



Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium : effet de l'irradiation aux ions sur la fraction d'hydrogène absorbé du M5Framatome

B. Queylat, M. Jublot, F. Martin, M. Tupin

► To cite this version:

B. Queylat, M. Jublot, F. Martin, M. Tupin. Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium : effet de l'irradiation aux ions sur la fraction d'hydrogène absorbé du M5Framatome. 50èmes JECH -Les 50èmes Journées d'Étude sur la Cinétique Hétérogène, Mar 2019, St Etienne, France. cea-02972542

HAL Id: cea-02972542

<https://cea.hal.science/cea-02972542>

Submitted on 20 Oct 2020

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

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

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



framatome



www.cea.fr



50es journées d'étude sur la cinétique hétérogène

28-29 mars 2019 Saint-Étienne (France)

COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES DE PRISE D'HYDROGÈNE DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM : EFFET DE L'IRRADIATION AUX IONS SUR LA FRACTION D'HYDROGÈNE ABSORBÉ DU M5_{Framatome}

B. QUEYLAT¹, M. JUBLOT¹, F. MARTIN², M. TUPIN¹

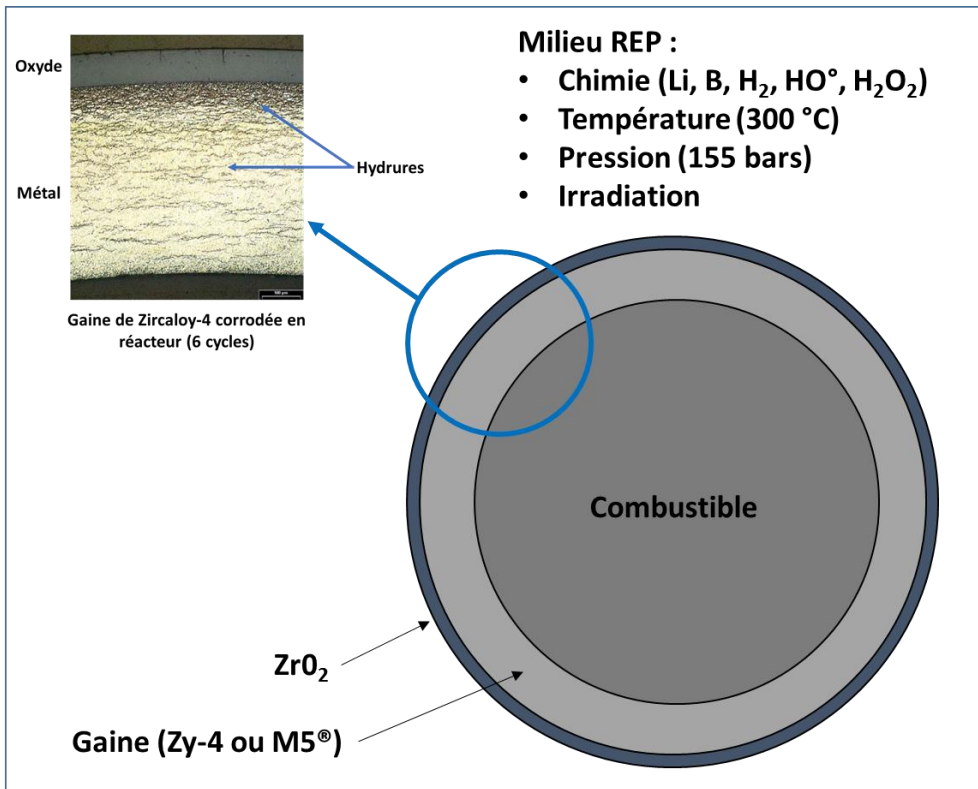
benoit.queylat@cea.fr

¹CEA-DEN, Service d'Études des Matériaux Irradiés, CEA,
Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette Cedex, France

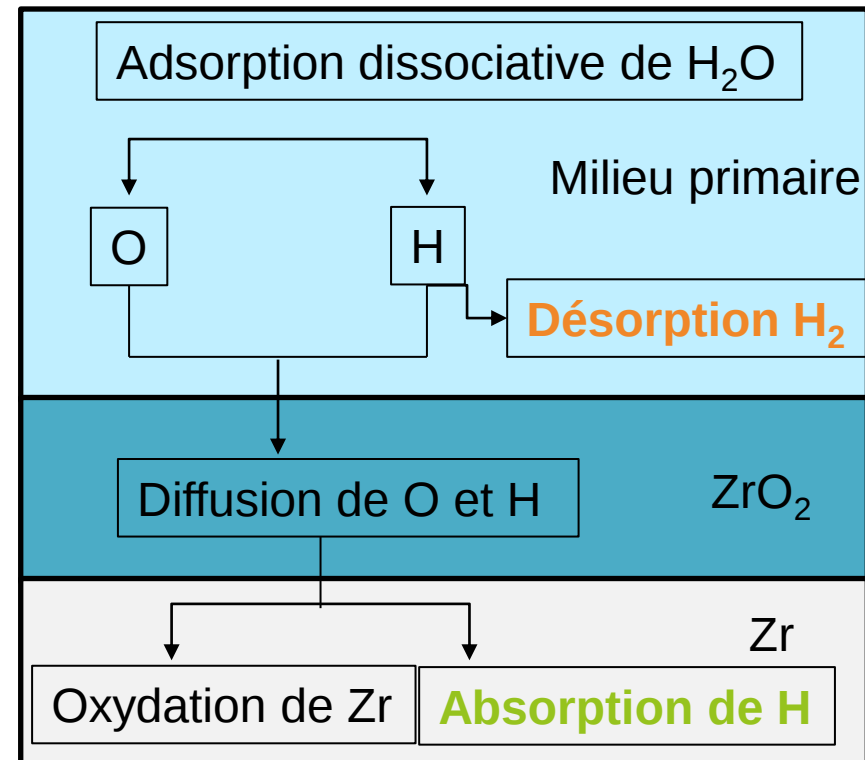
²Den-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux
dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

CONTEXTE : CORROSION DES GAINES EN ALLIAGES DE ZIRCONIUM

■ En milieu REP :



Mécanisme simplifié de la corrosion du zirconium:

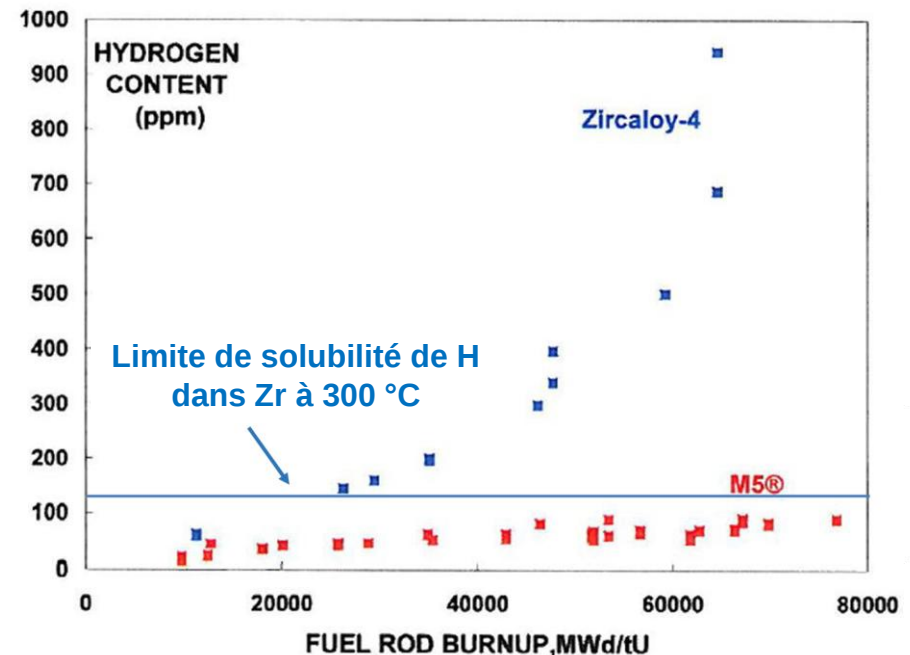


Quand [**H_{absorbé}**] > limite de solubilité → Précipitation d'hydrures potentiellement fragilisants

CONTEXTE : CORROSION DES GAINES EN ALLIAGES DE ZIRCONIUM

■ $H_{\text{absorbé}}$ est plus faible pour le M5_{Framatome} (Zr-1Nb) que pour le Zircaloy-4

	Élément (wt %)					
	Nb	Fe	Sn	Cr	O	Zr
Zircaloy-4	-	0,18 – 0,24	1,2 – 1,7	0,07 - 0,13	0,1 – 0,14	Balance
M5 _{Framatome}	1	350 ppm	-	50 ppm	0,13	



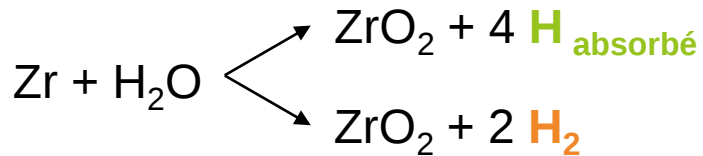
G.L. Garner, B.A. Hilton and E. Mader, "Performance of alloy M5TM cladding and structure", 2007 LWR Fuel Performance Meeting/Top Fuel, (2007).

CONTEXTE : CORROSION DES GAINES EN ALLIAGES DE ZIRCONIUM

- $H_{\text{absorbé}}$ est plus faible pour le M5_{Framatome} (Zr-1Nb) que pour le Zircaloy-4

	Élément (wt %)					
	Nb	Fe	Sn	Cr	O	Zr
Zircaloy-4	-	0,18 – 0,24	1,2 – 1,7	0,07 – 0,13	0,1 – 0,14	Balance
M5 _{Framatome}	1	350 ppm	-	50 ppm	0,13	

- Compétition absorption/désorption:



- Fraction d'hydrogène absorbé:
 - Témoigne de la compétition entre absorption et désorption
 - Permet de faire le lien entre teneur en hydrogène et épaisseur d'oxyde

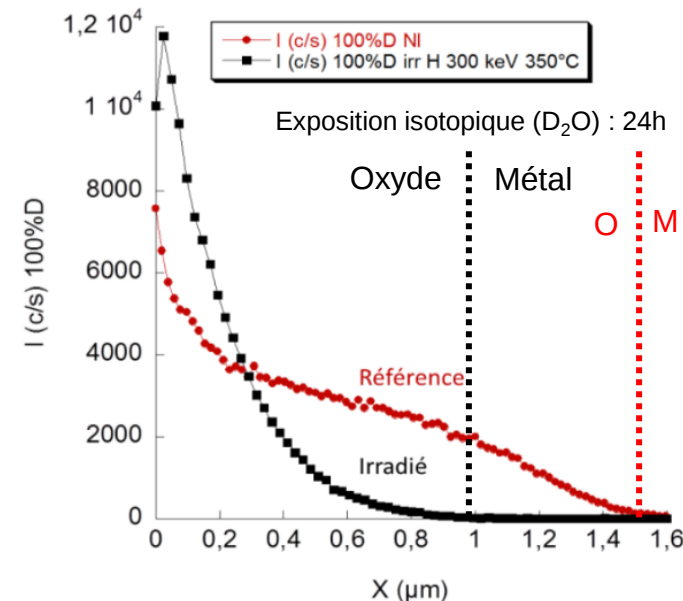
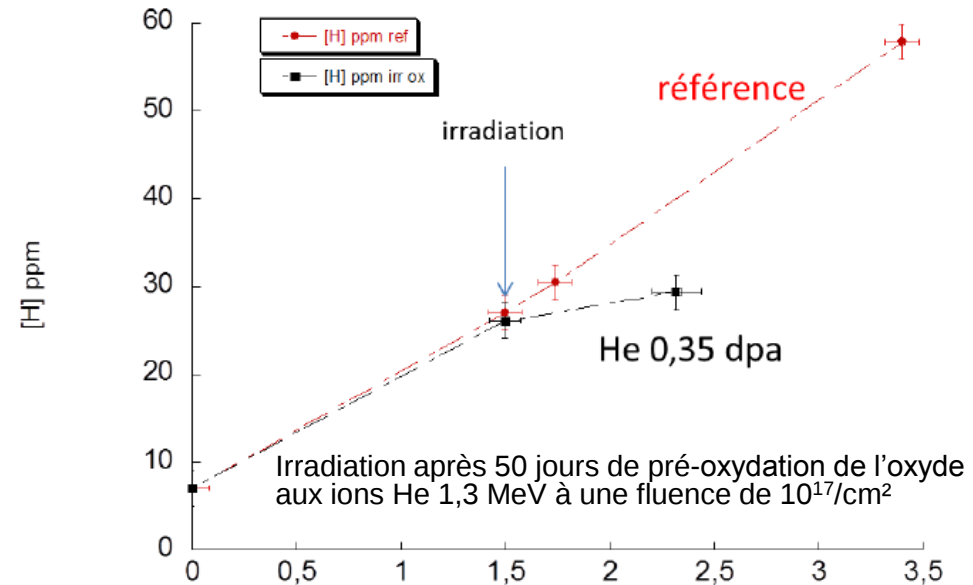
$$FHA = \frac{H_{\text{absorbé}}}{H_{\text{absorbé}} + H_{\text{désorbé}}}$$

FHA (M5_{Framatome}) : ~ 9% < FHA (Zircaloy-4) : ~ 18%

CONTEXTE : CORROSION DES GAINES EN ALLIAGES DE ZIRCONIUM

Effet de l'irradiation aux ions sur la prise d'hydrogène:

- Zircaloy-4 : pas d'impact sur la FHA
- M5_{Framatome} :
 - Diminution de la FHA (10%→2%)
 - Modification du profil de diffusion de H dans l'oxyde



- I - Démarche expérimentale
- II - Résultats expérimentaux
 - Cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène
 - Caractérisations des couches d'oxyde
- III - Proposition de mécanisme de prise d'hydrogène
- IV - Conclusions et perspectives

DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

Contribution des défauts
d'irradiation dans l'**oxyde**

Contribution des défauts d'irradiation
dans l'**oxyde** et le **métal**

Corrosion **10 jours** en solution REP ([B] = 1000 ppm, [Li] = 2 ppm, 360 °C, 187 bars)

Irradiation aux ions Zr

Irradiation aux ions He

Corrosion **50 jours** en solution REP ([B] = 1000 ppm, [Li] = 2 ppm, 360 °C, 187 bars)

Mesures et caractérisations

- Mesure de l'épaisseur d'oxyde
- Dosage de la teneur en hydrogène
- Profils et chemins de diffusion de l'hydrogène (SIMS et SAT)
- Suivi de la présence de défauts dans l'oxyde par spectroscopie RAMAN
- Évolution microstructurale (MET)
- Évolution des sites d'interaction de l'hydrogène dans l'oxyde (TDS)

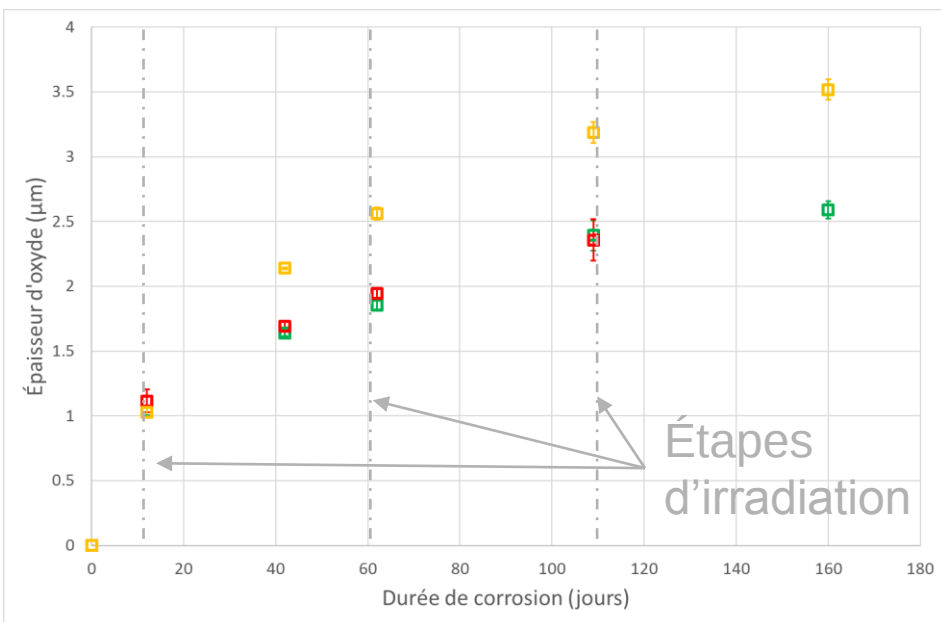
Durée totale de corrosion : 160 jours

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

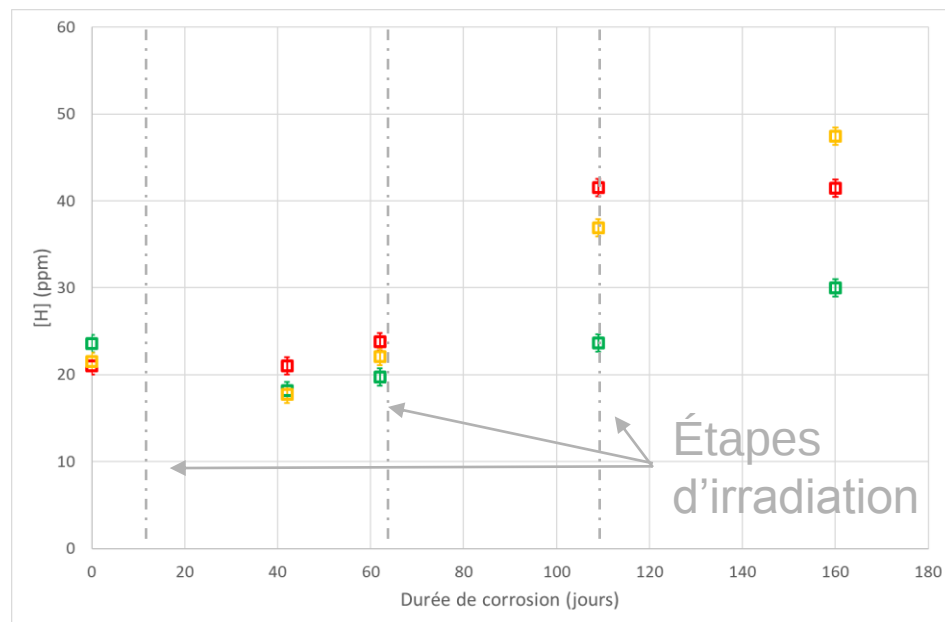
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CINÉTIQUE D'OXYDATION ET DE PRISE D'HYDROGÈNE

Cinétique d'oxydation



Cinétique de prise d'hydrogène



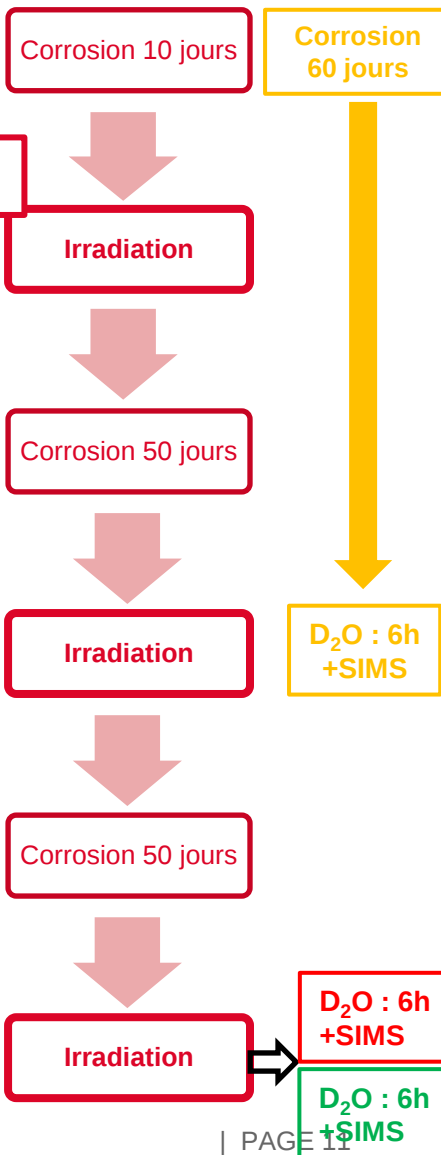
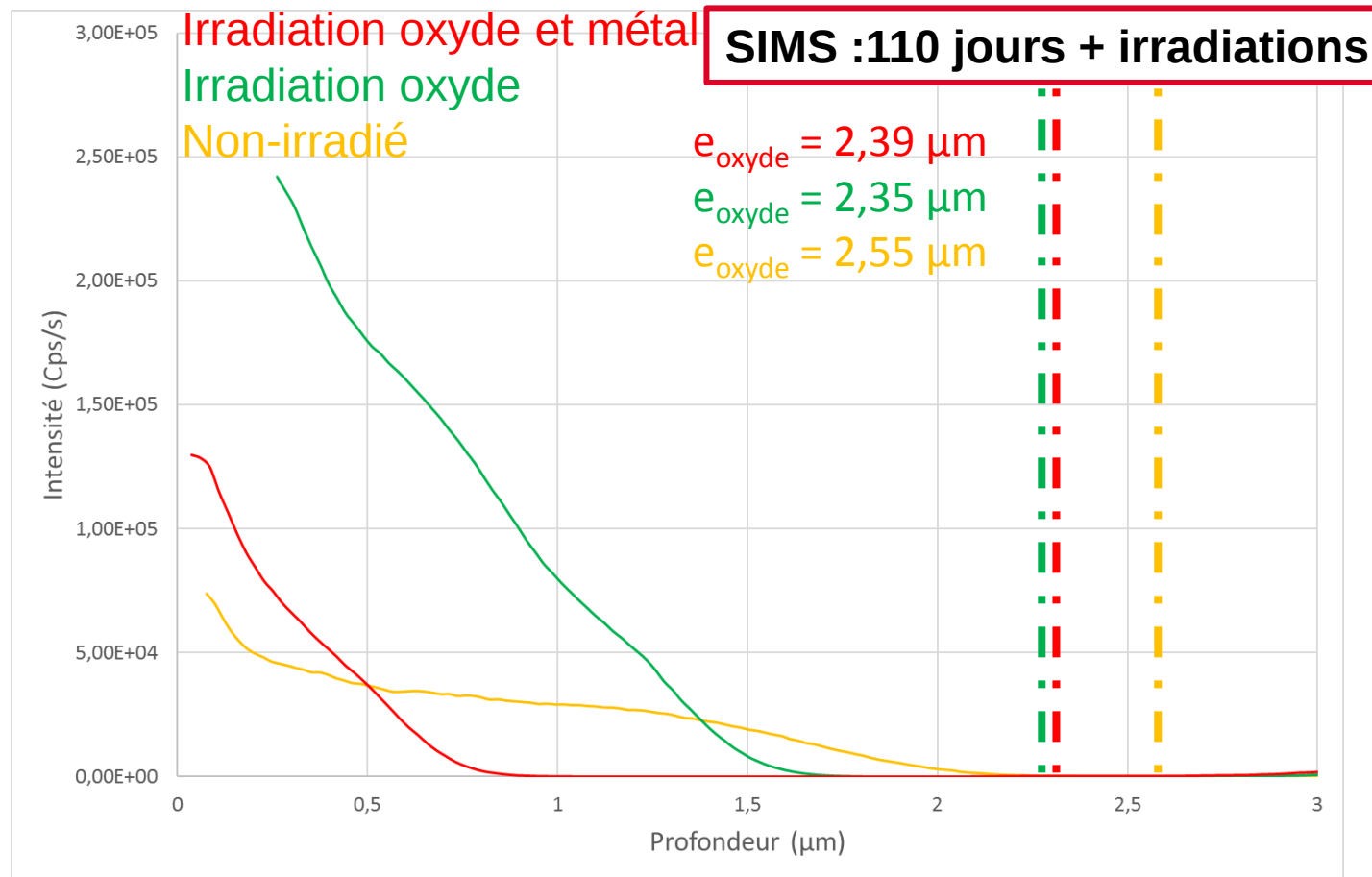
□ Oxyde Irradié □ Oxyde et métal Irradié □ Non irradié

Condition d'irradiation	Irradiation oxyde	Irradiation oxyde et métal	Non irradié
FHA à 160j (%)	2 ± 0,9	-	4 ± 0,8

Irradiation de l'oxyde :

- Diminue la vitesse d'oxydation
- Diminue la prise d'hydrogène
- Diminue la FHA

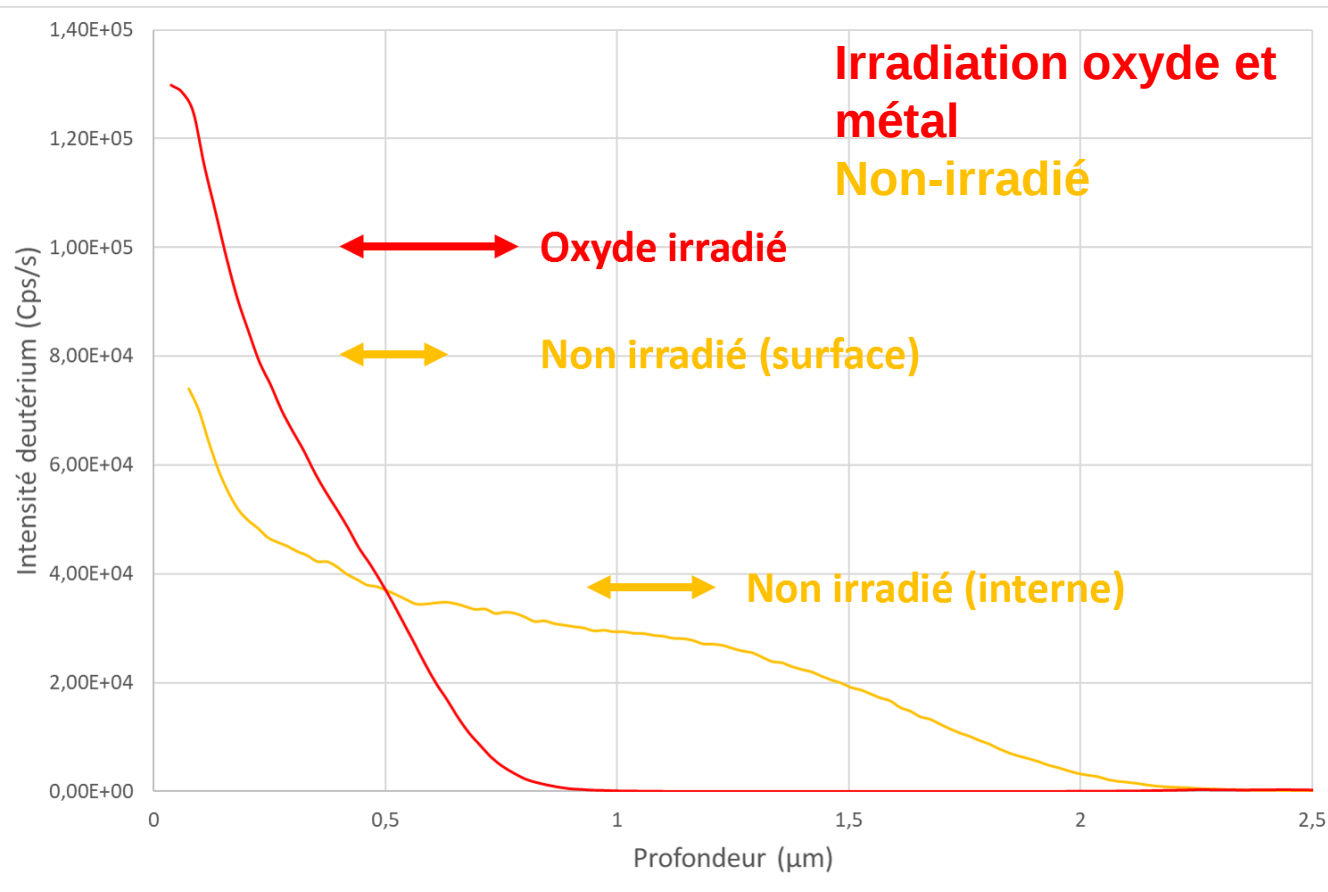
Effet du type d'irradiation : profil de D



→ Irradiation diminue la profondeur de pénétration de D dans ZrO_2

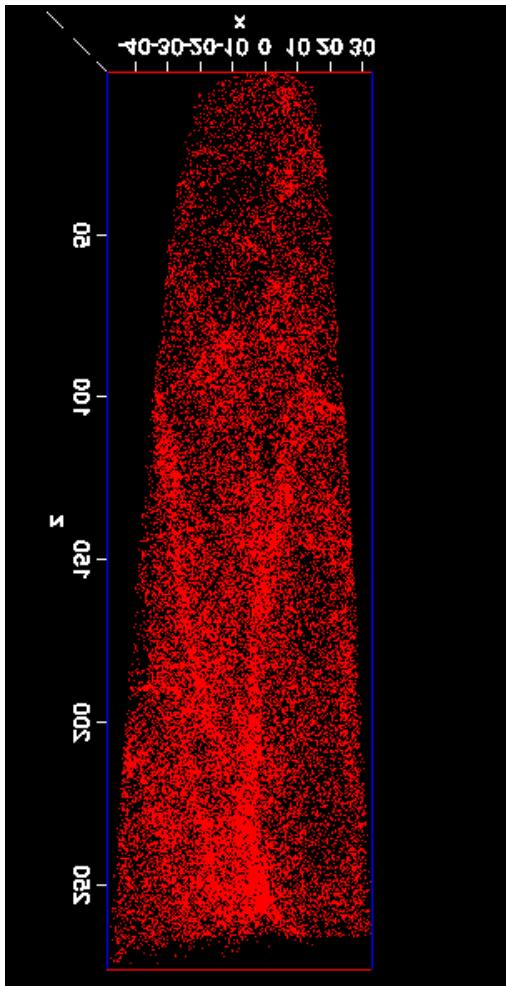
→ $[\text{D}]_{\text{oxyde et métal irradié}} < [\text{D}]_{\text{oxyde irradié}}$

Prélèvement des pointes de sonde atomique tomographique

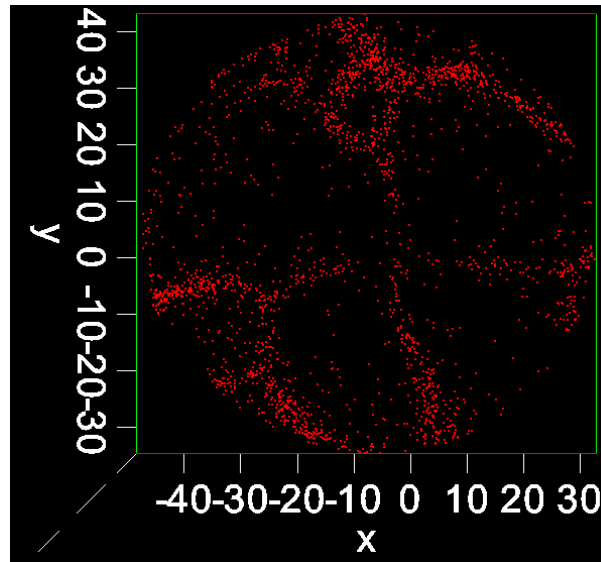


- Nombre de pointes évaporées : 6
- Nombres d'ions détectés : $[4 \times 10^6 ; 44 \times 10^6]$

Chemins de diffusion du deutérium



Non irradié (interne)



Non irradié (interne)

- Localisation de D via la visualisation de l'ion OD
- Existence de zones enrichies en deutérium

- Distance entre deux zones enrichies en D ~ [15 ; 35 nm]
- Diamètre des colonnes de zircone : ~ [15 ; 50 nm]

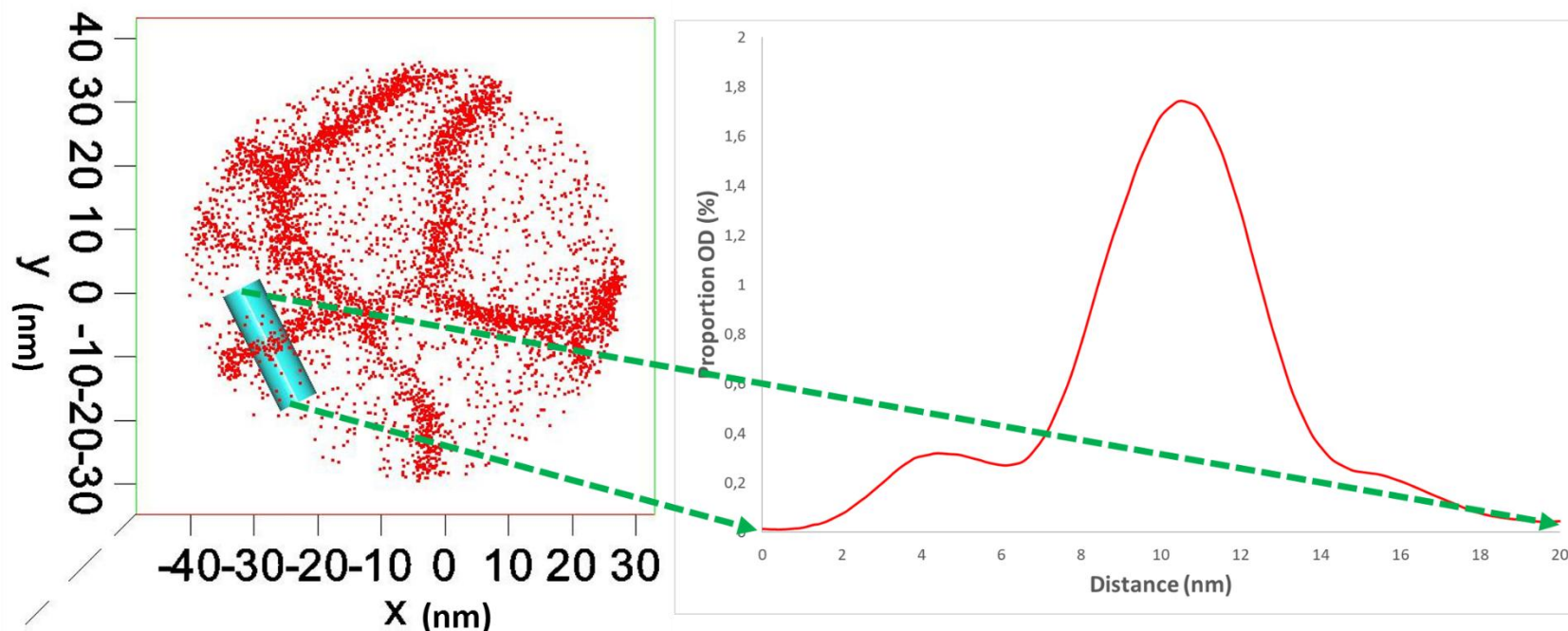
[Yilmazbayhan, 2006][Jublot, 2018]

→ **Diffusion préférentielle du deuterium aux joints de grains**

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

*DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE DANS L'OXYDE : SONDE ATOMIQUE
TOMOGRAPHIQUE (SAT)*

Effets de l'irradiation aux ions

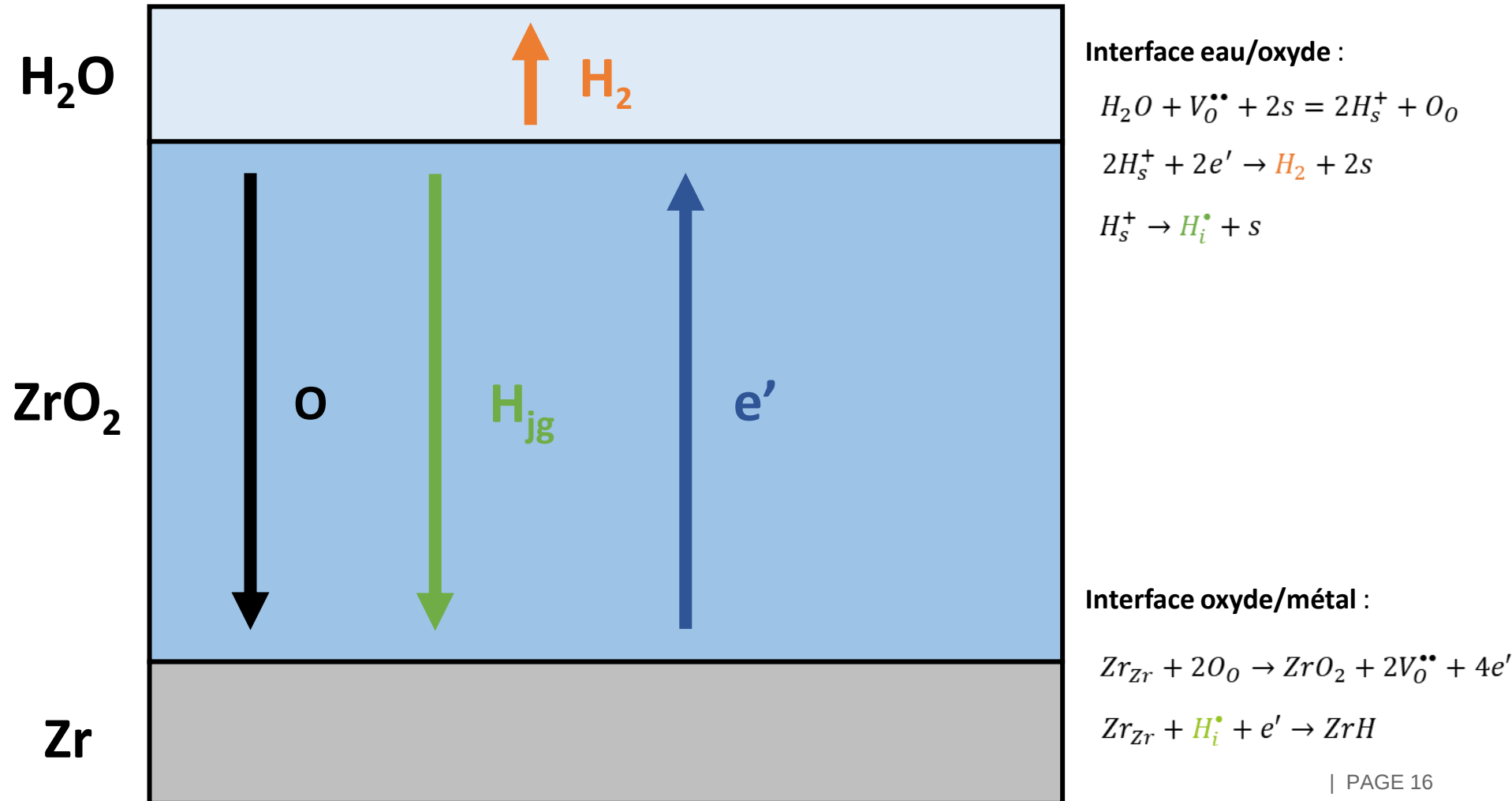


	Non irradié (surface)	Non irradié (interne)	Irradié (surface)
[OD] _{moyenne - grains} (% ionique)	0,3	0,1	0,6
[OD] _{max - joints de grains} (% ionique)	2,3	2	3,1
Proportions de deuterium aux joints de grains (%)	70	85	56

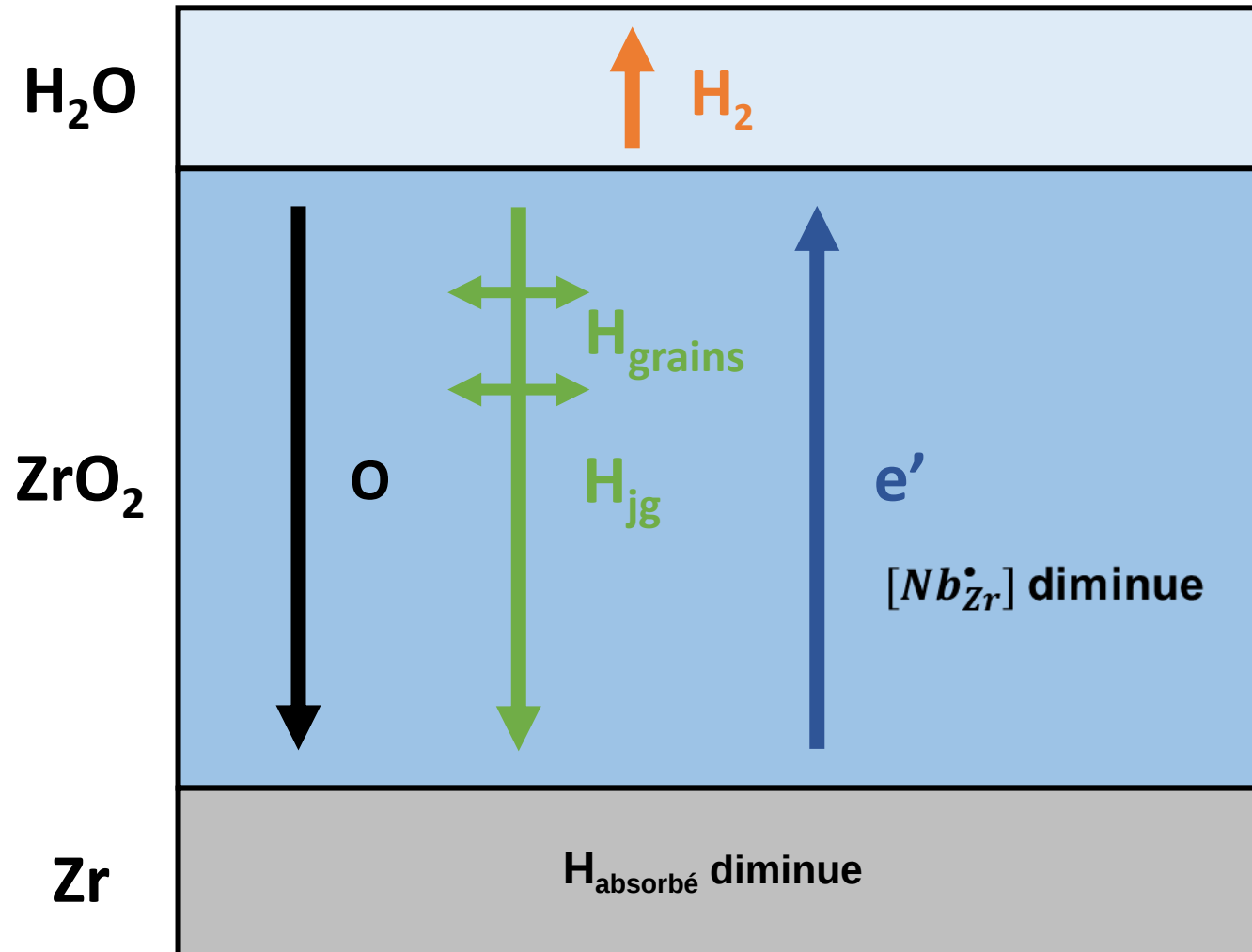
- Concentration en deutérium diminue avec la profondeur dans l'oxyde
- Proportion de deutérium aux joints de grains augmente avec la profondeur
- Irradiation augmente [D] dans l'oxyde et diminue la fraction de D aux joints de grains

PROPOSITION DE MÉCANISME

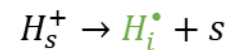
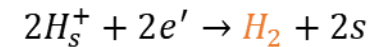
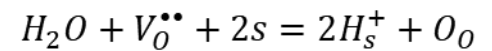
Mécanisme de corrosion du M5_{Framatome} hors irradiation



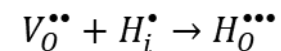
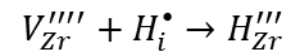
Mécanisme de corrosion du M5_{Framatome} irradié



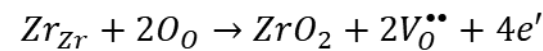
Interface eau/oxyde :



Dans l'oxyde:



Interface oxyde/métal :



Conclusions

L'irradiation aux ions de l'oxyde:

- Diminue la vitesse d'oxydation, la prise d'hydrogène et la FHA du M5_{Framatome}
- Augmente la quantité d'hydrogène absorbé en surface de l'oxyde et diminue la profondeur de pénétration
- Augmente la quantité de deutérium aux joints de grains et dans les grains mais diminue la proportion de deutérium aux joints de grains

Perspectives

- Liens entre sites de piégeage H (TDS) et volume/joint de grain ?
- Caractérisations microstructurales par MET
- Étude de l'évolution de la quantité de Nb en solution solide après irradiation par SAT
- Étude sur couches épaisses ($t_{\text{corrosion}} > 300$ jours)

Remerciements :

P. Billaud

C. Hossepied

F. Jomard

A. Lopez

CSNSM

JANNuS Saclay

EDF

Framatome

This work received assistance from the “Agence Nationale de la Recherche” program GENESIS referenced as ANR-11-EQPX-0020

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

T. +33 (0)1 69 08 68 16

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775
685 019

Direction de l'Énergie Nucléaire
Département des Matériaux pour le
Nucléaire
Service d'Études des Matériaux
Irradiés