12	15	4
SCR_041	Zy-4/ $Cr_{2,5}$ Irradié JANNuS_Saclay_1				
SCR_040	Zy-4/ $Cr_{2,5}$ non irradié	0,03	0,03 →20	20	5
SCR_042	Zy-4/ $Cr_{2,5}$ Irradié JANNuS_Saclay_1				
SCR_047	Zy-4/ $Cr_{2,5}$ non irradié	0,03	0,03 →30	20	5
SCR_055	Zy-4/ $Cr_{2,5}$ Moniteur thermique de l'irradiation				
SCR_043	Zy-4/ $Cr_{2,5}$ Irradié JANNuS Saclay_1				
SCR_044	Zy-4/ $Cr_{0,6}$ non irradié	0,03	0,03 →12	15	5
SCR_054	Zy-4/ $Cr_{0,6}$ Moniteur thermique de l'irradiation				
SCR_045	Zy-4/ $Cr_{0,6}$ Irradié JANNuS Saclay_2				
SCR_048	Zy-4/ $Cr_{0,6}$ recristallisé (800°C-2h) non irradié	0,03	0,03 →12	15	5
SCR_053	Zy-4/ $Cr_{0,6}$ recristallisé (800°C-2h) Moniteur thermique de l'irradiation				
SCR_049	Zy-4/ $Cr_{0,6}$ recristallisé (800°C-2h) Irradié JANNuS Saclay_2				
SCR_046	Zy-4/ Cr_{12} non irradié	0,03	0,03 →30	20	5
SCR_051	Zy-4/ Cr_{12} recristallisé (800°C-2h) non irradié				

Résultats types [14]

La Figure A - 11 présente l'exemple de résultats types pouvant être obtenus en scratch test.

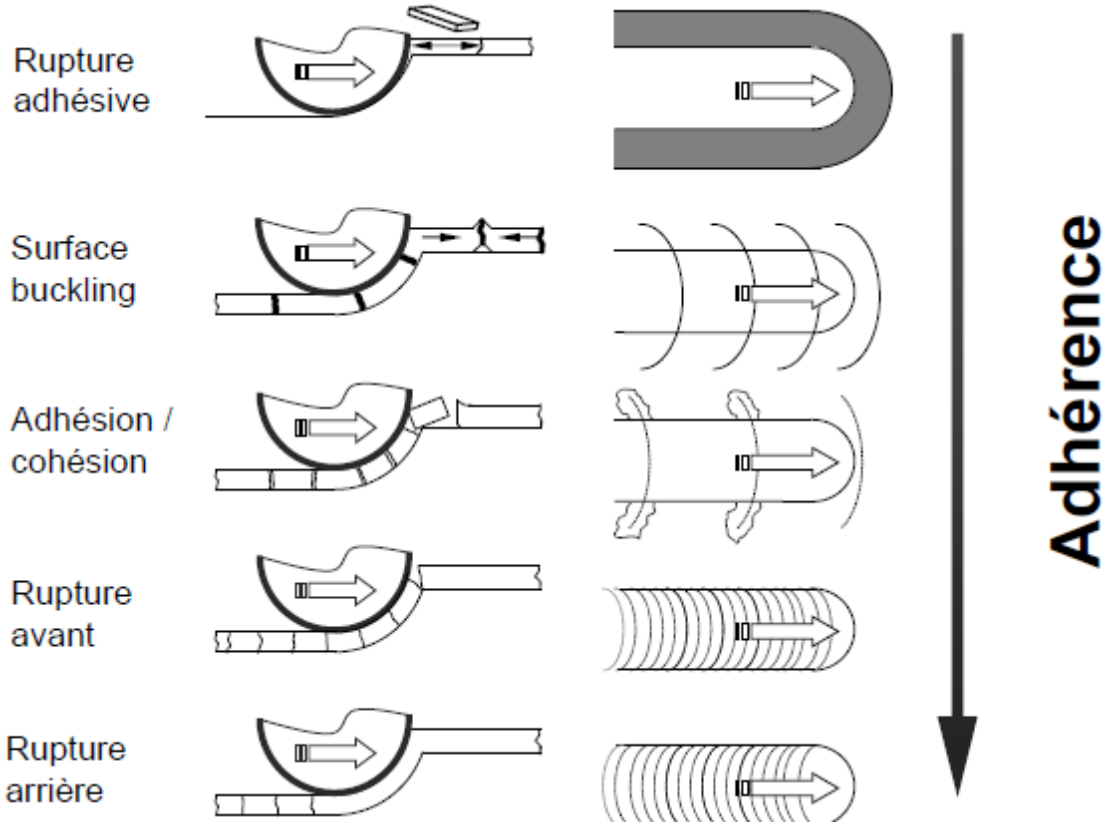


Figure A - 11 : Schéma de résultats types pouvant être obtenus en scratch test [14]

Références bibliographiques - Annexe A

1. P. Kempé, Principes généraux en indentation, scratch et tribologie, Documentation technique CSM, 2012
2. W.C. Oliver, G. M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements methodology*, Journal of Materials Research **19**, 1 (2004) 3-20
3. K. F. Badawi, A. Déclemy, A. Naudon, P. Goudeau, *Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X dans une couche mince de 1000 Å de tungstène*, Journal de Physique III **2** (1992) 1741-1748
4. H. Dölle, *The influence of multiaxial stress states, stress gradient and elastic anisatropy on the evaluation of (Residual) stresses by X-rays*, Journal of Applied Crystallography **12** (1979) 489-501
5. R.M. Bozorth*, The Orientations of Crystals in Electrodeposited Metals,* Phys. Rev. **26** (1925)390
6. S. Basolo, J.F. Berar, N. Boudet, P. Breugnon, B. Chantepie, J.C. Clemens, P. Delpierre, B. Dinkespiler, S. Hustache, K. Medjoubi, M. Menouni, C. Morel, P. Pangaud, E. Vigeolas, *A 20 kpixels CdTe photon-counting imager using XPAD chip*, Nuclear Instruments and Methods A (2008) **589**, 268–274
7. C. Le Bourlot, P. Landois, S. Djaziri, P.-O Renault, E. Le Bourhis, P. Goudeau, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, B. Bacroix, D. Faurie, O. Castelnau, P. Launois, S. Rouziere, *Synchrotron X-ray diffraction experiments with a prototype hybrid pixel detector*, Journal of Applied Crystallography **45** (2012) 38-47
8. I.C. Noyan, J.B. Cohen, Residual stress, Measurement by Diffraction and interpretation, Ed Springer (1986)
9. A. Kumar, U. Welzel, E.J. Mittemeijer, *Direction-dependent grain interaction in nickel and copper thin films, analysed by X-ray diffraction*, Acta Materialia **54** (2006) 1419-1430
10. J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Techniques de l'ingénieur, 2017
11. T. Baudin, Analyse EBSD- Principe et cartographies d'orientations, Techniques de l'ingénieur, 2010
12. J. Ruste, Microanalyse X par sonde électronique- Principe et instrumentation, Techniques de l'ingénieur, 2009
13. IMN2P : site internet : http://www.im2np.fr/recherche/sat/. Consultée Mai 2017
14. P.J. Burnett, D.S. Rickerby, The relationship between hardness and scratch adhesion, Thin Solid Films 154, 1-2 (1987) 403-416

Annexe B

Préparation de lames minces pour observation en Microscopie Electronique en transmission (MET)

Au laboratoire, deux techniques de préparation de lames minces pour observation en Microscopie Electronique à Transmission sont utilisées.

La première technique consiste en un polissage mécanique du matériau sur différents papiers de polissage puis à une attaque électrolytique. Dans le cadre de la thèse, cette technique n'a été que dans un cas très particulier et le protocole est donné sur la Figure IV-10. Le polissage simple face a été effectué sur papier SiC jusqu'à une granulométrie de 1200.

La seconde technique consiste en la fabrication de lame mince par faisceau d'ions. Pour cela, un microscope à doubles faisceaux (Colonne électronique et colonne ionique au galium) FEI de type HELIOS NANOLAB 650 a été utilisé.

Dans un premier temps, l'échantillon sur lequel la lame FIB est prélevée est fixé à la laque d'argent sur un support pouvant se placer dans la chambre du microscope. Une fois dans le microscope, un dépôt de platine est déposé à la surface du matériau pour le protéger. Un faisceau d'ions Gallium focalisés (FIB) vient ensuite creuser un « mur » dans l'échantillon. Ce « mur » est imagé en électrons secondaires en Figure B - 1.

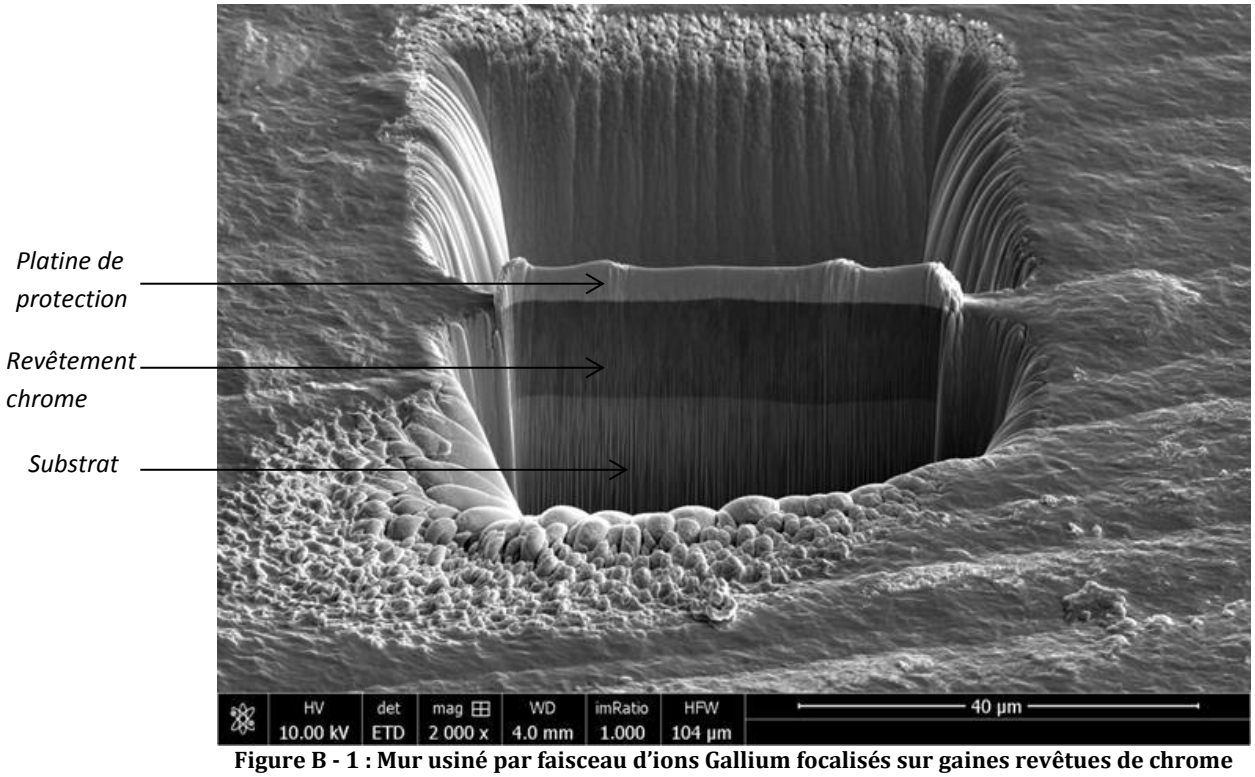


Figure B - 1 : Mur usiné par faisceau d'ions Gallium focalisés sur gaines revêtues de chrome

Le mur est ensuite nettoyé par faisceau d'ion, découpé puis prélevé et collé sur la grille en cuivre par dépôt de platine assisté par les ions Gallium. Il subit ensuite plusieurs étapes d'amincissement et de nettoyage pour finalement obtenir la lame FIB finale. La Figure B - 2 présente l'image MEB de l'une lame FIB.

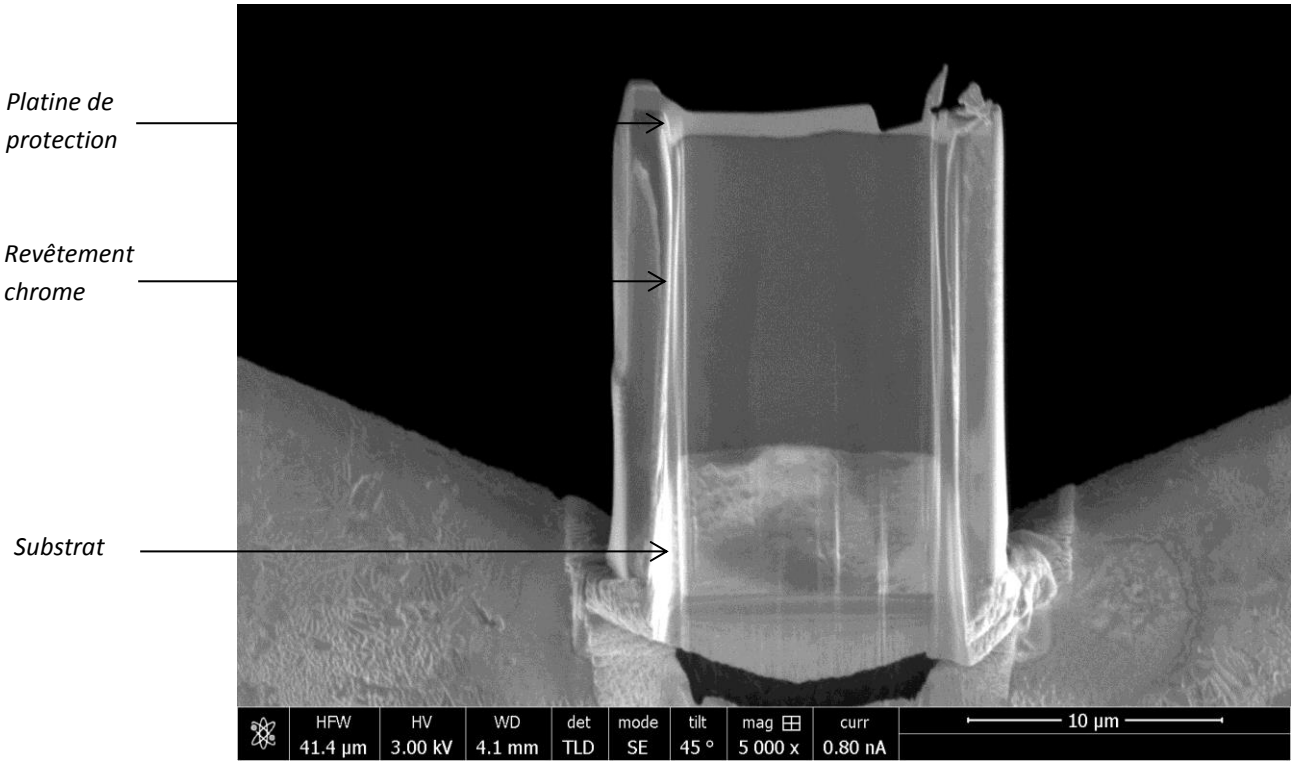


Figure B - 2 : Lame FIB finale

Annexe C

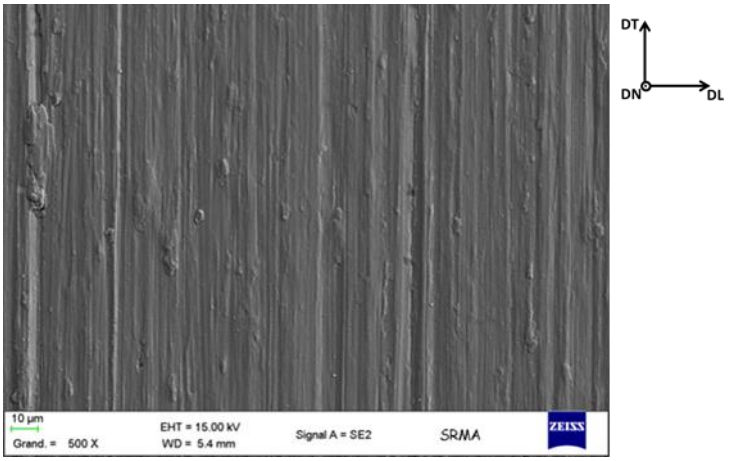
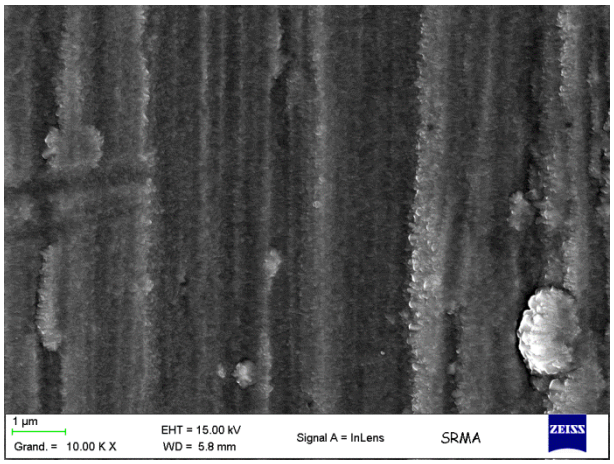
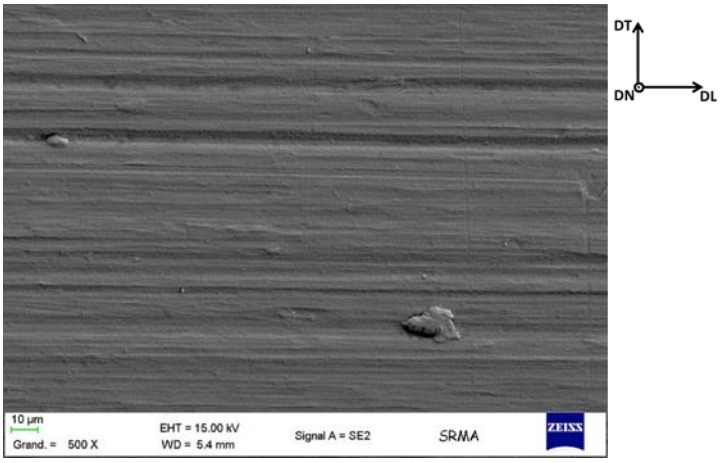
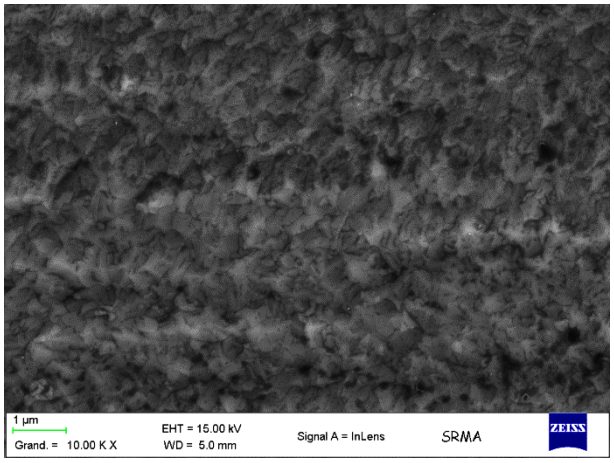
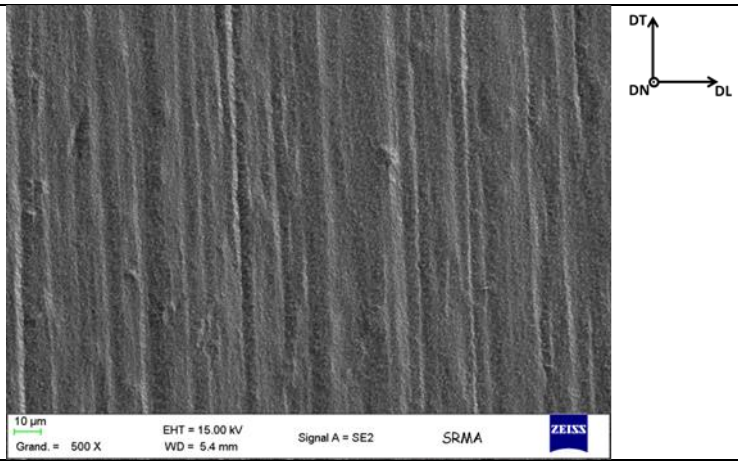
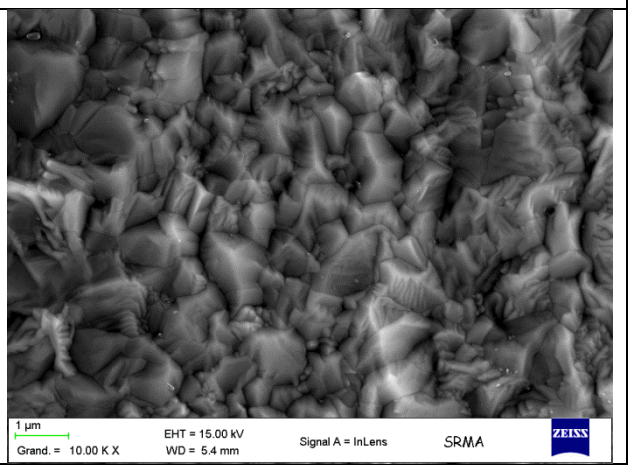
Caractérisations macroscopiques des matériaux étudiés

C.1/ Revêtement de chrome : Etat de surface 250
C.2/ Revêtement de chrome : Texture cristallographique 251
C.3/ Analyses des déformations élastiques / contraintes 253
C.4 / Substrat en Zircaloy-4 : Morphologie des grains 256
C.5 / Substrat en Zircaloy-4 : Dureté Vickers 256
C.6 / Diffusion du chrome dans le substrat avant et après irradiation aux ions 257

C.1/ REVETEMENT DE CHROME : ETAT DE SURFACE

L'état de surface des différents échantillons est observé au MEB (Figure C- 1).

Figure C- 1 : Etat de surface des différents matériaux étudiés à différents grandissements

	Grandissement X500	Grandissement X10 000
Zy-4/$Cr_{0,6}$		
Zy-4/$Cr_{2,5}$		
Zy-4/Cr_{12}		

Globalement, les états de surface présentent peu de défauts de surface. La présence de ces défauts est d'autant plus accentuée sur le revêtement de faible épaisseur (Zy-4/$Cr_{0,6}$). Il est également observé des stries de dépôts.

A plus fort grandissement, les états de surface sont caractérisés par une structure à dômes. La finesse de cette structure semble dépendre de l'épaisseur de revêtement. En effet, le revêtement le plus épais (Zy-4/Cr_{12}) présente des dômes de l'ordre du micron, le revêtement le plus mince (Zy-4/$Cr_{0,6}$) présente une structure de dômes beaucoup plus fine. Pour l'observer, le grandissement x10 000 n'est pas suffisant. Il faut se placer à un grandissement plus élevé comme présenter sur la Figure C- 2. Sur cette figure, les dômes observés sont de l'ordre de quelques nanomètres. La structure du Zy-4/$Cr_{2,5}$ semble intermédiaire par rapport aux deux précédentes.

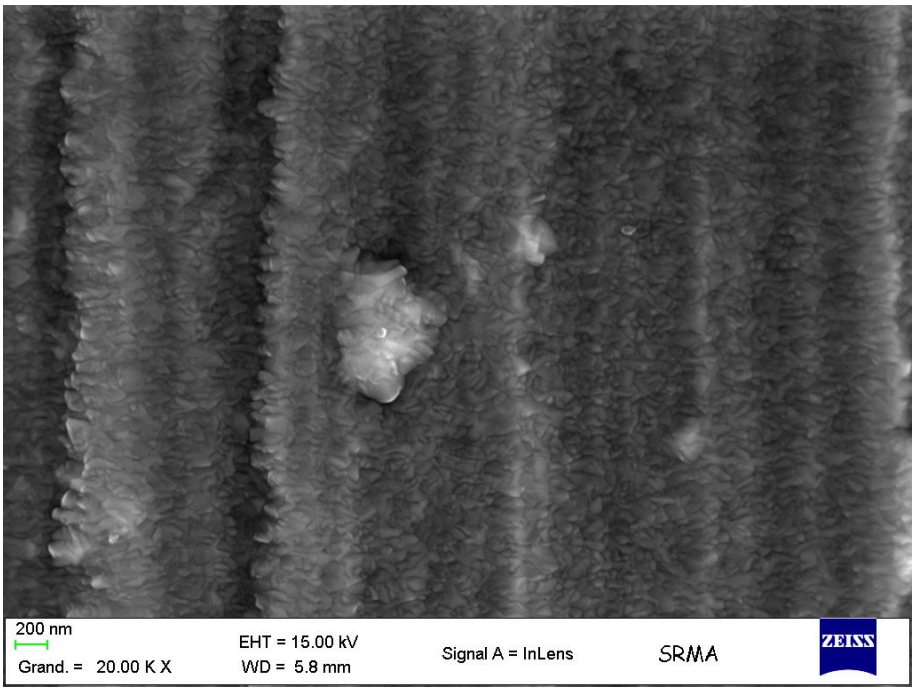


Figure C- 2: Etat de surface (grandissement x 20 000) de l'échantillon Zy-4/$Cr_{0,6}$

C.2/ REVETEMENT DE CHROME : TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Analyse de texture pour le cas du revêtement de chrome de 600 nm d'épaisseur (Zy-4/$Cr_{0,6}$)

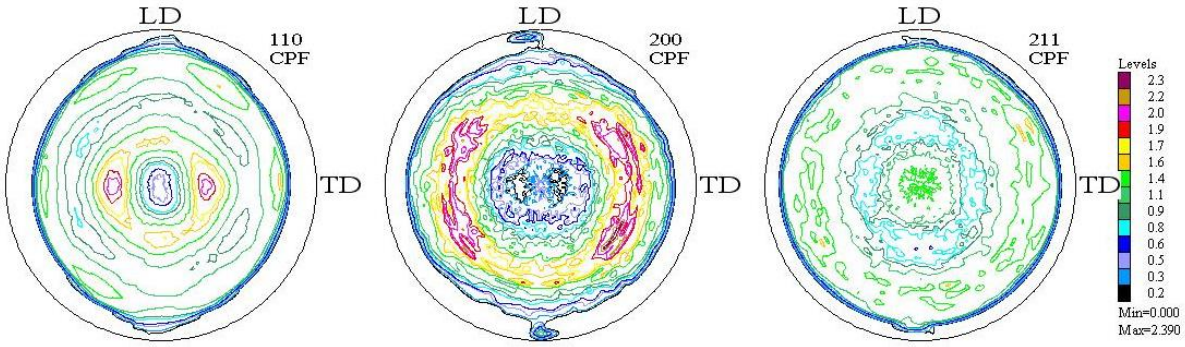


Figure C- 3 : Figures de pôles expérimentales obtenues pour les familles de plans cristallins {110}, {200} et {211} pour le cas de revêtement de chrome d'épaisseur 600 nm

Analyse de texture pour le cas du revêtement de chrome de 2,5 µm d'épaisseur (Zy-4/$Cr_{2,5}$)

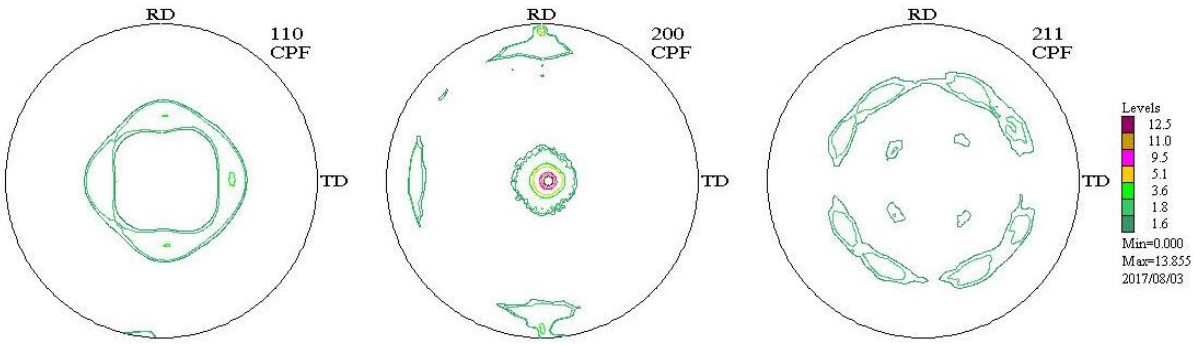


Figure C- 4 : Figures de pôles expérimentales obtenues pour les familles de plans cristallins {110}, {200} et {211} pour le cas de revêtement de chrome brut d'épaisseur 2,5 µm

On peut observer sur la Figure C- 4 que le revêtement de chrome d'épaisseur 2,5 µm possède une texture cube [001}, <100>.

Après irradiation (Figure C- 5 bas), le revêtement garde une mémoire de sa texture cube tout en développant une composante de texture isotrope importante. Il en est de même pour le moniteur thermique de l'irradiation (Figure C- 5 haut).

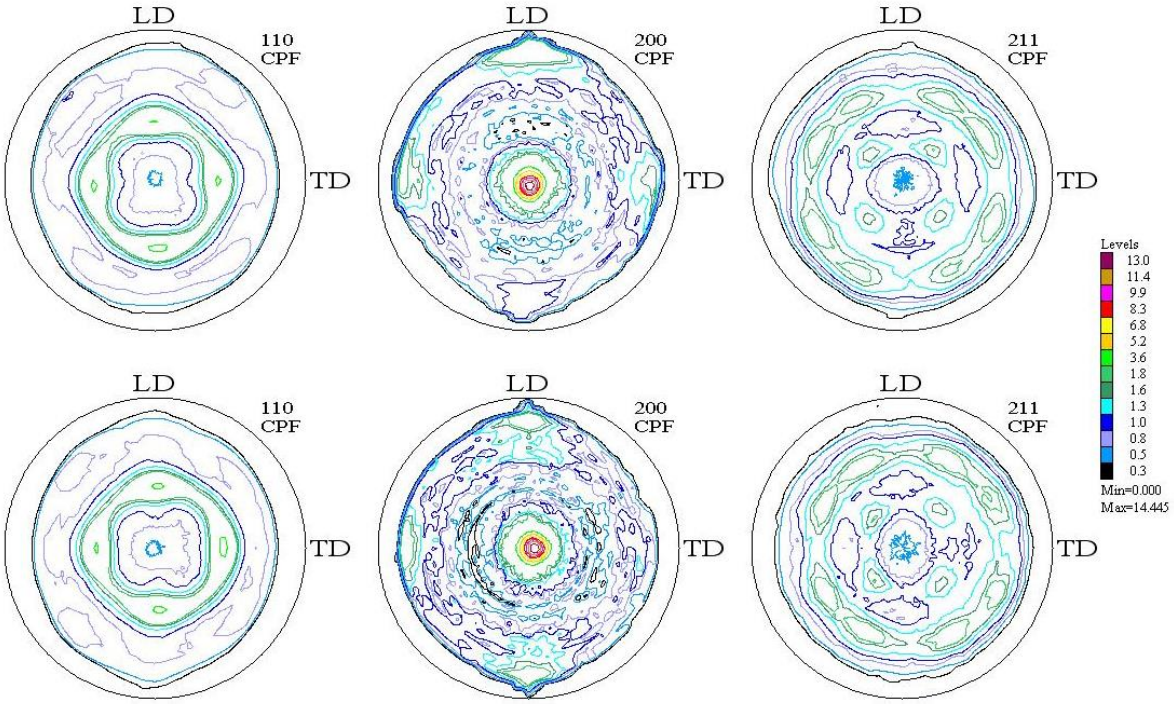


Figure C- 5 : Figures de pôles expérimentales obtenues pour les familles de plans cristallins {110}, {200} et {211} pour le cas de revêtement de chrome d'épaisseur 2,5 µm (En haut : moniteur thermique de l'irradiation, en bas : face irradiée)

Analyse de texture pour le cas d'une couche de chrome de 12 µm d'épaisseur

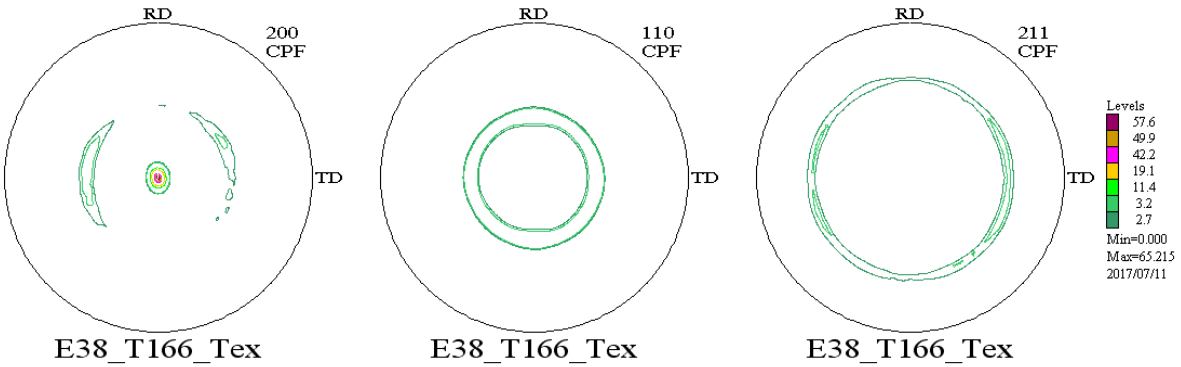


Figure C- 6 : Figures de pôles expérimentales obtenues pour les familles de plans cristallins {110}, {200} et {211} pour le cas de revêtement de chrome brut d'épaisseur 12 µm

On peut voir sur la Figure C- 6, le revêtement de chrome présente une forte composante de texture de fibre <100> mais possède aussi une composante de texture <111>.

Après recristallisation (800°C – 2h), on peut remarquer, pour le cas du revêtement de chrome d'épaisseur 12µm, une accentuation de la composante de texture <100> et une atténuation de la composante <111> (Figure C- 7).

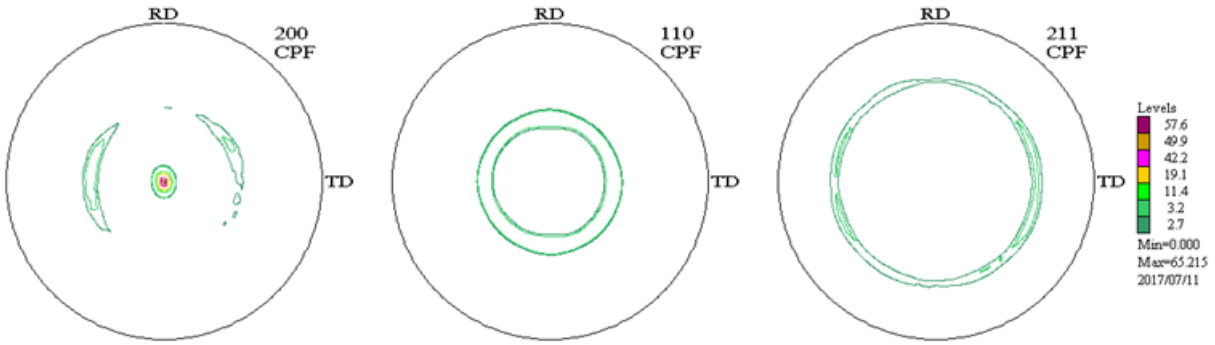


Figure C- 7 : Figures de pôles expérimentales obtenues pour les familles de plans cristallins {110}, {200} et {211} pour le cas de revêtement de chrome recristallisé (800°C – 2h) d'épaisseur 12 µm

C.3/ ANALYSES DES DEFORMATIONS ELASTIQUES / CONTRAINTES

La Figure C- 8 présente les courbes ε versus $\sin^2\psi$ pour φ = 0° pour la famille de plans cristallins Cr {310} pour le cas de 2 échantillons possédant un revêtement de chrome d'épaisseur 600 nm. On peut remarquer que les courbes sont relativement droites (comme attendu pour un matériau isotrope) et que la méthode des $\sin^2\psi$ (régressions linéaires en pointillées) fonctionnent bien pour cette épaisseur de revêtement.

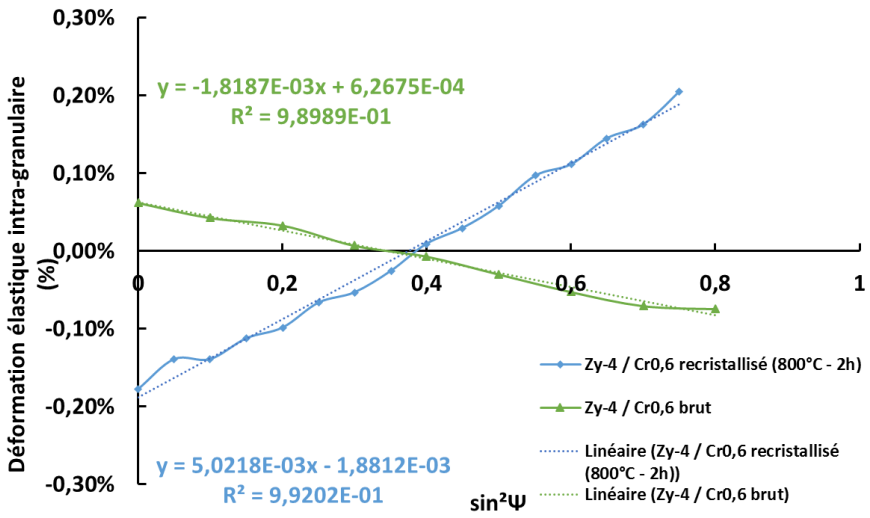


Figure C- 8 : Evolution des déformations élastiques intra-granulaires pour la famille de plans Cr {310} pour φ = 0° pour le cas de revêtement de chrome d'épaisseur 650 nm

La Figure C- 9 présente les courbes ε versus $\sin^2\psi$ pour φ = 0° pour la famille de plans cristallins Cr {310} pour le cas de 2 échantillons possédant un revêtement de chrome d'épaisseur 2,5 µm. On peut voir que ces courbes ne semblent pas linéaires. Cela est dû à un effet de texture. La méthode des $\sin^2\psi$ n'est pas la méthode idéale pour déterminer les contraints résiduelles.

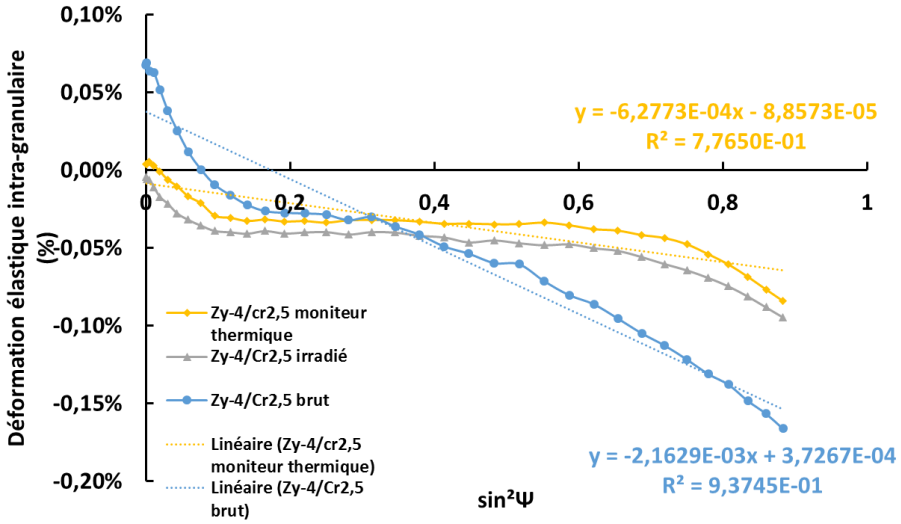


Figure C- 9 : Evolution des déformations élastiques intra-granulaires pour la famille de plans Cr {310} pour φ = 0° pour le cas de revêtement de chrome d'épaisseur 2,5 µm

La Figure C- 10 présente les courbes ε versus $\sin^2\psi$ pour φ = 0° pour la famille de plans cristallins Cr {310} pour le cas de 2 échantillons possédant un revêtement de chrome d'épaisseur 12 µm. On peut voir que ces courbes ne semblent pas linéaires. Cela est due à un effet de texture combiné à un éventuel gradient de contraintes présent au sein du revêtement de chrome. En effet, le gradient de contrainte a été mis en évidence lors d'expériences de diffraction des rayons X sur les revêtements de 7 µm (Figure C- 11).

La méthode des $\sin^2\psi$ n'est pas la méthode idéale pour déterminer les contraints résiduelles. Idéalement, sachant que cette épaisseur de revêtement possède une double texture, il serait nécessaire d'effectuer des déterminations de contraintes résiduelles pour les deux composantes de texture en utilisant la méthode des directions idéales présentée en annexe A.

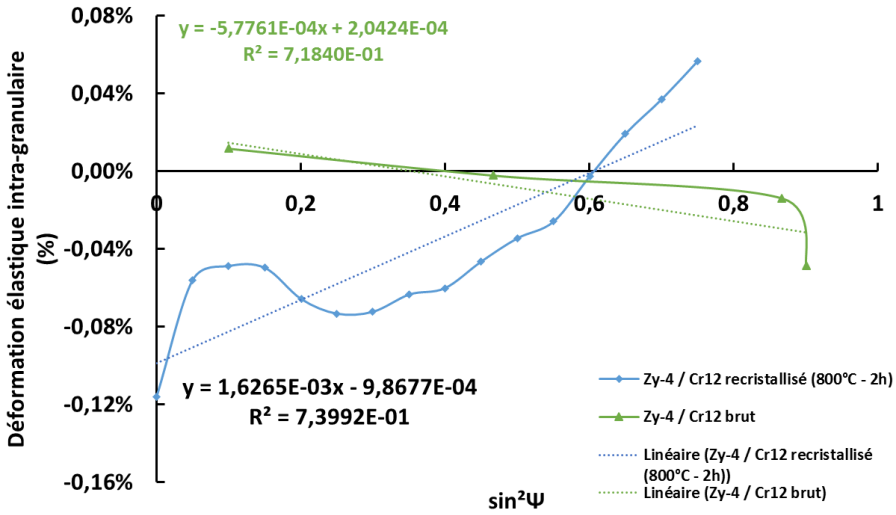


Figure C- 10 : Evolution des déformations élastiques intra-granulaires pour la famille de plans Cr {310} pour φ = 0° pour le cas de revêtement de chrome d'épaisseur 12 µm

On peut observer sur la Figure C- 11 la superposition des deux courbes $\varepsilon = f(\sin^2\psi)$ représentant deux mesures différentes des déformations élastiques intra-granulaires pour φ = 0° pour un échantillon possédant un revêtement de chrome de 7µm d'épaisseur. La première courbe (ronds jaunes) est obtenue à l'issue d'une mesure effectuée en synchrotron (SOLEIL, St Aubin) avec une énergie de 17,6 keV ($\lambda_{K\alpha}$=0.704455 Å). Avec cette énergie, il possible de sonder toute la couche de chrome ainsi que son interface avec le substrat. La deuxième courbe (ronds gris) est issue d'une mesure effectuée sur le même échantillon en laboratoire à l'aide d'un tube à rayons X de cuivre possédant une énergie de 8 keV ($\lambda_{K\alpha}$=1,5406 Å) qui permet de sonder environ 5 µm d'épaisseur. On peut voir que les deux courbes ne sont pas identiques et que les valeurs de pente diffèrent ce qui signifie que les valeurs de contraintes aussi. On peut remarquer que lorsqu'on sonde toute la couche, la contrainte est plus élevée en compression (750 MPa ± 30 MPa) que dans le cas où on ne sonde que la couche externe de la couche de chrome (300 MPa ± 50 MPa). Cela montre que l'interface joue un rôle important dans la détermination des contraintes résiduelles.

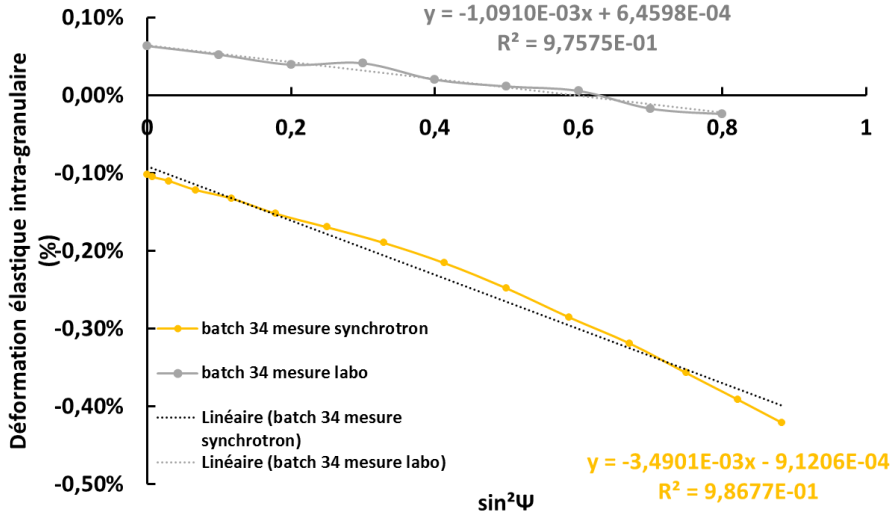
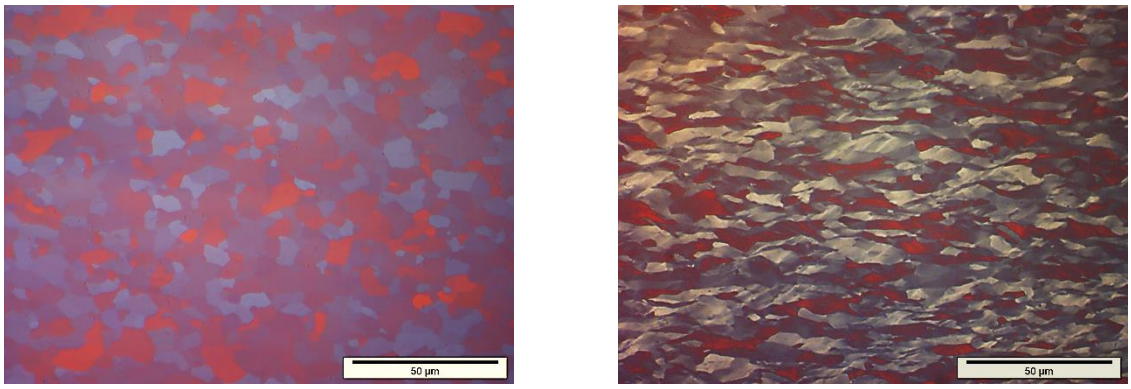


Figure C- 11 : Superposition des déformations élastiques intra-granulaires pour la famille de plans Cr {310} pour φ = 0° pour le cas de revêtement de chrome d'épaisseur 7 µm en synchrotron (ronds jaunes) et en laboratoire (ronds gris)

C.4 / SUBSTRAT EN ZIRCALOY-4 : MORPHOLOGIE DES GRAINS

Il y a deux types de microstructures de substrat : détendu (Figure C- 12a) et recristallisé (Figure C- 12b)



a) **b)**

Figure C- 12 : Microstructure de l'alliage de Zy-4 (a) détendu (b) recristallisé

Le Tableau C - 1 présente l'état métallurgique du substrat des différents matériaux observés.

Echantillon	Etat du substrat
Zy-4/$Cr_{2,5}$	Recristallisé
Zy-4/$Cr_{0,6}$	Détendu
Zy-4/Cr_{12}	Détendu
Zy-4/$Cr_{0,6}$ Recristallisé (800°C-2h)	Recristallisé
Zy-4/Cr_{12} Recristallisé (800°C-2h)	Recristallisé

Tableau C - 1 : Etat métallurgique du substrat en Zy-4

C.5 / SUBSTRAT EN ZIRCALOY-4 : DURETE VICKERS

Les essais de dureté dans le substrat sont réalisés avec un micro-duromètre avec une charge de 50 grammes. Ces valeurs sont à comparées à la mesure effectué sur le substrat sans dépôt (Tableau C - 2).

	Dureté Vickers 50 g ($HV_{0,05}$)
Zy-4 sans dépôt	234,4 ± 10
Zy-4/$Cr_{2,5}$	181,2 ± 10,3
Zy-4/$Cr_{0,6}$	215,8 ± 2,9
Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé	169,2 ± 7,1
Zy-4/Cr_{12}	247 ± 6,5
Zy-4/Cr_{12} recristallisé	185,1 ± 11

Tableau C - 2 : Dureté Vickers dans le substrat

Au regard de ces valeurs, on peut déduire que le substrat du matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$ a subi une modification microstructurale lors du dépôt contrairement aux matériaux Zy-4/$Cr_{0,6}$ et Zy-4/Cr_{12}. En effet, la valeur de dureté de l'échantillon Zy-4/$Cr_{2,5}$ est proche de celle des matériaux recristallisés (Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé et Zy-4/Cr_{12} recristallisé)

C.6 / DIFFUSION DU CHROME DANS LE SUBSTRAT AVANT ET APRES IRRADIATION AUX IONS

La Figure C- 13 présente la superposition de profils chimiques de chrome dans le substrat pour différents états (brut de dépôt, moniteur thermique et irradié aux ions). De manière générale, sur l'ensemble des échantillons observés avant et après irradiation aux ions, il n'y a pas de diffusion accéléré du chrome dans le Zy-4 détectable à la microsonde.

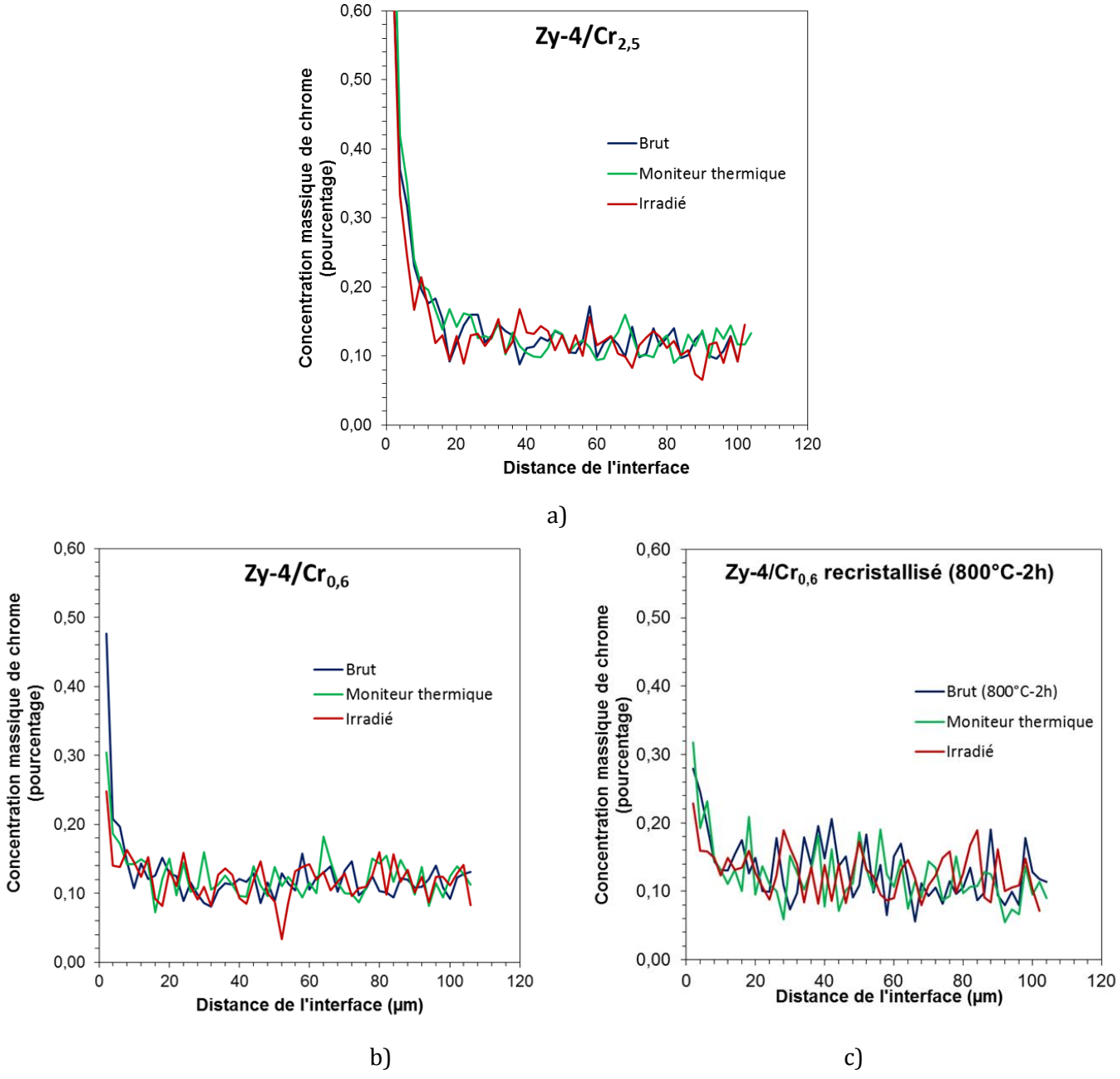


Figure C- 13 : Superposition des profils chimiques de Cr dans le substrat acquis par analyses microsonde pour différents états (brut, moniteur thermique, irradié) (a) Matériau Zy-4/$Cr_{2,5}$ (b) Zy-4/$Cr_{0,6}$ (c) Zy-4/$Cr_{0,6}$ recristallisé

Annexe D

Estimation de la distance moyenne sur laquelle les atomes de Cr sont déplacés à travers l'interface lors d'une irradiation

Afin d'estimer la distance moyenne de déplacement du chrome dans le zirconium à l'interface, nous utilisons le modèle d'Heinig *et al* [1] détaillée dans la thèse de M. Lescoat [2]. Ce modèle permet de décrire le comportement d'une particule isolée par une équation de diffusion sous choc balistique. A partir de ce modèle, les auteurs définissent une probabilité de distribution d'atomes déplacés à travers une interface plane $W_\infty(\delta)$:

$$W_\infty(\delta) = \frac{q}{2}\left(1 + \frac{\delta}{2\bar{x}}\right)\exp\left(-\frac{\delta}{\bar{x}}\right)$$

Avec : δ distance à l'interface Cr/Zy-4 (en nm)

q paramètre dépendant entre autres de la masse atomiques des éléments en présence, des énergies de déplacement, des densités atomiques… (en nm^{-1})

$\bar{x}$ distance moyenne sur laquelle les atomes de Cr sont déplacés dans Zr à travers l'interface.

Par ajustement de cette équation au profil d'implantation du chrome dans le zirconium modélisé par SRIM dans le matériau $Zr/Cr_{2,5}$ pour une irradiation aux ions Krypton (20 MeV), on obtient les valeurs de q et $\bar{x}$.

La Figure D - 1 présente le profil d'implantation du chrome dans le zirconium modélisé par SRIM.

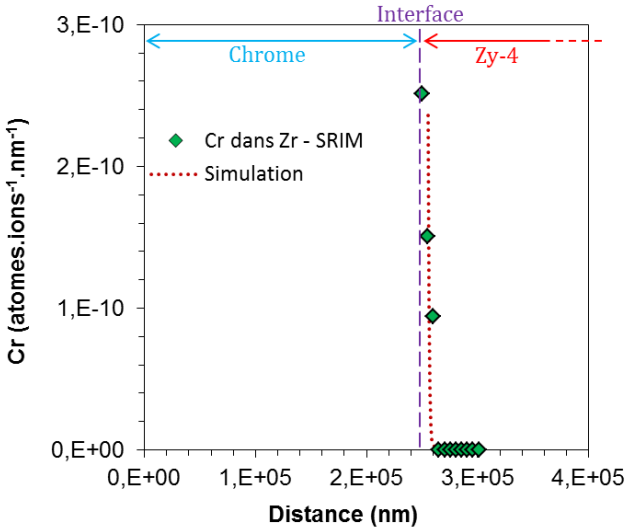


Figure D - 1 : Profil d'implantation du chrome dans le zirconium modélisé par SRIM et simulation

Par ajustement des paramètres au profil, nous obtenons : q=2.10^{-8} nm^{-1} et $\bar{x}$ = 1 nm.

Références bibliographique - Annexe D

1. K.H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, W. Möller, *Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures*, Appl. Phys. A **77** (2003) 17–25
2. M.L. Lescoat, Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation : Approche analytique par des irradiations aux ions , Thèse : Lille-Université de Lille, 2012

Résumé :

Afin d'améliorer la sécurité des Réacteurs à Eau Pressurisé (REP), des nouveaux matériaux de gainages combustibles à résistance accrue en conditions accidentelles (ATF) sont étudiés. Les alliages de zirconium revêtus de chrome sont l'un de ceux-ci et sont étudiés au CEA pour augmenter la résistance à la corrosion / oxydation / hydruration à la fois dans des conditions nominales et accidentelles. En particulier en cas d'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), les gaines revêtues de chrome ont montré des résultats prometteurs en conditions accidentelles APRP de dimensionnement ainsi qu'une bonne tenue mécanique résiduelle au-delà des limites de dimensionnement de l'APRP.

Cependant, ces matériaux n'ont jusqu'à présent jamais été étudiés sous irradiation, ce qui constitue un aspect important pour la qualification en service de ce nouveau concept de gainage du combustible REP.

L'objectif principal de la thèse est donc d'apporter des éléments de compréhension afin d'évaluer le comportement sous irradiation de ce concept de gainage. On s'intéresse en particulier à la microstructure de l'interface avant et après irradiation puisque cette dernière régit l'adhérence du dépôt au substrat.

Le chrome ayant été très peu étudié sous irradiation, un objectif complémentaire de ces travaux est de caractériser de manière préliminaire les défauts d'irradiation et le durcissement induit par l'irradiation du chrome et sa tenue mécanique résiduelle via des essais de traction in-situ sous Microscope Electronique à Balayage (MEB) et des essais de « scratch tests).

Des irradiations aux ions ont été effectuées afin de simuler le dommage causé par les neutrons dans un REP.

Une approche multi-échelle est utilisée pour caractériser les échantillons avant et après irradiation. En particulier, le Microscope Electronique à Transmission (MET) permet de caractériser finement la microstructure de l'interface zirconium / chrome (Haute Résolution, analyses microchimiques).

Les résultats obtenus montrent notamment une bonne tenue mécanique du revêtement aussi bien avant qu'après irradiation aux ions. Par ailleurs, ce résultat semble confirmer à l'échelle atomique à l'interface puisque des continuités de plans atomiques ont été observées de part et d'autre de l'interface avant et après irradiation.

Mots clés : Alliages de zirconium, chrome, revêtement, interface, irradiations aux ions, Microscopie Electronique en Transmission (MET)

"Study of the behavior of non-irradiated and ion irradiated chromium coated zirconium alloy for use as an innovative fuel cladding in LWR"

Abstract :

In order to improve the safety of Pressurized Water Reactors (PWR), accident tolerant fuel (ATF) claddings materials are designed. Chromium-coated zirconium alloys are one of these and are studied at CEA to increase corrosion / oxidation / hydride resistance under both nominal and accidental conditions. In particular, in the case of Loss of Coolant Accident (LOCA) chromium coated zirconium alloys showed promising results in LOCA conditions as well as good residual mechanical strength beyond the design based limits of the LOCA.

However, these materials have so far never been studied under irradiation, which is an important aspect for in-service qualification of this new concept of PWR fuel cladding.

The objective of the thesis is therefore to provide elements of understanding in order to evaluate the behavior under irradiation of this cladding concept. We are particularly interested in the microstructure of the interface before and after irradiation since the latter governs the adhesion of the coating to the substrate.

Since chromium has not been much studied under irradiation, a complementary objective of this work is to preliminarily characterize the irradiation defects and the hardening induced by chromium irradiation and its residual mechanical strength via in-situ tensile tests under Scanning Electron Microscope (SEM) and scratch tests.

Ion irradiations were performed to simulate the damage caused by neutrons in PWR.

A multi-scale approach is used to characterize the samples before and after irradiation. In particular, the Transmission Electron Microscope (TEM) allows to characterize at atomic scale the microstructure of the zirconium / chromium interface (High Resolution, microchemical analysis).

The results obtained show in particular a good bonding of the coating to the substrate both before and after ion-irradiation. Moreover, this result seems to be confirmed at the atomic scale at the interface since continuity of atomic planes have been observed throughout the interface before and after irradiation.

Keywords : Zirconium alloys, chromium, coating, interface, ion irradiations, Transmission Electron Microscopy (TEM)