

Institut für Reaktorwerkstoffe  
KERNFORSCHUNGSAVLAGE JÜLICH  
des Landes Nordrhein-Westfalen - e.V.

**La déformation plastique du zirconium au cours  
de l'oxydation**

par

F. Bollenrath et F. E. Buresch

Aus: Métaux, Corrosion, Industrie, n° 495, novembre 1966

**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 469**

Institut für Reaktorwerkstoffe JüL – 469 – RW

Dok.: Zirconium - Plastic Deformation

DK: 546.831 : 539.373

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

# **La déformation plastique du zirconium au cours de l'oxydation \***

par

**F. BÖLLENRATH**

et

**F. E. BURESCH**

professeur

à la « Réinisch Westfälischen Technischen Hochschule  
Aachen »,  
directeur de l' « Institut für Werkstoffkunde der TH  
Aachen » et de l' « Institut für Reaktorwerkstoffe der  
Kernforschungsanlage Jülich », Allemagne Fédérale ;

Dr.-Ing., collaborateur scientifique

à l' « Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungs-  
anlage Jülich », Allemagne Fédérale.

## **CORROSION DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES**

En raison de leur petite section efficace d'absorption neutronique, les alliages de zirconium constituent un matériau particulièrement intéressant pour la construction de réacteurs refroidis par gaz ou fonctionnant à la vapeur surchauffée. Ses matériaux peuvent même être utilisés à des températures supérieures à 500 °C. En vue de ce genre d'application, la vitesse de corrosion des gaines des éléments combustibles nucléaires, dont l'épaisseur est comprise entre 0,6 et 1,3 mm et dont la durée de vie prévue est d'environ quatre années, doit être limitée au maximum à une augmentation en poids de 5 mgr/dm<sup>2</sup>/jour mesurée sur des éprouvettes hors du réacteur, ce qui correspond à 70 microns/an. Les alliages binaires et ternaires de zirconium contenant du fer, molybdène, chrome, niobium ou du cuivre semblent satisfaire à ces exigences<sup>(1 - 4)</sup>.

La cinétique de la corrosion du zirconium et de ses alliages ainsi que les produits de corrosion formés en différents milieux commencent à être bien connus. Dans le cas de

l'oxydation de la tôle ou des plaquettes, la couche formée devient blanche : l'augmentation en poids qui en résulte est de l'ordre de 50 à 500 mgr/dm<sup>2</sup> suivant la température d'essai. A ce stade de l'oxydation, l'oxyde a atteint la composition stoechiométrique ZrO<sub>2</sub>. Simultanément, la couche se décolle et la vitesse de corrosion suit une loi de croissance linéaire.

Cette dégradation de la couche de corrosion est influencée par les traitements subis antérieurement et par la concentration de saturation des gaz dissous. La dissolution des gaz provoque, en effet, une précipitation influençant les propriétés mécaniques des alliages. On constate qu'une diminution de la ductilité du matériau ou de la couche d'oxyde conduit à des temps d'oxydation plus courts pour une dégradation donnée<sup>(5 - 11)</sup>.

La dissolution de l'oxygène dans la couche externe du métal entraîne une augmentation du volume moléculaire. Cette augmentation atteint 2 % au niveau de la saturation. Après la saturation, il y a formation d'oxyde cubique métastable, ce qui conduit à une augmentation supplémentaire du volume moléculaire. Cette couche d'oxyde cubique métastable se transforme ensuite en oxyde monoclinique noir de composition ZrO<sub>2</sub>. La formation de cet oxyde monoclinique rapporté au métal de base s'accompagne d'une augmentation du volume moléculaire de 56 %. Les

(\*) Le présent travail a été fait à l' « Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich », Allemagne Fédérale.

contraintes issues de cette variation de volume moléculaire pendant la croissance de la couche d'oxyde engendrent des tensions de traction dans le métal et de compression dans la couche d'oxyde.

Nos essais montrent que lors du processus de corrosion les contraintes internes de tension sont, dès l'origine, suffisantes pour assurer la déformation du métal, de sorte qu'il commence à se déformer sous ces contraintes.

### LA DÉFORMATION DU ZIRCONIUM

Nous avons étudié l'influence de l'oxygène sous une pression de 0,1 torr ou de l'air pris dans des conditions atmosphériques sur l'état des tensions internes provoquées dans le zirconium par la pression de croissance de la couche d'oxyde. Nos essais ont été effectués dans une gamme de températures s'étendant de 400 à 800 °C. Dans ce but, nous avons utilisé des éprouvettes cylindriques d'une longueur comprise entre 20 et 40 mm et d'un diamètre extérieur maximum de 6 mm. Nous avons mesuré la dilatation de ces éprouvettes avec le temps à l'aide d'un dilatomètre de construction Leitz.

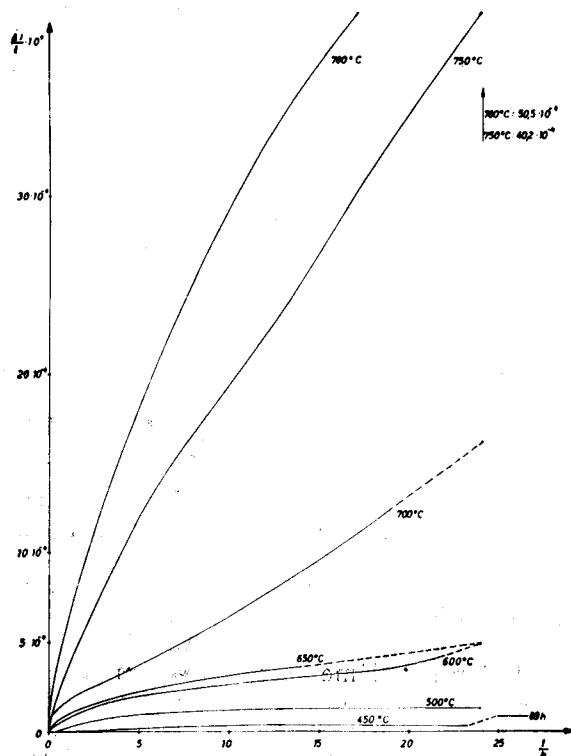


FIG. 1

Dilatation des éprouvettes cylindriques en zirconium d'une longueur de 40 mm et d'un diamètre de 4 mm pour les essais d'oxydation à l'air (ata).

L'examen de la figure 1 et le texte s'y rapportant montrent que les éprouvettes de zirconium se dilatent de manière mesurable dès l'introduction du gaz, c'est-à-dire dès le commencement de la corrosion. Avant l'introduction du gaz, toutes les éprouvettes ont été recuites pendant une heure à 780 °C sous un vide d'environ  $10^{-5}$  torr. Pendant ce traitement, aucune dilatation des éprouvettes n'a été observée.

Pour les cylindres à paroi mince, qui s'oxydent par formation d'une couche tant à l'extérieur qu'à l'intérieur, il existe, à priori, un état de tension plane. Les composantes des tensions engendrées par la pression de croissance dans les couches internes et externes ont en effet la même direction et le même ordre de grandeur. Après une dilatation d'environ 0,1 % toutes les éprouvettes présentent des fissures de déformation perpendiculaires à l'interface dans la solution solide (oxygène-métal) très faiblement déformée et voisine de la couche d'oxyde. La tension interne tangentielle  $\sigma_t$  est donc inférieure à la tension interne de la traction axiale  $\sigma_a$ . D'après les critères de l'énergie de distorsion, on peut donc admettre que la tension de référence  $\sigma_v$

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_t^2 - \sigma_a \sigma_t}$$

est, en première approximation, égale à la tension axiale de traction  $\sigma_a$  comme l'indique la figure 2. L'erreur ainsi commise est tout

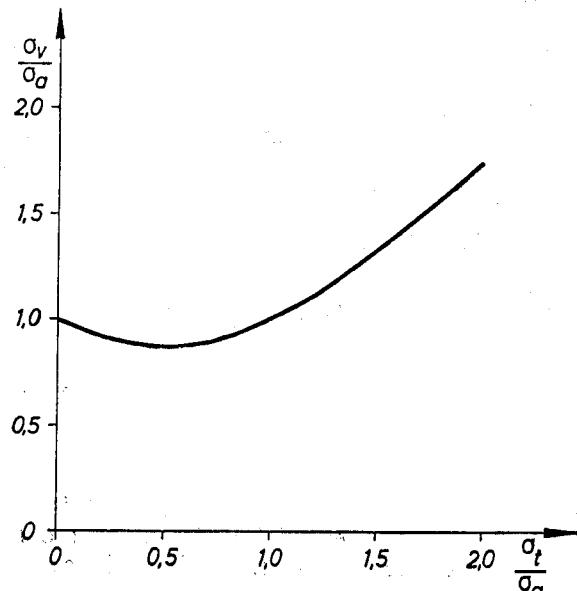


FIG. 2

La tension de référence  $\sigma_v$  d'après les critères de l'énergie de distorsion est fonction du rapport des composantes de la tension tangentielle à la tension axiale  $\sigma_t/\sigma_a$  pour un état de tension plane.

au plus d'environ 14 %. Comme nous le montrons en détail plus loin, cette tension uniaxiale se situe autour de 1 kg/mm<sup>2</sup> pour des tubes de 8 mm de diamètre extérieur et d'une épaisseur de paroi de 0,8 mm après avoir passé 24 heures dans de l'oxygène à 10<sup>-1</sup> torr de pression et à une température de 780 °C<sup>12</sup>.

Pour des valeurs constantes de la durée de corrosion, de la température de l'atmosphère, du milieu corrosif et de la pression gazeuse, la pression de croissance de la couche peut être considérée également comme constante. Il en résulte que les sollicitations et forcé-

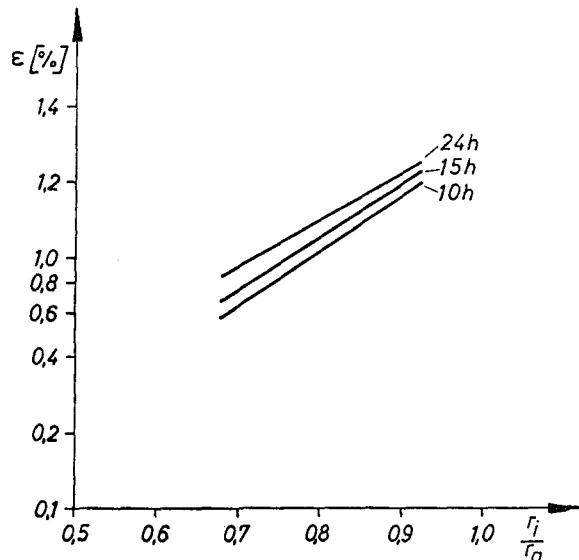


FIG. 3

Droites d'approximation des moindres carrés pour la dilatation des tubes ( $r_i$ ,  $r_a$  représentant respectivement les rayons intérieurs et extérieurs), respectivement de 20 et 40 mm de longueur pendant la corrosion par l'oxygène sous une pression de 0,1 torr à 780 °C après 10, 15 et 24 heures. L'augmentation moyenne en poids après 24 heures est de 526 mgr/dm<sup>2</sup>.

ment la déformation résultante de l'éprouvette dépendent uniquement de sa section. Cette situation est illustrée dans la figure 3 pour des tubes en zirconium à paroi mince.

## RÉSUMÉ

La déformation des tôles et des tubes produite lors de la corrosion du zirconium ou de ses alliages a été décrite dans de nombreuses publications. Bien des auteurs affirment que la déformation n'apparaît de toute façon qu'après la transformation noir-blanc. Par contre, nos essais montrent clairement que pendant l'essai de corrosion la déformation apparaît dès le début de ce phénomène. Ceci s'applique tant aux tubes qu'aux tôles fines d'utilisation courante (de l'ordre de 1 mm). Dès le début de la corrosion, ils subissent des tensions multiaxiales pouvant dépasser la limite élastique, ce qui conduit à la déformation plastique du métal. Ceci explique que la résistance à la corrosion du zirconium et de ses alliages est fonction de la résistance à la déformation, c'est-à-dire des propriétés mécaniques à la température de service. Dans le cas des assemblages, il est possible que cette déformation soit considérablement freinée par les conditions d'assemblage.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier M. F. A. Chishti, ancien ingénieur au Centre de Recherches Nucléaires de Jülich, qui nous a beaucoup aidés dans nos travaux, ainsi que M. E. Diderich, ingénieur au C.N.R.M. Liège, pour ses précieux conseils lors de la traduction française de ce texte.

## RÉFÉRENCES

1. GREENBERG, S. et C. A. YOUNGDAHL. — A.E.C.L. 1999, 1964; *Corrosion*, 21, 1965, 113-24.
2. R. DARRAS. — *Industries atomiques* 1/2, 1963, 55-65.
3. H. H. KLEPFER. — E.U.R.A.E.C. 1193, 1966.
4. H. LORIERS, R. DARRAS et P. BAGGÉ. — Conférence de Vienne, 1965.
5. GREENBERG, S. et C. A. YOUNGDAHL. — A.E.C.L., 1999, 1964; *Corrosion* 21, 1965, 113-24.
6. H. B. PROBST, E. B. EVANS et W. M. BALDWIN. — Cleveland (avril 1959).
7. D. L. DOUGLAS. — *Nuclear Metallurgy AIME* 7, 1960, 19-31.
8. H. CORION et al. — *C.E.A.*, 1837, 1959.
9. M. DENOUX. — Thèse, Paris, 1965.
10. H. RUBEL, W. DEBRAY et U. RÖSLER. — *Nukleonik* 6, 1964, 159-168.
11. J. BÉNARD. — *L'oxydation des métaux*, tome I, II, Paris 1962, 1964.
12. F. BOLLENRATH et F. E. BURESCH. — En cours d'impression.

