

### 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

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<sub>Framatome</sub>

50es journées d'étude sur la cinétique hétérogène

28-29 mars 2019 Saint-Étienne (France)

B. QUEYLAT<sup>1</sup>, M. JUBLOT<sup>1</sup>, F. MARTIN<sup>2</sup>, M. TUPIN<sup>1</sup>

benoit.queylat@cea.fr

 <sup>1</sup>CEA-DEN, Service d'Études des Matériaux Irradiés, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette Cedex, France
<sup>2</sup>Den-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 :



Quand [H<sub>absorbé</sub>] > limite de solubilité → Précipitation d'hydrures potentiellement fragilisants

<u>Ces</u>

### CONTEXTE : CORROSION DES GAINES EN ALLIAGES DE ZIRCONIUM

 H<sub>absorbé</sub> est plus faible pour le M5<sub>Framatome</sub> (Zr-1Nb) que pour le Zircaloy-4

	Élément (wt %)					
	Nb	Fe	Sn	Cr	0	Zr
Zircaloy-4	-	0,18 - 0,24	1,2 – 1,7	0,07 - 0,13	0,1-0,14	Palanaa
M5 <sub>Framatome</sub>	1	350 ppm	-	50 ppm	0,13	Багапсе



G.L. Garner, B.A. Hilton and E. Mader, "**Performance of alloy M5<sup>™</sup> cladding and structure**", 2007 LWR Fuel Performance Meeting/Top Fuel, (2007).

### CONTEXTE : CORROSION DES GAINES EN ALLIAGES DE ZIRCONIUM

 H<sub>absorbé</sub> est plus faible pour le M5<sub>Framatome</sub> (Zr-1Nb) que pour le Zircaloy-4

	Élément (wt %)					
	Nb	Fe	Sn	Cr	0	Zr
Zircaloy-4	-	0,18 - 0,24	1,2 – 1,7	0,07 - 0,13	0,1-0,14	Palanca
M5 <sub>Framatome</sub>	1	350 ppm	-	50 ppm	0,13	Balance

Compétition absorption/désorption:

 $Zr + H_2O$   $ZrO_2 + 4 H_{absorbé}$  $ZrO_2 + 2 H_2$ 

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

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

FHA (M5<sub>Framatome</sub>) : ~ 9% < FHA (Zircaloy-4) : ~ 18%

### **CONTEXTE : CORROSION DES GAINES EN ALLIAGES DE ZIRCONIUM**

[H] ppm

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

- Zircaloy-4 : pas d'impact sur la FHA
- M5<sub>Framatome</sub>:
  - 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



### **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

| PAGE 10



**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX** *DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE DANS L'OXYDE : SIMS* 





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

Prélèvement des pointes de sonde atomique tomographique



- Nombre de pointes évaporées : 6
- Nombres d'ions détectés : [4 x10<sup>6</sup> ; 44 x 10<sup>6</sup>]

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

### 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

Yilmazbayhan, A., Breval, E., Motta, A. T., and Comstock, R. J., "Transmission Electron Microscopy Examination of Oxide Layers Formed on Zr Alloys," J. Nucl. Mater., Vol. 349, No. 3, 2006, pp. 265–281.

Jublot, M., Zumpicchiat, G., Tupin, M., Pascal, S., Berdin, C., Bisor, C., and Blat-Yrieix, M., "Influence of Hydride Precipitation on the Corrosion Kinetics of Zi caloy AGE 13 Effect of the Nanostructure and Grain Boundary Properties of the Zirconium Oxide Layer on Oxygen Diffusion Flux," Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium, ASTM STP1597, R. J. Comstock and A. T. Motta, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA

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] <sub>moyenne - grains</sub> (% ionique)	0,3	0,1	0,6
[OD] <sub>max - joints de grains</sub> (% ionique)	2,3	2	3,1
Proportions de deuterium aux joints de grains (%)	70	85	56

 $\rightarrow$  Concentration en deutérium diminue avec la profondeur dans l'oxyde  $\rightarrow$  Proportion de deutérium aux joints de grains augmente avec la profondeur

 $\rightarrow$  Irradiation augmente [D] dans l'oxyde et diminue la fraction de D aux joints de grains

## **PROPOSITION DE MÉCANISME**

## MÉCANISME DE PRISE D'HYDROGÈNE DU M5<sub>Framatome</sub>

Mécanisme de corrosion du M5<sub>Framatome</sub> hors irradiation



#### DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

## MÉCANISME DE PRISE D'HYDROGÈNE DU M5<sub>Framatome</sub>

Mécanisme de corrosion du M5<sub>Framatome</sub> irradié



## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

### Conclusions

L'irradiation aux ions de l'oxyde:

- Diminue la vitesse d'oxydation, la prise d'hydrogène et la FHA du M5<sub>Framatome</sub>
- 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 épaisse (t<sub>corrosion</sub>>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