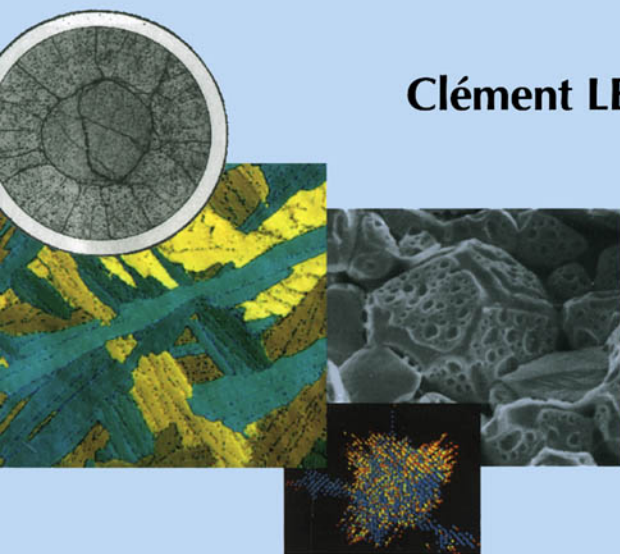


Science des matériaux pour le nucléaire

Clément LEMAIGNAN



SCIENCE DES MATÉRIAUX POUR LE NUCLÉAIRE

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

GÉNIE ATOMIQUE

Science des Matériaux pour le Nucléaire

Clément Lemaignan



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

ISBN : 2-86883-672-0



Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

Introduction à la collection

« Génie Atomique »

Au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN) est un établissement d'enseignement supérieur sous la tutelle du ministère de l'Éducation nationale et du ministère de l'Industrie. La mission de l'INSTN est de contribuer à la diffusion des savoir-faire du CEA au travers d'enseignements spécialisés et de formations continues, tant à l'échelon national, qu'aux plans européen et international.

Cette mission reste centrée sur le nucléaire, avec notamment l'organisation d'une formation d'ingénieur en « Génie Atomique ». Fort de l'intérêt que porte le CEA au développement de ses collaborations avec les universités et les écoles d'ingénieurs, l'INSTN a développé des liens avec des établissements d'enseignement supérieur aboutissant à l'organisation, en co-habilitation, de trente-huit enseignements de 3^e cycle (DEA et DESS). À ces formations s'ajoutent les enseignements des disciplines de santé : les spécialisations en médecine nucléaire et en radiopharmacie, ainsi qu'une formation destinée aux physiciens d'hôpitaux.

La formation continue constitue un autre volet important des activités de l'INSTN, lequel s'appuie aussi sur les compétences développées au sein du CEA et chez ses partenaires industriels.

Dispensé dès 1956 au CEA Saclay où ont été bâties les premières piles expérimentales, la formation en « Génie Atomique » (GA) l'est également depuis 1976 à Cadarache où a été développée la filière des réacteurs à neutrons rapides. Depuis 1958, le GA est enseigné à l'École des Applications Militaires de l'Énergie Atomique (EAMEA) sous la responsabilité de l'INSTN.

Depuis sa création, l'INSTN a diplômé plus de 4000 ingénieurs que l'on retrouve aujourd'hui dans les grands groupes ou organismes du secteur nucléaire français : CEA, EDF, Framatome, Technicatome, Cogema, Marine Nationale. De très nombreux étudiants étrangers provenant de différents pays ont également suivi cette formation.

Cette spécialisation s'adresse à deux catégories d'étudiants : civils et militaires. Les étudiants civils occuperont des postes d'ingénieurs d'études ou d'exploitation dans les réacteurs nucléaires, électrogènes ou de recherches, ainsi que dans les installations du cycle du combustible. Ils pourront évoluer vers des postes d'experts dans l'analyse du risque nucléaire et de l'évaluation de son impact environnemental. La formation de certains officiers des sous-marins et porte-avions nucléaires français est dispensée par l'EAMEA.

Le corps enseignant est formé par des chercheurs du CEA, des experts de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), des ingénieurs de l'industrie (EDF, AREVA,...). Les principales matières sont : la physique nucléaire et la neutronique, la thermohydraulique, les matériaux nucléaires, la mécanique, la protection radiologique, l'instrumentation nucléaire, le fonctionnement et la sûreté des réacteurs à eau sous pression (REP), les filières et le cycle du combustible nucléaire. Ces enseignements dispensés

sur une durée de six mois sont suivis d'un projet de fin d'étude, véritable prolongement de la formation réalisé à partir d'un cas industriel concret, se déroulent dans les centres de recherches du CEA, des groupes industriels (EDF, Framatome, Technicatome, etc.) ou à l'étranger (États-Unis, Canada, Royaume-Uni,...) La spécificité de cette formation repose sur la large place consacrée aux enseignements pratiques réalisés sur les installations de l'INSTN (réacteur Ulysse, simulateurs de REP, laboratoires de radiochimie, etc.)

Aujourd'hui, en pleine maturité de l'industrie nucléaire, le diplôme d'ingénieur en « Génie Atomique » reste sans équivalent dans le système éducatif français et affirme sa vocation : former des ingénieurs qui auront une vision globale et approfondie des sciences et techniques mises en œuvre dans chaque phase de la vie des installations nucléaires, depuis leur conception et leur construction jusqu'à leur exploitation puis leur démantèlement.

L'INSTN s'est engagé à publier l'ensemble des supports de cours dans une collection d'ouvrages destinés à devenir des outils de travail pour les étudiants en formation et à faire connaître le contenu de cet enseignement dans les établissements d'enseignement supérieur, français et européens. Édités par EDP Sciences, acteur particulièrement actif et compétent dans la diffusion du savoir scientifique, ces ouvrages sont également destinés à dépasser le cadre de l'enseignement pour constituer des outils indispensables aux ingénieurs et techniciens du secteur industriel.

Joseph Safieh
Responsable Général
du cours de Génie Atomique

Avant - Propos

Dans le cadre de la diffusion des connaissances scientifiques et techniques dont il a la charge, le CEA dispense au sein de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaire une formation d'ingénieur en Génie Atomique. Régulièrement actualisée depuis qu'elle a vu le jour dans les années 1960, celle-ci s'appuie sur une série de monographies traitant de tous les thèmes abordés. La récente réorganisation générale de cet enseignement a été l'occasion d'une actualisation de cette collection et la mise en chantier le travail de rédaction correspondant. Le présent volume en constitue la partie relative aux matériaux.

Naturellement, le public visé est d'abord constitué par les étudiants du Génie Atomique. Cependant cet ouvrage devrait aussi être utile à tous les ingénieurs et techniciens travaillant sur des installations où l'irradiation est susceptible d'affecter le comportement des matériaux. De même, les chercheurs se focalisant sur un sujet particulier relatif aux matériaux du nucléaire pourront trouver profit dans ces pages, pour acquérir une vision globale des phénomènes mis en jeu.

Le niveau scientifique requis correspond à une formation d'ingénieur généraliste ; en cas de lacunes en sciences des matériaux, le chapitre 2 en rappelle les notions essentielles. Les développements mathématiques sont réduits au minimum, l'objectif étant plus d'accéder à la physique des phénomènes qu'à une modélisation analytique formelle et détaillée, trop souvent peu utilisable en science des matériaux.

Enfin, dans sa forme actuelle, cet ouvrage doit beaucoup aux nombreux relecteurs qui se sont penchés sur les versions précédentes, suggérant additions, restructuration, approches complémentaires ou exprimant simplement leurs encouragements aux moments opportuns... Collègues du CEA ou d'ailleurs, professeurs, enseignants, chercheurs ou étudiants, ils sont trop nombreux pour être nommés individuellement. Je souhaiterais cependant que tous trouvent en ces lignes l'expression de ma profonde gratitude.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Table des matières

Introduction à la collection « Génie Atomique »

Avant - propos	VII
--------------------------	-----

Chapitre 1 : Introduction aux matériaux pour le nucléaire	1
--	----------

1. Le combustible	1
2. Le caloporteur	2
3. Les composants à fonctionnalité nucléaire	2
4. Les éléments de structure	3

Chapitre 2 : Rappels de science des matériaux	5
--	----------

1. Les cristaux et leurs défauts	5
2. Microstructures des métaux et alliages	7
3. Les transformations en phases solides	9
4. La déformation plastique des alliages métalliques	11
5. La détermination des propriétés mécaniques des métaux et alliages	14
6. Application à quelques alliages industriels	15
7. La corrosion des alliages métalliques	16
8. Les matériaux à liaisons ioniques : céramiques et ciments	17
8.1. Les céramiques	17
8.2. Les verres	18
8.3. Les ciments	18
9. Les liaisons covalente : les polymères	19

Chapitre 3 : Interactions particules matière et défauts élémentaires	23
---	-----------

1. Physique des interactions particule-matière	23
1.1. Les photons γ	23
1.2. Les électrons	24

1.3. Les neutrons	24
1.3.1. Réactions nucléaires	24
1.3.2. Interactions élastiques	25
1.4. Les ions lourds	25
2. Le dommage élémentaire	29
2.1. Les ionisations	29
2.1.1. Effets des ionisations sur les matériaux à liaison covalente ...	29
2.1.2. Effets des ionisations sur les matériaux à liaison ionique	29
2.2. Le transfert d'énergie cinétique et de quantité de mouvement	31
2.3. Le développement d'une cascade de déplacements	32
2.4. Le nombre d'atomes déplacés dans une cascade	33
2.5. Le taux de création de défauts	36
3. L'évolution des défauts ponctuels au cours du temps	37
3.1. Les modes de recombinaison des défauts ponctuels	37
3.1.1. La recombinaison élastique	37
3.1.2. La disparition des défauts ponctuels sur les puits	38
3.1.3. L'agrégation des défauts ponctuels	38
3.2. La cinétique de recombinaison	39
4. Méthodes numériques de calcul des dommages d'irradiation	41
4.1. Calculs par description des collisions individuelles	41
4.2. Techniques de dynamique moléculaire	42
Chapitre 4 : Dommage d'irradiation et microstructure . . .	43
1. L'évolution des défauts ponctuels	43
1.1. Les boucles de dislocations	43
1.2. Les déformations induites par les boucles	44
2. Formation de cavités et gonflement	45
3. Les transports atomiques accélérés par l'irradiation.	46
4. Les déplacements des équilibres thermodynamiques	47
5. Les désordres induits par l'irradiation	48
Chapitre 5 : Applications aux composants des réacteurs . .	51
1. Les éléments de structure	51
1.1. Les aciers de construction et la cuve des réacteurs à eau pressurisée	51
1.1.1. La transition ductile-fragile	52
1.1.2. Les éléments de mécanique de la rupture	54
1.1.3. La fragilisation sous irradiation	54
1.1.4. Les mécanismes de fragilisation	57

1.1.5. Le programme de surveillance	58
1.1.6. Le recuit des cuves	60
1.1.7. Les aciers de cuve du futur	61
1.1.8. Les difficultés rencontrées lors de la fabrication des cuves . . .	61
1.2. Les alliages d'aluminium (effets de transmutation)	63
1.3. Les aciers inoxydables	64
1.3.1. Le durcissement induit par l'irradiation	64
1.3.2. La fissuration intergranulaire	65
2. Effets d'irradiation sur les matériaux utilisés comme modérateurs	67
2.1. La radiolyse	68
2.1.1. La dissociation de la molécule d'eau	68
2.1.2. Le rendement de la radiolyse	69
2.1.3. Les réactions de recombinaison	69
2.2. L'effet Wigner dans le cas du graphite	71
3. Les matériaux absorbants	72
3.1. Les composés au bore	72
3.2 Absorbant en alliage argent-indium-cadmium (AIC).	73

Chapitre 6 : Le combustible 75

1. Le combustible des réacteurs à eau	75
1.1. Le combustible proprement dit, la céramique nucléaire	75
1.1.1. L'enrichissement isotopique	75
1.1.2. La fabrication des pastilles UO_2	76
1.1.3. La fabrication des crayons MOX	77
1.1.4. Autres composés d'uranium	78
1.2. Le gainage (alliages de zirconium)	78
1.2.1. Propriétés physiques du zirconium	79
1.2.2. Le développement des alliages	80
1.2.3. L'élaboration des alliages de zirconium	81
2. Comportement des céramiques combustibles sous irradiation	83
2.1. La thermique du combustible	83
2.1.1. Le profil de température dans le crayon	83
2.1.2. Conséquences des distributions de température	84
2.2. Les produits de fission	86
2.3. La sortie des gaz de fission	86
2.3.1. Les mécanismes de sortie des gaz	88
2.3.2. Le taux de Sortie des gaz	90
2.4. La formation du RIM (REP-REB)	90

2.5. Le combustible mixte en REP (MOX)	91
2.6. Les spécificités du combustible RNR	92
3. Comportement du gainage du combustible des réacteurs à eau :	
cas des alliages de zirconium	95
3.1. La stabilité des phases sous irradiation	95
3.2. La croissance sous irradiation	95
3.3. Les propriétés mécaniques sous irradiation	96
3.3.1. La résistance mécanique	96
3.3.2. Le fluage d'irradiation	98
3.4. La corrosion en réacteur	100
3.4.1. Les mécanismes contrôlant les cinétiques d'oxydation	100
3.4.2. Le comportement global	101
3.5. L'hydruration	102
4. Le gainage des aiguilles combustibles RNR (acier inoxydable)	103
5. Situations dégradées du combustible	106
5.1. La rupture du gainage	106
5.1.1. La corrosion sous contrainte par l'iode	107
5.1.2. Remèdes à l'IPG	108
5.1.3. La corrosion interne dans les RNR	110
5.2. Le comportement des crayons rompus	110
5.3. Aspects sûreté du combustible	111
5.3.1. Dans les REP	111
5.3.2. Dans les RNR	112

Chapitre 7 : Autres matériaux spécifiques pour usages nucléaires

1. Les bétons à usage nucléaires	115
2. Les verres pour le confinement des déchets	116
2.1. L'élaboration des verres de stockage	116
2.2. Le comportement à long terme des verres de stockage	117

Chapitre 8 : Matériaux classiques utilisés en réacteurs ...

1. Les alliages à base de nickel	119
1.1. Les alliages utilisés pour les tubes de GV	119
1.2. Les contraintes des tubes de GV	120
2. La fatigue thermique des conduites auxiliaires	121
3. La corrosion des aciers ferritiques par l'acide borique	123
4. Évolution structurelle des aciers austénitiques moulés	124

Chapitre 9 : Recommandations et perspectives.	127
1. La pérennité de l'industrie nucléaire	127
2. Spécificités de la science des matériaux pour le nucléaire	128
3. Les effets d'irradiation	128
4. Installations en service et évolutions attendues	129
5. Recherche et développement	130
6. Formation et culture scientifique	131
Annexe I	133
Annexe II	135
Annexe III	139
Bibliographie.	141
Crédit des illustrations et références associées :	143
Sigles.	145
Index.	147

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

1

Introduction aux matériaux pour le nucléaire

Inhérents à tous les réacteurs nucléaires, les intenses rayonnements de photons, électrons, neutrons et ions lourds, présents dans leurs environnements, induisent des modifications sensibles dans les matériaux qui les constituent. Détaillés dans leurs mécanismes à l'échelle atomique, les effets d'irradiation observés seront fort différents selon les composants sur lesquels ils s'activent.

Dans le monde industriel, le développement de l'utilisation de l'énergie nucléaire à des fins pacifiques n'aurait pu se faire sans l'utilisation de matériaux qui puissent résister aux irradiations. Toute source d'irradiation induit des modifications sur les matériaux ; cependant dans le cadre de ce document, nous nous limiterons essentiellement aux réacteurs nucléaires de puissance, examinant parfois les réacteurs d'essai, voire les accélérateurs de particules afin de préciser certains des mécanismes mis en jeu. On se limitera donc au concept générique des effets d'irradiation avec des détails pour les utilisations industrielles que sont les réacteurs à eau pressurisés (REP) et les réacteurs à neutrons rapides (RNR). Quelques illustrations complémentaires seront relatives aux réacteurs de recherche, de type piscine, et aux autres types comme les réacteurs à uranium naturel graphite gaz (UNGG) ou les réacteurs à eau lourde CANDU.

Dans les ensembles complexes que sont les réacteurs nucléaires, la grande majorité des éléments de structures n'est pas concernée par les phénomènes liés à la présence du rayonnement nucléaire. Afin de préciser les effets d'irradiation sur les matériaux, on se limitera essentiellement aux composants de la chaudière nucléaire, bien qu'elle ne représente qu'une faible part d'une installation de production d'énergie nucléaire.

L'énergie nucléaire libérée par la fission, est essentiellement récupérée dans le combustible sous forme d'énergie thermique. Elle est utilisée, via le caloporteur, pour fabriquer de la vapeur, elle-même envoyée au groupe turbo-alternateur. Nous ne détaillerons pas les spécificités éventuelles de la partie non nucléaire. Le comportement de ces composants auxiliaires relève en effet d'une démarche d'ingénieur mécanicien généraliste, avec prise en compte d'un milieu industriel spécifique.

Dans cet ouvrage, parmi les éléments qui seront détaillés, on traitera des domaines emboîtés que sont le combustible, le caloporteur, les composants à fonctionnalités nucléaires et les structures.

1. Le combustible

Il est essentiellement constitué d'uranium enrichi, à l'état métallique dans les UNGG ou à l'état d'oxyde, c'est-à-dire sous forme céramique, dans la majorité des autres réacteurs. Une variante de cet oxyde est l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (MOX) pour les réacteurs à eau ou le mélange (U, Pu)O₂, pour les réacteurs rapides.

Des variantes de ces types de combustible céramique sont aussi envisagées pour les réacteurs hybrides et brûleurs d'actinides sous forme de cibles. Ces matériaux sont soumis à un intense rayonnement lié à la fission des atomes d'uranium ou de plutonium, ainsi qu'à des évolutions chimiques importantes induites par la création de produits de fission.

Le combustible lui-même est isolé du caloporteur par un gainage étanche. Selon le type de réacteur, le gainage sera en alliage de zirconium pour les réacteurs à eau et en acier inoxydable pour les réacteurs rapides. Ces métaux, qui jouent le rôle de première barrière, sont soumis à des doses d'irradiation neutronique très importantes à la fois en neutrons rapides et en neutrons thermiques. Ils seront le lieu de dommages d'irradiation importants, qui seront détaillés.

2. Le caloporteur

Il a pour objet de transférer l'énergie thermique du cœur du réacteur vers les générateurs de vapeur. Dans les réacteurs thermiques, le caloporteur est généralement de l'eau, eau naturelle ou eau lourde. Pour les réacteurs rapides, on évite d'avoir des éléments modérateurs dans le caloporteur, ce qui a conduit à l'utilisation de métaux liquides, généralement le sodium. L'utilisation de gaz comme caloporteur est aussi possible, par exemple l'hélium dans les réacteurs à haute température ou le gaz carbonique dans les réacteurs graphite-gaz et UNGG. Le caloporteur est lui aussi soumis à un intense rayonnement, c'est pourquoi l'on se penchera sur les phénomènes de radiolyse qui peuvent apparaître dans l'eau.

3. Les composants à fonctionnalité nucléaire

Le premier composant ayant un rôle dans la réaction nucléaire est le modérateur qui va peu à peu ralentir les neutrons en transférant l'énergie des neutrons rapides sur des atomes légers et peu absorbants. On utilise l'eau naturelle dans les réacteurs à eau pressurisée ou les réacteurs bouillants, ou l'eau lourde dans les réacteurs de type CANDU. Le graphite est aussi utilisé comme modérateur.

Pour contrôler la réaction nucléaire, on utilise des « absorbants », éléments chimiques ayant une forte section efficace de capture des neutrons. Il s'agit du bore utilisé sous forme de carbure dans les barres de commande (B_4C) ou en solution dans l'eau, sous forme d'acide borique, pour les réacteurs à eau pressurisée. D'autres éléments absorbants, comme le cadmium ou l'indium, sont utilisés dans les barres de contrôle des réacteurs sous forme d'alliage argent-indium-cadmium, dit AIC. Ces éléments, par les réactions nucléaires d'absorption qu'ils mettent en œuvre, sont l'objet de transmutations importantes et voient leur chimie évoluer au cours de l'irradiation. Les poisons consommables sont des éléments qui ont une forte section efficace de capture par les neutrons et qui disparaîtront rapidement au début de l'irradiation. Ils servent ainsi de réserve de réactivité pour compenser l'épuisement du combustible. Le gadolinium est l'exemple type du poison consommable. Il est souvent ajouté dans les charges initiales de combustible sous forme de solution solide dans l'oxyde d'Uranium. Cet élément a la particularité, lors de la capture d'un neutron, de se transformer en isotope de masse plus élevée sans changer de nature chimique.

4. Les éléments de structure

Les éléments de structure, qui supportent l'ensemble des composants du réacteur et assurent le confinement du caloporteur et/ou du modérateur doivent résister aux multiples rayonnements provenant du cœur. Les métaux, comme nous le verrons ultérieurement, sont particulièrement résistants aux rayonnements neutroniques et ioniques. Par contre, c'est loin d'être le cas pour les polymères, en raison de leur liaison covalente, qui sont donc bannis des cœurs. De même les céramiques ne sont utilisées qu'à haute température pour des applications relatives au combustible. Les éléments de structure ont donc été pratiquement toujours réalisés en métaux et alliages.

Les alliages industriels qui seront à prendre en compte concernent essentiellement les aciers, comme les aciers de construction pour les cuves de réacteurs, ou les aciers inoxydables pour les structures internes de réacteurs thermiques ou les éléments de structures des réacteurs à neutrons rapides. D'autres métaux peuvent être utilisés pour des réacteurs moins classiques, comme les alliages d'aluminium pour les réacteurs de recherche ou les alliages de zirconium dans les réacteurs thermiques de type CANDU et les réacteurs de type RBMK, dans les deux cas pour la fabrication de tubes de force qui contiennent l'eau sous pression. Ces métaux sont tous soumis à un dommage d'irradiation faible pour les cuves, plus important pour les internes. L'origine de ce dommage d'irradiation réside dans les déplacements d'atomes produits par le flux de neutrons rapides.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

2

Rappels de science des matériaux

Cette section ne constitue qu'un rappel des connaissances nécessaires en science des matériaux pour aborder les chapitres suivants.

La déformation plastique des métaux est obtenue par la mise en mouvement de défauts cristallins linéaires, les dislocations. Pour augmenter la résistance mécanique d'un alliage, on cherche à s'opposer à ce mouvement. Aussi, tout le travail du métallurgiste consiste à contrôler la microstructure des alliages par divers traitements thermomécaniques, afin d'optimiser la distribution spatiale des obstacles aux mouvements des dislocations.

1. Les cristaux et leurs défauts

La cohésion des cristaux métalliques est assurée par une résonance entre les fonctions d'onde des électrons libres et l'arrangement périodique des atomes. Celle des cristaux ioniques l'est par l'attraction électrostatique des ions de charges opposées. Les métaux sont formés d'amas de cristaux élémentaires appelés **grains** en métallurgie. Ils cristallisent généralement dans des systèmes simples : cubique centré, cubique à faces centrées ou hexagonal. Ces deux derniers systèmes sont d'ailleurs très proches, différant seulement par la séquence d'empilement hexagonale. Pour décrire une direction ou un type de plan dans un cristal, on utilise un système d'indices entiers, relatifs au vecteur directeur de la direction ou de la normale au plan considéré.

Certains métaux, comme le fer, le cobalt, le titane prennent diverses formes cristallines selon la température. On parle de **polymorphisme**. Ainsi, à la température ambiante, le fer pur est cubique centré, mais au-delà de 910 °C, sa structure cristalline devient cubique à faces centrées, avant de redevenir cubique centré peu avant la fusion.

Un site cristallin où l'atome est absent s'appelle une **lacune** (Figure 2.1). C'est un défaut de faible énergie (environ 0,5 à 1 eV) et que l'on trouvera donc en concentration non négligeable à haute température ($T > 0,7 T_F$), par équilibre thermodynamique. À la température de fusion, T_F , cette concentration est de l'ordre de 10^{-4} . Les lacunes vont jouer un rôle majeur dans les processus de déplacement atomique à l'état solide (diffusion).

Un atome surnuméraire dans un cristal est un **interstitiel** (auto-interstitiel s'il est de même nature). Sauf s'il est de bien plus petite taille que les autres atomes, c'est un défaut de grande énergie ($E_i > 3$ eV) qui ne peut être créé que par irradiation. On ne prendra les interstitiels en considération que dans ce cas, où ils peuvent contribuer aussi aux processus de transport (Figure 2.1).

Aucun métal n'est parfaitement pur et il est même extrêmement rare d'utiliser des métaux purs, qui sont trop facilement déformables. Pour de faibles teneurs en éléments d'alliage, il peut se former une **solution solide** : au sein du métal, des atomes étrangers sont présents

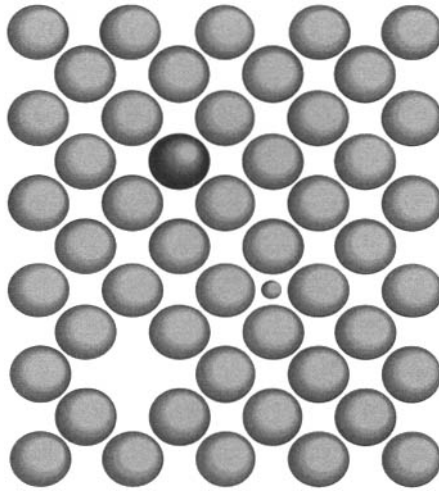


Figure 2.1. Défauts ponctuels dans un cristal : lacune, élément en substitution, en insertion.

dans les cristaux (Figure 2.1). Ils peuvent remplacer certains des atomes principaux (solution solide de **substitution**) ou bien, s'ils sont de petite taille, s'insérer dans le cristal, en le distordant localement (solutions solide d'**insertion**).

Les **dislocations** sont des défauts linéaires correspondant, dans leur configuration la plus simple, à l'insertion d'un demi-plan d'atomes dans un cristal (dislocation coin). Lorsque l'on courbe une telle dislocation de $\pi/2$, on obtient une configuration de dislocation vis et, bien sûr, toutes les configurations intermédiaires. Une dislocation est caractérisée par son vecteur de Burgers $\vec{b}$, défaut de fermeture d'un circuit discret qui entoure une ligne de dislocation (Figure 2.2).

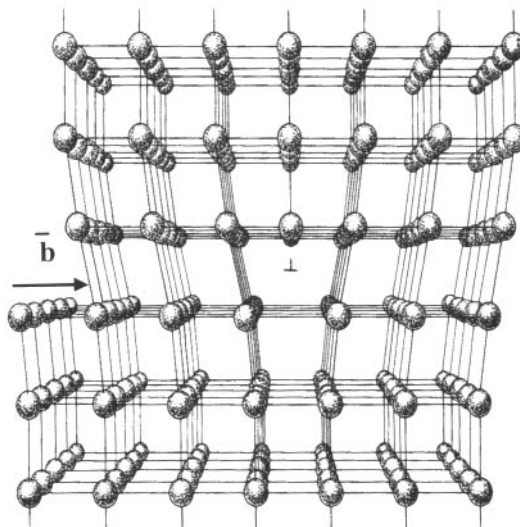


Figure 2.2. Schéma d'une dislocation coin dans un cristal cubique simple.

On peut calculer le champ de contraintes qui entoure une dislocation. On en déduit l'énergie d'une ligne de dislocation $E = \mu b^2 L$, où μ est le module de cisaillement du cristal, b le vecteur de Burgers et L la longueur de la ligne de dislocation, et les interactions entre dislocations et champ de contrainte externe. Le mouvement des dislocations est responsable de la déformation plastique. À basse température, leur mouvement se fait par glissement, c'est la déformation plastique. Ce glissement a lieu dans le plan qui contient la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers. À plus haute température, des processus de diffusion permettent d'activer la « montée » des dislocations, c'est le fluage, permettant une déformation à vitesse constante.

La limite entre deux grains, composés de cristaux d'orientations différentes, s'appelle un **joint de grain**. Les énergies des joints dépendent de la désorientation entre les cristaux. Pour de très faibles désorientations, les joints sont formés d'un réseau plan de dislocations. À plus fortes désorientations, un ajustement de la position de chaque atome se réalise au sein du joint de grain. L'énergie d'un joint de forte désorientation est de l'ordre de quelques centaines de mJ m^{-2} . La réduction de l'énergie correspondant à l'aire totale des interfaces est la force motrice responsable d'un grossissement de la taille des grains lors d'un traitement thermique.

La taille de grain est définie comme la distance moyenne entre intersections des joints et de droites aléatoires. On utilise aussi un indice de grain (ASTM) défini comme $G = (\log_2 (\text{nombre de grains mm}^{-2}) - 3)$. En raison du fort désordre atomique dans un joint de grains, celui-ci est souvent le lieu d'une forte **ségrégation** d'éléments d'alliage ou d'impuretés, lors de traitements thermiques à températures intermédiaires. Cette ségrégation peut induire une tendance à la fragilisation ou à une corrosion localisée.

La surface libre d'un métal est généralement constituée de plans de faibles indices cristallographiques reliés par des marches de faibles hauteurs. En effet, l'énergie de surface est élevée et anisotrope, minimale pour des plans de faibles indices. On minimise ainsi l'énergie d'un cristal libre avec une surface constituée de facettes. Cependant, quand la température augmente, une contribution entropique uniforme réduit l'anisotropie et conduit à une surface gauche (transition rugueuse-facettée). Ce point est important pour la croissance en phase vapeur, car les atomes viennent se fixer sur les marches émergentes.

2. Microstructures des métaux et alliages

Une **phase** est un état structural ou cristallographique donné de la matière. À l'état liquide, comme à l'état solide, plusieurs phases peuvent coexister. Le nombre de phases pouvant coexister à l'équilibre ne dépend que du nombre de constituants présents. Par exemple le cuivre liquide, le fer cc (ferrite α), le fer cfc (austénite γ), le carbure de fer Fe_3C (cémentite), le carbure de chrome Cr_23C_6 sont des phases distinctes. Un composé entre deux ou plusieurs métaux est un intermétallique : Al_2Cu , Ni_3Al ou Al_3Ni ... Chacun a son domaine de stabilité et en particulier une latitude d'écart à la **stœchiométrie** plus ou moins large.

En métallurgie, on utilise des **diagrammes** donnant les phases en équilibre selon la composition globale, c , et la température, T . Pour des conditions (c , T) correspondant à un domaine biphasé, les compositions de chaque phase correspondent aux limites de stœchiométrie en regard de chaque phase, à cette température. Les proportions de chaque phase sont données par la règle des segments inverses. Tous les diagrammes binaires, même les plus complexes, peuvent se réduire localement à des schémas simples : solution solide, eutectique et péritectique (Figure 2.3).

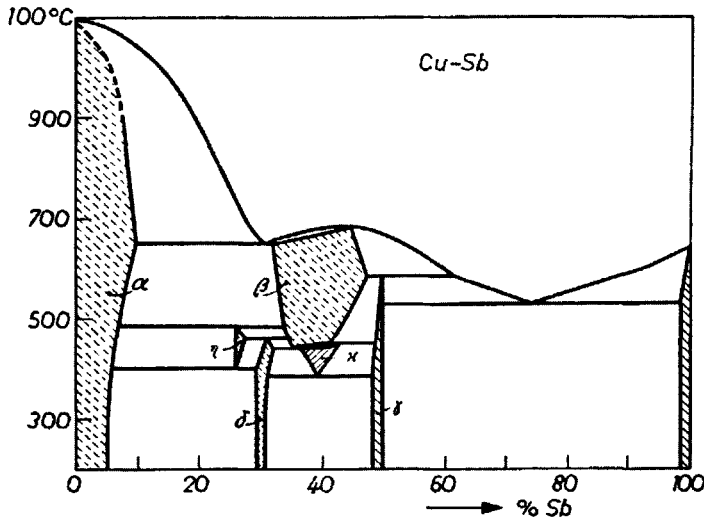


Figure 2.3. Exemple de diagramme de phase (Cu – Sb).

Solution solide : dans un vaste domaine de température et de composition, les atomes de chaque espèce se substituent les uns aux autres (Cu dans Al), ou s'insèrent dans le réseau (C dans Fe). Dans le cas des composés intermétalliques, la substitution n'est généralement possible que sur un seul type d'atomes (par exemple : $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$, $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$...)

Transformation eutectique : à une température donnée, la phase haute température (liquide) se sépare en deux phases solides (exemple : Al-Si : alliage de fonderie ou Fe-C : la fonte.) À l'état solide, le même type de transformation prend le nom d'eutectoïde.

Transformation péritectique : une phase solide à basse température se transforme en deux autres phases solides à plus haute température.

Dans ces deux derniers cas, la concentration de la phase qui se transforme est intermédiaire des deux autres et la variance au point de transformation est nulle.

Ces diagrammes sont obtenus à partir de principes thermodynamiques : un système isolé ne peut changer son enthalpie H , mais évoluera naturellement tant qu'il pourra augmenter son entropie S . À l'équilibre, son **enthalpie libre** G sera donc minimale. $G = H - TS$. L'enthalpie libre de chaque phase est une fonction de sa composition et de sa température. Pour un mélange de phases, on pourra minimiser G en ajustant la proportion et la composition des phases. Selon les valeurs relatives des G de chacune des phases possibles, on peut, de proche en proche, construire les diagrammes de phases. Par extension, on construira des diagrammes ternaires, quaternaires et n-aires (difficiles à représenter, mais calculables si l'on dispose des G).

À titre d'exemple, on pourra considérer deux cas de solidification :

- La solidification d'un alliage très dilué : une solution liquide se transforme en solution solide, et il y a rejet de soluté dans le liquide et purification du solide. Lors d'une solidification en lingots, le liquide en avant du front de solidification est rendu

thermiquement et chimiquement métastable et le front de solidification se déstabilise, donnant naissance à la **croissance dendritique**.

- La solidification eutectique : lors de la solidification d'un liquide à la concentration eutectique, le liquide se transforme en deux phases solides, généralement sous forme de lamelles accolées. Le système est alors invariant et la solidification a lieu à température constante.

3. Les transformations en phases solides

Quand un métal pur présente plusieurs phases allotropiques, (Fe, Ti, Co...) un changement de température peut faire passer d'une structure cristalline d'équilibre à une autre. Ainsi le fer présente les phases suivantes, selon la température : cc 923 °C cfc 1 350 °C cc 1 535 °C liquide. Si la vitesse de passage de cette transition est faible ($< 0,1 \text{ K sec}^{-1}$), il y a **germination** de grains de la nouvelle phase aux joints de l'ancienne et **croissance** peu à peu aux dépends de la phase d'origine. Ce processus ne demande le déplacement des atomes que sur une fraction de distance atomique pour un réarrangement. Si la vitesse est élevée (par exemple vitesse de trempe $> 10 \text{ K sec}^{-1}$), un mouvement collectif d'atomes peut avoir lieu, qui fait passer d'un réseau cristallin à l'autre par déplacement de rangées d'atomes (cisaillement). On aura alors des relations d'épitaxie entre les deux phases. On parle de **transformation martensitique** dont la structure finale est aiguillée (par exemple : trempe des aciers).

Le mouvement désordonné des lacunes d'un site cristallin à un autre permet de déplacer les atomes de façon aléatoire : c'est la **diffusion**. Pour sauter d'un site au suivant, un atome doit passer un col d'énergie, qu'il pourra franchir s'il dispose de l'incrément d'énergie correspondant ΔE . La fréquence ν_s à laquelle un tel événement arrive, et donc à laquelle l'atome peut passer d'un site au suivant, est égal au produit de la fréquence de vibration des atomes ν_D , fréquence de Debye, par la probabilité du saut: $\nu_s = \nu_D e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$. ΔE est appelé énergie d'activation du processus.

Remarque. à 1 000 K, $kT = 0,075 \text{ eV}$, et pour être activable, un processus ne doit pas avoir une énergie d'activation supérieure à quelques eV par atome.

Pour un alliage dilué, à l'échelle atomique, on peut traduire la fréquence de saut aléatoire, d'un site atomique au suivant, c'est-à-dire sur une distance interatomique a , par un flux d'atomes J , dans la direction opposée au gradient de concentration (première loi de Fick) :

$$J = -\frac{1}{6} \nu_s a^2 \frac{dc}{dx}$$

ce qui est identique à :

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

formulation qui permet de définir le coefficient de diffusion D .

Si l'on dérive cette équation par rapport au temps, on obtient la deuxième loi de Fick, dont l'intégration permet d'évaluer les variations de composition au cours du temps :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

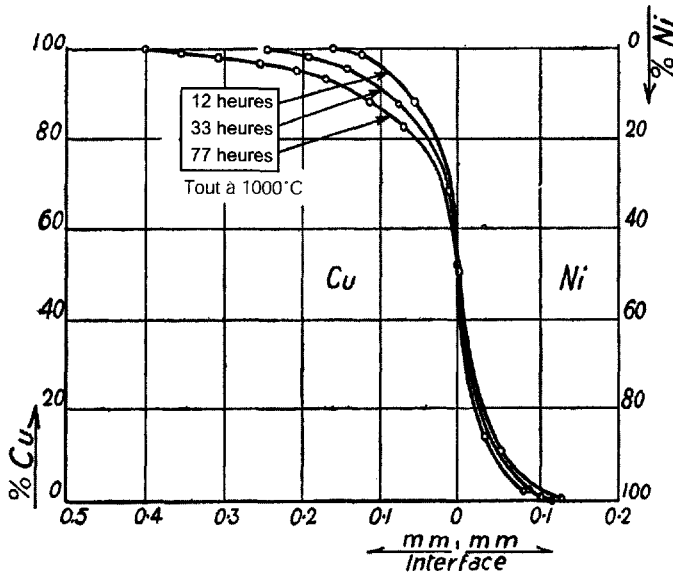


Figure 2.4. Évolution du profil de concentration entre deux blocs de nickel et de cuivre maintenus en température à 1 000 °C.

ou à 3 dimensions :

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c$$

En toute rigueur, on devrait considérer le gradient de potentiel chimique au lieu du gradient de concentration. Dans les cas simples, l'approximation en composition est acceptable (Figure 2.4).

On retiendra l'ordre de grandeur de la distance de diffusion, x , pendant un temps donné t :

$$x = 2\sqrt{Dt}$$

Si l'on augmente la température d'un métal, généralement la solubilité des éléments en solution augmente. En température, il est ainsi souvent possible de mettre des éléments d'addition en solution solide à des concentrations élevées. Lors du refroidissement, la deuxième phase n'apparaît qu'à une température bien inférieure à l'équilibre, lors de la **germination**. Le ΔT de surfusion permet de passer la barrière énergétique nécessaire à la formation du germe critique. En effet lors de la formation d'une nouvelle phase au sein de la solution, on récupère l'enthalpie libre de transformation, mais il faut aussi dépenser l'énergie de formation de la surface du germe.

Après cette étape de nucléation, on active la phase de **croissance** des germes par diffusion au travers de la matrice des atomes qui vont constituer le précipité. La concentration à l'interface matrice-précipité correspondant à la concentration d'équilibre, il est possible de calculer ce flux d'atomes, et donc d'obtenir la vitesse de croissance des précipités (Figure 2.5).

Lorsque tous les atomes en sursaturation ont précipité, on obtient l'équilibre chimique. On peut cependant réduire l'énergie du système en réduisant l'aire totale des interfaces.

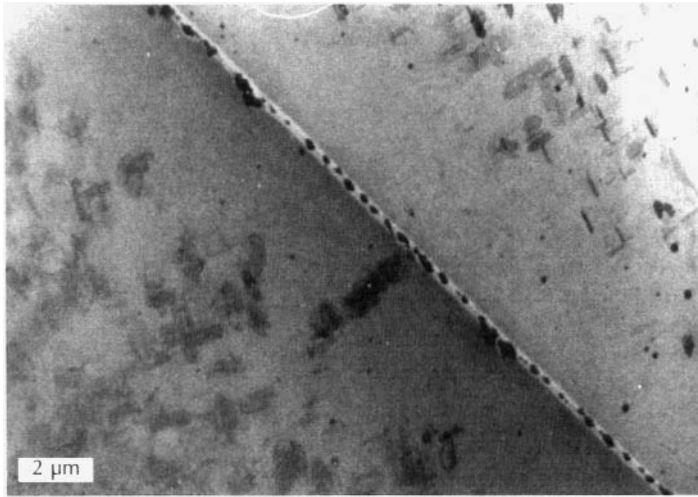


Figure 2.5. Précipitation intergranulaire dans un alliage Al 4 % Cu.

Là se trouve la force motrice de la croissance des gros précipités, au détriment des petits. La **coalescence** est obtenue à volume constant de phase précipitée et se traduit par une augmentation de la distance moyenne entre précipités.

Lorsque qu'une phase se transforme en deux phases simultanément et que la vitesse est suffisamment lente, la transformation a lieu par propagation d'un front de transformation, obtenu par une croissance des deux phases sous forme de lamelles alternées des deux nouvelles phases (**transformation eutectoïde** ou **perlitique**). Les éléments rejetés par chacune des phases en croissance diffusent dans la phase mère vers l'autre phase. La séparation entre les lamelles λ diminue avec la vitesse de transformation V selon la relation : $\lambda^2 \cdot V = \text{Cte}$. La même relation existe pour les lamelles obtenues en solidification eutectique.

4. La déformation plastique des alliages métalliques

Les dislocations sont responsables, par leur mouvement, de la déformation plastique des métaux. Ce mouvement induit une déformation en cisaillement. Le champ des contraintes appliquées induit sur chaque élément d de la ligne de dislocation une force linéaire $dF = \tau \cdot b \cdot dl$, où τ est la cisssion résolue sur le plan de glissement et b le vecteur de Burgers. Le frottement de réseau n'autorise ce glissement qu'à partir d'une valeur précise de la cisssion, appelée la **cisssion critique résolue**, correspondant à une valeur généralement assez basse.

Pour augmenter la résistance mécanique des métaux, on développe dans le métal des **obstacles au mouvement** des dislocations :

- Les atomes en solution : une dislocation à proximité d'un atome étranger entre en interaction avec lui, par un effet de taille et par un effet de module élastique. On peut augmenter la limite d'élasticité par une addition d'éléments en solution. Lors d'un

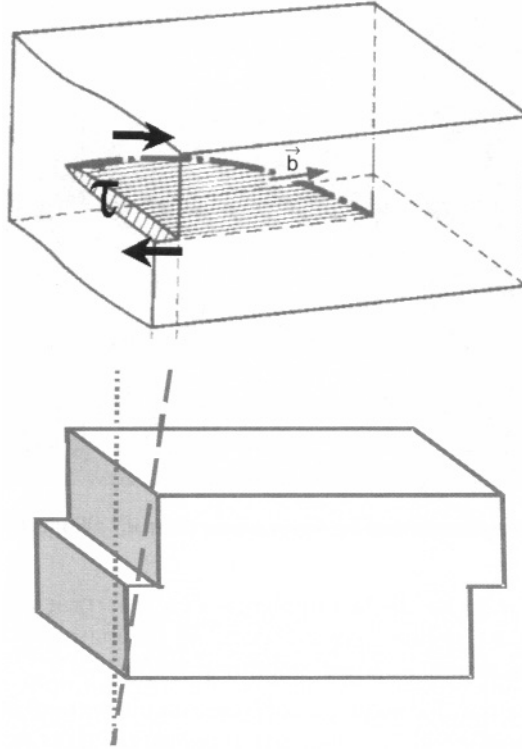


Figure 2.6. Cisaillement induit par le mouvement d'une dislocation.

recuit, les atomes peuvent diffuser et « ancrer » les dislocations. Un décrochement (*yield point*) sera alors observé lors d'un essai de traction ultérieur.

- Les joints de grains : en raison de la discontinuité cristallographique de part et d'autre du joint, les dislocations ne peuvent le traverser de façon continue. Les dislocations s'empilent et la limite d'élasticité σ_E augmente quand la taille de grains d diminue :

$$\sigma_E = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$$

- Les deuxième phases (précipités) : pour les mêmes raisons, les précipités sont des obstacles aux dislocations (Figure 2.7). Ces dernières dépasseront ces obstacles soit par cisaillement des précipités (précipités cohérents), soit par contournement. On aura donc une augmentation de la limite d'élasticité en fonction de la distance moyenne entre précipités d_p selon la relation :

$$\sigma_E = \sigma_0 + k' \cdot d_p^{-1}$$

- Enfin les dislocations sont elles-mêmes des obstacles au mouvement des autres dislocations. Pour une forte déformation, la densité de dislocations augmente fortement et l'alliage est plus résistant, c'est l'**écrouissage**.

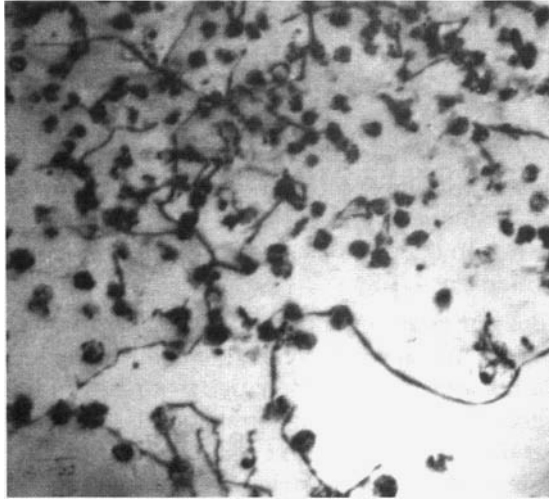


Figure 2.7. Glissement de dislocations bloqué par des précipités.

En cas de blocage d'une dislocation en deux points, le segment libre peut se développer et contourner les obstacles selon un processus répétitif. Ce mécanisme est connu sous le nom de « source de Frank et Read ». Il permet une forte **multiplication des dislocations**, mais demande une sollicitation d'autant plus forte que la distance entre les obstacles est faible (Figure 2.8).

Après déformation plastique, la forte densité de dislocations représente une contribution importante à l'énergie interne. Lors d'un traitement thermique modéré, on peut réduire cette énergie par **recristallisation**. On obtient une croissance de grains exempts de dislocations au détriment des grains écrouis. Si la déformation a lieu en température (laminage à chaud par exemple), on peut avoir une recristallisation en cours de déformation. La taille de grains obtenue dépend des conditions de déformation et de recuit.

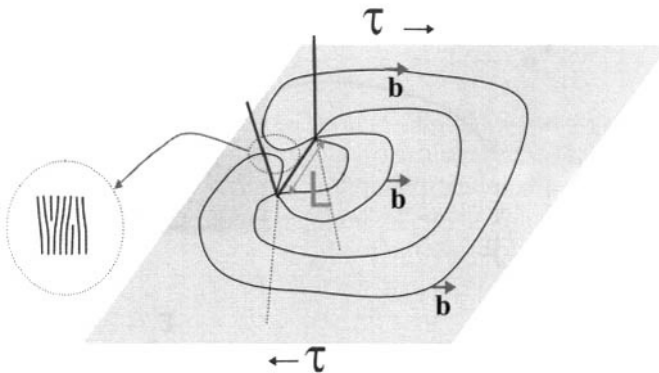


Figure 2.8. Multiplication d'un segment de dislocation bloqué en ses deux extrémités (source de Frank et Read).

5. La détermination des propriétés mécaniques des métaux et alliages

Lors d'un essai de **traction**, on observe successivement les étapes suivantes (Figure 2.9) :

- Un comportement **élastique** (linéaire) où toute déformation ϵ est réversible et est proportionnelle à la contrainte σ (loi de Hooke : $\sigma = \epsilon E$, où E est le module d'Young). On peut atteindre environ 0,1 à 0,5 % de déformation élastique avant le déclenchement de la déformation irréversible.
- Le décrochement plastique, en cas de recuit dans les aciers au carbone (*yield point*), suivi d'une **déformation plastique**. Il définit la contrainte d'écoulement macroscopique σ_E . En cas de limite d'écoulement peu marquée, on utilise conventionnellement la limite d'élasticité à 0,2 % de déformation plastique. On observe ensuite un écrouissage régulier dû à la multiplication des dislocations.
- La localisation de la déformation (**striction**), correspondant à la charge à la rupture, σ_R , qui ne correspond pas à un changement dans le mode de déformation, mais au fait que le durcissement d'écrouissage ne compense plus l'augmentation de contraintes induite par la réduction de section.
- En fin de déformation, des cavités se développent dans le métal, qui, par coalescence, conduisent à la **rupture** finale. Dans ce cas, cette dernière présente un caractère **ductile**.

L'essai de **dureté** consiste à imposer la pénétration d'une bille ou d'une pyramide dans le métal par application d'une force constante. C'est un essai simple qui induit une déformation plastique. Comme la dureté peut être mesurée très localement, on peut déterminer des gradients de propriétés mécaniques, à l'échelle de quelques dizaines de micromètres. Dans le cas d'une empreinte pyramidale (essai Vickers), la dureté H_V est donnée par $H_V = F/S$, où F est la charge appliquée et S la surface de l'empreinte. Il existe une certaine corrélation entre la dureté et la limite d'élasticité σ_E : $\sigma_E \approx \sigma_R \approx H_V/3$ (relation approximative, valable pour les aciers peu chargés en éléments d'alliage et peu écrouissables).

Dans l'essai **Charpy**, un barreau de section carrée et entaillé est soumis à un choc à l'aide d'un mouton pendule de 30 à 300 joules (voir figure 5.1). L'énergie du choc (qui induit

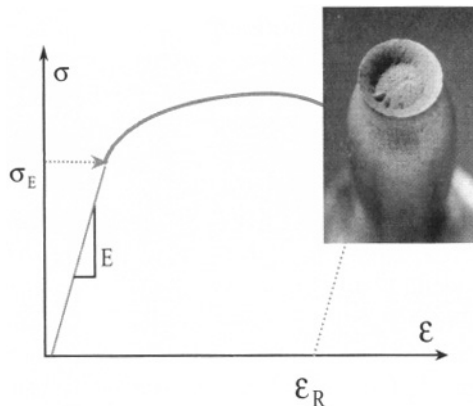


Figure 2.9. Courbe de déformation lors d'un essai de traction et rupture ductile.

déformation ou rupture) dépend de la température de l'éprouvette. Pour les aciers ferritiques et certains métaux à faible symétrie cristalline, on observe, à basse température, une rupture avec une très faible perte d'énergie. La rupture se propage le long de plans cristallographiques après une très faible déformation plastique, c'est le **clivage**. Lorsque la température augmente, l'éprouvette se déforme fortement avant une rupture ductile. Ceci met en évidence la transition ductile-fragile, spécifique des métaux à faible symétrie cristalline (cc et hcp), mais qui n'existe pas pour les métaux et alliages cfc. D'une façon générale les caractéristiques de résistance mécanique et de ténacité sont antinomiques.

Soumis à une contrainte en température, un métal se déforme de façon régulière, on parle alors de **fluage**. Après une déformation initiale limitée par un fort écrouissage (fluage primaire), on observe une déformation à vitesse constante (fluage secondaire ou stationnaire), suivie par une décohésion liée au glissement des joints de grains et conduisant à la rupture.

Le mécanisme de déformation fait encore intervenir le mouvement des dislocations par glissement, mais ce qui contrôle le passage des obstacles n'est plus leur contournement, mais la montée des dislocations pour se libérer de ces obstacles. En température, la concentration de lacunes est élevée et leur condensation sur les dislocations en permet ce mouvement de montée, non conservatif de nature. Divers modèles conduisent à des lois

de déformation par fluage du type : $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \sigma^n \cdot e^{\frac{-\Delta H}{kT}}$, où $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de déformation et ΔH correspond à l'énergie d'activation du processus de diffusion contrôlant la montée.

Pour des sollicitations faibles, mais répétées, on peut observer des ruptures, après un très grand nombre de cycles de charges. C'est le phénomène de **fatigue**, dû à la propagation très lente d'une fissure dans le métal. La durée de vie augmente quand on réduit la charge appliquée et, pour les aciers, il existe un niveau de charge, dite « limite de fatigue », pour lequel la durée de vie est pratiquement infinie.

6. Application à quelques alliages industriels

Pour les **alliages d'aluminium**, la solubilité des éléments d'alliage est assez forte en température. Un traitement à température intermédiaire permet une mise en solution de tous les éléments d'addition. La trempe fige la structure en une solution solide sursaturée. Les diagrammes TTT (temps – température – transformation) permettent de préciser les modes et les cinétiques de transformation d'une telle structure métastable. Un léger traitement thermique permet la précipitation, et éventuellement la coalescence des précipités. Pour Al 4 % Cu (Duralumin ou 2024), le cuivre est en substitution de l'aluminium et diffuse lors du recuit pour se rassembler en amas plans (zones de Guinier-Preston) avant de se rassembler en plus gros précipités dénommés θ , θ' , θ'' .

Les **aciers** de construction sont des alliages très bon marché, constitués de fer, de carbone et d'éléments d'addition en quantité limitée (< 5%). Les traitements thermiques classiques consistent en une **trempe** depuis le domaine cfc (environ 850 °C) suivie d'un **revenu**. La trempe induit la transformation martensitique de la structure austénitique pour obtenir une structure ferritique. Des éléments d'addition, comme le manganèse ou le nickel, favorisent la stabilité de la phase cfc et retardent la transformation perlitique (ou bainitique) de l'austénite, ce qui favorisera la transformation martensitique. Le revenu consiste, à la suite d'une trempe, en un traitement thermique dans le domaine cc destiné

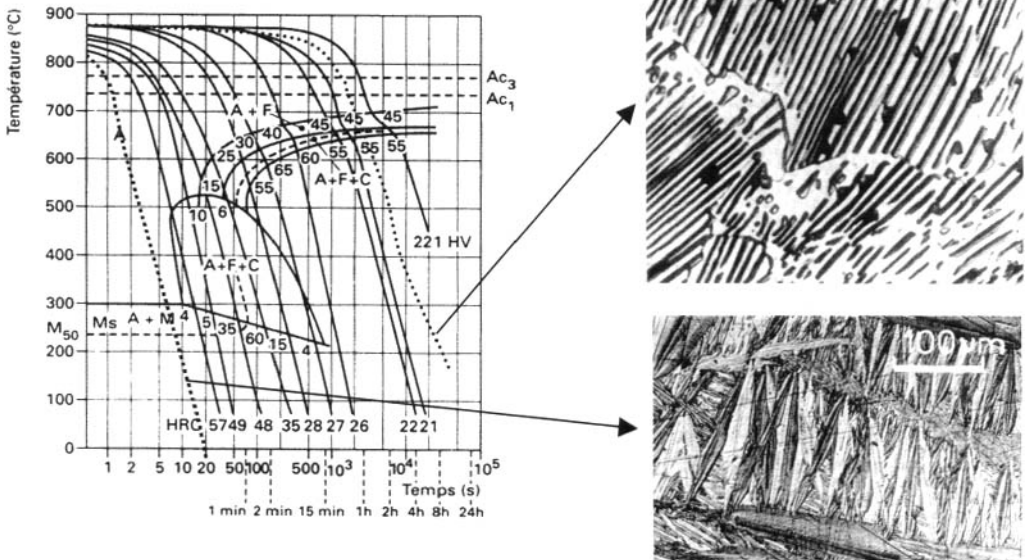


Figure 2.10. Courbe de transformation en refroidissement continu d'un acier de construction et microstructure perlitique et martensitique correspondants aux vitesses extrêmes de refroidissement.

à déstabiliser la structure de trempe pour restaurer une structure d'équilibre (matrice ferritique et précipités de Fe_3C).

Les diagrammes TTT et TRC (transformation en refroidissement continu) permettent de préciser, pour une nuance donnée d'acier, les modes de transformation de l'austénite en fonction des vitesses de refroidissement (Figure 2.10). Après cette trempe, un revenu permet de laisser précipiter le carbone, sous forme de cémentite (Fe_3C), en une structure d'équilibre, la sorbite. Plus le revenu est réalisé à haute température, plus la structure de la sorbite est grossière (grande distance entre précipités), rendant le métal moins résistant, mais plus tenace.

Il existe de très nombreuses nuances d'aciers. Leurs dénominations sont variées : on trouvera pour le même acier des noms commerciaux, qui dépendent des fabricants, et diverses dénominations normalisées, qui dépendent des pays originaires des normes. Au niveau européen, la mise en place d'une nouvelle normalisation à deux modalités (désignation symbolique, liée à la composition, et numérique, plus séquentielle) conduit à un foisonnement des dénominations. On a rassemblé dans l'annexe I un tableau les diverses dénominations des aciers cités dans cet ouvrage.

7. La corrosion des alliages métalliques

Dans la nature, pratiquement tous les métaux sont présents à l'état d'oxydes, l'enthalpie libre de formation des oxydes étant négative. Naturellement les métaux et alliages qui ont été élaborés, s'oxydent à l'air ou dans des milieux oxydant comme l'eau aérée. Pour éviter ces phénomènes d'oxydation, qui touchent tous les domaines d'utilisation et grèvent les bilans industriels, on ne peut que réduire la cinétique de la réaction d'oxydation par une couche isolant le métal de l'environnement. Rendre un métal

inoxydable, c'est permettre la constitution systématique, en présence d'un milieu oxydant, d'une couche d'oxyde dure, étanche et compacte qui assure ce rôle.

Certains métaux sont naturellement inoxydables : le chrome forme une couche de chromite (Cr_2O_3) ou l'aluminium d'alumine (Al_2O_3). Dans les aciers, si on ajoute au moins 13 % de chrome, la couche d'oxyde qui se forme, fortement enrichie en chrome, présente des caractéristiques rendant les aciers inoxydables. On distingue deux classes principales d'aciers inoxydables selon leur structure : ferritique (Fe – 13 à 17 % Cr) ou austénitique (Fe – 18 Cr – 8 Ni ; 304, 316 et dérivés selon la dénomination américaine).

Dans le cas particulier des aciers austénitiques, lors d'un traitement thermique à une température intermédiaire (environ 800 °C), comme par exemple dans la zone affectée thermiquement d'une soudure (ZAT), les joints de grains peuvent être « déchromisés » par formation et précipitation intergranulaire de carbures de chrome (Cr_{23}C_6). Ceci rend alors les joints sensibles à la corrosion. Comme remède, un traitement d'hypertrempe, correspondant à une mise en solution à haute température (1 100 °C) de tous les éléments, suivi d'une trempe de la structure, conduit à une solution solide sursaturée, mais homogène. Elle n'évolue pas après la trempe et restaure la tenue à la corrosion d'une structure après soudage. Une autre solution consiste à réduire le carbone (304 L) ou à ajouter du titane ou du niobium qui favorisent la précipitation de carbures de titane ou de niobium, et évitent la précipitation de carbures de chrome, responsables de la déchromisation locale (aciers stabilisés 316 Ti).

8. Les matériaux à liaisons ioniques : céramiques, verres et ciments

Pour les matériaux à liaison ionique, la cohésion du solide est assurée par les interactions électrostatiques entre les ions. Par échanges d'électrons entre éléments d'électro-négativités différentes, les espèces chimiques présentes se transforment en ions, chacun ayant une charge bien définie. Les électrons sont donc localisés sur les ions, et les solides ioniques sont des isolants électriques, au moins pour des températures trop faibles pour permettre un déplacement atomique des ions par diffusion. Une des conséquences de cette localisation des charges est la grande difficulté à introduire des défauts dans les cristaux. Une lacune ou un interstitiel constitue un défaut de charge localisé d'énergie importante, mais acceptable, alors qu'une dislocation, pour rester globalement neutre, devra développer une structure fort complexe à l'échelle atomique. Ceci conduit à une grande difficulté dans la mise en mouvement des dislocations à faible température, et donc à l'absence de possibilité de mise en forme de ces matériaux par déformation plastique comme pour les alliages métalliques.

Ces matériaux devront donc être élaborés selon des techniques permettant d'obtenir directement la forme voulue.

8.1. Les céramiques

Dans le cas des céramiques, on consolidera par frittage des ébauches de pièces obtenues par compaction de poudres ou par mise en forme de pâtes. Ces dernières appelées

barbotines, sont obtenues en détrempeant la poudre dans un liquide, généralement l'eau. Deux techniques principales sont utilisées pour obtenir la poudre :

- soit directement lors de la réaction de synthèse du matériau, comme par exemple lors d'une réaction de précipitation en phase liquide suivie d'un séchage, ou par réaction en phase gazeuse (*voir* UO_2 , chapitre 6, section 1.1),
- soit par broyage, ce qui n'est pas toujours très facile à réaliser.

La forme avant frittage possède une cohésion très faible, simplement assurée par les points contacts entre les cristallites, la porosité totale étant alors de 35 à 45 %. Après un séchage éventuel, on réalise l'opération de frittage qui va rendre cet ensemble compact et utilisable comme constituant d'une structure.

Le **frittage** consiste à porter à haute température un solide finement divisé. Sous l'effet de la diffusion atomique, en volume ou en surface des cristallites, les grains s'agglomèrent en formant des cols de matière entre chaque cristal. La force motrice du processus est la récupération de l'énergie de surface totale. Peu à peu, les cols s'élargissent et les cavités entre grains sont comblées. On peut atteindre un solide ayant 1 à 2 % de porosité résiduelle. En complément, la mobilité des joints de grains créés conduit à faire grossir au cours du temps la taille de grain, généralement par une loi puissance du type $d = kt^{1/3}$. La grande majorité des céramiques utilisées industriellement sont des oxydes variés, parfois purs, mais souvent sous forme de mélanges ou d'alliages.

8.2. Les verres

Les verres sont des céramiques particulières pour lesquelles on a inhibé la cristallisation du liquide lors du refroidissement. La variation de la viscosité du liquide surfondu avec la température lui donne un comportement solide. En réalité, c'est un liquide figé. À ce titre, les atomes ne sont pas régulièrement répartis sur les sites d'un réseau cristallin, mais, comme dans un liquide, disposés aléatoirement dans l'espace, tout en respectant la neutralité électrique locale et une compacité maximale. Ainsi le verre de silice est constitué d'ions Si^{4+} reliés à 4 anions O^{2-} , lesquels sont en contact avec deux cations Si^{4+} . Mais, alors que ces liaisons forment un assemblage régulier dans le quartz, il est irrégulier dans le verre (Figure 2.11).

8.3. Les ciments

Les ciments sont des matériaux à liaisons ioniques élaborés directement en forme. Un mélange d'argiles et de calcites est cuit à 1 300 - 1 450 °C, puis broyé et additionné de gypse. Il forme le clinker. L'addition d'eau, opération de gâchage, permet de déclencher une série de réactions complexes responsables de la formation de nouveaux hydroxydes mixtes de silicium et de calcium, selon la formule globale :



Ces réactions constituent la prise du ciment. L'eau en excès est peu à peu évacuée, donnant naissance à une porosité résiduelle de l'ordre de 10 %. On utilise très rarement des ciments purs. Ils sont essentiellement utilisés comme liants de charges plus ou moins

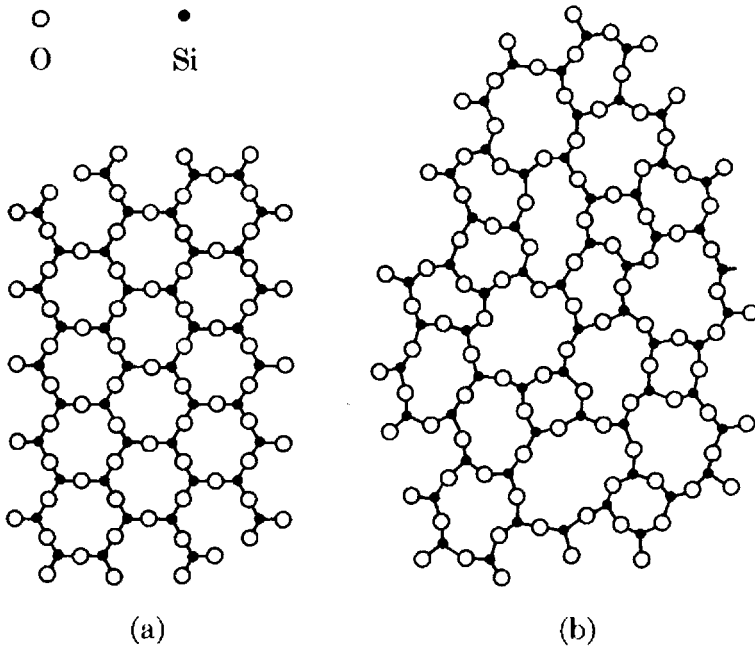


Figure 2.11. Structure atomique de la silice : (a) état cristallin à symétrie hexagonale ; (b) état désordonné du verre. ○ anion • cation. Considérer les liaisons hors du plan de la feuille pour maintenir la coordinence du Na⁴⁺ à 4.

grossières. Un mortier est un mélange de sable et de ciment, et un béton est chargé en gravillons et en sable, dans des proportions et granulométries favorisant un remplissage optimal.

La très grande difficulté de mouvement des dislocations dans les matériaux ioniques est responsable de la fragilité de ces matériaux. Sous de très faibles sollicitations en traction, les céramiques et ciments se rompent, après une déformation négligeable. Ces matériaux sont particulièrement sensibles aux effets d'entailles et les ténacités des oxydes frittés ordinaires dépassent rarement quelques MPa m^{1/2}. On cherche à augmenter cette propriété en réalisant des mélanges de phases aux comportements différents, ce qui permet une absorption d'énergie en tête de fissure. Une autre solution est l'ajout d'autres matériaux à géométrie élancée destinés à prendre en charge les efforts de traction (fibrociments et bétons armés ou pré-contraints).

9. Les liaisons covalentes : les polymères

Dans la liaison covalente, deux ou plusieurs électrons sont mis en commun sur une orbitale associée à deux ou plusieurs atomes. Les électrons sont localisés sur cette orbitale et donc ne peuvent se déplacer à grande distance. Les matériaux à liaison covalente sont donc isolants et les orbitales atomiques étant localisées précisément dans l'espace, l'arrangement des atomes est imposé par des règles stériques précises. Parmi les molécules à liaisons covalentes, une classe importante pour la science des

matériaux recouvre les polymères. Ceux-ci sont constitués de longues chaînes répétant un motif simple (le monomère). Ces molécules se replient sur elles-mêmes, à la manière d'une pelote de laine et toutes les pelotes sont entremêlées les unes dans les autres, ce qui assure la cohésion de l'ensemble. Au sein de chaque chaîne, la cohésion entre atomes est assurée par les liaisons covalentes, très rigides. Entre les chaînes, des liaisons d'influence faible comme les liaisons hydrogène, permettent une rigidité à basse température. À température modérée, ces liaisons faibles sont rompues par l'agitation thermique et les chaînes moléculaires peuvent se déplacer par un mouvement de reptation sur leur propre cylindre, à la manière d'un enchevêtrement de spaghettis. Ce comportement viscoplastique permet une mise en forme aisée de ces matériaux, à l'origine de leur succès dans de multiples usages industriels et grand public.

Une rigidité complémentaire peut être obtenue en reliant les chaînes moléculaires les unes aux autres, par réticulation ou vulcanisation (Figure 2.12). Les polymères réticulés sont obtenus par branchement des chaînes, et liaisons chimiques intrinsèques. La vulcanisation consiste à relier les chaînes par des molécules extrinsèques, comme le soufre avec les polybutadiènes, constituants principaux des pneumatiques.

Certains polymères peuvent présenter une structure semi-cristallisée, par repliement régulier bi-dimensionnel de la chaîne, formant des plaquettes fines, où les motifs du polymères s'enchevêtrent pour former un « cristal » plan. Ces cristaux ne proviennent pas nécessairement d'une seule molécule, mais éventuellement y intègrent des fragments d'autres chaînes (Figure 2.13).

Les polymères sont des matériaux faciles à mettre en œuvre, généralement par plasturgie. Ils sont assez inertes et inaltérables dans les environnements rencontrés classiquement à la température ambiante, mais leurs propriétés mécaniques sont faibles. À basse température, les déformations sont impossibles (état vitreux) et le comportement est fragile. À plus hautes températures ($T > 200 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$), c'est-à-dire au-delà de la transition

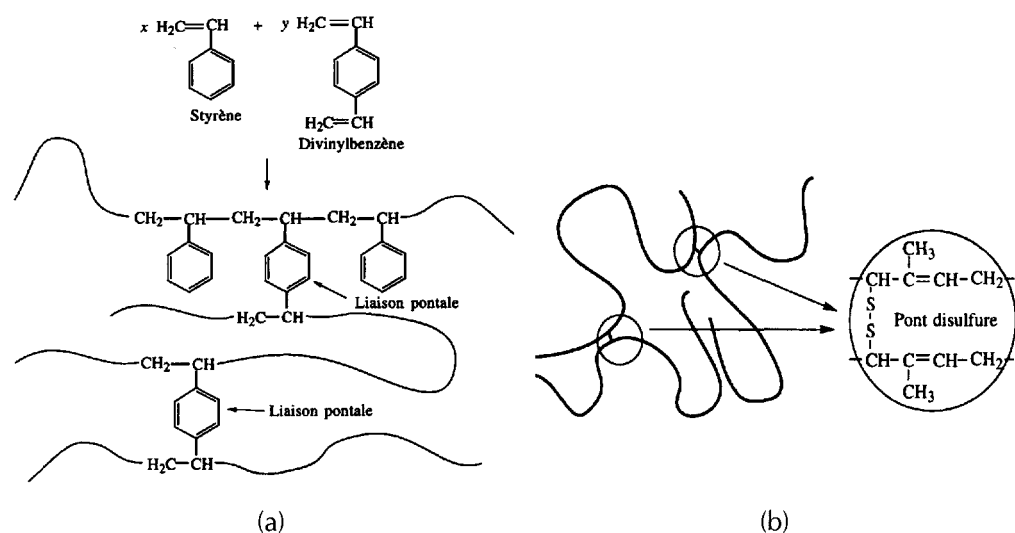


Figure 2.12. Polymère (a) réticulé (polystyrène) et (b) polymère vulcanisé (poly-isoprène).

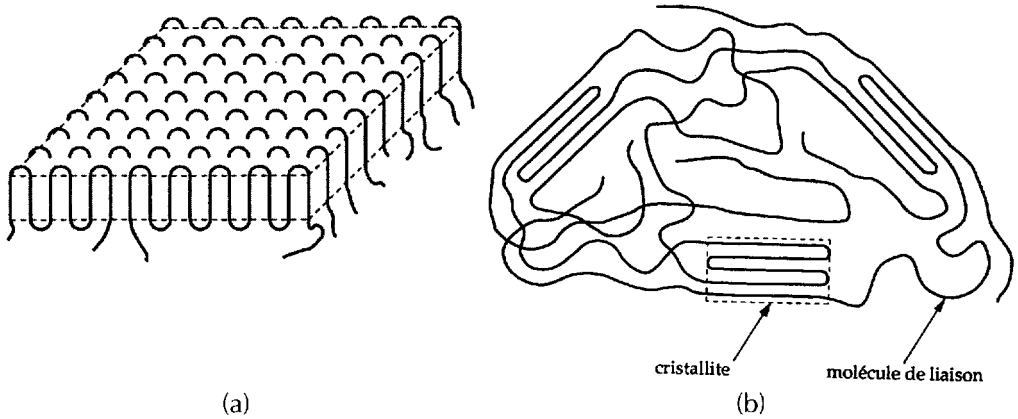


Figure 2.13. Structure d'un polymère cristallisé. (a) cristallite élémentaire, (b) liaisons entre cristallites par des chaînes de polymère.

vitreuse, le comportement devient viscoplastique et le polymère se déforme de façon continue sous la moindre sollicitation.

Sous irradiation, les électrons des liaisons covalentes peuvent être éjectés par les photons, détruisant la liaison correspondante. Sauf pour des cas particuliers spécifiques (polymères irradiés pour les rendre thermorétractables), les polymères ne sont pas aptes à être utilisés en environnements radiatifs intenses.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

3

Interactions particules matière et défauts élémentaires

En réacteurs, en présence des flux de particules, les matériaux subissent des transformations variées (ionisation, transmutation, déplacements d'atomes, fission...), dont les conséquences sont une modification sensible de la microstructure et donc des propriétés d'emploi. Les modes de création de ces défauts et leurs mécanismes d'évolution dépendent fortement du type de matériau (céramique, polymère, métal...)

1. Physique des interactions particule-matière

1.1. Les photons γ

L'origine des photons γ est multiple. Ils proviennent toujours de réactions nucléaires, telles que la fission, la capture de neutrons avec réorganisation du noyau et émission de γ généralement de très forte énergie, ou la décroissance des produits de fission ou des produits d'activation.

L'interaction avec ces photons conduit à des réactions variées, dont la nature dépend fortement de l'énergie des photons, ainsi que de la densité électronique des matériaux où se localise l'interaction.

Notons tout d'abord les réactions nucléaires particulières, dites réactions à seuil, comme les réactions (γ, n) . Ce type de réaction est par exemple utilisé pour déclencher la réaction nucléaire en chaîne, la réaction de fission. Dans les réacteurs de puissance, on déclenche la réaction nucléaire en produisant un flux de neutrons par réaction (γ, n) sur l'antimoine. Toutefois, ce type de réaction est relativement rare, il ne sera pas considéré ultérieurement.

Lorsque les photons ont une très forte énergie, supérieure à quelques MeV, on peut obtenir une réaction de matérialisation. Le photon disparaît et se transforme en une paire (électron + antiélectron), dont la masse unitaire est égale à 512 keV. L'énergie du photon E_γ sert d'une part à former la masse de ces deux particules, et d'autre part à leur donner une énergie cinétique. L'énergie cinétique de l'électron ou de l'antiélectron est donc égale à $E_e = 1/2 (E_\gamma - 1,02 \text{ MeV})$. L'antiélectron va rapidement réagir avec un électron du matériau et donner naissance à un nouveau γ d'énergie bien plus faible.

Pour les énergies de photons γ intermédiaires, il y a interaction avec les électrons des atomes pour donner naissance à un électron Compton. Une partie de l'énergie du photon est transférée à cet électron, la partie résiduelle se traduit par un photon de plus faible énergie. Cette interaction est dite inélastique.

Pour les plus faibles énergies, il y aura formation de photoélectrons : la totalité de l'énergie du photon est intégralement transmise à l'électron, qui est éjecté de son orbite. Pour les énergies plus faibles, il s'agira des électrons périphériques, pour des énergies

intermédiaires, d'électrons de couches plus profondes, ce qui conduira à avoir des absorptions pour les énergies caractéristiques des X.

Le bilan global de l'interaction des photons avec la matière est donc une ionisation : éjection d'un, éventuellement de plusieurs, électron(s) d'une orbitale électronique d'un atome. Les électrons vont être émis avec un large spectre d'énergie cinétique.

1.2. Les électrons

Par leur champ électromagnétique propre, les électrons vont pouvoir interagir avec toute particule chargée. Dans le cas général, ils réagiront avec les électrons des cortèges de chaque atome, induisant des ionisations. Il y a partage des énergies entre l'électron incident et l'électron éjecté. Peu à peu, l'énergie cinétique des électrons se dégrade.

Les électrons peuvent aussi interagir avec les ions, les noyaux des atomes. Il y a transfert d'énergie cinétique T et de quantité de mouvement selon l'approximation relativiste :

$$T_{\max} \approx \frac{2 \cdot E_e (E_e + 2 \cdot m_e \cdot c^2)}{m_c \cdot c^2}$$

où $T_{\max}$ est l'énergie transmise maximale, E_e l'énergie incidente de l'électron, m_e sa masse, m_c celle de l'atome cible et c la vitesse de la lumière.

Ainsi, un électron de 100 keV va transférer une énergie de 8,9 eV sur un atome d'aluminium. Comme on le verra au paragraphe 2.2, cette énergie est trop faible pour déplacer l'atome d'aluminium hors de son site dans le réseau cristallin. Par contre, si l'énergie transmise est supérieure à une énergie minimale, il y a possibilité de déplacer l'atome hors de son site cristallin. On induira ainsi un dommage d'irradiation. Cette capacité de déplacer les atomes à l'aide d'électrons assez énergétiques (d'énergie supérieure à quelques centaines de keV) est utilisée pour quantifier l'énergie minimale nécessaire pour déplacer un atome hors de son site E_d , énergie seuil de déplacement. La connaissance de E_d est en effet importante pour la compréhension du développement de dommage et la formation des défauts ponctuels dans les matériaux.

1.3. Les neutrons

Pour les très fortes énergies de neutrons, largement supérieures au MeV, on peut déclencher des réactions nucléaires complexes, en ayant induit une forte distorsion du noyau. Il s'agit de la spallation, conduisant à une émission importante de neutrons à partir d'un seul neutron incident. Ces processus de spallation permettent de développer des dispositifs multiplicateurs de neutrons. Les réacteurs sous-critiques, ou hybrides, fonctionneront sur ce principe, éventuellement en utilisant des protons (H^+), qu'il est possible d'accélérer contrairement aux neutrons.

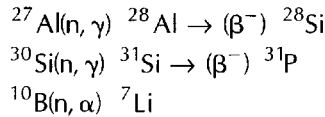
1.3.1. Réactions nucléaires

La réaction fondamentale qui justifie l'utilisation des réacteurs nucléaires est la réaction de fission. Après capture du neutron (rapide ou thermique), un noyau fissile devient instable

et se sépare en deux ions, les produits de fission et quelques neutrons. Cette réaction et ses conséquences seront plus particulièrement examinées au chapitre 6.

Les réactions de type (n, α) conduisent à la formation *in situ* d'atomes d'hélium. Ces réactions ont lieu sur des atomes variés, que ce soit sur le nickel pour les neutrons rapides, sur le bore pour les neutrons thermiques ou selon un processus en deux étapes sur le nickel pour les neutrons thermiques. L'hélium étant totalement insoluble dans les matériaux, la formation de ce gaz conduira à des distorsions importantes, qui seront éventuellement compensées par une précipitation de bulles de gaz.

Il y a lieu aussi de noter les réactions de capture conduisant à une transmutation. Ainsi en neutrons thermiques, la capture de neutrons par le silicium permet de doper des lingots de silicium en phosphore et de disposer ainsi de lingots de semi-conducteurs dopés à résistivité particulièrement uniforme. De même, l'aluminium se transforme par capture en silicium. Cet élément étant insoluble dans l'aluminium, il va modifier la métallurgie de ces alliages. Ces réactions et leurs conséquences métallurgiques seront détaillées au chapitre 5.



1.3.2. Interactions élastiques

Lors d'une interaction élastique entre un neutron d'énergie incidente E_n et une particule cible au repos de masse m_c , généralement le noyau d'un atome, il y a transfert de quantité de mouvement et d'énergie cinétique entre le neutron et l'atome cible. L'énergie transmise maximale est égale à $T_{\max}$

$$T_{\max} = 4 \frac{m_n m_c}{(m_n + m_c)^2} E_n \quad \bar{T} = \frac{T_{\max}}{2}$$

et sa valeur moyenne $\bar{T}$ correspond à la moitié de la valeur maximale. Ainsi, un neutron de 100 keV transmet à un atome d'aluminium en moyenne 7 keV. On remarquera que la masse élevée du neutron, par rapport à celle de l'électron, permet un transfert d'énergie beaucoup plus efficace. Pour ces énergies transmises, il sera facile de mettre en mouvement l'atome et de le faire sortir de son site cristallin. Il y aura création au moins d'un site vacant, une lacune, et d'un interstitiel. Ce phénomène sera détaillé au paragraphe 2.

1.4. Les ions lourds

Dans le cas du combustible ou des cibles d'incinération d'actinides mineurs, l'interaction avec les neutrons conduira à la fission. L'atome lourd est transformé en deux atomes plus légers, les produits de fission. La nature de ces éléments, ainsi que les énergies cinétiques avec lesquelles ils sont émis seront détaillés au chapitre 6. On retiendra que leurs masses sont centrées respectivement sur 95 et 140 unités de masse atomique (UMA). Leurs énergies cinétiques sont environ égales à 100 et 70 MeV. La quasi-totalité de l'énergie nucléaire récupérable provient de l'énergie cinétique de ces deux produits de fission.

Ces ions de forte charge et très énergétiques, dits ions lourds, ont des processus d'interactions complexes avec la matière. Deux types principaux d'interactions sont activés selon leur vitesse propre, c'est-à-dire selon leur énergie. Au début de leur parcours, l'énergie de ces ions lourds est élevée et leur vitesse est commensurable avec la vitesse des électrons du cortège de chaque atome. Il y aura donc une interaction essentiellement avec les électrons ; on parlera de freinage électromagnétique qui donne lieu à une très forte ionisation sur le parcours suivi par ces ions. Ce freinage électromagnétique ne conduit que très rarement à des dommages observables dans les métaux, mais fréquemment dans les oxydes ou les céramiques : les traces latentes. Leur mode de formation est encore objet de discussions et fait intervenir des mécanismes de répulsion coulombienne ou le développement d'une pointe thermique sur le parcours.

Lors de ce freinage électromagnétique, la perte d'énergie dépend de la vitesse réduite de l'ion incident, à comparer avec la vitesse des électrons de l'atome cible, de numéro atomique Z_2 . Pratiquement, on compare la vitesse de l'ion à celle de l'électron 1s de l'atome d'hydrogène isolé (vitesse de Bohr) : $v_e = e^2/\hbar \approx 2,2 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$.

Pour les fortes énergies (vitesse de l'ion incident $v_1 \gg Z_1^{2/3} v_e$), où l'atome incident a perdu tous ses électrons et peut être considéré comme un ion de charge ponctuelle égale à $Z_1 e$, la perte d'énergie le long du parcours, $\frac{\partial E}{\partial x}$, diminue avec l'énergie de l'ion ainsi qu'exprimé dans l'approximation non relativiste de la formule de Bethe :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{\text{elect}} = N_A \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} Z_2 \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{I} \right)$$

où N_A est la densité atomique et I le potentiel moyen d'ionisation des atomes de la cible ($I \approx 10 \text{ eV} \cdot Z_2$).

Aux énergies intermédiaires des ions incidents, il y a compétition entre les processus d'ionisation et de capture des électrons. L'ion n'est plus totalement épluché. Sa charge étant plus faible, le pouvoir d'arrêt devient inférieur à celui décrit par la formule de Bethe. Le pouvoir d'arrêt électronique dE/dx_e passe par un maximum, dit pic de Bragg.

Pour les faibles énergies ($v_1 \ll Z_1^{2/3} v_e$), on doit considérer les interactions entre les électrons des atomes cible et incident, leurs nuages respectifs se recouvrant pour former une quasi-molécule, avec un réarrangement temporaire des orbitales électroniques, au cours de l'interaction. La perte d'énergie croît linéairement avec la vitesse de l'ion. L'approche de Lindhard et Scharff est la plus classique :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{\text{elect}} = -8\pi e^2 a_0 N_A Z_1^{1/6} \frac{Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{3/2}} \frac{v_1}{v_e}$$

où $a_0 = \hbar / mc^2 \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

Le bilan de perte d'énergie électronique, pour un ion xénon dans l'aluminium est présenté en figure 3.1. On peut y remarquer les écarts faibles qui existent entre diverses approches théoriques du pouvoir d'arrêt électronique.

En fin de parcours, pour des énergies bien plus faibles, l'interaction entre l'ion incident et les atomes de la cible conduit à des chocs dits nucléaires (ou élastiques). Chaque

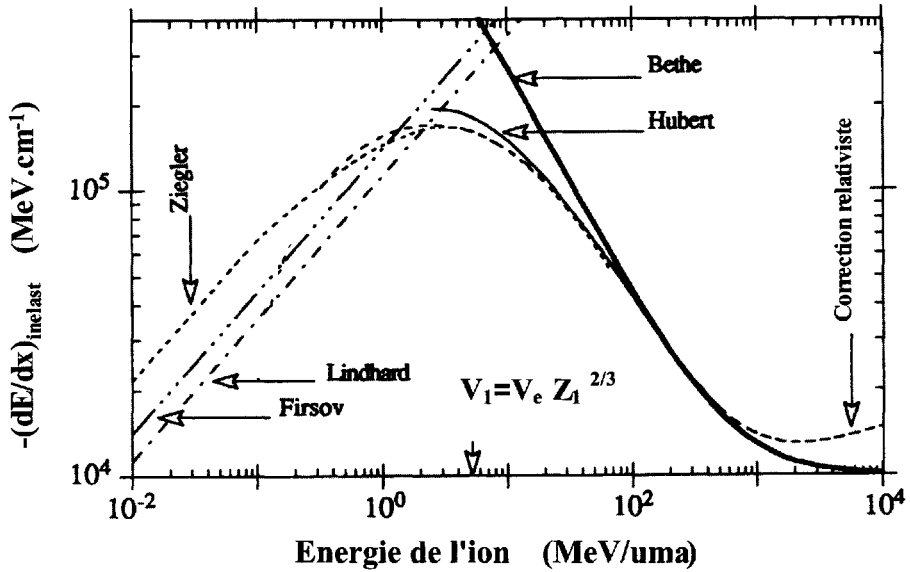


Figure 3.1. Contribution du freinage électromagnétique pour un ion xénon dans l'aluminium en fonction de l'énergie de l'ion incident, selon diverses approches de modélisation des interactions.

atome garde son cortège électronique, mais leur recouvrement partiel conduit à une répulsion électrostatique. On pourra, en première approximation, utiliser un potentiel d'interaction coulombien. La perte d'énergie nucléaire obtenue s'exprime alors par :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{\text{nuc}} \approx N_A \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^4}{m_2 v_1^2} \ln \left(\frac{2 \sqrt{a^2 + \left(\frac{r_{m0}}{2} \right)^2}}{r_{m0}} \right)$$

où a est le rayon de l'atome et r_{m0} le diamètre de collision, défini par :

$$r_{m0} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_1} \frac{m_1 + m_2}{m_2}$$

Cette approche a fait l'objet de diverses améliorations pour intégrer l'impact de l'écrantage des charges des ions par le nuage de chaque atome, ainsi que la densité non uniforme des charges dans le nuage des ions. La figure 3.2 présente les pertes d'énergies nucléaires pour des approches variées.

Le bilan global va permettre de mettre en évidence la séparation nette entre le domaine du freinage nucléaire et celui du freinage électronique. De façon pratique on utilise maintenant des logiciels qui intègrent les divers processus de perte d'énergie. Ceux-ci seront décrits en fin de chapitre (section 4). À titre d'exemple, la figure 3.3 montre ainsi les pertes d'énergie nucléaire et électronique pour divers ions interagissant avec l' UO_2 .

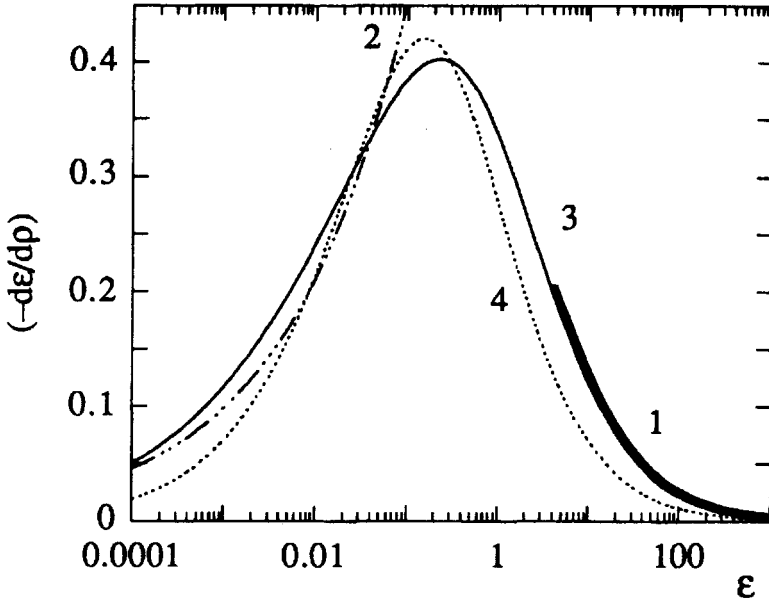


Figure 3.2. Perte d'énergie nucléaire en fonction de l'énergie réduite à la masse volumique ρ de l'ion incident. 1: Potentiel coulombien ; 2: Potentiel puissance ; 3: Expression de Biersack ; 4: Potentiel de Molière. L'unité d'énergie réduite ϵ est définie par :

$$\epsilon = E_1 \left(\frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right).$$

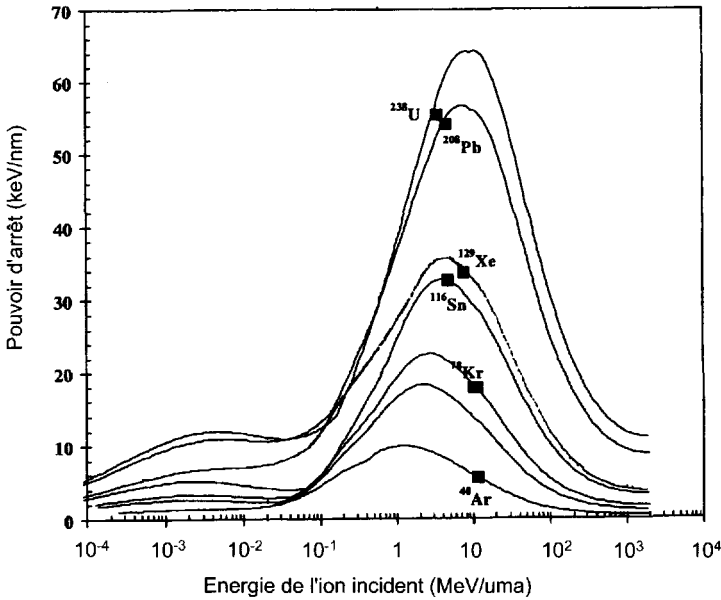


Figure 3.3. Perte d'énergie nucléaire (à faible énergie) et électronique (à forte énergie) en fonction de l'énergie réduite de divers ions dans l' UO_2 .

Lors de l'interaction nucléaire, il y a transmission d'énergie cinétique et partage de cette énergie entre l'ion incident et l'atome choqué. L'énergie transmise moyenne est déduite des sections efficaces partielles d'interaction $\sigma(\theta)$ et de l'énergie transmise maximale $T_{\max}$.

$$T_{\max} = 4 \frac{m_i \cdot m_c}{(m_i + m_c)^2} E_n$$

Dans le cas d'interactions en potentiel de sphères dures, tous les angles de diffusion sont équiprobables et l'énergie moyenne transmise est donnée par : $T_{\text{moyen}} = 1/2 T_{\max}$

Dans le cas de potentiels plus réalistes, ce n'est plus exactement le cas et :

$$\bar{T} \neq \frac{T_{\max}}{2}, \text{ généralement } \bar{T} < \frac{T_{\max}}{2}$$

Or, comme les masses de l'atome cible et de l'ion incident sont proches, les énergies transmises sont importantes, et l'atome choqué pourra lui-même transmettre une énergie importante à d'autres atomes. De proche en proche, on induira une cascade de déplacements. Celle-ci sera détaillée à la section 2.3.

2. Le dommage élémentaire

2.1. Les ionisations

2.1.1. Effets des ionisations sur les matériaux à liaison covalente

Pour les matériaux à liaison covalente comme les polymères, une ionisation se traduit par l'éjection d'un électron. Si cet électron provient d'une orbitale de liaison, il y a perte d'un électron de liaison et formation d'une liaison pendante et donc une dégradation du matériau. S'il appartient à une orbitale de cœur, il est immédiatement compensé par un électron périphérique, et le résultat final est identique. Les polymères résistent donc très rarement à des doses élevées d'irradiation ionique ou photonique. Cependant cet effet peut être utilisé pour des applications particulières. Un léger échauffement d'un polymère irradié aux γ induira, par agitation thermique, la possibilité de recréer des liaisons entre sites à liaison pendante. Cette opération, conduisant à une réticulation, est utilisée pour développer les films thermorétractables utilisés, par exemple, pour les emballages grand public.

2.1.2. Effets des ionisations sur les matériaux à liaison ionique

Lors d'une ionisation, l'éjection de l'électron se traduit localement par une modification de la charge électrique. L'équilibre des interactions électrostatiques est modifié et la liaison entre atomes perturbée. Il s'ensuit une dégradation du matériau. Lorsque la densité de tels défauts est faible, la modification de charge locale se traduit, au niveau atomique,

par une modification des efforts de rappel pour tout déplacement d'atomes. La fréquence de vibrations de l'atome où est localisé le défaut de charge est modifiée, et peut conduire à une absorption de photons dont la fréquence se situe dans le visible. On observe ainsi que du verre, oxyde de silicium à liaison ionique, s'assombrit continûment sous irradiation γ . Ceci est lié à l'éjection d'électrons de liaison qui passent dans la bande de conduction. On peut restaurer la transparence du verre en l'insolant avec un flux de photons de moyenne énergie, par exemple à l'aide d'une lampe à ultraviolets. Dans le cas de déplacements atomiques décrits ci-après, l'absence d'un ion et les défauts de charge locaux associés, donnent naissance à un centre coloré (centre F, de l'allemand *Farbe*). Celui-ci peut être neutre ou chargé (F^- , F^+ , F^0)

Dans le cas des matériaux ioniques, comme les oxydes qui sont souvent utilisés comme isolants (alumine, magnésie), l'irradiation par les photons peut conduire à la perte du caractère isolant du matériau. Sous l'effet des interactions photons-électrons, des électrons sont éjectés de leurs orbitales liées aux ions et passent dans la bande de conduction. Ce phénomène est totalement réversible et n'existe que lors de la présence du flux de photons. Dès que la source de rayonnement γ n'est plus active, le matériau ionique retrouve ses propriétés isolantes. Ce phénomène est appelé la photo-électroconduction. On peut observer en figure 3.4 l'augmentation linéaire de la conductivité avec l'intensité du dépôt d'énergie due aux photons γ . Il s'ensuit une dégradation de l'isolation électrique sous flux intense.

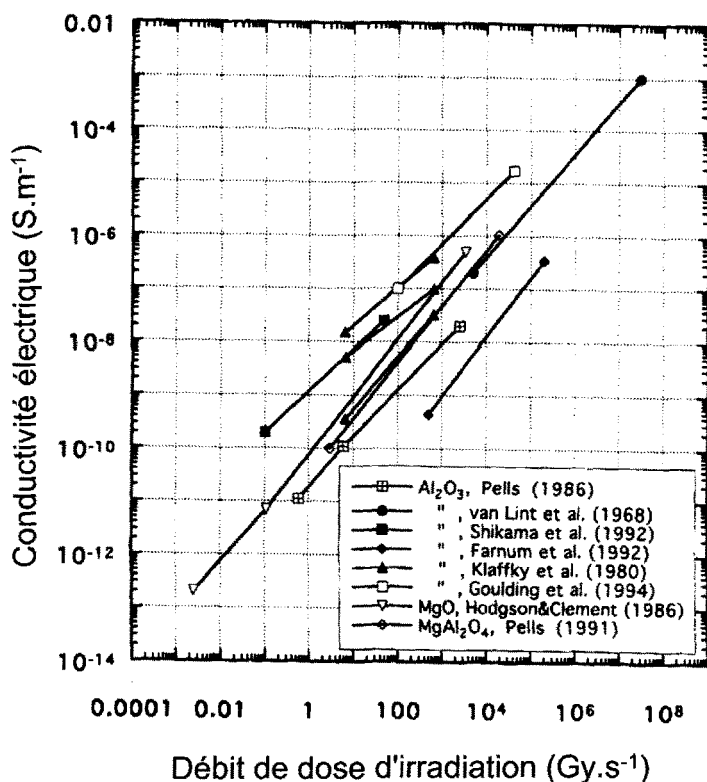


Figure 3.4. Photo-électroconduction induite par irradiation γ dans des céramiques oxydes.

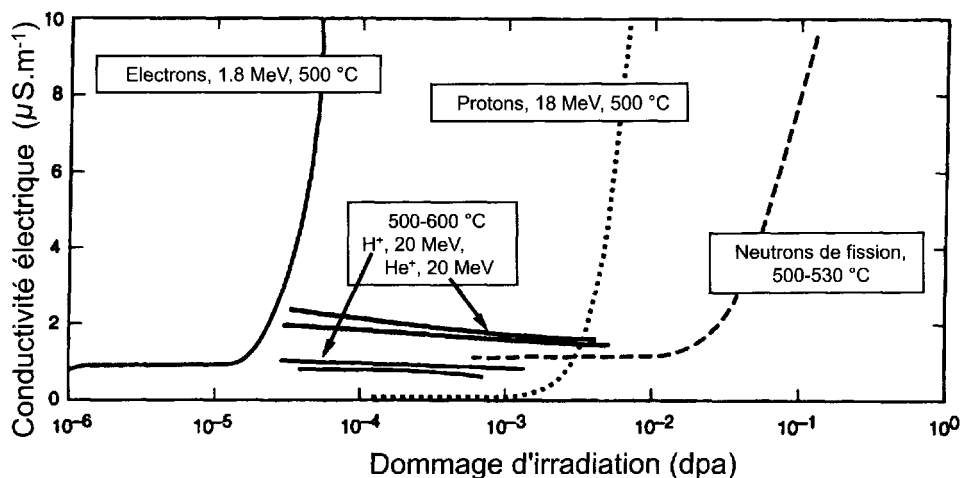


Figure 3.5. Dégradation de la résistivité induite par irradiation aux neutrons dans des céramiques oxydes.

Ce phénomène est différent de la dégradation du comportement électrique des céramiques isolantes sous irradiation. Dans ce cas, c'est le dommage induit par les déplacements atomiques (décrit dans le paragraphe suivant) qui conduit à une perte de résistivité électrique significative après quelques fractions de dpa. Il est illustré en figure 3.5. Ce phénomène n'est que partiellement réversible par un recuit du matériau.

Pour les métaux, la relaxation électronique est très rapide et des électrons de la bande de conduction viennent combler le défaut de charge locale. Ceci se déroule en 10^{-15} secondes, durée courte devant les périodes de vibration des atomes du réseau cristallin qui, eux, ont une fréquence propre de 10^{13} Hz. En dehors de la vibration de réseau (échauffement), l'effet des ionisations sur les métaux sera donc quasi inexistant ou très rarement significatif.

2.2. Le transfert d'énergie cinétique et de quantité de mouvement

Lorsque l'énergie transmise à l'atome cible est relativement faible, inférieure à quelques dizaines d'électrons volts, l'atome cible est mis en mouvement mais reste dans son site cristallin, seule l'amplitude de sa vibration augmentant. Par interactions successives sur les atomes environnants, il transmet son énergie cinétique en agitant les atomes adjacents. Cette augmentation locale de la vitesse des atomes correspond à une agitation thermique. Il s'agit donc d'un échauffement local.

Lorsque l'énergie transmise est supérieure à une énergie critique, dite énergie seuil de déplacement E_d , de l'ordre de 25 eV, l'atome cible peut quitter son site cristallin. On aura alors, à la place de l'atome choqué, une absence d'atome, c'est-à-dire une lacune. L'atome qui a été éjecté de son site va choquer petit à petit sur son parcours divers atomes et finalement ne plus avoir assez d'énergie cinétique pour poursuivre son déplacement. Il s'insère au sein du réseau sous forme d'un atome interstitiel. On a alors créé une paire de Frenkel, constituée d'une lacune et d'un interstitiel (Figure 3.6).

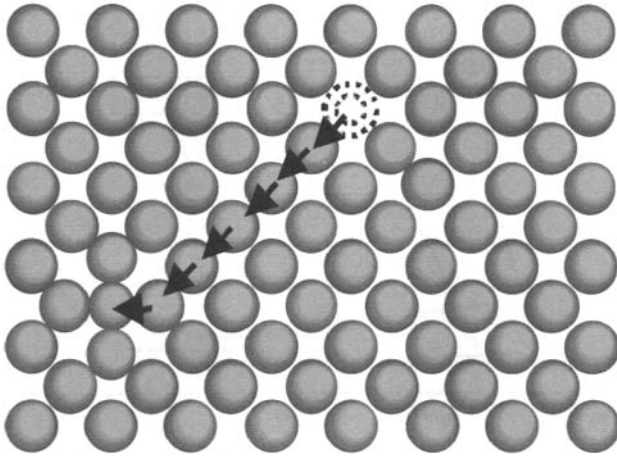


Figure 3.6. Formation d'une paire lacune-interstitiel (paire de Frenkel) par déplacement focalisé d'un atome.

Si l'énergie transmise est très grande devant l'énergie seuil de déplacement, E_d , l'atome éjecté va prendre le nom d'atome primaire (pka, de l'anglais *primary knocked-on atom*). Comme cet atome a une énergie importante, et qu'il est de masse équivalente aux atomes qui l'entourent, il va transférer par chocs successifs son énergie aux atomes adjacents. En moyenne, à chaque choc, chaque atome transfère la moitié de son énergie. Il y a partage des énergies entre un atome cible et un atome incident. On réalise ainsi une cascade de déplacements.

2.3. Le développement d'une cascade de déplacements

On pourra tout d'abord remarquer que lorsqu'un neutron rapide a choqué un atome, il lui a transmis une énergie toujours faible devant son énergie initiale. Le neutron incident repartira donc avec une énergie largement suffisante pour recommencer plus loin le processus de réalisation d'un primaire (pka). Au cours de son histoire, chaque neutron induira donc des séries de cascades séparées les unes des autres. La fréquence avec laquelle de telles cascades apparaissent est directement liée à la section efficace de diffusion élastique des neutrons par les atomes cibles. Par contre, à l'intérieur des cascades, les fréquences de collision entre atomes incidents et atomes cibles dépendent de la section efficace d'interaction entre ces deux atomes, qui est bien plus grande. Les cascades sont distantes les unes des autres mais la cascade elle-même est très compacte.

Une cascade déclenchée par un neutron rapide est induite par un ion d'énergie E_0 de quelques dizaines, voire de quelques centaines de keV. L'ion incident choque un premier atome, un atome adjacent, et lui transmet en moyenne la moitié de son énergie (Figure 3.7). Ils se répartissent donc entre eux l'énergie incidente E_0 , soit en moyenne $(E_0/2)$. Le processus est répétitif tant que l'énergie transmise, ou l'énergie résiduelle d'un atome, est supérieure à l'énergie seuil de déplacement. Lorsque cette énergie est inférieure à l'énergie $2 E_d$, les atomes peuvent encore se déplacer, mais ne peuvent plus mettre en mouvement de nouveaux atomes dans la cascade et la cascade devient figée. On en déduit facilement le nombre d'atomes déplacés dans une cascade, $n = E_0/(2 E_d)$. En réalité, le

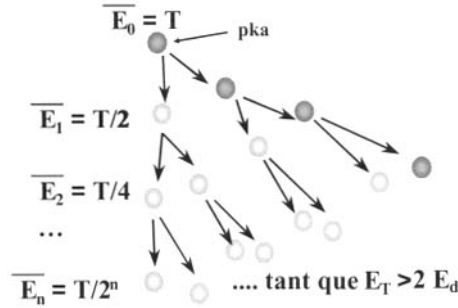


Figure 3.7. Formation d'une cascade de déplacement à partir d'un primaire d'énergie initiale E_0 .

nombre d'atomes déplacés est légèrement inférieur dans la mesure où, si un ion particulier a une énergie légèrement supérieure à $2 \times E_d$, le partage des énergies lors du choc suivant a peu de chance de donner deux fois une énergie supérieure à E_d . Il n'y aura plus qu'un atome déplaçable. Un facteur correctif, de l'ordre de 0.8, est donc rajouté pour cette évaluation du nombre d'atomes déplacés. Cette description d'une cascade est connue comme l'approche NRT (Norgett, Robinson, Torrens (1975)).

Les méthodes de modélisation par dynamique moléculaire, qui seront détaillées au paragraphe 4.2, ont permis récemment de mieux comprendre la dynamique d'une telle cascade. On s'aperçoit en particulier que si le nombre initial de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels, est approximativement égal à ce qu'indiquait une telle approche, il apparaît très rapidement de nombreuses recombinaisons entre lacunes et interstitiels au sein même de la cascade. Le nombre de défauts survivants, après quelques picosecondes, est très largement inférieur au nombre initial d'atomes déplacés.

2.4. Le nombre d'atomes déplacés dans une cascade

Deux quantités permettent de caractériser ce qui se passe dans une cascade : le nombre d'atomes déplacés, généralement ramenés pour une irradiation de longue durée au nombre d'atomes totaux, exprimés en dpa (*déplacement par atome*) ou le nombre d'atomes qui ont été déplacés de leur site mais sont revenus sur un site du réseau cristallin (rpa, pour *remplacement par atome*). La figure 3.8 donne une illustration de l'évolution au cours des premières picosecondes d'une cascade de déplacement dans un cristal de fer pour un ion incident de 15 keV. Le nombre d'atomes déplacés est de plusieurs centaines et le nombre d'interstitiels ou de lacunes survivantes est de l'ordre de la dizaine. On remarque dans cette figure l'existence de séquences où des atomes se sont déplacés le long de lignes cristallographiques particulières. Il s'agit de séquences de focalisation.

On peut en effet démontrer que, si des atomes sont légèrement séparés les uns des autres et si la première interaction a lieu approximativement dans la direction de l'alignement, une condition assez simple sur les écartements et le diamètre permet d'assurer que, de proche en proche, la direction de transmission des énergies et quantités de mouvements se rapproche de la direction de l'alignement.

Cependant tous les défauts créés ne contribuent par nécessairement au dommage à long terme ; en effet, même pendant la cascade, il y a recombinaison. Ainsi, la figure 3.9 permet

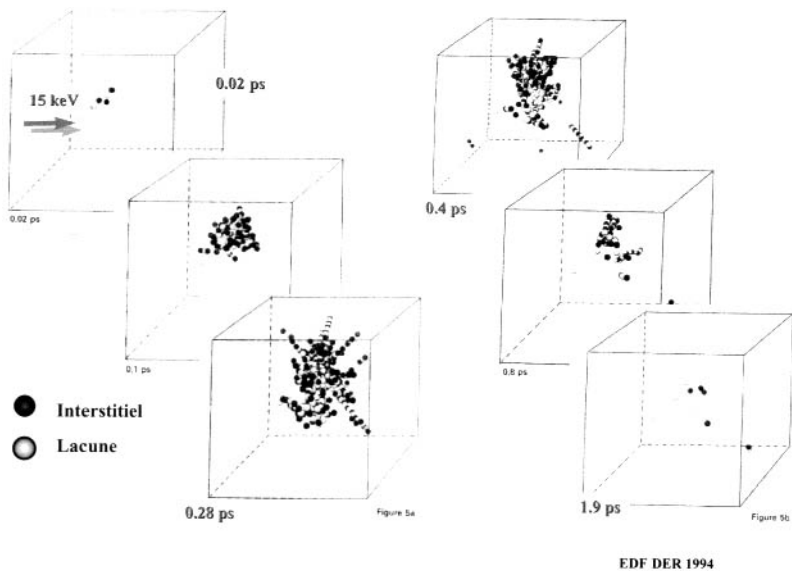


Figure 3.8. Évolution au cours des premières picosecondes d’une cascade de déplacement dans un cristal de fer pour un primaire d’énergie initiale $E_0 = 15$ keV.

de visualiser que le nombre de défauts ponctuels survivants obtenu par calcul en dynamique moléculaire est effectivement plus faible que le nombre déduit de l’approche NRT.

L’énergie seuil de déplacement des atomes dans le réseau cristallin dépend fortement de l’orientation. Ainsi pour le cuivre, suivant que l’on éjecte l’atome dans une direction de faible densité comme l’arête du cube ou dans une direction très dense comme la diago-

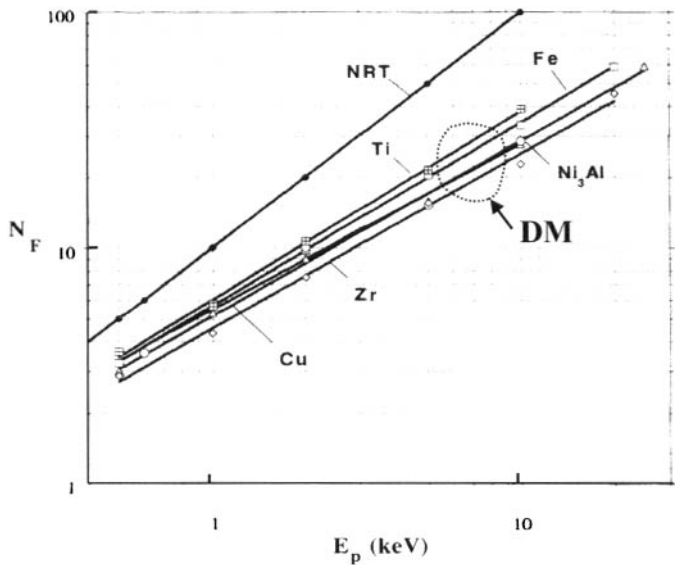


Figure 3.9. Comparaison du nombre d’atomes déplacés calculés par dynamique moléculaire (DM) par évaluation de type NRT, en fonction de l’énergie du primaire (E_p).

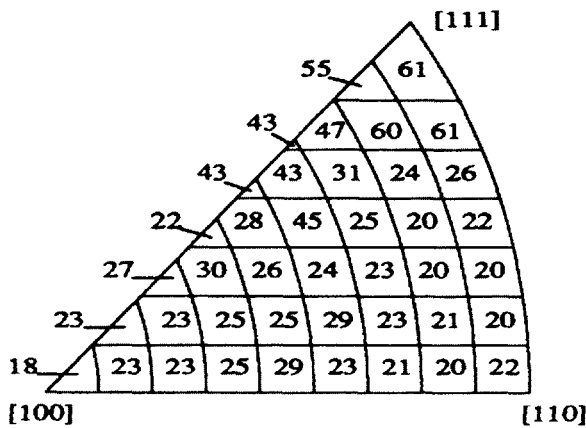


Figure 3.10. Variation de E_d pour le cuivre en fonction de la direction prise par l'atome éjecté.

nale principale, l'énergie seuil de déplacement varie de 18 à 60 eV environ. Ces valeurs de E_d sont illustrées dans la figure 3.10. Pour les métaux, la valeur de 25 eV est généralement utilisée et relativement correcte. Le tableau 3.1 donne les valeurs d'énergie seuil de déplacement pour divers matériaux. On retiendra 25 eV pour les métaux mais, dans les composés intermétalliques ou les oxydes, on remarquera que chaque ion a sa propre énergie seuil de déplacement. L'atome le plus facile à déplacer n'est pas toujours l'anion ou le cation.

Tableau 3.1. Valeurs de E_d pour divers matériaux et systèmes cristallins.

Matériaux	E_d (eV)	Matériaux	E_d (eV)
C (graphite)	28-31	SiC	45-90
C (diamant)	80	MgO	64(Mg) 60 (O)
Si	11-22	Al ₂ O ₃	18(Al) 76 (O)
Ge	12-30	MgAl ₂ O ₄	56(O)
GaAs	9(Ga) 9(As)	ZnO	40(Zn) 57(O)
ZnS	10(Zn) 15(S)	UO ₂	40(U) 20(O)
CdS	7(Cd) 9(S)	BeO	76(O)
Cu*	19 (29)	Fe*	17 (44)
Al	19 (27)	Mo*	33 (65)
Ni	23 (33)	Zn*	19 (29)
Pt*	33 (44)	Au	35 (49)

* Mesures faites sur monocristaux ; valeurs minimales et (moyennes).

2.5. Le taux de création de défauts

Pour connaître le taux de création de défauts, on évaluera d'abord le taux de primaires, G_p , induits par le flux de neutrons, ϕ , pour l'énergie desquels on connaît la section efficace d'interaction élastique, σ_{dif} , tout en recherchant l'énergie moyenne du pka, $\bar{E}_T$.

$$G_p = N \sigma_{\text{dif}} \phi = \frac{\rho N}{A} \sigma_{\text{dif}} \phi \quad \bar{E}_T = E_n \frac{2(m_c m_n)}{(m_c + m_n)^2}$$

où N est le nombre d'atomes par unité de volume, ρ la masse volumique, N le nombre d'Avogadro et A la masse atomique. Chacun de ces chocs primaires induit une cascade, pour laquelle on déduira le nombre d'atomes déplacés, n_p .

$$n_p = \frac{0,8 \bar{E}_T}{2 E_d}$$

Dans l'expression précédente, le facteur 0,8 a pour origine la prise en compte des dissymétries de fin de branches.

Le produit du nombre de primaires et du nombre d'atomes déplacés dans une cascade, normalisés au nombre total d'atomes dans le volume considéré, donne la valeur du dommage en dpa, selon l'approche NRT.

Pour du gainage en zirconium du combustible dans un réacteur REP, les valeurs typiques sont les suivantes :

flux rapide ($E > 1$ MeV) : $\phi = 5 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (nombre de neutrons par centimètre carré par seconde),

$$\sigma_{\text{dif}} = 3 \text{ barns}, A = 92, \rho = 6,5 \text{ g cm}^{-3},$$

soit un taux de création de primaires de $G_p = 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, ayant une énergie moyenne de $\bar{E}_T = 22 \text{ keV}$. Ils induisent des cascades de $n_p = 350$ atomes déplacés, soit un taux de dommage $G_{\text{DP}} = G_p \cdot n_p / N = 5 \cdot 10^{-8} \text{ dpa s}^{-1} = 1,5 \text{ dpa an}^{-1}$.

Dans les autres composants des réacteurs, on retiendra les chiffres suivants. Dans les réacteurs à neutrons thermiques, le dommage est : pour la gaine combustible de 2 à 5 dpa an⁻¹, pour la cuve de 3 à 5 $\cdot 10^{-3}$ dpa an⁻¹. Pour les réacteurs rapides, la gaine reçoit une dose de l'ordre de 100 dpa an⁻¹, mais la cuve, bien plus distante du cœur, ne reçoit pratiquement aucun neutron. Des calculs détaillés sur tout le spectre d'énergie des neutrons en cœur de réacteurs donnent un dommage de 1 dpa pour une fluence ($E > 1$ MeV) de 6,5 $\cdot 10^{20} \text{ n cm}^{-2}$ en REP et REB et 3,6 $\cdot 10^{20} \text{ n cm}^{-2}$ en RNR.

Pour chaque défaut ponctuel créé, le matériau stocke une énergie correspondant à la somme de l'énergie de l'interstitiel et de l'énergie de la lacune, soit quelques eV pour chaque paire de Frenkel. Si rien ne se passe dans le matériau, l'énergie interne du matériau augmente avec le temps, au point de le rendre intrinsèquement instable. Divers processus limitent la concentration en défauts ponctuels : au cours de l'irradiation, il peut y avoir recombinaison entre les défauts d'espèces opposées ou bien agrégation de défauts ponctuels d'une espèce donnée en défauts plus complexes. L'évolution des défauts ponctuels au cours du temps, leur mode de disparition ou de recombinaison, objet de la section suivante, aura éventuellement un impact sur les propriétés d'emploi.

3. L'évolution des défauts ponctuels au cours du temps

3.1. Les modes de recombinaison des défauts ponctuels

3.1.1. La recombinaison élastique

Lorsque deux défauts de types opposés, lacunes et interstitiels, se retrouvent au voisinage l'un de l'autre, la configuration de l'arrangement atomique local peut être instable. Tout mouvement d'un atome proche de la lacune peut permettre la disparition de l'interstitiel au dépend de la lacune. Le volume dans lequel une telle recombinaison peut avoir lieu, appelé volume de recombinaison élastique, est de l'ordre de quelques centaines d'atomes. Il est généralement assez anisotrope. Il s'étend plus loin dans les directions cristallographiques principales. Cette recombinaison élastique ne fait pas intervenir de diffusion. Elle est athermique et a lieu en quelques vibrations de réseau. La figure 3.11 donne une illustration d'une recombinaison élastique et du volume de recombinaison correspondant, dans le cas simple d'un cristal cubique. Dans le cas d'un composé défini, cette recombinaison peut être à l'origine d'un désordre chimique (Chapitre 4, section 5).

Dans le cas général, les défauts ponctuels vont se recombinaison en se déplaçant sur des grandes distances. Il y aura recombinaison après diffusion. La diffusion des interstitiels étant très rapide devant celle des lacunes, ce sont essentiellement les interstitiels qui vont rencontrer les lacunes.

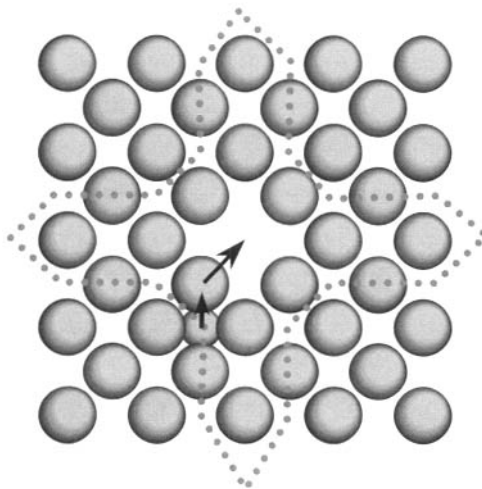


Figure 3.11. Recombinaison élastique d'une paire de Frenkel à l'intérieur du volume de recombinaison.

3.1.2. La disparition des défauts ponctuels sur les puits

Dans leurs mouvements, les défauts ponctuels peuvent rencontrer des défauts cristallins sur lesquels ils vont disparaître. C'est en particulier le cas sur les dislocations, les interfaces, les joints de grains ou les surfaces de cavités. Dans le cas des dislocations (figure 3.12), l'arrivée d'un interstitiel au voisinage d'une dislocation se traduit par une interaction dépendante de la position relative de l'interstitiel et de la dislocation.

Cette interaction est toujours attractive dans une région particulière de l'espace. La lacune ou l'interstitiel disparaîtront sur la ligne de dislocation. Le déplacement correspondant de la dislocation est appelé montée. La montée est obtenue par avancé horizontale, le long de la ligne de dislocation, de décrochements d'un niveau atomique, où viennent se placer les interstitiels, induisant un mouvement vertical (Fig. 3.12)

De la même manière, les interfaces, joints de grains, surfaces libres ou surfaces de cavités sont des sites sur lesquels les défauts ponctuels peuvent disparaître.

3.1.3. L'agrégation des défauts ponctuels

Enfin, les défauts ponctuels peuvent s'agréger entre eux. Deux lacunes se rencontrant formeront une bilacune, défaut moins énergétique que la somme des deux lacunes, mais moins mobile. De proche en proche, des lacunes vont pouvoir s'agglomérer. Au cours de ce processus d'agglomération, deux configurations sont envisageables : une configuration tridimensionnelle donnant naissance à une cavité ou une configuration plane sous forme d'un disque. Le bilan énergétique de la formation de ces deux défauts permet de montrer que la formation de disques de lacunes, c'est-à-dire une boucle de dislocation lacunaire, est énergétiquement plus favorable que la formation de cavités. Ces dernières ne s'amorcent qu'en cas de formation *in situ* de gaz, généralement de l'hélium par réaction (n, α). En ce qui concerne les interstitiels, leur agglomération ne peut avoir

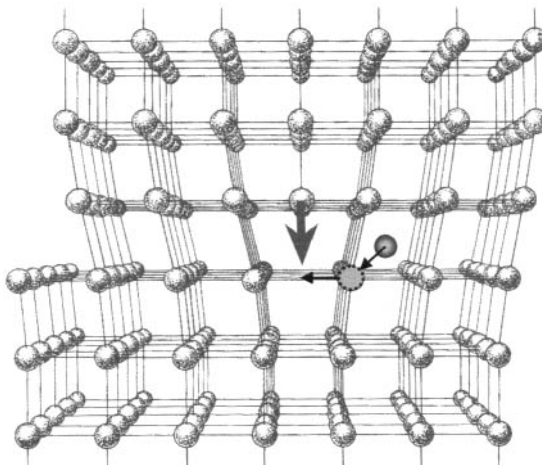


Figure 3.12. Montée d'une dislocation par condensation d'interstitiels sur la ligne.

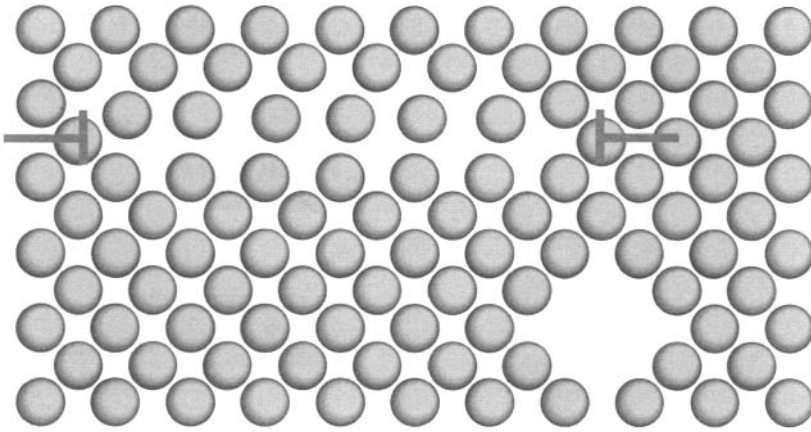


Figure 3.13. Formation, par agrégation de lacunes, d'une boucle lacunaire ou d'une cavité.

lieu que sous forme de disques d'interstitiels. On obtiendra alors des boucles de dislocation interstitielles. On a pu montrer récemment que ce type de défaut se forme à l'intérieur des cascades au tout début des effets d'irradiation. La figure 3.13 donne une illustration de l'agrégation de lacunes sous forme de boucles lacunaires ou de cavités.

3.2. La cinétique de recombinaison

En vue de connaître la concentration en défauts ponctuels C_i et C_l , et leurs évolutions au cours du temps, il est nécessaire de résoudre les équations différentielles suivantes :

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = G + D_l \nabla^2 C_l - K_{l,i} C_i C_l - \sum_{\text{puits}} K_{l,p} C_p C_l$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = G + D_i \nabla^2 C_i - K_{i,l} C_i C_l - \sum_{\text{puits}} K_{i,p} C_p C_i$$

où G est la vitesse de création de défauts ponctuels, C_i , C_l et C_p les concentrations en interstitiels, lacunes ou puits et les K , les efficacités de disparition de ces défauts sur les divers puits. On remarque que la vitesse de création des interstitiels est identique à celle des lacunes, ce qui était attendu, et que les deux équations sont couplées, dans la mesure où le deuxième terme de chaque équation fait intervenir la concentration de l'espèce opposée, dans le cadre de la recombinaison lacune-interstitiel. Les troisièmes termes correspondent à la disparition des défauts ponctuels sur les puits, qui ont été décrits en section précédente. La résolution de ce système d'équation est obtenue, par approximations selon des étapes successives (Figure 3.14).

Au début de l'irradiation, la concentration en interstitiels et en lacunes est pratiquement nulle et ces concentrations vont augmenter linéairement avec le temps t , selon l'expression :

$$C_i = C_l = G \cdot t$$

Au temps τ_1 , la concentration en lacunes et interstitiels est telle que l'espace du matériau est recouvert par les volumes de recombinaison centrés autour de chacun des défauts.

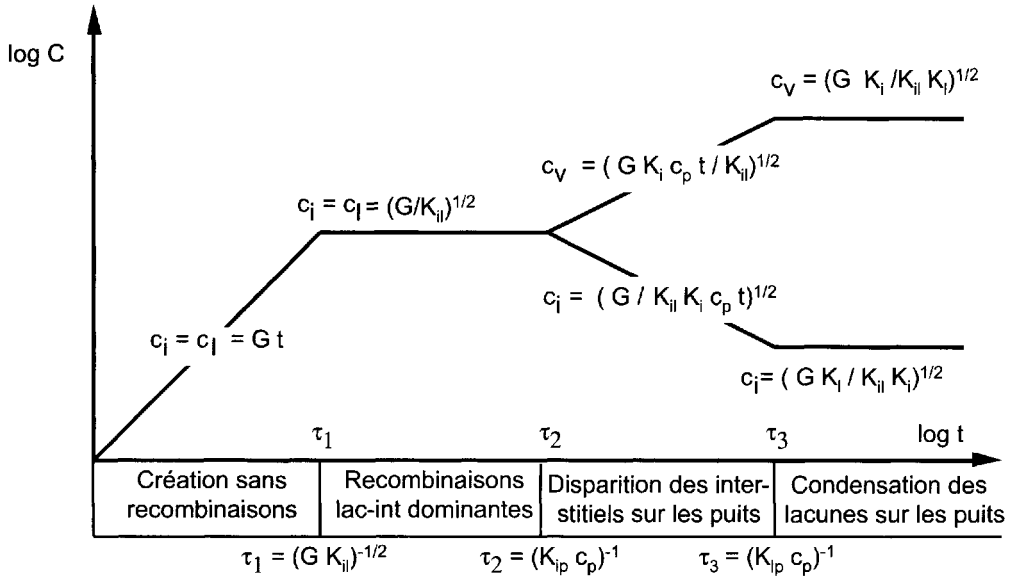


Figure 3.14. Évolution de la concentration en lacunes et interstiels (C_v , C_i) en fonction du temps d'irradiation.

Tout nouveau défaut ponctuel sera donc annihilé par son défaut antagoniste, éventuellement après déplacement par diffusion. La concentration en lacunes et en interstiels est alors constante. On est dans le régime de recombinaison :

$$C_i = C_l = \sqrt{\frac{G}{K_{i,l}}}$$

Comme les défauts lacunes et interstiels n'ont pas les mêmes propriétés, que ce soit pour la diffusion ou pour les interactions avec les dislocations, à partir du temps τ_2 , petit à petit, les interstiels, plus mobiles et d'interaction élevée avec les dislocations, vont disparaître sur les puits fixes que sont dislocations et surfaces. La diminution de la concentration en interstiels rend moins probable l'élimination des lacunes sur ces défauts. Peu à peu, la concentration en lacunes va augmenter, le produit $C_i \times C_l$ restant constant. On arrive alors au temps τ_3 où lacunes et interstiels s'éliminent, à des vitesses différentes, sur les puits fixes. C'est un nouveau régime stationnaire. On remarque que ce nouveau régime stationnaire correspond à une concentration en lacune très grande vis-à-vis de la concentration en interstiels (environ 10^3 à 10^4 fois plus élevée).

L'examen de l'ordre de grandeur des divers paramètres physiques qui déterminent les régimes qui viennent d'être décrits montre que, sous irradiation, on obtient en quelques secondes le régime de recombinaison élastique dominant et en quelques jours le régime correspondant à l'équilibre des concentrations en lacunes, bien plus élevées que celles des interstiels. Compte tenu de cette très forte concentration en lacunes (de l'ordre de 10^{-5}) sous irradiation, on dit abusivement que l'irradiation crée des lacunes. En fait, il y a autant de création de lacunes que d'interstiels, mais ces derniers disparaissent bien plus vite que les lacunes.

4. Méthodes numériques de calcul des dommages d'irradiation

4.1. Calculs par description des collisions individuelles

Pour mémoire, on rappelle que le développement des transferts d'énergie dans une cascade, selon l'approche de Kinching-Pease, développé en section 2.3, est une approche en collision binaire. Elle permet de déterminer de façon globale le nombre de déplacements par atome pour un flux d'irradiation donné qui crée des primaires d'énergie E_0 .

Les simulations par méthode de Monte Carlo consistent à étudier l'évolution d'un ion primaire et des chocs secondaires pris individuellement. Le logiciel de référence pour ce type de calcul est le logiciel SRIM (initialement TRIM) développé par Biersack et régulièrement entretenu par IBM. Il est actuellement téléchargeable pour une version utilisable sous Windows à l'adresse suivante <http://www.research.ibm.com/ionbeams/home.htm#SRIM>

Ce logiciel calcule de façon précise, par des approximations tout à fait satisfaisantes, des interactions électroniques et des interactions nucléaires, les pertes d'énergie d'un ion de masse et d'énergie donnée au sein d'un matériau, éventuellement constitué de plusieurs couches de compositions différentes. De façon simplifiée, il permet aussi d'obtenir rapidement des tables de pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, ainsi que des distances de recul maximales. Un résultat typique, correspondant à un ion Fe de 100 keV dans une matrice de Fe, est donné en figure 3.15. On y remarque le développement de quelques sous-cascades. L'intérêt de ce type de logiciel est la possibilité de visualiser les cascades et sous-cascades en projection 2D. Comme le traitement est relativement rapide, on peut avoir une approche statistique satisfaisante en multipliant le nombre d'ions envoyés sur

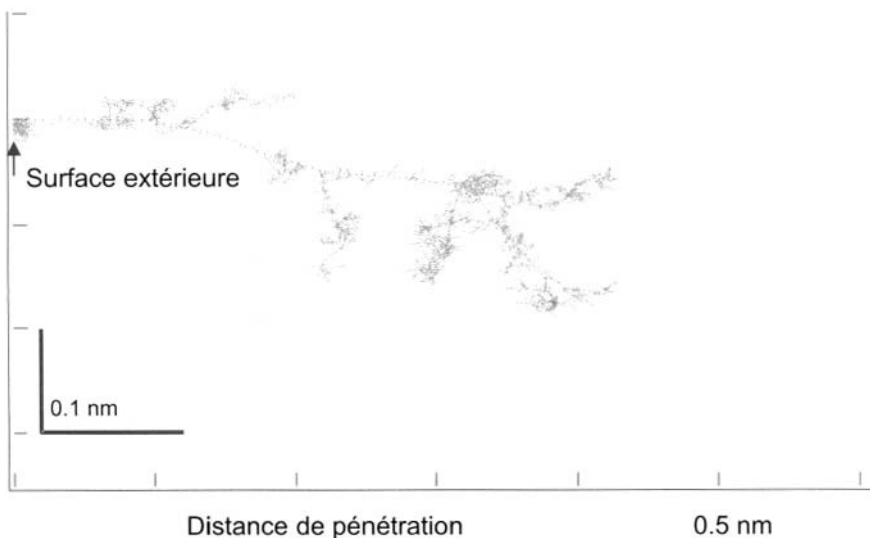


Figure 3.15. Cascade de déplacement induite par un ion Fe de 100 keV dans une matrice de Fe.

la cible. Par contre, comme chaque collision est analysée de façon individuelle, il n'y a pas d'effet de température ni de recombinaison, ni d'évolution au cours du temps de la morphologie de la cascade.

Le logiciel Diane, développé par le CEA, utilise les résultats globaux obtenus pour des ions d'énergie donnée à l'aide de TRIM et les intègre pour obtenir une description générale du dommage d'irradiation pour un flux de neutrons d'énergie donnée. Il est donc plus global et plus général que TRIM, sans en avoir la précision fine. De façon pratique, il est cependant tout à fait acceptable. On trouvera une description de ce logiciel dans la référence : D Simeone et *al.* (1997) Contribution of recoil atoms to irradiation damage in absorber materials, *J Nucl. Mater.*, **246** 206.

Le code MARLOWE [voir le site <http://www.ssd.ornl.gov/Programs/MARLOWE/MARLOWE.html>] est aussi un code fondé sur l'approximation des collisions binaires comme TRIM. Il a cependant la particularité de considérer la position des atomes sur des sites cristallins, alors que TRIM considère que les atomes peuvent être présents en tout point de l'espace. Par ailleurs, les ions peuvent être injectés au sein du matériau et non plus uniquement à la surface comme pour TRIM. Ce programme a été réalisé par le laboratoire d'Oak Ridge. Il est disponible auprès de l'Agence de l'énergie nucléaire de l'OCDE.

4.2. Techniques de dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à résoudre l'équation fondamentale de la mécanique $F = m \cdot \gamma$ entre toute une série d'atomes, quand on connaît les masses m et les interactions entre chaque paire d'atomes. La difficulté est de bien connaître les potentiels interatomiques. On utilise une « boîte » (volume virtuel contenant les atomes dont on calcule les déplacements) suffisamment grande pour que le phénomène étudié ne soit pas perturbé par les bords, et on l'étend à l'infini par des conditions de périodicité au niveau de chaque interface. Typiquement, on utilisera 10^6 atomes pour étudier une cascade induite par un ion de quelques keV. Cette méthode d'étude des cascades de déplacements est limitée à des quantités restreintes de matière étudiée, mais permet une description d'interactions collectives et d'évolutions majeures au sein de la cascade. Elle a permis en particulier de bien séparer les effets de la phase balistique conduisant à toutes les collisions en quelques dixièmes de picosecondes, suivis d'une phase de quelques picosecondes, où la structure de la zone centrale est très perturbée, et enfin, les évolutions de recombinaison des défauts de formation d'amas locaux et en particulier d'amas interstitiels. Enfin, ces techniques de dynamique moléculaire ont permis de montrer l'importance du remplacement entre atomes, en particulier dans les structures ordonnées. La figure 3.9 montre l'écart significatif entre le nombre de défauts survivants déterminés par dynamique moléculaire et ceux qui seraient obtenus par l'approche de Kinching-Pease ou, ce qui revient pratiquement au même, en calcul TRIM.

L'intérêt de la dynamique moléculaire réside dans les développements actuels de l'informatique qui permettent d'envisager des analyses sur des volumes de matériaux de plus en plus importants. D'autre part, on peut étudier des interactions sur des structures complexes, comme les dislocations, voire des mécanismes fondamentaux de métallurgie. Ces domaines de dynamique moléculaire sont appelés à une très forte extension.

4

Dompage d'irradiation et microstructure

Dans ce chapitre, on examinera comment les défauts ponctuels et leurs évolutions ont un impact sur la microstructure des alliages métalliques et leurs propriétés, que ce soit le comportement mécanique ou des évolutions géométriques. Ces phénomènes seront examinés de façon générique avant l'étude d'une série d'applications pour les alliages industriels dans les chapitres suivants.

1. L'évolution des défauts ponctuels

Sous irradiation, la concentration en lacunes augmente fortement. L'évolution de cette concentration induit des impacts considérables sur le comportement des solides sous irradiation, par l'intermédiaire de plusieurs effets. Le premier est une augmentation des phénomènes de transports atomiques. En effet, la diffusion et tous les mécanismes que la diffusion contrôle sont fortement dépendants de la concentration en lacunes. Ainsi l'irradiation induira une accélération de tous les phénomènes impliquant une diffusion (homogénéisation, précipitation...).

1.1. Les boucles de dislocations

Pour les irradiations réalisées dans les conditions de température classique des réacteurs, les interstitiels et les lacunes sont mobiles. Ceux-ci peuvent donc se rencontrer et, s'ils sont de natures opposées, s'annihiler. S'ils sont de même nature, ils vont former des agrégats tels que les bilacunes, trilacunes et les agrégats équivalents pour les interstitiels. Ces agrégats grossissent et forment des **boucles de dislocations** lacunaires ou interstitielles. Ces boucles sont relativement petites et leur densité est assez élevée (diamètre moyen de l'ordre de 10 à 50 nm, pour une densité de 10^{21} à 10^{23} m^{-3}). Par ailleurs les lacunes et interstitiels peuvent migrer, rencontrer les dislocations et y disparaître, ce qui induit une montée des dislocations et donc, comme tout déplacement de dislocations, une déformation de la structure.

Comme les dislocations forment un réseau et sont donc ancrées sous forme de segments, ces segments voient leur longueur augmenter. Au cours de l'irradiation, la densité de dislocations augmente, jusqu'à ce que leur densité soit telle que la résolution micrographique du réseau de dislocations devienne pratiquement impossible. Certaines observations récentes rapportent une disparition du réseau de dislocations à très forte fluence, les détails du mécanisme responsable en restant actuellement quasi inconnu.

Que ce soit par la formation de boucles, ou par la montée de dislocations, le déplacement des dislocations associé à ces condensations de défauts ponctuels se traduit localement par des modifications géométriques (Figure 4.1).

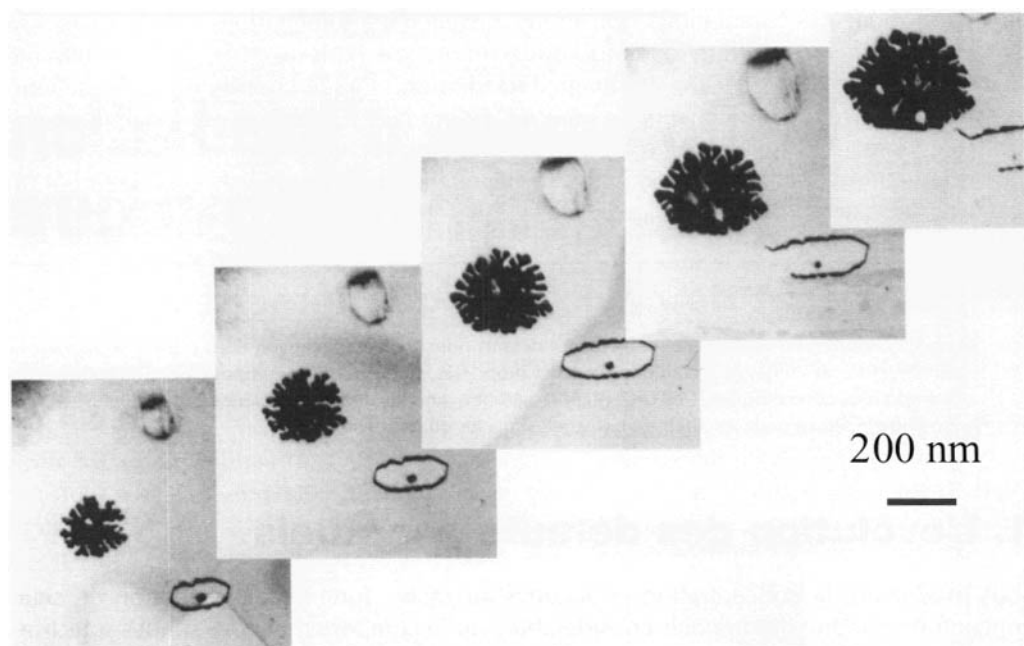


Figure 4.1. Observation *in situ* de la croissance de boucles de dislocation par condensation de défauts ponctuels, lors d'une irradiation aux électrons de 1 MeV.

1.2. Les déformations induites par les boucles

Du point de vue macroscopique, si l'orientation des boucles ou l'orientation du mouvement de montée des dislocations est aléatoire, on obtiendra en moyenne une déformation nulle. Par contre, s'il existe une raison conduisant à une précipitation des boucles ou une montée des dislocations anisotrope, on obtiendra une déformation macroscopique. Deux causes principales peuvent induire une telle anisotropie.

La première cause d'anisotropie peut être liée au matériau, lui-même anisotrope. C'est le cas du zirconium ou d'autres métaux à faible symétrie cristalline. Lors des déformations de fabrication et des traitements thermomécaniques, les cristaux élémentaires, c'est-à-dire les grains, s'orientent préférentiellement selon certaines directions de l'espace. On développe dans le matériau une **texture cristallographique**. À cette texture, pour des cristaux anisotropes, est associée une anisotropie de propriétés. Cette anisotropie induite par la texture induit une anisotropie de condensation et donc de déformation. Le phénomène résultant est une déformation macroscopique de l'élément considéré, par exemple un allongement dans un axe particulier et ce, en l'absence de toute sollicitation appliquée. Ce phénomène a le nom de **croissance**.

La deuxième source d'anisotropie peut être induite par les sollicitations mécaniques. Ainsi sous un effort de traction, les boucles interstitielles vont nucléer dans un plan perpendiculaire à la direction principale de traction. Les boucles lacunaires germeront dans une direction parallèle à l'axe de traction. De même, l'interaction des défauts ponctuels avec les dislocations dépendra de leur orientation relative par rapport aux contraintes appliquées. Les condensations de défauts ponctuels sur les dislocations seront donc

favorisées pour des orientations qui feront travailler les sollicitations mécaniques. On aura ainsi une déformation continue sous irradiation dans le sens de la contrainte appliquée. C'est le mécanisme de **fluage d'irradiation**, dont la contribution à basse température peut être largement supérieure à celle du fluage thermique. Le fluage d'irradiation se caractérise par une vitesse de déformation approximativement linéaire avec la contrainte appliquée. Ce phénomène sera détaillé avec l'analyse du comportement du gainage des réacteurs à eau (Chapitre 6, section 4.3).

2. Formation de cavités et gonflement

Aux températures intermédiaires, de l'ordre de 400 à 500 °C pour les aciers inoxydables, on observe un phénomène de regroupement des lacunes sous forme de cavités. La formation de ces cavités est assistée par la création d'hélium au sein du matériau. Celui-ci provient des réactions de type (n, α) . Ces cavités, de quelques fractions de micromètres de diamètre, sont régulièrement réparties dans le matériau. Leur présence se traduit par une diminution continue de la densité du métal (**gonflement**) et donc par une modification de la géométrie globale de la pièce qui en est constituée. Le gonflement est

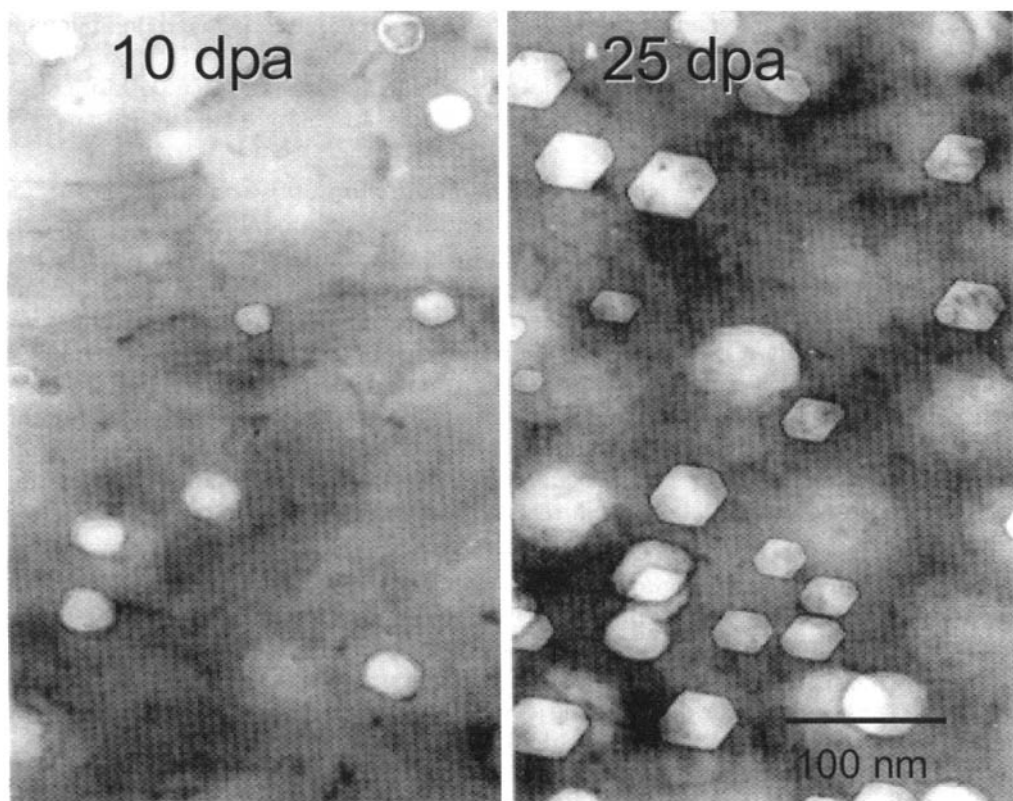


Figure 4.2. Observation de cavités au cours de l'irradiation d'un acier 316 irradié aux électrons de 1 MeV, après dopage en hélium à 150 ppm.

un phénomène limitant des réacteurs à neutrons rapides, dans la mesure où les déformations peuvent atteindre plus de 10 %. Il sera détaillé lors de l'examen du gainage du combustible des réacteurs rapides (Chapitre 6, section 5).

3. Les transports atomiques accélérés par l'irradiation

Parmi les phénomènes de transport modifiés par l'irradiation, un cas important est relatif à une augmentation de la cinétique de retour vers les conditions d'équilibre des alliages métalliques. Ainsi des alliages sursaturés, métastables dans les conditions normales d'emploi, peuvent voir leurs structures évoluer au cours de l'irradiation, pour retourner vers les structures plus proches de l'équilibre thermochimique. Cette précipitation (ou une mise en solution) accélérée par l'irradiation relève des phénomènes attendus en métallurgie et prévisibles à l'aide des diagrammes de phases, mais qui n'étaient pas observable à ces températures pour des raisons cinétiques.

À titre d'exemple, le cuivre est pratiquement insoluble dans le fer. Après une homogénéisation à haute température (600 à 700 °C) et refroidissement brutal, le cuivre est en solution sursaturée dans la ferrite. Il ne pourrait précipiter que lors d'un traitement à haute température (> à 500 °C). Cependant, sous irradiation, cette précipitation peut avoir lieu dès 300 °C. Cette précipitation est partiellement responsable de la fragilisation des aciers de cuve, phénomène qui sera détaillé au chapitre suivant (Chapitre 5, section 1.1).

Il en est de même, pour les alliages zirconium-niobium utilisés dans les cœurs de réacteurs à eau. Le niobium est un élément d'addition du zirconium à faible concentration (1 à 3 %). Il est soluble vers 600 °C à ces concentrations, mais reste très peu soluble à basse température. Lors de la fabrication, le niobium est mis en solution dans le zirconium mais ne peut pas précipiter de façon significative lors des traitements thermiques ultérieurs. Cependant, lors d'une irradiation, le niobium en sursaturation pourra précipiter aux températures d'irradiation sous forme de toutes petites particules riches en niobium. Ce phénomène apparaît dans les alliages zirconium-niobium utilisés pour les tubes de force des réacteurs CANDU, et les gainages Zr 1 % Nb. Le retour vers un état métallurgique plus proche de l'équilibre thermodynamique se traduit d'ailleurs par une amélioration de la résistance à la corrosion de ces alliages après irradiation.

Un autre phénomène important lié aux diffusions des défauts ponctuels est le phénomène de ségrégation induite par l'irradiation. Les défauts ponctuels créés par l'irradiation sont mobiles et diffusent dans les grains pour disparaître sur tous les puits. Parmi ceux-ci, il y a lieu de considérer les joints de grains qui sont des puits relativement efficaces. Lors de la diffusion de ces défauts ponctuels, l'interaction entre les défauts ponctuels et certains éléments d'alliage ou certaines impuretés mineures peut induire un couplage de diffusion. Ceci va conduire à l'observation d'une ségrégation de ces éléments vers le lieu où les défauts ponctuels disparaîtront : ainsi un petit atome s'associera avec un interstitiel, qui l'entraîne vers le joint. À l'opposé, les atomes très mobiles compensent le flux de lacunes qui disparaissent au joint, et

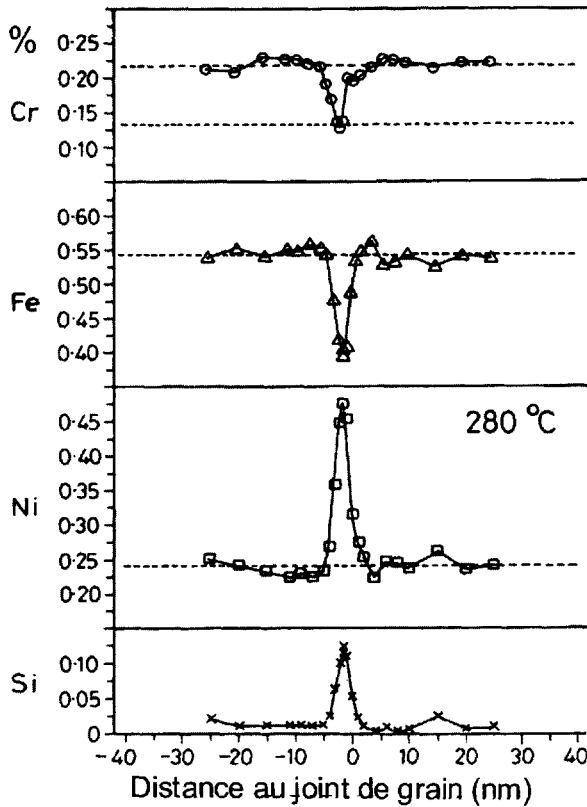


Figure 4.3. Ségrégation intergranulaire dans un acier inoxydable (interne de réacteur REP).

enrichissent le corps du grain (effet Kirkendall inverse). On peut ainsi obtenir un enrichissement significatif, ou un appauvrissement, d'un élément donné ou de plusieurs éléments au niveau des joints de grains (Figure 4.3). Ce phénomène sera repris ultérieurement pour les phénomènes de fissuration intergranulaire des aciers inoxydables (Chapitre 5, section 1.3).

4. Les déplacements des équilibres thermodynamiques

Si l'irradiation peut accélérer le retour à l'équilibre dans certains alliages, d'autres phénomènes peuvent avoir lieu qui entraînent une évolution des conditions d'équilibre thermochimique. Ainsi, dans des conditions où normalement on aurait précipitation ou mise en solution d'un élément particulier, on peut observer sous irradiation un déplacement significatif des température et composition correspondant à l'équilibre des phases. On obtient ainsi un nouveau diagramme de phases sous irradiation. Il faut cependant être attentif au fait que la notion de diagramme de phases et d'équilibre thermodynamique n'est pas applicable aux conditions d'irradiation. En effet, les chocs induits aux atomes et les sauts d'énergie imposés localement par transfert d'énergie

entre atomes et neutrons ou entre ions sont très largement supérieurs aux variations d'énergie induites par l'agitation thermique. L'exploration du minimum d'énergie du système, par les théories de la thermodynamique statistique, visant à préciser les phases à l'équilibre thermodynamique, n'est donc pas adapté aux situations sous irradiation. Sous flux d'irradiation neutronique par exemple, on peut donc voir apparaître de nouvelles phases ou disparaître des phases connues, car le système optera pour un nouvel état de pseudo-équilibre dynamique.

5. Les désordres induits par l'irradiation

Dans le cas des alliages dilués, comme les aciers, le remplacement d'un atome de fer par un autre atome de fer ou, dans les aciers inoxydables, d'un atome de fer par un atome de chrome ou de nickel, n'a pas d'effet spécifique. Le dommage d'irradiation, lors des recombinaisons entre lacunes et interstitiels, ne laissera pas de dommage après cette annihilation. Par contre dans le cas des composés poly-atomiques, du genre AB_2 ou AB , le remplacement d'un atome A par un atome B aura lieu lorsqu'un interstitiel d'un type donné se trouvera à proximité immédiate d'une lacune de l'autre espèce. En effet la somme des énergies de l'interstitiel et de la lacune est plus importante que l'énergie de l'atome positionné dans le site d'une autre espèce chimique, appelé **antisite**. Par ce mécanisme, l'alliage ordonné va peu à peu subir un dommage de désordre, où l'ordre à grande distance entre les atomes de type A et B se trouve détruit et où l'on obtient une organisation aléatoire, sur les sites cristallins, des atomes A et B. Ce désordre chimique peut modifier les propriétés de cohésion du matériau et conduire soit à des transformations de phases, soit à une éventuelle amorphisation.

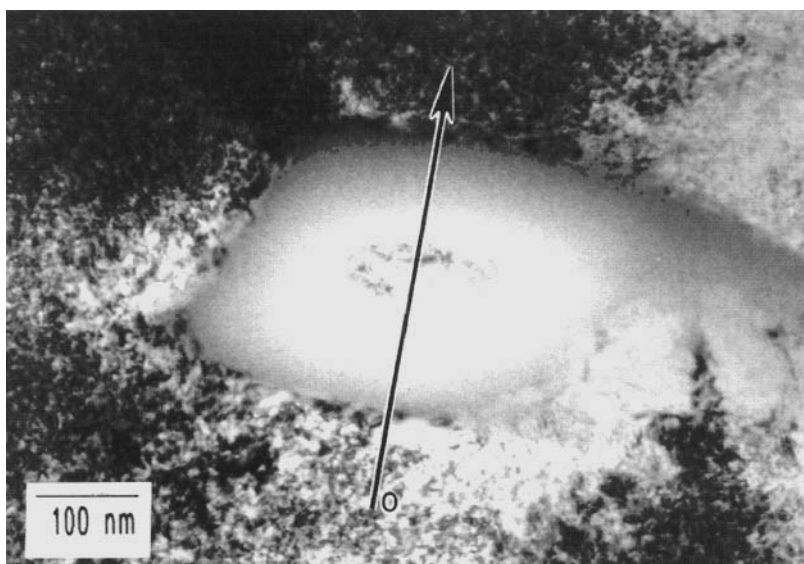


Figure 4.4. Transformation amorphe d'un inter-métallique Zr (Fe, Cr)₂ sous irradiation.

À titre d'exemple, la figure 4.4 montre un composé intermétallique $Zr (Fe, Cr)_2$ qui devient peu à peu amorphe, en partant de l'interface précipité matrice. Ce phénomène est en partie responsable de la dégradation de la résistance à la corrosion de ces alliages après irradiation.

Dans le cas des cristaux ioniques, le remplacement d'un atome par un autre est souvent difficile en raison des interactions coulombiennes et des fortes valeurs que pourrait prendre l'énergie d'un anion dans un site cationique. Le comportement des cristaux ioniques sous irradiation sera donc particulièrement complexe.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

5

Applications aux composants des réacteurs

Dans ce chapitre, nous allons examiner de nombreux composants des réacteurs : des composants de structure, des composants à fonctionnalités neutroniques ou d'autres éléments qui tous subissent à un titre ou à un autre des effets d'irradiation. À l'occasion de l'examen de chacun de ces éléments, on détaillera de façon plus approfondie des mécanismes spécifiques d'effets d'irradiation. Ceci permettra de mettre en relief les mécanismes et les limitations induites par l'irradiation.

1. Les éléments de structure

1.1. Les aciers de construction et la cuve des réacteurs à eau pressurisée

La cuve représente dans les réacteurs à eau pressurisée un élément extrêmement important de l'îlot nucléaire. C'est en effet la deuxième barrière qui, par sa taille, sa structure et ses sollicitations, constitue un composant majeur pour la sûreté. La cuve elle-même est réalisée en acier ferritique et est recouverte d'un placage en acier inoxydable sur sa face interne. Les géométries de cette cuve en font un appareil tout à fait exceptionnel : diamètre de l'ordre de 4 mètres, hauteur d'une douzaine de mètres, pour une épaisseur de 20 à 24 cm, soit une masse totale de 350 à 450 tonnes, couvercle compris. Ces dimensions, dont l'origine est liée à la pression interne du caloporteur (155 bars), en font un produit impressionnant. En France, la cuve est fabriquée en acier 16 MnNiMo 05 (anciennement dénommé 16 MND 5), équivalent à l'acier américain A508 Cl.3.

L'acier 16 MnNiMo 05 a pour composition (en masse %):

C _{max}	Mn	Ni	Mo	Cr _{max}	Si
0,2	1,15/1,55	0,5/0,8	0,45/0,55	0,25	0,1/0,34

Par ailleurs les impuretés suivantes sont particulièrement limitées:

Maximum	P	S	Cu	Co
ppm	80	80	800	300

On remarque un faible taux de carbone facilitant la soudure des viroles et un durcissement par les autres éléments d’alliage essentiellement le manganèse, le nickel et le molybdène. Le traitement thermique classique après forgeage est une trempe depuis l’état austénitique à 875 °C, suivi d’un revenu à 650 °C. On obtient une structure essentiellement bainitique relativement classique pour les aciers de construction trempants. Les carbures sont sous la forme Mo_2C et de cémentite Fe_3C . Les propriétés mécaniques conduisent à une limite d’élasticité et une charge à la rupture évoluant relativement peu jusqu’aux températures d’utilisation de 400 °C. Les contraintes appliquées sur la cuve par la pression de l’eau primaire sont de l’ordre du tiers de la limite d’élasticité de cet acier.

Tableau 5.1. Caractéristiques mécaniques de l’acier de cuve.

Caractéristique		à l’ambiante	à 350 °C
Limite d’élasticité	R_E (MPa)	480 ± 65	420 ± 60
Charge à la rupture	R_M (MPa)	610 ± 65	570 ± 52
Allongement à rupture	A_R (%)	25 ± 3	22 ± 4
Énergie Charpy	KCV (daJ cm ⁻²)	à -20 °C : 18-20 à 0 °C : 20-24	

On remarquera une exigence pour l’essai Charpy conduisant à une valeur de KCV restant élevée à basse température. Comme tous les aciers de construction ferritiques, cet acier présente en effet une transition ductile-fragile, dont l’importance est détaillée ci-après. Cette transition est généralement quantifiée à l’aide des courbes de transition ductile-fragile. Soufre, phosphore et cuivre sont d’ailleurs minimisés pour réduire les effets de fragilisation par l’irradiation et ils sont généralement sensiblement inférieurs aux maxima indiqués. Quant au cobalt, il est également minimisé pour réduire l’irradiation γ lors des interventions, en raison de son activation en ^{60}Co et de sa décroissance libérant des photons γ de 1,6 MeV.

1.1.1. La transition ductile-fragile

Si l’on réalise un essai de choc sur une éprouvette entaillée (dit essai Charpy), on observe que l’énergie du choc pour rompre l’éprouvette évolue avec la température de l’essai (Figure 5.1). À basse température la rupture est fragile et se propage par séparation de plans cristallins, c’est le clivage. Une transition existe, s’étallant sur un domaine de quelques dizaines de degrés, pour conduire au plateau ductile, où la rupture a lieu après une très forte déformation plastique. Cette rupture ductile présente un aspect mat qui, à fort grandissement, permet de mettre en évidence des cupules. Toutes choses égales par ailleurs, si l’on augmente la résistance mécanique d’un acier par un traitement thermique de revenu à plus basse température ou une augmentation du carbone, on observe que la transition ductile-fragile a lieu vers des plus hautes températures. D’une façon générale, résistance mécanique et fragilité sont antinomiques.

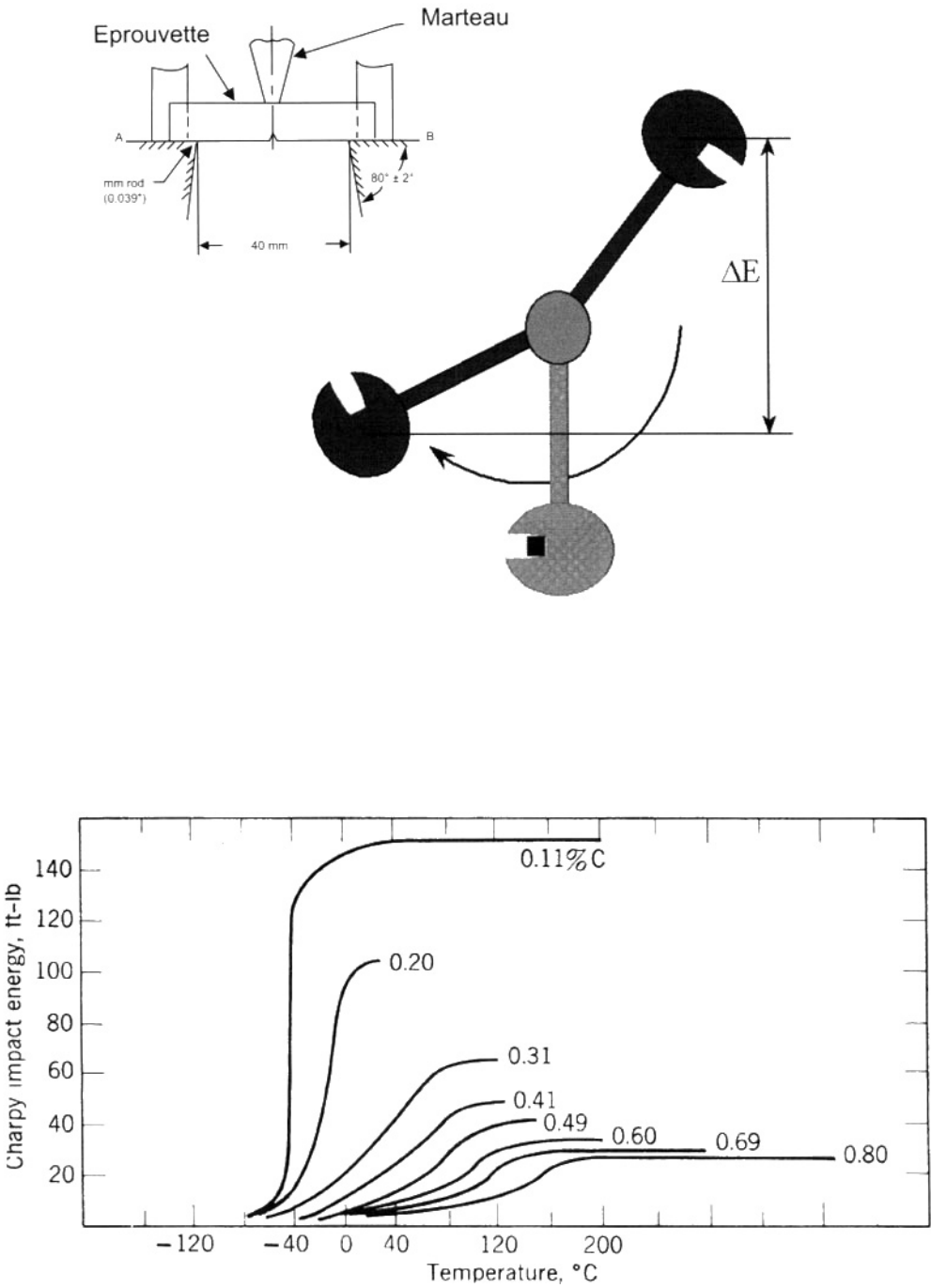
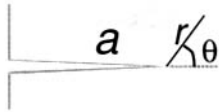


Figure 5.1. Dispositif d'essai Charpy et résultat d'essai pour des aciers de compositions en carbone croissantes.

1.1.2. Les éléments de mécanique de la rupture

En présence d'une fissure dans un matériau sollicité, les contraintes locales évaluées en résolvant les équations de l'élasticité au voisinage du fond de fissure, $\sigma_{loc}(r, \theta)$, divergent quand on se rapproche du fond de fissure selon l'expression :



$$\sigma_{loc} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi \cdot r}} \cdot f(\theta) \quad K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a}$$

Le facteur d'intensité de contraintes K_I permet de caractériser cette singularité de contrainte. Il intègre les grandeurs macroscopiques responsables de cette singularité de contraintes, principalement la taille de la fissure, a , et les contraintes macroscopiques appliquées (celles qui seraient présentes en l'absence de fissure), σ . Il s'exprime en MPa m^{1/2}. La résistance à la propagation des fissures est une propriété caractéristique du matériau : la ténacité. Elle se mesure par un essai de propagation de fissures qui permet de déterminer une valeur limite de K_I que le matériau peut supporter en front de fissure : K_{IC} . À partir de ces données, pour une fissure et une sollicitation connue localement, le mécanicien peut déterminer le risque de propagation de fissure en vérifiant que K_I est inférieur à K_{IC} .

De même qu'il existe une transition ductile-fragile en fonction de la température dans les essais Charpy, on observe que la valeur de K_{IC} augmente régulièrement avec la température pour les aciers ferritiques. Cette augmentation est globalement du même type pour tous les aciers de construction, les courbes étant seulement décalées en température selon le matériau. On a pu montrer que, pour les aciers de construction de cuves de réacteurs, ces courbes peuvent être globalement normalisées à partir d'une température de référence, dite RT_{NDT} , qui est déterminée par des essais particuliers de mesure de la transition ductile fragile : les essais Charpy et l'essai Pellini. Pour les cuves réalisées en France, la valeur moyenne de la RT_{NDT} des aciers est de -25 °C. Celle-ci peut varier significativement en fonction de paramètres métallurgiques dépendant de l'histoire d'élaboration, comme la taille de grains ou la microstructure de trempe (fraction volumique des bainite et ferrite).

Comme décrit ci-après, les courbes de référence de fragilisation ($K_I(T)$) évoluent sous irradiation. Expérimentalement, pour les aciers utilisés pour les cuves, l'équation d'évolution de la valeur du K_{IC} avec la température est la suivante :

$$K_{IR} = 29,43 + 1,355 \exp [0,0261 (T - RT_{NDT} + 88,9)]$$

$$K_{IR \max} = 220 \text{ MPa m}^{1/2}$$

où T est exprimée en °C et K en MPa m^{1/2}.

1.1.3. La fragilisation sous irradiation

Le dommage d'irradiation subi par les cuves est de l'ordre de 10⁻¹⁰ dpa s⁻¹. Ceci conduit à la formation de défauts d'irradiation qui s'agrègent et conduisent à plusieurs types de défauts nanoscopiques. Ces défauts conduisent à une augmentation des

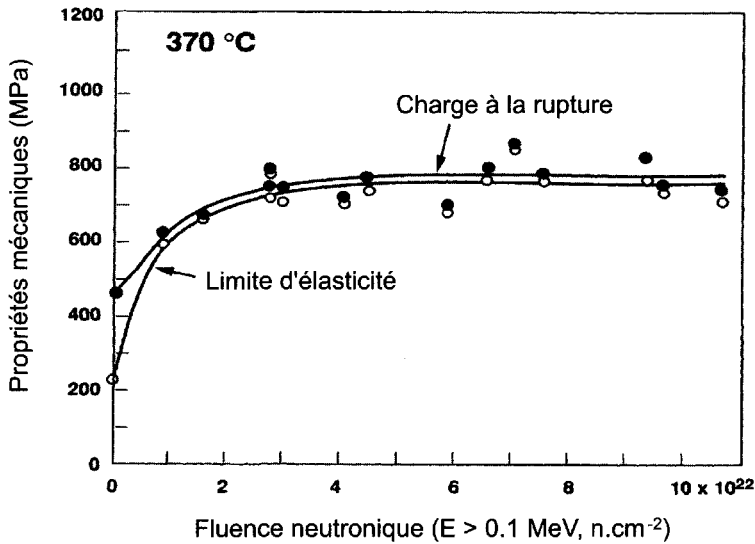


Figure 5.2. Augmentation de la résistance mécanique induite par l'irradiation d'un acier austénitique 304.

propriétés mécaniques de la même manière que pour tout acier soumis à une irradiation neutronique (Figure 5.2). Compte tenu des faibles fluences reçues par la cuve elle-même ($\Phi_{\max} < 10^{20} \text{ n cm}^{-2}$), l'augmentation des propriétés mécaniques reste toujours faible, allant d'un effet non mesurable à une augmentation de 5 à 10 % de la limite d'élasticité σ_E . Cependant cette évolution, mesurable à plus fortes fluences, est la trace du développement de modifications structurales affectant les mécanismes de déformation. Une conséquence majeure en est l'augmentation de la température de transition ductile-fragile. C'est ce phénomène que l'on appelle fragilisation sous irradiation des aciers de cuve. Plusieurs paramètres contrôlent la cinétique de développement de cette fragilisation d'irradiation.

Le premier est bien évidemment la **dose** reçue par la cuve. On remarque que ce décalage de température de transition n'est pas linéaire avec la dose mais augmente et tend à se saturer assez vite (Figure 5.3). Pratiquement, on utilisera une puissance 1/2 ou 1/3 de la fluence comme loi empirique d'évolution.

Le deuxième paramètre majeur qui contrôle le décalage de température de transition ductile-fragile est la **température** à laquelle est réalisée l'irradiation. La figure 5.4 montre ainsi que, pour les mêmes doses d'irradiation, le décalage est beaucoup plus important pour une irradiation aux environs de 100 °C que pour une irradiation à 290 °C. L'origine de cet effet réside dans la possibilité de recuits en continu des défauts créés lors de l'irradiation à plus haute température. Cette influence de la température d'irradiation est cependant de peu d'importance pour les réacteurs de puissance, dans la mesure où les températures de cuves sont pratiquement toujours identiques.

Le troisième élément majeur qui contrôle l'intensité de la fragilisation sous irradiation est la **composition** de l'acier. Les premiers alliages contenaient des taux relativement élevés de

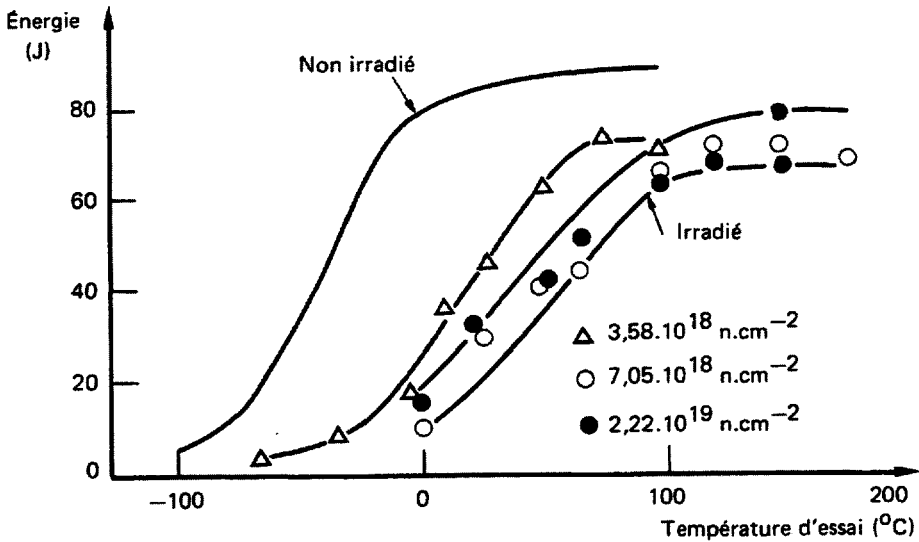


Figure 5.3. Évolution de la courbe de transition ductile-fragile d'un acier de cuve induite par l'irradiation.

cuivre. On s’est aperçu que cet élément avait un rôle fragilisant important. D’autres éléments ont aussi leur propre contribution et on a identifié le phosphore et le soufre, ainsi qu’un effet croisé entre le cuivre et le nickel. Un très important travail d’études systématiques a permis de déterminer des équations de déplacement de la température de transition

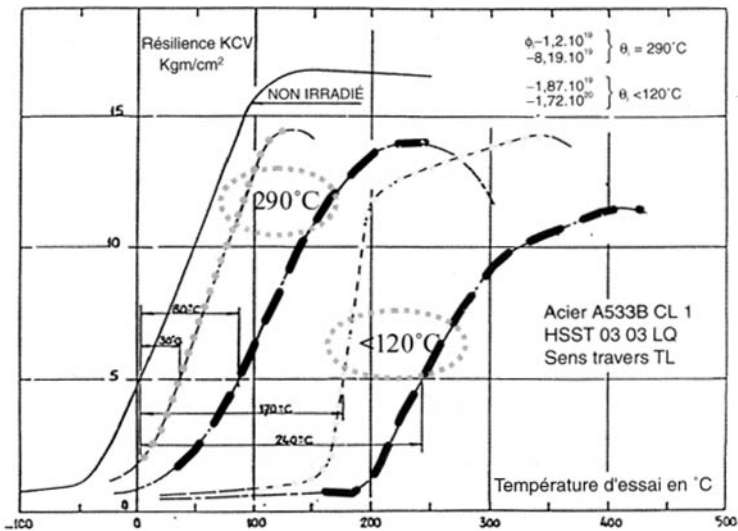


Figure 5.4. Effet de la température d'irradiation sur le décalage de la courbe de transition ductile-fragile d'un acier de cuve.

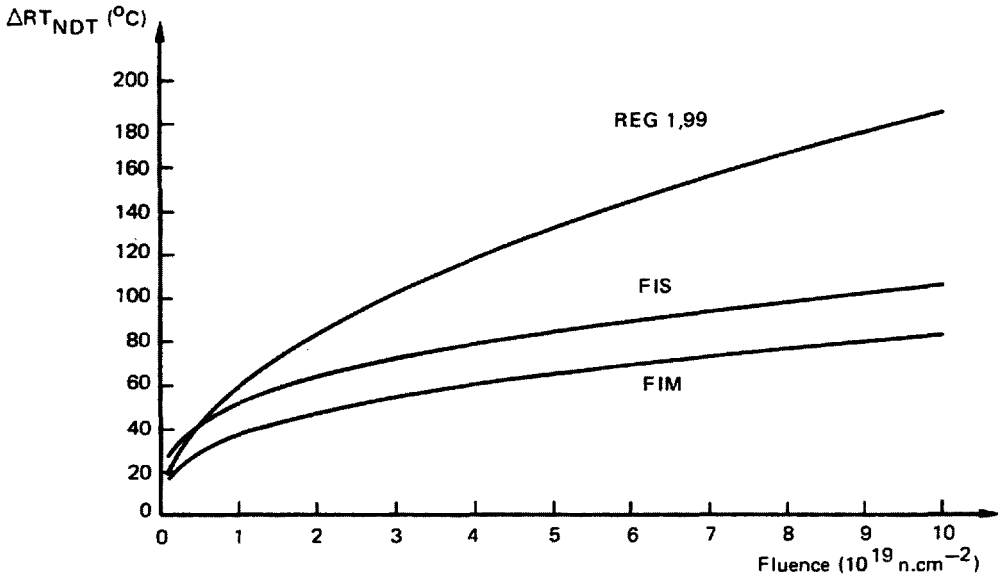


Figure 5.5. Décalage de la température de transition ductile-fragile induite par l'irradiation pour un aciers de cuve typique.

ductile-fragile en fonction de la composition de l'alliage. À titre d'exemple, l'équation utilisée aux États-Unis provenant du document Nureg 1.99 rev. 1, s'exprime par :

$$\Delta RT_{NDT} = [12 + 556 \times (\%Cu - 0,08) + 2\,778 \times (\%P - 0,008)] \times (F/10^{19})^{1/2}$$

où F est la fluence rapide ($E > 1$ MeV, cm^{-2}) et les concentrations sont en masse %.

En France, nous utilisons les équations déterminées lors de la coopération EDF FRAM-ATOME CEA, régulièrement confirmées par les observations de décalage de température de transition sur des éprouvettes provenant de réacteurs. On distingue deux équations : la formule d'irradiation supérieure (FIS), englobante et utilisée pour des analyses de sûreté, et la formule d'irradiation moyenne (FIM) pour une approche plus statistique. Leurs équations sont les suivantes :

$$\text{FIS : } \Delta RT_{NDT} = 8 + [24 + 1\,537 \times (\%P - 0,008) + 238 \times (\%Cu - 0,08) + 192 \times (\%Ni^2 \%Cu)] \times (F/10^{19})^{0,35}$$

$$\text{FIM : } \Delta RT_{NDT} = [17,3 + 1\,537 \times (\%P - 0,008) + 238 \times (\%Cu - 0,08) + 192 \times (\%Ni^2 \%Cu)] \times (F/10^{19})^{0,35}$$

La comparaison (Figure 5.5) met en relief la situation favorable française, liée à la prise en compte des effets croisés Cu-Ni lors du choix des nuances d'aciers de cuves.

1.1.4. Les mécanismes de fragilisation

Si l'observation du décalage de température de transition est relativement ancienne, les mécanismes qui en sont à l'origine n'ont été élucidés qu'assez récemment. Les examens de cuves irradiées, et donc fragilisées, en microscopie optique ou en microscopie électronique classique ne montraient aucune évolution de la microstructure à cette échelle. Les

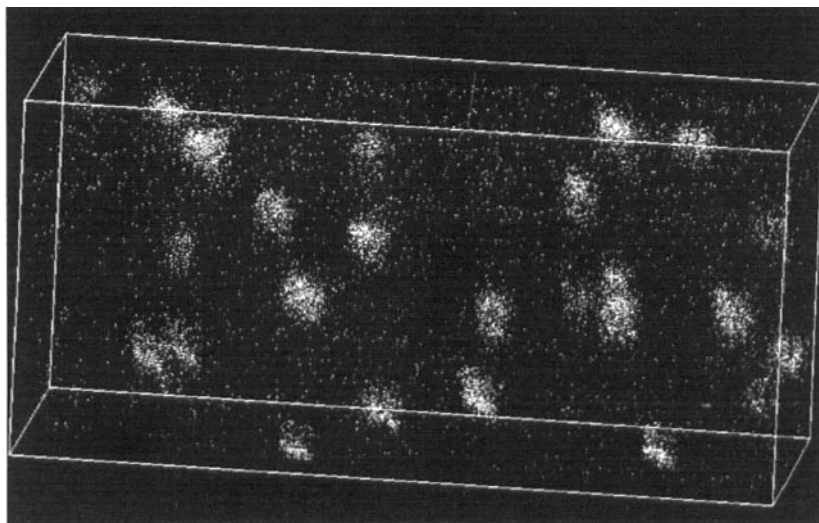


Figure 5.6. Agrégats d'atomes de cuivre dans un acier de synthèse irradié aux neutrons (analyse à la microsonde atomique). Dimension du volume analysé : $15 \times 15 \times 40$ nm.

techniques de microscopie électronique à haute résolution réalisées en Angleterre ont permis de mettre en évidence des petits agrégats riches en cuivre à des échelles de l'ordre de 10 nm. Ceci a permis de s'orienter vers des phénomènes de précipitation du cuivre accélérée par l'irradiation, dans la mesure où la solubilité du cuivre est extrêmement faible dans les aciers (probablement de l'ordre de 0,007 at % à 300 °C). Cette précipitation accélérée par irradiation a pu être reproduite et analysée en détail sur des alliages de synthèse.

On a confirmé par diffusion des neutrons aux petits angles, ainsi que par la microsonde atomique, qu'au cours de l'irradiation les atomes de cuivre de l'alliage avaient tendance à se rassembler en agrégats comme présentés dans la figure 5.6. Des travaux du même type, conduits sur des aciers de cuve ont permis de mettre en évidence des défauts plus complexes, en particulier sur les aciers à faible teneur en cuivre, où des atomes de soluté tels que le nickel, le manganèse, le cuivre et le silicium se regroupent pour former des amas de l'ordre de 3 nm. Ces amas ont un diamètre constant mais leur quantité augmente au cours de l'irradiation. On suspecte aussi la présence de défauts de taille inférieure au nanomètre, et donc impossible à observer avec les moyens d'investigation actuels.

1.1.5. Le programme de surveillance

Afin de s'assurer que les cuves de réacteurs au cours de leur vie ont une évolution de la fragilité correspondant à ce qui était prévu au moment de la conception, on réalise un suivi continu de l'évolution de l'acier des cuves sous irradiation. Le programme de surveillance consiste à placer, au sein même du réacteur, des échantillons d'acier qui sont irradiés près du cœur. Huit paniers étanches sont régulièrement répartis sur l'enveloppe interne du cœur, et donc plus près du cœur que la cuve. Ils reçoivent donc une fluence environ trois fois plus élevée que la cuve elle-même. Ils sont remplis sous hélium pour éviter un échauffement γ trop important. Un suivi *a posteriori* de la température d'irradiation est obtenu par des détecteurs réalisés en alliages à température de fusion

connue (argent-plomb et argent-plomb-étain). En effet, une irradiation à température sensiblement supérieure à celle de la cuve conduirait à un dommage d'irradiation moindre et donc à une évaluation non conservative vis-à-vis des analyses de sûreté.

Par des déchargements réguliers, on peut prélever des échantillons d'acier et leur faire subir des essais Charpy pour mesurer l'intensité de la fragilisation due à l'irradiation, et anticiper le comportement de la cuve elle-même. Ces paniers d'irradiation contiennent un ensemble d'éprouvettes de type Charpy, de traction ou de mécanique de la rupture provenant de surlongueurs de viroles dans les zones courantes, les zones affectées thermiquement ou les zones de soudure. Ces capsules irradiées, provenant de l'ensemble du parc français, correspondent à plus d'une centaine de points expérimentaux pour des fluences dépassant $7 \cdot 10^{19} \text{ n cm}^{-2}$ ($E > 1 \text{ MeV}$). Cette fluence, à laquelle correspond un dommage de 0,1 dpa, est celle attendue en fin de vie des cuves REP. Les valeurs maximales d'augmentation de température de transition sont inférieures à 80°C , c'est-à-dire à l'intérieur des prévisions, ce qui conforte cette approche.

L'écart de température de transition ductile-fragile obtenu par les essais Charpy du programme de surveillance est alors appliqué à la courbe d'évolution du K_{IC} en fonction de la température et le décalage associé conduit à la valeur de K_{IC} pour le matériau irradié. Cette courbe donne la limite de la capacité du matériau irradié à résister à la fissuration.

L'analyse de sûreté pour les sollicitations envisagées est conduite à partir de ces données. Elle consiste à évaluer, pour tous les modes de fonctionnement et toute l'histoire du réacteur, les sollicitations imposées à la cuve sur des défauts répertoriés ou hypothétiques. Pour chaque défaut, on décrit ainsi un chemin dans l'espace (température / K_I), qui est à comparer à la courbe $K_{IC}(T)$ du matériau irradié (Figure 5.7). Pour les défauts hypothétiques, les calculs sont généralement réalisés sur un défaut qui correspond au quart de l'épaisseur de la cuve.

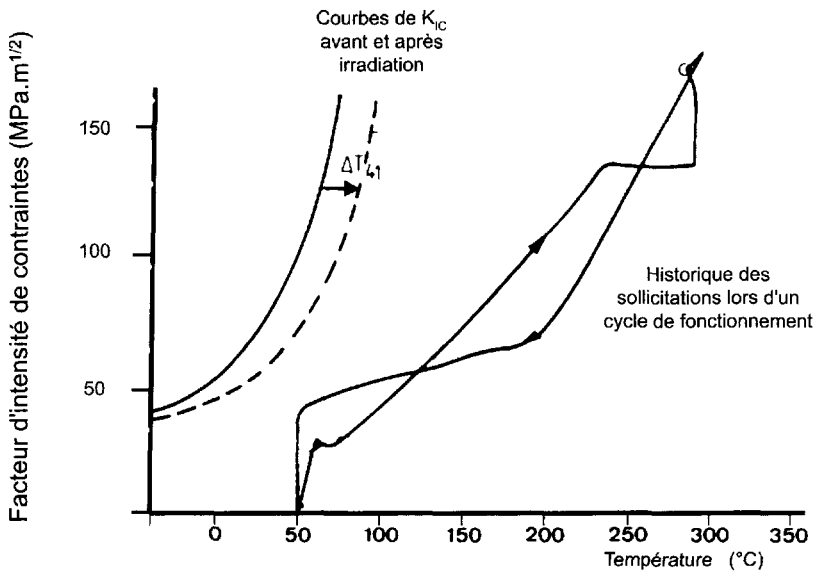


Figure 5.7. Utilisation des courbes de K_{IC} en fonction de la température et de l'irradiation pour évaluer le risque de rupture au cours de l'exploitation.

Les situations critiques correspondent au cas de l'injection d'eau froide lors d'un accident de dépressurisation ou à une montée en pression brutale à froid. Le choc froid induit des contraintes de traction sur la face refroidie, tandis que le corps de la cuve est encore chaud. Une fissure qui s'amorcerait en surface dans la zone froide se propagerait et rencontrerait des zones beaucoup plus chaudes, pour lesquelles la valeur du K_{IC} est nettement supérieure. On a donc une possibilité d'arrêter la fissure. Il existe d'ailleurs une deuxième courbe qui donne la valeur de K_{Ia} , facteur d'intensité de contrainte pour lequel une fissure en propagation s'arrête. On trouvera en annexe II un exemple détaillé d'utilisation de cette démarche.

1.1.6. Le recuit des cuves

Les défauts d'irradiation responsables de la fragilisation sous irradiation correspondent, ainsi que décrit précédemment, à la formation de tout petits agrégats, riches en cuivre et/ou en éléments d'alliage variés, ainsi que d'autres petits agrégats de défauts ponctuels de taille inférieure au nanomètre. Il est possible de remettre en solution ces défauts et ainsi de restaurer, au moins partiellement, la ductilité de la cuve avant irradiation. En effet, la solubilité du cuivre à 450 °C est sensiblement plus élevée, de l'ordre de 0,045 at %, contre 0,007 at % à 300 °C. Plusieurs cuves ont ainsi subi un recuit restaurant la ténacité de l'acier, pratiquement au niveau de celui que l'on avait avant irradiation. Ce recuit est réalisé aux environs de 430 à 480 °C, voire 500 °C (en dessous, la restauration n'est que partielle) et pourrait éventuellement être repris plusieurs fois, permettant ainsi une extension illimitée de la durée de vie de la cuve.

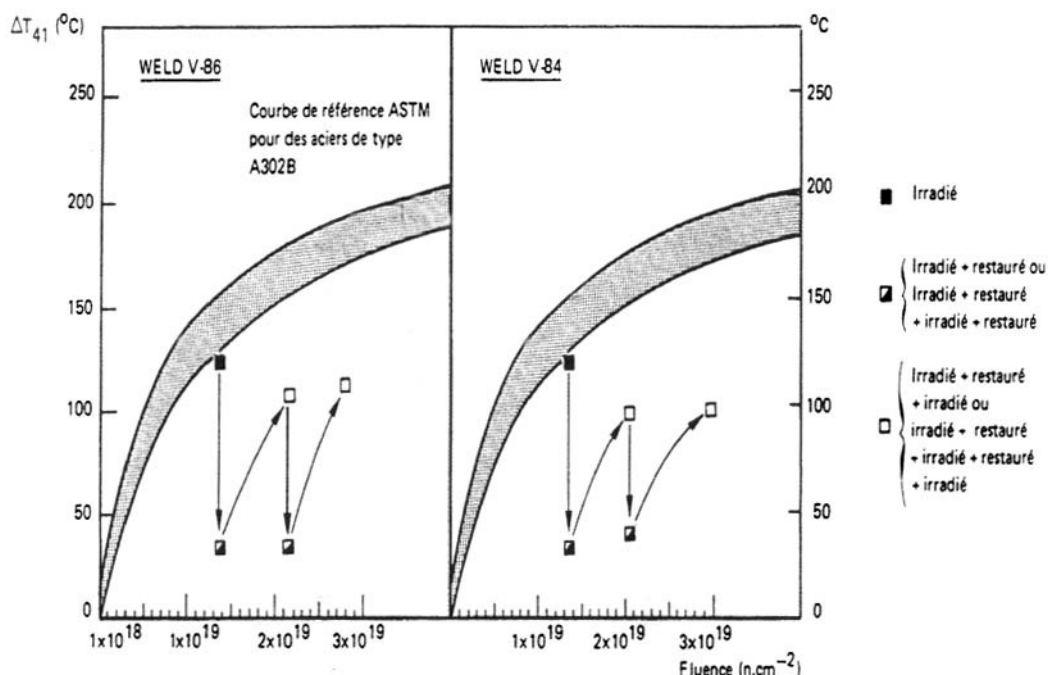


Figure 5.8. Restaurations partielles de la ténacité après irradiation, par recuits à 400 °C.

Cette technique a été plusieurs fois utilisée pour les VVER (*Voda-Voda Energy Reactor*, équivalent russe des REP) en Russie avec succès et permet ainsi d'augmenter la vie de ces réacteurs. En effet leurs géométries, imposées par des contraintes sur l'encombrement lors du transport, conduisent à ce que la cuve reçoive une dose relativement élevée (environ deux fois plus importante que pour un REP). De plus leurs températures de fonctionnement plus faibles (270 °C) et des teneurs en cuivre et en phosphore relativement élevées – spécifications (parfois dépassées) : $[Cu] < 0,15 \%$, $[P] < 0,025 \%$ – induisent une évolution de la RT_{NDT} bien plus rapide que pour les REP occidentaux.

1.1.7. Les aciers de cuve du futur

La plus grande partie des centrales nucléaires à eau légère (REP et REB) ont été mises en construction dans les années 1965–1985, développant une très grande expertise scientifique et technologique des matériaux mis en œuvre. Ainsi, pour les seuls composants lourds des REP, plus de 1 000 pièces forgées pour cuves, générateurs de vapeur (GV) ou pressuriseurs ont été élaborés en France. Actuellement, la suspension temporaire de construction des réacteurs nucléaires se traduit par une perte partielle de ce savoir-faire, relatif aux aciers utilisés. Ceux-ci sont en effets utilisés essentiellement pour les gros composants dans l'industrie nucléaire. Les connaissances engrangées sur le comportement sous irradiation de ces aciers sont considérables, qu'elles proviennent de travaux analytiques en laboratoires ou du programme de surveillance.

Cependant, pour les gros composants en aciers résistant bien au fluage et facilement soudables, les industriels, en particulier dans l'industrie pétrochimique, utilisent actuellement surtout des aciers 2 1/4 Cr 1Mo et leurs variantes. Ces types d'aciers présentent en effet un très bon comportement en fluage à chaud (vers 400 °C).

De tels aciers ont été utilisés de façon satisfaisante en Europe de l'Est pour certains composants des réacteurs VVER. De plus, en raison de leur utilisation habituelle et continue dans l'industrie lourde pétrochimique, ils continueront à bénéficier de progrès réguliers et d'une pérennité de savoir-faire chez les chaudronniers. On est donc en droit de se poser la question d'une éventuelle substitution de l'acier de cuve actuel 16MnNiMo 05 par le 10CrMo 9–10 ou un de ses dérivés, par exemple avec additions de vanadium. Dans le cadre des études préliminaires à l'EPR, les premiers résultats montrent une tendance à la fragilisation sous irradiation moins marquée ainsi qu'une température initiale de transition ductile-fragile plus basse. Dans l'éventualité d'un tel changement, des études détaillées sur le comportement sous irradiation de ces alliages seraient hautement souhaitables, afin d'acquérir un corps de connaissances sur ces aciers à parité de celui capitalisé sur le 16MnNiMo 05.

1.1.8. Les difficultés rencontrées lors de la fabrication des cuves

L'importance des composants des réacteurs (cuve, GV, pressuriseur et canalisations) en fait des composants dont la fabrication n'est pas toujours aisée. De plus, leurs tailles nécessitent parfois une installation sur site et donc la réalisation de soudures importantes dans des conditions difficiles. Quels que soient le type de réacteur (REP, REB ou VVER)

et le pays constructeur, divers types de défauts ont pu être observés, aux caractères assez génériques pour en justifier la présentation.

Lors de la fabrication des cuves, la surface interne est recouverte d'un dépôt d'acier inoxydable afin de minimiser la corrosion par l'eau primaire. Celui-ci est réalisé par soudure sur l'acier, en plusieurs passes de quelques millimètres de feuillards. On parle de l'opération de « beurrage ». La première passe est réalisée en alliage très riche en chrome (24 % Cr, 12 % Ni), pour compenser la dilution avec la partie fondue du métal de base, alors que les autres ont des compositions plus proches de celles des aciers austénitiques classiques (304L et 316L). Quelques fissurations ont été observées, dont l'origine a pu être reliée à la technique de réalisation de ces revêtements : ce sont les **fissurations à froid**. Des fissures peuvent en effet se développer, sous le revêtement, dans le métal de base, lors du retour à basse température, d'où leur nom. Leur origine est liée à une contamination en hydrogène, lors des opérations de soudure. En effet celui-ci est apporté par toute trace d'humidité, l'eau étant dissociée et libérant le gaz H_2 à haute température. Or la solubilité de l'hydrogène varie avec la structure de l'acier. Elle est approximativement deux fois plus forte en phase γ austénitique qu'en phase α ferritique. Lors de la soudure, la partie thermiquement affectée du métal de base qui a dépassé la température AC_1 , a été transformée en phase γ et peut dissoudre une grande partie de l'hydrogène apporté lors de la soudure. Lors du refroidissement rapide de cette zone, l'hydrogène est fixé sur place et devient en sursaturation. À basse température, il peut précipiter sous forme gazeuse, donnant naissance à de fines fissures (quelques millimètres de profondeur) qui n'affectent donc que cette partie de la cuve. La morphologie de ces fissures (quasi-clivage, avec parfois une légère contribution intergranulaire) confirme cette analyse. Ce type de défaut a pu être observé sur les revêtements réalisés manuellement sur les tubulures de conduites primaires, et les plaques tubulaires de GV. Exceptionnellement, on en a détecté sur les parties courantes de cuve. Leur extension dépasse rarement quelques millimètres. Une conduite plus soignée des pré- et post-chauffages (250 °C, 4 h), dont l'objet est de permettre la diffusion de l'hydrogène hors de la structure, a permis de supprimer l'apparition de ces défauts lors de la réalisation des beurrages.

Proches par certains aspects de la réalisation du revêtement par beurrage, les **soudures des liaisons bi-métalliques** entre canalisations en aciers inoxydables et structures en aciers de construction ne sont, elles aussi, pas sans poser quelques problèmes. Une caractéristique particulière de ces associations de phases α et γ est liée à la différence importante des coefficients de dilatation des deux phases (environ 14 et 18 $10^{-6} K^{-1}$ respectivement). Des contraintes thermiques vont donc se développer lors de tout changement de température, soumettant la phase austénitique à des contraintes de traction après refroidissement.

Dans ces liaisons, il a pu être observé des fissurations de morphologies variées. Parmi celles-ci on trouve, à l'étranger, des **fissurations à chaud**. Celles-ci se forment en fin de solidification, lors du refroidissement du métal fondu. Les contractions thermiques lors du refroidissement peuvent en effet conduire à l'ouverture de zones intergranulaires, encore mal consolidées. Elles correspondent à des zones finales de solidification et le métal γ est enrichi en oligo-éléments fragilisants, comme le soufre et le phosphore. Un contrôle de la teneur en ferrite δ , de l'ordre de 5 à 10 %, permet de réduire la tendance à cette fissuration.

Une **décohésion intergranulaire à froid** est parfois observée dans ces zones de soudure. Elle n'affecte que la première passe du beurrage, qui sert de support à la soudure principale. Leur mécanisme de formation est lié à une fissuration par corrosion sous contrainte lors de la fabrication. Après dépôt de la première couche d'acier austénitique, une contamination surfacique par des traces d'humidité atmosphérique chargées en chlorures et sulfures favorise le développement d'une fissuration intergranulaire, sous l'effet des contraintes induites lors du refroidissement. Les fissures qui se développent n'affectent donc que cette couche et restent donc inférieures à son épaisseur, 3 mm. Leur extrémité, côté acier ferritique (dans une zone qui présente une structure martensitique) se présente comme une petite poche d'oxyde de fer, trace de la corrosion qui s'y est développée. Lors des soudures des autres couches du beurrage, ces fissures sont isolées de l'atmosphère et les contraintes thermiques de traction se détentionnent. La réparation des défauts détectés est obtenue par meulage (affouillement) avec vérification par ressuage, et rechargement par soudure, éventuellement avec un métal d'apport riche en chrome-nickel.

Un autre sujet d'attention est lié aux **veines sombres**, dénommées ainsi en raison de leur apparence lors d'essais de macrographie sur des coupes de lingots (empreintes Baumann). Elles correspondent à des canaux verticaux, sièges de courants de convections dans le lingot en cours de solidification dendritique. Ces zones solidifient tardivement dans les lingots de grande taille et sont donc le siège de ségrégations importantes, en particulier en éléments fragilisants comme le soufre ou le phosphore. On peut être amené à considérer la cuve comme présentant régulièrement des zones fragiles au sein d'une matrice plus tenace. La rupture de ces zones fragilisées présente d'ailleurs un caractère intergranulaire, qui montre clairement le rôle de la ségrégation intergranulaire de ces éléments fragilisants. Lors de l'analyse de la fragilisation additionnelle de ces zones induite par l'irradiation, on a pu remarquer une plus faible sensibilité de ces zones à l'irradiation neutronique. Globalement, la prise en compte d'éprouvettes d'acier de cuves provenant de telles zones, conforte le caractère conservatif des formules d'évolution de la RT_{NDT} décrites ci-dessus.

1.2. Les alliages d'aluminium (effets de transmutation)

Pour les éléments de structure des réacteurs d'essai, on utilise fréquemment les alliages d'aluminium et en particulier l'alliage AG3 (Al 3 % Mg). Cet alliage résiste très bien à la corrosion à l'eau tiède et présente des propriétés mécaniques acceptables en raison d'un durcissement par solution solide lié à la présence des atomes de magnésium. La diffusion à l'ambiante des atomes de magnésium conduit, lors d'un essai mécanique, à l'apparition d'un phénomène Portevin-Le Chatelier, correspondant à une vibration de la machine d'essai en raison de décrochements successifs des atomes de magnésium des cœurs de dislocations où ils sont piégés (Figure 5.9).

Au cours de l'irradiation, compte tenu des fluences très importantes reçues, qui peuvent dépasser 10^{22} n cm⁻², une réaction de capture sur l'aluminium conduit à la formation de silicium *in situ* en quantité pondérale, selon la réaction : $^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al} \rightarrow \beta^- ^{28}\text{Si}$.

Pour une fluence de 10^{22} n cm⁻², on obtient environ 0,4 % Si par transmutation. Ce silicium créé par transmutation interagit avec le magnésium en solution solide et donne naissance à une précipitation de Mg₂Si. Ces précipités sont immobiles et, lors d'un essai

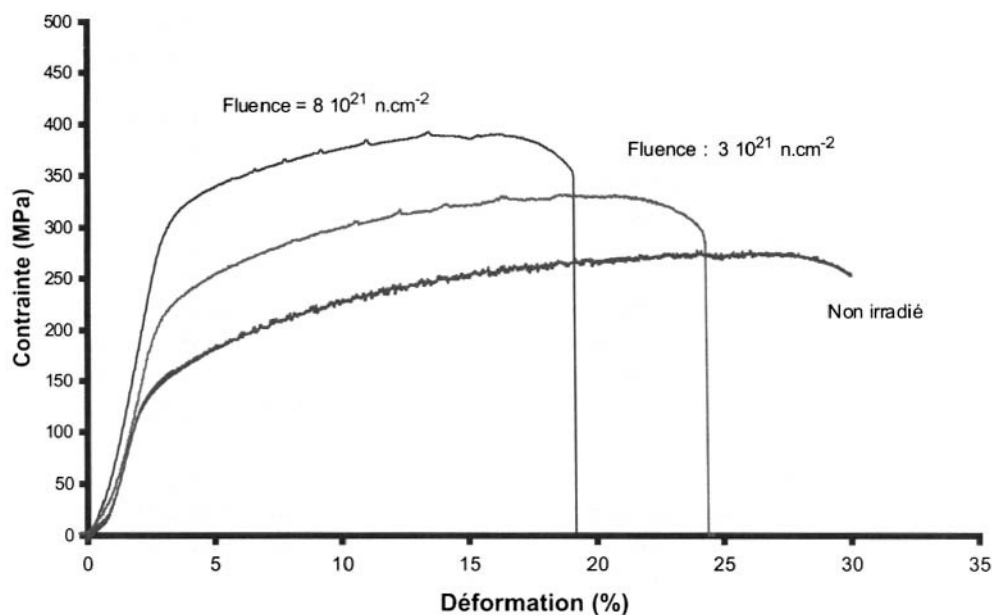


Figure 5.9. Évolution des propriétés mécaniques de l'AG3 induite par l'irradiation.

mécanique, on observe un double effet de disparition du phénomène Portevin-Le Chatelier, puisque les dislocations interagissent maintenant principalement avec les particules de Mg_2Si , et une augmentation de la limite d'élasticité en raison de la présence de ces particules qui bloquent les dislocations. La figure 5.9 montre le fort durcissement induit par la fluence, ainsi que la disparition du phénomène Portevin-Le Chatelier.

1.3. Les aciers inoxydables

On utilise fréquemment les aciers inoxydables austénitiques pour réaliser les éléments de structure des internes des réacteurs. Ces aciers, dont les additions typiques sont 18 % Cr et 8 % Ni (séries 18-08, 304, 316...), subissent au long de la durée de vie prévue une irradiation correspondant à une dose totale de 2 à 100 dpa, selon leur localisation.

1.3.1. Le durcissement induit par l'irradiation

Au cours de l'irradiation, les propriétés mécaniques du matériau évoluent de façon significative. À titre d'illustration, la figure 5.2 montre l'augmentation de la charge à la rupture testée à l'ambiante en fonction de la dose pour un acier 304 lorsqu'il est irradié à 371 °C. On peut remarquer que l'irradiation augmente la résistance mécanique assez fortement au début, puis on arrive à un état stationnaire. Si l'on fait varier la température d'irradiation (Figure 5.10), on s'aperçoit que l'irradiation à une température inférieure à 450 °C se traduit par un durcissement tandis qu'à plus haute température, on observe un adoucissement. L'origine de ce durcissement est liée à une évolution de la structure de dislocations initiale. Ces dislocations disparaissent peu à peu et sont remplacées par un réseau de boucles particulières, dites boucles de Frank, dont la densité peut dépasser 10^{22} m^{-3} et

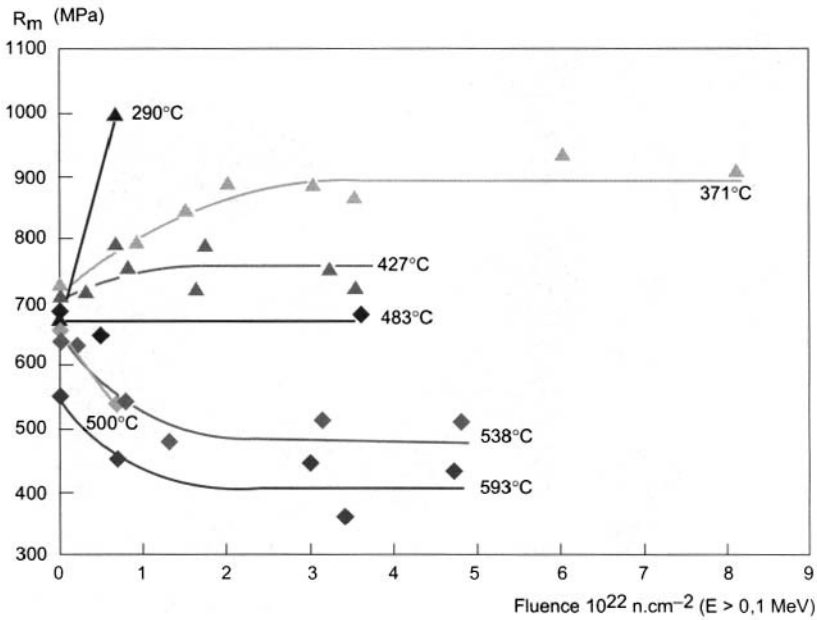
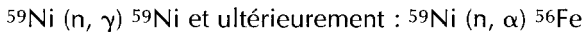


Figure 5.10. Évolution des propriétés mécaniques d'un acier 316 écroui de 20 %, en fonction de la température d'irradiation et de la dose reçue.

dont le diamètre est de l'ordre de 15 nm. Elles forment un réseau plus facilement pénétrable que la forêt de dislocations d'écrouissage. L'éventualité d'un phénomène de gonflement, semblable à celui décrit à la section 4 du chapitre 6 pour le gainage RNR, semble se confirmer à fortes doses, pour les températures usuelles des internes, au vu des premiers résultats obtenus sur des aciers identiques en Russie entre 305 et 315 °C.

De plus, il faut tenir compte d'un durcissement complémentaire apporté par la formation d'hélium *in situ*. En effet, en neutrons thermiques, des réactions sont possibles sur le nickel. Cette réaction se fait en deux étapes :



Le résultat global dépend du spectre de neutrons et, qualitativement, on crée de l'ordre de 0,5 à 50 ppm d'hélium par dpa. Pour les réacteurs à eau, la relation est de l'ordre de 0,5 à 1 ppm d'hélium par dpa.

1.3.2. La fissuration intergranulaire

Par ailleurs, on observe sur les aciers inoxydables austénitiques une fragilisation intergranulaire qui se manifeste soit lors d'une forte sollicitation en présence de l'eau primaire, ou à sec après chargement en hydrogène (Figure 5.11). Cette fissuration intergranulaire a pour origine l'évolution de la composition chimique des joints de grains. En effet, si l'on examine la composition chimique de l'alliage au voisinage du joint de grains, on s'aperçoit que, pour des irradiations dans un domaine de température proche

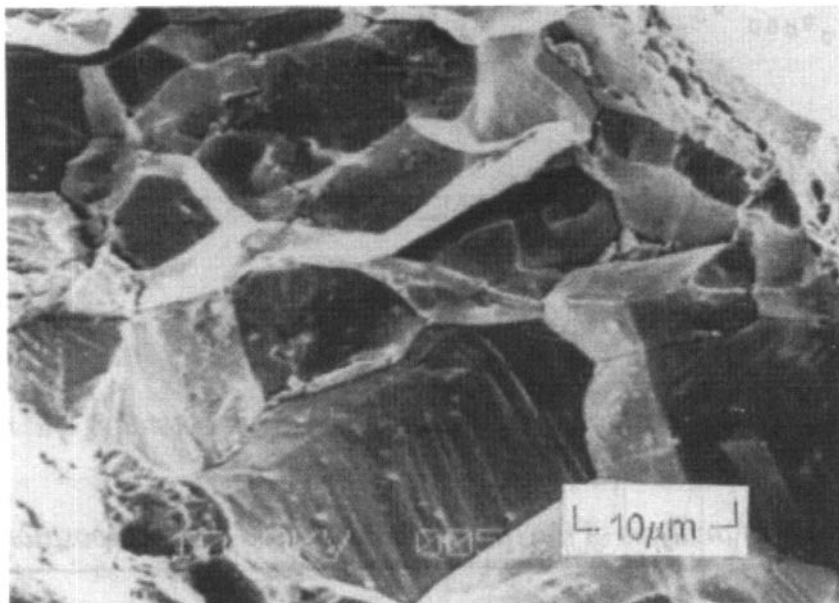


Figure 5.11. Fissuration intergranulaire de tirants d'assemblages combustibles AGR lors d'une traction.

de 300 °C, ce dernier subit un appauvrissement en fer et en chrome et un enrichissement en nickel et silicium (cf. Figure 4.3). Cet appauvrissement en chrome abaissera la résistance à la corrosion de l'alliage, localement, au niveau des joints de grains. Il se développe alors facilement une fissuration intergranulaire.

L'origine de cette ségrégation est liée au couplage entre le flux de défauts ponctuels, interstitiels en particulier, avec les atomes comme le silicium, le soufre, et, de façon moindre, le phosphore. En allant s'annihiler sur les puits que sont les joints de grains, ces interstitiels entraînent le silicium et le nickel vers les joints de grains. En compensation de ce phénomène, des atomes vont se déplacer en sens inverse, c'est-à-dire du joint vers le centre des grains. Ce sont les espèces les plus mobiles, comme le fer et le chrome, qui quittent le joint pour compenser la diffusion des autres atomes. Le bilan est une perte de chrome au niveau du joint. Ce phénomène est marqué dans les températures intermédiaires, de l'ordre de 300 °C, car à plus basses températures les mobilités sont trop faibles pour induire ces transports. À plus hautes températures, 480 à 500 °C, la diffusion thermique réhomogénéise de façon continue la chimie au voisinage du joint.

On peut quantifier la susceptibilité du matériau à une fissuration intergranulaire par un test chimique, dit test de Strauss, où un milieu oxydant acide sulfurique/sels cuivreux, favorise le développement de fissures intergranulaires. La figure 5.12 montre le développement de ces fissures dans un tel test, en fonction de la température d'irradiation. On remarquera que le phénomène est exacerbé dans le domaine des 350 à 400 °C, qui correspond malheureusement aux températures d'utilisation.

Dans le cas des REB, des fissures intergranulaires ont été observées dans des zones affectées thermiquement des soudures (ZAT), bien que réalisées en aciers stabilisés ou à bas carbone (304L). Sur les composants affectés, les doses d'irradiation restent faibles et

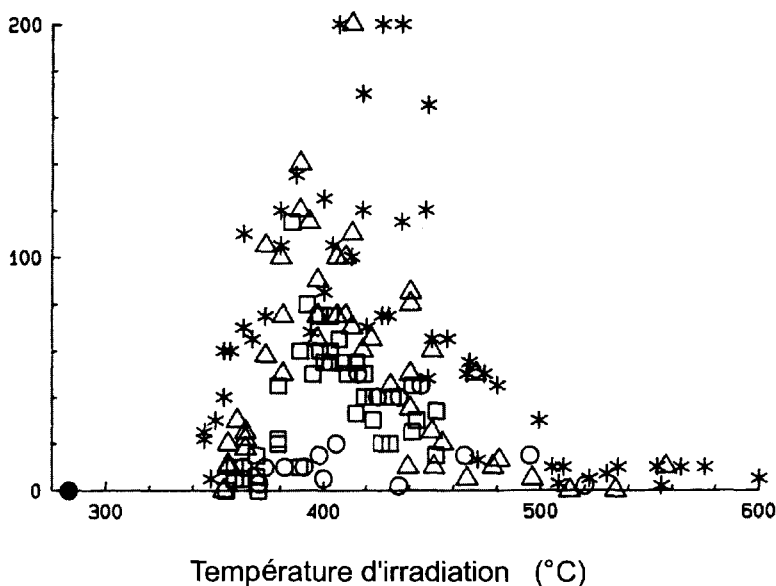


Figure 5.12. Influence de la température d'irradiation sur la fissuration intergranulaire des visseries de cloisons d'internes de REP.

la déplétion en chrome aux joints de grains, telle que décrite ci-dessus, ne semble pas suffisamment importante pour être responsable de la fissuration intergranulaire. Par contre, divers modes de contaminations, comme par le fluor et l'oxygène, provenant de flux d'enrobages d'électrodes de soudures, ou par le chlore provenant d'isolants thermiques, ont été mis en évidence. Normalement, à ces concentrations, ils sont sans effet dans ces aciers. Sous irradiation neutronique, le processus décrit ci-dessus conduit à une ségrégation intergranulaire exacerbée en atomes de fer et d'oxygène, ou en chlore. Elle serait alors responsable d'une corrosion facilitée des joints de grains, par l'eau riche en oxygène des REB.

2. Effets d'irradiation sur les matériaux utilisés comme modérateurs

Pour les réacteurs thermiques, il est nécessaire de réduire l'énergie des neutrons rapides émis par la fission, pour qu'ils puissent déclencher une autre fission. Cette opération s'appelle la **thermalisation**. Elle est obtenue par des chocs élastiques des neutrons sur des atomes très peu absorbants et qui doivent être légers. L'efficacité de la thermalisation dépend en effet de la masse des atomes sur lesquels ont lieu ces chocs élastiques. La perte d'énergie relative du neutron $\Delta E/E_0$ est régie par l'expression :

$$\Delta E/E_0 = 2m_A/(m_A + m_n)^2$$

où m_A est la masse atomique de l'atome modérateur, et m_n celle du neutron.

Cette équation montre que l'on réalisera une thermalisation efficace sur des matériaux légers. Pratiquement, on utilise l'hydrogène, le deutérium et le carbone. Le deutérium et l'hydrogène sont utilisés sous forme d'eau dans les réacteurs à eau pressurisée, à eau bouillante ou les réacteurs à eau lourde, comme les CANDU.

Les réacteurs où le modérateur est le graphite, sont les graphite-gaz, dont les variantes sont les UNGG en France ou les GCR en Grande-Bretagne, et des réacteurs plus complexes comme les RBMK en Russie. Lors de ces chocs entre les neutrons et les atomes servant à la thermalisation, il y a un fort transfert d'énergie vers ces atomes. Ils seront donc déplacés et il s'ensuivra des effets d'irradiation importants sur les matériaux modérateurs. Dans le cas de l'eau, légère ou lourde, l'énergie transmise à l'atome d'hydrogène se traduit par une destruction de la molécule d'eau. Ceci donne naissance au phénomène de **radiolyse** et aux développements spécifiques à la **radiochimie**. En ce qui concerne le graphite qui est un solide à très haute température de fusion, les effets d'irradiation se traduiront par la création de défauts ponctuels, qui ne se recombinent pas, induisant une augmentation de l'énergie interne, et par-là à l'**effet Wigner**.

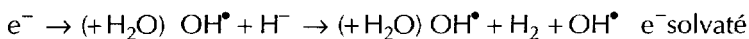
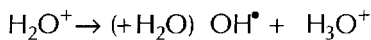
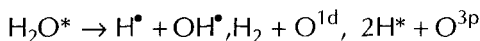
2.1. La radiolyse

2.1.1. La dissociation de la molécule d'eau

Lors de l'interaction entre un photon γ ou un neutron avec une molécule d'eau, on réalise une destruction de cette molécule en deux étapes distinctes.

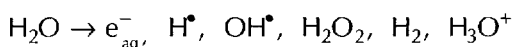
Dans le cas de l'irradiation par photon γ , l'**étape physique** va conduire à la formation, d'un photoélectron ; la molécule d'eau sera donc excitée selon l'expression H_2O^* . Cette molécule excitée va s'ioniser avec perte d'un électron. Cette étape est très rapide devant les fréquences de vibrations interatomiques (quelques 10^{-15} secondes).

Suit alors une **étape physico-chimique** (quelques 10^{-12} secondes), correspondant à quelques vibrations des atomes de la molécule d'eau, où la molécule excitée ou ionisée va se transformer en une série d'espèces possibles de type H, OH, O, etc. selon les schémas ci-après :



L'électron solvaté, e_{aq}^- , est un électron libéré par l'ionisation qui interagit avec le moment dipolaire de quelques molécules d'eau qui viennent l'entourer. Les espèces atomiques neutres (radicaux libres) sont notées $\text{X}^\bullet$.

Dans le cas où le choc est induit par un neutron, l'étape physique disparaît et la molécule est immédiatement brisée par éjection d'un atome d'hydrogène. Le bilan global de ces réactions de la phase initiale est la transformation de la molécule d'eau en sous-espèces de formules variables, selon le chemin pris pour détruire cette molécule :



2.1.2. Le rendement de la radiolyse

Pour savoir combien de ces espèces sont créées lors du transfert d'énergie entre le rayonnement et l'eau, on utilise une grandeur, le rendement radiolytique G , qui exprime l'efficacité de la radiolyse. Pour 100 eV déposés dans l'eau, on détermine le nombre d'espèces créées en précisant les valeurs de G correspondantes. Le tableau 5.II montre que les valeurs de G sont de l'ordre de quelques unités, selon les espèces.

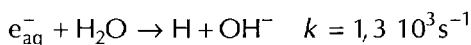
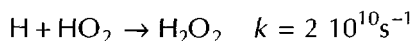
Tableau 5.II. Rendements de radiolyse pour l'eau sous divers rayonnements

Rayonnement	keV/ μm	$G(-\text{H}_2\text{O})$	$G(e_{aq}^-)$	$G(\text{OH})$	$G(\text{H})$	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	$G(\text{HO}_2)$
γ	0,23	4,08	2,63	2,72	0,55	0,45	0,68	0,008
n rapides	40	3,19	0,93	1,09	0,50	0,88	0,99	0,04
^{10}B (n, α) ^7Li	220	3,9	0,33	0,30	0,10	1,8	1,67	0,13

Ces rendements radiolytiques dépendent un peu de la température et du type de rayonnement, le paramètre critique étant le transfert d'énergie linéique (TEL), qui s'exprime en $\text{keV } \mu\text{m}^{-1}$. Les valeurs de G s'étalent de quelques fractions d'unité à quelques unités. Dans un tel tableau, qui montre la variété des espèces créées, il est important de s'assurer que l'ensemble est équilibré et qu'il n'y a pas disparition continue d'une espèce chimique. Ce risque existe quand on utilise des données provenant de sources différentes.

2.1.3. Les réactions de recombinaison

À cette phase d'évolution physique et physicochimique succède la phase d'évolution chimique. Son temps spécifique va de la microseconde à quelques heures. Elle se caractérise par la recombinaison, par des réactions chimiques variées, des diverses espèces qui ont été créées par la radiolyse. Une trentaine de réactions de recombinaison sont connues, qui font intervenir les diverses possibilités d'interactions entre atomes d'oxygène, d'hydrogène, les radicaux OH ou d'autres espèces plus complexes. Comme ces divers mécanismes de recombinaison n'ont pas tous la même cinétique, l'évaluation des concentrations des composés chimiques qui se développent fait nécessairement appel à des codes informatiques comme Maximachemist ou Chemsimul... On remarque que l'utilisation de ces codes nécessite une très bonne connaissance des conditions initiales et en particulier des valeurs de G . D'autre part, les constantes cinétiques de recombinaison peuvent varier avec la température selon des lois qui ne sont pas toujours bien connues. À titre d'exemple, deux équations de recombinaison et d'interaction ainsi que leur constante cinétique sont données ci-après :



Les résultats de tels calculs d'évolution chimique, donnés à titre d'exemple en figure 5.13, montrent les variations des concentrations des diverses espèces chimiques par radiolyse au cours d'une irradiation γ . Les échelles sont logarithmiques en temps et en

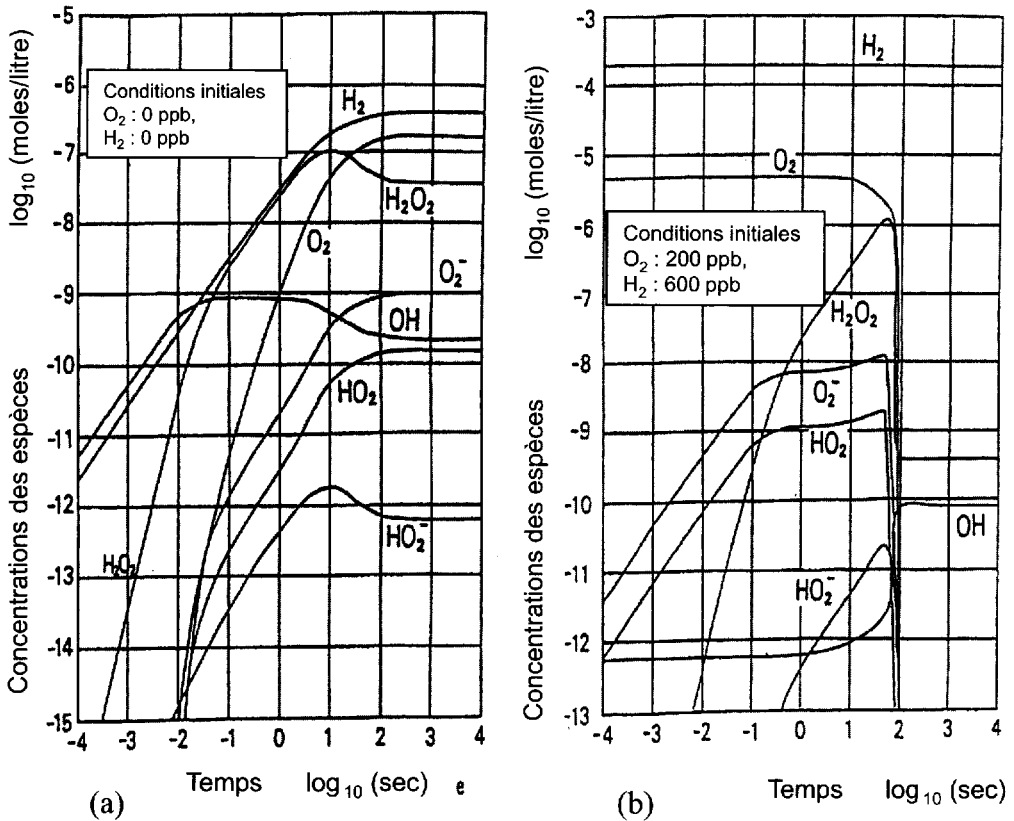


Figure 5.13. Évolution des concentrations en espèces radiolytiques en fonction du temps pour une irradiation γ de $5 \cdot 10^2 \text{ Sv h}^{-1}$ à 250°C .

concentration. Les calculs ont été réalisés pour un débit dose de $5 \cdot 10^2 \text{ Sv h}^{-1}$ à une température de 250°C . La figure (a) montre cette évolution dans le cas d'une eau pure. On observe que, si les conditions initiales sont caractérisées par une absence d'oxygène et d'hydrogène, la radiolyse induit une évolution significative de la chimie de l'eau. On remarquera en particulier, en quelques secondes, le développement d'espèces fortement oxydantes comme la molécule de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 . Par contre, en cas d'addition initiale d'hydrogène (b), on remarque que ce dernier n'est pas consommé mais qu'il facilite certaines réactions de recombinaison. L'hydrogène a donc deux effets principaux : tout d'abord il fait disparaître l'oxygène initialement présent dans l'eau et catalyse les réactions de recombinaison des espèces radiolytiques. C'est la raison pour laquelle on ajoute volontairement de l'hydrogène dans les réacteurs à eau pressurisée.

Dans le cas des réacteurs à eau bouillante, la séparation de l'hydrogène entre l'eau et la phase vapeur conduit peu à peu à voir l'hydrogène quitter les réacteurs. Il est, dans ce cas, bien plus difficile de maintenir des conditions réductrices. Les composants de ces réacteurs sont très sensibles aux effets de radiolyse et au développement d'une eau primaire oxydante. Diverses conséquences sont observées, tant pour l'oxydation du gainage à base de zirconium que pour le développement d'une fissuration intergranulaire dans les aciers inoxydables de conduites primaires dans ces réacteurs.

2.2. L'effet Wigner dans le cas du graphite

Les réacteurs qui utilisent le carbone comme modérateur l'utilise sous forme de graphite. C'est le cas des anciens UNGG en France ou des GCR en Angleterre. Le graphite est un matériau extrêmement stable, dont la température équivalente de fusion est de l'ordre de 4 000 K, alors que les températures de fonctionnement de ces réacteurs sont de l'ordre de 200 à 400 °C. Cette forte différence entre la température maximale que peut supporter le graphite et la température de fonctionnement donne une réserve importante de capacités calorifiques en cas de situation accidentelle et rend ces réacteurs très sûrs. Par contre, cela signifie que le graphite fonctionnera à une température basse (en terme de température relative T/T_f). À ces basses températures relatives, les défauts ponctuels ne sont pas ou très faiblement mobiles. Il s'ensuit que l'annihilation des défauts ponctuels par diffusion et recombinaison est difficile.

Au cours de l'irradiation où les neutrons déplacent les atomes de carbone et créent des paires de Frenkel, les défauts ponctuels vont donc s'accumuler dans le matériau. En particulier on peut vérifier que les interstitiels viennent s'insérer entre les plans de base du graphite (structure cristalline hexagonale). Comme ces défauts ont une énergie non nulle (quelques eV), l'énergie interne du graphite augmente au cours de l'irradiation. Après irradiation, si on le porte à une température supérieure à la température à laquelle il a été irradié, on permet aux défauts ponctuels de se déplacer, et donc de se recombinaison. Lors d'une recombinaison entre lacunes et interstitiels, l'énergie de la paire de Frenkel va ainsi être libérée et se traduira par un échauffement du graphite. La figure 5.14 montre ainsi la vitesse de dégagement de l'énergie d'un graphite irradié à des températures

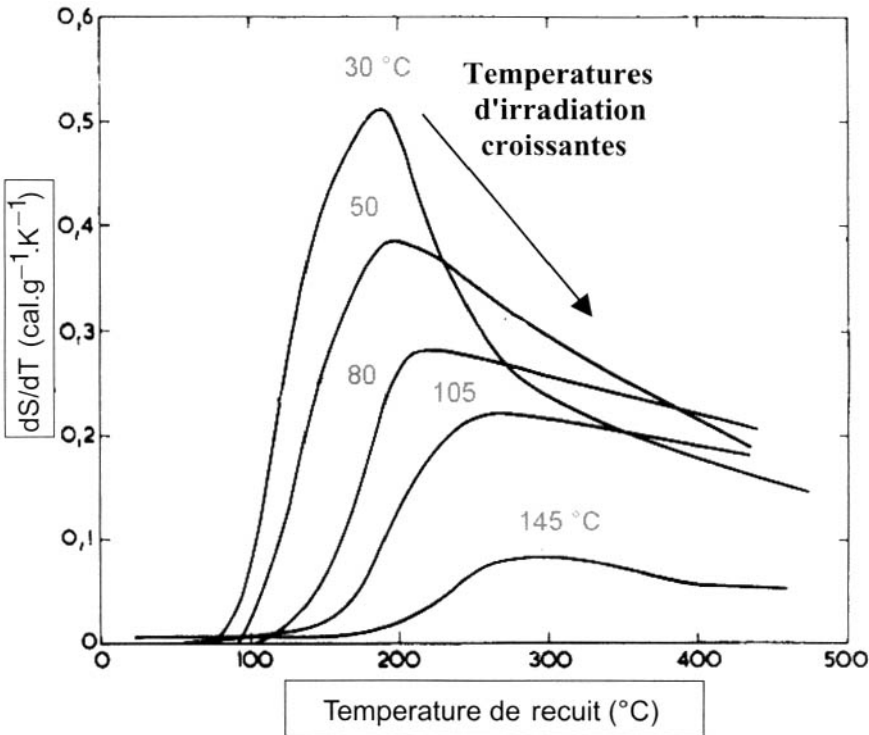


Figure 5.14. Cinétique de dégagement d'énergie lors d'un recuit de graphite après irradiation.

variables. Si l'irradiation a eu lieu à basse température (30 °C), un pic de dégagement d'énergie apparaît, commence dès 80 °C et présente un maximum vers 180 °C. Pour des irradiations à 145 °C, l'amplitude de ce pic est plus faible et la température à partir de laquelle cette énergie se relâche est plus élevée.

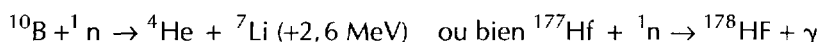
Pour les réacteurs utilisant du graphite, au cas où la température d'irradiation serait trop faible, il est nécessaire de réaliser régulièrement une remontée en température afin de recuire les défauts. La température de libération de l'énergie interne stockée par les défauts ponctuels est environ 40 °C au-dessus de la température d'irradiation. Le recuit des défauts se traduisant par un relâchement d'énergie, cette opération peut être instable dans la mesure où l'augmentation de température induite par le recuit des défauts augmente la vitesse à laquelle ce phénomène peut avoir lieu. L'emballlement d'une telle réaction a été à l'origine de la série d'incidents qui ont eu lieu sur les réacteurs de Windscale.

Les réacteurs de Windscale en Angleterre servaient à la fabrication du plutonium. Le graphite en était régulièrement réchauffé pour permettre la libération de l'énergie Wigner. Le 8 octobre 1957, une erreur d'interprétation des températures lors de cette opération a conduit à injecter un peu d'énergie pour augmenter la vitesse de cette réaction et s'est traduit par un emballlement de la réaction de relâchement de l'énergie Wigner. Ceci a conduit à monter le graphite aux environs de 1 300 °C. Il s'en est suivi un relâchement important de radioactivité dans l'atmosphère. Les réacteurs industriels modernes modérés au graphite fonctionnent heureusement à une température bien plus élevée que ces réacteurs. Ils avaient été conçus essentiellement pour la fabrication de plutonium militaire, et non pour produire de l'électricité avec un rendement thermique élevé et donc fonctionnoient à basse température.

3. Les matériaux absorbants

3.1. Les composés au bore

Afin de contrôler la réaction nucléaire, il est nécessaire d'utiliser au sein du réacteur des espèces chimiques, plus précisément des isotopes, ayant des sections efficaces d'absorption des neutrons élevés. Suivant ce qui est recherché, les sections efficaces et les concentrations de ces divers isotopes seront variables. On ne demande pas la même efficacité ni les mêmes concentrations pour compenser la perte de réactivité du cœur liée à l'épuisement du combustible ou pour déclencher un arrêt d'urgence. Pratiquement les matériaux à forte section efficace d'absorption utilisés sont le bore, le cadmium et, dans certains réacteurs, le hafnium. Dans les réacteurs à eau sous pression, le bore est ajouté en solution sous forme d'acide borique dans l'eau primaire. La réaction de capture est de la forme :



Comme l'eau primaire contient déjà du lithium en solution pour le contrôle du pH, celui créé par la réaction des neutrons sur le bore de l'acide borique ne modifie pas de façon importante la chimie de l'eau. Par contre, l'ion énergétique Li de 2.6 MeV induit, par radiolyse des molécules d'eau sur son parcours, une contribution

additionnelle à l'évolution chimique de l'eau primaire due à la radiolyse de l'eau par le fond d'irradiation γ et n .

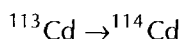
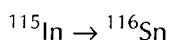
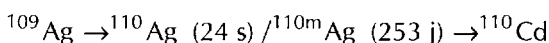
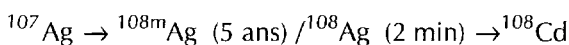
En plus de ce bore en solution, on utilise du bore en grande quantité, dans les barres d'arrêt, sous forme d'une céramique, le carbure de bore B_4C . Cette céramique verra donc se créer en son sein, au fur et à mesure des absorptions neutroniques, une augmentation de la concentration en hélium. Dans les réacteurs à eau pressurisée, ces barres d'arrêt en B_4C sont pratiquement sorties du cœur et seulement faiblement insérées en haut des assemblages combustibles pour faciliter leurs chutes. L'absorption des neutrons par ces barres est donc relativement faible.

Dans le cas des réacteurs à eau, la faible insertion des barres en B_4C , dites noires, ainsi que la faible température de cette céramique conduit à une rétention pratiquement totale de l'hélium au sein du B_4C . Par contre dans le cas des réacteurs à neutrons rapides, les barres de B_4C , enrichies en ^{10}B , reçoivent un flux neutronique plus important et les températures atteintes à cœur des pastilles dépassent largement les 1 200 à 1 300 °C. Pour ces températures, un relâchement de l'hélium est activable. Le B_4C va gonfler en raison de bulles d'hélium lenticulaires se formant au sein du matériau. Le gonflement volumique est de l'ordre de 0,15 % par 10^{20} captures cm^{-3} . Par ailleurs ce développement de bulles d'hélium au sein du matériau favorise une dégradation lente du B_4C .

3.2. Absorbant en alliage argent-indium-cadmium (AIC)

Les barres « noires » en AIC sont constituées d'un alliage à base d'argent (80 %) contenant de l'indium (15 %) et du cadmium (5 %). Pour cette composition, cet alliage est constitué d'une solution solide cubique à faces centrées dont la température de fusion est de l'ordre de 800 °C. Cette faible température de fusion conduira donc à ce que les défauts d'irradiation se recuisent au cours de la vie en réacteur et à ce que l'on n'observe pas d'évolutions liées simplement aux défauts d'irradiation, les phénomènes de recristallisation apparaissant dès 275 °C.

Ces barres en AIC sont gainées d'acier inoxydable 304 et sont, elles aussi, seulement partiellement insérées dans le cœur, ne recevant un flux neutronique que dans leur partie basse. Dans un certain nombre de cas, on a observé une fissuration axiale de cet acier de gainage après environ dix ans d'irradiation, dans la partie basse uniquement. L'origine de cette fissuration est liée entre autres aux contraintes se développant en raison du gonflement de l'AIC. En effet, s'il n'y a pas d'évolutions liées aux défauts d'irradiation, qui se recuisent de façon continue, l'AIC est le siège d'évolutions chimiques, en raison de captures neutroniques. Ainsi les réactions principales d'absorption se traduisent par une évolution de la chimie :



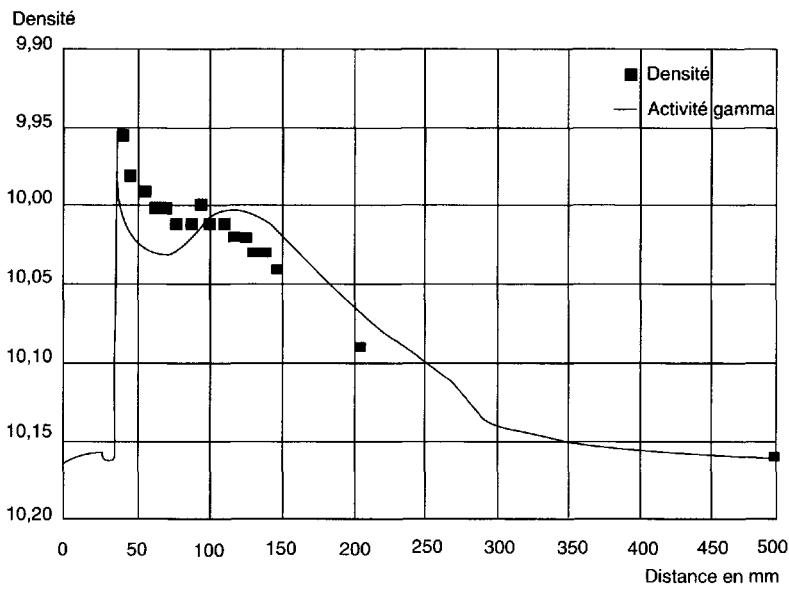


Figure 5.15. Évolution de la densité de l'AIC après irradiation en fonction de la distance au bas d'une barre de contrôle.

On observe une diminution de la concentration en argent, une augmentation de la teneur en cadmium et l'apparition d'étain. Le bilan global est indiqué ci-après :

Bilan :	Ag ↘	Cd ↗	In ↘	création de Sn
masse %	72	8-10	10-12	2-5

On remarque une modification importante de la composition qui se traduit, au point de vue thermodynamique d'équilibre, par la sortie du domaine monophasé et l'apparition d'une nouvelle phase hexagonale compacte (Ag, Cd)_x (In, Sn). Cette phase a une compacité plus faible. Il s'ensuit un léger gonflement de l'alliage induit par ces effets de transmutation (Figure 5.15). Près du bas de la barre, l'alliage AIC irradié a une densité atomique 2 % plus faible, mais compte tenu des effets isotopiques d'absorption, son gonflement global est de l'ordre de 3 %. Il est suffisant pour induire des contraintes circonférentielles dans la geïve en acier inoxydable. Comme indiqué précédemment, la déchromisation intergranulaire induite par l'irradiation favorisera en plus une fissuration intergranulaire de cet alliage. Les remèdes envisagés consistent à augmenter le jeu AIC-gaines et à rendre le matériau plus résistant au fluage pour supporter les efforts de compression métallostatique.

6

Le combustible

Élément fondamental des réacteurs nucléaires puisqu'il constitue la source d'énergie et la principale source de rayonnement, le combustible présente un certain nombre de caractéristiques qui le mettent à part dans les matériaux pour le nucléaire. Parmi celles-ci, il faut citer un très fort flux neutronique induisant un dommage significatif, la libération d'énergie thermique avec des puissances volumiques très importantes, induisant de forts gradients thermiques et des températures élevées, ainsi que des créations de nouvelles espèces chimiques en quantités pondérales, les produits de fission. Dans ce chapitre, on se penchera essentiellement sur les combustibles utilisés actuellement dans les réacteurs, c'est-à-dire les réacteurs à eau, en faisant cependant quelques détours pour les combustibles des réacteurs à neutrons rapides ainsi que pour quelques réacteurs plus avancés.

1. Le combustible des réacteurs à eau

Le combustible des réacteurs à eau est regroupé, comme tout combustible nucléaire, sous forme d'assemblages qui forment les unités de manutention. Un assemblage est un regroupement de crayons, long tubes de quelques mètres de hauteur contenant la céramique combustible. Que ce soit pour les réacteurs à eau bouillante, à eau pressurisée, les CANDU ou même les réacteurs à neutrons rapides, la géométrie fondamentale reste la même, sous forme de fagots ouverts de crayons. Le crayon lui-même est constitué d'un tube d'alliage métallique, la gaine, dans laquelle sont empilées les pastilles de combustible. On détaillera successivement le combustible lui-même, puis la gaine.

1.1. Le combustible proprement dit, la céramique nucléaire

L'uranium est très majoritairement utilisé comme espèce fissile pour le combustible. C'est en général l'isotope 235 qui est le principal atome fissile. Comme sa teneur naturelle est relativement faible, de l'ordre de 0,7 %, il est souvent nécessaire de l'enrichir en cet isotope. L'uranium est un élément relativement abondant dans la croûte terrestre puisqu'il l'est 20 fois plus que l'argent en moyenne. D'autre part, sa chimie en solution, très différente en milieu acide ou basique, permet de favoriser sa concentration en périphérie de massifs granitiques, que les eaux de ruissellement acides ont lessivés, et qui laissent précipiter l'uranium au contact des roches sédimentaires basiques (calcite, marnes).

1.1.1. L'enrichissement isotopique

Compte tenu des faibles modifications prévisibles de la consommation en uranium dans les 15 à 20 prochaines années, le prix de l'uranium est maintenant relativement stable. L'exploitation des gisements se fait dans des mines profondes ou de surface selon des

processus de concentration relativement classiques et conduit à un produit marchand qui est un oxyde d'uranium de formule U_3O_8 , dit *yellow cake*. Pour pouvoir être utilisé en réacteur, cet oxyde d'uranium U_3O_8 , va devoir subir des opérations d'enrichissement en ^{235}U et de transformations en oxyde stable UO_2 . Pour cette première étape, on devra utiliser une molécule gazeuse à base d'uranium, l'hexafluorure d'uranium (UF_6). Ce composé, gazeux à faible température, est obtenu par les opérations suivantes :

- réduction de l' U_3O_8 en UO_2 par l'hydrogène à 700 °C environ ;
- hydrofluoruration par HF à 350 °C conduisant à UF_4 ;
- oxydation finale par F_2 à 1 400 °C donnant le UF_6 .

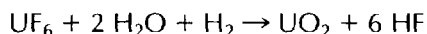
Ces étapes d'élaboration chimiques sont assorties de traitements secondaires (cristallisation, lavages, distillation...) qui permettent de garantir une pureté chimique exceptionnelle du produit fini.

L'enrichissement consiste à utiliser une propriété physique particulière mettant en relief les différences de comportement liées à la différence de masse entre l'isotope 235 et l'isotope 238. On peut utiliser les effets de masse simplement pour les traduire par effet de force d'inertie. Cette approche conduit aux techniques de centrifugation. On utilise plus fréquemment les différences de vitesses de molécules gazeuses qui, selon la théorie cinétique des gaz, vont dépendre de la masse des molécules ($kT = 1/2 m v^2$).

Les techniques d'enrichissement par diffusion gazeuse consistent donc à imposer à des molécules gazeuses d'uranium de passer à travers une paroi poreuse. Comme les vitesses des molécules contenant des isotopes d'uranium 235 sont supérieures à celles contenant l'isotope 238, les molécules $^{235}UF_6$ traversent plus rapidement la paroi diffusante. La phase gazeuse au-delà de la paroi est très faiblement enrichie en uranium 235. Par multiplication de ces étapes (cascades d'enrichissement), il est possible d'atteindre les enrichissements recherchés pour les réacteurs industriels, de l'ordre de 3,5 à 4,5 %. En France, cette opération est réalisée par Eurodiff dans l'usine de Pierrelatte, sur le Rhône.

1.1.2. La fabrication des pastilles UO_2

Partant de cet hexafluorure d'uranium enrichi, on peut produire l'oxyde d'uranium UO_2 , matériau stable et idéal pour constituer le combustible. La première étape est la conversion qui a pour objet de transformer l' UF_6 en poudre d' UO_2 . Cette opération, dénommée « conversion » consiste à hydrolyser (par l'eau) puis à réduire (par H_2) l' UF_6 selon la réaction globale :



On obtient alors une poudre fine, composée d'agrégats de quelques dizaines de micromètres, eux-mêmes composés de cristallites de quelques centaines de nanomètres. En raison de sa grande surface spécifique (6 à 10 m² g⁻¹), cette poudre est facilement frittée. L' UO_2 a été choisi en raison de sa très haute température de fusion (2 845 °C), qui garantit des marges de comportement en cas de scénarios accidentels, et de son caractère inerte vis-à-vis de l'eau, garantissant une intégrité du combustible en cas de rupture de gaine. Par contre, sa conductibilité thermique est faible, inférieure à 2 W m⁻¹ K⁻¹ à 1 000 °C, ce qui conduit à un centre de pastille porté à haute température en fonctionnement (voir section 2.1).

Pour fritter cette poudre, on va commencer par la mettre en forme par pressage, ce qui permet d'obtenir une géométrie proche de la pastille recherchée, mais de plus grande taille. La densité du compact est alors de $6,5 \text{ g cm}^{-3}$. La microstructure finale recherchée devra posséder une porosité interne contrôlée. Pour l'obtenir, on a ajouté volontairement un matériau (dit porogène) sous forme de granulats qui, s'évaporant au tout début du frittage, laissent leurs empreintes sous forme de cavités constituant la porosité interne. On réalise ensuite un frittage par traitement à 1700°C pendant quatre heures sous hydrogène. La densité finale s'approche de 95 % de la densité théorique ($d_{\text{UO}_2} = 10,85 \text{ g cm}^{-3}$). Les pastilles sont rectifiées, contrôlées et insérées dans les tubes de gainage. La pastille typique de REP mesure $8,19 \text{ mm}$ de diamètre et est constituée de grains UO_2 équiaxes dont le diamètre est de l'ordre de 7 à $10 \mu\text{m}$.

Ces pastilles sont empilées dans les tubes de gainage, les bouchons d'extrémités sont soudés et, après remplissage d'hélium (afin d'améliorer les échanges thermiques entre la pastille et la gaine), un quesotage ferme le crayon. Les crayons, constituants élémentaires, sont regroupés sous forme d'assemblages (Figure 6.1). Dans un REP français, l'assemblage est conçu selon un motif carré (17×17), dont 25 éléments sont utilisés par l'instrumentation nucléaire (barres de commande et détecteurs nucléaires internes). Il y a donc 264 crayons par assemblage.

1.1.3. La fabrication des crayons MOX

Pour fabriquer le mélange d'oxydes MOX ($\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$), on utilise le plutonium, provenant de l'usine de retraitement Cogéma de La Hague sous forme de poudre de PuO_2 . Comme le plutonium est délicat à manier en raison du rayonnement α qu'il émet, l'ensemble du processus de fabrication de combustible au plutonium devra être réalisé en

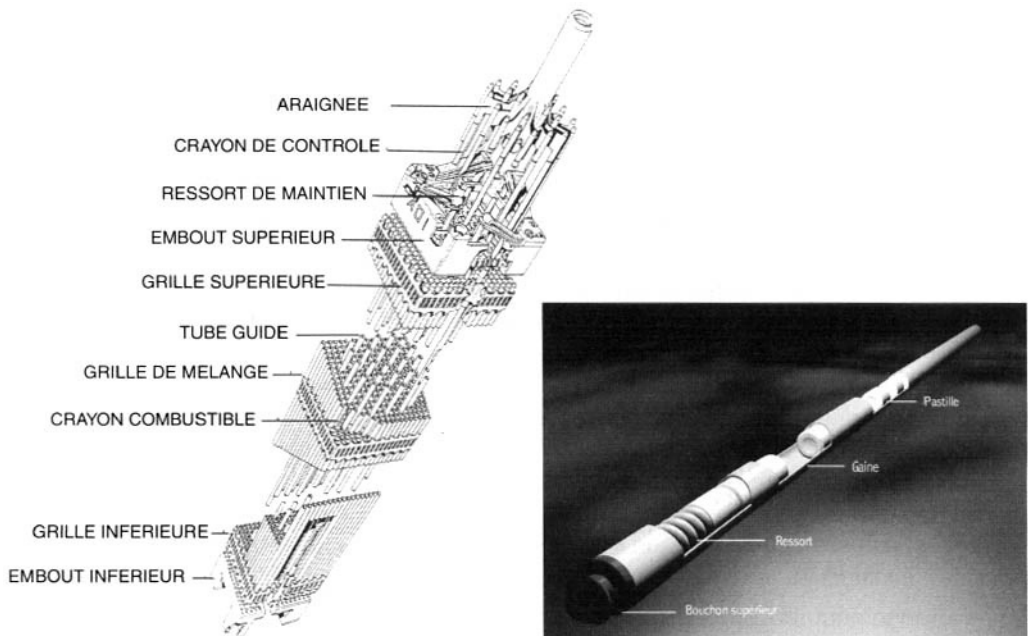


Figure 6.1. Assemblage combustible et crayon REP.

boîtes à gants. On cherche à réduire les manipulations de poudres associées par la technique de fabrication de mélange mère. Celle-ci consiste à fabriquer un mélange intermédiaire à environ 30 % de plutonium sous forme $(U, Pu)O_2$. Des agrégats de ce mélange mère sont insérés au sein de poudres d' UO_2 et l'ensemble est fritté. On ajuste la concentration finale moyenne de la pastille par une variation sur la quantité de mélange mère insérée dans l' UO_2 . Le bilan total est de 3 à 8 % de plutonium au sein de l' UO_2 , suivant ce qui est recherché. La matrice support de l' UO_2 est soit de l'uranium appauvri, soit de l'uranium naturel. La structure associée, dite MIMAS, présentera donc une forte hétérogénéité de distribution de matières fissiles, à l'échelle de quelques dizaines de micromètres. Il s'ensuivra des propriétés particulières détaillées plus loin. De plus, à l'échelle de l'assemblage, la concentration en plutonium des crayons MOX varie entre le bord et le cœur de l'assemblage afin d'assurer une compatibilité de spectre neutronique avec les assemblage UO_2 . Typiquement, on trouvera trois couronnes concentriques à 3,35, 5,10 et 6,75 % Pu. Cependant ces concentrations chimiques peuvent varier en fonction des concentrations relatives des divers isotopes de plutonium, qui sont obtenus après irradiation des crayons UO_2 (vecteur isotopique dépendant de l'histoire d'irradiation).

Pour obtenir une plus grande homogénéité d'un combustible MOX, on peut utiliser le procédé COCA dans lequel la totalité du processus de dispersion du PuO_2 dans le support UO_2 est réalisé à l'état de poudre. Une structure homogène est effectivement obtenue, avec une amélioration associée des propriétés d'emploi, mais pour un coût de fabrication très sensiblement augmenté.

Globalement, un réacteur requiert quelques centaines de kilomètres de pastilles : pour un REP 900 MWe environ 150 km, soit 72 tonnes de combustible et, pour un 1 300 MWe, 220 km et environ 100 tonnes de combustible.

1.1.4. Autres composés d'uranium

On aurait pu envisager d'autres composés à base d'uranium ou de plutonium, mais la comparaison des diverses propriétés physiques et d'emploi conduisent naturellement au choix de l'oxyde pour les réacteurs à eau (Tableau 6.1).

1.2. Le gainage (alliages de zirconium)

Dans les réacteurs de puissance à eau, le gainage est généralement réalisé en alliages de zirconium. Les raisons principales qui ont conduit à ce choix résident dans la conjonction de plusieurs propriétés : une très faible absorption de neutrons thermiques, des propriétés mécaniques satisfaisantes et une très bonne résistance à la corrosion par l'eau à haute température. Ces deux dernières propriétés sont déterminantes ; en effet d'autres métaux possèdent aussi une faible section de capture des neutrons thermiques (en particulier le magnésium ou l'aluminium qui sont utilisés pour le gainage dans les réacteurs de recherche, ou des UNGG et AGR-*Advanced Gaz Reactors*), mais leur résistance à la corrosion en présence d'eau se dégrade dès que la température s'élève. Ils ne peuvent donc être utilisés pour des réacteurs où le rendement thermique impose une température moyenne élevée.

Le développement industriel du zirconium est associé à la décision de l'amiral Rickover en décembre 1949 d'utiliser les alliages de zirconium dans le cadre du projet de sous-marins nucléaires. Le choix était motivé par le meilleur rendement neutronique par

Tableau 6.I. Comparaison de propriétés importantes dans le choix des composés d'uranium (oxydes, carbures et nitrures).

Composé	Unité	UO ₂	UC	UN
Densité théorique	g cm ⁻³	10,97	13,63	13,3
Densité volumique d'uranium	g cm ⁻³	9,67	12,97	13,3
Température de fusion	°C	2 790	2 350	2 850
Conductivité thermique (à 800 °C)	W cm ⁻¹ K ⁻¹	0,035	0,25	0,2
Compatibilité avec l'eau		Très stable	Hydrolyse en eau chaude	Réaction lente
Fabricabilité		Stockage à l'air	Stockage en milieu inerte	Pyrophorique $d < 1 \mu\text{m}$
Particularités				Formation de ¹⁴ C par réaction ¹⁴ N (n, p) ¹⁴ C

rapport au gainage en acier inoxydable. C'est seulement par la suite que le programme « Atom for Peace » conduisit au développement des réacteurs de puissance dérivés des projets militaires et donc à une optimisation économique des alliages utilisés.

1.2.1. Propriétés physiques du zirconium

Le zirconium est un métal de la deuxième série de transition. Comme le hafnium, avec lequel il est généralement associé (colonne IV B du tableau périodique), il est présent sous deux formes allotropiques : à l'ambiante, la phase α est hexagonale compacte alors qu'à haute température, on observe la phase β cubique centrée. Pour le zirconium pur, la transition α - β a lieu à 864 °C et la température de fusion se situe à 1 855 °C. Les principales propriétés physiques sont rapportées dans le tableau 6.II. Il illustre une anisotropie importante du zirconium pour de nombreuses propriétés physiques. Cette particularité de la maille hexagonale est aussi notable pour les mécanismes de déformation ou de diffusion. La maille élémentaire du zirconium α , hexagonal compact, possède un rapport $c/a = 1,593$, c'est-à-dire correspondant à une légère expansion dans la direction $\langle a \rangle$ par rapport à l'empilement idéal ($2\sqrt{2} / 3$). Cependant, en raison de la plus forte dilatation thermique dans la direction $\langle c \rangle$, cette anisotropie physique tend à diminuer avec une élévation de la température.

Une conséquence importante des différences de coefficients de dilatation et de modules d'Young selon les deux directions principales $\langle a \rangle$ et $\langle c \rangle$ réside dans le développement de contraintes internes à la suite de tout traitement thermique. Ainsi, après un recuit

Tableau 6.II. Propriétés physiques du zirconium.

	Unité	Valeur moyenne	direction [1120]	direction [0001]
Masse spécifique	kg m ⁻³	6,500		
Expansion thermique	K ⁻¹	6,7×10 ⁻⁶	5,2×10 ⁻⁶	10,4×10 ⁻⁶
Module d'Young	GPa	105	99	125
Paramètre cristallin	nm		a = 0,323	c = 0,515
Conductivité thermique	W m ⁻¹ K ⁻¹	22		
Capacité calorifique	J kg ⁻¹ K ⁻¹	276		
Section efficace de capture des neutrons thermiques	barn (10 ⁻²⁸ m ²)	0,185		

à 550 °C, qui restaurera la structure et relaxera toutes les contraintes, on obtiendra, lors du retour à la température ambiante, des contraintes internes de grains à grains. Pour une texture aléatoire, elles placeront les directions < c > en tension (à un niveau de l'ordre de 100 MPa), la compensation étant assurée par les directions < a > en compression pour conserver l'équilibre mécanique interne.

1.2.2. Le développement des alliages

Comme pour tout métal nouveau, la recherche d'une optimisation des propriétés d'emploi a conduit à une étude systématique des alliages qui permettent de compenser les faiblesses du métal pur. Les exigences en propriétés mécaniques et résistance à la corrosion ont permis de sélectionner plusieurs éléments d'addition majeurs.

L'oxygène, élément durcissant, est ajouté volontairement lors de l'élaboration sous forme de poudre d'oxyde et est à ce titre un élément d'alliage à part entière (800 à 1 200 ppm, soit 0,5 à 0,7 at %).

L'étain est à l'origine d'une grande classe d'alliages, les Zircaloy. Il a été principalement ajouté pour améliorer la résistance à la corrosion. En raison d'un meilleur contrôle de la teneur en azote, dont il contrebalance les effets délétères, une tendance actuelle est de réduire la teneur en étain, malgré sa contribution à l'amélioration des propriétés mécaniques, en particulier la résistance au fluage.

Une pollution accidentelle par un coupon d'acier inoxydable a conduit à la découverte fortuite du caractère bénéfique en corrosion d'additions en faibles teneurs de fer, de chrome et de nickel. Ceci a conduit au Zircaloy 2 avec un ajout de Fe, Cr et Ni, et au Zircaloy 4 dans lequel le nickel a été éliminé pour réduire la prise d'hydrogène lors de l'oxydation.

Le niobium est l'élément principal de la deuxième grande classe d'alliages industriels. Soluble à toute concentration en phase β, cet élément permet une métallurgie développée

Tableau 6.III. Alliages de zirconium définis dans la norme ASTM B 350 (Éléments d’alliages principaux et impuretés à impact nucléaire).

Réf ASTM	R 60001	R 60802	R 60804	R 60901	R 60904
Nom commun	Zr Pur	Zircaloy 2	Zircaloy 4	Zr — Nb 2.5	Zr – Nb 2.5
Éléments	d’alliage	Masse%			
Sn		1,2-1,7	1,2-1,7	-	-
Fe		0.07-0.20	0,18-0,24	-	-
Cr		0,05-0,15	0,07-0,13	-	-
Ni		0,03-0,08	-	-	-
Nb	-	-	-	2,4-2,8	2,5-2,8
O	ajustable	ajustable	ajustable	0,09-0,13	ajustable
Impuretés	max en ppm				
Co	20	20	20	20	20
Hf	100	100	100	100	50
U	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5

autour du contrôle de la transformation β - α . Développés initialement pour les réacteurs de type CANDU et pour le gainage des réacteurs VVER russes, ces alliages constituent des substituts très prometteurs des Zircaloy en REP (M5® de Framatome-ANP).

Actuellement les alliages normalisés (ASTM B 350) sont les Zircaloy 2 et 4 ainsi que l’alliage Zr – 2,5 % Nb. En raison de leur impact sur le comportement neutronique, des limitations très strictes sont imposées à de nombreuses impuretés (Tableau 6.III).

1.2.3. L’élaboration des alliages de zirconium

L’élaboration des alliages de zirconium est relativement complexe. À partir du minerai (zircon $ZrSiO_4$), on réalise une attaque à l’acide chlorhydrique permettant d’obtenir le chlorure $ZrCl_4$. Ce sel est ensuite distillé pour séparer le zirconium du hafnium. Il est en effet nécessaire de séparer le hafnium du zirconium pour les applications nucléaires, car le hafnium a une très forte section efficace de capture, au point d’être utilisé comme absorbant dans certains réacteurs.

Le chlorure de zirconium est réduit par le magnésium selon le procédé Kroll, qui permet d’obtenir l’éponge de zirconium, point de départ de la fabrication des alliages. On réalise des compacts de ces éponges et y ajoute les éléments d’addition. Ces compacts sont refondus sous vide dans des fours à électrodes consommables trois ou quatre fois, pour obtenir les lingots d’alliage. Les lingots sont forgés, filés puis laminés pour obtenir tubes, produits plats ou autres éléments.

Le zirconium et ses alliages sont fortement anisotrope. Aussi, à la suite des processus thermomécaniques de fabrication des produits, on observe le développement d'une texture cristallographique, généralement très marquée.

Plusieurs alliages sont utilisés, mais pratiquement on retiendra deux classes principales. Les **Zircaloy**, dont la variante pour les REP est le Zry-4, sont constitués d'une matrice formée d'une solution solide zirconium-étain-oxygène, au sein de laquelle sont dispersés des précipités d'intermétalliques $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ et $\text{Zr}_2(\text{Fe}, \text{Ni})$. Dans ces précipités se retrouvent la totalité des métaux de transition : fer, chrome, nickel. La microstructure d'un tel alliage est présentée en figure 6.2. Les divers traitements thermomécaniques liés à la mise forme du matériau ont un impact majeur sur la taille et la distribution des précipités de secondes phases. Le comportement en corrosion est fortement dépendant de la taille de ces précipités. On recherche des gros précipités pour les REP (150 nm), alors qu'une taille plus fine est souhaitable en milieu REB. La structure finale de la matrice est contrôlée par le traitement thermique effectué après la dernière passe de mise en forme pour l'obtention du produit fini. Pour l'emploi dans les REP, le Zircaloy est utilisé sous l'une des deux formes suivantes :

- pour le gainage, on choisi d'habitude l'état détendu – structure de restauration partielle de l'écrouissage sans recristallisation – obtenu par un traitement thermique vers 475 °C ;
- une recristallisation complète est obtenue au-delà de 550 °C, et c'est sous cette forme qu'on l'utilise pour les tubes guides.

Les grains sont alors équiaxes, de diamètre moyen 5 à 7 μm , comme illustré en figure 6.2, et la faible densité de dislocations réduit, entre autres, la vitesse de déformation en fluage thermique ou sous irradiation.

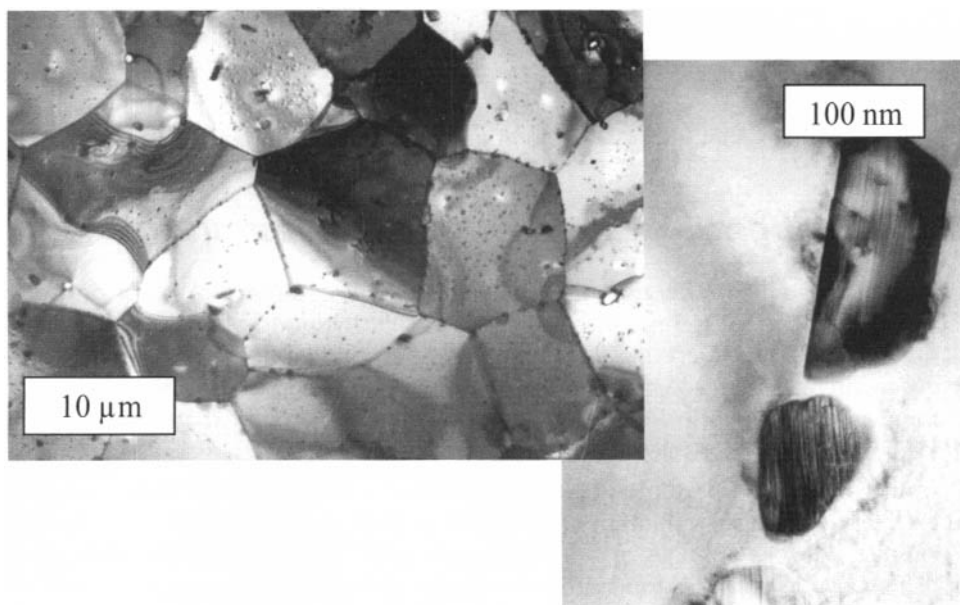


Figure 6.2. Microstructure du Zry-4 (microscopie électronique à transmission).

La deuxième grande classe d'alliage de zirconium comporte les alliages avec addition de **niobium**. On développe actuellement des alliages zirconium 1 % niobium ou 2,5 % niobium. Pour ces alliages, on recherche en général des traitements thermomécaniques assurant un état le plus proche de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire une précipitation de β Nb au sein d'une matrice de Zr chargée en Nb.

Des alliages plus complexes, dits **quaternaires**, faisant intervenir comme élément d'alliage l'étain, le niobium et les métaux de transition, sont en cours de développement pour un usage plus lointain.

2. Comportement des céramiques combustibles sous irradiation

2.1. La thermique du combustible

Lors de la fission, les deux nouveaux atomes formés emportent la majorité de l'énergie de fission sous forme d'énergie cinétique. Ils dispersent cette énergie le long de leur parcours par freinage électromagnétique puis nucléaire, mettant en mouvement les atomes qu'ils choquent. Leur parcours étant de l'ordre de 7 à 10 μm , l'énergie déposée par la fission (environ 196 MeV) l'est donc très localement. Ces chocs mettent en vibration les atomes du réseau cristallin du combustible, ce qui se traduit par une création d'énergie calorifique. Cette chaleur, créée au sein du combustible, va diffuser vers le puits thermique que représente le caloporteur. Pour ce faire, la chaleur devra diffuser à travers la pastille, traverser le jeu entre l'oxyde et la gaine, traverser la gaine par conduction, et éventuellement la couche d'oxyde externe, et enfin passer dans le caloporteur par échange thermique diffusif et convectif.

2.1.1. Le profil de température dans le crayon

Le calcul de la température centrale du combustible est extrêmement important à la fois pour le fonctionnement et pour la sûreté du réacteur. La température sera connue par la résolution de l'équation de la chaleur, correspondant à ces diverses étapes. La solution la plus simple peut être obtenue en considérant, en première approximation, que la conductibilité thermique de l'oxyde λ_T est indépendante de la température et que la puissance volumique P_V est aussi indépendante du rayon r au sein de la pastille. Connaissant alors la température de surface, on peut évaluer la température en tout point le long d'un rayon. Établie en analysant le flux de chaleur radial au rayon r , celle-ci est donnée par l'équation suivante :

$$\int 2\pi P_V r dr = \lambda_T \frac{\partial T}{\partial r}$$

On peut utiliser le fait que la puissance linéique P_L dépend simplement de la puissance volumique selon l'expression :

$$P_L = \pi R^2 P_V$$

où R est le rayon de la pastille.

Ceci permet de déterminer un profil parabolique de température, variant avec la puissance linéique selon l'expression :

$$T = T_s + \frac{1}{4} \frac{P_L \cdot R^2}{\lambda_T} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$$

On perçoit ainsi que l'augmentation de la température centrale est proportionnelle à cette puissance linéique et inversement proportionnelle à la conductibilité thermique de l'oxyde.

Dans le cas d'un crayon réel, il est nécessaire de lever certaines des approximations précédentes. Ainsi, si l'on considère que la conductibilité thermique dépend de la température, ce qui est effectivement le cas puisqu'elle décroît légèrement avec une augmentation de la température, il est utile d'introduire l'intégrale conductivité. Celle-ci définie par l'expression suivante :

$$I = \int_{T_1}^{T_2} \lambda_T dT$$

Elle permet de déterminer simplement la température centrale T_C connaissant la température de surface du combustible T_S .

$$I = \int_{T_C}^{T_S} \lambda_T dT = \frac{P_L}{4\pi}$$

D'autre part, l'approximation de puissance volumique constante n'est pas acceptable pour des sections efficaces de fission importante, comme dans le cas des réacteurs à eau. Dans ce dernier cas en effet, il faut prendre en compte un creusement de flux, conduisant à une puissance volumique plus faible en partie centrale qu'en périphérie. Le combustible jouant un rôle d'autoprotection neutronique.

Par ailleurs il est nécessaire de prendre en compte des aspects thermomécaniques. Lorsque la température augmente, la pastille augmente de volume par dilatation thermique et donc le jeu entre l'oxyde et la gaine va diminuer. La conductivité thermique du jeu augmente, ce qui tend à rendre la pastille plus froide. Ainsi pour bien connaître la distribution de température dans un combustible réel, il est donc nécessaire de mener une série de calcul avec un objectif de convergence sur la conductivité thermique du jeu. Divers codes permettent d'accéder à ces grandeurs. Des valeurs typiques de résultats ainsi obtenus sont présentées sur la figure 6.3.

2.1.2. Conséquences des distributions de température

En raison des très forts gradients thermiques qui existent au sein de la pastille (quelques centaines de kelvins par centimètre), des contraintes internes d'origine thermique se développent dans l'oxyde. Celles-ci peuvent être calculées par des codes aux éléments finis, mais une bonne approximation peut être obtenue par une solution analytique. En supposant puissance thermique, conductivité thermique et coefficient de dilatation

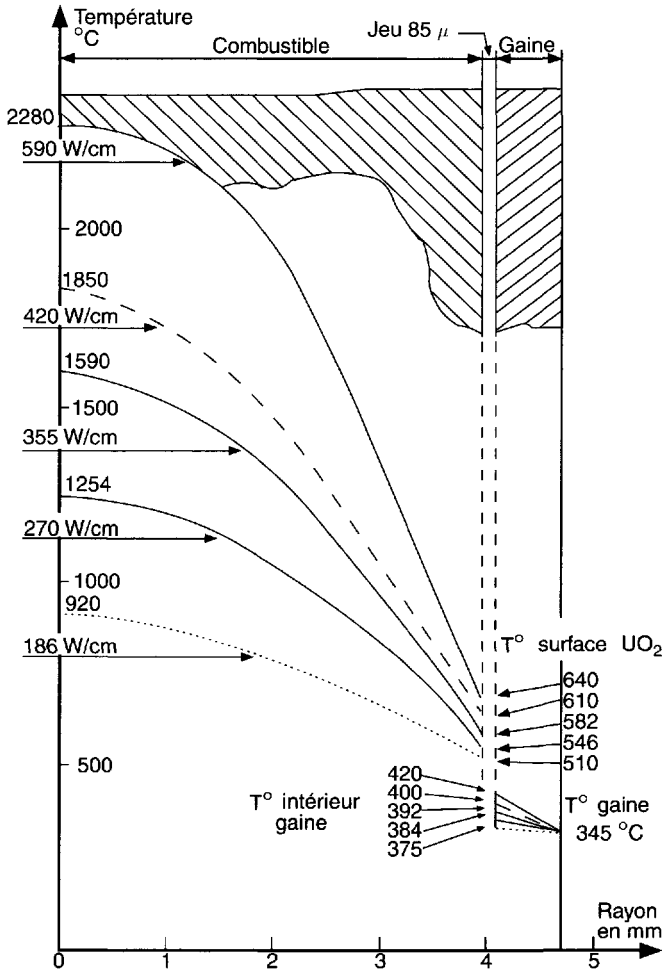


Figure 6.3. Distribution des températures dans un crayon REP en fonction de la puissance.

constants, les valeurs des contraintes de traction maximale $\sigma_{\theta\text{Max}}$ sont obtenues sur la face externe et valent :

$$\sigma_{\theta\text{Max}} = \frac{E \alpha}{2(1 - \nu)} (T_c - T_s)$$

où E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et α le coefficient de dilatation. On vérifie aisément que ces contraintes sont largement supérieures aux contraintes de rupture de l'oxyde, ce qui conduira à une fracturation de la pastille. La figure 6.4 montre ainsi une pastille typique de combustible de REP. On remarque une fracturation importante. De façon pratique, on obtiendra cinq à six fragments pour une puissance linéique moyenne de 20 kW m⁻¹. Ce nombre de fragments est approximativement linéaire avec la puissance linéique. Ces fragments peuvent éventuellement se déplacer, en particulier lors de la réorganisation du cœur entre chaque campagne de fonctionnement. La relocalisation de ces fragments peut fermer le jeu thermique et donc,

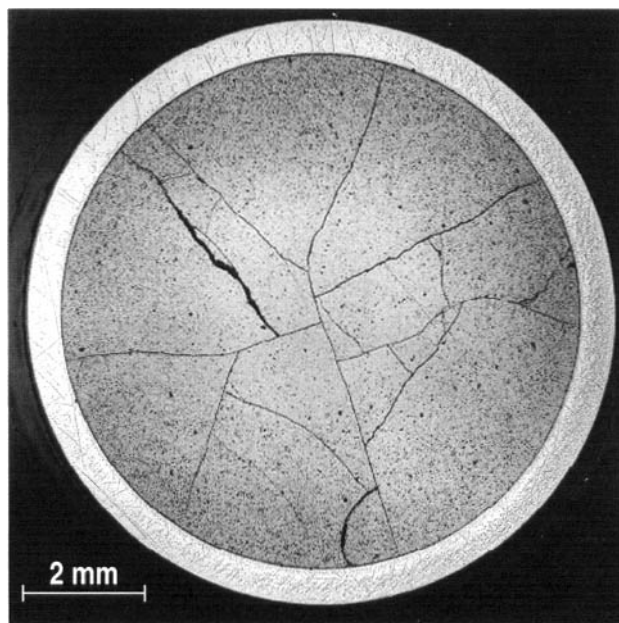


Figure 6.4. Macrographie d'un crayon REP après irradiation à puissance nominale (19 kW m^{-1}).

lors de la remise en puissance du cœur, conduire au développement de contraintes dans la gaine. Pour en minimiser les conséquences, on impose une remontée en puissance relativement lente. Il en est de même lors de toute variation de puissance linéique.

2.2. Les produits de fission

La fission de l'uranium ou du plutonium donne naissance à deux produits de fission. Ces nouveaux atomes sont distribués sur une grande partie du tableau de Mendeleïev et leur distribution statistique est présentée en figure 6.5. On remarque que la fission est généralement dissymétrique et qu'elle donne naissance à un atome léger et un atome lourd. Lors de la fission, les atomes sont généralement radioactifs et décroissent par une succession d'émissions β^- jusqu'à obtention de produits stables. Afin d'évaluer le comportement chimique de ces produits de fission, il est nécessaire d'avoir un bilan après une durée importante d'irradiation. Un exemple de bilan chimique est donné sur le tableau 6.IV. On remarque dans ce tableau la présence de diverses classes de produits de fission : des éléments aux propriétés chimiques semblables à celles de l'uranium, comme le zirconium ou l'yttrium, des éléments qui se réduisent facilement comme le molybdène, le technétium, les platinoïdes, des halogènes comme le brome et l'iode, des alcalins relativement volatils comme le césium et enfin des gaz totalement insolubles dans UO_2 . Ces gaz sont donc en sursaturation dans la matrice combustible et vont chercher à la quitter au cours de l'irradiation.

2.3. La sortie des gaz de fission

Par « sortie des gaz de fission » on entend l'ensemble des phénomènes qui permettent aux atomes de krypton et de xénon de quitter la céramique combustible pour atteindre le jeu

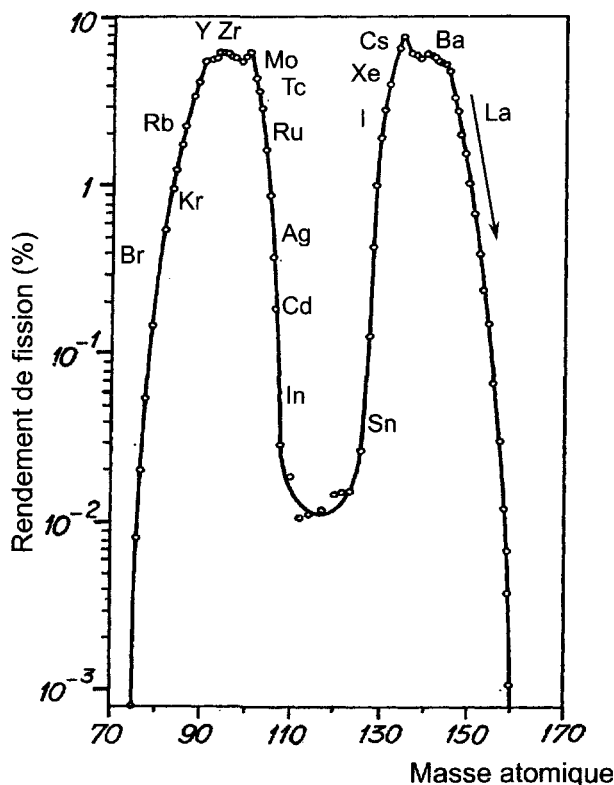


Figure 6.5. Espèces chimiques créées lors de la fission et leurs rendements de fission en ^{235}U .

oxyde-gaine, où ils contribuent à la phase gazeuse. On appelle taux de sortie le rapport entre la quantité relâchée par le combustible et la quantité de gaz créée par fission. La sortie des gaz de fission est un phénomène important pour la conception, dans la mesure où cette sortie de gaz va modifier à la fois la composition chimique et la pression des gaz dans le jeu. À la fabrication, l'intérieur du crayon combustible est généralement rempli d'hélium afin d'améliorer les échanges thermiques entre la pastille et la gaine. Au cours de l'irradiation, le relâchement d'une partie des gaz de fission, en particulier du xénon, induit une évolution de cette phase gazeuse. Plus chargée en xénon, elle devient moins bonne conductrice thermique, par contre, sous l'effet du gonflement de la pastille, la taille du jeu est alors réduite.

La pression interne est une grandeur qui va contrôler de façon importante les capacités de déformation de la gaine. En effet, celle-ci est soumise à des contraintes correspondant au différentiel entre la pression interne et la pression extérieure. Dans le cas des réacteurs à eau sous pression, ou à eau bouillante, les critères de conception imposent que la pression interne soit toujours inférieure à la pression extérieure.

Dans le cas des réacteurs à neutrons rapides, on impose un critère sur la déformation totale de la gaine induite par le fluage. Pour la limiter, on minimisera la pression des gaz en ménageant un fort volume libre dans l'aiguille, volume appelé plénum. Ce dernier est localisé en partie basse, donc à plus basse température pour accommoder un fort relâchement de gaz de fission. En effet, dans le cas des combustibles des réacteurs à neutrons rapides, le taux de sortie des gaz peut être très important (plus de 50 %).

Tableau 6.IV. Proportion des divers produits de fission classés par familles chimiques pour une fission par le ²³⁵U et le ²³⁹Pu en neutrons thermiques (BU = 40 GW j t_U⁻¹, après un an).

Type de produit de fission	Nature chimique	Proportion des principaux produits de fission	
		²³⁵ U	²³⁹ Pu
Gaz	Kr	2,1	0,9
	Xe	13,7	12,3
Volatils	Cs	7,5	10,8
	I	0,4	1,1
	Te	1,1	1,7
Métaux (Inclusions)	Ru	6,1	10,9
	Pd	0,8	7,5
	Tc	3,2	3,1
	Rh	1,4	3,6
Mixte ⬆	Mo	12,9	11,6
Oxydes insolubles (inclusions)	Ba	3,4	3,6
	Sr	1,9	0,7
Mixte ⬆	Zr	16,5	9,7
Oxydes solubles	Ce	6,7	5,6
	Y	2,5	0,9
	Nd	10,5	8,2
	Pr	3,0	2,7
	La	3,6	2,9
Autres éléments mineurs		3,2	2,1

2.3.1. Les mécanismes de sortie des gaz

Les mécanismes par lesquels les gaz de fission peuvent quitter le combustible sont multiples. En les classant selon les processus dont l’activation thermique est croissante, on retiendra les mécanismes suivants :

- Le recul correspond simplement à la sortie de l’atome de gaz de fission lors de son parcours initial. La quantité de gaz de fission qui peut sortir correspond à un quart de

la quantité produite sur la couronne extérieure de combustible d'épaisseur égale à la distance de recul, soit 7 μm .

- La pulvérisation est le mécanisme par lequel un fragment de fission, quittant le combustible, entraîne une partie du combustible présent en surface avec lui, et donc les atomes de gaz de fission qui avaient pu y être rassemblés.

Les autres mécanismes de sortie font intervenir des phénomènes de diffusion : à basse température une diffusion assistée par l'irradiation, où les chocs balistiques conduisent à des déplacements d'atomes aléatoires. Ce mécanisme est opérant jusqu'à environ 1 000 °C.

Au-delà de cette température, la diffusion thermique est plus importante et les atomes peuvent diffuser du corps des grains vers les joints. Ils se rassemblent alors au niveau des joints de grains, où ils peuvent donner naissance à la formation de bulles lenticulaires ou de canaux tridimensionnels au niveau des joints triples. Ces canaux tridimensionnels permettent aux gaz de fission de rejoindre le jeu dans le combustible et le plénum. On considère donc qu'une fois que l'atome de gaz a pu rejoindre le joint de grain, il a quitté le combustible. La figure 6.6 montre ainsi des morphologies de joints de grain correspondant à

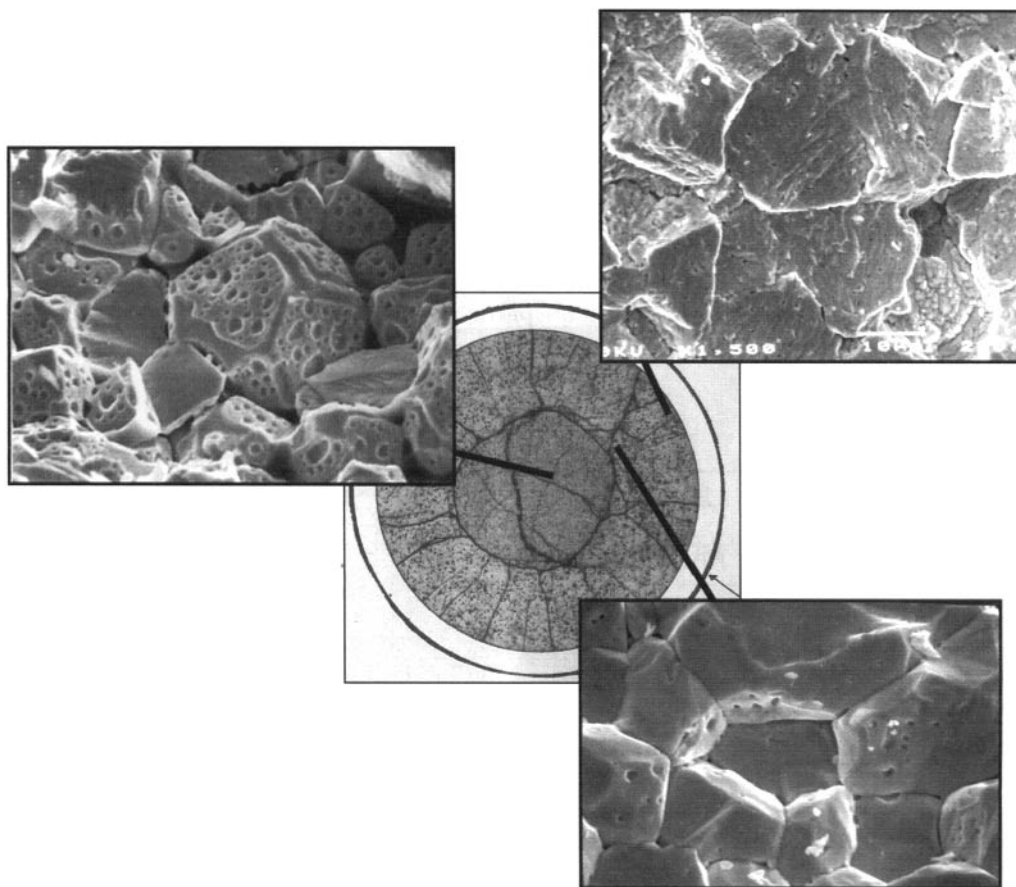


Figure 6.6. Morphologie, le long d'un rayon, des joints de grains de l' UO_2 irradié à forte puissance (34 kW m^{-1}).

des températures d'irradiation différentes pour lesquelles les mécanismes de diffusion ont été plus ou moins activés. On remarque clairement dans les parties les plus chaudes la formation de bulles lenticulaires intergranulaires ainsi que de canaux triples permettant une interconnexion avec l'extérieur de la pastille.

Pour les corps chimiques volatils comme l'iode ou le césium, les mécanismes de relâchement sont supposés être assez proches de ceux décrits pour les gaz de fission.

2.3.2. Le taux de sortie des gaz

On retiendra un taux de sortie global pour les crayons combustibles des réacteurs à eau qui reste de l'ordre de 1 % tant que le taux de combustion est faible. Si celui-ci augmente, il y a une accélération du taux de sortie.

D'autre part, tout transitoire de puissance, se traduisant par une forte augmentation de la température centrale, conduit à une sortie importante, et quasiment immédiate, des produits de fission. Pour un passage à 36 kW m^{-1} , on peut atteindre des taux de sortie de 30 à 40 % pour les gaz de fission. Pour les combustibles des réacteurs à neutrons rapide, les taux de sortie peuvent être plus importants comme décrits ci-après. La figure 6.7 illustre les taux de sortie obtenus en fonction du taux de combustion pour les crayons combustibles des réacteurs à eau, qu'ils soient de type oxyde UO_2 ou oxyde mixte (MOX). Pour ces derniers, le taux de sortie est plus important en raison du taux de combustion beaucoup plus élevé dans les amas riches en plutonium.

2.4. La formation du RIM (REP-REB)

Dans les réacteurs à eau, certains des neutrons émis par la fission reviennent du modérateur vers le combustible avant d'être parfaitement thermalisés. Compte tenu des

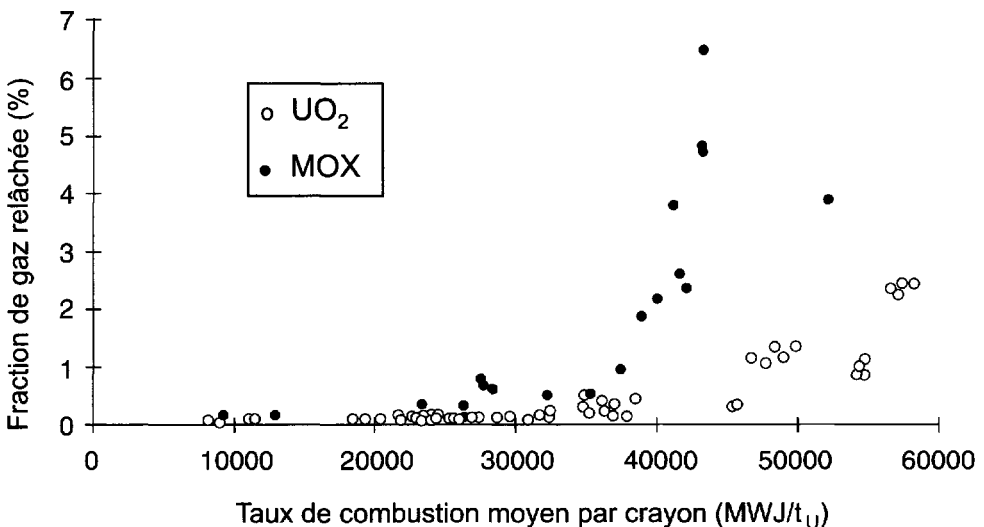


Figure 6.7. Taux de sortie des gaz de fission pour les crayons combustibles irradiés en REP.

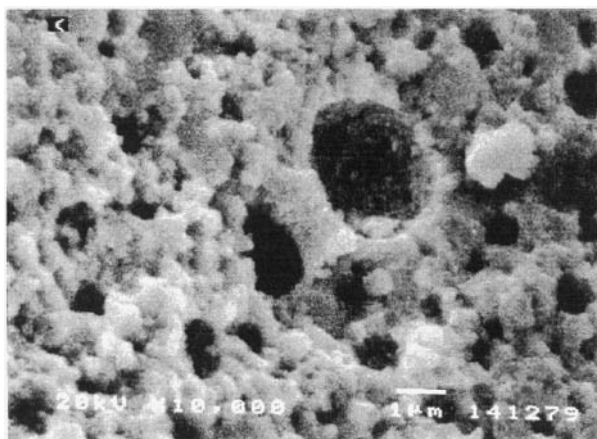


Figure 6.8. Morphologie de la zone de RIM en périphérie d'un crayon REP à fort taux de combustion.

résonances dans les sections efficaces de capture de l'uranium 238, ces neutrons faiblement thermalisés (épithermiques) vont être absorbés par les atomes d'uranium 238, dès qu'ils en rencontrent, c'est-à-dire en périphérie. Peu à peu, la périphérie du combustible va donc être enrichie en plutonium de conversion. Ce plutonium étant fissile, la périphérie (RIM) s'enrichit en matière fissile. À fort taux de combustion moyen ($BU = 45 \text{ GW j tU}^{-1}$), on obtiendra dans cette zone périphérique un taux de combustion local très élevé ($BU = 150 \text{ GW j tU}^{-1}$). Cette zone présente une structure particulière. La taille de grains initiale, de l'ordre de quelques 5 à 10 μm est complètement modifiée. On observe des grains très fins (environ 1 μm) ainsi qu'une très fine porosité. Les examens en microscopie électronique à balayage (Figure 6.8) ou à transmission montrent cette restructuration et cette très fine taille de grains. Il est probable que cette évolution de la microstructure soit liée à la montée de dislocations induite par le très fort taux de dommage. La montée de ces dislocations conduit en effet à la formation de sous-joints très fins, ainsi qu'au rassemblement des gaz de fission sous forme de microporosité.

2.5. Le combustible mixte en REP (MOX)

Dans le cas du MOX, le combustible est rassemblé sous forme d'agrégats de mélange mère de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Dans ces agrégats riches en plutonium, se concentre toute la fission. C'est donc en ces agrégats et sur leur périphérie que vont être présents les produits de fission. On aura donc localement des taux de combustion très largement supérieurs aux taux de combustion moyens. À titre d'illustration, la figure 6.9 montre l'évolution des amas riches en plutonium en fonction de la distance au centre de la pastille. Dans la partie centrale, chaude, l'amas s'est fortement restructuré. Les gaz ont formé une seule bulle principale, les produits métalliques ont précipité sous forme de sphérules métalliques micrométriques et la structure est à relativement forte taille de grains. Par contraste, en périphérie, la structure est complètement perturbée, une très fine porosité s'est développée et elle correspond à peu près à ce que l'on observe dans le RIM.

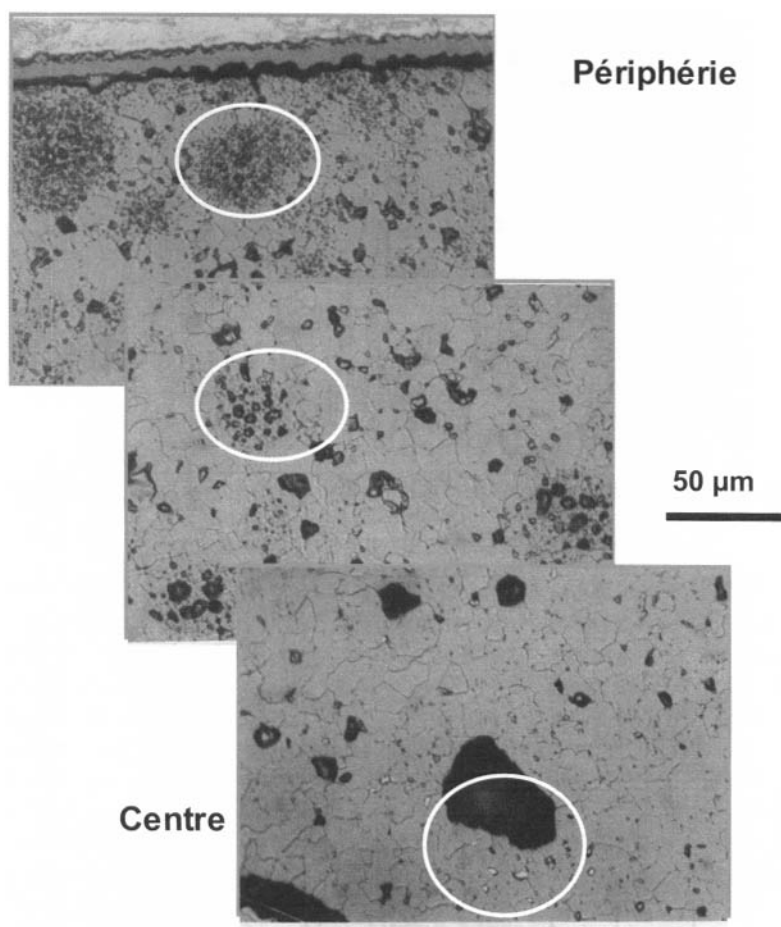


Figure 6.9. Morphologie des amas riches en plutonium dans du combustible MOX en fonction du rayon ($BU = 46 \text{ GW j t}_U^{-1}$ et historique d'irradiation typique).

2.6. Les spécificités du combustible RNR

Les températures élevées du caloporteur (sodium) dans les RNR ont conduit, pour la conception du combustible, au choix d'aiguilles fines constituées d'une gaine en acier inoxydable ($\varnothing \approx 8,5 \text{ mm}$), où sont insérées les pastilles combustibles. Les contraintes neutroniques de ces réacteurs imposent une densité volumique de noyaux fissiles élevée, généralement supérieur à 15 à 20 %. Les aiguilles sont rassemblées dans un assemblage de section hexagonale, l'espacement entre crayons étant assuré par un fil espaceur enroulé en spirale autour de la gaine (Figure 6.10). Comme la section efficace de capture des neutrons rapides varie peu d'un matériau à un autre, l'intérêt des alliages de zirconium disparaît et le gainage est réalisé en acier inoxydable.

Dans le cas des réacteurs à neutrons rapides, les puissances linéiques sont bien plus importantes ($P_l \approx 450 \text{ W cm}^{-1}$). Il s'ensuit que la température centrale dépasse facilement

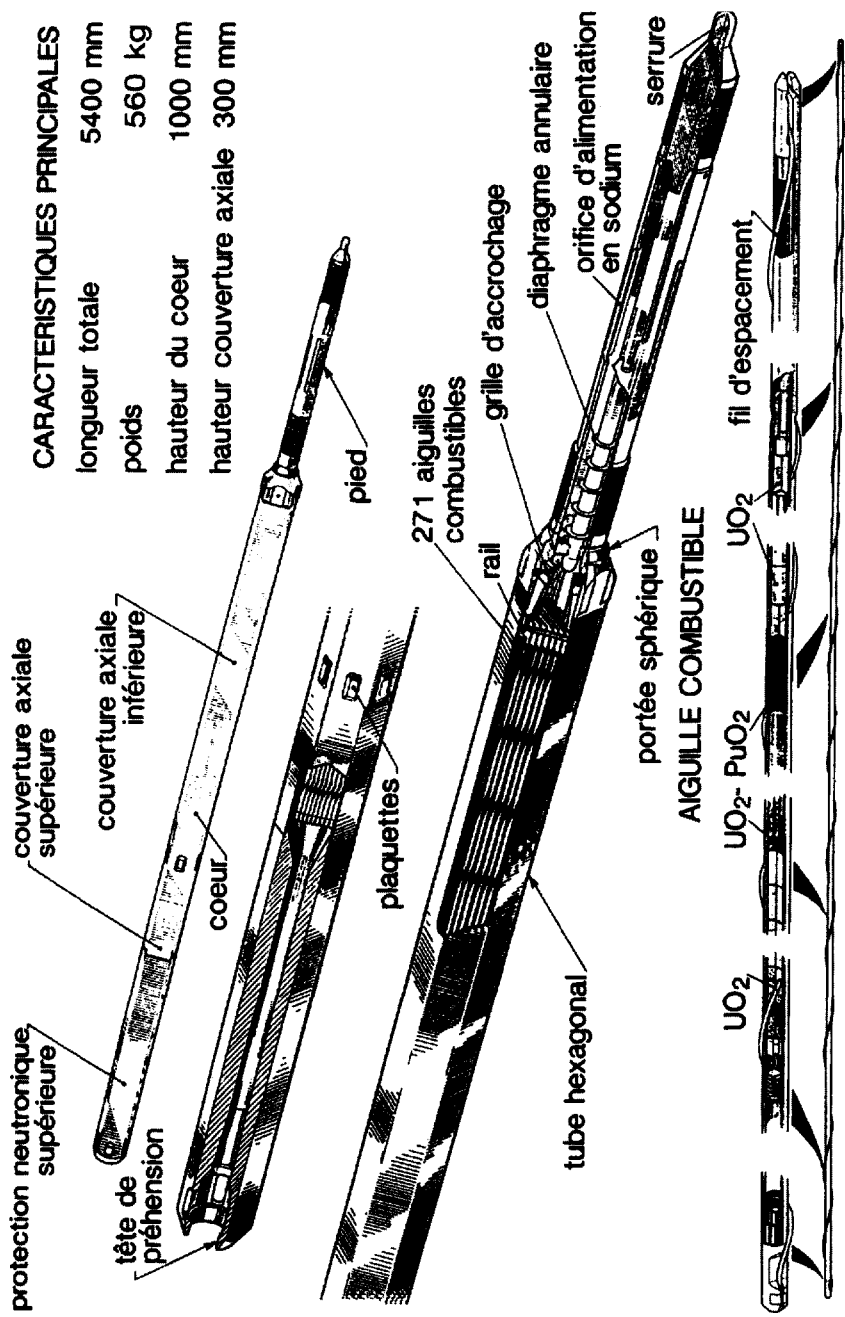


Figure 6.10. Géométrie d'un assemblage et d'une aiguille combustible pour RNR (SPX1).

les 2 200 °C dans le combustible. Une part importante du combustible atteint donc des températures largement suffisantes pour activer les phénomènes de diffusion. La sortie en début de vie est de l'ordre de 40 % et atteint 80 à 90 % en fin de vie. La conception intègre ces forts relâchements par la présence d'un très grand volume libre en partie basse des aiguilles.

Un processus spécifique a lieu à ces fortes températures que l'on ne trouve pas dans les réacteurs à eau. Il s'agit de transport par évaporation-condensation et la formation d'un trou central : lors du rassemblement de gaz sous forme d'une bulle, cette bulle est située au sein d'un gradient thermique très important. La face la plus chaude, vers le centre de la pastille, est le siège d'une évaporation de l'oxyde d'uranium, qui vient se condenser sur la partie froide vers l'extérieur. Le processus est continu et entraîne le mouvement de bulles lenticulaires de la partie froide vers la partie centrale. De proche en proche, il se forme un trou central. Une figure typique d'un tel combustible est présentée en figure 6.11. D'autre part, compte tenu des hautes températures moyennes et des forts taux de sortie, certains des composés présents vont donner naissance à la formation de diverses phases chimiques en périphérie du combustible, dans le jeu entre l'oxyde et la gaine. Il s'agit d'uranates et d'urano-plutonates de césium, ou de composés comme l'iodure de césium et d'éléments faisant intervenir du molybdène.

Par ailleurs, le tellure et le césium sont des produits de fission relativement volatils qui viennent se condenser sur la gaine et réagissent avec les composants de l'acier. Ils peuvent donner naissance à des réactions de corrosion sur la face interne du gainage.

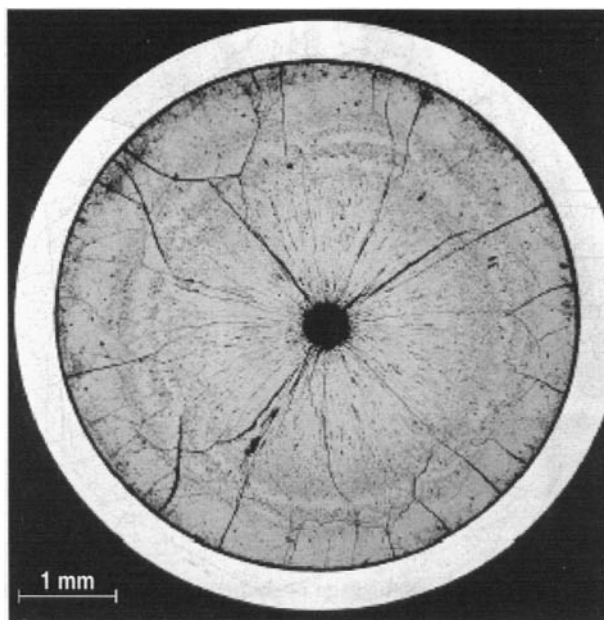


Figure 6.11. Morphologie d'une aiguille RNR avec présence de grains collinaires et formation du trou central.

3. Comportement du gainage du combustible des réacteurs à eau : cas des alliages de zirconium

3.1. La stabilité des phases sous irradiation

Dans les réacteurs à eau, le dommage d'irradiation est de l'ordre de 2 à 4 dpa an⁻¹. Sous ce flux d'irradiation neutronique, le dommage d'irradiation se traduit par les modifications suivantes :

- Dans la matrice, les défauts ponctuels se rassemblent sous forme de boucles de dislocation. En contradiction avec les théories classiques, on trouve à la fois des boucles interstitielles et des boucles lacunaires. Au début de l'irradiation, ces boucles sont localisées dans les plans prismatiques, boucles « a ». Après une dose d'irradiation significative, de l'ordre de 10 dpa, on voit apparaître de nouvelles boucles lacunaires placées dans le plan de base, boucles « c ». Ces boucles sont toutes responsables du phénomène de croissance sous irradiation. Les boucles « c », observées à fortes doses, conduisent à la croissance dite accélérée.
- En ce qui concerne les phases intermétalliques de type $Zr(Fe,Cr)_2$, on observe une évolution sous irradiation. Une transformation cristal-amorphe se développe de proche en proche à partir de l'interface précipité-matrice. Cette amorphisation est accompagnée d'une disparition du fer, et pour une moindre mesure du chrome, hors des précipités. Ce fer, qui repasse en solution dans la matrice sans l'effet de l'irradiation, contribue à la stabilité des boucles « c » présentes dans les plans de base du zirconium.

La figure 6.12 montre l'évolution d'un tel précipité sous irradiation. Les mécanismes physiques responsables de cette transformation cristal-amorphe sont liés d'une part aux désordres chimiques induits par la formation d'anti-sites et d'autre part à une diffusion balistique au travers de l'interface précipité-matrice. Cette transformation a lieu principalement dans les températures caractéristiques du gainage des réacteurs à eau sous pression. Dans la partie la plus basse du crayon, où la température est la plus faible, la transformation amorphe a lieu de façon homogène. Dans la partie la plus haute, et pour les crayons les plus oxydés, les températures atteintes conduisent à une diminution de l'intensité de cette transformation. Il n'en reste pas moins vrai que le fer est petit à petit remis en solution dans la matrice.

3.2. La croissance sous irradiation

La croissance sous irradiation est un phénomène spécifique de matériaux texturés et fortement anisotropes, comme le zirconium ou l'uranium métallique. Sous l'effet des chocs élastiques des neutrons, des défauts ponctuels sont créés qui vont s'annihiler sur des puits. Parmi ces puits, il y a lieu de considérer les boucles de dislocation. Dans le zirconium, celles-ci se forment sur les plans prismatiques. La texture cristallographique du métal, lié à son anisotropie et à son mode de fabrication, conduit à ce que les plans prismatiques ne soient pas répartis au hasard dans l'espace mais soient orientés préférentiellement selon

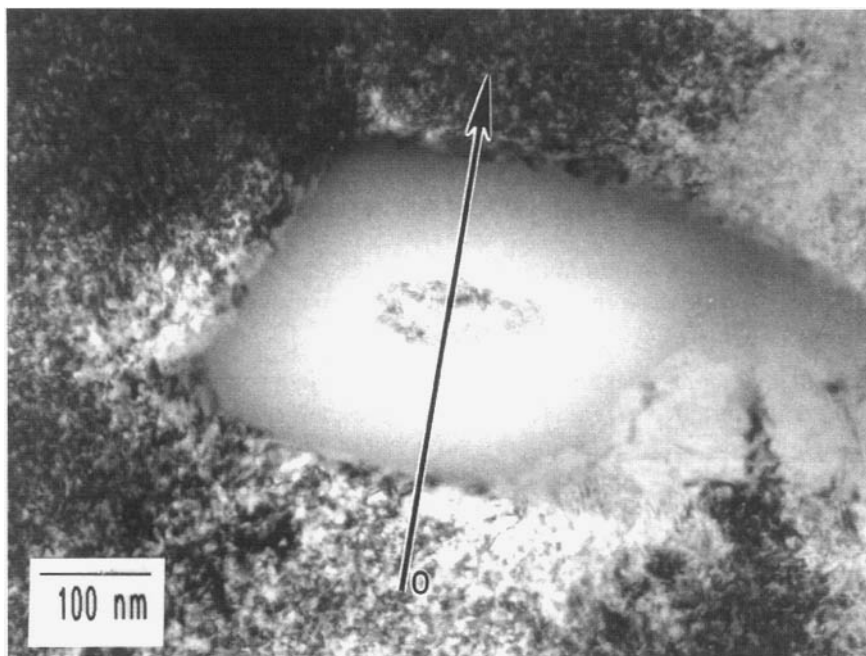


Figure 6.12. Précipité Zr(Fe,Cr)_2 partiellement amorphe après irradiation 3 cycles en réacteur REP.

certaines directions. Ainsi les directions $\langle c \rangle$ sont situées dans le plan radial-tangentiel à environ 35° de la direction radiale. La condensation des défauts ponctuels sur ces plans pourra conduire à une modification géométrique des alliages de zirconium.

On observe deux étapes selon la température et l'état structural. La phase initiale correspond à une évolution rapide conduisant à une déformation de l'ordre de 10^{-3} pour une dose de 10^{25} n m^{-2} . À environ 10^{26} n m^{-2} , apparaît un décrochement dit *break away* où la croissance reprend une vitesse importante (Figure 6.13). Cette accélération de la croissance est liée au relâchement du fer dans les précipités et à la formation des boucles $\langle c \rangle$.

L'existence de cette croissance, inévitable sur les matériaux anisotropes, conduit les concepteurs à laisser un jeu axial dans l'assemblage combustible, de quelques centimètres entre les extrémités des crayons et les plaques supérieures et inférieures d'assemblage. En effet, si le crayon touchait les deux extrémités, sa croissance conduirait au développement d'une arcure du crayon, perturbant les conditions thermohydrauliques dans l'assemblage.

3.3. Les propriétés mécaniques sous irradiation

3.3.1. La résistance mécanique

Conséquence de l'irradiation, l'augmentation de la concentration en défauts, principalement les boucles $\langle a \rangle$, se traduit par un durcissement important : ainsi, quelle que soit la structure initiale, la limite d'élasticité augmente régulièrement de la valeur avant irradia-

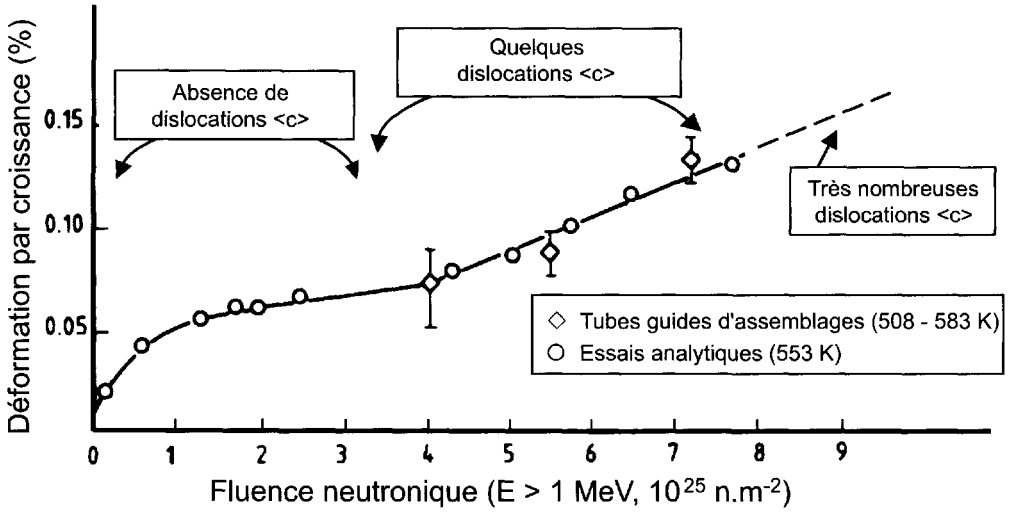


Figure 6.13. Cinétique de croissance typique d'un alliage de zirconium en fonction de la dose d'irradiation.

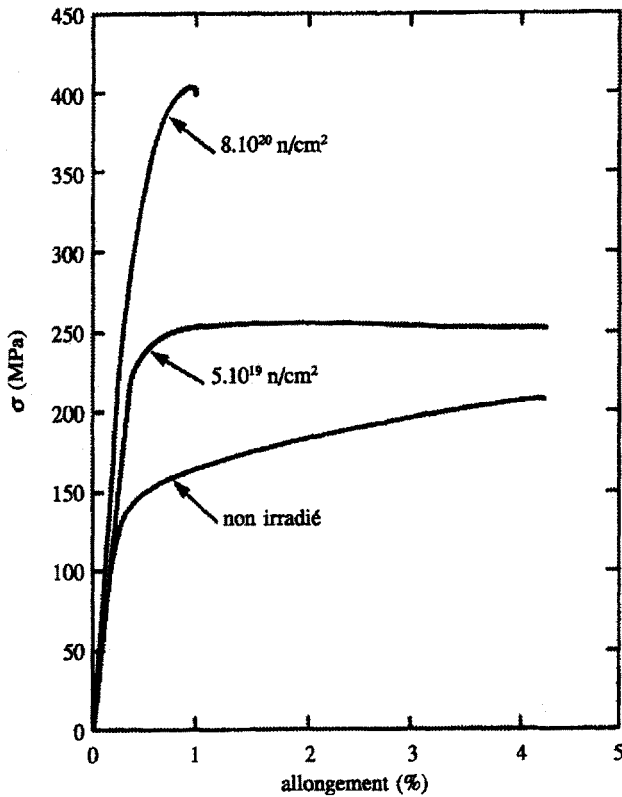


Figure 6.14. Évolution du comportement mécanique d'un alliage de zirconium en fonction de la dose d'irradiation.

tion jusqu'à environ 600 MPa, pour une dose de 10^{25} n m⁻², à partir de laquelle il y a saturation des effets d'irradiation. La figure 6.14 illustre cette évolution des propriétés mécaniques avec la dose intégrée. L'amplitude du durcissement sous irradiation dépend donc fortement de l'état de départ. Un matériau détendu, dont les propriétés mécaniques sont assez élevées en raison de sa forte densité de dislocations rémanentes, ne sera que faiblement renforcé par les défauts créés par l'irradiation. Par contre, le durcissement d'irradiation sera beaucoup plus sensible pour du Zircaloy recristallisé, dont les grains sont pratiquement exempts de dislocations.

Par ailleurs il faut rappeler que la température d'irradiation aura un impact sur le durcissement, une température plus élevée permettant une recombinaison plus efficace des défauts ponctuels et donc une plus faible densité de boucles après irradiation.

De la même manière, la ductilité décroît continûment de sa valeur d'origine jusqu'à moins de 2 % pour une forte dose intégrée. Une remontée de la ductilité à rupture a été observée à très forte dose (vers 10^{26} n m⁻²), mais ne semble pas systématique. L'évolution de l'allongement uniforme, lui aussi complexe, marque l'évolution du coefficient d'écrouissage avec l'irradiation : après irradiation, les alliages de zirconium présentent une tendance forte à un adoucissement par déformation dû à une interaction entre les boucles « a » et les dislocations de déformation. Ceci conduit à une déformation très localisée et donc à une déformation uniforme très faible. En raison de nombreuses difficultés expérimentales, les résultats des études engagées pour analyser ces phénomènes sont généralement très dispersés et difficiles à reproduire. L'incertitude induite n'affecte pas la connaissance du comportement du combustible, car les sollicitations qu'il subit ne conduisent jamais à une telle déformation.

3.3.2. Le fluage d'irradiation

Le fluage thermique, toujours présent dans les matériaux, est contrôlé par la vitesse de diffusion des lacunes vers les dislocations qu'elles font monter, leur permettant ainsi de se libérer des enclaves sur les précipités et de glisser jusqu'à l'obstacle suivant. Sous irradiation, la concentration en lacunes augmente globalement, mais reste au niveau d'équilibre près des dislocations. S'il n'y avait aucune modification de la microstructure, le fluage thermique ne serait pas modifié par l'irradiation. Mais comme la densité de dislocations peut fortement évoluer (en plus ou en moins), ainsi que la nature et la distribution des précipités, le fluage thermique peut être modifié par l'irradiation.

Le fluage d'irradiation se traduit par une déformation régulière sous flux d'un matériau sous contrainte. Plusieurs modèles ont été développés pour décrire le fluage d'irradiation. Le plus classique est le fluage APIC (montée des dislocations par Absorption Préférentielle Induite selon la Contrainte). D'une certaine manière, le fluage d'irradiation est un mécanisme proche de la croissance, dans laquelle l'anisotropie d'efficacité des puits pour la condensation des défauts ponctuels est induite par la contrainte. La figure 6.15 montre l'évolution géométrique d'un tube de gainage soumis à une pression interne en fonction du débit du flux de neutrons. On remarque une augmentation importante de la vitesse de déformation avec le flux. Divers modèles ont été développés qui se ramènent à une équation du

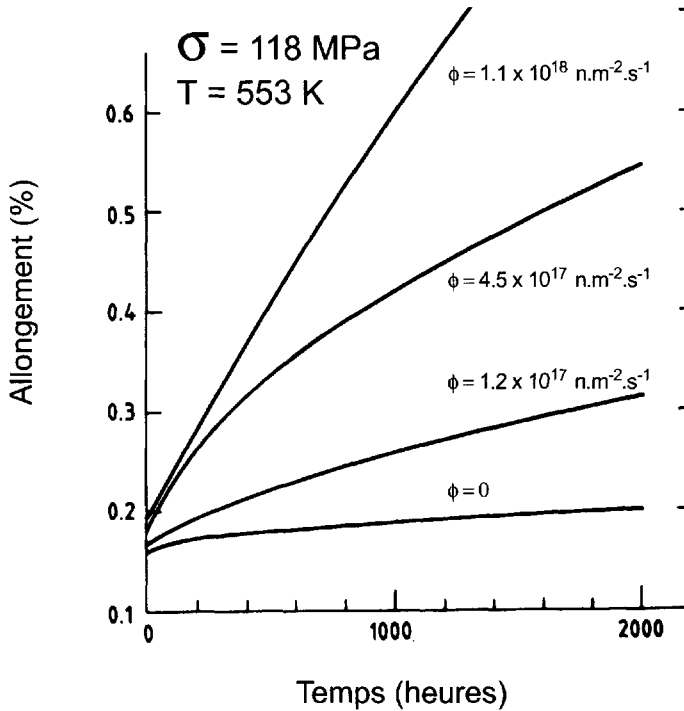


Figure 6.15. Fluage d'irradiation d'un tube de gainage en alliage de zirconium en fonction du flux neutronique d'irradiation.

type: $\dot{\epsilon} = K_1 \cdot \sigma \cdot \phi$, où l'on remarquera la dépendance linéaire de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ avec la contrainte σ et le flux neutronique rapide ϕ . Il est éventuellement possible de lui ajouter une composante de fluage thermique classique.

Comme les conditions usuelles de fonctionnement du gainage des REP se situent à la transition entre un régime essentiellement thermique et un régime de fluage d'irradiation, on utilise souvent des expressions empiriques de la forme :

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \phi^m \cdot \sigma^n \cdot e^{-Q/RT}$$

où m et n sont proches de 1 et Q est très faible, de l'ordre de 5 à 15 kJ mol⁻¹.

Comme tous les défauts qui servent de puits vont être actifs pour le fluage sous irradiation, la microstructure initiale du matériau va avoir un rôle important. Dans le cas d'un alliage de type détendu, où la densité de dislocations est élevée, la vitesse de fluage d'irradiation sera importante en raison de la forte densité de tels puits. Par contre un gainage recristallisé aura une vitesse de fluage sensiblement plus faible, environ trois fois inférieure pour les conditions usuelles.

Des travaux récents ont permis de mettre en évidence le rôle d'une impureté mineure sur la vitesse du fluage. Il s'agit du soufre dont on a pu montrer que, pour des teneurs de quelques dizaines de ppm, l'addition réduit considérablement la vitesse de fluage, l'atome de soufre modifiant la structure de cœur des dislocations.

3.4. La corrosion en réacteur

Les alliages de zirconium présentent un comportement à l'oxydation assez particulier : dans l'environnement du réacteur (eau à 350 °C et 15,5 MPa), l'oxydation se fait en deux étapes, une première étape, dite prétransitoire, présente un caractère parabolique jusqu'à environ 2 à 3 μm . Cette étape est suivie ensuite par un régime pratiquement linéaire (Figure 6.16). Pour la conception du combustible, diverses conditions relatives à la thermomécanique du crayon limitent l'épaisseur de zircone acceptable à une centaine de micromètres. Il est donc nécessaire de s'assurer que cette limite sera respectée pendant la durée d'utilisation du combustible.

3.4.1. Les mécanismes contrôlant les cinétiques d'oxydation

Les paramètres qui contrôlent les cinétiques d'oxydation des alliages de zirconium sont nombreux et les mécanismes physiques détaillés restent encore partiellement incompris. La cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche de zircone. L'oxygène diffuse depuis l'interface ZrO_2/eau et la réaction d'oxydation a

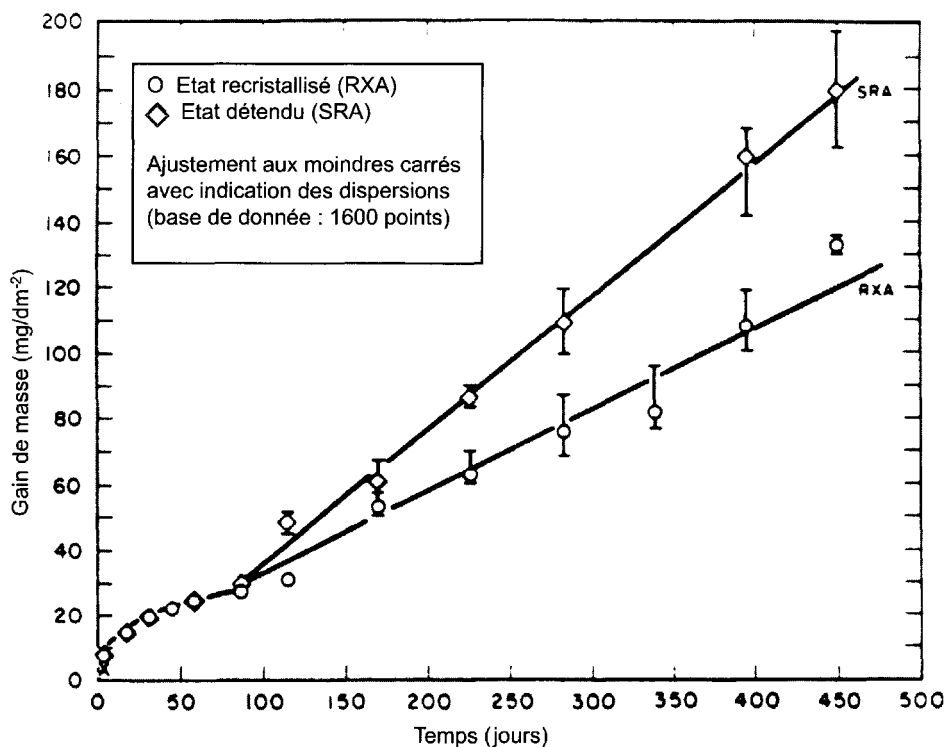


Figure 6.16. Vitesse de corrosion du Zircaloy en réacteur. RXA : état recristallisé, SRA : état détendu.

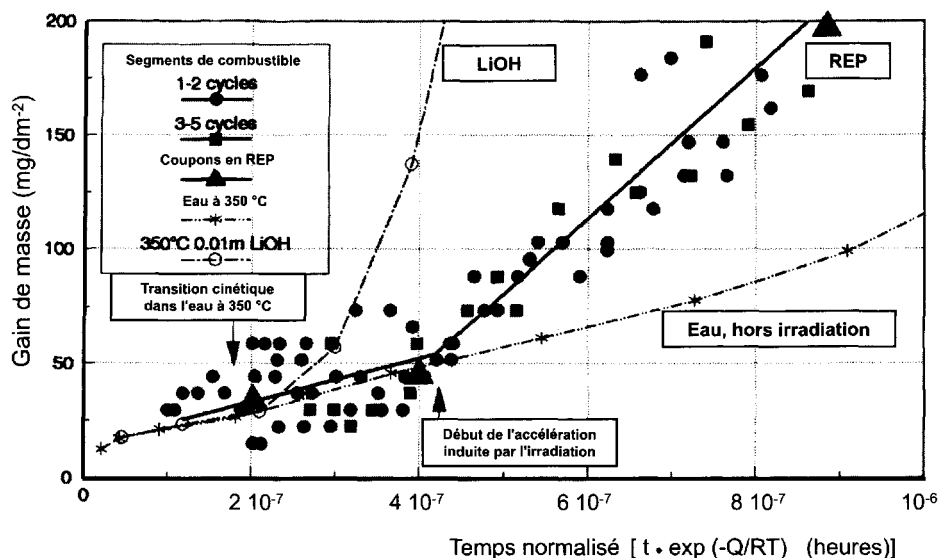


Figure 6.17. Impact de la présence de lithine sur la vitesse de corrosion du Zircaloy en réacteur ou en boucles d'essais.

lieu à l'interface oxyde-métal. Les précipités présents s'oxydent de façon différée. Leur rôle reste encore obscur, mais ils agissent probablement comme réservoirs de fer qui affectent la stabilité de la zircone.

La zircone présente comme caractéristique d'avoir plusieurs phases allotropiques. Dans les conditions normales de température et de pression, c'est la phase monoclinique qui est la phase stable. Sous contraintes de compression, la phase quadratique est la phase stable. En raison du foisonnement induit par l'oxydation (le rapport du volume de l'oxyde à celui du métal qui lui a donné naissance, dit rapport Pilling-Bedworth, vaut 1,56 pour Zr/ZrO_2), la zircone est sous fortes contraintes, de compression près de l'interface métal-oxyde. Ceci tend à y stabiliser la phase quadratique. Comme cette phase n'est pas stable et qu'elle peut réagir avec l'eau primaire, elle se transforme ultérieurement en phase monoclinique. Le rôle de cette transformation dans la cinétique de corrosion est important.

Par ailleurs, la chimie de l'eau affecte de façon significative les cinétiques de corrosion. Il a été montré que la lithine, qui est ajoutée pour contrôler le pH, a un effet délétère sur le caractère protecteur de la zircone (Figure 6.17).

3.4.2. Le comportement global

Sous irradiation, divers phénomènes viennent affecter les mécanismes qui contrôlent la corrosion. Ainsi qu'exprimé précédemment, les précipités subissent une transformation cristal-amorphe sous irradiation et perdent leur fer. Leur rôle comme réducteurs de la vitesse de corrosion s'en trouve fortement atténué. Par ailleurs le dommage d'irradiation dans la zircone modifie ses propriétés de transport et affecte les vitesses de diffusion de l'oxygène. Enfin, le gradient thermique présent dans la zircone, lié au flux de chaleur, se

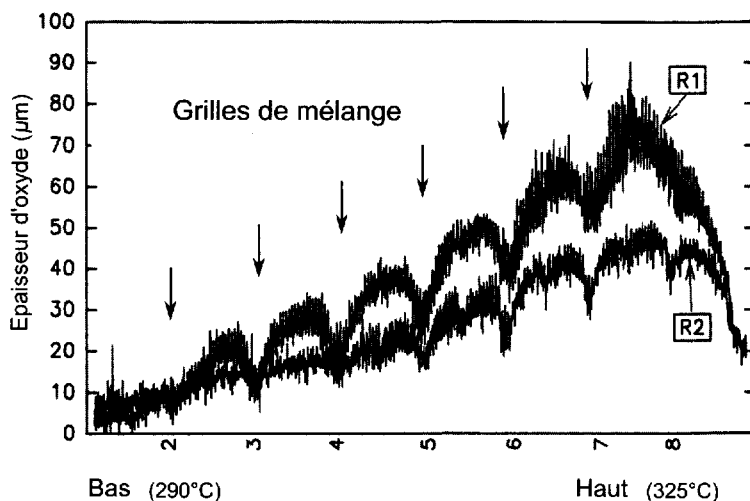


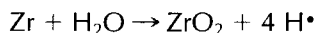
Figure 6.18. Épaisseur de zirconium le long de deux crayons d'un même assemblage. On peut remarquer l'augmentation de l'épaisseur avec la cote et l'effet de mélange des grilles.

traduit par une augmentation de la température d'interface métal-oxyde au fur et à mesure que la couche de zirconium se développe. Ceci se traduit par une augmentation continue de la vitesse d'oxydation avec l'épaisseur de zirconium. L'ensemble de ces phénomènes fait l'objet de très nombreuses études et conduisent au développement de nouveaux alliages tels que les alliages Zr 1 % Nb – O (M5®).

Le comportement global en oxydation d'un crayon REP peut être observé sur la figure 6.18, où l'on remarque que l'épaisseur de zirconium évolue entre le bas et le haut du crayon. Les cycles apparents sur ces enregistrements sont liés à la présence des grilles qui assurent un brassage important du caloporteur et réduisent localement la température de l'interface eau-gaine.

3.5. L'hydruration

L'équation générale d'oxydation du zirconium en présence d'eau est la suivante :



Une partie de l'hydrogène libéré par la dissociation de l'eau est disponible et est absorbée par le métal. Dans le cas des réacteurs à eau sous pression, la fraction absorbée est de l'ordre de 10 à 20 %. La solubilité de l'hydrogène est très fortement dépendante de la température dans les alliages de zirconium. Si celle-ci atteint environ 100 ppm à 350 °C, elle est inférieure à 1 ppm à l'ambiante. Ainsi, lors du refroidissement tout l'hydrogène présent en solution dans le gainage va précipiter sous forme d'hydrures de formule $\text{ZrH}_{1,66}$.

Ces hydrures sont fragiles à la température ambiante et, en cas de déformation d'un gainage fortement hydruré, vont conduire à une ductilité extrêmement faible. Au-dessus de 200 °C, les hydrures sont ductiles et la fragilité induite par les hydrures disparaît. Cette fragilité induite par le passage en réacteur, mais qui n'est pas directement due à l'irradiation, peut être à l'origine de problèmes lors de manutention à basse température.

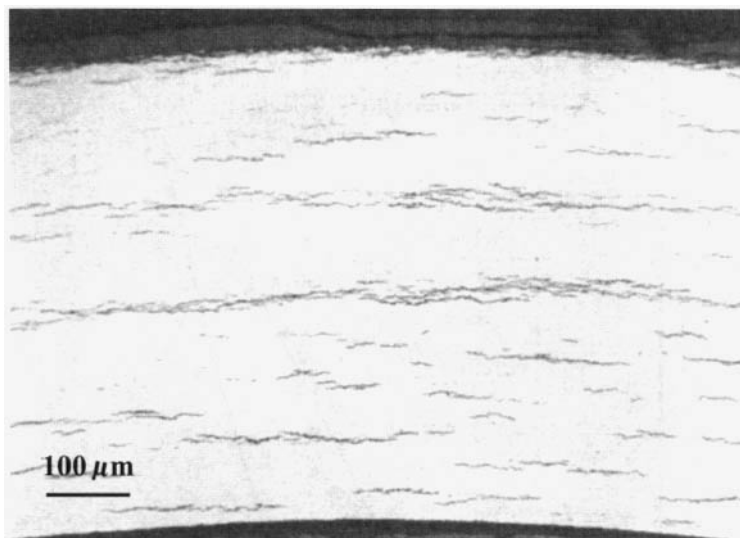


Figure 6.19. Micrographie d'une coupe de gaine de Zry-4, montrant l'épaisseur de zirconium externe et la distribution en bandes d'hydrides de zirconium.

La figure 6.19 montre la morphologie d'un gainage après cinq cycles en réacteur. On observe la forte épaisseur de zirconium et la distribution des plaquettes d'hydruure au sein du gainage. La formation des bandes correspond aux conditions de nucléation des hydruures lors du refroidissement. En effet, la quasi-totalité de l'hydrogène observable sous forme d'hydruure sur cette figure était en solution lors de l'exploitation.

4. Le gainage des aiguilles combustibles RNR (aciers inoxydables)

Pour les aciers inoxydables austénitiques soumis à des très fortes fluences neutroniques, on observe un phénomène de gonflement. Il se traduit par une diminution de la densité, et donc par une augmentation des dimensions des éléments de structures. Pour ces matériaux, le gonflement est la limitation principale de l'utilisation dans les réacteurs à neutrons rapides. Dans les RNR, les flux neutroniques sont très intenses et conduisent à des dommages d'irradiation de l'ordre de 50 à 100 dpa an⁻¹. D'autre part, les températures sont élevées, de l'ordre de 450 à 600 °C. Or le gonflement est très sensible à la température et, malheureusement, présente une amplitude maximale pour les températures classiques de fonctionnement de ces gaines.

La figure 6.20 montre deux caractéristiques principales du gonflement, pour une gaine en acier inoxydable austénitique 316 Ti écroui. Le gonflement est un phénomène qui n'apparaît qu'à partir d'une dose intégrée donnée – on dit que c'est un phénomène à seuil – et d'autre part, il dépend de la température, et ceci à la fois pour l'amplitude et pour la dose correspondant au seuil.

Globalement pour une aiguille RNR, le gonflement sera donc variable en fonction de la côte, dans la mesure où la température moyenne de la gaine dépend de cette grandeur.

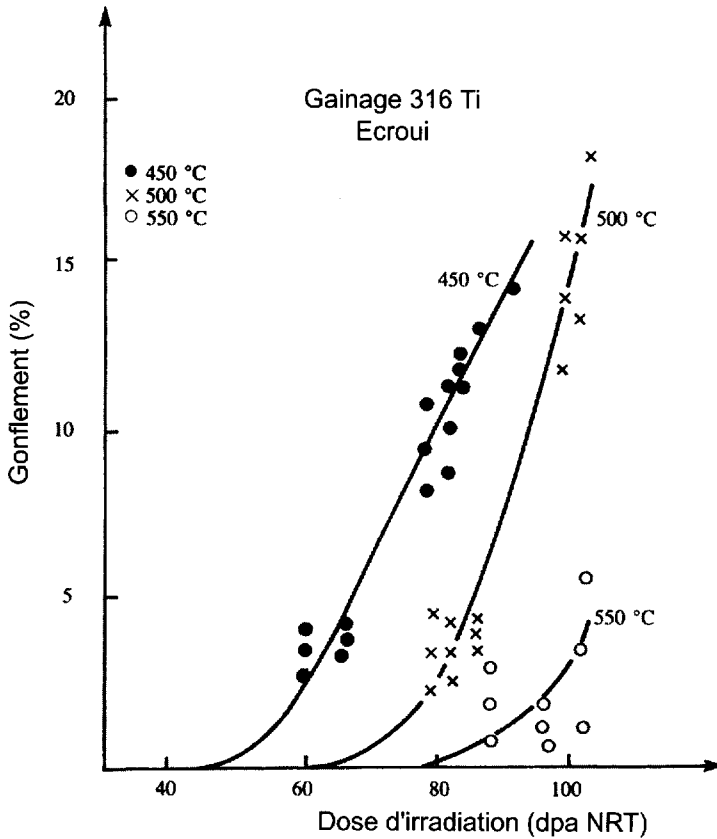


Figure 6.20. Cinétique de gonflement d'un acier austénitique 316 Ti en fonction de la dose et de la température.

La figure 6.21, qui donne le gonflement en fonction de la côte, montre ainsi que le maximum se situe pour une côte intermédiaire, légèrement décalée de la température maximale. La microstructure de l'alliage joue aussi de façon importante sur le gonflement. Le fait d'écrouir le matériau, augmentant la densité de puits pour les défauts ponctuels, a tendance à diminuer le gonflement. La figure 6.22 illustre ainsi comment un écrouissage de 30 % augmente la dose seuil à partir de laquelle apparaît le gonflement. On remarque cependant qu'à environ 150 dpa les niveaux de gonflement sont dans ce cas très proches. Pour chaque alliage, après le seuil, la vitesse de gonflement est à peu près constante et est de l'ordre de 0,3 à 1 % par dpa.

Les mécanismes responsables du gonflement ont fait l'objet de nombreuses études. Il apparaît clairement que le gonflement est associé au développement, au sein du matériau, de très nombreuses cavités dont la taille reste faible, inférieure 0,1 μm . Ces cavités sont liées à la condensation de lacunes induites par l'irradiation. Leur nucléation est facilitée par la formation *in situ* d'hélium. En effet, pour les fortes énergies de neutrons, des réactions de types (n, α) ont lieu sur le nickel. Compte tenu des forts flux neutroniques, il est possible d'obtenir *in situ* la création d'hélium en quantité significative.

Une des contraintes majeure induite par le gonflement, en plus de la distorsion significative des aiguilles, est le « gerbage » des tubes hexagonaux : pour des assemblages situés

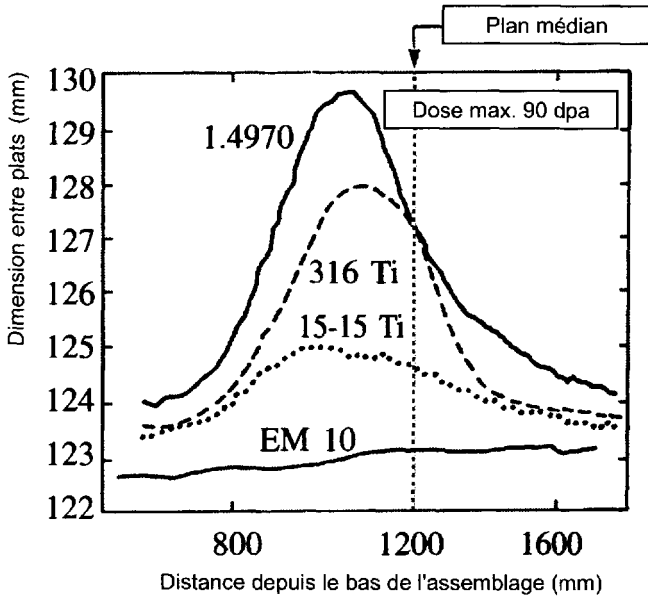


Figure 6.21. Cinétique de gonflement en réacteur rapide de divers aciers. Remarquer la position du maximum et le très bon comportement de l'acier ferritique EM10.

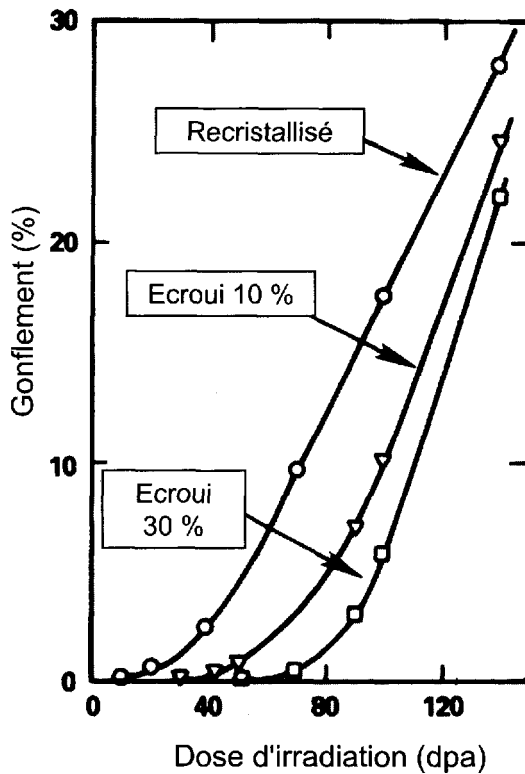


Figure 6.22. Cinétique de gonflement (à 650 °C) d'un acier austénitique 316 en fonction de la dose et du degré d'écroissage (simulation par irradiation aux ions lourds : Cr⁺, 1 MeV).

en périphérie du cœur du réacteur, il existe un gradient de flux neutronique significatif entre les faces du tube hexagonal. La face située plus près du centre reçoit un flux neutronique plus important ; elle sera donc le siège d'un gonflement plus précoce et plus intense que la face opposée. Cette déformation différentielle se traduit par une flexion du tube qui a tendance à ouvrir les assemblages vers l'extérieur. Il s'ensuit une modification de la conformation du cœur avec un impact sur le comportement neutronique et thermomécanique, ainsi que des difficultés de manutention. Une permutation régulière des assemblages et leur rotation permettent d'homogénéiser ces déformations.

Au gonflement est aussi associé une perte de ductilité significative. En effet, le développement des cavités qui en sont responsables favorise une rupture précoce avec une ductilité rarement supérieure à 2 %. On recherche donc à développer des aciers moins sensibles à ce phénomène.

Une classe d'aciers prometteurs vis-à-vis du gonflement rassemble les aciers essentiellement ferritique, martensitiques et duplex, dont la teneur en chrome avoisine la limite du domaine γ cfc en température. Ils contiennent de 9 à 12 % de chrome, 1 % de molybdène et des additions variées (vanadium, niobium...) favorisant la formation de carbures complexes en température (aciers de types EM10, T91...). Les gonflements observés restent inférieurs à 1 % à plus de 150 dpa. Les raisons de ce très faible gonflement des cc par rapport aux cfc restent encore ignorées et font l'objet de travaux de recherches analytiques.

De structure cubique centrée, ces aciers sont naturellement le siège d'une transition fragile-ductile, ainsi que décrite en section 1.1 du chapitre 5. Le dommage d'irradiation, assorti de la formation d'hélium *in situ* par réaction (n, α) conduit à un durcissement d'autant plus important que l'irradiation a eu lieu à faible température. L'évolution de la température de transition fragile-ductile reste toutefois modérée pour des irradiations à des températures supérieures à 350 °C, voire insignifiante, en particulier si la teneur en chrome reste faible, favorisant la structure martensitique.

Pour des utilisations à hautes températures ($T > 600$ °C), le comportement médiocre en fluage, caractéristique importante pour le gainage des aiguilles RNR, pourrait être résolu par l'utilisation d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes de titane ou d'yttrium (*oxide dispersion-strengthened* - ODS - steels).

5. Situations dégradées du combustible

5.1. La rupture du gainage

Les niveaux de qualité actuellement obtenus en fabrication permettent de garantir une excellente qualité technologique des crayons, conduisant à un taux de crayons défectueux inférieur à un par million. En réacteur, des ruptures de gainage sont cependant envisageables en raison de sollicitations particulières, comme les vibrations induites par les instabilités thermohydrauliques. En dehors de ruptures par corrosion qui seront détaillées ultérieurement, il y a lieu de noter les ruptures par interactions pastilles-gaines (IPG), objet de cette section.

Dans un REP, après un fonctionnement à puissance nominale de longue durée, la gaine a pu se déformer par fluage et est venue s'appuyer sur la pastille. Le jeu est alors fermé.

Ce contact se réalise au milieu du deuxième cycle d'irradiation. À partir de cet état, toute augmentation significative de puissance linéique induit une dilatation thermique importante de la pastille (cf. figure 6.3), qui, en raison du contact fort et de la température quasi constante de la gaine, entraîne une déformation de celle-ci. Les sollicitations associées seront maximales au niveau des interpastilles. Globalement les dilatations induites par les variations de puissance sont de l'ordre de 17 à 25 μm par incréments de puissance linéique de 100 W cm^{-1} , pour la géométrie standard des crayons.

5.1.1. La corrosion sous contrainte par l'iode

D'autre part, cette forte augmentation de puissance, et donc de température centrale, va accroître le relâchement de produits de fission. Parmi ceux-ci, l'iode va jouer un rôle majeur. En effet, il peut induire dans les alliages de zirconium une fissuration par corrosion sous contrainte et peut donner naissance à une rupture du gainage.

Aux débuts historiques des réacteurs à eau (REP, REB ou CANDU), des séries de ruptures de ce type ont eu lieu à la suite de redémarrages brutaux. On limite maintenant les vitesses de montée en puissance, ainsi que les variations instantanées de puissance locale. Des essais en réacteurs expérimentaux permettent de faire subir à des crayons combustibles de tels sauts de puissance. La figure 6.23 montre ainsi quelle est la

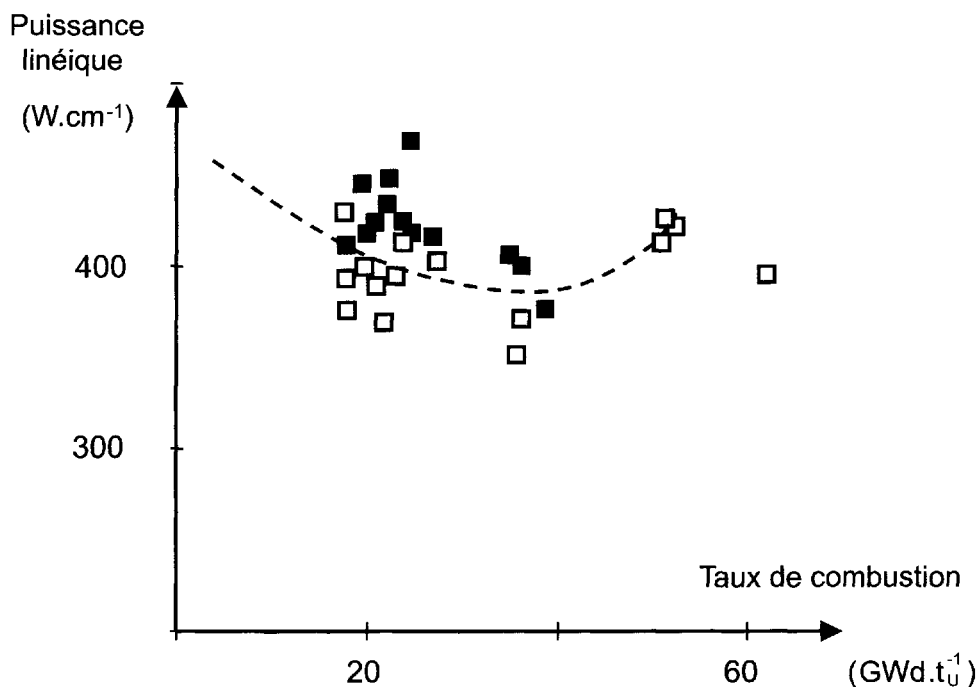


Figure 6.23. Puissance linéique maximale conduisant à une rupture de gaine lors de transitoires (plein : rupture lors du transitoire).

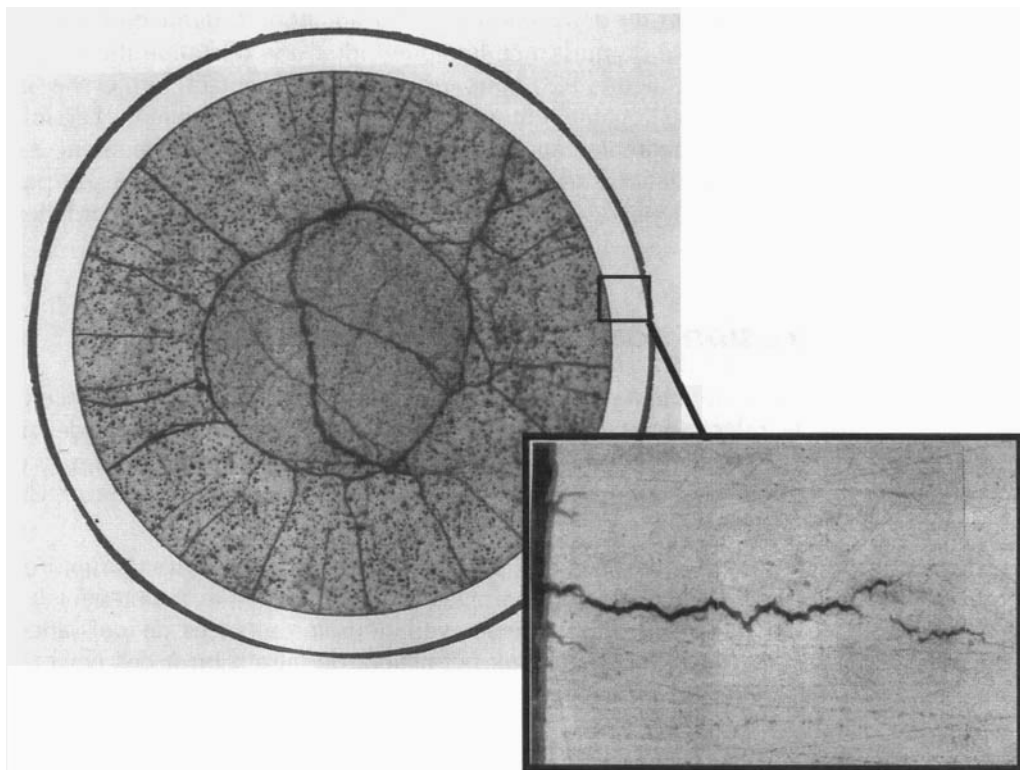


Figure 6.24. Fissuration du gainage en Zry-4 par interaction pastille-gaine lors d'un transitoire de puissance réalisé en réacteur expérimental.

puissance linéique maximale acceptable en fonction du taux de combustion. On remarque que la sensibilité à la rupture par interaction pastille-gaine est maximale aux environs de 25 GW j tU^{-1} . À très forts taux de combustion, cette puissance linéique maximale semble augmenter à nouveau.

Des examens multiples ont eu lieu pour déterminer les causes de ces ruptures. L'iode est maintenant considéré comme l'élément responsable de cette fissuration, qui est fréquemment observée au niveau des interpastilles (Figure 6.24). Des essais de corrosion sous contrainte d'alliage de zirconium en présence d'iode ont montré que la fissuration a lieu préférentiellement sur les plans de base des cristaux de zirconium (Figure 6.25). Ainsi la susceptibilité des tubes de gainage sera très fortement dépendante de leur texture cristallographique. Plus la texture sera radiale, moins le tube sera sensible à la corrosion sous contrainte (CSC) par l'iode.

5.1.2. Remèdes à l'IPG

Pour éviter ce type de ruptures, des remèdes récents ont été développés qui consistent réaliser un revêtement interne uniforme, de l'ordre de $70 \mu\text{m}$, de zirconium pur, à bas oxygène, sur la face interne du tube de gainage, le zirconium pur étant plus ductile et moins sensible à la corrosion sous contrainte. Ces tubes de gainage, dits *barrier cladding*,

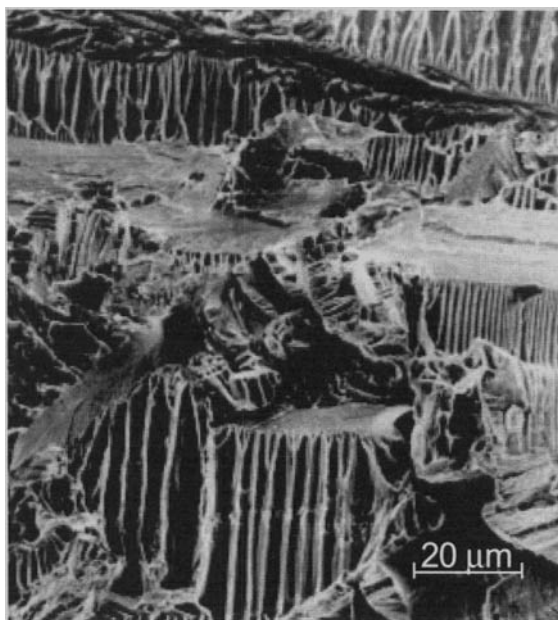


Figure 6.25. Fissuration d'un alliage Zry-4 par corrosion sous contrainte en présence d'iode. Rupture de CSC sur les plans de base, reliés par des cannelures sur les plans prismatiques.

représentent une amélioration considérable. Ils sont plus particulièrement utilisés dans les réacteurs à eau bouillante, dans la mesure où ceux-ci sont sujets de façon plus marquée à de fortes variations locales de puissance. En effet le contrôle de la réactivité due à l'usure du combustible est obtenu par mouvements de croix de commandes.

Une autre démarche pour améliorer la tenue de la gaine aux sollicitations de la pastille consiste à réduire ces dernières. Diverses approches ont été tentées dans cette direction :

- Pour réduire les contraintes thermoélastiques induites par la pastille, une réduction de son élancement (rapport hauteur / diamètre) est légèrement efficace, mais complique sérieusement les opérations de fabrication. De même, l'utilisation de pastilles annulaires, avec un trou central cylindrique de moins de 2 mm de diamètre, montre une réduction considérable des sollicitations. Cependant, une telle conception présente des inconvénients pour le comportement vis-à-vis du relâchement gazeux lors de transitoires à fort BU : une instabilité de fluage radial se développe avec comblement progressif du trou central et formation d'une structure centrale très poreuse, donc mauvaise conductrice de la chaleur. La température y augmente fortement, favorisant un fort relâchement des PF.
- Une deuxième approche liée à la pastille consiste à permettre sa déformation par fluage lors des transitoires. Les dilatations thermiques devenant alors déformations plastiques, la gaine est moins sollicitée. L'ajout de Si ou de Ti est connu pour favoriser la formation d'une phase vitreuse aux joints de grains, permettant l'activation d'un fluage intergranulaire et une augmentation des propriétés d'écoulement viscoplastique de l' UO_2 . Plus récemment, le chrome a été identifié comme élément conduisant au même comportement à des teneurs bien plus faibles.

Diverses conceptions intégrant des combinaisons de telles approches sont en cours d'expérimentations dans le but de permettre un relâchement des contraintes que les risques de rupture du gainage par IPG imposent à l'exploitant.

5.1.3. La corrosion interne dans les RNR

Dans le cas des aiguilles de combustible des réacteurs à neutrons rapides, les phénomènes pouvant induire une fissuration sont assez différents, en raison du choix d'un gainage en acier inoxydable austénitique. Dans ce cas, ce sont essentiellement le tellure et le césium qui sont responsables d'une corrosion interne uniforme de l'acier. Par ailleurs, la pression externe étant très faible, le fluage sous irradiation du gainage, associé au gonflement, peut conduire à des déformations importantes. Pratiquement on évite toute rupture de gainage dans les réacteurs à neutrons rapides dans la mesure où une forte interaction entre le sodium et le combustible irradié conduit rapidement à une dégradation de l'oxyde.

5.2. Le comportement des crayons rompus

Dans les réacteurs à eau, la fréquence d'apparition de crayons défectueux est toujours très faible, sauf en cas de situations atypiques. Des crayons présentant des pertes d'étanchéité sont cependant présents en exploitation. L'origine de ces défauts a fait l'objet de nombreuses études. Très vite identifiées, les ruptures par IPG ne sont plus observées que rarement en réacteurs à eau bouillante. On continue à étudier le phénomène d'IPG et ses causes (corrosion sous contrainte par l'iode) pour en repousser les domaines d'apparition.

Initialement liés à des problèmes de fabrication, que les industriels ont su réduire par un contrôle poussé des fabrications, les défauts de gainage ont ensuite été induits par le dommage dû aux corps migrants. Des filtres anti-débris placés en bas d'assemblages ont permis de les arrêter. Le développement des forts burn-up (BU ou taux de combustion) voit émerger une nouvelle cause de dommage : l'usure par frottement vibratoire des crayons sur les ressorts de grilles. Ceux-ci peuvent en effet se relaxer à forte fluence et autorisent un mouvement vibratoire des crayons, excités par des flux hydrauliques transverses, en particulier en cas d'assemblages adjacents de conceptions différentes.

L'oxyde d'uranium est particulièrement stable en présence d'eau. Ainsi, dans le cas rare d'une rupture de gainage, l'eau rentre à l'intérieur du crayon mais ne réagit que de façon très limitée avec l' UO_2 . Il y a une légère mise en solution de certains produits de fission dans l'eau et une contamination de l'eau primaire. Pratiquement le taux de fissuration est de l'ordre de 10^{-6} an^{-1} . Ceci signifie que les cœurs de réacteurs sont généralement exempts de crayons rompus. Un important travail réalisé en France sur le comportement des crayons rompus a permis de démontrer qu'il est possible de recharger, pour un cycle complémentaire, des assemblages combustibles contenant des défauts dont le diamètre équivalent est inférieur à $35 \mu\text{m}$.

Dans le cas des aiguilles des réacteurs à neutrons rapides, le sodium pénètre très facilement par capillarité à l'intérieur du crayon et réagit avec le combustible et les produits de fission. Il se forme rapidement une fissuration secondaire et une dégradation du combustible conduisant à une dispersion importante de combustible dans le sodium. Le fonctionnement en crayons rompus est donc inacceptable et les réacteurs à neutrons rapides sont équipés de détecteurs permettant de repérer, au niveau de chaque assemblage, tous prémices de ruptures de gaine. Dès qu'une rupture de gaine est détectée, le réacteur est arrêté et l'assemblage correspondant déchargé.

5.3. Aspects sûreté du combustible

5.3.1. Dans les REP

Dans le cas des réacteurs à eau sous pression, l'accident de référence est l'accident de perte de réfrigérant primaire (APRP ou LOCA, *loss of coolant accident*). Dans ce schéma d'accident, une cause extérieure conduit à la rupture d'une branche du circuit primaire. En quelques secondes le circuit primaire se dépressurise avec arrêt immédiat de la réaction en chaîne par chute des barres.

Cependant l'énergie stockée dans le combustible doit être évacuée, ainsi que celle induite par la décroissance des produits de fissions. L'échauffement adiabatique du cœur dénoyé conduit à une augmentation de température du gainage et du combustible. Les systèmes d'injection de sécurité conduisent en quelques dizaines de secondes au renoyage du cœur. Il est important que, lors de ce renoyage, la température du gainage ne soit pas trop haute pour que le zirconium ne réduise pas l'eau (en effet le zirconium est plus réducteur que l'hydrogène), transformant la gaine en zircone. Diverses études ont montré qu'un critère satisfaisant est d'obtenir une température maximale de gainage inférieure à 1 027 °C.

Compte tenu de la stabilisation de la phase α induite par la dissolution de l'oxygène dans le zirconium, une gaine oxydée à haute température montre les zones successives suivantes : couche de zircone externe, Zr α stabilisé par l'oxygène puis ex phase β transformée en α bainitique ou martensitique (Figure 6.26).

Par ailleurs, tout au long de cette phase d'échauffement adiabatique, la pression interne du crayon peut induire un fluage du gainage. Ce fluage peut se traduire par un ballonnement, réduisant la section de passage de l'eau pour le renoyage. Les études sur l'instabilité plastique ont permis de préciser les conditions dans lesquelles un tel ballonnement pouvait avoir lieu.

Un nouveau champ d'étude est apparu avec l'éventualité d'une insertion de réactivité, par exemple par l'éjection brutale d'une barre de commande (RIA: *reactivity induced accident*). Dans un tel accident, qui conduit à une excursion de puissance de très faible durée, il y a échauffement adiabatique du combustible et, potentiellement, rupture du gainage par interaction mécanique entre la pastille et la gaine. Pour les très fortes vitesses de sollicitation induites dans un tel accident, et en cas de gaine fortement hydrurée (cf. 3.5), une fissuration du gainage peut avoir lieu le long de plaquettes d'hydrure de zirconium. En réalité, dans les réacteurs de puissance, les vitesses auxquelles on pourrait

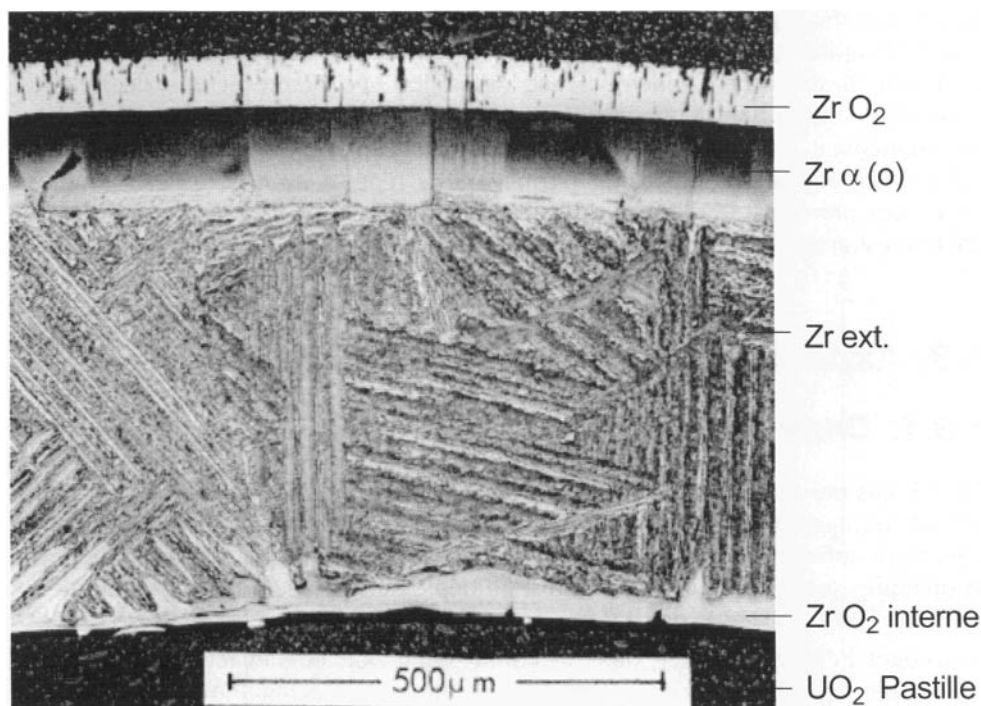


Figure 6.26. Comportement du gainage après un traitement thermique simulant un APRP. On observe successivement la zircone externe, la couche maintenue en phase α (stabilisation par l'oxygène en solution) et la partie centrale passée en phase β .

obtenir de telles excursions de puissance apparaissent moins élevées que celles que l'on peut obtenir dans les réacteurs expérimentaux. Les programmes d'études du comportement du combustible en situation de RIA sont certainement des programmes très conservatifs.

5.3.2. Dans les RNR

Deux types de situations accidentelles sont à prendre en compte pour les réacteurs à neutrons rapides: les accidents de réactivité et les accidents de perte de débit de réfrigérant.

Lors d'un accident de réactivité, un important dépôt d'énergie dans le combustible va se traduire par un échauffement très significatif et peut conduire à la fusion partielle du combustible dans la partie centrale. Dans tous les cas, l'échauffement impose une dilatation des gaz et une augmentation de leur pression. Par ailleurs, la gaine reste relativement froide et les efforts mécaniques de pression sont transmis directement ou par l'intermédiaire du combustible à la gaine. Ils peuvent éventuellement conduire à une déformation ou à une rupture de la gaine.

Dans le cas des incidents de pertes de débit de caloporteur (sodium), il y a échauffement du canal dans l'assemblage combustible (tube hexagonal). Diverses situations sont à prendre en compte où le sodium reste liquide ou passe à l'état de vapeur. Le cas extrême

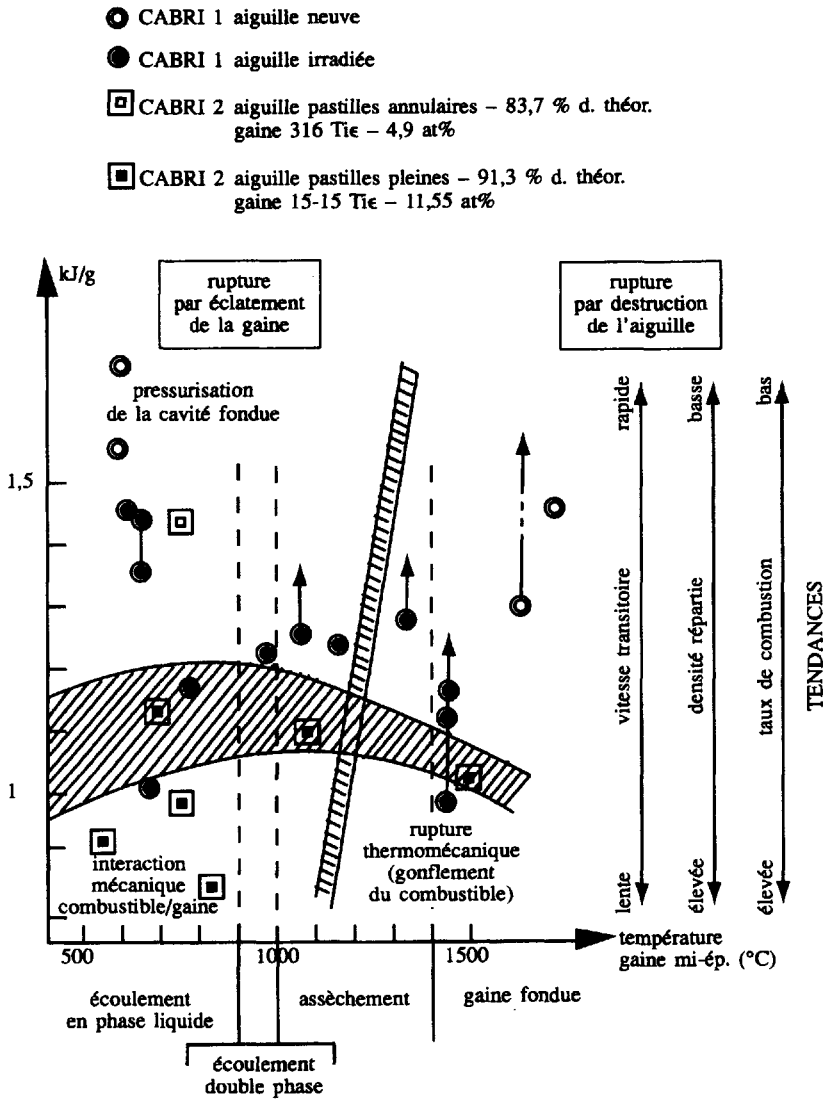


Figure 6.27. Carte des ruptures de gaine d'aiguilles RNR dans les essais Cabri.

peut se traduire par une fusion de la gaine. Dans tous les cas, l'augmentation importante de la température du gainage se traduit par une dégradation de ses propriétés mécaniques. La pression interne des gaz, la dilatation et le gonflement du combustible conduisent éventuellement à une rupture.

L'ensemble de ces types d'incidents peut être regroupé en un diagramme global dans lequel les conditions de rupture sont précisées (Figure 6.27). Les paramètres majeurs qui contrôleront le comportement du combustible sont d'une part la température moyenne de gaine, et d'autre part l'enthalpie du combustible. Les essais réalisés dans le réacteur expérimental Cabri ont permis de préciser dans quelles conditions, et par quels mécanismes, on atteint éventuellement la rupture du gainage pour de tels accidents.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

7

Autres matériaux spécifiques pour usages nucléaires

Utilisés comme matériaux de protection thermique et contre les rayonnements, les bétons et mortiers nucléaires sont caractérisés par l'ajout de charges spécifiques améliorant ces fonctionnalités. Quant aux verres, acceptant facilement des espèces variées en solution lors de l'élaboration et particulièrement résistants à la lixiviation, ils servent de matrices d'incorporation pour le confinement à long terme des déchets radioactifs.

1. Les bétons à usages nucléaires

Les bétons sont utilisés dans l'industrie nucléaire pour de nombreuses applications, en raison de diverses propriétés :

- une facilité certaine de mise en œuvre autorisant la réalisation de formes complexes, et permettant une fonction de confinement ;
- la possibilité de charger le béton de granulats variés, en particulier ayant des propriétés nucléaires spécifiques ;
- une bonne compatibilité avec l'environnement atmosphérique et géologique ;
- enfin un coût spécifique généralement faible.

L'utilisation première des bétons dans l'industrie nucléaire a eu pour objet d'assurer des fonctions de protection contre les rayonnements. L'ajout de charges variées est ainsi mis à profit pour incorporer aux bétons (ou mortiers) des composés chimiques particuliers, renforçant le pouvoir d'absorption des rayonnements.

Pratiquement seulement l'atténuation des γ et/ou des neutrons est à prendre en compte. Pour les photons, le coefficient d'atténuation massique croît rapidement avec la masse atomique des matériaux traversés. Pour des pièces à forme complexes et de faible volume, on utilise des mortiers, dopés en barytine (BaSO_4) ou en oxyde de fer, dont les granulométries sont inférieures à 1 mm. Ces charges permettent d'obtenir des masses volumiques qui varient de 3,5 à 6 kg l⁻¹, selon les additions réalisées, à comparer à environ 2,5 kg l⁻¹ pour un mortier ordinaire réalisé avec du sable siliceux.

Pour les formes plus volumineuses, le béton est plus couramment choisi. Le liant est assuré par un ciment Portland, au niveau de 350 kg m⁻³, auquel on ajoute du fer, sous forme d'oxyde, par exemple du minerai de fer broyé, ou des granulats de fonte. On peut dans certains cas aussi y incorporer de la barytine, voire de la grenaille de plomb.

Pour une protection contre les neutrons, les ajouts d'absorbant et/ou de modérateur sont obtenus à l'aide de borate, toujours ajouté sous forme dispersée pour éviter les phénomènes d'autoprotection neutronique. Quant à l'hydrogène de thermalisation, il est présent dans l'eau de gâchage dont une partie reste fixée sous forme de radicaux hydroxydes. La mise en œuvre de ces bétons qui contiennent des éléments de densités

très différentes demande une attention particulière pour éviter les ségrégations selon la densité au moment du brassage et de la coulée.

Dans certains réacteurs, des bétons sont utilisés comme isolants thermiques. Ceux-ci sont obtenus par ajouts de granulats de matériaux poreux, comme de l'alumine globulaire, des argiles expansées, de la pierre ponce ou des vermiculites. La conductivité thermique peut ainsi passer d'environ $2 \text{ à } 3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, pour les bétons ordinaires, à $0,4 - 0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, pour les bétons isolants. On peut ajouter à ces bétons les mêmes adjuvants que précédemment à des fins de protection contre les rayonnements, mais au détriment des qualités d'isolation thermique. De tels bétons ont pu être utilisés comme couche d'isolation entre de l'enveloppe en acier des réacteurs à haute température (RHT) et le caisson en béton précontraint qui supporte le cœur des RHT.

Les ciments sont aussi utilisés comme matrices d'enrobage pour confiner et isoler les déchets radioactifs. Ceci concerne divers déchets solides de catégorie A ou B, tels que les coques et embouts, qui sont les résidus métalliques provenant des opérations de cisailage – dissolution du combustible à la Hague. Les ciments utilisés pour ces conditionnements sont de natures très variées. On devra cependant être attentif, lors de leurs mises en œuvre, à garantir une bonne fluidité, gage d'un enrobage complet de chaque élément de la charge à fixer.

Les bétons d'enrobages structurels sont eux aussi de natures variées. En plus de la fluidité, on leur demande une bonne résistance mécanique, pour faciliter la manutention des colis, et très faible réactivité à l'environnement, pour éviter leur dégradation atmosphérique.

2. Les verres pour le confinement des déchets

2.1. L'élaboration des verres de stockage

Le choix des verres comme matrice d'incorporation des déchets radioactifs s'est imposé après la confirmation de leur excellente résistance à la dégradation par attaque aqueuse, associée à une capacité indéniable à incorporer en solution une quantité importante d'espèces chimiques variées comme les produits de fission ou les transuraniens. En effet, il est éventuellement possible de dissoudre certains éléments chimiques dans les composés minéraux cristallins spécifiques. C'est par exemple ce qui est réalisé dans les Synroc, qui sont constitués d'associations de phases minérales. Le plutonium et l'uranium y sont principalement fixés par les zirconolites, les strontium et baryum par les perovskites, et les césium, rubidium, strontium et barium se localisent dans les hollandites. Les variantes à base de phases pyrochlore peuvent incorporer des concentrations élevées de métaux lourds. Cependant de telles possibilités de fixation sont limitées à des couples bien définis de phases et d'espèces chimiques à fixer. Par contre, dans le cas des verres, il est possible de dissoudre, jusqu'à des concentrations élevées, pratiquement toutes les espèces chimiques lors de la fusion d'un mélange à haute température et à en garder l'état vitreux lors du refroidissement.

Le verre utilisé pour le confinement des produits de fission (PF) après retraitement chimique à la Hague est dit R7T7, du nom des ateliers où il est mis en œuvre. C'est un verre borosilicaté. Sa composition a été optimisée, mais permet des plages d'ajustement selon les besoins. Les valeurs typiques pour les composants principaux sont reportées au

Tableau 7.I. Composition moyenne du verre R7T7 pour le confinement des produits de fission.

SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	ZnO
45	14	10	5	4	2,9	2,6	2,5

tableau 7.I. Le complément est assuré par des oxydes mineurs et par la charge en produits de fission (6 à 20 %).

L'élaboration de ce verre est réalisée en deux étapes. La première consiste à obtenir, à partir des solutions concentrées fournies par la séparation chimique, les produits de fission sous forme d'oxydes ou de nitrures. Ceci est réalisé dans un four tournant où sont obtenus l'évaporation des solvants et la calcination des sels de PF. On y ajoute le formateur de verre sous formes de fritte de verre, dans un four à induction. Le bain en fusion est chauffé à 1 150 °C puis coulé en conteneurs en acier inoxydable. La charge moyenne d'un conteneur est de 400 kg, et a une activité de 10¹⁷ Bq. Depuis la mise en service industrielle du processus (1978), plus de 10 000 conteneurs de verres de stockage de PF ont été réalisés en France.

2.2. Le comportement à long terme des verres de stockage

Les évolutions qui pourraient affecter le comportement des verres de stockage sont principalement liées à des phénomènes intrinsèques, comme l'évolution structurale (cristallisation du verre) et l'auto-irradiation induite par les PF en solution, et à des phénomènes extrinsèques, comme la corrosion par le milieu aqueux environnant (lixiviation).

La cristallisation naturelle du verre a été analysée en détail et ne devient sensible que pour des recuits à températures élevées. L'extrapolation des données obtenues conduirait à une recristallisation partielle (<5 %) après quelques millions d'années à 500 °C. En conditions normales, ou anormales, de stockage une recristallisation du verre ne pourrait avoir lieu. Cette très bonne stabilité de la structure vitreuse, à basse et faible températures, est confirmée par le comportement, sur des temps géologiques, des analogues naturels que sont les verres volcaniques (rhyolitiques ou basaltiques).

L'auto-irradiation est due aux décroissances α , β^- et γ . Dans le cas de la décroissance α , en plus du dommage d'irradiation, il y a lieu de prendre en compte la création d'hélium *in situ*. Les études réalisées montrent un très léger gonflement ($\approx 0,6\%$) avec une saturation de l'évolution pour environ $2 \cdot 10^{18} \alpha \text{ g}^{-1}$, dose équivalente à celle reçue par le verre en 10 000 ans. Cette saturation des effets laisse supposer l'obtention d'un équilibre entre création et guérison de défauts d'irradiation, bien qu'il soit difficile de définir la notion de défaut ponctuel dans un solide non cristallin. Par ailleurs, l'irradiation semble ne pas dégrader la tenue à la corrosion par l'eau, ni la résistance mécanique.

En présence d'un milieu aqueux, une réaction d'attaque du verre par l'eau se produit, dont la cinétique dépend de la température, de la fracturation, de la chimie de l'eau et de son renouvellement. Elle pourrait conduire à la mise en solution des PF dissous dans le verre. La connaissance des cinétiques d'altération est donc primordiale. Après une courte phase rapide (V_0), qui met en solution la silice superficielle sous forme Si(OH)₄, on obtient un régime stationnaire (V^*) où les composants du verre mis en solution dans

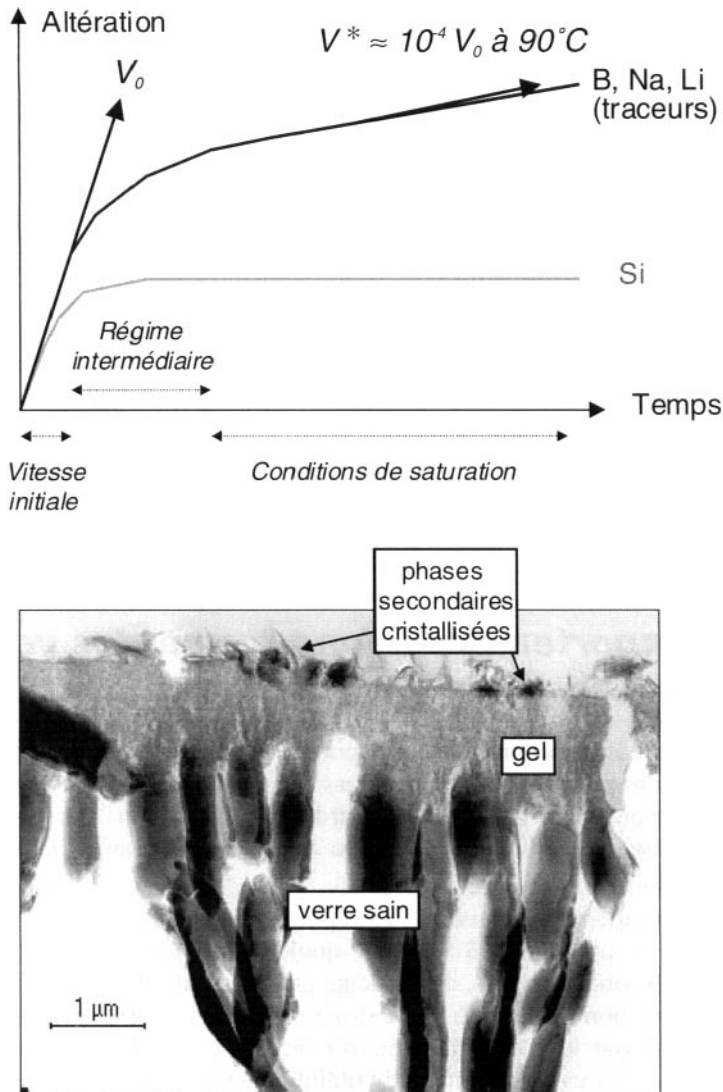


Figure 7.1. Évolution de la cinétique et morphologie du gel lors de l'altération par l'eau d'un verre de confinement de produits de fission.

l'eau reprécipitent sous la forme d'un gel. Celui-ci agit comme barrière de diffusion et réduit drastiquement la vitesse de corrosion, d'un facteur 10^4 environ (Figure 7.1). C'est le régime de lixiviation en conditions de saturation, qui pourrait être forcé en site de stockage par l'ajout volontaire de frittés de verre dans l'environnement immédiat des conteneurs. Dans ces conditions, les vitesses d'attaque attendues sont de l'ordre de $0,7\ \mu\text{m}\ \text{j}^{-1}$, soit une fraction de verre altéré de l'ordre de $10^{-7}\ \text{an}^{-1}$, pour les conditions typiques de fracturation du verre dans un conteneur non étanche. Ces ordres de grandeur sont eux aussi confortés par les modes et cinétiques de dégradation observés sur des analogues naturels en contact avec l'eau tellurienne.

8

Matériaux classiques utilisés en réacteurs

Une très grande majorité des composants d'une installation nucléaire n'est pas soumise au rayonnement. Cependant le comportement de certains composants, conduisant à la ruine indépendamment de toute irradiation, a pu conduire à des situations problématiques pour l'exploitation de centrales industrielles. Sans objectif d'exhaustivité, cette section décrit quelques exemples de situations où le comportement des matériaux a eu, ou pourrait avoir, un rôle important dans le fonctionnement ou la sûreté des réacteurs.

1. Les alliages à base de nickel

Dans les REP, la vapeur est produite par échange d'enthalpie entre l'eau primaire sous pression passant à l'intérieur des tubes des générateurs de vapeur (GV), et l'eau secondaire qui s'y transforme en vapeur (à 7 MPa et 220 à 230 °C). Pour les REP, la surface d'échange, de quelque 5 000 m² par GV, est réalisée en tubes d'aciers inoxydables base nickel (diamètre de 22 mm, épaisseur de 1,27 mm).

1.1. Les alliages utilisés pour les tubes de GV

Le choix initial de la nuance, hérité de la licence Westinghouse, s'est porté sur un acier austénitique base nickel, l'alliage 600. Divers processus de fissuration ont nécessité l'obstruction de nombreux tubes d'échange, réduisant les performances des GV, voire nécessitant leur remplacement. Des études anciennes avaient d'ailleurs souligné des risques de corrosion sous contrainte (CSC) pour l'alliage 600, comme illustré sur la figure 8.1. Ces phénomènes motivent encore de nombreuses études analytiques en laboratoires et un suivi continu sur les tranches en exploitation.

L'alliage actuel choisi pour les tubes de GV est le 690, plus chargé en chrome (Tableau 8.1). La sensibilité de ces types d'aciers à la CSC est en effet très fortement dépendante de la teneur en chrome. L'alliage 800 a été choisi pour les GV de REP en Allemagne et pour ceux de SuperPhenix. Pour l'EPR, le choix est encore ouvert entre les alliages 690 et 800.

Les aciers austénitiques sont sensibles à la corrosion sous contrainte (CSC) en milieu oxydant. Les mécanismes détaillés de ce mode de fissuration sont encore l'objet de discussions entre scientifiques. Le comportement global est le développement d'une fissuration, souvent intergranulaire et toujours fortement branchée, quand l'alliage métallique est soumis à la conjonction de trois événements : une contrainte mécanique qui peut rester inférieure à la limite d'élasticité, un environnement auquel l'alliage est normalement insensible en l'absence de contraintes mécaniques et une susceptibilité de l'alliage à la CSC dans ce milieu. Dans le cas de l'alliage 600, on a pu mettre en évidence un rôle important joué par l'hydrogène, et en particulier celui ajouté dans l'eau primaire pour contrecarrer les effets de radiolyse. Cet hydrogène faciliterait le fluage intergranulaire, paramètre mécanique qui semble contrôler la susceptibilité à la fissuration en milieu REP.

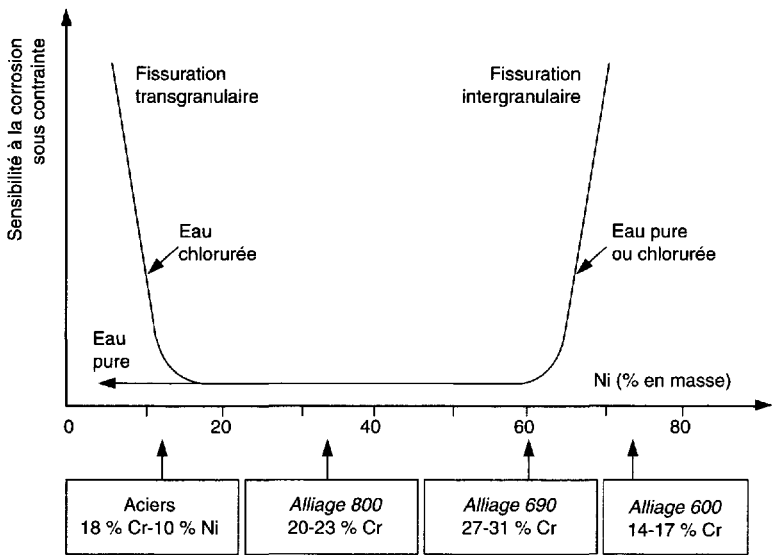


Figure 8.1. Susceptibilité à la corrosion sous contrainte des alliages de Ni en fonction de la composition et de l'environnement.

Tableau 8.1. Composition (en masse %) des alliages utilisés pour les tubes de générateurs de vapeur.

Nom usuel	Dénomination	Ni	Cr	Fe	Ti et Al
600	2.4816	Bal.	16	6	
690	2.4642	58 min.	28 – 31	8 – 11	
800	1.4876	30 – 35	19 – 23	Bal.	0,4 à 0,6

1.2. Les sollicitations sur les tubes de GV

Les sollicitations mécaniques sont induites par des contraintes résiduelles de fabrication, ou des mécanismes spécifiques. Après les traitements thermiques finaux de fabrication, les tubes sont en effet déformés, soit pour les mettre en forme de U, soit pour assurer leur fixation et leur étanchéité à la plaque tubulaire par expansion (dudgeonnage). Cette déformation plastique locale est accompagnée par l'établissement de contraintes internes résiduelles au voisinage des zones déformées. D'autre part, une oxydation foisonnante de l'acier des plaques entretoises a parfois été observée, du côté secondaire, au niveau des passages de tubes de GV, les comprimant et favorisant une fissuration locale (mécanisme dénommé *denting*). La figure 8.2 illustre la localisation de ces mécanismes responsables de fissurations par CSC, dans les tubes de GV. Des procédures de détentionnement des contraintes résiduelles, par exemple par grenaillage *in situ* de la face interne des tubes, ont permis de trouver une solution satisfaisante au problème et ont confirmé a posteriori le rôle des contraintes dans le processus.

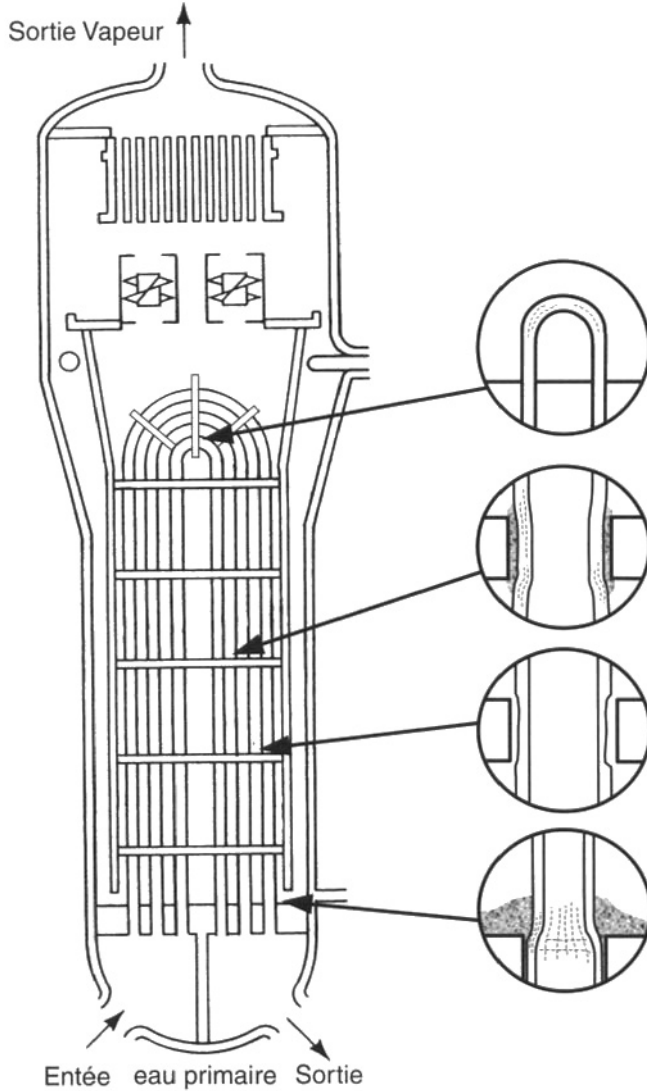


Figure 8.2. Localisation schématique de la fissuration par corrosion sous contrainte dans les générateurs de vapeur.

2. La fatigue thermique des conduites auxiliaires

La disponibilité permanente de toutes les fonctions de sauvegarde pour les situations accidentelles nécessitent que les liaisons reliant le circuit primaire en fonctionnement et l'eau froide disponible pour une injection de sécurité soient toujours actives. Celles-ci sont généralement séparées par des clapets d'isolement à ouverture automatique. Dans l'éventualité d'une fuite faible d'eau froide ou d'instabilité hydraulique, ces

configurations peuvent conduire localement à la présence adjacente d'eau primaire chaude (290 à 320 °C) et d'eau froide. Les fluctuations thermohydrauliques y conduisent alors à des fluctuations périodiques de la température de surface du tube, du coude ou de la pièce massive. Ces variations de températures sont à l'origine de contraintes oscillantes en surface. Leur étendue et leur amplitude dépendent des conditions thermomécaniques d'équilibre dynamique de la structure et de la fréquence de ces fluctuations. Ce phénomène peut alors donner naissance au développement de fissurations par le processus classique de fatigue thermique. On peut observer deux types de fissurations :

- La zone où se développent ces contraintes thermiques oscillantes est déjà le lieu d'une augmentation importante des contraintes. Ce peut être le cas en présence d'une singularité géométrique (talon de cordon de soudure, rayure d'usinage, congé aigu, microretassure dans une soudure ou une pièce moulée), ou en raison de contraintes résiduelles liées à l'histoire thermomécanique locale de la pièce (zone affectée thermiquement près d'un cordon de soudure...). Cette configuration conduit alors généralement au développement d'une fissure de fatigue qui s'amorce sur ces défauts, et dont le développement est facilité par les contraintes locales.
- La zone de fluctuation thermique est exempte de singularité, et alors le phénomène est sans dommage si l'amplitude des variations de températures reste faible. Si l'amplitude des fluctuations thermiques est importante, il peut donner

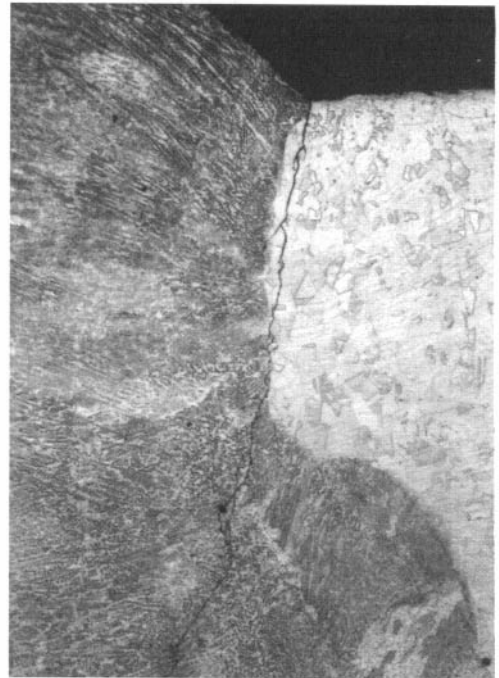
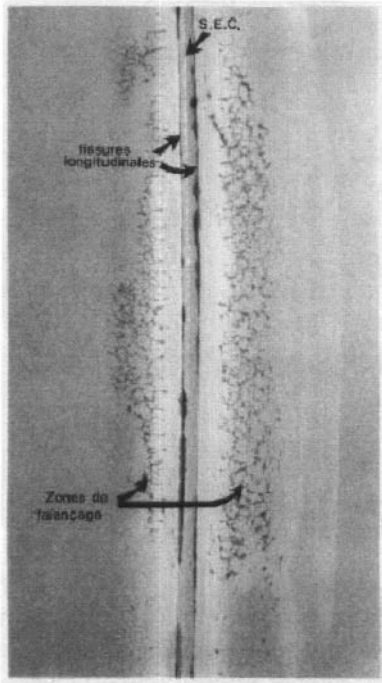


Figure 8.3. Détection par ressuage et micrographie d'une fissure de fatigue thermique amorcée au talon d'une soudure de tuyauterie RRA (système de Refroidissement du Réacteur à l'Arrêt).

naissance à un réseau de fines fissures surfaciques bidimensionnelles. C'est le faïençage thermique, pouvant servir d'amorces au développement de fissures de fatigue plus importantes.

De tels mécanismes ont donné naissance à de nombreuses fissurations, tant à l'étranger qu'en France, sur tous types de réacteurs. On pourra citer les cas des circuits de refroidissement à l'arrêt du palier N4, qui fut un problème générique et a donné lieu à des fuites en exploitation, celui des alimentations de secours des GV, ou, dans les pompes primaires, celui des brides de barrières thermiques au voisinage des circuits de l'eau froide injectée (Figure 8.3).

Les remèdes à ces dommages résident dans l'élimination des fluctuations thermiques (généralement par une modification des circuits), et dans la réduction des contraintes résiduelles. Un suivi régulier des zones suspectées sera cependant toujours entrepris, par des techniques de contrôle non destructif.

3. La corrosion des aciers ferritiques par l'acide borique

Un endommagement aux conséquences potentiellement graves a été découvert récemment sur un couvercle de cuve de REP (D. Besse, Ohio, États-Unis). Lors d'un arrêt pour rechargement, au cours de l'inspection des doigts de gants servant au passage des tiges de commande des grappes de contrôle, un taux élevé de tubes fissurés fut observé et leur réparation engagée (février 2002). À cette occasion, on découvrit une vaste cavité dans le couvercle de la cuve. Sur un cylindre d'environ 15 cm de diamètre, la totalité de l'acier du couvercle avait été corrodée, ne laissant comme enveloppe de confinement que la peau d'acier inoxydable déposé par soudure sur la face interne (Figure 8.4). L'origine de cette corrosion est liée à la fissuration, aux passages à travers le couvercle, des doigts de gant des tiges de commandes de grappes. En cas de fissure traversante, l'eau primaire peut passer dans l'interstice entre ces tubes et le trou usiné dans le couvercle. L'eau s'y évapore et y concentre les espèces en solution, principalement de l'acide borique.

L'acier utilisé pour le couvercle n'est pas immune vis-à-vis de solutions aqueuses concentrées d'acide borique. Une corrosion lente est connue pour pouvoir s'y développer, et avait été observée occasionnellement sur d'autres composants où des fuites de même nature avaient pu se développer, comme des corps de pompes auxiliaires. Les valeurs typiques de corrosion des aciers de cuve en présence de solutions d'acide borique concentrées à 100 °C sont de l'ordre du centimètre par mois, et 25 à 50 μm par mois en situation sèche à 250 °C. Ces vitesses demandent donc des années pour conduire à la corrosion de toute l'épaisseur de la cuve. Lors de contrôles antérieurs, des dépôts d'acide borique avaient été découverts sur l'enveloppe du calorifuge sans qu'ils aient conduit à des investigations plus poussées. À la suite de cet incident, aux conséquences potentiellement catastrophiques et dont la réparation demandera deux ans environ, la NRC a demandé un programme d'examen extrêmement rapide et poussé de tous les couvercles de cuve des REP aux États-Unis.

Lors des premières fissurations découvertes sur les mêmes doigts de gant de passages de couvercles de cuves, EDF avait identifié un problème générique et décidé le remplacement à titre préventif des couvercles concernés. On identifie a posteriori le bien-fondé de cette décision.

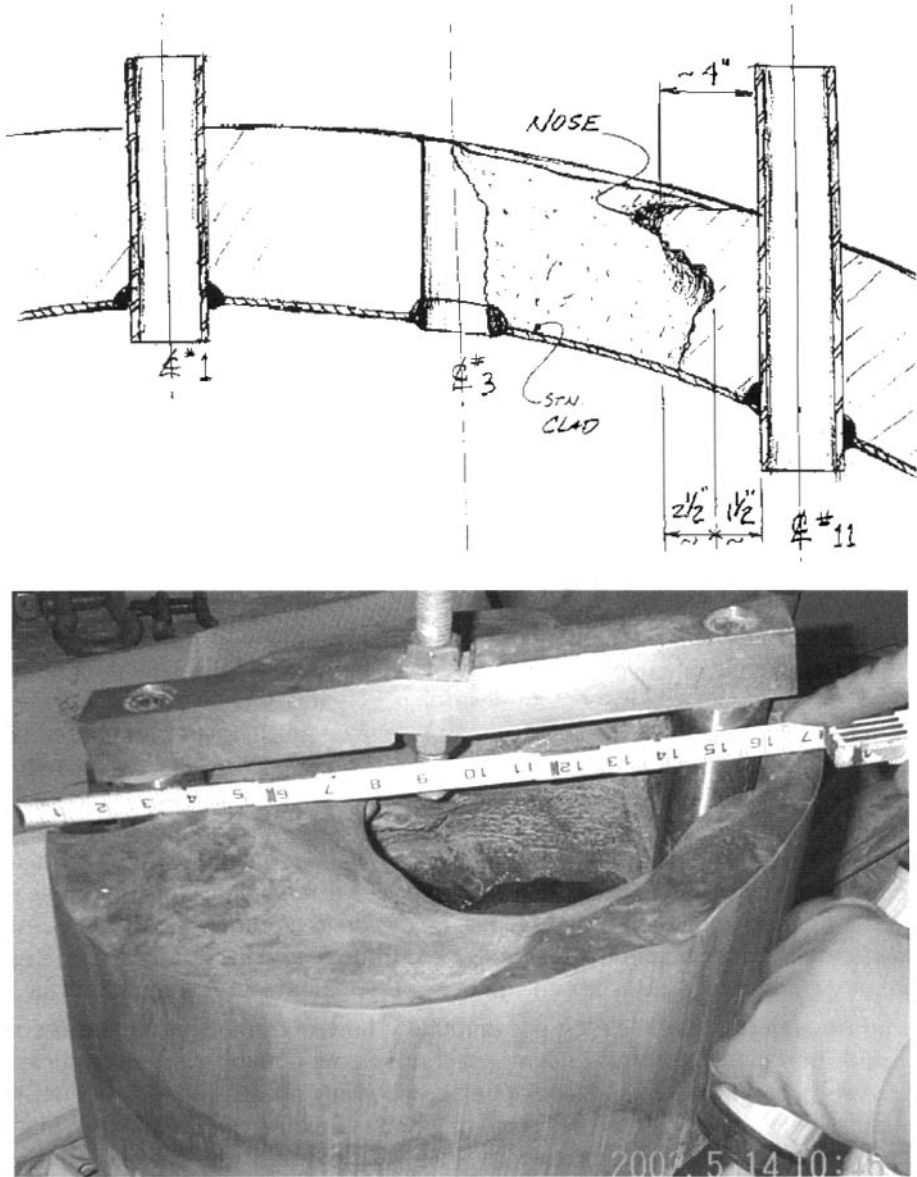


Figure 8.4. Schéma et photo de la zone corrodée dans le réacteur REP de D. Besse (Ohio).

4. Évolution structurale des aciers austénitiques moulés

Plusieurs parties complexes du circuit primaire des REP (volutes de pompes primaires, tuyauteries centrifugées, coudes moulés, piquages...) sont réalisées en aciers inoxydables austéno-ferritiques pour pièces moulées, dérivées des austénitiques, avec une teneur plus élevée en chrome et plus faible en nickel (initialement acier Z 3 CND 19-10 M,

équivalant aux CF3M et CF8M et ultérieurement acier Z 3 CN 20-09 M, équivalent aux CF3 et CF8). Après traitement thermique final d'hypertrempe depuis environ 1 100 °C, ils présentent une structure biphasée à environ 10 à 20% de ferrite dans une matrice d'austénite. Ce type de structure est favorable pour minimiser le risque de fissuration à chaud lors du refroidissement de grosses pièces aux formes complexes.

La teneur en chrome de la ferrite est alors suffisamment élevée pour qu'une décomposition thermique de la ferrite en deux phases cubique centrée $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$, puisse avoir lieu lors du maintien en température correspondant à l'exploitation normale. Cette décomposition, de type spinodale, se traduit par le développement d'une variation spatiale de la composition locale de la ferrite. La période des fluctuations de concentration en chrome (et donc en fer) induites par cette décomposition est de l'ordre de 5 à 20 nm, variant avec la température et la durée du vieillissement. Les structures concernées sont celles situées sur les branches chaudes, car une température plus élevée y facilite cette transformation.

Pour ces aciers de ce type sensibles au phénomène (CF8M), on peut observer une perte de résilience après un recuit d'un an à des températures supérieures à 310-320 °C. La fragilisation observée est une réduction de l'énergie de rupture, qui reste cependant de nature ductile. En effet, les plages de ferrite $\alpha + \alpha'$, de structure cubique centrée et durcies par la démixtion, se rompent par clivage, formant des amorfes de cupules au sein de la matrice austénitique. C'est cette dernière phase qui, par déformation plastique, permet la croissance de ces cupules et la rupture finale. La ductilité à rupture sera donc fortement dépendante de la distribution spatiale des deux phases α et γ . Ainsi, de faibles modifications de compositions, ou l'histoire de refroidissement lors des opérations de fonderie, conduisant à des microstructures différentes, peuvent conduire à des différences significatives de fragilisation.

Devant cette évolution des aciers austéno-ferritiques moulés, un suivi individualisé de l'évolution de ces pièces est réalisé par l'exploitant. Les techniques utilisées pour ce faire relèvent de l'utilisation de corrélations bien documentées à partir de données de composition lors de la fabrication, ou de l'examen *in situ* de l'évolution de la microstructure (analyses électromagnétiques du taux de ferrite, diffusion des neutrons aux petits angles sur prélèvements, PTE...). La confrontation de ces approches avec le comportement mesuré de composants de ce type ayant fait l'objet d'un déclassement permet d'en conforter la validité.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Au terme de ce parcours dans le pays de la *Science des matériaux pour le nucléaire*, on peut tenter de dégager quelques points d'attention ou d'orientation pour le futur. On s'adressera autant aux ingénieurs, en charge de concevoir ou d'exploiter les installations industrielles, qu'aux chercheurs et développeurs scientifiques et techniques, invités à étendre les capacités fonctionnelles des matériaux en environnements radiatifs.

1. La pérennité de l'industrie nucléaire

La situation française de production électrique est caractérisée par une très forte contribution de la part due au nucléaire. Elle a peu de raisons objectives de changer dans les décennies futures, que ce soit en raison de l'absence d'autres ressources sur le sol national, ou en raison des orientations prises afin de réduire l'utilisation des combustibles fossiles, générateurs de gaz à effet de serre. Au niveau mondial, la demande énergétique future, avec la prise en compte du développement économique des sous-continent émergents (Inde, Chine, entre autres...), ne saurait être assurée sans un recourt massif à cette forme d'énergie. Les besoins en connaissances relatives à la *Science des matériaux pour le nucléaire*, sont donc très aigus, pour assumer les supports techniques et scientifiques associés.

Dans le seul cadre européen, et en particulier pour la situation française, il y a lieu de souligner la relative jeunesse du parc, et donc d'anticiper le besoin d'une exploitation des installations sans failles jusqu'à leur fin de vie prévisionnelle. À cette date, leur remplacement devra être envisagé, requérant alors les capacités de conception correspondantes. D'ores et déjà, à l'occasion de remplacements de composants, le parc actuel accepte la mise en œuvre de technologies nouvelles. Ce peut être le cas, bien évidemment, pour le combustible dont l'épuisement impose le renouvellement régulier, mais aussi pour d'autres composants majeurs, comme les couvercles de cœur ou les générateurs de vapeur. On ne saurait envisager l'adoption de telles modifications pour ces composants sans le maintien d'une connaissance pointue en *Science des matériaux pour le nucléaire*.

Enfin les périodes de décroissance radioactive des matériaux générés par l'industrie nucléaire impose la prise en compte de leur comportement sur le long terme. Pour les espèces dont l'activité est significative, quant aux impacts biologiques potentiels, c'est-à-dire celles dont les périodes sont inférieures à 10^4 à 10^5 années typiquement, la durée sur laquelle doit être analysé ce comportement dépasse très largement les échelles de temps historiques. L'analyse des effets d'irradiation induits, même en utilisant des expérimentations accélérées, demandera des essais de validations imposant de très longues durées.

2. Spécificités de la science des matériaux pour le nucléaire

Pour des raisons historiques, la science des matériaux est relativement mal considérée en France. Dans un monde scientifique charpenté par les disciplines majeures que sont les mathématiques, la physique et la chimie, elle n'a pas su être reconnue pour elle-même, jugée trop proche par certains aspects d'un empirisme d'ingénieurs. Même dans le monde à vocation industrielle des ingénieurs, à priori réceptif, l'indigence culturelle dont font preuve les jeunes diplômés dans ce domaine, de même que leur désaffection pour cette discipline, ne peut qu'inquiéter. À leur décharge, on doit en reconnaître les difficultés intrinsèques. En effet, on ne peut décliner la science des matériaux à partir d'un jeu initial d'équations fondamentales, comme pour la mécanique, l'électromagnétisme ou la thermodynamique... Au contraire, elle associe de nombreux phénomènes, couplés et multidisciplinaires, et s'appuie sur de nombreux savoir-faire empiriques. Les concepts eux-mêmes sont très rarement faciles à intégrer de façon suffisamment fine et couplée pour en faire une science parfaitement prédictive.

Il n'en reste pas moins vrai que toute réalité industrielle s'appuie sur la capacité des matériaux à assumer les fonctions qui leur ont été confiées par les concepteurs. Cette discipline est donc un des principaux socles de toute formation technico-scientifique. Sa difficulté d'appropriation ne saurait en justifier la déconsidération, mais au contraire pourrait favoriser une approche réaliste du monde concret.

Ce constat étant posé, dont le trait n'est qu'à peine forcé, on comprendra facilement que l'extension de ces remarques au cas de la *science des matériaux pour le nucléaire* conduit aux mêmes conclusions, avec un degré de plus dans l'intensité de l'analyse, et la gravité des conséquences attendues. Est-il à ce titre nécessaire de souligner que la génération de métallurgistes qui ont développé l'industrie nucléaire française, et ont constitué une école de pensée renommée, est en phase de retrait avancé et que, leur remplacement n'ayant pas été suffisamment anticipé, la génération montante est encore en construction ? Ceci impose aux acteurs du nucléaire un très important effort de formation interne.

3. Les effets d'irradiation

Au-delà de toutes les sollicitations classiques du monde industriel, une particularité de la *science des matériaux pour le nucléaire* réside dans l'irradiation par des flux de particules et dans les transformations qu'elles induisent. Les effets d'irradiations ont été présentés tout au long de cet ouvrage. Ils sont détectables dès que des matériaux sont en présence de rayonnements. Leurs effets sont sensibles à toutes les échelles caractéristiques des propriétés des matériaux :

- à l'échelle des orbitales électroniques (ionisations) et de la chimie des atomes (transmutation), affectant les liaisons interatomiques ;
- à l'échelle des arrangements atomiques (cristaux), que les déplacements d'atomes vont perturber ;
- à l'échelle des microstructures (phases), qui seront affectées par la modification des phénomènes de transport et des équilibres thermodynamiques.

On se trouvera donc en présence de modes de ruines spécifiques, ainsi que de comportements particuliers, qui ne se rencontrent jamais dans les autres domaines industriels et scientifiques. La radiolyse, le gonflement ou la croissance en sont des exemples.

Enfin, on retiendra un fort couplage entre toutes les disciplines scientifiques et techniques activées au sein d'une installation nucléaire. Neutronique, thermique, hydraulique et mécanique sont à prendre en compte pour le fonctionnement d'un réacteur. Tous les paramètres que ces domaines recouvrent affectent à un titre ou à un autre le comportement des matériaux sous irradiation. Un ingénieur en charge des *sciences des matériaux pour le nucléaire* devra donc posséder un bagage minimum dans toutes ces disciplines, afin d'en apprécier l'impact sur son propre domaine, ou à l'inverse de pressentir comment le comportement des matériaux sous irradiation pourrait affecter certaines grandeurs critiques pour les autres domaines (impact de modifications géométriques sur la criticité, par exemple).

4. Installations en service et évolutions attendues

Pour les installations actuellement ou prochainement en service, deux points d'attention doivent être mis tout particulièrement en relief : le vieillissement avec les phénomènes à seuil d'une part, et les phénomènes de ruine connus, mais négligés, d'autre part. À eux seuls, ils justifient le besoin d'une culture plus étendue en *sciences des matériaux pour le nucléaire*.

Comme cela a été souligné à plusieurs reprises, par exemple pour la corrosion sous contrainte, la croissance accélérée ou le gonflement, de nombreux phénomènes potentiellement actifs en réacteurs nucléaires n'apparaissent qu'après une phase d'incubation correspondant à une durée ou une dose d'irradiation variable. Aussi l'extrapolation de comportement observés à la suite d'une exposition limitée ne saurait être entreprise sans précautions majeures, c'est-à-dire, sans une connaissance détaillée des phénomènes actifs, assortie d'une capacité argumentée à étendre le comportement observé à un domaine plus vaste de sollicitations.

D'autre part, on aura pu remarquer l'apparition de modes de ruines, ayant induit des dégradations sévères, qui étaient parfaitement connus, identifiés et quantifiés, avant qu'ils ne déclenchent l'incident. Que de tels phénomènes n'aient pas fait l'objet de suivis suffisamment attentifs, afin d'en éviter les conséquences majeures (économiques, techniques ou, plus grave, d'accidents potentiels), montre les conséquences négatives d'un manque de culture technologique, en particulier dans le domaine des matériaux, lors de certaines prises de décision d'exploitation.

On retiendra aussi que les installations actuelles sont susceptibles, non seulement d'intégrer des améliorations de composants, comme indiqué précédemment, mais aussi de voir leurs domaines de fonctionnement modifiés ou étendus, par rapport aux critères de conception originaux. Il suffit de penser à l'augmentation du taux de combustion du combustible ou à la prise en compte de la fin de vie (entreposage du combustible usé et stockage, déconstruction des installations...). De tels développements motivent bien évidemment l'existence d'un corps d'ingénieurs et scientifiques en *sciences des matériaux pour le nucléaire* qui aient à la fois intégré les connaissances actuelles et soient au fait de travaux de R&D actuels ou émergents.

Rappelons aussi que certains choix empiriques de matériaux ont pu être conforté par un bon comportement, bien au-delà des limites attendues, sans qu'on soit capable d'en justifier l'origine sur des bases solides. En vue de l'implantation de nouveaux résultats de R&D, il sera nécessaire de développer une argumentation scientifique moderne, justifiant les choix envisagés. L'obsolescence et la minceur des travaux analytiques à l'origine de certains des premiers choix nécessiteront donc la reprise de travaux analytiques, travail titanesque parfois difficilement envisageable.

5. Recherche et développement

La pression économique constante et les exigences toujours croissantes de sûreté invitent à une amélioration permanente des installations nucléaires, et donc des performances des matériaux qui les constituent. Le travail des acteurs de la R&D dans ce domaine n'est donc pas superflu, que ce soit pour améliorer le fonctionnement des installations actuelles ou pour concevoir les matériaux de celles des générations suivantes.

La R&D relative aux matériaux du nucléaire présente quelques spécificités par rapport aux matériaux à utilisations classiques : la manipulation d'espèces radioactives et une durée de cycle de R&D décennale.

Après irradiation neutronique, la majorité des matériaux ne peut être manipulée sans protection contre les rayonnements. Les « labos chauds » sont les installations spécifiques dans lesquelles œuvrent les acteurs de la recherche en matériaux pour le nucléaire. Inutile de préciser la lourdeur d'exploitation des instruments scientifiques qui y sont implantés, et donc le coût et la durée des investigations. On sera donc tenté de réduire ces études, en les remplaçant par des simulations (irradiations aux électrons ou ions lourds). Elles ne sont cependant pas toujours transposables sans analyses scientifiques très poussées.

La durée du cycle de R&D dans le domaine des matériaux nucléaires est particulièrement longue en raison des contraintes liées à l'irradiation. Les phénomènes à seuil, dont on vient de parler, imposent d'analyser le comportement des matériaux pour des durées et des doses semblables, sinon supérieures, à celles envisagées pour la durée de vie. Des irradiations accélérées sont envisageables, et réalisées, que ce soit avec un flux de neutrons plus intense, ou avec les ions ou électrons de hautes énergies. Outre que ces simulations ne sont pas toujours possibles, par exemple pour le combustible où l'on ne peut accélérer significativement les irradiations sans augmenter la puissance thermique et donc les températures, la modification des cinétiques induite impose une capacité scientifique de transposition, qui demande encore souvent une qualification en vraie grandeur.

Devant toutes ces contraintes et sollicitations, une branche en plein développement de la science des matériaux va concerner au plus haut point la *science des matériaux pour le nucléaire*. Il s'agit de la science des matériaux numérique, qui utilise à la fois les progrès de la compréhension des phénomènes physiques actifs et ceux des capacités informatiques. Ceci permet de simuler numériquement, à toutes échelles, le comportement des matériaux, en particulier des alliages métalliques. On a eu l'occasion de montrer comment la dynamique moléculaire est utilisée pour quantifier la cinétique d'évolution du dommage dans les cascades de déplacement, mais il y a lieu de citer aussi les calculs *ab initio*, qui cherchent à résoudre l'équation de Schrödinger pour un agrégat d'atomes. Elle permet d'accéder à l'énergie d'une configuration donnée et en déduire, par exemple,

la hauteur d'un col d'énergie pour un processus de diffusion. Ces techniques ouvrent la voie à la quantification d'évolutions sur des échelles de temps inaccessibles expérimentalement, ou aident à réduire et rationaliser le domaine expérimental à explorer par irradiation. On peut aussi souligner le lien qui commence à se réaliser entre la description détaillée des interactions entre dislocations (DDD) et le comportement macroscopique, ou la quantification de la dynamique des dislocations par dynamique moléculaire. On devient ainsi peu à peu capable de relier les comportements à toutes les échelles, les processus de changements d'échelles n'étant malheureusement pas les plus faciles à résoudre.

6. Formation et culture scientifique

Le récent rapport scientifique et technique de l'Académie des sciences sur les matériaux nucléaires souligne l'importance d'une formation en *sciences des matériaux pour le nucléaire* :

" ...Sur le plan de la formation, il est urgent de reconstituer un corps d'experts en matériaux nucléaires, actuellement de fait en cours d'extinction ; il faut introduire la dimension du nucléaire dans l'enseignement supérieur, notamment, en fonction de leur spécialité, dans les écoles d'ingénieurs..." [B.7, p. 17].

Par l'ouvrage que ces lignes terminent, l'auteur a souhaité apporter humblement sa pierre à la reconstitution de ce corps. Conscient de l'étendue de la tâche, il serait comblé d'avoir seulement pu transmettre les bases d'une telle culture chez ses lecteurs et, s'il lui est permis de rêver, d'avoir stimulé, chez quelques-uns, le désir d'explorer plus profondément le monde de *la science des matériaux pour le nucléaire*.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Annexe I

Tableau d'équivalence des aciers listés

AFNOR symbolique	AFNOR numérique (approximatif)	AISI ASTM	Dénomination usuelle	AFNOR anciennement
38CrMo 4	1.7034			38 C 4
16MnNiMo 05	1.7335	A508 Cl.3		16 MND 5
10CrMo 9-10	1.7380	A542	2 1/4 Cr	10 CD 9-10
X5CrNi 18.10	1.4301	304	18 8	Z 7 CN 18-09
X2CrNi 18.09	1.4306	304 L		Z 2 CN 18-10
X5CrNiMo 17.12.2	1.4401	316		Z 6 CND 17-12
X2CrNiMo 17.12.2	1.4404	316 L		Z 2 CND 18-09-02
X 10 NiCrMo TiB 15.15	1.4970	321	15 15 Ti	Z 2 CNDT 18-09-02
X2CrNiMo Ti 17.12.2	1.4571	316 Ti		
G X2CrNiMo 18.10	1.4408	A351-CF8M		Z 3 CND 19-10 M
X10CrMo 9.1	1.4914		EM10	
X12CrMoV 9.1	1.4922		T91 modifié	
NiCr 15 Fe 8	2.4816		Alliage 600	NC 15 Fe
NiCr 30 Fe 10	2.4642		Alliage 690	NC 30 Fe
X10NiCrAlTi 32.20	1.4876		Alliage 800	Z 5 NC 32.21

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Mécanique de la rupture appliquée aux cuves REP

Cette section décrit les principes d'utilisation des concepts de mécanique de la rupture appliqués à l'analyse des risques de rupture d'une chaudière REP. Les calculs y sont volontairement simplifiés et volontairement pessimistes, tant pour le comportement des matériaux que pour l'analyse, en vue d'une perception des démarches d'analyse et des ordres de grandeur. Pour un approfondissement, on se rapportera à la bibliographie en fin de section.

La cuve à analyser est réalisée en acier 16 MnNiMo 05 dont la RT_{NDT} initiale est de 15 °C. La géométrie de la cuve peut être assimilée à un cylindre de rayon moyen $R = 2,1$ m, pour une épaisseur $e = 22$ cm. La pression interne de l'eau primaire est fixée à $P = 15,5$ MPa.

Analyse de l'impact du défaut de référence

Pour les parties courantes, loin des singularités géométriques, on est invité à analyser l'impact d'un défaut dit de référence, constituant « un majorant incontestable des défauts susceptibles d'exister, pour toute la vie du matériel, dans les zones analysées » [RCC-M, Z G 3100]. Il est constitué par une fissure débouchante, dont la profondeur a est égale au quart de l'épaisseur, et dont l'aspect (profondeur / largeur) est égal à 1,5.

Les contraintes à prendre en compte sont :

- les contraintes primaires, liées au chargement induit par la pression du caloporteur

$$P: \sigma_{\theta} = \frac{P \cdot R}{e} \approx 148 \text{ MPa, pour les conditions de géométrie courante de la cuve ;}$$

- les contraintes secondaires, ou contraintes internes, liées aux contraintes résiduelles de fabrication et/ou aux hétérogénéités de température (ou de coefficients de dilatation) lors de transitoires thermiques ($\alpha_{\text{acier ferritique}} = 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{acier austénitique}} = 17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

La valeur de facteur d'intensité de contraintes en tête d'une telle fissure vaut $K_I = \beta \cdot \sigma_{\theta} \cdot \sqrt{\pi \cdot a}$, où β est un facteur qui dépend de la géométrie détaillée de la fissure. Dans le cas considéré, $\beta \approx 1,05$. Ceci conduit à :

$$K_I = \beta \cdot \sigma_{\theta} \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \approx 65 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

La ténacité de cet acier, avant irradiation et à la température ambiante, présentée en figure All.1, permet de garantir que ce défaut ne peut conduire à propagation par rupture brutale. En effet, le K_{IC} est environ deux fois plus élevé ($K_{IC} \approx 133 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$).

Cette fissure de référence a une profondeur de 55 mm. Son existence est considérée comme incompatible avec les moyens de contrôle mis en œuvre pour le suivi

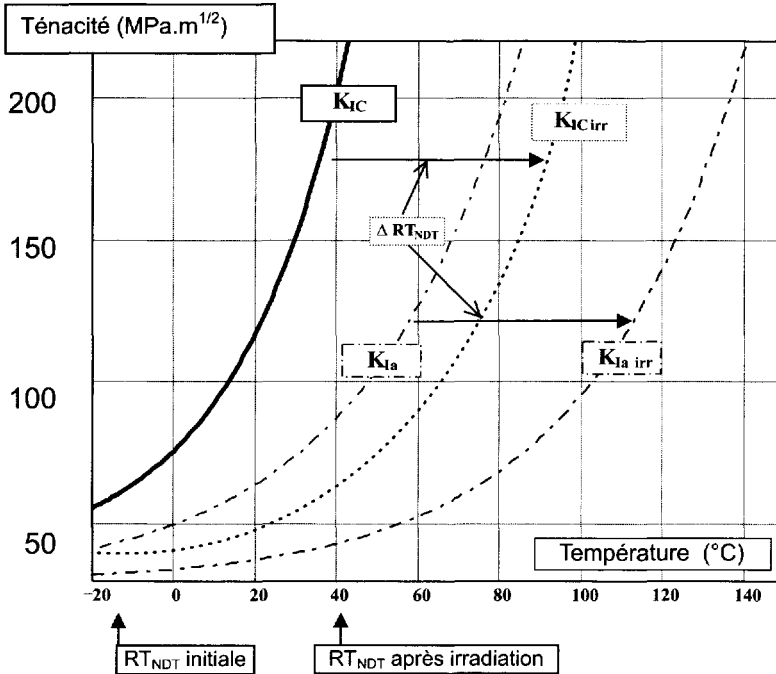


Figure All.1. Courbes des facteurs d'intensité de contraintes d'amorçage K_{IC} et d'arrêt K_{Ia} pour l'acier considéré. Évolution avec l'irradiation (ΔRT_{NDT}).

d'exploitation. En effet, pour les moyens de contrôle non destructifs utilisés lors des examens périodiques, on exige une sensibilité qui permette de détecter un défaut qui, après croissance par fatigue entre deux périodes d'examen, pourrait atteindre une dimension égale à un dixième de la taille de ce défaut de référence, soit $a_{détectable} \cong 5$ mm.

Influence de l'irradiation

Au cours de l'irradiation, la RT_{NDT} évolue. Dans l'exemple choisi, on considère qu'en fin de vie l'irradiation neutronique intégrée par la cuve conduit à une augmentation de la RT_{NDT} de $\Delta RT_{NDT} = 55$ °C. En fin de vie, une fissure de référence conduirait, lors d'une montée en pression à la température ambiante, à la rupture de la cuve ($K_{IC} \cong 50$ MPa $\sqrt{m}$).

Par contre une fissure contrôlable de 6 mm ($K_I \cong 21$ MPa $\sqrt{m}$) sera loin de pouvoir se propager sous cette sollicitation.

On remarquera qu'en fonctionnement, c'est-à-dire en température, les valeurs de K_{IC} et K_{Ia} sont égales à la borne supérieure de 220 MPa $\sqrt{m}$, c'est-à-dire dans le domaine de la rupture ductile, quelles que soient les conditions de chargement.

Ceci est une des raisons, lors du processus de démarrage des réacteurs, pour demander une augmentation combinée de la température et de la pression et interdire l'existence de sollicitations élevées à basses températures. D'autres contraintes peuvent être imposées qui limitent le domaine autorisé d'exploitation dans l'espace P_{eau} , T_{eau} (fonctionnement des pompes primaires, pression de vapeur saturante de l'eau...). Ces limitations illustrées en figure All.2 sont favorables vis-à-vis du risque de rupture brutale. On

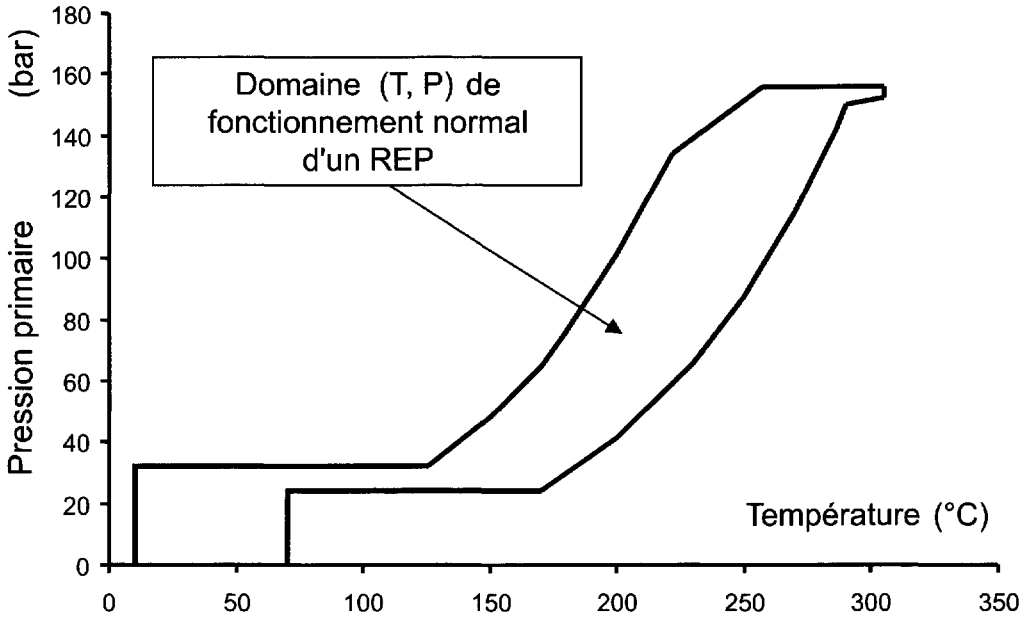


Figure AII.2. Domaine de fonctionnement autorisé d'un REP (P_{eau} , T_{eau}).

remarque donc que la situation la plus critique apparaît lors d'une montée en pression sans augmentation de température. C'est ce qui arrive lors d'une épreuve hydraulique ($P_{\text{épreuve}} = 1,25 P_{\text{nominal}}$), réalisée à froid, le combustible étant déchargé.

Impact d'un choc froid

Lors d'un accident de dépressurisation (APRP), la séquence automatique de conduite de l'accident déclenche, après dépressurisation et vidange de la cuve, l'injection dans la cuve d'eau stockée dans les bâches d'injection de sécurité. Compte tenu de la basse température de cette eau vis-à-vis de celle de la cuve, le refroidissement de la surface interne développe des contraintes thermiques. L'amplitude de ces contraintes dépend du comportement thermique détaillé de ce système (coefficients d'échange thermique, diffusivité thermique...), dont l'analyse détaillée dépasse l'objet de cet ouvrage.

Pour une analyse approchée, on peut considérer que, lors du refroidissement surfacique d'une plaque massive, les contraintes thermiques σ_{θ} ont pour valeur :

$$\sigma_{\theta} = \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu}$$

avec : E module d'Young, ν coefficient. Poisson, α coefficient de dilatation de un refroidissement brutal, dont l'ordre de grandeur est d'environ $\Delta T = 35^{\circ}\text{C}$, induit donc des contraintes thermiques de traction en surface $\sigma_{\theta} \cong 140 \text{ MPa}$ et un facteur d'intensité de contraintes pour le défaut de référence (1/4 épaisseur) de $K_{I \text{ ref}} \cong 65 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, ce qui pourrait donner des inquiétudes vis-à-vis de la propagation du défaut. Cependant la cuve étant

essentiellement chaude (à environ 260 °C dans les hypothèses choisies), les K_{IC} et K_{Ia} du matériau irradié restent cependant élevés ($K_{IC}, K_{Ia} \cong 220 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$) et le risque de rupture brutal est évité. Le mode de rupture éventuel serait la déchirure ductile qui, dans ce mode de chargement sous contraintes secondaires, ne serait pas actif.

Remarques générales

On comprendra aisément que la réalité géométrique d'une cuve et de ses singularités géométriques demandent des analyses bien plus détaillées. Elles sont réalisées de façon fine à l'aide de codes d'évaluation thermomécaniques aux éléments finis, ou par des calculs enveloppe très conservatifs, comme ceux suggérés dans le RCC-M. Leurs résultats confirment ces ordres de grandeur et ont conduit à des tailles de défauts critiques de 5 à 15 cm selon les localisations envisagées. Ces tailles sont très grandes devant la sensibilité des méthodes modernes de contrôles non destructifs.

Bibliographie spécifique

Lidbury, D.P.G. Morland. E (1987) Review of fracture toughness requirements and data relevant to LWR reactor pressure vessels », *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, **29** 343-428.

PWR *Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires* RCC-M, © (2000) AFCEN, Tour Framatome, 92084 Paris-La-Défense Cedex.

Exercices de synthèse

Quelques exercices sont donnés à titre indicatif. Leur liste pourrait s'allonger. On pourra sélectionner les valeurs numériques nécessaires dans le corps de l'ouvrage ou, à défaut, prendre des valeurs plausibles. On recherchera surtout à obtenir des ordres de grandeur réalistes.

- Tracer qualitativement le profil de diffusion (similaire à la figure 2.4), pour le couple Cu-Sb à 350 °C (diagramme de phases en figure 2.3).
- Évaluer la fraction volumique de cémentite dans un acier à 0,4 % C. Celle d'hydrides de zirconium dans un gainage à 600 ppm d'hydrogène.
- Calculer la concentration en lacunes thermiques dans un acier austénitique à 600 °C et dans l'or à 1 000 °C ($T_F = 1\,064\text{ °C}$).
- Calculez les contraintes thermiques induites dans un revêtement d'acier inoxydable sur une cuve, à la suite d'un traitement thermique à 600 °C.
- Expliquez la présence d'un liseré martensitique discontinu dans le métal de base des jonctions bimétalliques, ainsi qu'un enrichissement en carbone dans la première passe de soudure en acier inoxydable.
- Démontrer la relation donnant les contraintes thermiques lors d'un refroidissement de surface (All).
- Démontrer que, dans le cas d'un choc élastique où la direction prise par l'atome impacté est proche d'une direction cristallographique, une focalisation des chocs est obtenue selon cet alignement, pour une condition simple sur la distance entre atomes, considérés comme des sphères dures. Des séquences de focalisation sont observables en figure 3.8.
- En faisant l'hypothèse d'un volume constant des atomes, évaluer le gonflement solide du combustible (exprimé en % par GW j t^{-1}) induit par le remplacement d'un atome fissile par deux produits de fission.
- Calculez la déformation différentielle sur la gaine d'un crayon REP, lors d'une variation locale de puissance de 200 à 420 W cm^{-1} .
- Calculer le taux de sortie des gaz de fission par recul du combustible.
- Calculer l'impact sur la thermique du crayon de couches d'oxyde de 15 et 60 μm , pour les puissances linéiques de 180 et 360 W cm^{-1} .
- À partir du nombre moyen de fragments sur une pastille en fonction de la puissance linéique, évaluer la contrainte à rupture de l' UO_2 .
- Le volume libre dans un crayon REP est de 8 cm^3 environ. Calculer la pression interne en fin de vie, pour des taux de relâchement de gaz de 1 %, 3 % et 10 %. Évaluer les vitesses de fluage correspondantes.
- Identifier les impacts possibles associés à l'augmentation de la température d'entrée d'eau dans un REP, afin d'améliorer le rendement thermique.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Bibliographie

- B1. Mercier J.P., Kurz W., Zambelli G. (1999) *Introduction à la Science des matériaux* (Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse). 500 p. *Agréable, complet et de très bonne qualité. A lire si le chapitre 2 n'est pas complètement acquis.*
- B2. A. Dunlop et al. (1993) *Materials under irradiation* (Trans Tech pub. 1993 Hardstr. 13 CH-4714 Ädernandsdorf, Suisse ; équivalent à *Solid State Phenomena*, Vol. 30 & 31). 492 p. *Recueil des textes de l'école d'été « Matériaux sous irradiation » 16–25 Sept. 1991 à Giens.*
- B3. Frost V.C.H. (1994) *Material Science and Technology*, Vol. 10 : *Nuclear Materials*, 557 + 454 p. *Un livre en deux volumes qui passe en revue les aspects industriels de la métallurgie nucléaire.*
- B4. Olander D. *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*, TID 26711-P1, 613 p. *Document de base d'un cours classique, nombreux exercices. Une nouvelle édition est en rédaction avec A. Motta (PennState U).*
- B5. « Fundamentals of irradiation damage » (1994) *Journal of Nuclear Materials*, **216**, 1–368. *Rassemblement des cours de l'école d'été à Urbana, IL, Aug 1–12 1993.*
- B6. *Les techniques de l'ingénieur. Volumes Métallurgie et Génie nucléaire Une série de documents autoportants et régulièrement mis à jour.*
- B7. *Matériaux du nucléaire* (2000) RST5, Académie des Sciences (Tec & Doc, Paris), 326 p. *Rapport d'analyse des besoins scientifiques et techniques relatifs aux matériaux pour l'industrie nucléaire.*
- B8. *Matériaux pour le nucléaire : les enjeux des prochaines décennies* (2000) 43^e colloque de métallurgie, INSTN Saclay 27–29 juin 2000 (EDP Sciences, Les Ulis) 274 p. *édité aussi comme J. de Physique IV, Vol. 11, Pr1, avril 2000. Revue des modes de vieillissement des matériaux du nucléaire : chaudière, combustible et conditionnement des déchets.*
- B9. Berge P., Zacharie G. (1997) *Endommagement des matériaux dans les centrales nucléaires à eau pressurisée* (EDF-DER, Eyrolles, Paris) 206 p. *Sélections d'interventions à la SF2M sur le sujet.*
- B10. Bailly H., Menessier D., Prunier C. (1996) *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides : Conception et comportement* (Eyrolles, Paris) 670 p. *Monographie, réalisée principalement par le CEA, sur les combustibles et leurs comportements.*
- B11. Lemaignan C. (2003) *La rupture des matériaux* (EDP Sciences, Les Ulis) 180 p. *Une monographie sur les outils d'analyse et les processus de ruine des matériaux. Abondamment illustré de cas concrets.*

Collections suivies

- B12. Effects of radiation on materials: ASTM STP: 725, 870, 1125...
- B13. Zirconium in nuclear industry ASTM STP: 551, 633, 681, 754, 824, 939, 1023, 1132, 1245, 1295, 1354, 1432. *Suite des congrès ASTM: Actualités relatives aux recherches et au comportement des alliages de zirconium pour les réacteurs refroidis à l'eau.*
- B14. Contributions des expertises sur les matériaux à la résolution des problèmes rencontrés dans les réacteurs à eau pressurisée. : Colloques internationaux de Fontevraud, tous les deux à trois ans. Actes publiés par la Société Française d'Énergie Nucléaire. *Situations concrètes analysées tant sur le plan des mécanismes élémentaires que des implications industrielles.*

Journaux scientifiques

Journal of Nuclear Materials : North Holland – Elsevier. Amsterdam, Pays Bas. Au moins un numéro par mois. Des numéros spéciaux correspondent à des conférences sur des aspects spécifiques.

Crédit des illustrations et références associées

Plusieurs illustrations sont tirées de publications variées auxquelles on pourra se référer pour plus de détails. Les figures non référencées proviennent du fond documentaire de la Direction de l'Énergie Nucléaire du CEA, ou de celui de l'auteur.

- 2.2 Guy A.G., Hren J.J. (1974) *Elements of physical metallurgy* (Addison Wesley, Reading, Mass.) p. 78.
- 2.3 Smithells C. (1976) *Metal Reference Book* (Butterworths, London) p. 591.
- 2.4 Cottrell A.H. (1955), *Theoretical Structural Metallurgy* (Edward Arnold, Londres) p. 183.
- 2.5 Bénard J. et al. (1984) *Métallurgie générale* (Masson, Paris) p. 312.
- 2.6 Hull D. (1965) *Introduction to dislocations* (Pergamonn Press, Londres) p. 55.
- 2.9 Vander Voort G.F. (1976) « Ductile and Brittle Fractures », *Met. Eng. Quart.*, **16**, p. 32.
- 2.10 *Techniques de l'ingénieur* : M8, et [2.5], p. 326, 334.
- 2.11 McClintock F., Argon A. (1966) *Mechanical behaviour of materials* (Addison-Wesley, Reading, Mass.) p. 229.
- 2.12 [B.1], p. 105, 115.
- 3.1–3 Ballanzat E., Bouffard S., « Basic phenomena of the particle-matter interaction », *in*: [B.2] p. 7.
- 3.4–5 Hobbs L.W. et al. (1994) « Radiation effects in ceramics », *J Nucl. Mat.*, **216**, p. 291.
- 3.8 Ruste J. et al. (1997) « La simulation numérique à l'échelle atomique : une nouvelle méthode pour étudier les matériaux », *Epures (EDF)*, **55**, p. 15.
- 3.9 Bacon D.J. (1997) « Defect production due to displacement cascades in metals as revealed by computer simulations », *J Nucl. Mat.*, **251**, p. 1.
- 3.10 King W. et al. (1981) « Determination of the threshold-energy surface for copper using in-situ electrical-resistivity measurements in the high voltage electron microscopy », *Phys. Rev. B*, **23**, p. 6319.
- 3.11 Sizmann R. (1978) « The effect of radiation upon diffusion in metals », *J Nucl. Mat.*, **69–73**, p. 386.
- 4.2 Katoh Y. et al. (1993) « Dual-ion irradiation effects on microstructure of austenitic alloys », *J Nucl. Mat.*, **205**, p. 354.
- 4.3 Norris D.I.R. et al. (1992) *Radiation induced segregation in 20Cr, 25Ni, Nb stainless steel*, ASTM STP 1125, p. 603.
- 5.1 Burns K.W., Pickering F.B. (1994) « Effect of carbon on impact fracture of steels », *J Iron and Steel Inst.*, **202**, p. 899.
- 5.2 Odette G.R., Lucas G.E. (1986) *Irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels: mechanisms models and data correlations*, ASTM-STP 909, p. 206.
- 5.3 Chirigros J.N. (1980) *Nucl. Engng & Desgn.*, **56**, p. 297.

-
- 5.6 Auger P. *et al.* (1995) « APFIM investigation of clustering in neutron-irradiated Fe-Cu alloys and pressure vessels », *J Nucl. Mat.*, **225**, p. 225.
- 5.7 Ahlf J. *et al.* (1989) « The consideration of irradiation embrittlement in PWRs », *Nucl. Engng. & Desgn.*, **112**, p. 155.
- 5.8 Hawthorne J.R. (1983) ASTM-STP 819 p. 100.
- 5.10 Fish R.L. *et al.* (1979) ASTM-STP 683 p. 450.
- 5.11 Nettleship D.J. *et al.* (1992) *Effect of neutron irradiation on segregation to grain boundaries in Nimonic PE16*, ASTM-STP 1125 p. 645.
- 5.12 Norris D. *et al.* (1992) ASTM STP 1125 p. 603.
- 5.13 Ishigure K. (1998) *in* : *Waterside corrosion of Zr alloys in nuclear power plants* (AIEA TecDoc 996) p. 217.
- 5.14 Henning G. (1958) *in*: *The effects of radiations on materials*, Harwoods J.J. *et al.* ed. (Reinhold Publ. Corp) New York.
- 5.15 Bourgoïn J. *et al.* (1994) *Contribution à la connaissance du comportement sous irradiation des crayons de grappe de commande*. Fontevraud III [B 14] (SFEN Paris) p. 715.
- 6.13,15 Fidleris V. (1988) « The irradiation creep and growth phenomena », *J Nucl. Mat.*, **159**, p. 22.
- 6.16 Clayton J.C., Fischer R.L. (1985) *ANS Light water reactor fuel performance*, Orlando FL. April 21–24.
- 6.17 Garzarolli F. *et al.* (1996) *Comparison of the long term corrosion behaviour of certain Zr alloys in PWR, BWR and laboratory tests*, ASTM STP 1295, p. 850.
- 6.22 Garner F.A. (1993) « Evolution of microstructure in fcc metals during irradiation », *J. Nucl. Mat.*, **205**, p. 98.
- 8.3 Cipièrre M.F. (Framatome-ANP), Goltrant O. (EDF) (2002) « Circuit RRA N4 Incident de Clivaux 1 : Endommagement par fatigue thermique des tuyauteries situées dans des zones de mélange », *in* : [B 14] Fonteraud V.
- 8.4 NRC, site web consultable : <http://www.nrc.gov/reactors/operating/ops-experience/vessel-head-degradation/overview.html>

AGR : *Advances Gas Reactor*

AIC : Argent – Indium – Cadmium (alliage pour barres de contrôle des REP)

AIEA : Agence Internationale de l'Énergie Atomique (IAEA)

APRP : Accident de perte de réfrigérant primaire (LOCA, *loss of coolant accident*)

ASTM : American Society for Testing Materials. (Société de normalisation US)

BU : Burn-Up (taux de combustion)

CanDU : Réacteur à eau lourde canadien (*Canadian Deuterium Uranium*)

cc, cfc : Systèmes cristallins cubique centré et cubique à faces centrées

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique

CSC : Corrosion sous contrainte

DM : Dynamique moléculaire

dpa : Déplacement par atome

EDF : Électricité de France

EPR : *European Pressurized Reactor* (prochain REP de Framatome ANP)

CCR : *Gas Cooled Reactor*

GV : Générateur de vapeur

hcp : Système cristallin hexagonal compact

IPG : Interaction pastille gaine

MOX : Mélange d'oxydes (combustible (U,Pu)O₂ pour les REP)

NRC : U.S. *Nuclear Regulatory Commission*

NRT : Approche de calcul des dpa par Norgett, Robinson et Torrens (1975)

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques

ODS : *Oxide dispersion-strengthened steel*

pka : *Primary Knocked-on Atom* : Premier atome frappé, à l'origine de la cascade de déplacement.

PF : Produit de fission

PTE : Pouvoir ThermoElectrique

RBMK : Réacteurs russes refroidis à l'eau, modérés au graphite, à tubes de force.

rpa : Remplacement par atome

REB : Réacteur à eau bouillante

REP : Réacteur à eau sous pression (*PWR*)

RHT : Réacteur à haute température

RIA : *Reactivity Induced Accident* (même sigle en français)

RNR : Réacteur à neutrons rapides (*FBR*)

RT_{NDT} : Température de référence de la transition ductile fragile des aciers.

RRA : Système de Refroidissement du Réacteur à l'Arrêt

TTT : Diagramme "Temps, Température, Transformation" utilisé pour décrire les cinétiques de transformations dans les alliages en conditions isothermes

TRC : Diagramme "Transformation en Refroidissement Continu", identique au TTT mais en refroidissement

UMA : Unité de masse atomique ($C_{12} = 12 \text{ UMA}$)

UNGG : Réacteur à uranium naturel graphite Gaz

VVER : *Vòda-Voda Energy Reactor* (équivalent russe des REP)

ZAT : Zones affectées thermiquement des soudures (*HAZ*)

A

aciers, 3, 14, 17, 45, 47, 48, 52, 55,
64, 70, 103
aciers inoxydables, 3, 17, 45, 64, 70, 103
amorphe, 49, 95, 101
amorphisation, 48, 95
anisotropie, 7, 44, 95, 101
antisite, 48
assemblages combustibles, 73, 110

B

bore, 2, 25, 72, 73
boucles de dislocation, 38, 39, 43, 44, 95, 96

C

capture, 2, 23, 24, 25, 26, 63, 72, 90
cascade de déplacements, 29, 32
cavités, 14, 38, 45, 104
Charpy, 14, 52, 53, 59
cible, 24, 25, 26, 31, 42
clivage, 15, 52
conductivité thermique, 84
contrainte, 7, 11, 14, 44, 45, 54, 60, 73, 74,
84, 85, 87, 98, 99, 101, 104, 108
corrosion, 17, 100
corrosion sous contrainte, 107
crayons défectueux, 106
croissance, 7, 10, 11, 13, 44, 95, 98
cuve, 36, 46, 51, 54, 55, 59, 60, 61

D

défauts ponctuels, 24, 33, 43, 66, 95, 104
déformation, 11, 44, 52, 81, 102, 112
déformation plastique, 5, 14, 15, 52, 69
diffusion, 5, 7, 9, 32, 37, 40, 58, 63, 77,
89, 98
dislocations, 5, 11, 12, 38, 40, 63, 64, 91,
98, 99, 114
dommage, 3, 24, 29, 48, 76, 91, 95, 101
dpa, 31, 33, 54, 64, 65, 95, 103
dynamique moléculaire, 33, 42

E

eau, 12, 16, 60, 63, 72, 73, 100, 110, 128
eau primaire, 70, 73, 110

écrouissage, 12, 13, 65, 104
électron, 23, 29, 30, 68
énergie seuil de déplacement, 24, 32,
34, 35
énergie transmise, 23, 24, 25, 29, 31, 68
équilibre thermodynamique, 5, 47, 48
espèces radiolytiques, 70

F

facteur d'intensité de contraintes, 54
fatigue, 15
fer, 5, 7, 9, 15, 33, 34, 46, 66, 82, 95, 101
fission, 1, 23, 67, 76, 83, 86, 87, 107
fissuration, 47, 59, 65, 66, 73, 107, 108, 109
fissuration intergranulaire, 47, 65, 66, 70, 74
fluage, 7, 15, 45, 74, 87, 98, 99, 110
flux neutronique, 73, 99, 106
fragilisation, 7
freinage électromagnétique, 26

G

gaz de fission, 89, 91
gonflement, 45, 73, 103, 110
gradient thermique, 94, 101
grains, 5, 7, 9, 17, 38, 65, 66, 78, 97
graphite, 1, 68, 71

H

hélium, 2, 25, 38, 45, 58, 65, 73, 87, 104

I

interstitiels, 5, 33, 42, 48, 66, 71
iode, 86, 90, 107, 109
ionisation, 23, 29, 68
ions, 5, 24, 28, 29, 41, 42, 48

J

joints de grains, 7, 46, 47, 65, 66, 89

L

lacune, 5, 9, 15, 25, 31, 33, 36, 37, 43, 46,
48, 71, 98, 104
limite d'élasticité, 11, 12, 14, 52, 64
lithine, 72, 101
logiciel, 41

M

microstructure, 5, 16, 23, 43, 57, 88, 91, 98, 99, 104
modérateur, 2, 67, 71
MOX, 1, 90, 91, 92

N

neutron, 1, 23, 24, 25, 31, 46, 58, 65, 67, 68, 71, 88, 95, 110

O

oxyde, 1, 16, 17, 30, 77, 83, 90, 101, 110

P

paire de Frenkel, 31, 37, 71
pastille, 78, 83, 94, 106, 107, 108, 111
perte d'énergie, 15, 26, 67
phase, 7, 8, 15, 42, 69, 77, 87, 101, 110
photo-électroconduction, 30
photons, 23, 30
pka, 32
pouvoir d'arrêt, 26
précipités, 10, 11, 63, 82, 95, 96
produits de fission, 2, 23, 86, 91
propriétés mécaniques, 14, 52, 55, 63, 112
puissance linéique, 84, 86, 107
puits, 38, 46, 66, 83, 95, 99, 104
PuO₂, 78

R

radiolyse, 2, 69, 73
réacteurs à neutrons rapides, 87, 110

recombinaison, 33, 42, 48, 69, 70, 71
réseau cristallin, 9, 24, 31, 33, 83
revenu, 15, 52
rupture, 14, 52, 59, 64, 85, 106, 107, 108

S

section efficace d'interaction, 32, 36
ségrégation, 7, 46, 66
simulations, 41
site cristallin, 5, 24, 25, 31
sodium, 2, 111, 112
solution solide, 5

T

taux de combustion, 90, 108
taux de sortie, 87, 94
température centrale, 83, 90, 92, 107
température d'irradiation, 55, 65, 71, 72
texture cristallographique, 44, 82, 95, 108
traitement thermique, 7, 13, 52, 111
transformation, 8, 15, 68, 95, 101
transition ductile-fragile, 15, 55, 56, 57
transitoire de puissance, 90, 109
trempe, 9, 15, 16, 52

U

UO₂, 27, 76, 77, 78, 86, 90, 110

Z

zirconium, 2, 44, 70, 79, 82, 83, 86, 100, 107, 110

