

# THESE

présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université d'Evry

Spécialité : Physico-Chimie

*Numéro National de Thèse NNT : 2010EVRY0004*

Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP –  
Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4

Caroline BISOR – MELLOUL

Réalisée au Laboratoire de Microscopie et d'Etudes de l'Endommagement

CEA Saclay

Soutenue publiquement le 08 Mars 2010 devant les membres du Jury suivants :

M. Eric Andrieu	Rapporteur	Professeur, INP Toulouse
M. Pierre Barberis	Rapporteur	HDR, CEZUS
M. Clément Lemaignan	Examineur	Professeur, INP Grenoble
Mme Martine Blat-Yrieix	Examineur	Docteur, EDF R&D
M. Jacques Chêne	Directeur de thèse	Directeur de recherche, CNRS
M. Marc Tupin	Responsable de thèse	Docteur, CEA Saclay
M. Philippe Bossis	Responsable de thèse	Docteur, CEA Saclay

# Remerciements

Au cours de cette belle aventure, ma route a croisé celle de nombreuses personnes à qui j'aimerais rendre hommage à travers ces quelques lignes.

Tout d'abord, je ne saurais commencer ces remerciements sans évoquer ceux qui m'ont si bien encadrée tout au long de ces années. J'adresse ma plus sincère gratitude à Marc Tupin pour s'être toujours montré disponible à mon égard. Il a été un réel « pilier » dans la réalisation de ce travail. Ses nombreux conseils, son implication constante et sa bienveillance au quotidien m'ont toujours permis d'avancer. Je lui dois beaucoup... J'espère qu'il reconnaîtra ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je tiens également à adresser mes plus sincères remerciements à Philippe Bossis. Immanquablement, il a su se montrer attentif et disponible lorsque je requérais son aide ou son avis, et les conseils qu'il m'a donnés se sont toujours avérés précieux. Enfin, j'aimerais manifester ma reconnaissance auprès de Jacques Chêne pour avoir accepté de diriger cette thèse. Au cours de nos réunions, il a grandement contribué, par son savoir, son expérience et sa générosité, à l'avancée des réflexions et à la résolution des interrogations qui s'imposaient à nous.

Pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger mes travaux de thèse, je tiens également à adresser mes remerciements aux membres du jury dont font partie M. Clément Lemaignan, Président du jury et Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, ainsi que M. Eric Andrieu, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, M. Pierre Barberis (CEZUS) et Mme Martine Blat-Yrieix (EDF).

Cette thèse s'est déroulée dans le Service d'Etudes des Matériaux Irradiés du CEA/Saclay et plus spécifiquement au sein du Laboratoire de Microscopie et d'Etudes de l'Endommagement. A ce titre, je tiens à remercier Anne Terlain et Guy-Marc Decroix pour leur accueil chaleureux à mon arrivée et la confiance qu'ils m'ont témoignée.

L'ensemble de ces travaux de thèse n'aurait pu aboutir sans la collaboration de nombreux collègues que j'aimerais citer ici afin qu'ils en soient vivement remerciés. Mais l'exercice n'étant pas aisé et l'étendue de mes sollicitations ayant été très vaste, je m'excuse par avance auprès de tous ceux que j'aurais pu omettre de mentionner.

Dans un premier temps, je tiens à exprimer ma sincère gratitude et mon amitié à François Jomard (CNRS/Meudon-Bellevue) pour tout le temps qu'il nous a consacré dans le cadre des analyses SIMS. Nos demandes auprès de lui ont été multiples et régulières au cours de ces trois ans, et François s'est toujours montré extrêmement disponible. Tout en faisant preuve d'une grande modestie, sa rigueur scientifique et son expertise technique ont énormément contribué à la qualité de nos résultats. Pour cela, je l'en remercie infiniment.

J'aimerais également adresser mes chaleureux remerciements à Pascal Berger ainsi qu'à toute l'équipe du Laboratoire Pierre Süe (CNRS-CEA/DSM) pour leur accueil et leur aide dans la réalisation des analyses ERDA qui nous ont monopolisées plusieurs jours... et plusieurs nuits. Ce fut toujours extrêmement plaisant et instructif de travailler à leurs côtés.

Pour l'aide inestimable qu'il m'a apportée au cours des analyses de  $\mu$ -DRX réalisées au rayonnement synchrotron de l'*Argonne National Laboratory* (ANL), je tiens à exprimer ma

plus profonde gratitude à Jean-Luc Béchade, chef du Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux du CEA/Saclay. Il a fait preuve d'une très grande disponibilité afin de m'aider à traiter et interpréter les résultats de ces analyses, et je mesure la chance que j'ai eue de pouvoir bénéficier de son soutien. J'en profite également pour remercier vivement l'ANL de Chicago pour son accueil, ainsi qu'Arthur Motta, Professeur à *Penn State University*, pour son implication dans la réalisation et la compréhension de nos résultats expérimentaux.

Mes remerciements s'adressent aussi à Paul Dumas ainsi qu'à toute l'équipe chargée du fonctionnement de la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL pour leur accueil chaleureux et leur collaboration sans faille dans le cadre de nos analyses IRTF.

Je désire également saluer la gentillesse et la disponibilité de Daniel Besnard (DPC/SCCME), de Patrick Bonnaillie (DMN/SRMP) et de Alex Chénier (DPC/SCP) qui m'ont grandement aidée au cours de mes observations au MEB-FEG, tout comme celles de Serge Pascal (DM2S/SEMT) pour son renfort dans le cadre des simulations CAST3M, de toutes les équipes du SRMA et du SCCME que j'ai très largement sollicitées au cours de ces 3 années et qui m'ont toujours chaleureusement accueillie, de Frédéric Miserque (DPC/SCP) pour les expérimentations d'XPS, de Michel Tabarant et de Hawa Badji (DPC/SCP) pour la réalisation des analyses d'ICP-AES, ainsi que celles de Sidonie Pasquier-Tilliette (DPC/SCCME) et de l'ensemble du personnel du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne pour leur aide dans la conduite des nombreux essais de thermobalance.

Pour les remercier d'avoir assisté et participé aux nombreuses réunions d'avancement qui ont jalonné le parcours de cette thèse, j'aimerais citer en premier lieu Loïc Marchetti (DPC/SCCME) et Jean-Christophe Brachet (DMN/SRMA) qui ont toujours accepté de débattre de nos résultats, mais également les agents du CEA/Cadarache ainsi que les chercheurs et ingénieurs de EDF R&D et AREVA NP impliqués dans le projet tripartite PAZ SP3.3 pour leur regard critique et constructif sur l'évolution de mes travaux de thèse.

J'ai une pensée nostalgique pour les enseignants de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse (ENSIACET) et notamment pour le CIRIMAT. J'espère être digne de l'enseignement de qualité qu'ils m'ont inculqué.

Enfin, je tiens à exprimer à travers ces quelques mots toute la sympathie que j'éprouve pour mes collègues du SEMI. Ils m'ont accompagnée tout au long de ces années, se sont toujours montrés présents lorsque j'avais besoin d'aide et m'ont énormément appris. Vous m'avez vue « grandir » au fil des années passées et je suis heureuse de poursuivre ma route à vos côtés pour les prochaines années à venir...

Je finirais par remercier mon entourage intime, ma famille. Mes grands-parents, tout d'abord, pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements dans tout ce que j'entreprends, mes parents, ensuite, pour avoir fait de moi la femme que je suis aujourd'hui et m'avoir donné le goût du travail et de la persévérance, ma sœur, pour sa présence constante à mes côtés, et enfin celui qui m'a ouvert son cœur et me rend heureuse au quotidien, mon mari... Je leur dédie ce manuscrit.

Introduction	1
Chapitre I : Revue bibliographique	4
Partie A - Contexte de l'étude	5
A.1 Sollicitation des crayons combustibles en service	5
A.2 Choix des matériaux de gainage	6
A.3 Problématique industrielle	7
Partie B - Matériaux de l'étude	7
B.1 Cristallographie des alliages de Zr	7
B.2 Le Zircaloy-4	8
<i>B.2.1 Eléments en solution solide</i>	8
<i>B.2.2 Précipités</i>	9
B.3 L'alliage Zr-1Nb	9
B.4 L'hydrogène dans ces alliages	10
<i>B.4.1 L'hydrogène en solution solide</i>	10
<i>B.4.2 Caractéristiques des hydrures</i>	12
<i>B.4.3 Diffusion de l'hydrogène dans les hydrures</i>	15
Partie C - L'oxydation du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb	16
C.1 Cinétiques d'oxydation	16
<i>C.1.1 Cinétique générale pour les alliages de zirconium</i>	16
<i>C.1.2 Différences observées entre le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-1Nb</i>	20
<i>C.1.3 Diffusion de l'oxygène dans la zircone</i>	20
<i>C.1.4 Diffusion de l'oxygène dans le zirconium</i>	21
C.2 Microstructure de la zircone	22
<i>C.2.1 Microstructure générale pour les alliages de zirconium</i>	22
<i>C.2.2 Comparaison entre le Zircaloy-4 et les alliages Zr-xNb</i>	24
C.3 Mécanismes d'oxydation	25
C.4 Problématique en réacteur : changement de régime cinétique	26
C.5 Bilan	27
Partie D - L'hydruration du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb	28
D.1 Prise d'hydrogène au cours de l'oxydation	28
<i>D.1.1 Cinétiques de prise d'hydrogène</i>	28
<i>D.1.2 Le rôle des précipités dans la prise d'hydrogène</i>	30
D.2 L'hydrogène dans la zircone	32
<i>D.2.1 Répartition dans l'épaisseur de la couche d'oxyde</i>	32
<i>D.2.2 Diffusion des espèces hydrogénées au sein du réseau de zircone</i>	33
D.3 Mécanismes de prise d'hydrogène au cours de l'oxydation	34
D.4 Bilan	37
Partie E - Impact des hydrures sur l'oxydation	38
E.1 Comportement des hydrures en situation de corrosion	38
E.2 Influence des hydrures sur le réseau métallique	40
E.3 Influence des hydrures sur la couche d'oxyde	41
E.4 Bilan et hypothèses avancées	43
Partie F - Bilan et objectifs de l'étude	45

Chapitre II : Description de la démarche et des conditions expérimentales de l'étude	46
Partie A : Démarche expérimentale de l'étude et matériaux associés	47
A.1 Axe I : Mécanismes de prise d'hydrogène	47
A.2 Axe II : Comportement sous corrosion des hydrures de zirconium	49
A.3 Axe III : Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4	50
Partie B : Hydruration des éprouvettes	51
B.1 Hydruration par chargement cathodique	51
<i>B.1.1 Description de la cellule électrochimique</i>	51
<i>B.1.2 Validation du dispositif : caractérisation des échantillons hydrurés</i>	53
B.2 : Hydruration massive	57
<i>B.2.1 Principe de l'hydruration</i>	57
<i>B.2.2 Caractérisation des hydrures massifs</i>	58
Partie C : Oxydations en conditions REP	62
C.1 Conditions opératoires	62
C.2 Choix des autoclaves	64
Partie D : Techniques d'analyse et de caractérisation	65
D.1 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)	65
D.2 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)	67
D.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	70
D.4 Diffraction des Rayons X par rayonnement synchrotron ( $\mu$ -DRX)	71
D.5 Microsonde électronique de Castaing	72
D.6 Microscopies optique et électronique	73
Partie E : Bilan	75
Chapitre III : Cinétique d'oxydation, microstructure des oxydes formés et prise d'hydrogène des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb	77
Partie A : Cinétique d'oxydation en conditions REP	78
A.1 Zircaloy-4	78
A.1 Alliage Zr-1Nb	79
Partie B : Caractérisation des couches d'oxyde formées	80
B.1 Zircaloy-4	80
B.2 Alliage Zr-1Nb	82
Partie C : Prise d'hydrogène au cours de l'oxydation	84
Partie D : Bilan	86
Chapitre IV : Mécanismes de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb	87
Partie A : Diffusion de l'hydrogène dans la zircone	88
A.1 Etude par analyse SIMS de la diffusion de l'hydrogène dans les couches pré-transitoires de zircone	88
<i>A.1.1 Zircaloy-4</i>	88
<i>A.1.2 Alliage Zr-1Nb</i>	95
A.2 Etude par analyse SIMS de la diffusion de l'hydrogène dans les couches post-transitoires de zircone formées sur l'alliage Zircaloy-4	98

A.3 Quantification des profils SIMS à l'aide de la microsonde nucléaire : Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)	102
<i>A.3.1 Alliages oxydés en phase pré-transitoire</i>	102
<i>A.3.2 Alliage Zircaloy-4 oxydé en phase post-transitoire</i>	109
A.4 Bilan des résultats	112
Partie B : Nature des espèces hydrogénées impliquées dans la prise d'hydrogène des alliages de Zr	112
B.1 Analyse vibrationnelle infrarouge des couches d'oxyde pré-transitoires	112
<i>B.1.1 Zircaloy-4</i>	112
<i>B.1.2 Zr-1Nb</i>	118
B.2 Analyse vibrationnelle infrarouge des couches d'oxyde post-transitoires de Zircaloy-4	121
B.3 Bilan des résultats	123
Chapitre V : Comportement sous corrosion en milieu primaire des hydrures de zirconium	125
Partie A : Cinétique de corrosion des hydrures	126
A.1 Oxydation en autoclave	126
<i>A.1.1 Echantillons de Zircaloy-4 hydrurés cathodiquement</i>	126
<i>A.1.2 Hydrures massifs de Zircaloy-4</i>	128
<i>A.1.3 Hydrures massifs de zirconium</i>	134
A.2 Oxydation en thermobalance	135
<i>A.2.1 Hydrures massifs de Zircaloy-4</i>	135
<i>A.2.3 Hydrures massifs de Zirconium</i>	138
A.3 Bilan des résultats	139
Partie B : Devenir de l'hydrogène après corrosion du Zircaloy-4 hydruré	140
B.1 Zircone : Distribution de l'hydrogène issu de l'hydrure	140
B.2 Zircone : Distribution du deutérium issu du milieu oxydant	143
B.3 Bilan des résultats	146
Chapitre VI : Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4	148
Partie A : Impact des hydrures sur la microstructure des oxydes formés	149
A.1 Observation des couches d'oxyde au Microscope Electronique à Balayage	149
A.2 Caractérisation au Microscope Electronique en Transmission	156
A.3 Utilisation de la diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron pour l'identification des phases cristallographiques de zircone	164
<i>A.3.1 Diffractogrammes obtenus après corrosion d'un échantillon référence</i>	164
<i>A.3.2 Diffractogrammes obtenus après corrosion d'échantillons pré-hydrurés</i>	171
A.4 Bilan des résultats	178
Partie B : Impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans le métal	180
B.1 Etude comparative des profils de diffusion de l'oxygène dans le métal par EDX	180
B.2 Profils de concentration en oxygène dans la matrice de Zircaloy-4 par microsonde électronique de Castaing	182
<i>B.2.1 Protocole expérimental</i>	182
<i>B.2.2 Profils de concentration en oxygène avant traitement thermique</i>	185
<i>B.2.3 Profils de concentration en oxygène après traitement thermique</i>	187
B.3 Bilan des résultats	189

Partie C : Impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans la zircon	190
C.1 Profils de concentration en oxygène 18 dans la zircon pré-transitoire par SIMS	190
C.1.1 Cas du Zircaloy-4 ré-oxydé sur des temps courts	191
C.1.2 Cas du Zircaloy-4 ré-oxydé sur des temps longs	193
C.1.3 Comparaison avec l'alliage Zr-1Nb pré-transitoire	194
C.2 Profils de concentration en oxygène 18 dans la zircon post-transitoire par SIMS	196
C.3 Bilan des résultats	198
Chapitre VII : Vers un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène des alliages de Zr	199
Partie A : Mécanismes d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 corrodé au stade pré-transitoire	200
A.1 Zircaloy-4 non hydruré	200
A.2 Zircaloy-4 hydruré	206
Partie B : Mécanismes d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 corrodé au stade post-transitoire	214
B.1 Zircaloy-4 non hydruré	214
B.2 Zircaloy-4 hydruré	217
Partie C : Mécanismes d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zr-1Nb corrodé en pré-transition – Origine de son meilleur comportement face à l'hydruration	221
Partie D : Analogie en réacteur – Validité de l'hypothèse liée à l'impact des hydrures sur la corrosion des gaines de Zircaloy-4	226
Partie E : Bilan	228
Conclusion	231
Références bibliographiques	236
Annexes	248
Annexe 1 : Diagrammes binaires	249
Annexe 2 : Proposition d'un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 oxydé en post-transition	252
Annexe 3 : Proposition d'un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en post-transition	256

# *Introduction*

Dans le cœur des Réacteurs à Eau Pressurisée, les pastilles d'oxyde d'uranium sont isolées du circuit primaire par des gaines métalliques en alliage de zirconium. En conditions nominales de fonctionnement, la corrosion de ces gaines, induite par l'immersion en milieu primaire (eau à 320°C, 155 bars, présence de Li, B et H<sub>2</sub>), provoque la formation d'un film d'oxyde et l'absorption d'une partie de l'hydrogène impliqué dans la réaction d'oxydation. Compte tenu des critères de sûreté définis par l'Autorité de Sûreté Nucléaire, ces deux phénomènes simultanés d'oxydation et d'hydruration limitent le temps de séjour en réacteur des crayons gaines en Zircaloy-4. Sachant que l'un des enjeux majeurs des exploitants de centrales nucléaires est l'optimisation du combustible et la prolongation des cycles d'irradiation, il devient primordial de développer des matériaux présentant une meilleure résistance à la corrosion. Dans cette perspective, deux nuances d'alliage de zirconium font actuellement l'objet d'investigations : l'alliage de référence Zircaloy-4 (Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr) et le M5<sup>®</sup> (Zr-1Nb), récemment développé par AREVA. Les objectifs de cette étude portent sur la compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène de ces deux alliages, ainsi que sur l'impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4 en particulier.

Pour cela, le premier chapitre de ce manuscrit propose une synthèse de l'état actuel de nos connaissances concernant la corrosion et l'hydruration des alliages de zirconium en conditions REP. Il décline successivement le contexte de l'étude, la métallurgie des deux matériaux auxquels nous nous intéressons, le Zircaloy-4 et l'alliage modèle Zr-1Nb, puis décrit leur comportement en corrosion, de l'oxydation à l'impact potentiel des hydrures sur cette oxydation.

Une fois la démarche explicitée, les matériaux et les protocoles expérimentaux retenus pour répondre aux objectifs de l'étude sont exposés dans le deuxième chapitre. Une attention particulière est portée sur la description des méthodes d'hydruration employées, des conditions d'oxydation, ainsi que des techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude préliminaire des cinétiques d'oxydation, des microstructures des oxydes formés, ainsi qu'à la prise d'hydrogène de ces deux matériaux non hydrurés, le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-1Nb.

La compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb fait l'objet du quatrième chapitre. Elle porte en particulier sur la diffusion de l'hydrogène (ou du deutérium, son isotope) dans la zircone, sa quantification dans l'oxyde, ainsi que sur l'identification de la nature des espèces hydrogénées impliquées dans cette hydruration.

Le cinquième chapitre s'intéresse, quant à lui, au comportement en corrosion des hydrures de zirconium, les objectifs étant d'identifier, d'une part, la contribution propre des hydrures dans la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4, puis le devenir de l'hydrogène provenant de l'hydrure au passage du front d'oxydation.

L'influence des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4 est examinée dans le sixième et dernier chapitre consacré aux résultats expérimentaux. Trois facteurs essentiellement suscitent notre intérêt : l'impact des hydrures sur la microstructure des oxydes formés, sur la diffusion de l'oxygène dans la matrice et enfin, sur la diffusion de l'oxygène dans la zircone.

Enfin, une interprétation de l'ensemble des données acquises au cours de ces travaux est proposée dans le dernier chapitre de ce manuscrit. A l'appui de discussions argumentées, nous proposons des mécanismes mixtes d'oxydation et de prise d'hydrogène pour les alliages

Zircaloy-4 et Zr-1Nb permettant d'expliciter l'origine de leur comportement distinct en corrosion. Par ailleurs, une analogie de ces résultats transposés en réacteur nous permet également d'aborder la validité de l'hypothèse liée à l'impact des hydrures sur la corrosion des gaines de Zircaloy-4.

# *Chapitre I : Revue bibliographique*

## Partie A - Contexte de l'étude

### A.1 Sollicitation des crayons combustibles en service

Dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), le cœur du réacteur est le siège de la réaction de fission nucléaire. Dans une centrale de 1300 MW, ce cœur compte 193 assemblages de 264 crayons combustibles (figure I.1). Chaque crayon, de 4 m de hauteur et de 9,5 mm de diamètre, est constitué d'un matériau de gainage métallique en alliage de zirconium d'une épaisseur de 0,6 mm environ, à l'intérieur duquel se trouve un empilement de pastilles cylindriques d'oxydes d'uranium  $UO_2$  (UOX) ou d'un mélange  $UO_2/PuO_2$  (MOX).

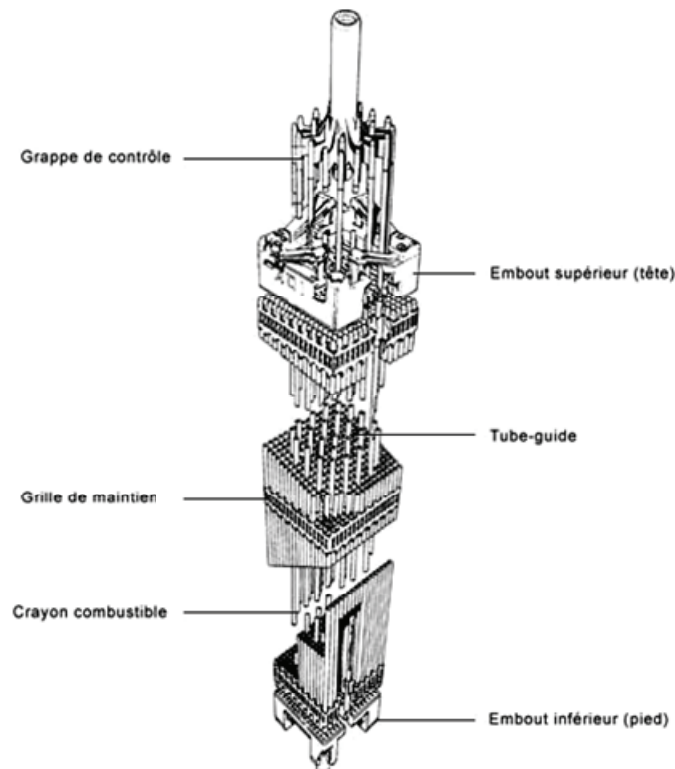


Figure I.1 : Schéma d'un assemblage combustible.

Le cœur du réacteur est immergé dans une cuve contenant de l'eau liquide pressurisée à 155 bars. Au contact du crayon combustible, cette eau est à une température moyenne de 300-330°C. Généralement, l'eau du circuit primaire contient jusqu'à 1500 ppm de bore sous forme d'acide borique  $H_3BO_3$  afin de contrôler la vitesse de la réaction de fission nucléaire, le bore étant un excellent absorbant neutronique. Afin de compenser les effets de l'acide borique sur le pH de l'eau, 2 ppm de lithium sont ajoutés sous forme de lithine  $LiOH$  pour neutraliser la solution (pH  $\sim 7,2$ ). Par ailleurs, l'irradiation provoquant la radiolyse de l'eau et donc la formation d'espèces radiolytiques oxydantes, entre 25 et 50  $cm^3/kg$  d'hydrogène dissous sont introduits dans le milieu afin d'éliminer ces espèces ( $<1$  ppb) et ainsi neutraliser ce phénomène.

En conditions normales de fonctionnement, la face externe des tubes de gainage est donc exposée au milieu primaire, environnement relativement agressif défini par une chimie

corrosive, des conditions élevées de température et de pression, le tout soumis à un bombardement neutronique permanent. Alors que la face externe du crayon s'oxyde, une partie de l'hydrogène impliqué par cette oxydation pénètre dans le matériau et vient précipiter dans le métal sous la forme d'hydrures fragilisants à basse température. Sachant que la gaine représente la première barrière de confinement du combustible, ces deux phénomènes simultanés d'oxydation et d'hydruration font l'objet d'une surveillance accrue. En effet, au-delà des 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'oxyde (critère de sûreté) et des teneurs associées en hydrogène, des phénomènes d'écaillage de la couche d'oxyde et de précipitation massive d'hydrures dans le métal pourraient provoquer une fragilisation de la gaine pouvant potentiellement conduire à une fissuration voire à une rupture de la gaine et la libération des produits de fission nucléaire dans le réacteur (figure I.2).

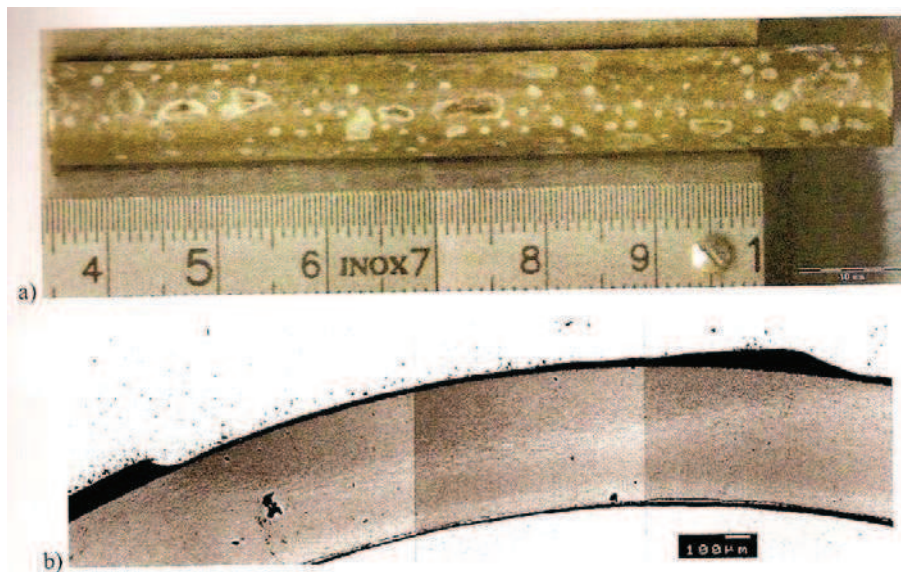


Figure I.2: (a) Tube de gainage en Zircaloy-4 après 6 cycles en réacteur. Zones d'écaillage visibles. (b) Observation d'une accumulation d'hydrures sous une de ces couches écaillées. D'après [Bossis, 2005].

## A.2 Choix des matériaux de gainage

Dès les premières années d'exploitation des centrales nucléaires, le choix du matériau pour fabriquer les gaines combustibles s'est vite porté, après les aciers inoxydables, sur les alliages à base de zirconium, matériaux connus pour leur bonne transparence aux neutrons thermiques, leurs propriétés mécaniques satisfaisantes et leur résistance acceptable à la corrosion aqueuse. Dans les années qui suivirent, de nombreuses recherches menées dans une démarche d'optimisation des performances des matériaux de gainage en mécanique, en corrosion ou encore en neutronique, se sont progressivement traduites par l'ajout d'éléments d'alliage, comme l'étain, le fer, le chrome, le nickel ou l'oxygène. Ainsi est née la famille des Zircalloys, avec pour dernier membre le Zircaloy-4. Depuis sa mise en service, une deuxième famille d'alliages a été développée : les alliages au niobium, pour lesquels la présence de cet élément améliore la résistance à la corrosion et limite la croissance des gaines sous irradiation. Ainsi, en France, certains alliages connaissent actuellement des recherches approfondies, dont l'alliage de référence Zircaloy-4 et le M5<sup>®</sup> (Zr-1Nb), récemment développé par AREVA. D'autres alliages ont également fait l'objet de développement. C'est le

cas notamment des alliages quaternaires ZrSnFeNb dont font partie la nuance E635 et le Zirlo<sup>TM</sup>. Le tableau I.1 présenté ci-dessous rapporte les compositions des nuances d'alliages utilisées en France et à l'étranger.

	Eléments d'alliage (% mas.)	Fe	Cr	Sn	Ni	Nb	O	Exploitation
Zircaloy	Zircaloy-2	0,07 - 0,20	0,05 - 0,15	1,2 - 1,7	0,03 - 0,08		0,10 - 0,14	REB
	Zircaloy-4	0,18 - 0,24	0,07 - 0,13	1,2 - 1,7	< 0,007		0,10 - 0,14	REP
Zr-Nb	Zr-1Nb (E110)	0,015 - 0,06				0,85 - 1,15	0,09 - 0,18	VVER
	M5®					1	0,13	REP
	Zr-2.5Nb	< 0,15	< 0,02	< 0,05	< 0,007	2,4 - 2,8	0,09 - 0,13	CANDU
ZrSnFeNb	E635	0,3 - 0,5		1,1 - 1,4		0,9 - 1,1	0,05 - 0,07	VVER
	Zirlo <sup>TM</sup>	0,1	0,08	1		1	0,1	REL

Tableau I.1 : Composition chimique des alliages de zirconium utilisés dans les réacteurs nucléaires français et étrangers [Decours, 1990] [AIEA, 1998]. La composition de l'alliage M5<sup>®</sup> est donnée par [Rebeyrolle, 2001] et celle des quaternaires par [Mardon, 2008].

### A.3 Problématique industrielle

A l'heure actuelle, le taux de combustion des pastilles d'uranium est habituellement de 52 GWj/tU (Giga Watt jour par tonne d'Uranium) ce qui correspond environ à quatre années de fonctionnement nominal en réacteur. Alors qu'à ce stade, le combustible n'est pas encore totalement épuisé, l'assemblage est remplacé, car les matériaux de gainage classiquement utilisés (Zircaloy-4) ont atteint leurs limites d'utilisation. Afin d'économiser les réserves naturelles en combustible et augmenter la rentabilité du parc français en optimisant l'utilisation des crayons, les exploitants de centrales nucléaires souhaitent augmenter le taux de combustion moyen à 60 GWj/tU. A ce niveau, l'oxydation et l'hydruration des gaines limitent l'utilisation des alliages de type Zircaloy, ce qui a conduit au développement des alliages de type Zr-xNb et plus particulièrement de l'alliage M5<sup>®</sup>.

## Partie B - Matériaux de l'étude

### B.1 Cristallographie des alliages de Zr

Cette étude porte essentiellement sur deux alliages de zirconium introduits dans le paragraphe précédent : le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-1Nb. Avant de présenter individuellement l'effet apporté par leurs éléments d'addition, voici une description plus générale du système cristallographique du zirconium.

Le zirconium pur présente deux formes allotropiques stables en fonction de la température. Jusqu'à 865°C, la matrice de zirconium cristallise sous la phase  $\alpha$  hexagonale compacte dont les paramètres de maille sont  $a = 0,323$  nm et  $c = 0,515$  nm et le ratio  $c/a = 1,593$  (groupe d'espace P63/mmc). Au-delà de cette température et jusqu'à sa température de fusion de 1855°C, la phase stable du zirconium est  $\beta$ -Zr, de structure cubique centrée et de paramètre de maille  $a = 0,3545$  nm [AIEA, 1998]. La figure I.3 présente la

maille cristallographique de la phase  $\alpha$ -Zr ainsi que les sites octaédriques et tétraédriques dans lesquels peuvent se loger des éléments interstitiels.

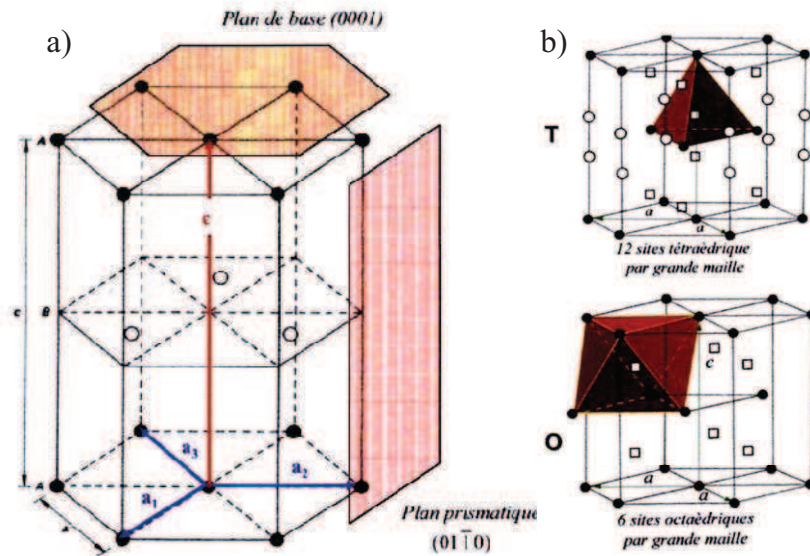


Figure I.3 : Représentation schématique (a) de la maille hcp de  $\alpha$ -Zr et (b) des sites interstitiels disponibles. A droite, les symboles  $\square$  représentent les centres entièrement contenus dans la grande maille et les  $\circ$  sont les centres partagés avec d'autres grandes mailles. D'après [Feaugas, 2009].

## B.2 Le Zircaloy-4

### B.2.1 Eléments en solution solide

Le Zircaloy-4 contient plusieurs éléments d'addition (cf. tableau I.1) dont le fer, le chrome, l'étain et l'oxygène. Parmi eux, seuls l'étain et l'oxygène se trouvent entièrement en solution solide.

L'oxygène est présent dans l'alliage à une teneur comprise en 800 et 1500 ppm massiques [AIEA, 1998]. Il renforce les propriétés mécaniques de l'alliage et forme une solution solide interstitielle (jusqu'à 29% at.) tout en stabilisant la phase  $\alpha$ -Zr. Le diagramme binaire Zr-O est présenté en annexe 1 [Abriata, 1986].

L'étain est également un stabilisateur de la phase  $\alpha$  et forme une solution solide de substitution. Le diagramme binaire Zr-Sn est présenté en annexe 1 [Abriata, 1983]. Initialement, il a été ajouté afin de neutraliser l'effet néfaste de l'azote provenant des procédés d'élaboration et ainsi améliorer la tenue à la corrosion du zirconium. Cependant, depuis la mise au point industrielle du Zircaloy-4 (1,2 - 1,7% Sn), sa teneur en étain a été abaissée (1,2 à 1,5%) afin d'améliorer la tenue à la corrosion généralisée de l'alliage. Notons enfin que l'étain a un effet favorable sur les caractéristiques mécaniques de l'alliage (fluage, traction, etc...).

### B.2.2 Précipités

Bien qu'ils soient solubles dans la phase  $\beta$ , le fer et le chrome le sont très peu dans la matrice  $\alpha$ -Zr (respectivement jusqu'à 120 ppm à 820°C et 200 ppm à 860°C) [Charquet, 1988a]. Ces deux éléments d'alliage précipitent donc et forment des phases de Laves de formule  $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$  et de structure hexagonale ou cubique selon la composition chimique et le traitement thermique utilisé. La dimension de ces précipités influe sur la résistance à la corrosion de l'alliage, le diamètre optimal étant de 150 nm pour les alliages introduits en REP [Charquet, 1988b]. Enfin, comme le montre la figure I.4, les phases de Laves sont parfaitement reconnaissables à leurs stries, caractéristiques d'un maillage ou défaut d'empilement.

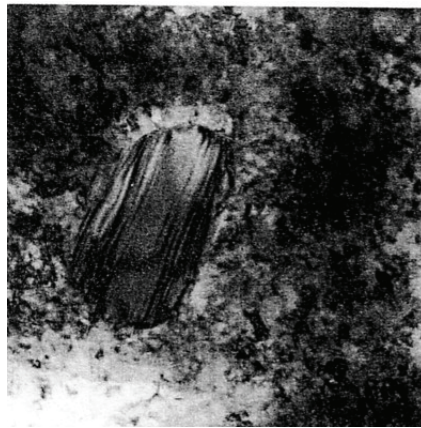


Figure I.4 : Microstructure des phases de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$ . D'après [Lemaignan, 2002].

### B.3 L'alliage Zr-1Nb

De même que pour le Zircaloy-4, l'alliage Zr-1Nb possède, dans les conditions d'utilisation du REP, une matrice  $\alpha$ -Zr de structure hexagonale compacte. La particularité de cet alliage est sa relativement forte teneur en niobium (1% massique). Le diagramme binaire Zr-Nb présenté en annexe 1 [Abriata, 1982] montre que cet élément d'alliage est  $\beta$  stabilisateur et que dans les conditions de température rencontrées dans les REP, l'alliage se situe dans le domaine biphasé  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb. En outre, le diagramme binaire Zr-Nb indique que la limite de solubilité du niobium dans le zirconium est de 0,6% massique à 610°C. Sachant que la teneur du niobium dans l'alliage Zr-1Nb est de 1% massique environ, 0,6% se trouve en solution solide de substitution dans la matrice alors que les 0,4% restants environ sont présents sous la forme de précipités  $\beta$ -Nb (~85% massique de Nb). Toutefois, la présence non négligeable de fer dans cet alliage (entre 150 et 600 ppm massiques) a une influence notable sur la limite de solubilité du niobium dans le zirconium. En l'occurrence, sur un alliage contenant 1% massique de niobium et quelques centaines de ppm de fer, la teneur en niobium présent en solution solide passe de 0,6% à 0,4% environ, et dans ce cas, des précipités de type  $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$  hexagonaux coexistent avec les précipités  $\beta$ -Nb [Barberis, 2004].

Les précipités  $\beta$ -Nb cristallisent dans la structure cubique centrée de paramètre de maille  $a=0,3307$  nm, présentent un diamètre de 50 nm en moyenne et sont répartis de façon homogène dans la matrice [Mardon, 2000]. Quant aux précipités  $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ , d'un

diamètre de 120 nm environ [AIEA, 1998], ils cristallisent sous la forme hexagonale compacte avec  $a = 0,5366$  nm et  $c = 0,8792$  pour paramètres de maille. Enfin, l'oxygène est également présent en solution solide et joue le même rôle dans l'alliage Zr-1Nb que dans le Zircaloy-4.

Dans la partie qui suit, nous portons une attention particulière à l'interaction de l'hydrogène avec le zirconium et les alliages de notre étude, qu'il se trouve en solution solide dans la matrice ou à l'état précipité sous la forme d'hydrures.

## B.4 L'hydrogène dans ces alliages

### B.4.1 L'hydrogène en solution solide

#### Limite de solubilité de l'hydrogène (TSS) dans le zirconium pur et ses alliages (en ppm massiques)

L'hydrogène possède une très faible solubilité dans les alliages de zirconium (figure I.5) ; alors qu'elle est quasi-nulle à température ambiante (moins de 1 ppm massique), elle avoisine les 200 ppm à 400°C. Une fois cette valeur dépassée, l'hydrogène précipite sous la forme d'hydrures de formule générale  $Zr-H_x$ , hydrures dont les caractéristiques et les conditions de précipitation seront détaillées dans le paragraphe suivant.

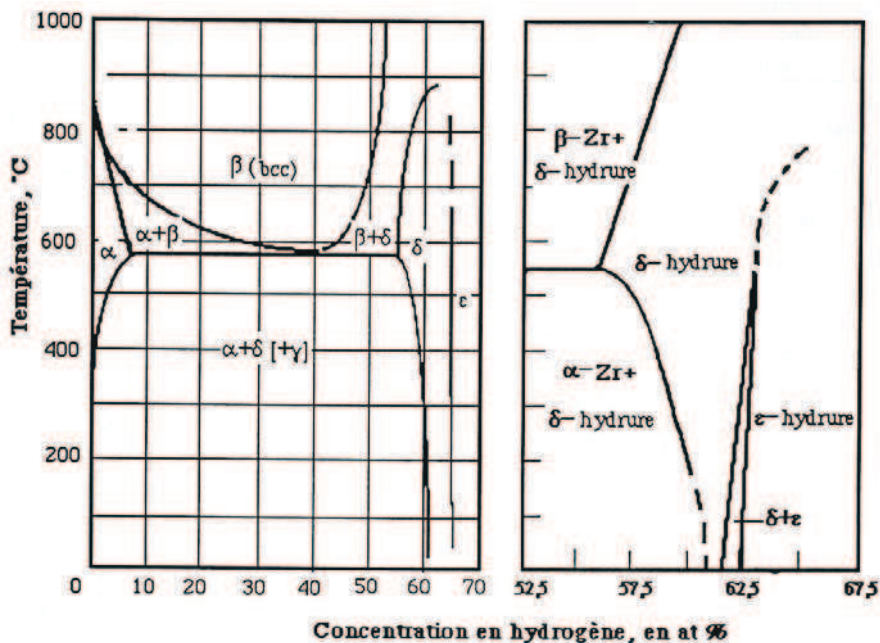


Figure I.5 : Diagramme binaire Zr-H. D'après [Zuzek, 1990].

Sur du zirconium pur, et pour des températures inférieures à 550°C, la limite de solubilité de l'hydrogène  $C_s$  (en ppm) est, d'après [Kearns, 1967], définie par la relation suivante :

$$C_s = 1,61 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-8950}{RT}\right)$$

Avec  $T$  : température, en K

R : constante des gaz parfaits,  $R = 1,9868 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$

Dans les mêmes conditions expérimentales, la limite de solubilité de l'hydrogène dans la matrice du Zircaloy-4 définie par [Kearns, 1967] peut s'écrire :

$$C_s = 9,9.10^4 \cdot \exp\left(\frac{-8250}{RT}\right)$$

Les estimations faites à partir de cette expression sont proches de celles obtenues par la suite par d'autres auteurs [McMinn, 2000].

Finalement, à 360°C, les limites de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium pur et le Zircaloy-4 sont comparables (respectivement 130 et 140 ppm) [Kearns, 1967]. Ainsi, dans cette gamme de températures, l'auteur n'attribue pas d'effet notable des éléments d'alliage sur la limite de solubilité de l'hydrogène.

### L'effet de l'oxygène sur la solubilité de l'hydrogène : système ternaire Zr-O-H

Contrairement aux autres éléments d'alliage, l'oxygène a un effet plus complexe sur la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium, effet qui a fait l'objet de nombreuses études sur la gamme de températures comprise entre 500 et 1450°C. La figure I.6 présente le système ternaire Zr-O-H établi à 700°C par [Yamanaka, 1989]. Ce diagramme de phase montre que la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$ -Zr n'est pas monotone. Ici, l'auteur a comparé la TSS de l'hydrogène dans le zirconium pur avec celle du zirconium dopé en oxygène entre 600 et 775°C : jusqu'à une teneur en O/Zr de 17,7% at, la solubilité de l'hydrogène augmente continûment avec la concentration en oxygène. Au-delà de cette valeur, l'effet de l'oxygène s'inverse et fait décroître la solubilité de l'hydrogène dans le métal, résultat confirmé à plus haute température par [Moalem, 1991] [Yamanaka, 1999a] et [Steinbrük, 2004].

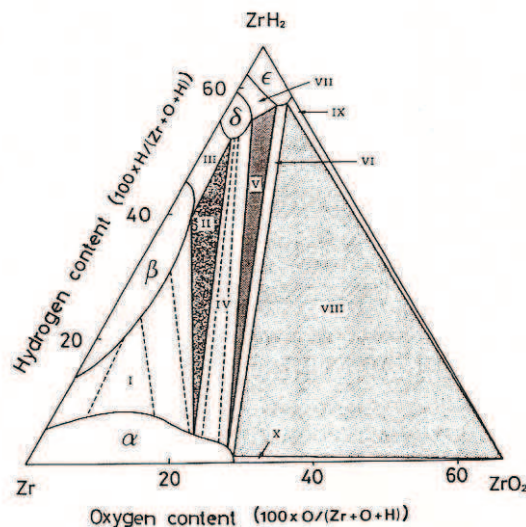


Figure I.6 : Diagramme ternaire Zr-O-H à 700°C. (I)  $\alpha+\beta$ , (II)  $\alpha+\beta+\delta$ , (III)  $\beta+\delta$ , (IV)  $\alpha+\delta$ , (V)  $\alpha+\delta+\epsilon$ , (VI)  $\alpha+\epsilon$ , (VII)  $\delta+\epsilon$ , (VIII)  $\alpha+\epsilon+\text{ZrO}_2$ , (IX)  $\epsilon+\text{ZrO}_2$ , (X)  $\alpha+\text{ZrO}_2$ . [Yamanaka, 1989].

### Diffusion de l'hydrogène dans le zirconium pur et ses alliages

J. J. Kearns s'est intéressé au coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium pur, le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4 entre 250 et 700°C, et ses résultats montrent que celui-ci diffère peu d'un alliage à l'autre [Kearns, 1967]. Il traduit la loi de diffusion de l'hydrogène sous la forme générale :

$$D_H = 7.10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-5350}{RT}\right)$$

Avec D : coefficient de diffusion, exprimé en m<sup>2</sup>/s  
T : température, exprimée en K.

La diffusion de l'hydrogène dans le zirconium  $\alpha$  semble donc indépendante des éléments d'addition. En s'appuyant sur une démarche expérimentale similaire sur du zirconium pur et du Zircaloy-4 (mesure de couple de diffusion), B. Kammenzind a obtenu des résultats comparables à ceux de [Kearns, 1967] pour des températures comprises entre 260 et 480°C [Kammenzind, 1996]. Ils s'expriment suivant la relation :

$$D_H = 0,8.10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-3880}{RT}\right)$$

Ainsi, à 360°C, les deux auteurs trouvent respectivement un coefficient de diffusion de l'hydrogène de  $1,5.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s et  $1,7.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s.

En fin de vie dans le réacteur, en plus des hydrures précipités en service (cas du Zircaloy-4), la chute de température associée au déchargement des assemblages provoque la précipitation additionnelle de l'hydrogène en solution sous la forme d'hydrures. Le degré de fragilisation de ces gaines est fonction de plusieurs paramètres comme la fraction volumique d'hydrures en présence, leur orientation (radiale ou tangentielle) et leur niveau d'interconnexion.

## B.4.2 Caractéristiques des hydrures

### Caractéristiques cristallographiques et morphologiques des hydrures

Il existe trois phases d'hydrures de zirconium. Leur nature dépend à la fois de la composition chimique Zr-H<sub>x</sub> mais également de la vitesse de refroidissement :

- **Hydrures  $\delta$**  : ils sont de composition ZrH<sub>1,66</sub> et se forment à des vitesses de refroidissement lentes (<2°C/min). Ils cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (groupe d'espace Fm-3m ; paramètre de maille compris entre 0,4773 et 0,4778 nm). Dans cette structure, les atomes d'hydrogène se placent dans les sites tétraédriques et génèrent un facteur de dilatation volumique moyen de 17,2% [Carpenter, 1973]. Notons que les hydrures contenus dans les alliages de zirconium font généralement partie de cette catégorie. Enfin, d'un point de vue morphologique, les hydrures  $\delta$  sont présents sous la forme d'empilements de petites plaquettes, comme l'illustre la figure I.7.

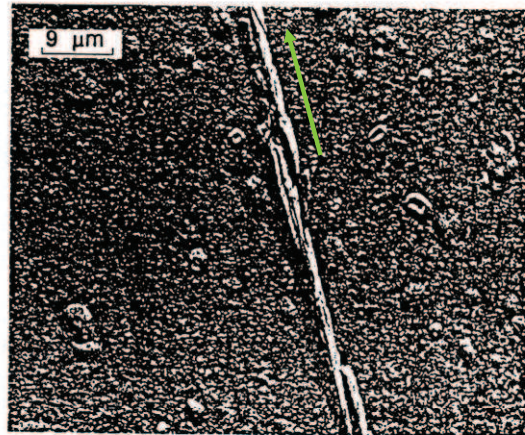


Figure I.7 : Structure composite d'une plaquette d'hydrure dans le Zircaloy-4. Chaque petite plaquette est orientée à  $12^{\circ}\text{C}$  par rapport à l'axe principal de l'hydrure (flèche verte).  
D'après [Ells, 1968].

- **Hydrures  $\gamma$**  : leur composition chimique est  $\text{ZrH}$  et ils précipitent pour des vitesses élevées de refroidissement ( $>2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Ils cristallisent dans la structure quadratique à faces centrées (groupe d'espace  $\text{P4}_2/\text{n}$ ) avec un rapport  $c/a > 1$  ( $a = 0,4596 \text{ nm}$  et  $c = 0,4969 \text{ nm}$ ). Les atomes d'hydrogène se logent également dans les sites tétraédriques où ils génèrent une dilation volumique de 12,3% environ [Carpenter, 1973]. Enfin, ces hydrures se composent d'une juxtaposition ordonnée de petites aiguilles.
- **Hydrures  $\epsilon$**  : ces hydrures de formule  $\text{ZrH}_2$ , plus rares, cristallisent également dans la structure quadratique à faces centrées (groupe d'espace  $\text{I4}/\text{mmm}$ ) mais avec un rapport  $c/a < 1$  ( $a = 0,4980 \text{ nm}$  et  $c = 0,4445 \text{ nm}$ ). Dans ce cas, les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels de symétrie quadratique.

#### Orientation et distribution macroscopiques des hydrures

Dans un tube de gainage, plusieurs orientations des hydrures sont possibles. Sachant que ces derniers sont fragilisants (diminution de l'allongement à rupture en présence d'hydrogène [Yagnik, 2004]) et qu'ils peuvent contribuer à la rupture de la gaine en cas de sollicitation mécanique, une orientation radiale serait très préjudiciable pour l'intégrité du crayon. L'orientation circonférentielle des hydrures est donc souhaitée, et pour la favoriser, il est possible de jouer sur la texture du matériau. En effet, en l'absence de contraintes, les hydrures précipitent dans des plans d'habitat proches des plans de base de la maille hcp du zirconium  $\alpha$ , ces derniers étant orientés à  $\pm 30^{\circ}$  par rapport à l'orientation radiale (figure I.8) du fait des traitements thermomécaniques imposés durant la fabrication. En revanche, lorsque le matériau est sous charge, une réorientation des hydrures peut s'opérer au-delà d'une contrainte seuil. En l'occurrence, s'il s'agit d'une contrainte de traction, les hydrures se réorientent perpendiculairement à l'axe de la contrainte, et inversement, parallèlement dans le cas d'une compression [Marshall, 1967].

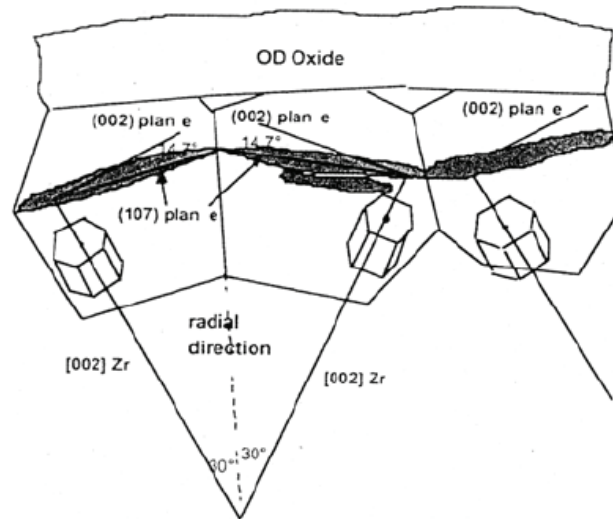


Figure I.8 : Orientation macroscopique d'hydrures. D'après [Chung, 2002].

Enfin, retenons que sous l'effet du flux thermique auquel sont soumises les gaines en réacteur (températures allant de 400°C minimum du côté du combustible à 350°C environ du côté du circuit primaire), l'hydrogène diffuse vers les régions les plus froides du crayon et provoque une précipitation hétérogène des hydrures dans l'épaisseur de la gaine avec une localisation préférentielle sous l'interface avec l'oxyde. A fort taux de combustion, cette précipitation massive des hydrures sous l'interface métal/oxyde sous la forme de « rims » (quelques milliers de ppm massiques) peut se traduire par une dégradation des propriétés mécaniques locales du matériau (figure I.9).

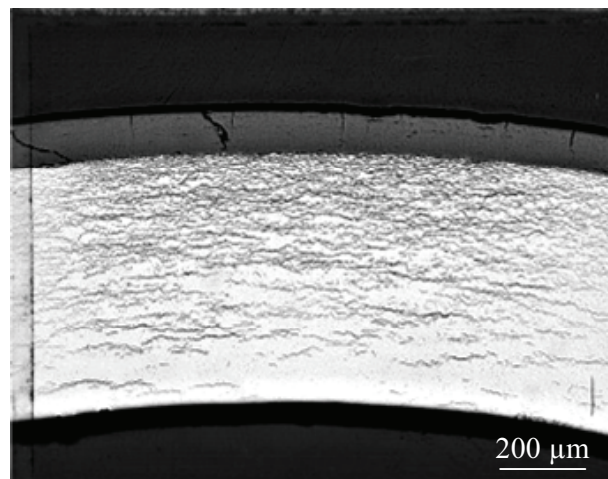


Figure I.9 : Coupe transversale d'une gaine de Zircaloy-4 irradiée 5 cycles en réacteur. Présence d'un rim d'hydrures circonférentiels concentré sous l'interface métal/oxyde [Bossis, 2005].

### Stabilité des hydrures en température

Dans la gamme de températures rencontrée en réacteur, les hydrures de zirconium semblent être suffisamment stables pour ne pas provoquer la désorption de l'hydrogène. En effet, dans une récente étude, W. Chen a étudié le comportement d'hydrures massifs de zirconium

(H/Zr = 1,95) à l'aide de la spectroscopie de désorption thermique sous une atmosphère d'hélium pur à 1 bar [Chen, 2009]. Les résultats de cette investigation font état d'une décomposition exponentielle des hydrures dès 500°C, et ce jusqu'à la température de 900°C. Par ailleurs, d'autres essais dans une atmosphère mixte He-5%O<sub>2</sub> ont démontré que la formation d'une couche d'oxyde superficielle génère une barrière suffisamment protectrice pour prévenir la désorption de l'hydrogène.

#### B.4.3 Diffusion de l'hydrogène dans les hydrures

Dans le cadre de ses travaux concernant l'impact des hydrures sur la diffusion du tritium dans le Zircaloy-2, W. Kunz a testé des éprouvettes contenant différentes fractions d'hydrogène précipité  $f_\delta$  [Kunz, 1982]. Afin de valider ses résultats, l'auteur a réalisé une synthèse des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la phase  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub> ainsi que ceux de l'hydrogène dans la matrice  $\alpha$ -Zr recensés dans la littérature. D'après la figure I.10, quelle que soit la température considérée, la diffusion de l'hydrogène est vraisemblablement toujours plus rapide dans la matrice de zirconium que dans la phase hydrure. A 360°C, température de nos essais, un facteur 5 environ sépare les deux grandeurs.

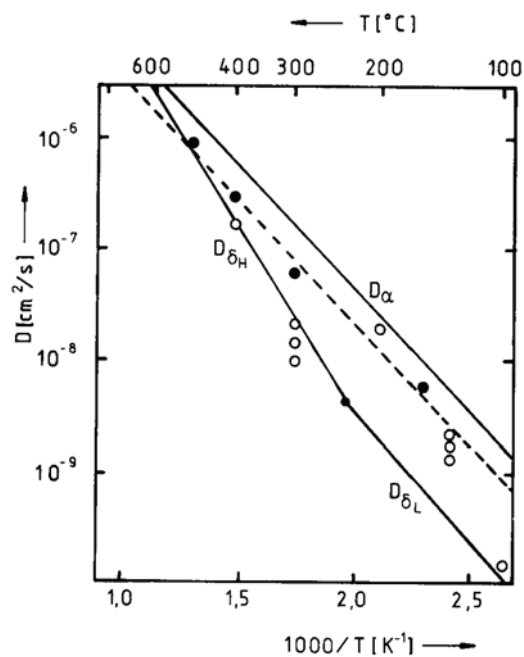


Fig. 4. Effective diffusion coefficients (○, ●) for specimens with  $0.25 \leq f_\delta \leq 0.95$ . The values for the samples with a fraction  $f_\delta = 0.6$  are represented by ●. The dashed line is a least square fit for these data. The upper straight line represents diffusion coefficients for tritium in the  $\alpha$ -phase ( $D_\alpha$ ). The lower curve shows the H-diffusion coefficient for the pure  $\delta$ -phases [12–16], corrected for the isotope effect.

Figure I.10 : Coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les phases pures  $\alpha$ -Zr et  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub> ainsi que dans des matrices biphasées de fractions croissantes en hydrogène précipité.  $f_\delta = 0,6$  signifie que 60% de l'hydrogène contenu dans l'éprouvette se trouve sous la forme d'hydrure et les 40% restants en solution solide dans la matrice  $\alpha$ -Zr [Kunz, 1982].

## Partie C - L'oxydation du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb

### C.1 Cinétiques d'oxydation

#### C.1.1 Cinétique générale pour les alliages de zirconium

L'oxydation des alliages de Zirconium en milieu aqueux suit la réaction suivante :



La croissance de la couche de zircone à la surface de la gaine se divise en 2 étapes [AIEA, 1998]. Celles-ci sont séparées par une transition cinétique qui se caractérise par une épaisseur de couche d'oxyde d'environ 2  $\mu\text{m}$  ainsi que par un léger changement de couleur du noir au gris.

Expérimentalement, par un suivi de prise de masse de l'échantillon au cours de son oxydation, et en supposant que sa surface demeure constante au cours du temps, il est possible de retracer l'évolution de l'épaisseur du film avec la durée d'oxydation (1  $\mu\text{m}$  de  $\text{ZrO}_2$  = 15  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ). Les résultats graphiques obtenus pour les alliages de zirconium sont reportés schématiquement dans la figure I.11.

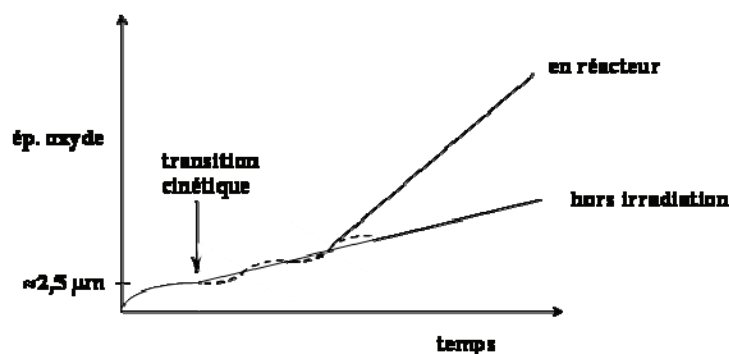


Figure I.11 : Représentation schématique de la cinétique d'oxydation des alliages de Zr. (L'accélération en réacteur peut varier très fortement d'un alliage à l'autre).

#### Rappels cristallographiques

La zircone existe sous trois formes allotropiques stables en fonction de la température (figure I.12) :

- Jusqu'à 1205°C, la zircone cristallise dans le système monoclinique  $\alpha\text{-ZrO}_2$  (groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{a}$ ) dont les paramètres de maille sont  $a = 0,515 \text{ nm}$ ,  $b = 0,520 \text{ nm}$ ,  $c = 0,531 \text{ nm}$  et  $\beta = 99,23^\circ$  (figure I.12a).
- De 1205°C à 1525°C, la phase stable est la phase quadratique  $\beta\text{-ZrO}_2$  (groupe d'espace  $\text{P-}4\text{m}2$ ). Ses paramètres de maille sont  $a = 0,512 \text{ nm}$  et  $c = 0,525 \text{ nm}$  (figure I.12b).
- Enfin, au-delà de 1525°C, on retrouve la structure cubique  $\gamma\text{-ZrO}_2$  (groupe d'espace  $\text{Fm}3\text{m}$ ) dont le paramètre principal est  $a = 0,509 \text{ nm}$  (figure I.12c).

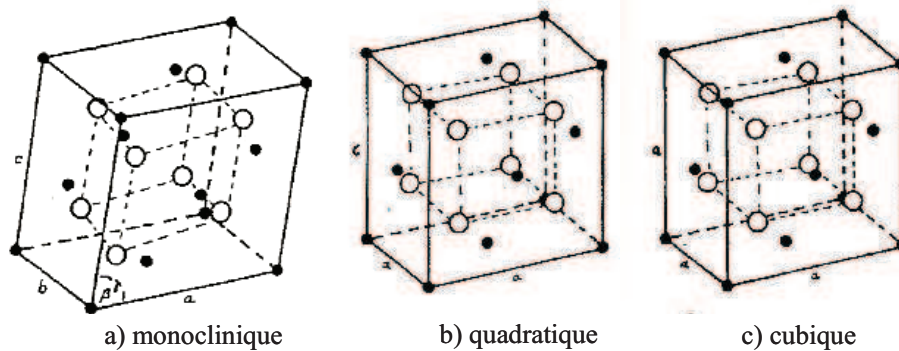


Figure I.12 : Phases cristallographiques de la zircone. D'après [Heuer, 1984].

A température ambiante, ainsi que dans les conditions rencontrées en réacteur, la phase monoclinique  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> est thermodynamiquement stable. Cependant, il existe plusieurs facteurs permettant de stabiliser la zircone quadratique. Dans le cas de la corrosion des alliages de zirconium, les deux principaux facteurs généralement évoqués sont la taille des grains et les contraintes de compression présentes dans la couche d'oxyde.

#### Etape pré-transitoire (phase I)

Cette étape se caractérise par la croissance par diffusion lacunaire et anionique d'un film d'oxyde dense et protecteur (sous-stœchiométrique) dont la cinétique suit une loi de type sub-parabolique :

$$(\Delta m)^n = kt \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \Delta m : \text{gain de masse} \\ t : \text{durée d'oxydation} \\ k : \text{constante} \\ n : \text{exposant compris entre 2 et 3.} \end{array}$$

Au cours de cette étape, la croissance de la zircone, semi-conducteur de type n, se fait par diffusion des espèces oxydantes de l'interface externe eau/oxyde vers l'interface interne métal/oxyde. En début d'oxydation, la surface du métal va très rapidement développer un film d'oxyde, ce qui se caractérise par une pente initiale élevée sur la courbe. Avec le temps, cette couche va s'épaissir et ainsi freiner l'accès de l'oxygène vers l'interface interne métal/oxyde. De plus, au cours de cette étape, des contraintes de compression apparaissent à l'interface métal/oxyde du fait des différences de volumes molaires entre les deux matériaux (rapport de Pilling et Bedworth proche de 1,56). L'une des interprétations suggère que, par leur présence, ces contraintes rétrécissent les chemins de diffusion nécessaires à l'oxygène et gênent ainsi sa progression vers l'interface métal/oxyde. Sur la courbe, ce ralentissement se caractérise alors par une diminution notable de la vitesse (exposant n supérieur à 2) [Evans, 1978]. On peut également citer une deuxième hypothèse permettant d'expliquer le ralentissement de la cinétique d'oxydation précédant la transition. En effet, les contraintes de compression qui sont générées à l'interface métal/oxyde provoquent l'apparition d'une rugosité croissante. M. Parise a modélisé le comportement mécanique de l'interface métal/oxyde pendant l'oxydation des alliages de zirconium et a mis en évidence l'importance des contraintes de compression au niveau des zones convexes de l'interface (correspondant aux retards du front d'oxydation) (figure I.13) [Parise, 1998]. En cohérence avec ce niveau de contraintes, P. Bossis a révélé, grâce à des observations au MEB et au MET, la présence de petites fissures en regard des retards du front d'oxydation qui pourraient être associées à la déstabilisation de la zircone

quadratique en zircon monoclinique suite à la chute des contraintes de compression dès que l'on s'éloigne de l'interface de quelques centaines de nanomètres (figure I.14) [Bossis, 1999]. Ces microfissures étant localisées dans une couche dense et protectrice, elles feraient temporairement office de barrière au passage des espèces oxydantes vers l'interface métal/oxyde.

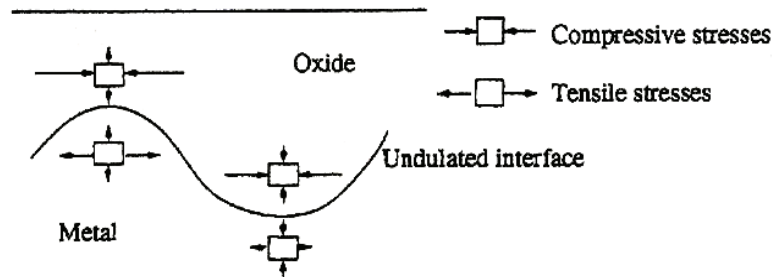


Figure I.13 : Distribution schématique des contraintes à l'interface métal/oxyde. [Parise, 1998].

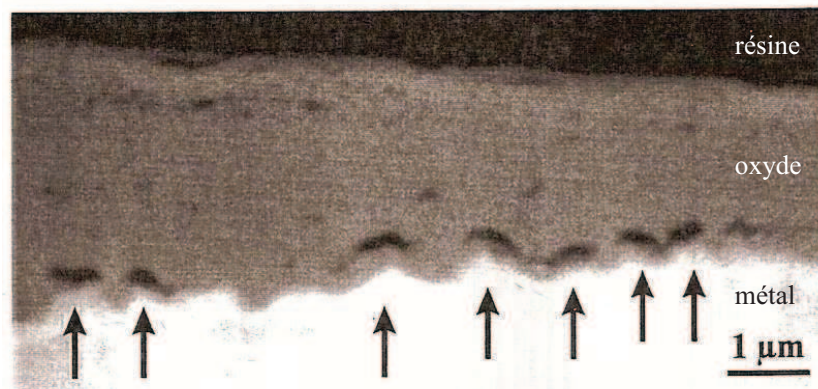


Figure I.14 : Localisation préférentielle des fissures à l'interface métal/oxyde, sur les retards du front d'oxydation, sur un échantillon d'alliage Zr-1Nb oxydé 22 jours à 415°C sous 10,3 MPa de vapeur d'eau. D'après [Bossis, 1999].

En phase pré-transitoire, les oxydes formés offrent également la particularité de présenter une porosité à l'échelle nanométrique [Aufore, 1997]. Deux réseaux peuvent être distingués et permettent de diviser la couche d'oxyde en deux sous-couches : l'une, en surface externe, dont les pores sont interconnectés (sous-couche dite « poreuse »), et l'autre, au plus près de l'interface métal/oxyde, qui constitue la sous-couche dense et protectrice, et qui présente donc une porosité non connectée. Cette subdivision persistera pour les couches post-transitoires. A l'origine de cette porosité, nous pouvons citer deux hypothèses. La première, proposée par [Cox, 1969], évoque la possibilité d'une recristallisation de l'oxyde à l'état amorphe, provoquant ainsi, par différence de volume molaire, une condensation de lacunes aux joints de grains des cristallites de zircon nouvellement formées. Les vides créés par cette condensation de lacunes seraient à la base du réseau de pores considéré. La seconde hypothèse, proposée par [Bossis, 1999], reposerait sur la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique de la zircon assistée par la chute des contraintes de compression présentes dans la couche d'oxyde à mesure que l'on s'éloigne de l'interface métal/oxyde. En effet, dans l'oxyde, la zircon est principalement présente sous sa forme  $\alpha$ , phase stable dans la gamme de températures étudiée. Cependant, les fortes contraintes de compression présentes à l'interface métal/oxyde tendent davantage à stabiliser la zircon quadratique. Ainsi, au-delà

d'une certaine distance de l'interface, la diminution des contraintes ne permet plus de favoriser la zirconite quadratique qui se transforme en zirconite monoclinique. Cette déstabilisation pourrait, à la suite d'incompatibilités de déformation entre les grains, être à l'origine de l'apparition de microfissurations et de pores dans les grains voisins.

### Transition cinétique

A partir d'une épaisseur d'oxyde généralement comprise entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ , les contraintes de compression, qui étaient en constante augmentation, vont atteindre 1 à 2 GPa, valeurs critiques propres à la transition cinétique [Roy, 1970]. D'un point de vue cinétique, la transition se caractérise par une accélération brutale de la vitesse d'oxydation précédant un régime quasi linéaire qui serait en réalité, d'après [Parise, 1998], une succession de cycles moyennés. Cette étape charnière de transition cinétique traduit une dégradation du caractère protecteur du film d'oxyde qui devient gris clair et beaucoup moins dense, en moyenne, que la couche pré-transitoire. Parmi les nombreuses investigations qui ont été menées afin d'en découvrir la cause, nous pourrions retenir quelques hypothèses majeures, comme la percolation et la connexion des fissures à la couche poreuse [Bossis, 1999], l'apparition de petites décohésions localisées à l'interface métal/oxyde [Bryner, 1979], ou encore l'interconnexion d'un réseau de pores de diamètre inférieur à 100 Å [Cox, 1969].

### Etape post-transitoire (phase II)

Au-delà du point de transition, la cinétique d'oxydation se décompose en une succession de transitions cinétiques qui traduisent l'incessante dégradation locale de la couche et de son caractère protecteur. Plus particulièrement, le film d'oxyde se divise en deux sous-couches : près de l'interface métal/oxyde, la « sous-couche interne », nouvellement formée, donc dense et protectrice, donne naissance ultérieurement, en progressant avec le front d'oxydation, à une « sous-couche externe », poreuse et beaucoup moins protectrice [Cox, 1968] [Cox, 1969] [Garzarolli, 1991] [Sabol, 1974]. En cohérence avec l'aspect cyclique de la post-transition, de nombreux auteurs ont mis en évidence une stratification des fissures présentes dans la couche d'oxyde, correspondant à chaque passage de transition (figure I.15). La cinétique de cette phase est généralement considérée comme étant quasi-linéaire.

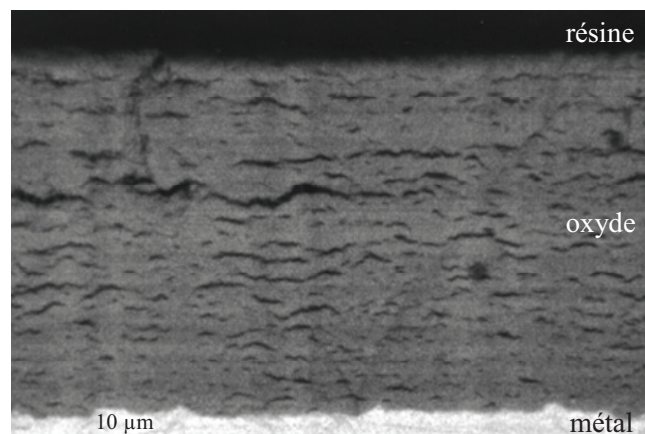


Figure I.15 : Image MEB de la distribution des fissures dans une gaine de Zircaloy-4 irradiée 5 cycles en réacteur. Etage 3 –  $ep(\text{ZrO}_2) = 24 - 35 \mu\text{m}$  : fissuration et périodicité bien marquées [Bossis, 2005].

Sous eau liquide, il est généralement admis dans la littérature que la vitesse d'oxydation des alliages de zirconium est limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène dans la couche dense. Cependant, il est à noter que certains auteurs ont mis en évidence, sous vapeur d'eau, un changement d'étape limitante entre les phases pré- et post-transitoires [Rudling, 1999] [Tupin, 2003].

### C.1.2 Différences observées entre le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-1Nb

Contrairement au Zircaloy-4, l'alliage Zr-1Nb, bien qu'il semble s'oxyder plus vite en pré-transition, présente une transition cinétique beaucoup moins marquée et plus tardive, ce qui induit une vitesse d'oxydation globalement plus faible et donc une consommation moins rapide de la gaine. La figure I.16 rapporte les résultats obtenus par [Sabol, 1989]. Nous pouvons également citer les travaux de J. Thomazet qui mettent en évidence le retard de l'alliage Zr-1Nb à transiter par rapport au Zircaloy-4, lorsque ces alliages sont oxydés en autoclave à 360°C dans une chimie dite « peu sollicitante » proche des conditions REP [Thomazet, 2005]. D'après les auteurs, elle semble se produire pour une épaisseur critique de 1,7  $\mu\text{m}$  et au bout de 70 jours environ pour le Zircaloy-4 alors qu'elle serait de 3-4  $\mu\text{m}$  et correspondrait à 300 jours d'oxydation pour l'alliage Zr-1Nb.

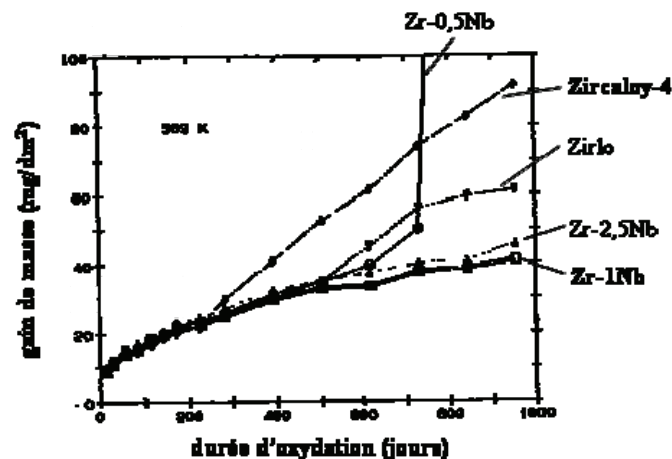


Figure I.16 : Comparaison des cinétiques d'oxydation de différents alliages de Zr en eau à 316°C. La transition cinétique du Zr-1Nb n'apparaît pas sur cette figure [Sabol, 1989].

### C.1.3 Diffusion de l'oxygène dans la zircone

De nombreux auteurs se sont intéressés à la diffusion de l'oxygène dans la zircone, qu'elle soit sous forme de céramique ou de couche d'oxyde se développant sur du zirconium. En général, et d'une manière consensuelle, toutes ces études s'accordent à dire que celle-ci se fait de façon mixte en volume et aux joints de grains, bien que les proportions entre ces deux chemins de diffusion diffèrent quelque peu entre les auteurs. B. Cox, en s'appuyant sur des techniques d'analyse nucléaires (NRA) avec l'oxygène 17, a évalué un coefficient de diffusion de l'oxygène  $10^4$  fois plus grand aux joints que dans le volume, pour des échantillons de zirconium oxydés sous air entre 400 et 600°C [Cox, 1968] [Cox, 1966]. L'ensemble des résultats est présenté dans la figure I.17.

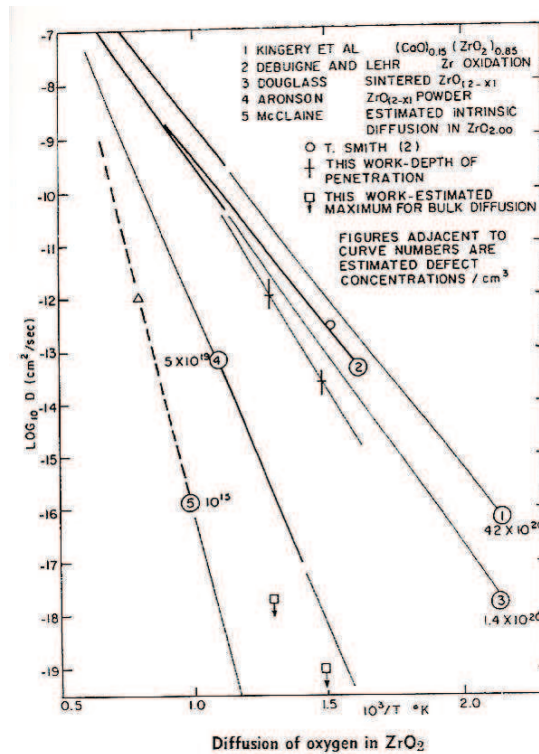


Figure I.17 : Diffusion de l'oxygène dans la zircone. Extrait de [Cox, 2005].

Sur celle-ci, les résultats semblent très dispersés entre les différents auteurs cités mais il est néanmoins possible de les diviser en deux parties, la partie haute correspondant davantage à la diffusion de l'oxygène aux joints de grain et la limite basse à la diffusion en volume. A ces résultats peuvent s'ajouter ceux de Y. Dali qui a étudié, sur la base d'expériences d'échanges isotopiques en oxygène 18, la diffusion de l'oxygène sur des échantillons de Zircaloy-4 et de Zr-1Nb oxydés sous vapeur d'eau à 415°C [Dali, 2007]. Ses résultats semblent en cohérence avec les précédents, puisqu'il évalue des coefficients de diffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grains respectifs de  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le Zircaloy-4 et de  $4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour l'alliage Zr-1Nb. Cependant, notons que sur une étude comparable, les résultats de Godlewski semblent s'écarter des valeurs présentées ci-dessus [Godlewski, 1991]. En effet, celui-ci estime, sur des échantillons de zirconium oxydés sous vapeur d'eau à 400°C, une diffusion en volume de l'oxygène de l'ordre de  $10^{-13}$  à  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  et une diffusion aux joints de grains  $10^8$  fois plus grande.

#### C.1.4 Diffusion de l'oxygène dans le zirconium

De nombreuses études ont porté sur la diffusion de l'oxygène dans le zirconium, qu'il soit sous forme pure [Ritchie, 1977] [Flinn, 1993] [Li, 1995] [Quataert, 1970] ou alliée [Ma, 2008] [Zhang, 2002]. D'une manière générale, les diverses expérimentations mises à profit dans ce sens peuvent être divisées en deux catégories, suivant que le gradient de diffusion de l'oxygène est analysé suite à l'oxydation des éprouvettes ou bien à la dissolution d'une couche d'oxyde préalablement formée à leur surface. Le tableau I.2 présenté ci-dessous rassemble de manière non-exhaustive quelques travaux réalisés sur le Zircaloy-4, l'alliage Zr-1Nb et le Zirconium pur.

Matériau	$D_\alpha$ (cm <sup>2</sup> /s)	T (°C)	Méthode	$D_\alpha$ à 360°C (cm <sup>2</sup> /s)	$D_\alpha$ à 500°C (cm <sup>2</sup> /s)	Auteur(s)
$\alpha$ -Zr	$0,0661.\exp\left(-\frac{183920}{RT}\right)$	[290-650]	frottement interne	$4,4.10^{-17}$	$2,5.10^{-14}$	[Ritchie, 1977]
$\alpha$ -Zr	$0,107.\exp\left(-\frac{190499}{RT}\right)$	[550-650]	oxydation	$2,1.10^{-17}$ (*)	$1,4.10^{-14}$ (*)	[Quataert, 1970]
Zy-4	$4,604.\exp\left(-\frac{214440}{RT}\right)$	[973-1523]	Oxydation/dissolution	$9,3.10^{-18}$ (*)	$1,5.10^{-14}$ (*)	[Ma, 2008]
Zr-1Nb	$0,172.\exp\left(-\frac{187470}{RT}\right)$	[300-450]	dissolution	$5,8.10^{-17}$	$3,7.10^{-14}$ (*)	[Zhang, 2002]
$\alpha$ -Zr selon [0001]	$4,14.10^{-2}.\exp\left(-\frac{199100}{RT}\right)$	[300-500]	oxydation	$1,5.10^{-18}$	$1,5.10^{-15}$	[Flinn, 1993]
$\alpha$ -Zr selon [0001]	$0,115.\exp\left(-\frac{186103}{RT}\right)$	[200-500]	oxydation	$5,1.10^{-17}$	$3,1.10^{-14}$	[Li, 1995]
$\alpha$ -Zr selon [10 $\bar{1}$ 0]	$1,07.\exp\left(-\frac{193346}{RT}\right)$	[200-500]	oxydation	$1,2.10^{-16}$	$9,2.10^{-14}$	[Li, 1995]

Tableau I.2 : Coefficients de diffusion apparents de l'oxygène dans le zirconium. La constante  $R$  est exprimée en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ . Les valeurs notées (\*) sont des estimations faites à partir d'une extrapolation des expressions proposées.

Au regard de cette synthèse, notons qu'excepté pour les données de [Flinn, 1993] et de [Li, 1995] qui soulignent la grande disparité des coefficients de diffusion de l'oxygène suivant les directions basale ou prismatique de la maille hcp du zirconium  $\alpha$ , les estimations faites pour le zirconium pur, le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-1Nb sont en accord entre elles et sont proches de  $1.10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s à 360°C et  $2,4.10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s à 500°C.

## C.2 Microstructure de la zircone

### C.2.1 Microstructure générale pour les alliages de zirconium

A. T. Motta s'est intéressé à la structure des couches d'oxyde formées en eau à 360°C et pendant 784 jours sur trois alliages de zirconium dont le Zircaloy-4 et le Zr-2.5Nb [Motta, 2005].

En s'appuyant sur la technique de caractérisation par Diffraction des Rayons X au rayonnement synchrotron, l'auteur est parvenu à proposer un mécanisme complet d'évolution microstructurale permettant de décrire la croissance des couches d'oxyde sur les alliages de zirconium. Celui-ci est schématisé par la figure I.18. Les étapes sont décrites ici :

#### Etape (a)

En début d'oxydation, les premiers grains de zircone qui se forment sont petits, équiaxes et de faible cohésion intergranulaire. Sachant que leur faible dimension et la présence de fortes contraintes stabilisent la zircone quadratique ( $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>), cette phase est majoritaire vis-à-vis de la zircone monoclinique ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>), phase normalement stable à cette température.

**Étape (b)**

Parmi ces grains de  $\beta\text{-ZrO}_2$ , ceux qui présentent une orientation favorable sont destinés à croître ; ils deviennent colonnaires, et au-delà d'une longueur critique (hypothèse d'une stabilisation de la zirconite quadratique par la taille des grains), se transforment en zirconite monoclinique. Quant aux petits grains quadratiques non sélectionnés, ils restent incorporés dans l'oxyde.

**Étape (c)**

Localement, les désaccords cristallins entre les grains orientés préférentiellement ou non génèrent l'apparition de contraintes. Au-delà d'un certain niveau de contraintes, les colonnes de zirconite ne peuvent plus croître, provoquant ainsi la croissance de nouveaux grains à leur extrémité. Ces derniers sont majoritairement quadratiques puisqu'ils sont également petits et équiaxes. De même que précédemment, certains d'entre eux vont croître, devenir colonnaires et se transformer en  $\alpha\text{-ZrO}_2$ .

**Étape (d)**

A ce stade, les contraintes s'accumulent dans l'oxyde, des fissures finissent par apparaître et la transition cinétique se produit. De nouveau, mais sur une zone plus étendue, de nouveaux grains germent, avec une forte teneur en zirconite quadratique.

**Étapes (e) et (f)**

Le cycle de croissance de l'oxyde reprend et est périodique. L'étape (f) schématise la microstructure de la couche après deux transitions cinétiques.

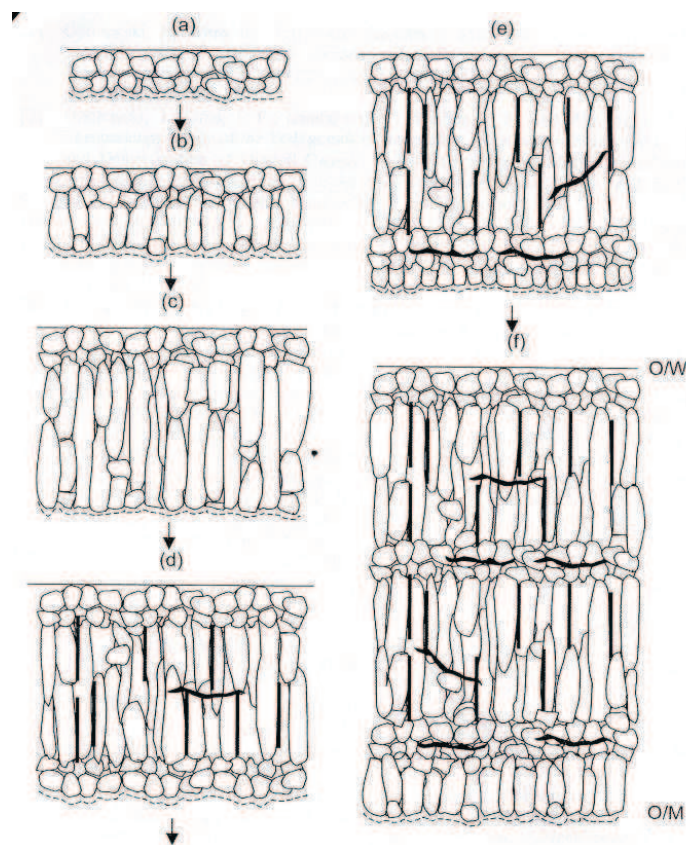


Figure I.18 : Description schématique du mécanisme de croissance proposé par [Motta, 2005]. Les flèches indiquent la direction de croissance de l'oxyde. O/W : Oxide/Water. O/M : Oxide/Metal [Motta, 2005].

### C.2.2 Comparaison entre le Zircaloy-4 et les alliages Zr-xNb

D'après les données de la littérature, plusieurs études ont expérimentalement démontré une différence microstructurale entre la zircone formée sur le Zircaloy-4 et sur les alliages au Nb [Pétigny, 1998]. Suite à ses travaux, A.T. Motta a observé sur l'alliage Zr-2.5Nb des colonnes de zircone monoclinique plus larges ( $27,5 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ ) que celles développées sur le Zircaloy-4 ( $19,8 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ ) [Motta, 2005]. De même, une teneur moins importante de zircone quadratique y a été relevée (8% contre 15% pour le Zircaloy-4). Ces observations sont appuyées par celles de A. Yilmazbayhan qui s'est intéressée à la taille, la forme et l'orientation des grains de zircone près de l'interface métal/oxyde sur ces mêmes alliages, oxydés en eau pure à  $360^\circ\text{C}$  [Yilmazbayhan, 2006]. En réalité, ces deux informations sont corrélées : puisque les grains larges ne nécessitent pas de re-germinations fréquentes (cf. étape c), il n'est pas surprenant d'observer une fraction moindre de zircone quadratique.

#### Remarque : Ségrégation du Nb en surface de l'alliage

Dans ses travaux de thèse, P. Bossis a identifié par ESCA la présence de niobium ségrégré sous la forme  $\text{Nb}^{5+}$  à la surface des couches d'oxyde formées sur l'alliage Zr-1Nb sous vapeur d'eau ainsi que sous eau liquide, dans des conditions proches des conditions rencontrées en réacteur [Bossis, 1999]. Cette ségrégation se fait dès les premiers instants de l'oxydation et s'étend sur une plage très étroite comprise entre 1 et 5 nm à la surface externe de l'alliage, en contact avec le milieu oxydant. Les phénomènes envisagés de dissolution et de rejet du niobium ségrégré dans le circuit primaire principal ont par la suite été écartés [Bossis, 2008]. Afin d'identifier clairement le moteur de cette ségrégation, Y. Dali a poursuivi les recherches dans ce domaine [Dali, 2007]. Il a notamment démontré que cette ségrégation était croissante avec la pression de vapeur d'eau et avec la concentration en niobium présente dans l'alliage. Par ailleurs, l'auteur est parvenu à relever en surface externe de l'alliage la présence de nodules d'une taille inférieure à 10 nm de diamètre, qui pourraient être attribués à de l'oxyde de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (figure I.19). Enfin, à la lumière de tous ses résultats, un mécanisme permettant de décrire à la fois la ségrégation et l'oxydation de l'alliage Zr-1Nb est proposé. La ségrégation du niobium aurait vraisemblablement un impact sur la vitesse d'oxydation et serait le résultat d'une stabilité thermodynamique plus grande des ions hydroxydes (espèces oxydantes diffusant dans la couche d'oxyde) adsorbés sur les cations niobium en substitution dans le réseau que sur les cations zirconium.

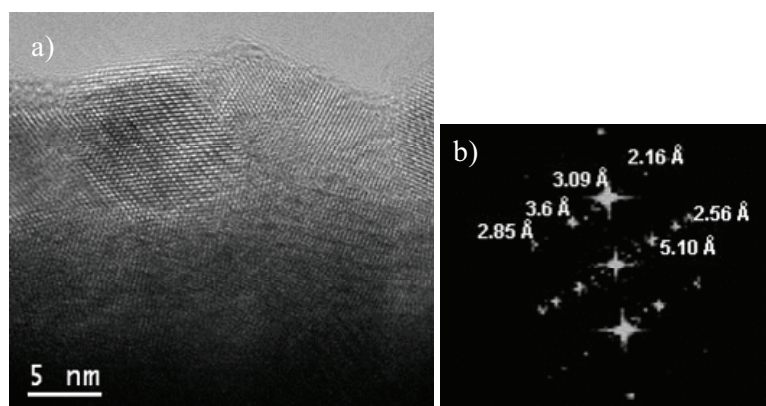


Figure I.19 : (a) Image en mode haute résolution (METHR) et (b) cliché de diffraction associé d'un nodule en extrême surface de l'oxyde formé sur l'alliage Zr-1Nb après 12 heures d'oxydation à 100 bars et  $415^\circ\text{C}$ . Indexation possible de l'axe de zone  $[010]$  de la maille monoclinique de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [Dali, 2007].

### C.3 Mécanismes d'oxydation

De nombreux auteurs se sont attachés à proposer des mécanismes réactionnels permettant d'expliquer les courbes cinétiques d'oxydation observées sur les alliages de zirconium [Anghel, 2006] [Vermoyal, 2004] [AIEA, 1998]. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de rapporter certaines modélisations liées à l'oxydation de ces alliages sous vapeur d'eau ainsi que sous eau liquide.

#### Mécanisme réactionnel d'oxydation du Zircaloy-4 sous basse pression de vapeur d'eau

M. Tupin s'est intéressé à l'oxydation du Zircaloy-4 sous basse pression de vapeur d'eau (entre 13 et 80 mbars), dans une gamme de températures comprise entre 500 et 550°C [Tupin, 2003]. Compte tenu des résultats des tests cinétiques et de l'identification de l'étape limitante comme étant la diffusion des lacunes dans la couche d'oxyde (du moins en phase pré-transitoire), un mécanisme réactionnel a été proposé pour chaque domaine cinétique (figure I.20).

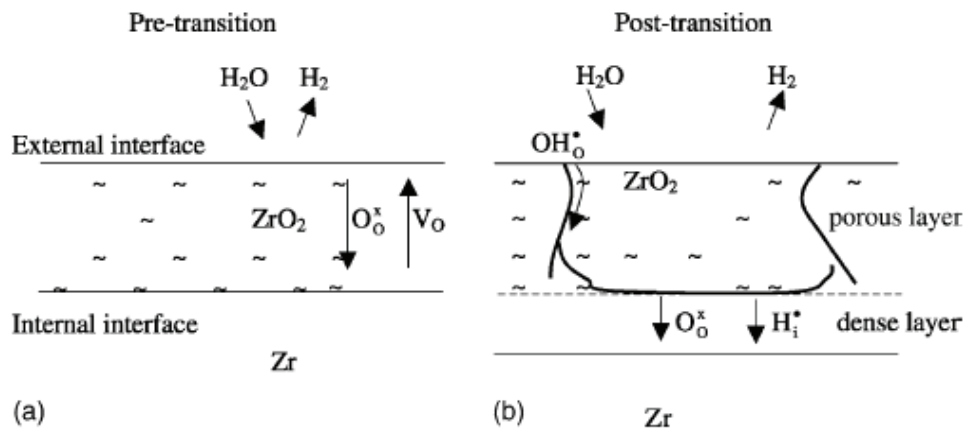
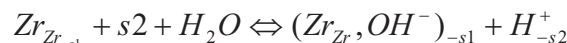


Figure I.20 : Description schématique des mécanismes d'oxydation du Zircaloy-4 sous basse pression de vapeur d'eau, aux stades (a) pré- et (b) post-transitoires [Tupin, 2003].

#### Mécanisme réactionnel d'oxydation de l'alliage Zr-1Nb sous haute pression de vapeur d'eau

Les travaux de [Tupin, 2005] menés à basse pression de vapeur d'eau sur l'alliage Zr-1Nb ont été repris et complétés à plus haute pression par [Dali, 2007] et basés sur de nouveaux résultats expérimentaux intimement liés à la ségrégation de niobium à l'extrême surface de la couche d'oxyde antérieurement observée par [Bossis, 1999] (cf. § C.2.2). Le mécanisme proposé se décompose en plusieurs étapes :

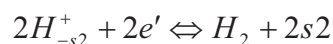
- (1) adsorption de la molécule de vapeur d'eau



- (2) enrichissement de la surface externe en niobium (qui va précipiter sous la forme de nodules  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

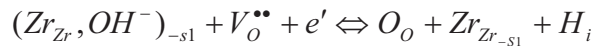


- (3) désorption d'hydrogène



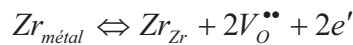
- (4) diffusion des ions hydroxydes dans la couche externe

(5) réaction à l'interface couche externe/couche interne



(6) diffusion des lacunes dans la couche interne

(7) réaction à l'interface interne



Avec, pour notation, s1 et s2 représentant respectivement des sites cationique et anionique.

### Mécanismes d'oxydation des alliages de zirconium sous eau liquide

Sous eau liquide, peu de mécanismes sont proposés dans la littérature. D'après E. Hillner, qui s'est davantage intéressé aux mécanismes de prise d'hydrogène des Zircalloys, l'espèce diffusante responsable de l'oxydation du métal serait l'oxygène  $O_o$ , en position normale dans le réseau de zircone [Hillner, 1964]. En revanche, d'autres travaux menés par [Fayette, 2006] sur les alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb, dans la continuité des travaux de [Tupin, 2003] et [Tupin, 2005], envisagent plutôt une diffusion des ions hydroxydes à travers le film d'oxyde. Par ailleurs, ces auteurs ont complété ces mécanismes en y intégrant les étapes élémentaires traduisant la prise d'hydrogène de ces alliages. Ainsi, nous avons choisi de dédier un paragraphe à cette problématique, au cours duquel seront présentés simultanément leurs mécanismes de corrosion et d'hydruration (cf. § I.D.3).

## C.4 Problématique en réacteur : changement de régime cinétique

Si l'on regarde de plus près le comportement des alliages de notre étude en réacteur, les résultats sont sans appel : il apparaît une accélération notable de la vitesse d'oxydation (d'un facteur 10 environ à 60 GWj/tU) du Zircaloy-4 (accélération dite « phase III ») par rapport à l'alliage Zr-1Nb qui, lui n'en présente aucune jusqu'à 70 Gwj/tU (performance qui paraît prometteuse en cas d'augmentation du taux de combustion) (figure I.21).

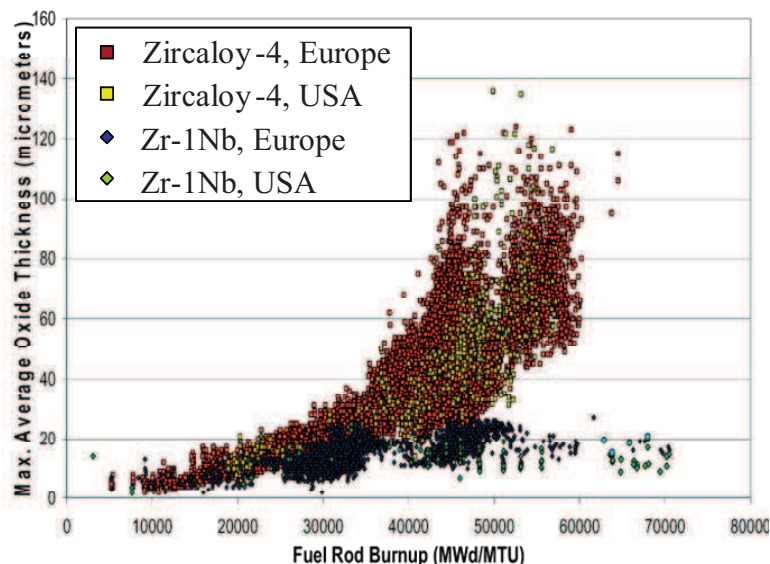


Figure I.21 : Comparaison des cinétiques de corrosion des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb dans différents REP [Garner, 2007].

Bien que les causes de cette accélération observée sur le Zircaloy-4 restent à ce jour encore incertaines, certaines propositions ont été faites. Par ordre d'importance, ces hypothèses sont les suivantes :

- **L'accumulation massive d'hydrures** sous la forme de rims sous l'interface métal/oxyde serait la cause principale de l'accélération constatée en réacteur. Cette hypothèse majeure, qui a suscité l'intérêt de cette étude, sera largement reprise et détaillée dans la partie E du présent chapitre ;
- **La teneur en étain** dans l'alliage semble avoir un effet de premier ordre sur la corrosion du Zircaloy-4 en réacteur, puisqu'au-delà d'une concentration critique, sa présence semble précipiter l'apparition de la phase III [Garzarolli, 1996a] [Garzarolli, 1996b] [Garde, 1994] [Bossis, 2005] ;
- **La dissolution des précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$**  sous irradiation pourrait également intervenir d'une manière significative [Barberis, 2002] [Iltis, 1996] ;
- **L'incorporation de lithium** dans la couche d'oxyde du Zircaloy-4 a également été constatée mais ne semble pas être suffisante pour être retenue unanimement comme facteur prépondérant de l'accélération phase III [Billot, 2002] [Bossis, 2005].

## C.5 Bilan

Dans cette partie, nous avons essayé d'expliquer de manière non-exhaustive le processus d'oxydation des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb en termes de cinétique et de microstructure. Hors réacteur, sur la base de tests d'oxydation faits en autoclave, nous avons pu identifier les points suivants :

- Sous eau, l'oxydation des alliages de zirconium est caractérisée par une cinétique sub-parabolique puis quasi-linéaire, ces deux régimes étant séparés par une transition que l'on peut attribuer à l'apparition d'un réseau de pores ou de fissures. Ils sont en outre fortement dépendants des paramètres métallurgiques et environnementaux ;
- Leur cinétique d'oxydation est étroitement liée à l'évolution de la microstructure de la couche d'oxyde qui se développe sur ces alliages : elle est majoritairement dense et adhérente en phase pré-transitoire alors qu'une couche externe poreuse apparaît en phase post-transitoire ;
- Certaines différences microstructurales entre la zircone formée sur le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-1Nb a été mise en évidence, le Zircaloy-4 présentant des grains colonnaires monocliniques de plus faible dimension et une proportion plus forte de grains équiaxes et quadratiques. Enfin, on note une ségrégation de niobium en surface extrême de la couche d'oxyde développée sur l'alliage Zr-1Nb, ségrégation dont nous ignorons actuellement l'impact sur le comportement du matériau en corrosion aqueuse.

Après plusieurs cycles passés en réacteur, le Zircaloy-4 présente une accélération drastique de sa cinétique d'oxydation, phénomène qui ne se produit pas sur l'alliage Zr-1Nb. Comme nous venons de l'expliquer, l'une des hypothèses majeures attribuées à l'accélération « phase III » reste la forte densité d'hydrures qui apparaît sous l'interface métal/oxyde au-delà d'un certain avancement. En effet, sous les fortes épaisseurs d'oxyde formées sur les gaines Zircaloy-4 irradiées sont généralement associées des concentrations massives d'hydrures qui n'apparaissent pas sur les gaines de Zr-1Nb corrodées dans des conditions analogues (figure I.22). Finalement, pour comprendre l'apparition de ces rims d'hydrures, il est nécessaire de s'intéresser, dans un premier temps, au mécanisme d'hydruration de ces alliages (partie D)

avant de se focaliser sur l'impact réel de ces hydrures sur leur cinétique de corrosion (partie E).

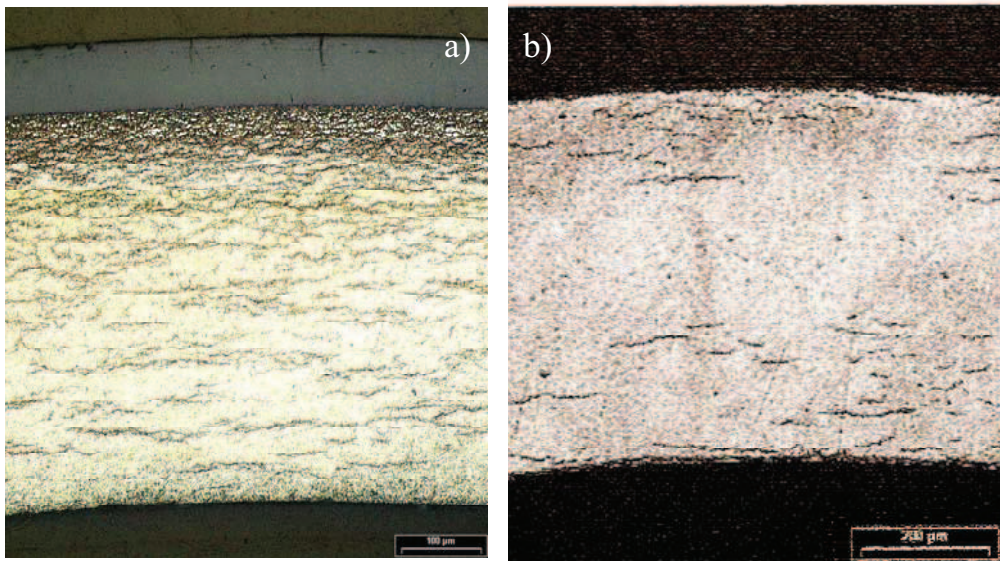


Figure I.22 : Coupes transversales d'un crayon de Zircaloy-4 (a) et d'un crayon de Zr-1Nb (b) oxydés 6 cycles en réacteur dans des conditions comparables [Bossis, 2005].

## Partie D - L'hydruration du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb

### D.1 Prise d'hydrogène au cours de l'oxydation

#### D.1.1 Cinétiques de prise d'hydrogène

La cinétique d'hydruration des alliages de zirconium est liée à celle de l'oxydation et ne peut être déduite directement de la prise de masse. La quantité d'hydrogène absorbée par un alliage au cours de son oxydation est souvent déterminée par fusion, méthode qui permet de recueillir l'hydrogène sous forme gazeuse. Pour chaque alliage, on détermine sa fraction d'hydrogène absorbée (FHA) comme étant le rapport :

$$\frac{n(H_2)_{\text{absorbée}}}{n(H_2)_{\text{théorique}}}$$

$n(H_2)_{\text{théorique}}$  étant la quantité théorique d'hydrogène qui serait produite lors de la réaction d'oxydation du zirconium (cf § C.1) et déterminée à partir de l'épaisseur d'oxyde.

En conditions REP, la fraction d'hydrogène absorbée (FHA) est variable selon les alliages et souvent comprise entre 15 et 20% pour le Zircaloy-4 et entre 10 et 15% pour l'alliage Zr-1Nb [Kammenzind, 1996] [Bossis, 2005].

J. Thomazet et L. Fayette se sont intéressés à la prise d'hydrogène des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb dans des conditions similaires à celles de notre étude (corrosion à 360°C sous eau, dans une chimie proche du milieu REP) [Thomazet, 2005] [Fayette, 2006]. D'après la figure I.23a, les cinétiques de corrosion et d'hydruration du Zircaloy-4 apparaissent étroitement

liées. En effet, en reportant l'évolution de la prise d'hydrogène avec celle de la prise de masse (figure I.23b), les auteurs ont constaté que la première présentait une évolution linéaire avec l'épaisseur de zircon, et ceci quelle que soit la vitesse de corrosion. Ceci tendrait à prouver que les mécanismes d'oxydation et de prise d'hydrogène sont corrélés.

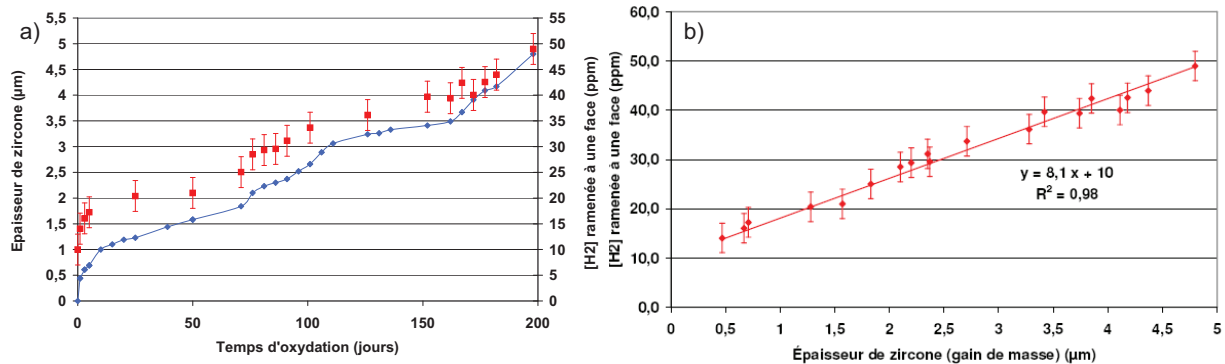


Figure I.23 : (a) Cinétiques de corrosion et d'hydruration du Zircaloy-4 en autoclave à 360°C dans 3,5 ppm de Li et 650 ppm de B. (b) Corrélation entre la quantité d'hydrogène absorbée et l'épaisseur d'oxyde formée. Notons qu'à l'état initial, la quantité d'hydrogène absorbée est non nulle (10 ppm massiques), ce qui signifie que la teneur nominale en hydrogène de l'alliage n'a probablement pas été déduite [Thomazet, 2005].

Les mêmes cinétiques ont été tracées pour l'alliage Zr-1Nb (figure I.24). On notera tout d'abord la vitesse de corrosion plus rapide du Zircaloy-4 comparée à celle du Zr-1Nb compte tenu des temps d'exposition nécessaires pour former une épaisseur d'oxyde analogue (200 jours suffisent pour former 5 µm d'oxyde dans un cas, et près du double dans le cas de l'alliage Zr-1Nb). Toutes proportions gardées, les auteurs suggèrent ici que la prise d'hydrogène est moins corrélée à la cinétique de corrosion de l'alliage, celle-ci se produisant essentiellement en début d'oxydation et au passage des transitions cinétiques.

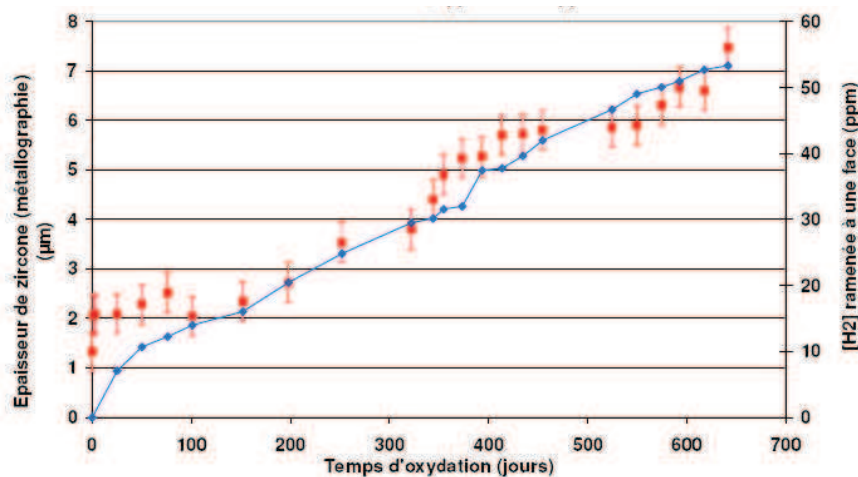


Figure I.24 : Cinétiques de corrosion et d'hydruration de l'alliage Zr-1Nb en autoclave à 360°C dans 3,5 ppm de Li et 650 ppm de B [Thomazet, 2005].

### D.1.2 Le rôle des précipités dans la prise d'hydrogène

En suivant les courbes de polarisation d'échantillons de zirconium oxydés dans un milieu de sels fondus, N. Ramasubramanian est parvenu, en suivant le transport des électrons dans la couche d'oxyde, à repérer les sites où la réduction des protons s'effectuait et à mettre en évidence le chemin privilégié emprunté par l'hydrogène pour atteindre l'interface métal/oxyde [Ramasubramanian, 1975]. Il a en effet démontré pour la famille des Zircalloys que le courant d'électrons nécessaire à la réduction des protons se situait préférentiellement au niveau des précipités intermétalliques riches en fer et chrome. En leur absence, comme c'est le cas pour les alliages au niobium, le flux électronique semble se répartir de façon homogène dans la masse de l'oxyde. Cette théorie a été reprise et confortée par les travaux de Y. Hatano qui a comparé la prise d'hydrogène sur des échantillons de Zircaloy-4 oxydés sous vapeur d'eau à 400°C contenant différentes tailles de précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  [Hatano, 1999].

Alors que B. Cox a synthétisé l'ensemble des études permettant d'apprécier l'impact des éléments d'addition sur la fraction d'hydrogène absorbé par les alliages de zirconium [Cox, 1976], G. Lelièvre a confirmé plus récemment ces hypothèses de court-circuits par les phases de Laves au cours de ses travaux de thèse sur les Zircalloys [Lelièvre, 1998]. Il a en effet observé le lien très étroit entre la répartition de l'hydrogène dans des couches d'oxyde développées sur des échantillons de Zircaloy-2 et Zircaloy-4 (avec précipités grossis par traitement thermique) oxydés sous vapeur d'eau (deutérée) à 400°C, et la présence de précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  dans ces couches. La figure I.25 présente une reconstitution d'images ioniques sur lesquelles on remarque nettement les courts-circuits privilégiés pour l'absorption du deutérium à travers l'oxyde dense, zones qui correspondent également aux précipités intermétalliques. Il observe d'ailleurs la présence préférentielle d'hydrides dans le métal à l'aplomb ou au voisinage de ces précipités.

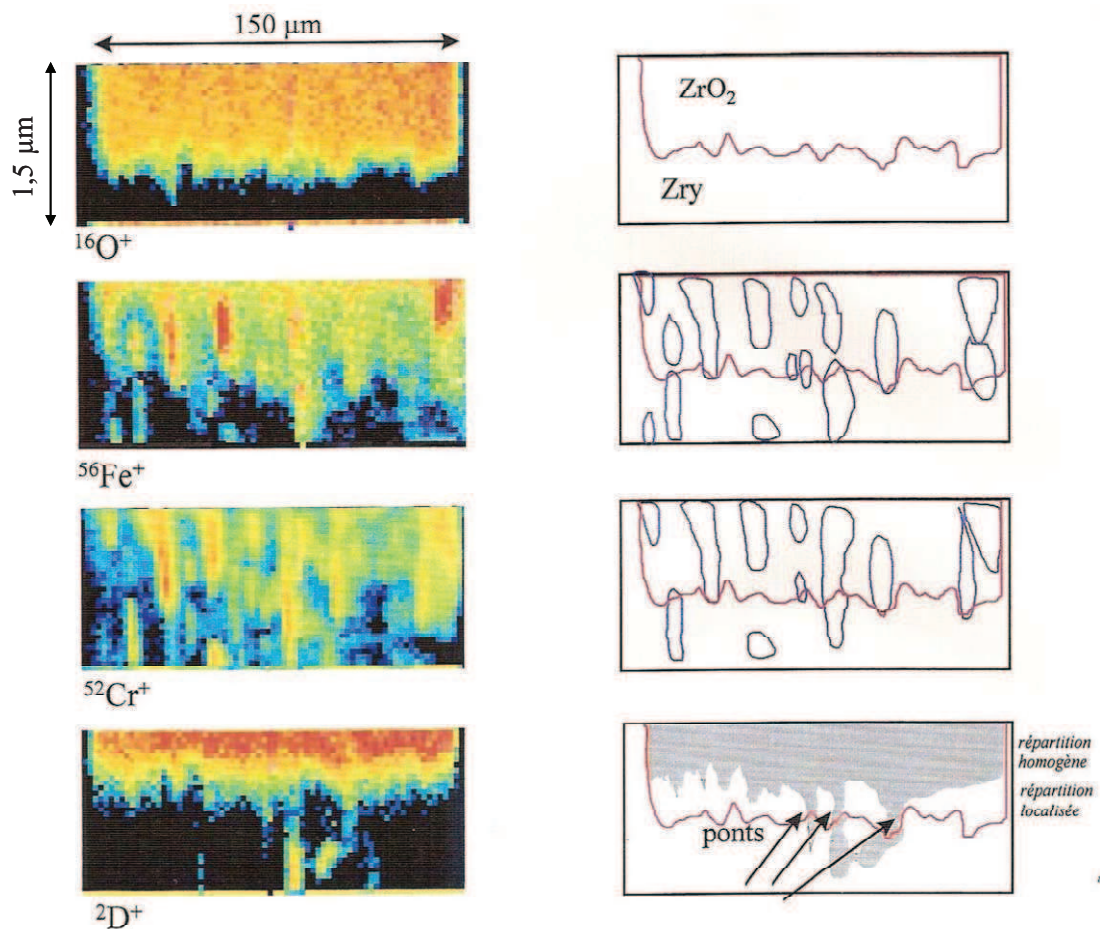


Figure I.25 : Coupe transverse de la reconstitution 3D d'images ioniques. On distingue la présence de chemins préférentiels pour le deutérium qui correspondent aux précipités intermétalliques [Lelièvre, 1998].

Concernant l'alliage Zr-1Nb, G. Lelièvre ne constate aucun lien entre la prise d'hydrogène de cet alliage (d'ailleurs très inférieure à celle du Zircaloy-4) et la présence des précipités  $\beta$ -Nb qui le compose [Lelièvre, 1998]. La faible quantité d'hydrogène décelée dans la partie externe de la couche amène l'auteur à penser qu'une importante quantité de l'hydrogène libéré par la réaction d'oxydation s'est recombinaison puis dégagée dans la vapeur. La réduction de l'eau se ferait, d'après l'auteur, à la surface de l'oxyde (ou des pores de la couche externe), ce qui diminuerait la probabilité d'absorption de l'hydrogène par le métal. Dans ce scénario, le niobium jouerait le rôle de fournisseur d'électrons (quand il est en position substitutionnelle dans le réseau de zircone). Une autre hypothèse avancée par l'auteur serait une recombinaison de l'hydrogène gazeux à la surface de l'oxyde favorisée par la présence de niobium, hypothèse d'autant plus possible qu'une forte concentration en niobium en surface extrême de la couche d'oxyde est avérée [Bossis, 1999] [Dali, 2007].

## D.2 L'hydrogène dans la zircone

### D.2.1 Répartition dans l'épaisseur de la couche d'oxyde

Dans le cadre de ses travaux de thèse, L. Aufore s'est attachée à étudier les mécanismes de transport de l'hydrogène dans l'alliage Zircaloy-4 lors de sa corrosion en eau pure, à 360°C [Aufore, 1997]. Au moyen d'essais d'échange isotopique en eau lourde suivis d'analyses SIMS sur des couches d'oxydes pré-transitoires et post-transitoires, une dépendance étroite a pu être mise en évidence entre les profils de diffusion de H et D avec le stade d'oxydation et la morphologie de la couche d'oxyde. En effet, le suivi du profil H/D a permis de découpler le mécanisme de transport du deutérium entre les différentes sous-couches d'oxyde (figure I.26). Trois zones ont notamment été identifiées : une couche externe poreuse, dans laquelle l'échange isotopique avec H est total, une couche interne dense, dans laquelle la diffusion de D se fait plus lentement, par diffusion en volume et aux joints de grains, et une zone intermédiaire mal identifiée dans laquelle le rapport H/D diminue avec le temps d'échange et où est supposée, d'après l'auteur, l'existence simultanée d'un gradient de porosité et, par conséquent, d'un phénomène mixte d'échange et de diffusion.

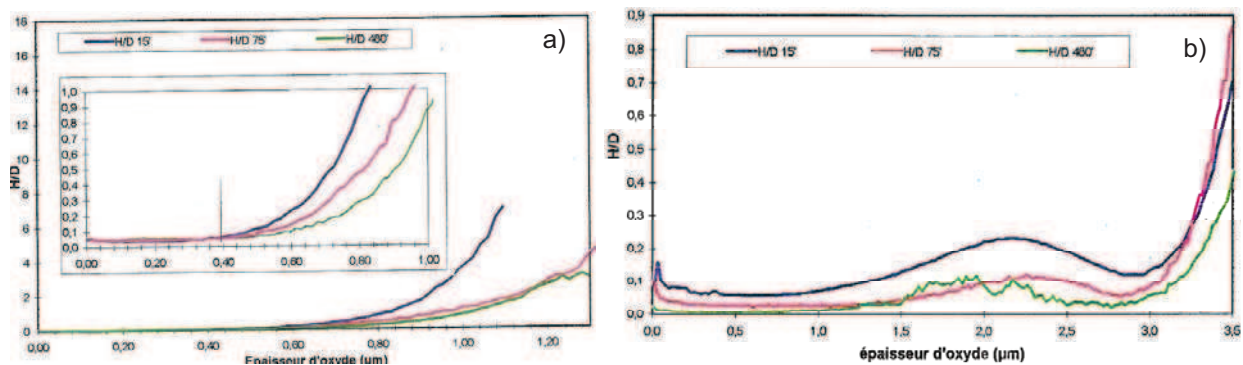


Figure I.26 : Suivi du rapport H/D après 15, 75 et 480 minutes d'échange isotopique en eau lourde de couches d'oxyde pré-transitoire (a) et post-transitoire (b) formées sur du Zircaloy-4 corrodé en eau pure à 360°C. D'après [Aufore, 1997].

Une étude similaire a été menée sur des couches d'oxydes formées sur l'alliage Zircaloy-4 à 360°C dans 10 ppm de lithium et 650 ppm de bore [Fayette, 2006]. Les profils d'hydrogène restitués au SIMS font état, pour les couches pré-transitoires, d'une diffusion de l'hydrogène au travers d'une couche dense. Au passage de la transition, la teneur en hydrogène est assimilée à un plateau. La quasi-disparition de la couche dense est corrélée à un accroissement de la vitesse d'oxydation et de la prise d'hydrogène. Enfin, les couches post-transitoires présentent des teneurs importantes et homogènes en hydrogène dans la couche poreuse, puis un profil de diffusion dans la couche dense, dont l'épaisseur semble varier en fonction du stade de la cinétique d'oxydation. Dans les mêmes conditions expérimentales de chimie et de température, l'étude de l'alliage Zr-1Nb oxydé en pré-transition a mis en évidence une couche dense plus épaisse que sur le Zircaloy-4 ainsi que des teneurs en hydrogène nettement plus faibles, notamment aux interfaces externe et intermédiaire (couche externe/couche interne). Finalement, les auteurs suggèrent une réduction de l'eau de préférence à l'interface externe, justifiant de ce fait une quantité moins importante d'espèces hydrogénées incorporées dans l'oxyde. Cette hypothèse permettrait de justifier, pour des couches de faible épaisseur, une prise d'hydrogène plus faible pour l'alliage Zr-1Nb.

Les études que nous avons citées ici mettent en évidence une diffusion rapide des espèces H et/ou D dans une couche d'oxyde externe poreuse et une diffusion plus difficile, se faisant *a priori* en volume et aux joints de grains, dans une couche interne plus dense.

Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a encore porté sur le suivi simultané des espèces hydrogénées D/H et OH/OD ( $^{16}\text{O}$  et/ou  $^{18}\text{O}$ ) en fonction du temps d'oxydation et du temps d'échange de telle sorte que l'identification claire des espèces impliquées dans la prise d'hydrogène sous eau du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb soit permise.

### D.2.2 Diffusion des espèces hydrogénées au sein du réseau de zircone

En s'appuyant sur la technique d'implantation d'hydrogène, D. Khatamian a déterminé le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des couches d'oxyde denses de 1  $\mu\text{m}$  développées sous air au-delà de 400°C sur des échantillons de Zr pur et de Zr-2.5Nb [Khatamian, 1989]. Les échantillons ont subi, après implantation ionique, un traitement thermique à différentes températures et pendant différentes durées afin de suivre l'évolution du pic d'hydrogène au cœur de la couche d'oxyde. D'après les résultats obtenus, l'auteur détermine le coefficient de diffusion de l'hydrogène sous forme d'une loi d'Arrhenius différente selon l'alliage étudié :

$$\text{Sur du Zr pur : } D = 1,13 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-100100}{RT}\right) \text{ (en m}^2\text{/s)}$$

$$\text{Sur du Zr-2.5Nb : } D = 3,05 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{-53700}{RT}\right) \text{ (en m}^2\text{/s)}$$

Ces résultats mettent en évidence une diffusion accrue de l'hydrogène dans les couches d'oxyde formées sur du Zr-2.5Nb par rapport au Zr pur, sans que cela puisse être expliqué par l'auteur. Bien que ces relations restent cohérentes avec la littérature, elles peuvent tout de même se voir reprocher leur manque de représentativité due au dommage causé dans le réseau d'oxyde au voisinage du pic d'implantation ionique.

Dans une étude plus récente, D. Khatamian a étudié la diffusion de l'hydrogène dans les couches d'oxyde de 2  $\mu\text{m}$  environ formées sous eau à 360°C sur du Zircaloy-2 et sur des alliages à différentes teneurs en Nb (15 et 20% en masse) après implantation ionique [Khatamian, 1997]. Les lois de diffusion associées à ces deux alliages sont présentées ci-dessous :

$$\text{Sur du Zr-20Nb : } D = 2,6 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-149916}{RT}\right) \text{ (en m}^2\text{/s) (phases } \alpha, \beta, \omega\text{-Zr et/ou } \beta\text{-Nb)}$$

$$\text{Sur du Zr-15Nb : } D = 1,99 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{-89459}{RT}\right) \text{ (en m}^2\text{/s) (phase } \beta\text{-Zr)}$$

$$\text{Sur du Zircaloy-2 : } D = 2,76 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-114841}{RT}\right) \text{ (en m}^2\text{/s) avec } R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Enfin, sur la base des résultats de [Aufore, 1997], le transport de l'hydrogène dans des films d'oxyde de Zircaloy-4 formés sous eau pure à 355°C se ferait selon deux modes :

- Dans la partie externe de l'oxyde : un régime de diffusion du deutérium dans un milieu poreux (le coefficient de diffusion associé n'a pas été calculé dans ce cas) ;
- Dans la partie interne de l'oxyde : un régime de diffusion mixte dans un milieu dense en volume et aux joints de grains. L'application par l'auteur du modèle de Fisher a permis la

détermination, pour une température de 355°C, des coefficients de diffusion associés à ces deux contributions et qui sont respectivement de  $5.10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s et  $5.10^{-18}$  cm<sup>3</sup>/s (produit de D' et  $\delta$ , largeur moyenne des joints de grains).

Soulignons toutefois que ces essais d'échange isotopique ont été réalisés dans un autoclave dont les temps de montée (150 minutes) et de descente en température (seules les 10 minutes nécessaires pour passer de 355°C à 300°C sont spécifiées) ne sont pas négligeables devant les temps de plateaux isothermes (15, 75, et 480 minutes) et que, par conséquent, les coefficients de diffusion calculés ici sont probablement surestimés.

Les valeurs des coefficients de diffusion estimés par les différents auteurs pour une température de 360°C, sur le zirconium pur, le Zircaloy-2, le Zircaloy-4 et les alliages Zr-xNb avec x = 2,5, 15, et 20, sont regroupées dans le tableau I.3.

Alliage	Oxyde pré-formé	Détermination de D	D à 360°C	Auteur
Zr	Sous air à 450°C	implantation + TT sous air [500-700°C]	$6,2.10^{-17}$ cm <sup>2</sup> /s	[Khatamian, 1989]
Zircaloy-2	sous eau à 360°C	implantation + TT sous air à 400°C	$9,2.10^{-15}$ cm <sup>2</sup> /s	[Khatamian, 1997]
Zr-20Nb	sous eau à 360°C	implantation + TT sous air à 400°C	$1,1.10^{-14}$ cm <sup>2</sup> /s	[Khatamian, 1997]
Zr-15Nb	sous eau à 360°C	implantation + TT sous air à 400°C	$8,3.10^{-14}$ cm <sup>2</sup> /s	[Khatamian, 1997]
Zr-2.5Nb	Sous air à 400°C	implantation + TT sous air [300-500°C]	$1,1.10^{-13}$ cm <sup>2</sup> /s	[Khatamian, 1989]
Zircaloy-4	sous eau à 360°C	marquage isotopique (D <sub>2</sub> O) à 355°C	$1.10^{-12}$ cm <sup>2</sup> /s	[Aufore, 1997]

Tableau I.3 : Coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans des films d'oxyde formés sur différents alliages de zirconium.

### D.3 Mécanismes de prise d'hydrogène au cours de l'oxydation

A la lumière des résultats qui ont été exposés ci-dessus, de nombreux auteurs ont proposé des mécanismes d'hydruration des alliages de zirconium en général, et du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en particulier, en s'appuyant sur :

- ✓ les liens existant entre les cinétiques de corrosion et d'hydruration de ces alliages (parties C.1 et D.1) ;
- ✓ l'évolution de la microstructure de la zircone au cours de l'oxydation (partie C.4) ;
- ✓ les profils de répartition de l'hydrogène dans la couche d'oxyde (partie D.3.1) ;
- ✓ ainsi que les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans cette couche d'oxyde (partie D.3.2).

Les mécanismes doivent permettre de préciser plusieurs points :

- ✓ les lieux de dissociation et de réduction de l'eau ;
- ✓ le mécanisme de transport de l'hydrogène dans l'oxyde ;
- ✓ la forme sous laquelle diffuse l'hydrogène.

Grâce à ses travaux de recherche, L. Aufore apporte un élément de réponse concernant le mécanisme de transport de l'hydrogène dans l'oxyde, du moins pour le Zircaloy-4, au cours de son oxydation sous eau pure à 360°C [Aufore, 1997]. Le mécanisme d'hydruration proposé par l'auteur prend en compte les cinétiques d'oxydation et d'hydruration de l'alliage, les profils de répartition de l'hydrogène (ou deutérium) dans les différentes parties de la couche d'oxyde, ainsi que l'évolution associée de sa microstructure :

- Dans les premiers stades de l'oxydation, la couche d'oxyde présentant une forte proportion de grains équiaxes de faible cohésion intergranulaire et les phases de Laves jouant un rôle majeur de court-circuit à ces faibles épaisseurs de film, la prise d'hydrogène est très élevée, et serait régie par des réactions interfaciales ;
- Dans la phase pré-transitoire d'oxydation, l'hydrogène pénètre rapidement dans la partie poreuse du film alors que sa diffusion est plus lente dans la partie dense (forte cohésion de grains majoritairement colonnaires), couche dont l'épaisseur croît continûment. La diffusion de l'hydrogène se ferait ici en volume et aux joints de grains. La cinétique d'hydruration est donc plus lente à ce stade de l'oxydation ;
- Au passage de la transition cinétique, la couche dense se dégraderait fortement et de nombreux défauts (fissures, pores) apparaîtraient dans la couche restante, ceci provoquant une augmentation importante de la prise d'hydrogène de l'alliage. A ce stade, on détecte la présence de nombreux grains équiaxes alors que la nouvelle couche dense se reforme ;
- Enfin, dans la phase post-transitoire de l'oxydation, on retrouve une couche dense à travers laquelle le transport de l'hydrogène se fait difficilement en volume et aux joints de grains, et une couche poreuse épaisse, à travers laquelle l'hydrogène pénètre très rapidement. Notons que la prise d'hydrogène est plus rapide dans cette couche dense qu'en phase pré-transitoire, signe qu'elle est moins protectrice, et que la présence d'une accumulation de l'hydrogène à l'interface couche poreuse/couche dense, certainement due à la présence de nombreux défauts dans la couche poreuse (pores et fissures), est relevée.

Sur la base des cinétiques de corrosion et d'hydruration que L. Fayette a déterminées sur les alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb et leur évolution avec différents paramètres métallurgiques et environnementaux, l'auteur propose deux mécanismes d'hydruration propres à chacun des deux alliages [Fayette, 2006].

Concernant l'alliage Zircaloy-4, l'auteur de cette étude propose un mécanisme d'hydruration se déclinant en plusieurs étapes :

- Pénétration de l'eau dans la couche poreuse perméable à l'hydrogène ;
- Dissociation de l'eau à l'interface couche poreuse/couche dense et réduction d'une partie de l'hydrogène sous forme de dihydrogène gazeux ;
- Diffusion d'une espèce hydrogénée (proposée sous la forme  $\text{OH}_2^{\cdot}$ ) dans la couche dense, dont le moteur est le gradient de concentration ;
- Pénétration de l'hydrogène dans le métal via les précipités  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  qui jouent le rôle de court-circuit lorsqu'ils sont localisés à l'interface métal/oxyde.

Comme évoqué dans la partie D.2.1, la moindre prise d'hydrogène de l'alliage Zr-1Nb serait justifiée, d'après [Fayette, 2006], par une dissociation des molécules d'eau à une interface plus externe que sur le Zircaloy-4. Le mécanisme ainsi proposé se décompose de la manière suivante :

- Dissociation et réduction de l'eau à l'interface externe, avec plus de recombinaisons que pour le Zircaloy-4 pour lequel la conductivité électronique est plus faible ;
- Transport de l'espèce hydrogénée dans la partie restante de la couche poreuse ;

- Diffusion de l'espèce hydrogénée dans la couche dense.

A travers ces mécanismes, les auteurs proposent, pour chacun des deux alliages, un élément de réponse quant au lieu de dissociation de l'eau et de réduction d'hydrogène sous la forme de dihydrogène. Néanmoins, cela suppose pour le Zircaloy-4 que cette libération d'hydrogène se produit au sein même de la couche d'oxyde et qu'il peut diffuser sous sa forme moléculaire de l'interface où la réduction a eu lieu jusque dans le milieu, hypothèse qui reste à confirmer.

Enfin, citons les travaux de E. Hillner qui propose un mécanisme d'absorption de l'hydrogène dans les Zircaloy oxydés en milieu aqueux [Hillner, 1964]. Pour commencer, ce mécanisme part du postulat que l'oxydation de ces alliages se fait par diffusion anionique de l'oxygène et qu'un flux de lacunes et d'électrons progresse de l'interface métal/oxyde vers la surface externe oxyde/eau. Grâce aux lacunes anioniques et aux électrons présents en surface externe de l'oxyde, l'hydrogène va pouvoir s'adsorber et diffuser dans la couche selon le mécanisme suivant :

- Dissociation de la molécule d'eau à la surface externe eau/oxyde avec incorporation des ions oxygène dans les lacunes anioniques et réduction des protons par les électrons ;
- Recombinaison des atomes d'hydrogène en molécules gazeuses et/ou absorption dans les lacunes anioniques ;
- Diffusion de l'hydrogène atomique de lacune en lacune. La diffusion de site interstitiel en site interstitiel est également envisagée.

Le schéma de principe de ce mécanisme est présenté dans la figure I.27 ci-dessous :

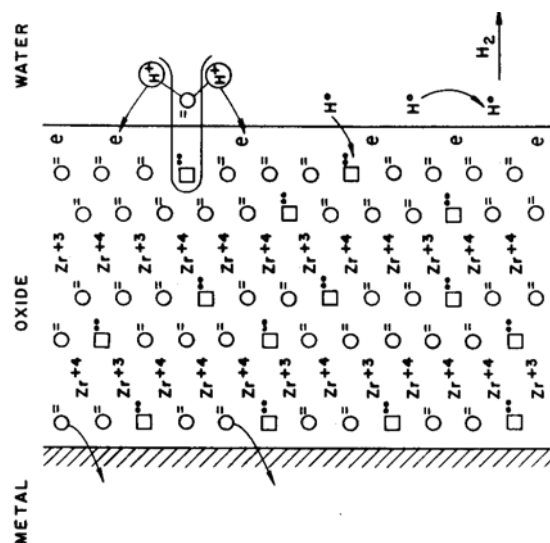


Figure I.27 : Schéma du mécanisme de prise d'hydrogène des Zircaloy en milieu aqueux d'après [Hillner, 1964].

Notons que l'auteur part du principe que l'absorption d'hydrogène se fait par la dissociation de la molécule d'eau, et non pas par la libération d'hydrogène gazeux comme produit de la réaction d'oxydation.

## D.4 Bilan

D'après les études que nous avons citées dans cette partie, nous pouvons tirer certains éléments de réponse concernant la compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène sur les alliages de zirconium. En particulier, nous retiendrons les points suivants :

### **Sur les lieux de dissociation et de réduction de l'eau**

Dans le cas de la corrosion du Zircaloy-4 sous eau, alors que E. Hillner avance l'hypothèse d'une dissociation de l'eau et une recombinaison sous la forme de dihydrogène gazeux à l'interface externe eau/oxyde [Hillner, 1964], L. Fayette propose une dissociation et une recombinaison localisées plus précisément à l'interface couche poreuse/couche dense [Fayette, 2006]. Pour l'alliage Zr-1Nb, en revanche, L. Fayette suggère plutôt une dissociation de l'eau et un dégagement d'hydrogène plus en surface, à l'interface externe [Fayette, 2006], qui serait assisté par la présence du niobium ségrégué en surface [Bossis, 1999], de manière à pouvoir justifier une prise d'hydrogène plus faible que le Zircaloy-4.

### **Sur le mécanisme de transport des espèces hydrogénées dans la couche d'oxyde**

Sur ce point, certains auteurs proposent une diffusion rapide de l'hydrogène dans la partie externe de la couche, qui serait plus poreuse pour le Zircaloy-4 que pour l'alliage Zr-1Nb [Aufore, 1997] [Fayette, 2006], et une diffusion plus lente en volume et aux joints de grains [Aufore, 1997] dans la partie interne plus dense de la couche, celle-ci étant visiblement plus épaisse sur l'alliage Zr-1Nb [Fayette, 2006]. Une diffusion en volume de l'hydrogène en position lacunaire (et éventuellement interstitielle) est proposée par [Hillner, 1964].

### **Sur la nature des espèces participant à la prise d'hydrogène des alliages de zirconium**

Dans le cas de la corrosion sous eau des Zircaloys, E. Hillner suggère une diffusion de l'hydrogène sous sa forme atomique [Hillner, 1964]. Plus spécifiquement, dans le cas de la corrosion sous eau du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb, L. Fayette envisage plutôt la possibilité d'une diffusion de l'hydrogène sous la forme de groupes hydroxyles  $\text{OH}^-$  sans que cela ait pu encore être expérimentalement prouvé [Fayette, 2006].

### **Sur le rôle des précipités dans la prise d'hydrogène**

Bien que sur les autres points nous n'ayons aucune certitude, il n'est en revanche plus à démontrer que les précipités  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  sont également des lieux de réduction privilégiés dans la prise d'hydrogène des alliages Zircaloy-4 ; la démonstration la plus probante ayant été faite par [Lelièvre, 1998]. Cependant, en ce qui concerne les précipités  $\beta$ -Nb présents dans l'alliage Zr-1Nb, nous ne possédons aucun résultat qui permette d'identifier clairement le rôle éventuel qu'ils pourraient jouer dans la moindre prise d'hydrogène de ces alliages.

Avant de conclure sur cette partie, nous pouvons citer B. Cox qui reprend et fait l'analyse critique des hypothèses avancées par ses pairs concernant les mécanismes supposés de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en milieu aqueux et sous vapeur d'eau [Cox, 1999b]. D'après l'auteur, les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les couches d'oxyde établis sur des échantillons pré-oxydés puis exposés à un environnement d'hydrogène gazeux ne seraient pas représentatifs car seraient biaisés par la dissolution de l'oxyde dans le métal lors du passage en atmosphère hydrogénée.

Ainsi, retenons que les informations que nous avons relevées ici, et qui se contredisent parfois, ne sont que des pistes de réflexion auxquelles il est nécessaire de s'intéresser davantage pour éclaircir les différents points que nous avons soulevés et qui sont

indispensables à la détermination sans équivoque des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion.

## Partie E - Impact des hydrures sur l'oxydation

Dans cette partie, nous revenons sur le phénomène particulier observé en réacteur qui suscite depuis plusieurs années l'intérêt de nombreux chercheurs et industriels. En effet, sur les gaines de Zircaloy-4 irradiées en REP, deux singularités sont constatées :

- En fin de vie, après le retrait de l'assemblage combustible usagé, on note aux endroits qui ont été les plus exposés et donc les plus chauds de l'assemblage, des zones de fortes épaisseurs de couches d'oxyde (pouvant avoisiner les 100  $\mu\text{m}$  à hauts burns-up) mais aussi des zones d'écaillage de la couche d'oxyde sous lesquelles peuvent se trouver des rims très denses et très épais d'hydrures (cf. figure I.2) ;
- En parallèle, le suivi des cinétiques de corrosion de ces gaines met en relief l'apparition d'une phase accélérée au cours de laquelle les épaisseurs maximales des couches d'oxyde augmentent fortement avec le taux de combustion (cf. figure I.21).

L'intégrité des crayons étant menacée pour les raisons précédemment décrites, l'alliage Zr-1Nb a été développé et se comporte tout à fait différemment dans les mêmes conditions d'exploitation que le Zircaloy-4. En effet, alors qu'aucune accélération « phase III » n'est observée, les teneurs en hydrogène absorbées par les gaines de Zr-1Nb restent sous la limite de solubilité en température et de ce fait, aucun hydrure ne précipite en fonctionnement.

A la lumière de ces observations, de nombreux auteurs se sont intéressés au lien qui pouvait exister entre la précipitation massive d'hydrures et le comportement en corrosion des alliages de zirconium en général, et du Zircaloy-4 en particulier. Dans la suite de cette partie, nous allons passer en revue les études apportant des éléments de réponse à cette problématique et qui permettent de confirmer ou d'infirmer la validité de cette hypothèse. Pour ce faire, nous évoquerons les points suivants :

- ✓ Quel est le comportement des hydrures en situation de corrosion proche des conditions REP ?
- ✓ Au moment de leur précipitation, quel est l'impact des hydrures sur le réseau métallique des alliages de zirconium ?
- ✓ Au cours de l'oxydation, quelle influence les hydrures peuvent-ils avoir sur la couche d'oxyde en formation ?

### E.1 Comportement des hydrures en situation de corrosion

Y. S. Kim a observé des gaines de Zircaloy-4 irradiées en REP et est parvenu à mettre en évidence une différence de comportement entre deux d'entre elles ayant été irradiées 2 cycles et dont l'une était saine et l'autre défectueuse [Kim, 1994]. En effet, cette dernière, qui présentait une couche d'oxyde 5 fois supérieure à la gaine saine (50  $\mu\text{m}$  contre 10  $\mu\text{m}$ ), révélait un rim d'hydrures très dense sous l'interface M/O avec des teneurs en hydrogène comprises entre 1295 et 1520 ppm. D'après l'auteur, ceci tendrait à prouver qu'une fois l'hydrogène précipité massivement dans la gaine, sa vitesse d'oxydation s'en voit accélérée, contrairement à celle d'une gaine saine irradiée dans les mêmes conditions. Pour expliquer ce phénomène d'accélération constaté en réacteur, une des hypothèses avancées par [Kim, 1994] serait celle d'une oxydation plus rapide des hydrures comparée à la matrice  $\alpha$ -Zr.

Au cours de ses travaux, A. M. Garde a étudié l'oxydation d'échantillons de Zircaloy-4 préhydrurés par voie gazeuse et vierges sous eau à 360°C. Ses résultats montrent, après 122 jours d'exposition sous eau, un gain de masse 1,7 fois plus important pour les échantillons préhydrurés à 600 ppm par rapport aux échantillons référence [Garde, 1991]. En revanche, cet effet semble moins marqué sous vapeur d'eau. Pour compléter l'interprétation de ce phénomène d'accélération, A. M. Garde a étudié l'influence de certains paramètres [Garde, 1994]. En particulier, il n'a relevé aucun effet de la température ou de la fraction d'hydrogène absorbé sur l'accélération de la cinétique d'oxydation. En revanche, il a noté un effet important des densité, taille, orientation et distribution des hydrures précipités sous l'interface M/O (influencées par la composition et l'historique de fabrication de l'alliage).

T. Kido a également étudié le comportement en corrosion sous eau (360°C) d'échantillons de Zircaloy-4 vierges et pré-hydrurés par voie gazeuse (teneurs comprises entre 1180 et 2300 ppm) [Kido, 1993]. La figure I.28 montre très nettement l'effet défavorable de la teneur en hydrogène sur le comportement en corrosion de l'alliage Zircaloy-4. D'une manière générale, une accélération conséquente de la cinétique d'oxydation est observée pour les échantillons pré-hydrurés entre 600 et 1000 ppm. Enfin, cette étude montre qu'il n'existe pas de corrélation entre la fraction d'hydrogène absorbé et la teneur initiale en hydrogène présente dans l'échantillon avant oxydation.

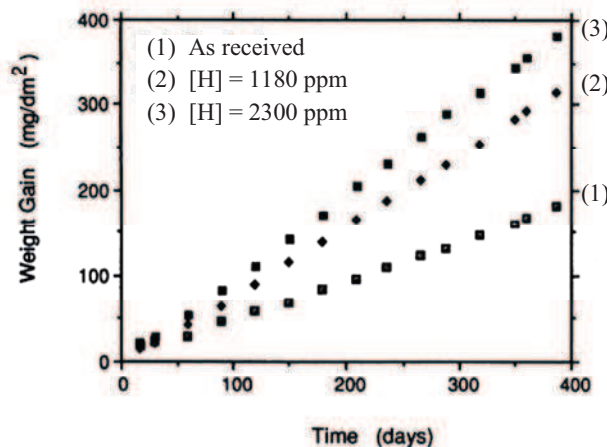


Figure I.28 : Comparaison de la prise de masse d'échantillons de Zircaloy-4 avec différentes teneurs en hydrogène corrodés sous eau à 360°C [Kido, 1993].

L. Fayette a étudié l'impact de l'hydrogène sur la corrosion des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb en oxydant des échantillons vierges et préhydrurés par voie cathodique à différentes teneurs en hydrogène (répartition hétérogène dans l'épaisseur, concentrée en surface), puis oxydés à différentes températures [Fayette, 2003] [Fayette, 2004]. Alors que les vitesses d'oxydation du Zircaloy-4 sont très sensibles à la teneur initiale en hydrogène, celles-ci étant d'autant plus rapides que les teneurs chargées sont importantes (jusqu'à 2,6 fois plus rapides en phase pré-transitoire), l'auteur note que cette influence n'existe pas sur les échantillons de Zr-1Nb. En revanche, les FHA sont comparables pour les deux alliages (de 12 à 20% pour le Zircaloy-4 contre 16% pour le Zr-1Nb), valeurs qui semblent indépendantes de la teneur initiale en hydrogène, comme l'ont constaté d'autres auteurs comme [Garde, 1991] et [Kido, 1993]. Finalement, ces résultats laissent penser que dans le cas du Zircaloy-4 hydruré, la croissance de l'oxyde serait contrôlée par la diffusion des lacunes, dont on sait que la concentration est régie par l'interface interne et donc probablement dépendante de la quantité d'hydrures présents dans le métal. En revanche, les observations faites sur l'alliage Zr-1Nb suggèrent une

croissance contrôlée par un mécanisme différent pour cet alliage, non affecté par la teneur en hydrogène à l'interface métal/oxyde.

## E.2 Influence des hydrures sur le réseau métallique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, A. M. Garde a mis en évidence une cinétique de corrosion plus rapide des échantillons pré-hydrurés par voie gazeuse (teneurs supérieures à 400 ppm) par rapport aux échantillons référence ne contenant que 15 ppm d'hydrogène environ [Garde, 1991]. Pour expliquer ce phénomène, l'auteur propose le mécanisme suivant : la fracture des hydrures présents à l'interface métal/oxyde provoque une perte de cohérence avec le réseau de la zircone, rendant par conséquent la couche barrière moins protectrice. Finalement, les espèces oxydantes et hydrogénées y trouvent une voie d'accès privilégiée vers le métal, favorisant ainsi l'aggravation du processus de corrosion. En ce sens, A. M. Garde et T. Kido ont mis en évidence la présence préférentielle des hydrures en regard des avancées du front d'oxydation, ce qui tendrait à démontrer qu'ils sont associés à une diffusion accrue de l'oxygène dans le métal sous-jacent (figure I.29) [Garde, 1991] [Kido, 1993].

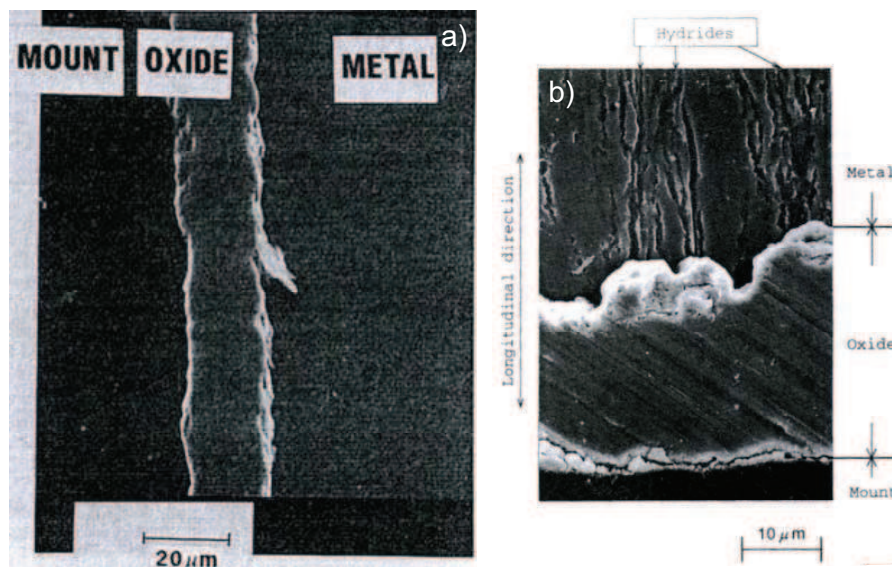


Figure I.29 : Images SEM de l'interface métal/oxyde montrant la pénétration préférentielle de l'oxyde dans le métal sous-jacent, au niveau d'hydrures, d'après (a) [Garde, 1991] et (b) [Kido, 1993].

Enfin, citons les travaux de Y. S. Kim qui a effectué des tests de corrosion en eau à 360°C et en vapeur à 400°C sur des sections de tubes radiales (RS), transverses (TS), et longitudinales (LS) (encadré au bas de la figure I.30) pré-hydrurés et non pré-hydrurés de Zr-2.5Nb [Kim, 2002]. La figure I.30 met en évidence une accélération significative de la vitesse de corrosion sur la section longitudinale initialement pré-hydrurée par rapport à cette même section étudiée dans son état brut d'origine. Par conséquent, cette section serait celle qui serait la plus perturbée par la précipitation des hydrures dans le tube au cours du chargement en hydrogène. D'après l'auteur, cette accélération résulterait d'une distorsion de réseau au niveau microscopique et de fortes contraintes résiduelles de traction atteignant 400 MPa au niveau macroscopique, qui affecteraient la cohérence de réseau entre le métal et l'oxyde. Néanmoins,

l'auteur n'a pas pu établir de corrélation quantitative entre le degré de distorsion de réseau et l'accélération de la corrosion de ces alliages de Zr.

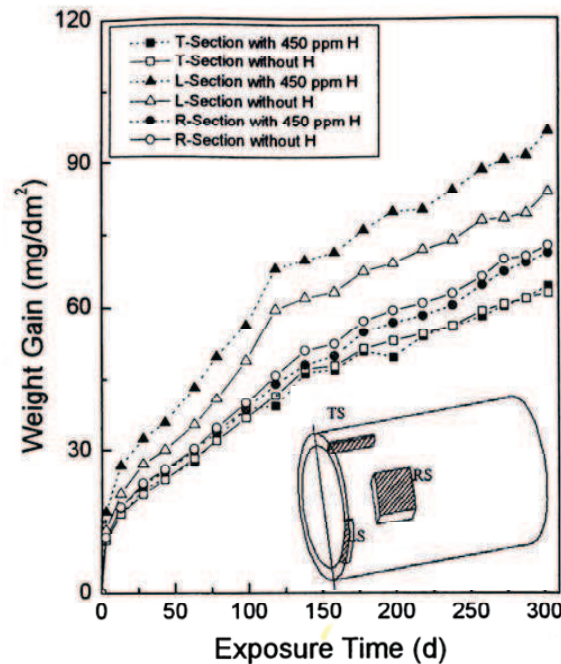


Figure I.30 : Prise de masse lors de la corrosion sous eau à 350°C des trois sections planes TS (transverses), RS (radiales) et LS (longitudinales) contenant ou non 450 ppm d'hydrogène [Kim, 2002].

### E.3 Influence des hydrures sur la couche d'oxyde

M. Blat s'est intéressée au rôle des hydrures sur la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 [Blat, 1996]. Les échantillons, à l'état détendu, ont tout d'abord été pré-hydrurés à différentes teneurs en hydrogène par voie cathodique et gazeuse, puis oxydés avec des échantillons référence sur différentes durées dans un autoclave statique sous vapeur d'eau, à 400°C et 10,3 MPa. Les suivis de prise de masse confirment le rôle délétère des hydrures sur les cinétiques d'oxydation post-transitoires. Cet effet augmente avec la teneur initiale en hydrogène et est plus important dans le cas d'un chargement cathodique, particulièrement lorsqu'une couche dense d'hydrures est observée sous l'interface métal/oxyde (figure I.31). Finalement, une hypothèse est envisagée par l'auteur : celle d'une modification par les hydrures (sous forme de couche dense ou non) des propriétés de la couche barrière, en termes de propriétés de transports et/ou de modification de sa morphologie. Cette éventualité reste néanmoins à confirmer.

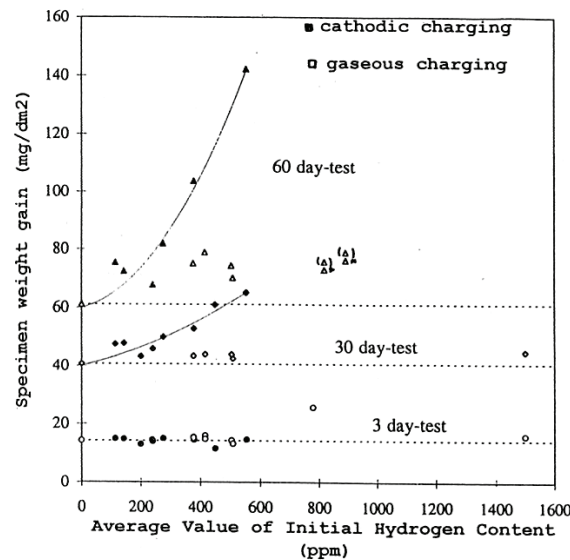


Figure I.31 : Influence de la teneur initiale en hydrogène sur la prise de masse du Zircaloy-4 oxydé à 400°C sous vapeur d'eau. D'après [Blat, 1996].

D'après [Blat, 2000], quel que soit le milieu d'oxydation considéré (eau primaire, air, eau lourde), les observations réalisées au MET sur des échantillons référence et chargés par voie cathodique ne soutiennent pas l'hypothèse selon laquelle la précipitation d'hydrures modifierait significativement la nucléation des cristallites de zircon au niveau de la couche barrière. En revanche, une modification à une échelle plus fine que celle du MET n'est pas à exclure. Par ailleurs, concernant l'hypothèse d'une dégradation des propriétés de la couche barrière, les analyses SIMS effectuées sur les échantillons ayant subi une accélération de la cinétique d'oxydation prouveraient qu'une couche barrière existe toujours en fin d'oxydation. Néanmoins, sur ces échantillons, une densité plus importante et une périodicité plus faible des fissures ont été constatées. Bien que ces fissures puissent expliquer une progression plus rapide des espèces oxydantes, il est cependant difficile de déterminer si elles sont la cause ou la conséquence de l'accélération de la vitesse de corrosion.

M. Oskarsson a étudié la cinétique pré-transitoire d'oxydation du Zircaloy-4 pré-hydruré (par voie gazeuse) puis corrodé en vapeur d'eau à 400°C et 10 MPa. Trois teneurs en hydrogène ont été étudiées : 5 ppm (référence), 200 ppm (début de la précipitation) et 500 ppm (apparition d'un rim d'hydrures) [Oskarsson, 2001]. L'ensemble des investigations menées conduit à la conclusion suivante : la vitesse d'oxydation (en régime pré-transitoire) est indépendante de la composition de la matrice, qu'il s'agisse d'un alliage de zirconium pur, d'un alliage avec de l'hydrogène dissous, d'un mélange alliage/hydrures ou d'une surface massive d'hydrures (vérification faite d'après les phases cristallines en présence, la morphologie et la porosité de l'oxyde). L'hypothèse formulée par l'auteur est donc la suivante : l'accélération observée après de longs temps d'exposition pourrait être la conséquence d'un effet combiné de la précipitation des hydrures et de la rugosité d'interface.

Dans le paragraphe E.2, nous avons cité les travaux de [Kim, 1994] portant sur des gaines saines et défectueuses (fortement oxydées et hydrurées) de Zircaloy-4 irradiées en réacteur. Pour expliquer l'accélération observée de la cinétique de corrosion, outre la première hypothèse formulée par l'auteur qui consiste à envisager une oxydation plus rapide des hydrures par rapport à la matrice de zirconium, ce dernier propose le mécanisme suivant : par leur présence, les hydrures permettraient le relâchement des contraintes de traction dans le

métal, donc les contraintes de compression dans l'oxyde en équilibre mécanique avec le métal. Sachant que ces dernières sont indispensables à la stabilisation de la zirconite quadratique, les hydrures favoriseraient la transformation quadratique → monoclinique, générant ainsi un ensemble de défauts (macles, microfissures, pores) qui rendent la couche barrière d'autant moins protectrice qu'il y a d'hydrures précipités.

D'après [Fayette, 2003] et [Fayette, 2004], la présence de l'hydrogène dans le métal, qu'elle soit sous forme de rim ou non, ne remet pas en question la nature stratifiée de la couche d'oxyde, aussi bien sur le Zircaloy-4 que sur l'alliage Zr-1Nb. En revanche, la teneur initiale en hydrogène semble avoir un impact sur l'épaisseur de transition du Zircaloy-4 (elle passe de 1,75  $\mu\text{m}$  à 1,2  $\mu\text{m}$  en présence d'un rim d'hydrures) (figure I.32) alors qu'elle n'en présente pas sur l'alliage Zr-1Nb (épaisseur moyenne de 3,1  $\mu\text{m}$ ).

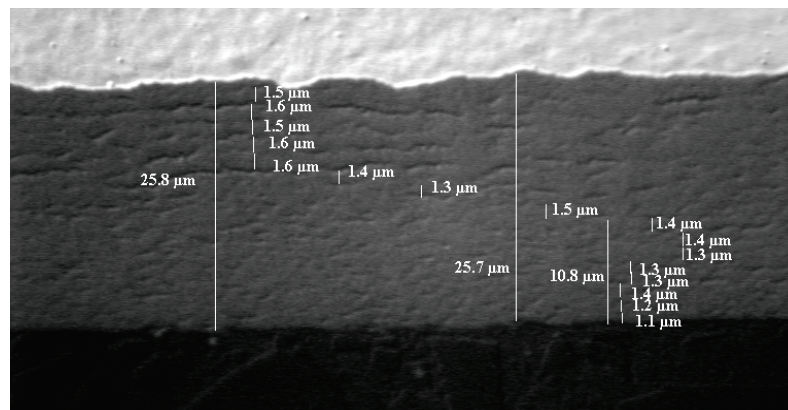


Figure I.32 : Cliché MEB présentant la mesure des épaisseurs inter-strates sur une couche d'oxyde formée sous eau à 360°C sur un échantillon de Zircaloy-4 pré-chargé cathodiquement (présence d'un rim) avec 540 ppm d'hydrogène. A noter la moyenne plus faible de l'épaisseur inter-strate sur les 10  $\mu\text{m}$  externes correspondant à la consommation du rim d'hydrures initial [Fayette, 2003].

Enfin, dans le cadre de cette même étude, des dosages en hydrogène effectués après abrasion de la couche d'oxyde montrent que pour les deux alliages, le rim d'hydrures issu du pré-chargement cathodique est remis en solution dans l'épaisseur de la gaine au cours de son oxydation. Cette observation tendrait à prouver que la consommation du rim s'accompagne d'une diffusion de l'hydrogène vers le métal sous-jacent ; celui-ci ne serait donc ni piégé dans la couche d'oxyde, ni relâché vers le milieu oxydant. Ce dernier point reste néanmoins une hypothèse à confirmer par des essais complémentaires.

## E.4 Bilan et hypothèses avancées

De nombreux auteurs se sont intéressés au rôle potentiel joué par les hydrures sur la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium. Que leurs expériences aient été réalisées en réacteur ou en autoclave sur des échantillons pré-hydrurés, la majorité de ces auteurs s'accordent à dire que l'accélération de la cinétique d'oxydation est intimement liée à la précipitation massive d'hydrures sous l'interface métal/oxyde. Le tableau I.4 présenté ci-dessous reprend les principaux résultats qui vont dans le sens d'une corrélation étroite entre la présence massive des hydrures dans le métal et l'accélération de la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium.

Auteurs	Conditions expérimentales (matériaux, chargement en H, milieu, T, P)	Résultats
[Garde, 1991]	Zy-4, voie gazeuse (426 à 825 ppm), oxydation en autoclave sous eau (360°C) et vapeur (400°C)	Sous eau : Gain $\Delta W$ x1,7 pour $H_o=600$ ppm après 122 jours d'exposition ; effet moins marqué sous vapeur
[Kido, 1993]	Zy-4, voie gazeuse (120 à 3150 ppm), oxydation en autoclave sous eau, (360°C, 190 bars)	Gain $\Delta W$ x2,2 pour $H_o=3000$ ppm après 350 jours d'exposition
[Kim, 1994]	Zy-4, essais en réacteur	Observation de rims d'hydrures (1295 à 1520 ppm) sous des couches d'oxydes "défectueuses"
[Blat, 1996], [Blat, 2000]	Zy-4, voies cathodique (<400ppm) et gazeuse (400 à 1000 ppm), oxydation en autoclave sous vapeur d'eau (400°C) et eau (360°C)	Voie cathodique : Gain $\Delta W$ x2,3 pour $H_o=555$ ppm après 60 jours d'exposition (vapeur d'eau) ; effet moins marqué par voie gazeuse
[Kim, 2002]	Zr-2.5Nb, voie cathodique (450ppm), essais en autoclave sous eau (350°C) et vapeur (400°C)	Corrosion accélérée dans les plans les plus dilatés/distordus par les hydrures
[Oskarsson, 2001]	Zy-2, voie gazeuse (200 et 500 ppm), essais en autoclave sous vapeur d'eau, (400°C, 10 bars)	La présence seule d'hydrures n'explique pas l'accélération de l'oxydation en phase pré-transitoire
[Fayette, 2003], [Fayette, 2004]	Zy-4 et Zr-1Nb, voie cathodique (<540ppm), essais en autoclave, (chimies B/Li, 340, 350 et 360°C)	Zy-4 : Gain $\Delta W$ x1,6 pour $H_o=540$ ppm après 750 jours d'exposition ; Zr-1Nb : Pas d'effet.

Tableau I.4: Récapitulatif des hypothèses portant sur l'impact des hydrures sur l'oxydation des alliages de Zr.  $H_o$  = teneurs initiales en hydrogène.

Enfin, en guise d'interprétation des résultats obtenus, les différents auteurs cités ci-dessus ont proposé différentes hypothèses que nous avons choisi de rassembler ici :

#### Hypothèses cristallographiques :

- La précipitation d'hydrures modifierait la nucléation des cristallites de zircon au niveau de la couche barrière [Blat, 2000] ;
- La précipitation d'hydrures massifs sous l'interface M/O entraînerait une modification à une échelle plus fine que le MET de la morphologie de la couche d'oxyde [Blat, 2000] ;
- La cohérence de réseau entre le métal et l'oxyde gouverne la résistance à la corrosion des alliages de Zr [Garde, 1991] [Kim, 2002] et serait affectée par la présence des hydrures ;
- Les hydrures relâcheraient indirectement les contraintes de compression dans l'oxyde et favoriseraient donc la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique, générant ainsi un ensemble de pores qui rendent la couche barrière d'autant moins protectrice qu'il y a d'hydrures précipités sous l'interface M/O [Kim, 1994] ;

#### Hypothèse cinétique :

- L'oxydation des hydrures serait plus rapide que celle de  $\alpha$ -Zr [Kim, 1994] [Oskarsson, 2001] [Blat, 1996] ;

#### Hypothèse physico-chimique :

- La précipitation d'hydrures massifs sous l'interface M/O entraînerait une dégradation des propriétés de la couche barrière [Blat, 2000] ;

#### Hypothèses mécaniques :

- La précipitation d'hydrures provoquerait la rupture mécanique de la couche d'oxyde [Kim, 2002] ;

- L'accélération de la vitesse de corrosion pourrait être la conséquence d'une fracture des hydrures précipités sous l'interface M/O [Garde, 1991] ;
- L'accélération observée après de longs temps d'exposition pourrait être la conséquence d'un effet combiné de la précipitation des hydrures et de la rugosité d'interface [Oskarsson, 2001] ;
- A une échelle plus globale, une dégradation des propriétés mécaniques de la couche d'oxyde est envisagée (densité et périodicité des fissures) [Blat, 2000] [Fayette, 2003] [Fayette, 2004].

Bien que l'influence des hydrures sur le processus d'oxydation du Zircaloy-4 soit clairement démontrée hors réacteur sur des échantillons pré-chargés en hydrogène, la diversité des hypothèses avancées et le manque de certitude nous contraignent à reconnaître qu'aucun mécanisme ne permet à ce jour d'expliquer pleinement la cause de l'accélération de la cinétique de corrosion du Zircaloy-4 observée en réacteur.

## Partie F - Bilan et objectifs de l'étude

A la lumière des éléments que nous avons rapportés dans cette revue bibliographique, nous avons pu révéler le lien étroit qui existe entre l'oxydation et l'hydruration des alliages de zirconium, notamment en ce qui concerne le Zircaloy-4, alliage pour lequel de nombreuses études attribuent un impact direct des hydrures sur la vitesse de corrosion. De plus, concernant l'alliage Zr-1Nb, l'absence d'accélération de la vitesse de corrosion en réacteur ainsi que de rims d'hydrures sous l'interface métal/oxyde est à l'origine de l'hypothèse selon laquelle la précipitation massive d'hydrures serait à l'origine de l'accélération « phase III » observée sur le Zircaloy-4. Néanmoins, pour comprendre le meilleur comportement de l'alliage Zr-1Nb face à cette hydruration, il est nécessaire de s'intéresser aux mécanismes qui gouvernent la prise d'hydrogène de ces deux alliages ainsi qu'à l'impact des hydrures sur leur comportement en corrosion. Or à ce sujet, de nombreuses questions restent encore sujettes à débat. En particulier, bien que la vitesse d'oxydation accrue du Zircaloy-4 hydruré soit bien établie, nous ignorons la contribution propre des hydrures dans ces cinétiques et nous n'avons aucune certitude concernant les phénomènes qui sont à l'origine de cette accélération : d'ailleurs, en présence d'hydrogène, nous disposons de peu de données sur le transport de l'oxygène dans la zircone et dans la matrice métallique. De même, en amont, plusieurs hypothèses ont été proposées pour décrire les mécanismes de transport de l'hydrogène à travers la zircone, sans qu'aucune d'entre elles ne nous permette d'explicitement la différence de sensibilité des deux alliages face à la prise d'hydrogène ; la très grande disparité relevée entre les différentes estimations de coefficients de diffusion en témoigne.

Dans ce cadre, les objectifs de ce travail sont d'apporter des éléments de réponse à ces problématiques. En particulier :

1. Déterminer pour chaque alliage la nature des espèces diffusantes impliquées dans leur prise d'hydrogène et le chemin qu'elles empruntent à travers le film d'oxyde ;
2. Identifier l'influence des hydrures sur la diffusion de l'oxygène (dans la zircone et dans la matrice) et sur la microstructure des oxydes formés ;
3. Confirmer la remise en solution du rim d'hydrures dans le métal au cours de l'oxydation et déterminer le comportement en corrosion des hydrures.

La démarche expérimentale mise en place pour répondre à ces objectifs fait l'objet de la première partie du chapitre qui suit.

*Chapitre II : Description de la  
démarche et des conditions  
expérimentales de l'étude*

Ce chapitre décrit la démarche expérimentale qui a été choisie pour répondre aux différentes problématiques de cette étude. Pour chaque axe de recherche, les objectifs sont exposés et les matériaux associés présentés. La partie suivante détaille les techniques d'hydruration adoptées pour la préparation des éprouvettes destinées à être corrodées et comparées aux alliages de référence. Les protocoles d'oxydation sont évoqués en troisième partie. Enfin, les différentes techniques d'analyse et de caractérisation font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

## Partie A : Démarche expérimentale de l'étude et matériaux associés

### A.1 Axe I : Mécanismes de prise d'hydrogène

L'objectif de ce premier axe de recherche consiste à déterminer les mécanismes de prise d'hydrogène à travers les couches d'oxyde formées sur les alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb au cours de leur corrosion dans un milieu proche de celui du circuit primaire des REP. Dans ce cadre, deux problématiques majeures guideront nos investigations :

- ✓ Quelles sont les zones réactionnelles régissant le transport de l'hydrogène à travers la zircone ?
- ✓ Sous quelle forme se fait le transport des espèces responsables de la prise d'hydrogène de ces deux alliages ?

Plusieurs expérimentations et techniques d'analyse réalisées à partir d'échantillons oxydés de Zircaloy-4 et de Zr-1Nb pourront apporter des éléments de réponse à ces problématiques. Entre autres, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier va nous éclairer sur l'existence ou non de liaisons impliquant l'hydrogène dans la zircone, des analyses par microsonde nucléaire (ERDA) vont être menées afin de quantifier la teneur en hydrogène accumulée dans ces couches d'oxyde, alors qu'une campagne de marquage isotopique en eau lourde, associée à des analyses SIMS, va permettre l'accès aux profils et à la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers ces films de corrosion.

Les matériaux associés à ces expériences sont des éprouvettes plates issues de tôles laminées à froid ayant subi un traitement thermique final de recristallisation. Leur composition chimique est rappelée dans le tableau II.1.

Eléments d'alliage (%mass.)	Fe	Cr	Sn	Nb	O
Zircaloy-4	0,22	0,107	1,46		0,126
Zr-1Nb	0,035	0,005		1,03	0,13

*Tableau II.1 : Composition chimique des tôles de Zircaloy-4 et Zr-1Nb utilisées dans cette étude.*

Des attaques métallographiques réalisées dans une précédente étude par [Dali, 2007] sur les mêmes coulées ont permis de révéler la microstructure de ces alliages recristallisés.

### Le Zircaloy-4

La tôle dont sont issues les éprouvettes de cette étude (coulée n° 268938) a subi un traitement final de recuit à 700°C. Son épaisseur en fin de fabrication est de 0,425 mm. D'après le cliché observé ci-dessous (figure II.1), sa microstructure recristallisée présente des grains équiaxes et assez homogènes d'une taille moyenne de 9  $\mu\text{m}$ . L'analyse de la texture cristallographique de la tôle a été réalisée par Diffraction des Rayons X au Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (CEA/Saclay). Elle indique une orientation des plans de base à  $\pm 30^\circ$  par rapport à la normale à la tôle, et des plans prismatiques dont l'une des normales est colinéaire à la direction de laminage (figure II.2).

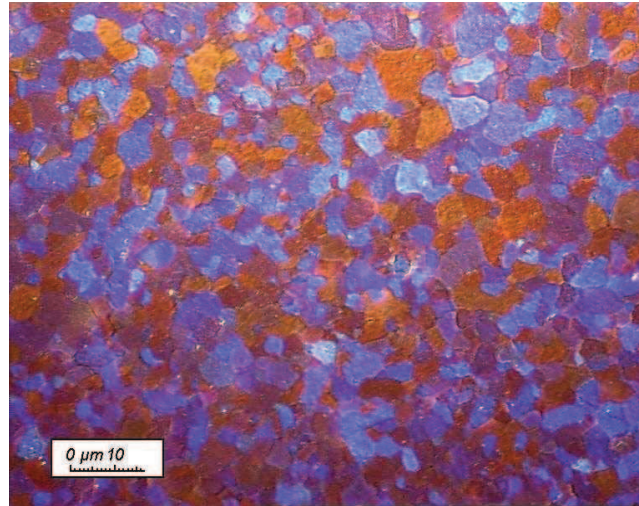


Figure II.1 : Micrographie obtenue au microscope optique sous lumière polarisée de l'alliage Zircaloy-4. D'après [Dali, 2007].

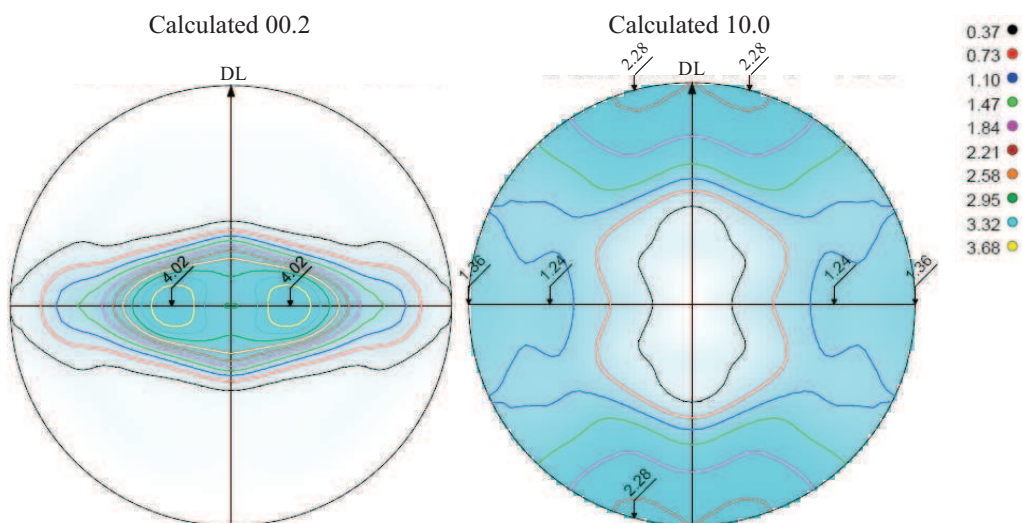


Figure II.2 : Figures de pôles (00.2) et (10.0) de la tôle de Zircaloy-4. DL = Direction de Laminage.

### L'alliage Zr-1Nb

La tôle utilisée (coulée n° 268938) pour prélever les éprouvettes de Zr-1Nb présente, après recuit final à 550°C, une épaisseur 0,425 mm. L'attaque métallographique a permis d'identifier une microstructure similaire à celle de l'alliage Zircaloy-4, avec une taille de grain moyenne de 5  $\mu\text{m}$  [Dali, 2007]. L'analyse par DRX a quant à elle révélé une texture proche de celle du Zircaloy-4, avec néanmoins une orientation plus marquée des plans prismatiques dont les normales sont majoritairement colinéaires à la direction de laminage de la tôle (figure II.3).

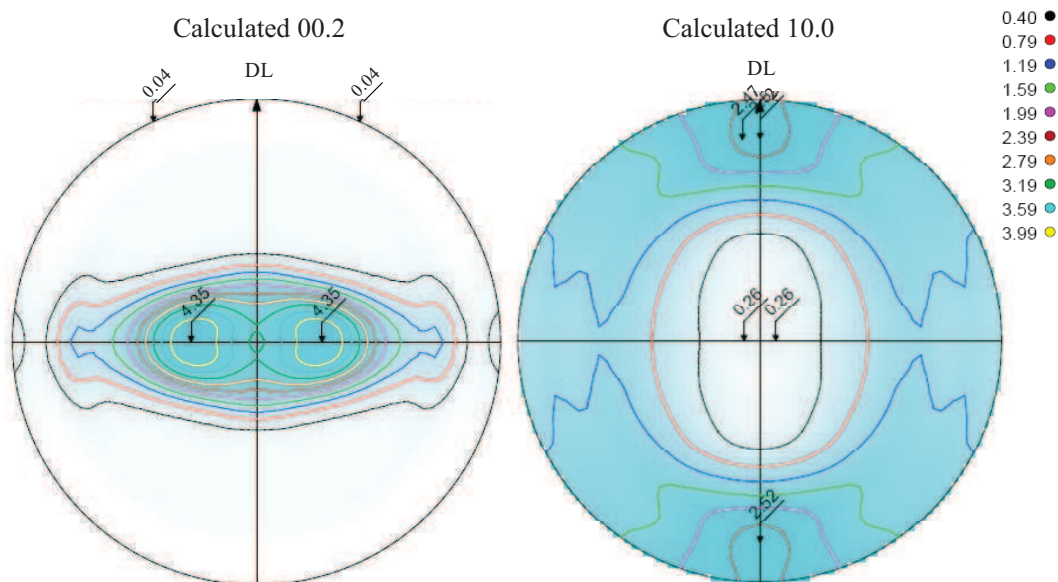


Figure II.3 : Figures de pôles (00.2) et (10.0) de la tôle Zr-1Nb. DL = Direction de Laminage.

## A.2 Axe II : Comportement sous corrosion des hydrures de zirconium

En réacteur, l'hydruration massive des gaines n'affectant généralement que les gaines de Zircaloy-4, cet axe de recherche portera essentiellement sur cet alliage. Néanmoins, avant de s'intéresser à l'impact que peuvent avoir les hydrures sur la corrosion des alliages de zirconium, il convient d'étudier le comportement propre de ces hydrures en situation de corrosion. Pour cela, des suivis cinétiques ex-situ et in-situ vont être réalisés à partir de coupons issus des tôles recristallisées de Zircaloy-4 présentées dans le §A.1, et pour lesquels trois états initiaux vont être comparés :

- ✓ Cinétique d'oxydation d'échantillons hydrurés massivement en hydrogène (hydruration décrite en partie C du présent chapitre) ;
- ✓ Cinétique d'oxydation d'échantillons hydrurés en surface via la technique de chargement cathodique en hydrogène (hydruration décrite en partie D du présent chapitre) ;
- ✓ Cinétique d'oxydation d'échantillons référence non hydrurés.

Par ailleurs, afin d'appréhender l'impact des éléments d'alliage sur la formation et la corrosion des hydrures de zirconium, cette étude sera complétée par une analyse cinétique à

partir de coupons de zirconium pur hydrurés massivement, dont la composition avant oxydation est indiquée dans le tableau II.2.

Éléments d'alliage (%mass.)	Fe	Cr	Sn	Nb	O
Zirconium (pur)	0,012	0,003	< 0,003	< 0,004	0,072

Tableau II.2 : Composition chimique de la tôle de zirconium pur.

La tôle utilisée pour prélever les éprouvettes de zirconium pur a subi un traitement thermique final de recristallisation à 580°C pendant 2h. L'attaque métallographique révèle une microstructure dont la taille des grains est proche de 16  $\mu\text{m}$  (figure II.4) [Dali, 2007].

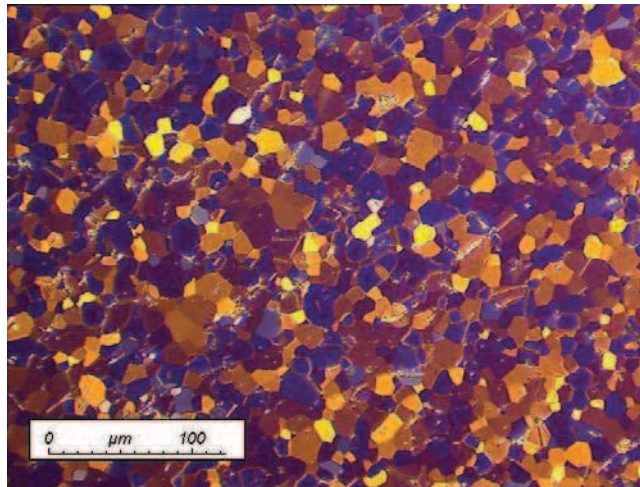


Figure II.4 : Micrographie obtenue au microscope optique sous lumière polarisée du zirconium pur. D'après [Dali, 2007].

### A.3 Axe III : Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4

Après leur précipitation dans la partie métallique du gainage combustible en service, les hydrures de zirconium sont suspectés d'avoir un impact de premier ordre sur la corrosion de l'alliage Zircaloy-4. En particulier, afin de mieux définir cette influence, la compréhension de cet axe de recherche va se décliner de la manière suivante :

- ✓ Identifier l'impact des hydrures sur la microstructure des oxydes formés ;
- ✓ Identifier l'impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans le métal ;
- ✓ Identifier l'impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans la zircone.

Pour étudier l'impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4, plusieurs caractérisations à différentes échelles vont être entreprises à partir d'éprouvettes oxydées dans des conditions REP dont l'état initial est hydruré par chargement cathodique, et comparées à des éprouvettes témoins. Le rayonnement synchrotron sera notamment utilisé en soutien à la microscopie électronique pour explorer localement les différentes phases cristallographiques de zircone, alors que des échanges isotopiques en oxygène 18 permettront d'apporter des éléments de réponse quant aux mécanismes de diffusion de l'oxygène à travers ce film de corrosion.

Concernant l'impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans le métal, des analyses EDX ont, entre autres, porté sur des lames minces hydrurées et témoins issues d'éprouvettes prélevées à partir d'un tube de gainage détendu dont les caractéristiques de fabrication et la composition chimique sont rassemblées dans le tableau II.3 :

Coulée	Lot	Eléments d'addition (% massique)					
		Sn	Fe	Cr	O	C (ppm)	Si (ppm)
269323	20852	1,3	0,2	0,1	0,12	140	90

Tableau II.3 : Composition chimique du tube détendu de Zircaloy-4 utilisé pour l'analyse EDX du gradient de dissolution de l'oxygène dans le métal.

Néanmoins, les limites rencontrées en microscopie électronique en transmission avec l'analyse EDX sur lames minces nous ont également orientées vers des expérimentations de dissolution de couches d'oxyde à partir de tubes détendus de Zircaloy-4 fournis par CEZUS et analysés à la microsonde électronique de Castaing. Les différentes caractéristiques de ces tubes sont décrites dans le tableau II.4 suivant :

Coulée	Lot	Référence	Eléments d'addition (% massique)					
			Sn	Fe	Cr	O	C (ppm)	Si (ppm)
268226	18757	584	1,3	0,2	0,1	0,13	139	94
266102	12671	U1115	1,3	0,2	0,1	0,13	149	103

Tableau II.4 : Composition chimique des tubes détendus de Zircaloy-4 utilisés pour l'analyse par microsonde de Castaing du gradient de dissolution de l'oxygène dans le métal.

## Partie B : Hydruration des éprouvettes

Pour hydrurer nos échantillons, deux techniques expérimentales ont été utilisées. La première, le chargement par voie gazeuse, est une technique qui consiste à placer l'échantillon dans un four sous atmosphère gazeuse hydrogénée puis le refroidir suffisamment lentement en vue d'y faire précipiter la phase hydrure  $\delta$  de manière homogène dans le volume du matériau. Néanmoins, cette technique ne rend pas fidèlement compte de l'état d'hydruration rencontré en réacteur. En effet, sous l'effet du gradient thermique au sein du crayon combustible, l'hydrogène vient s'accumuler et précipiter de manière hétérogène vers les régions métalliques les plus froides de la gaine, à savoir l'interface métal/oxyde. Ainsi, nous avons également opté pour la technique dite de « chargement cathodique » utilisée notamment par le groupe EDF [Blat, 1996].

### B.1 Hydruration par chargement cathodique

#### B.1.1 Description de la cellule électrochimique

Notre étude porte en partie sur l'influence que peuvent avoir les hydrures sur la corrosion des alliages de zirconium, et plus particulièrement du Zircaloy-4. A cette fin, il est utile de disposer d'échantillons contenant déjà une teneur significative en hydrogène, de manière à

pouvoir ensuite les corroder et mieux évaluer l'impact de ces hydrures sur la cinétique, la microstructure de l'oxyde, ou bien encore sur les mécanismes d'oxydation de l'alliage. Dans ce cadre, nous avons choisi d'hydrurer les éprouvettes par chargement cathodique. A la différence du chargement gazeux, cette technique s'opère à température ambiante, et se présente sous la forme d'un montage électrochimique composé de trois électrodes et utilisé en mode intensiostatique :

- ✓ Electrode de travail (WE) : échantillon de Zircaloy-4 à hydrurer (cathode)
- ✓ Contre-électrode (CE) : panier de Platine (anode)
- ✓ Electrode de référence (RE) : électrode Hg/HgSO<sub>4</sub> (sulfate mercurique)

La cellule de chargement, présentée dans la figure II.5, est intégrée dans le dispositif complet schématisé dans la figure II.6.

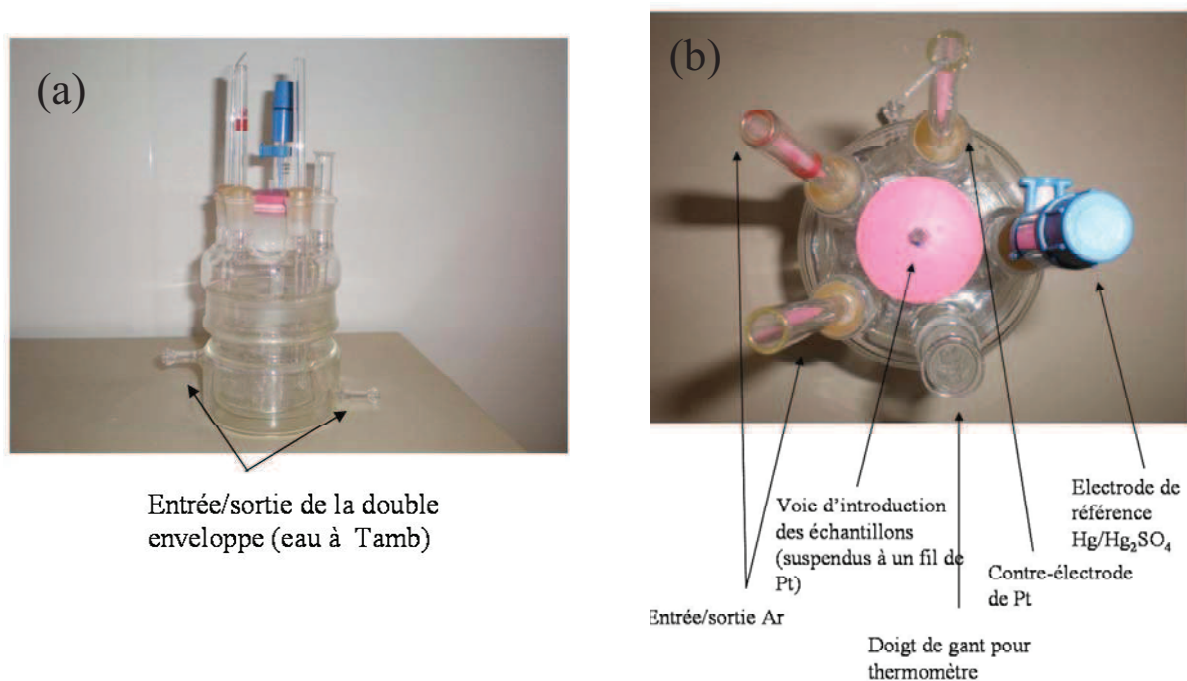


Figure II.5 : Cellule électrochimique de chargement cathodique.

(a) Vue de face  
(b) Vue de dessus

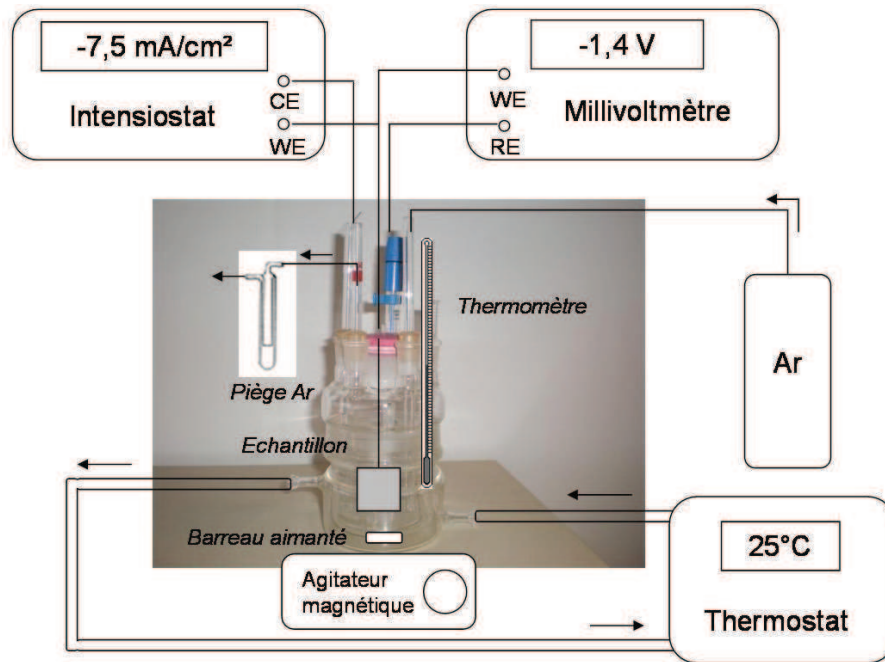
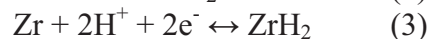
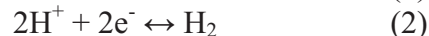
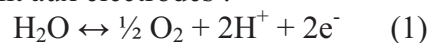


Figure II.6 : Schéma du dispositif de chargement cathodique en hydrogène.

Avant de charger en hydrogène les échantillons de Zircaloy-4, un traitement de décapage de quelques minutes à l'acide fluoronitrique (4% HF, 39% HNO<sub>3</sub>, eau) est réalisé afin de polir chimiquement la surface des coupons (initialement bruts de fabrication). L'épaisseur décapée est généralement comprise entre 10 et 20 μm par face. Les échantillons sont ensuite nettoyés avec de l'eau distillée puis placés dans un bac à ultra-sons. Une fois le décapage effectué, les échantillons, d'une surface moyenne de 4 cm<sup>2</sup>, sont immergés dans la cellule de chargement. Celle-ci contient une solution désaérée d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration 0,5 M. Pour chasser un maximum d'oxygène dissous dans la solution, un bullage d'argon est assuré au préalable et de manière continue tout au long de la durée des chargements. Pour favoriser la réduction des protons, une densité de courant cathodique de -7,5 mA/cm<sup>2</sup> est imposée entre l'électrode de travail et la contre-électrode pendant une durée de 98h, et ceci au moyen d'un intensiostat. Le suivi de l'évolution du potentiel de l'électrode de travail est rendu possible grâce à un millivoltmètre relié à l'électrode de référence. Lors de l'essai, différentes réactions électro-chimiques se produisent aux électrodes :



A l'anode, l'oxydation de l'eau génère la production d'oxygène (1), alors qu'à la cathode, deux réactions électro-chimiques entrent en compétition : la libération d'hydrogène gazeux (2) et la formation des hydrides de zirconium à la surface des coupons (3).

### B.1.2 Validation du dispositif : caractérisation des échantillons hydrurés

#### Estimation de la teneur en hydrogène

Après la phase de chargement cathodique, en vue de quantifier la teneur massique en hydrogène contenue dans les échantillons, des mesures de prise de masse ont été effectuées avec une balance METTLER AE240 de précision 10<sup>-5</sup> g, ce qui correspond à la dizaine de

ppm. Pour confirmer les concentrations déduites, certains échantillons ont également subi un dosage par fusion, au moyen d'un analyseur Strohleim de type H-MAT 2500. Trois dosages successifs ont été réalisés à partir d'un même coupon en vue d'estimer la dispersion de la mesure : celle-ci est de 20%. La figure II.7 reporte sur un même graphique les teneurs obtenues par dosage et par prise de masse, et fait état d'une corrélation très proche entre les deux techniques de mesure (fonction linéaire de pente unitaire). Le dosage par fusion étant une méthode d'analyse destructive, les mesures par prise de masse peuvent donc être considérées comme satisfaisantes et seront ainsi privilégiées par la suite.

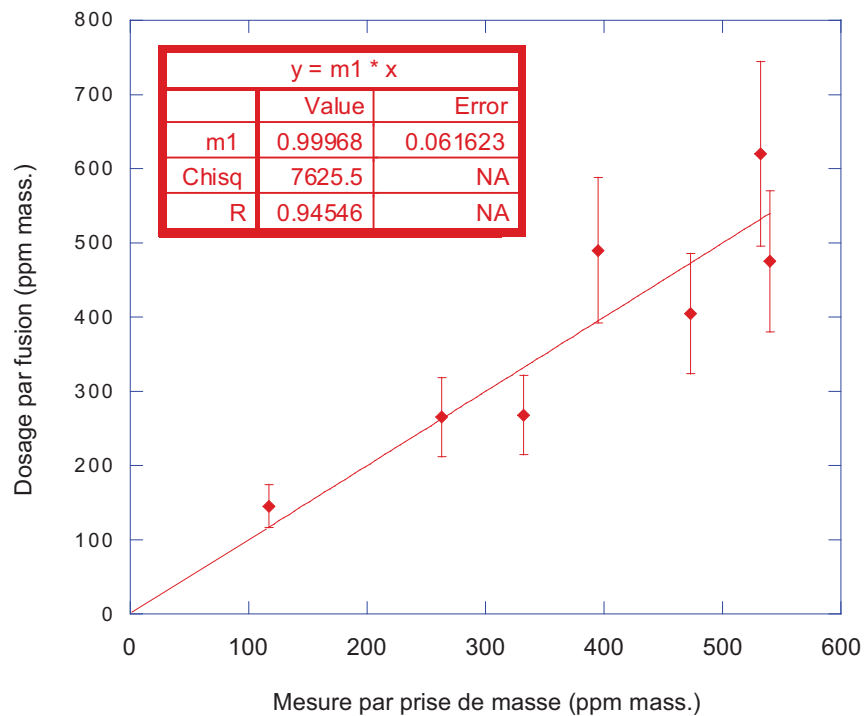


Figure II.7 : Mesures des teneurs en hydrogène après chargement cathodique – Corrélation entre le dosage par fusion et la mesure par prise de masse.

#### Caractérisation et identification de la phase hydrure précipitée

Les échantillons chargés cathodiquement en hydrogène ont été caractérisés en vue de mieux identifier la phase hydrurée précipitée. Les observations MEB sont présentées en figure II.8. Pour faire une révélation des hydrures, les échantillons ont subi une attaque métallographique au moyen d'une solution composée d'un mélange d'acides (5% HF, 60% HNO<sub>3</sub>, eau). La micrographie obtenue sur coupe transverse permet d'apprécier la régularité de l'épaisseur de l'hydrure et sa présence unique en surface de l'éprouvette, sous la forme d'une phase quasi-massive, aucun hydrure n'étant visible dans le volume. Généralement, dans notre gamme de chargement, les épaisseurs de cette phase sont comprises entre 2 et 11  $\mu\text{m}$ . En particulier, sur la figure II.8a, pour une teneur en hydrogène proche de 600 ppm massique, cette épaisseur est de l'ordre de 11  $\mu\text{m}$ . En fractographie (figure II.8b), on note que cette phase se distingue de la matrice de Zircaloy-4 par un faciès de rupture fragile. Plusieurs rivières sont visibles dans la partie non hydrurée, témoignant du caractère ductile de l'alliage de base.

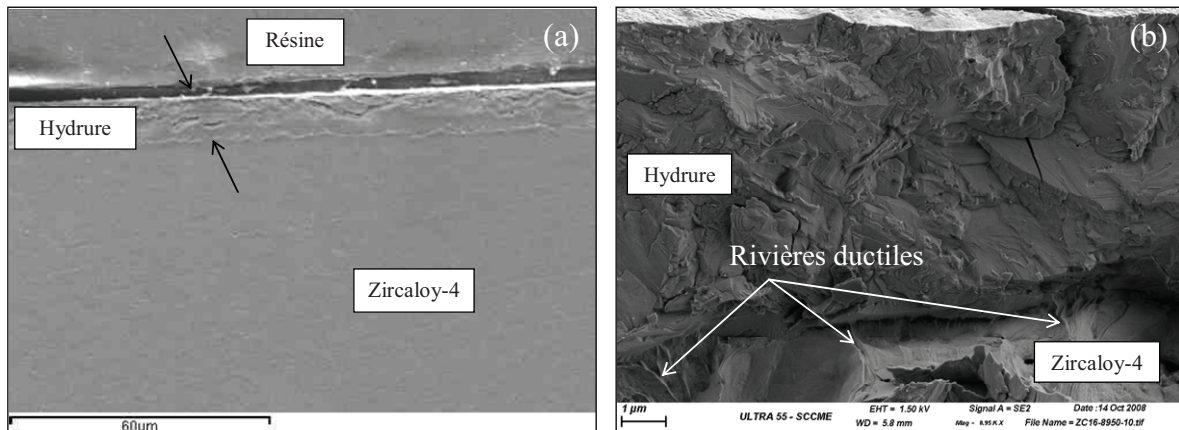


Figure II.8 : Micrographies MEB d'échantillons chargés cathodiquement en hydrogène.  
 (a) Coupe transverse d'un coupon chargé à 600 ppm, après attaque chimique polissante.  
 (b) Fractographie d'un coupon chargé à 360 ppm.

Dans un second temps, une identification de la nature de la phase hydrurée obtenue après chargement cathodique a été réalisée par diffraction des rayons X au Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux du CEA/Saclay. Plusieurs coupons chargés à différentes teneurs ont été analysés, et comparés à l'alliage référence de Zircaloy-4 (figure II.9). Concernant l'alliage de référence, on note la prédominance de la raie se rapportant au plan de base (00.2) de la maille hexagonale compacte du zirconium  $\alpha$ , ce qui est en cohérence avec une texture de l'alliage correspondant à une orientation de l'axe  $c$  à  $\pm 30^\circ$  par rapport à la normale à la tôle. En revanche, après hydruration, la signature du zirconium  $\alpha$  disparaît presque totalement des diffractogrammes, au profit d'une nouvelle phase, l'hydrure  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub>. Pour une hydruration faible de l'ordre de 180 ppm, la réminiscence des raies (00.2) et (10.1) du zirconium indique qu'une partie de l'alliage de base, sous-jacent à l'hydrure, a probablement été analysée. Néanmoins, plus la teneur en hydrogène augmente, plus ce signal s'atténue au dépend des pics de l'hydrure  $\delta$ , dont l'augmentation de l'intensité indique une épaisseur croissante de la phase précipitée.

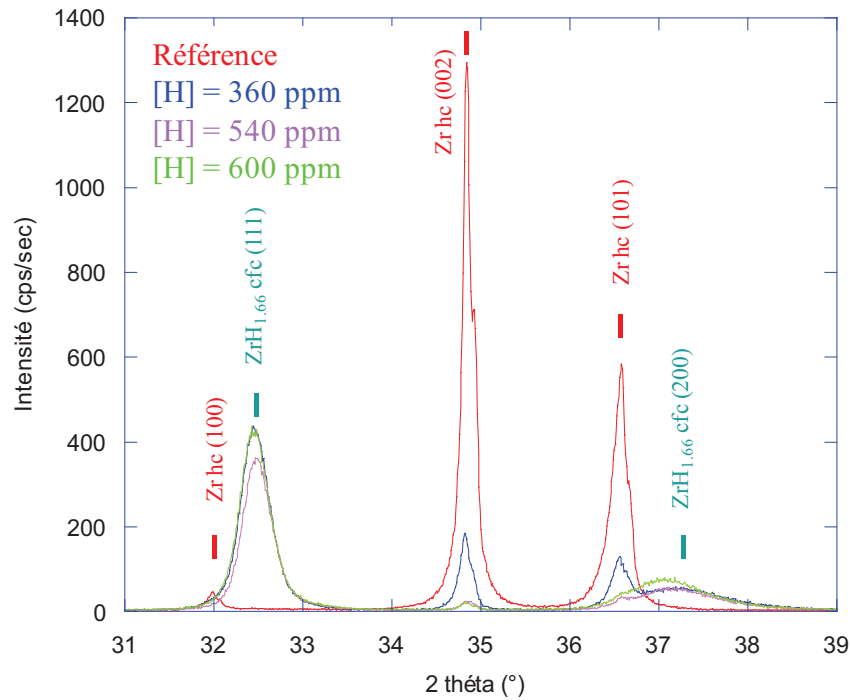


Figure II.9 : Diffractogrammes obtenus sur des échantillons de Zircaloy-4 brut et hydrurés cathodiquement à différentes teneurs en hydrogène (360, 540 et 600 ppm massiques).

Sur le diffractogramme relatif à l'échantillon chargé à 600 ppm en hydrogène, et compte tenu de la très forte épaisseur de l'hydrure ( $\sim 11 \mu\text{m}$ ) par rapport à la profondeur d'analyse (environ  $5 \mu\text{m}$ ), le léger pic de zirconium visible à  $2\theta = 34,85^\circ$  nous conduit à nous interroger quant à la nature massive de l'hydrure précipité. Pour tenter de répondre à cette question, un prélèvement de lame mince frontale a été réalisé à partir d'un coupon chargé à 480 ppm en hydrogène. Le protocole de prélèvement et d'amincissement électrolytique est détaillé dans la partie E.5 du présent chapitre. D'après les micrographies obtenues (figure II.10), l'hydrure de zirconium est clairement indexé comme correspondant à la phase  $\delta$ . Sa microstructure semble être constituée d'un ensemble de plaquettes (A) et de grains (B) dont le diamètre peut atteindre le micron. En revanche, à cette échelle et sur toute l'étendue de la plage analysée (quelques dizaines de micromètres), aucun grain de zirconium résiduel n'a été observé, ce qui laisse penser que la phase hydrure issue du chargement cathodique est quasi-massive.

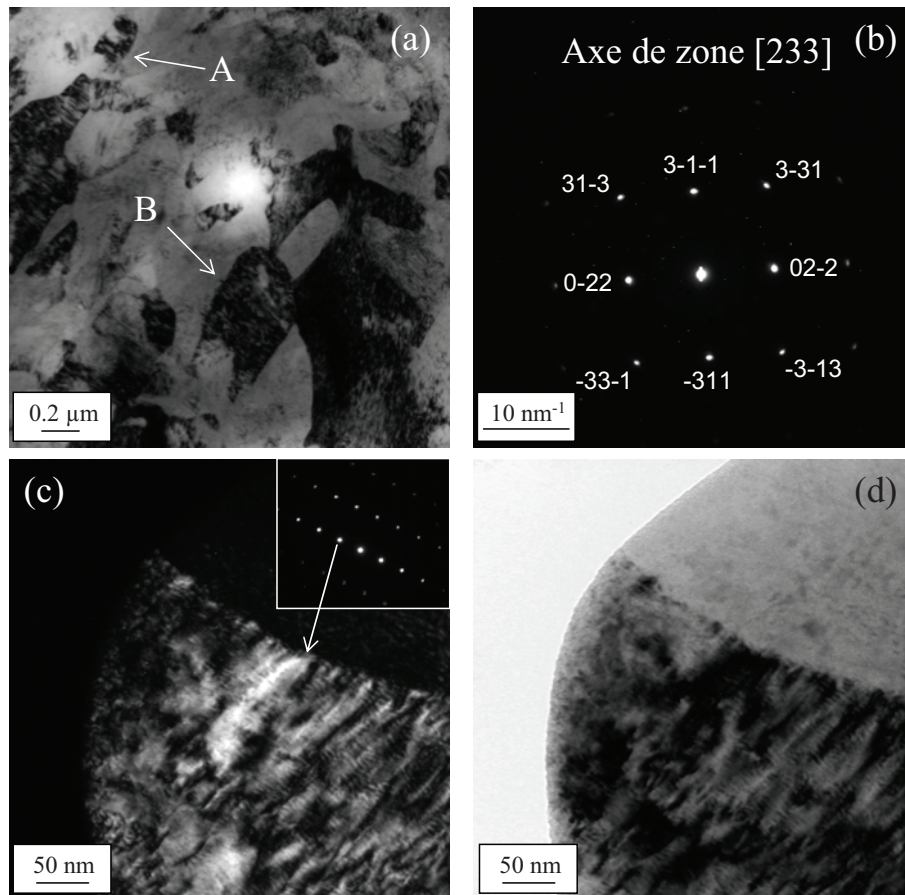


Figure II.10 : Observation au MET d'un échantillon pré-hydruré à 480 ppm massiques.  
 (a) Microstructure composée de plaquettes (A) et de grains (B) d'hydrures  
 (b) Microdiffraction correspondant à l'axe de zone [233] de la phase  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub>  
 (c) Image en champ sombre d'un grain d'hydrure  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub>  
 (d) Image en champ clair correspondante

## B.2 : Hydruration massive

### B.2.1 Principe de l'hydruration

Dans le cas de l'hydruration en volume, l'objectif est de s'affranchir de la dissolution de l'hydrure de surface dans la matrice au cours d'un traitement à plus haute température. La préparation de tels échantillons a été confiée à la faculté d'ingénierie de l'université d'Osaka, au Japon. Le protocole expérimental utilisé a été brièvement détaillé dans plusieurs publications [Yamanaka, 1999b] [Uno, 2004]. Plus spécifiquement, cette technique consiste à positionner l'échantillon à hydrurer dans la chambre d'un appareil de Sievert modifié et, une fois les conditions de vide et de température atteintes, à injecter de l'hydrogène gazeux de très haute pureté (99,9%) ; la durée et la quantité dépendent de la stœchiométrie désirée de l'éprouvette. Pour précipiter la phase correspondant aux hydrures rencontrés en réacteur, un rapport H/Zr de 1,66 a été visé (hydrures  $\delta$ ). A cette fin, les étapes retenues lors du processus d'hydruration sont les suivantes :

- Nature de l'éprouvette : zirconium pur, Zircaloy-4
- Vide de la chambre :  $2,7 \cdot 10^{-8}$  mbar
- Rampe de montée en température jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$ , avec une vitesse de  $200^{\circ}\text{C/h}$
- Dégazage de la chambre en isotherme pendant 24h
- Introduction de l'hydrogène gazeux pendant 5 jours
- Rampe de descente en température, avec une vitesse de  $20^{\circ}\text{C/h}$

### B.2.2 Caractérisation des hydrures massifs

En vue de l'étude cinétique, 10 échantillons de chaque nuance ont été hydrurés massivement selon le protocole décrit. Notons qu'à l'échelle macroscopique, les hydrures massifs formés à partir de Zircaloy-4 et de zirconium pur sont extrêmement fragiles. Par ailleurs, connaissant la masse des éprouvettes avant et après hydruration, ainsi que les masses molaires des composés, il est possible de vérifier la valeur du rapport stœchiométrique obtenu pour chacune d'entre elles (tableau II.5).

Echantillon	masse initiale (g)	masse finale (g)	rapport H/Zr	échantillon	masse initiale (g)	masse finale (g)	rapport H/Zr		
Zr pur	1	1,46973	1,49851	1,77	Zy-4	1	0,51086	0,519	1,44
	2	1,55734	1,5871	1,73		2	0,50859	0,51649	1,41
	3	1,65442	1,68505	1,68		3	0,51191	0,5196	1,36
	4	1,69532	1,72679	1,68		4	0,50994	0,51778	1,39
	5	1,65285	1,68311	1,66		5	0,51048	0,51792	1,32
	6	1,64919	1,67997	1,69		6	0,50915	0,51713	1,42
	7	1,72445	1,75575	1,64		7	0,50962	0,51758	1,41
	8	1,57746	1,60692	1,69		8	0,50751	0,51535	1,4
	9	1,61356	1,64389	1,7		9	0,51207	0,52001	1,4
	10	1,57223	1,59939	1,56		10	0,51276	0,52072	1,4

Tableau II.5 : Valeurs des rapports stœchiométriques obtenus après hydruration massive des éprouvettes de zirconium pur et de Zircaloy-4.

D'après les valeurs rapportées dans ce tableau, les rapports stœchiométriques obtenus à partir du zirconium pur semblent plus proches de 1,66 que ceux obtenus à partir de Zircaloy-4. Ainsi, une analyse par diffraction des rayons X s'avère indispensable pour vérifier la nature cristallographique de l'hydrure précipité : les deux diffractogrammes obtenus sont présentés en figures II.11 et II.12.

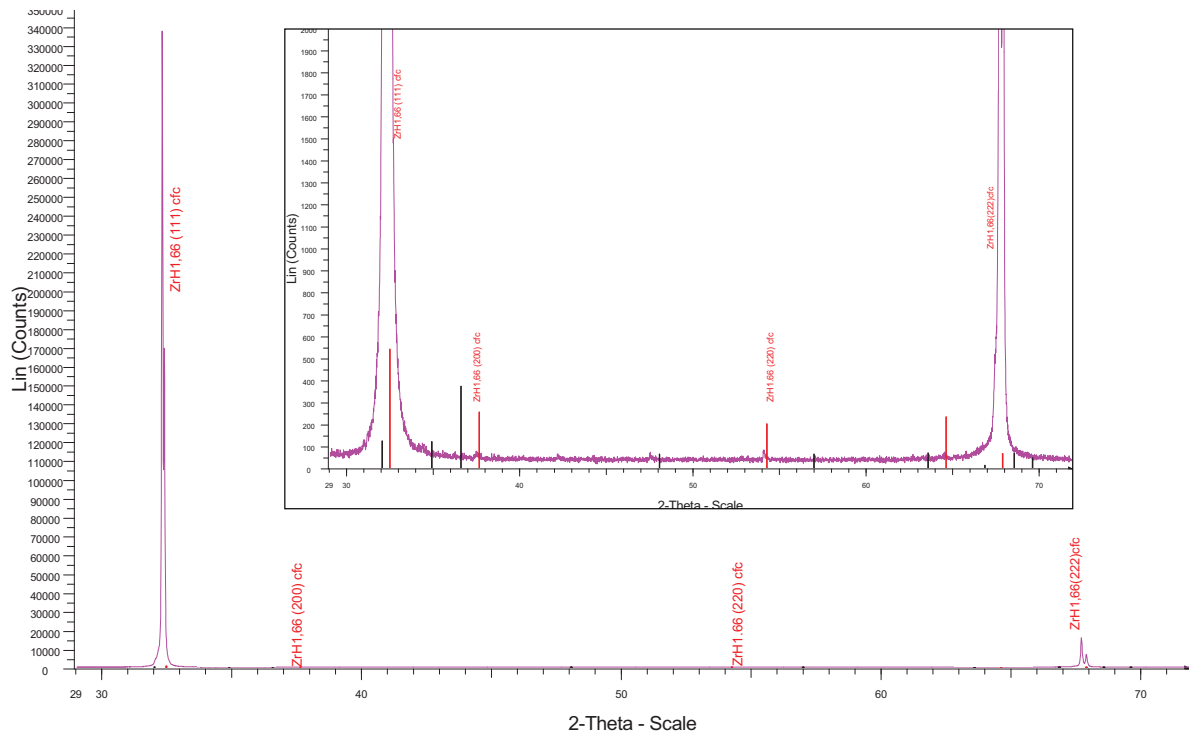


Figure II.11 : Diffractogramme obtenu sur un échantillon de zirconium pur hydruré massivement. Les marqueurs noirs et rouges indiquent la position des raies de Zr  $\alpha$  et  $ZrH_{1,66}$  respectivement.

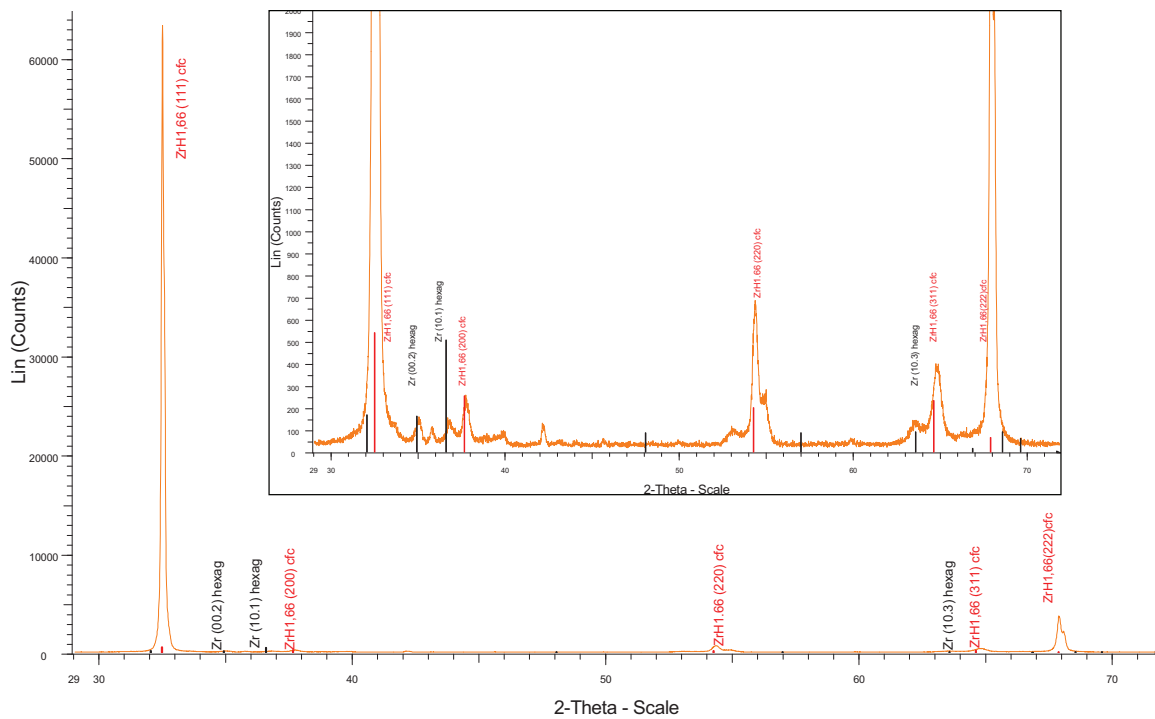


Figure II.12 : Diffractogramme obtenu sur un échantillon de Zircaloy-4 hydruré massivement. Les marqueurs noirs et rouges indiquent la position des raies de Zr  $\alpha$  et  $ZrH_{1,66}$  respectivement.

Le diffractogramme obtenu à partir de l'hydrure massif de zirconium pur fait état d'une transformation *a priori* complète de l'éprouvette sous la forme attendue  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$ , aucun pic résiduel de zirconium n'étant visible dans le volume analysé. Par ailleurs, seules les raies (111) et (222) de cette phase cubique à faces centrées apparaissent, indiquant vraisemblablement que la précipitation s'est produite suivant une orientation cristalline préférentielle. Une caractérisation fine à l'échelle nanométrique permettra d'accéder à une information complémentaire quant à la nature monocristalline ou polycristalline de cette phase hydrure.

Concernant les hydrures massifs de Zircaloy-4, les mêmes raies principales (111) et (222) de l'hydrure cfc  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$  sont visibles sur le diffractogramme, à ceci près que certains pics résiduels de zirconium subsistent toujours dans la structure, en particulier les raies (00.2) et (10.1) qui se trouvent être majeures sur l'éprouvette initiale avant hydratation (figure II.9). On note par ailleurs la présence de raies de plus faible intensité relatives à ces deux phases, ainsi que des pics supplémentaires très peu intenses dont l'indexation s'avère délicate, compte tenu du fait qu'ils ne sont liés à aucune autre phase d'hydrure, d'oxyde, de métal, ou bien de composé intermétallique impliquant les éléments d'addition présents dans l'alliage de base. Finalement, ces diverses observations peuvent traduire l'écart à la stœchiométrie constaté dans le tableau II.5 et nous retiendrons que l'hydratation de ces éprouvettes est incomplète, étant entendu que du zirconium  $\alpha$  résiduel a été détecté.

Une caractérisation de la microstructure des hydrures massifs formés à partir de zirconium pur (figure II.13) et de Zircaloy-4 (figure II.14) a également été réalisée au MET. Sur la lame mince correspondant à l'hydrure massif formé sur le zirconium pur, la phase hydrure est polycristalline et constituée de grains fortement maclés, conformément à l'observation faite par d'autres auteurs [Bradbrook, 1972]. Sur la figure II.13, les joints de grains et les macles sont indiqués par des flèches blanches et roses respectivement. Concernant l'hydrure massif de Zircaloy-4 (figure II.14), les joints de grains n'ont pas été observés, mais les macles sont parfaitement visibles. L'indexation de plusieurs clichés de diffraction a permis d'attester de la présence prédominante de la phase hydrure  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$  (figure II.14.b) sans qu'aucun d'entre eux n'ait pu confirmer la réminiscence de zirconium  $\alpha$  résiduel.

La caractérisation au MET des hydrures cathodiques et massifs nous permet dès à présent de souligner une différence microstructurale avec les rims d'hydrures observés en réacteur. Alors que les premiers précipitent sous la forme de grains dont le diamètre varie respectivement de quelques centaines de nanomètres à quelques microns, les rims d'hydrures correspondent davantage à un assemblage pseudo-compact de plaquettes (cf. figure I.9).

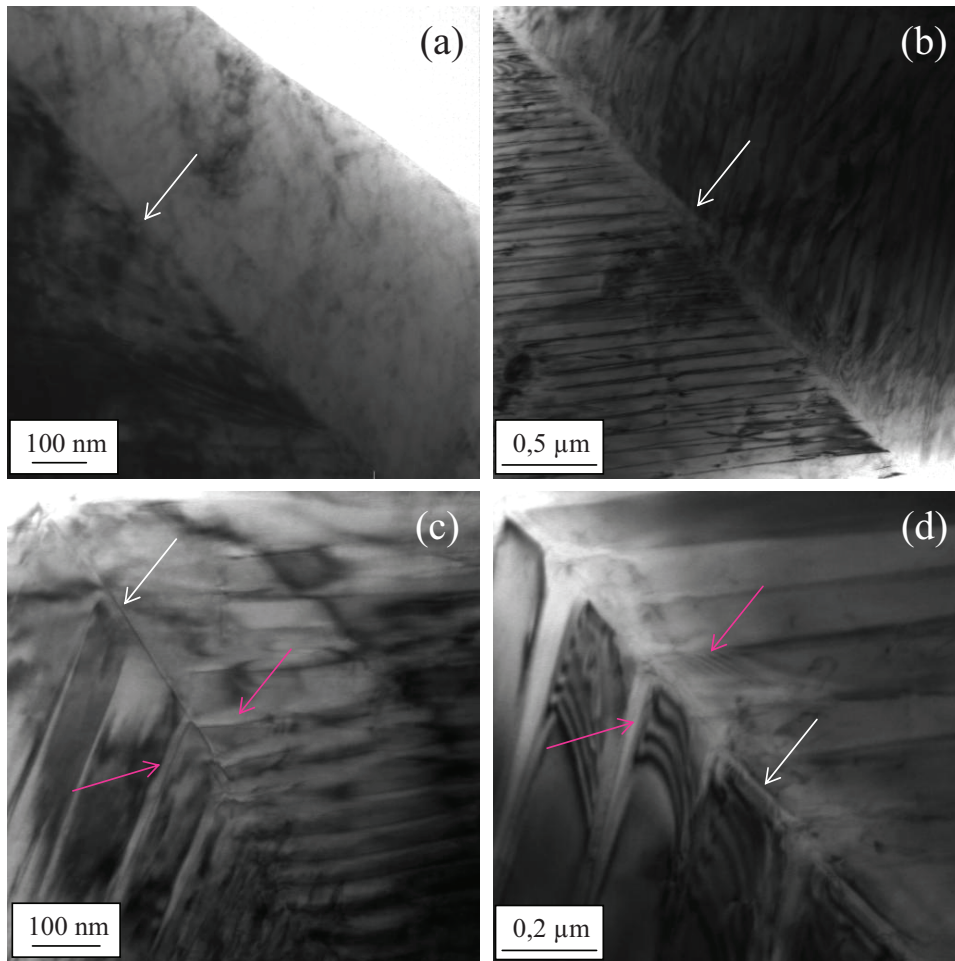


Figure II.13 : Images MET d'un hydrure massif formé à partir de zirconium pur.  
(a) Microstructure polycristalline dont les joints de grains sont indiqués par une flèche  
(b) Macles visibles au cœur de chaque grain  
(c) et (d) Images à plus fort grandissement des macles

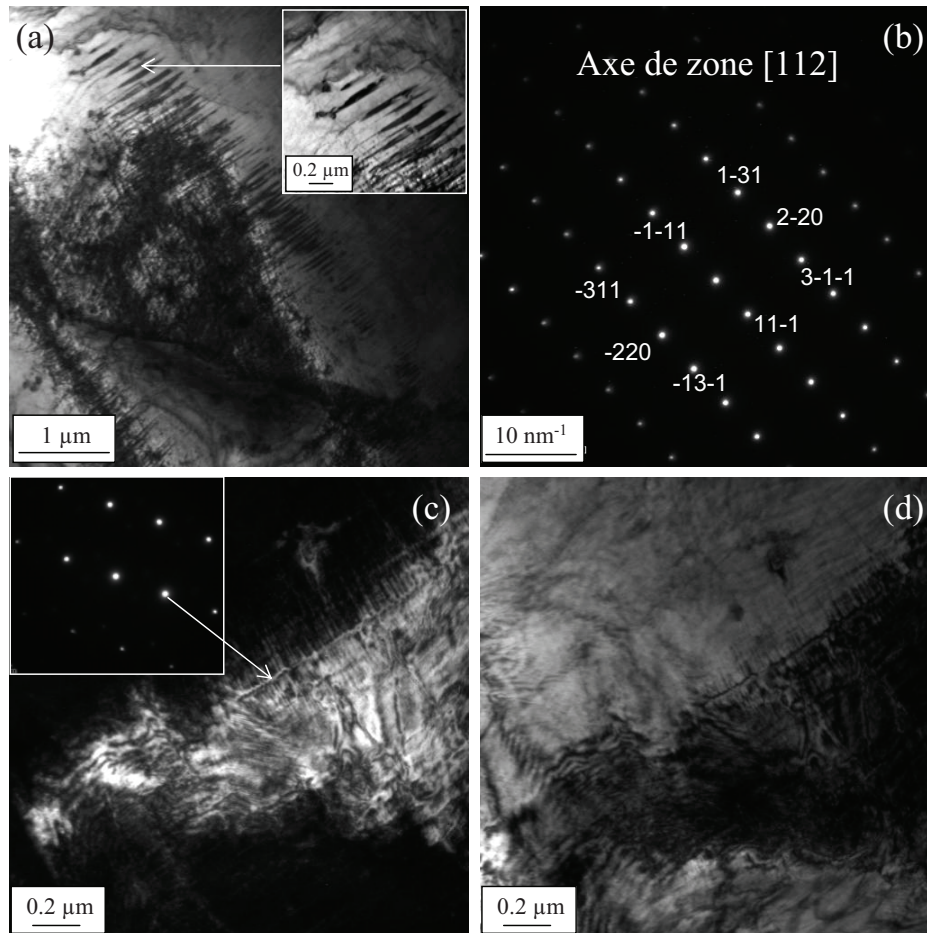


Figure II.14 : Images MET d'un hydrure massif formé à partir de Zircaloy-4.  
 (a) Macles alignées parallèlement au cœur d'un grain d'hydrure  
 (b) Microdiffraction correspondant à l'axe de zone [112] de la phase  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$   
 (c) Image en champ sombre d'un grain d'hydrure  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$   
 (d) Image en champ clair correspondante

## Partie C : Oxydations en conditions REP

### C.1 Conditions opératoires

En réacteur, les conditions de température et de pression du circuit primaire sont de l'ordre de 325°C et 155 bars. Cependant, afin de limiter le temps des expérimentations tout en restant proche des conditions représentatives des REP, une température de 360°C a été retenue pour la réalisation des oxydations en autoclave, ce qui correspond, d'après l'équilibre liquide-vapeur, à une pression de 187 bars. Par ailleurs, la chimie du milieu d'oxydation est composée d'eau désionisée, de 2 ppm de lithium et 1000 ppm massiques de bore, ces deux composés étant ajoutés sous la forme d'hydroxyde de lithium et d'acide borique respectivement. Les solutions utilisées pour les essais de marquages isotopiques en deutérium et en oxygène 18 seront décrites en partie A du chapitre III et en partie C du chapitre VI respectivement.

Par ailleurs, deux éprouvettes (une éprouvette témoin et une éprouvette hydrurée par chargement cathodique chez EDF) sont issues d'essais de corrosion réalisés au Laboratoire d'Etudes et d'Examens des Combustibles du CEA/Saclay à 340°C et 145 bars, dans de l'eau contenant 3,5 ppm de lithium et 1000 ppm de bore. Des informations complémentaires seront apportées dans le chapitre dédié à cette problématique (Chapitre VI, partie A).

Une étude cinétique in-situ a également été réalisée à l'aide d'une thermobalance symétrique SETARAM dont les conditions d'utilisation seront décrites ultérieurement (chapitre V, partie A).

Pour déterminer la prise de masse des échantillons au cours de l'oxydation, des pesées sont réalisées avant et après essai en autoclave au moyen d'une balance Mettler AG 285 (précision de  $10^{-5}$  g). Les épaisseurs d'oxyde formées sont ensuite déduites de cette prise de masse via la formule :

$$x(cm) = \frac{1}{2S} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{\Delta m}{M_{O_2}} \quad (II.1)$$

avec S correspondant à la surface d'une face de l'éprouvette ( $cm^2$ ) (en négligeant la surface des arêtes de l'échantillon),  $M_{ZrO_2}$  et  $M_{O_2}$  aux masses molaires de la zirconie et de l'oxygène (g/mol),  $\rho_{ZrO_2}$  à la masse volumique de la zirconie (considérée comme étant majoritairement de la zirconie monoclinique) ( $5,6 \text{ g/cm}^3$ ), et  $\Delta m$  représentant la variation de prise de masse au cours de l'essai (g). Cette expression néglige la part d'oxygène dissous dans le métal sous-jacent et considère que tout l'oxygène absorbé participe à la formation du film de corrosion. A titre indicatif, une prise de masse surfacique de l'ordre de  $15 \text{ mg/dm}^2$  correspond à une épaisseur d'oxyde de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ .

En vue de suivre l'évolution de la prise d'hydrogène des échantillons au cours de l'oxydation, des dosages par fusion sont réalisés selon le protocole décrit dans la partie B. En effet, au cours du processus de corrosion, une partie de l'hydrogène impliqué dans la réaction d'oxydation est absorbée par l'alliage. Cette prise d'hydrogène s'exprime généralement sous la forme d'une fraction d'hydrogène absorbé, définie comme étant la quantité d'hydrogène absorbé rapportée à la quantité d'hydrogène théoriquement libérée par la réaction d'oxydation. Elle peut être calculée au moyen de l'expression :

$$FHA(\%) = 100 \cdot \frac{M_{ZrO_2} \rho_{Zr}}{2M_{H_2} \rho_{ZrO_2}} \cdot 10^{-6} \cdot (H_f - H_i) \cdot \frac{e_i}{e_{ox}} \quad (II.2)$$

où  $\rho_{Zr}$  représente la masse volumique du zirconium ( $\text{g/cm}^3$ ),  $M_{H_2}$  la masse molaire de l'hydrogène (g/mol),  $H_f$  la quantité massique d'hydrogène dosée après essai et ramenée à une face (ppm),  $H_i$  la teneur initiale en hydrogène contenue dans l'alliage et ramenée à une face (ppm),  $e_i$  l'épaisseur initiale de l'éprouvette ( $\mu\text{m}$ ) et  $e_{ox}$  l'épaisseur d'oxyde formé ( $\mu\text{m}$ ).

## C.2 Choix des autoclaves

Les oxydations en conditions REP ont été réalisées au moyen d'autoclaves de contenance 0,5 L à refroidissement lent (la vitesse de descente en température dépend de leur inertie propre) du fait que la durée globale de transitoire peut être considérée comme négligeable devant celle du plateau isotherme. En l'occurrence, pour les autoclaves utilisés, le temps de montée à la température de consigne est de l'ordre 60 minutes, alors que le temps de descente jusqu'à la température ambiante s'étend sur 5 heures environ.

En ce qui concerne la campagne de marquage isotopique en oxygène 18, la diffusion de l'oxygène dans la zircone étant relativement faible [Cox, 1968], et celle-ci ralentissant fortement avec la baisse de température (perte, pour un  $\Delta T$  de 100°C, de deux ordres de grandeur sur le coefficient de diffusion aux joints de grains et davantage sur le coefficient de diffusion en volume), la diffusion de l'oxygène devient vite négligeable au cours des transitoires de température et l'utilisation de tels autoclaves est adaptée pour la réalisation de ces essais. En revanche, il en est tout autrement pour les échanges isotopiques en deutérium. En effet, cette espèce diffusant plus rapidement (cf. tableau I.3), il est préférable de s'orienter vers des autoclaves dont le temps de refroidissement est beaucoup plus rapide que les autoclaves classiquement utilisés. A ce titre, un dispositif de refroidissement par aspersion d'eau a été mis en place dans le cadre de nos travaux afin de permettre, pour un autoclave d'une contenance de 0,25 L, une descente jusqu'à la température ambiante en moins de 5 minutes (figure II.15). Ainsi, cette installation permet de réduire la durée du transitoire à moins d'1 heure (45 minutes de montée et 5 minutes de descente en température). Les deux étapes majeures du refroidissement sont les suivantes :

- Phase de dépressurisation (<30 secondes) : la solution est évacuée vers un vase d'expansion. Une fois l'autoclave revenu à une pression inférieure à 2 bars, la température de l'échantillon est proche de 120°C ;
- Phase de circulation d'eau (~5 minutes) : un cryostat dont l'eau est préalablement refroidie à 5°C entre en circulation (circuit fermé) et permet de refroidir l'échantillon en une dizaine de secondes.

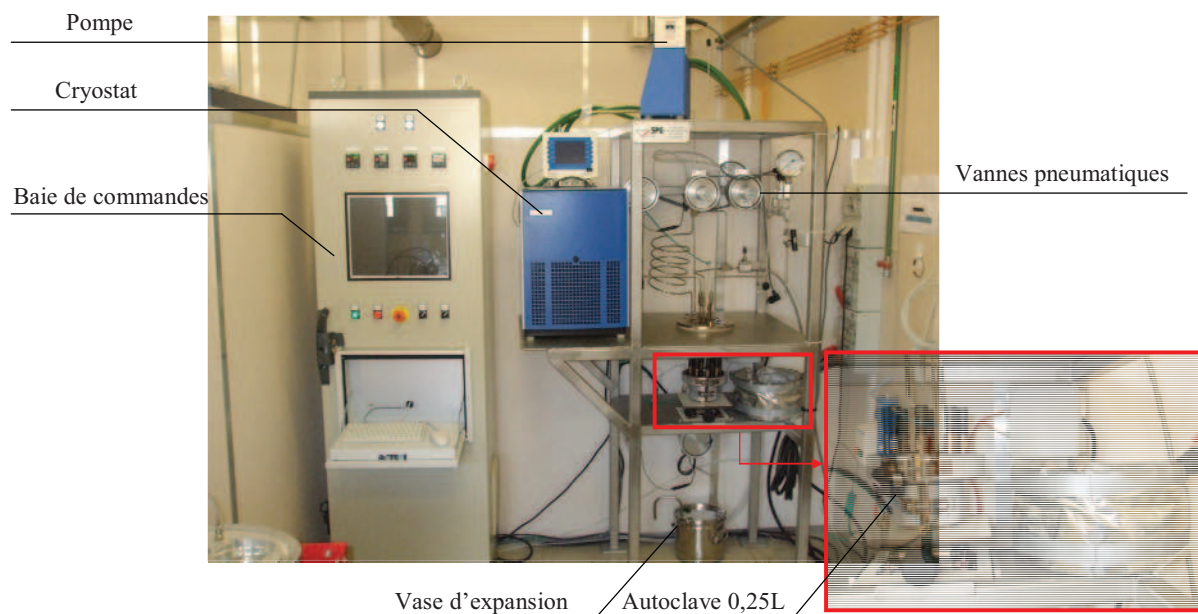


Figure II.15 : Photo du dispositif expérimental de l'autoclave à refroidissement rapide.

## Partie D : Techniques d'analyse et de caractérisation

### D.1 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires est une technique destructive qui consiste à bombarder la cible à analyser à l'aide d'un faisceau d'ions primaires dont l'énergie cinétique incidente est suffisante pour être transmise aux éléments de l'échantillon et permettre leur éjection du solide. Une fois pulvérisés, ces ions, dits secondaires, qu'ils soient sous forme monoatomique ou moléculaire, sont redirigés vers un spectromètre de masse afin d'être sélectionnés suivant leur rapport masse/charge.

L'ensemble des analyses SIMS a été réalisé au CNRS de Meudon sur un appareil de type CAMECA IMS4F, dont une vue schématique est présentée en figure II.16.

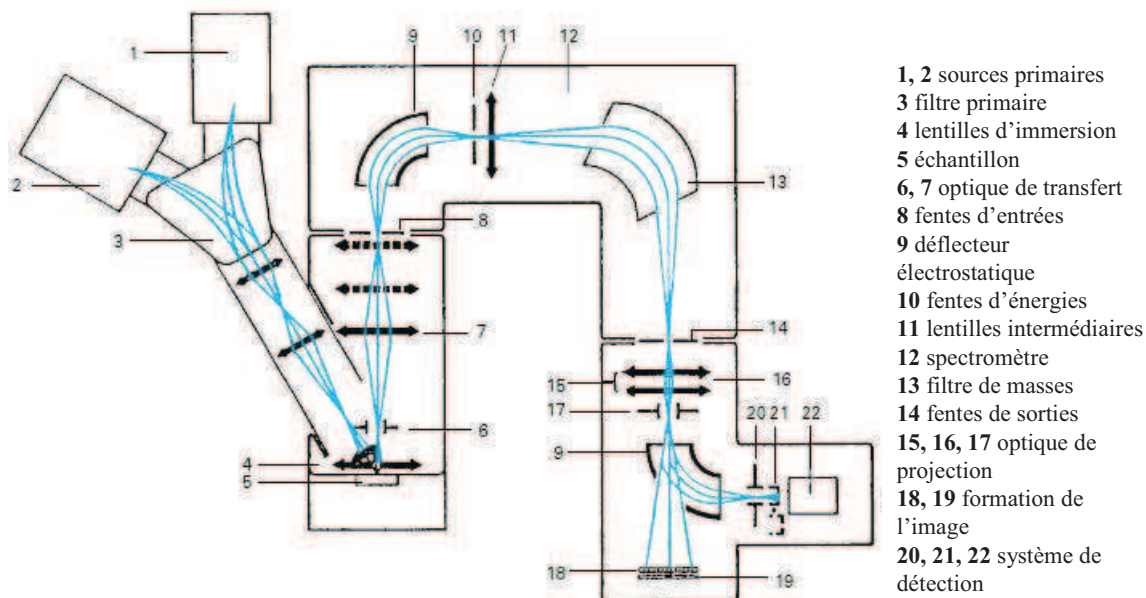


Figure II.16 : Schéma de l'analyseur ionique CAMECA IMS4f [Darque-Ceretti, 1998].

Dans le cadre de cette étude, les ions secondaires recherchés étant principalement liés à l'hydrogène et à l'oxygène (forte affinité électronique), le choix de la source primaire s'est porté sur les ions césium  $\text{Cs}^+$ , permettant une détection des ions secondaires sous forme négative. Les caractéristiques du faisceau incident sont les suivantes :

- Energie : 10 keV
- Angle d'incidence :  $27^\circ$
- Intensité : 50 nA

A l'aide de ce faisceau primaire, une surface de  $125 \times 125 \mu\text{m}^2$  est balayée, et une tension d'extraction de -4500 volts appliquée à l'échantillon permet l'expulsion des ions ainsi émis vers le spectromètre de masse. Une fois la taille du cross-over du faisceau secondaire définie à l'aide d'un diaphragme de contraste ( $\varnothing = 50 \mu\text{m}$ ), l'utilisation conjointe d'une optique de

transfert ( $\varnothing = 150 \mu\text{m}$ ) et d'un diaphragme de champ ( $\varnothing = 400 \mu\text{m}$ ) (réfs. 6 et 7) permet de définir la surface de la zone analysée, qui est ici de  $33 \mu\text{m}$  de diamètre.

En régime de pulvérisation dynamique, l'évolution du signal est suivie en fonction du temps d'abrasion, ce qui permet de retracer, pour chaque espèce, un profil de distribution en profondeur (pour une limite de détection de l'ordre du ppm atomique). Les masses d'intérêt pour cette étude sont liées aux trois objectifs suivants :

- Déterminer les profils de répartition de l'hydrogène dans les couches d'oxyde ;
- Déterminer les profils de diffusion du deutérium et de l'oxygène 18 ;
- Identifier la nature sous laquelle diffuse l'hydrogène ;

A ce titre, les masses suivantes ont été suivies :

Masse 1 : $^1\text{H}$	Masse 18 : $^{18}\text{O}$ , $^{16}\text{OD}$
Masse 2 : $^2\text{H}$ (D)	Masse 19 : $^{19}\text{F}$ , $^{18}\text{OH}$
Masse 16 : $^{16}\text{O}$	Masse 20 : $^{18}\text{OD}$ , $^{19}\text{FH}$
Masse 17 : $^{17}\text{O}$ , $^{16}\text{OH}$	Masse 90 : $^{90}\text{Zr}$

Afin d'avoir accès aux plus faibles masses (H et D en particulier), la plupart des analyses ont été réalisées en mode basse résolution ( $M/\Delta M = 300$ ). Pour s'affranchir des problèmes de recouvrement aux plus fortes masses, notamment 17 à 20, certaines analyses ont été réalisées en mode haute résolution ( $M/\Delta M = 3000$ ). Toutefois, des phénomènes liés à des recombinaisons d'espèces dans la chambre d'analyse rendent peu accessibles les profils liés aux espèces moléculaires comme le groupement hydroxyle  $^{16}\text{OH}$ , et compromettent l'utilisation de cette technique dans le cadre du troisième objectif évoqué. En effet, comme l'indique la figure II.17, à signal constant en oxygène 16, une proportionnalité parfaite entre les profils de H et  $^{16}\text{OH}$  dans la partie métallique des alliages laisse à penser qu'une partie de l'hydrogène s'est recombiniée avec de l'oxygène pour former une espèce  $^{16}\text{OH}$  non représentative du matériau, l'hypothèse étant faite que l'hydrogène se trouve sous la forme d'interstitiel dans la matrice de zirconium.

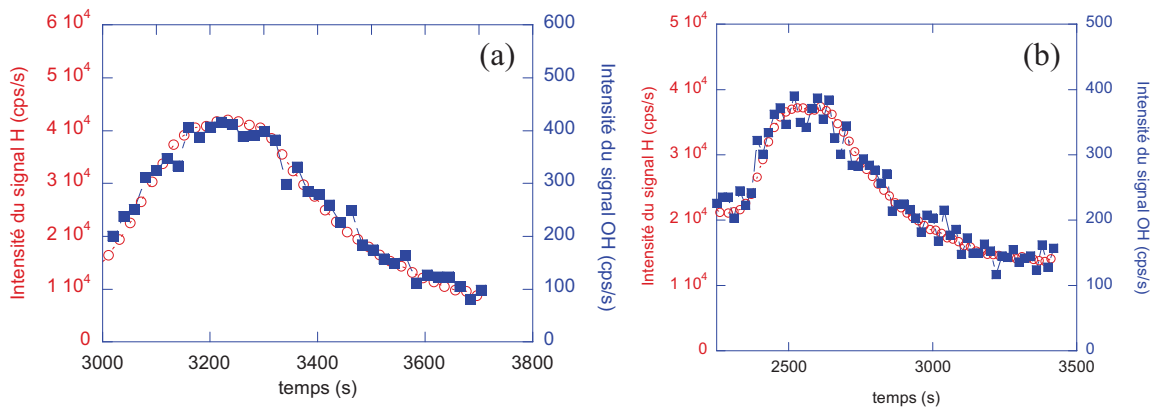


Figure II.17 : Proportionnalité des profils H et OH obtenus au SIMS dans la partie métallique des alliages de l'étude.

(a) Sur l'alliage Zr-1Nb

(b) Sur du Zircaloy-4

Sur l'ensemble des profils SIMS qui sera interprété par la suite, le positionnement de l'interface métal/oxyde sera choisi, par convention, à mi-hauteur du signal en oxygène 16, ou, exceptionnellement, dans le cadre des échanges isotopiques en oxygène 18, du signal sommé ( $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ ). Par ailleurs, pour faciliter la lecture des graphiques, sachant que la vitesse

d'abrasion peut être considérée constante pour une phase donnée (de l'ordre de 1 nm/s pour l'oxyde et 2,3 nm/s pour le métal), et connaissant l'épaisseur d'oxyde du matériau caractérisé à partir du gain de masse, l'échelle temporelle sera parfois convertie en échelle spatiale pour simplifier la visualisation des profils de distribution en fonction de l'épaisseur analysée.

## D.2 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

L'ERDA (Analyse par Détection de Recul Élastique) est une technique d'analyse adaptée pour la quantification d'éléments légers comme l'hydrogène. Elle s'appuie sur les mécanismes de diffusion élastique entre des particules incidentes de forte énergie et les atomes cibles constitutifs de l'échantillon à analyser. Dans le cas d'une géométrie rasante, l'utilisation de projectiles lourds comme les hélions, permet de récupérer du côté du détecteur, les particules rétrodiffusées mais également, s'ils sont suffisamment légers, les noyaux de recul issus de la cible, comme l'hydrogène et le deutérium.

Pour la réalisation de ces expérimentations, plusieurs créneaux de temps de faisceau ont été réservés sur la ligne froide (dédiée aux matériaux non irradiés) de la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe du CEA/Saclay dont le schéma est présenté dans la figure II.18. Les particules incidentes sont accélérées au moyen d'un accélérateur Van de Graaff puis dirigées, grâce à un aimant, vers la ligne d'analyse pour matériaux irradiés (CASIMIR), ou bien vers la ligne conventionnelle réservée aux matériaux non radioactifs. L'aimant permet également d'assurer une faible dispersion en énergie des particules. Le faisceau incident va ensuite être guidé vers la chambre d'analyse à l'aide de déflecteurs, puis focalisé avec l'appui de plusieurs fentes et lentilles quadripolaires.

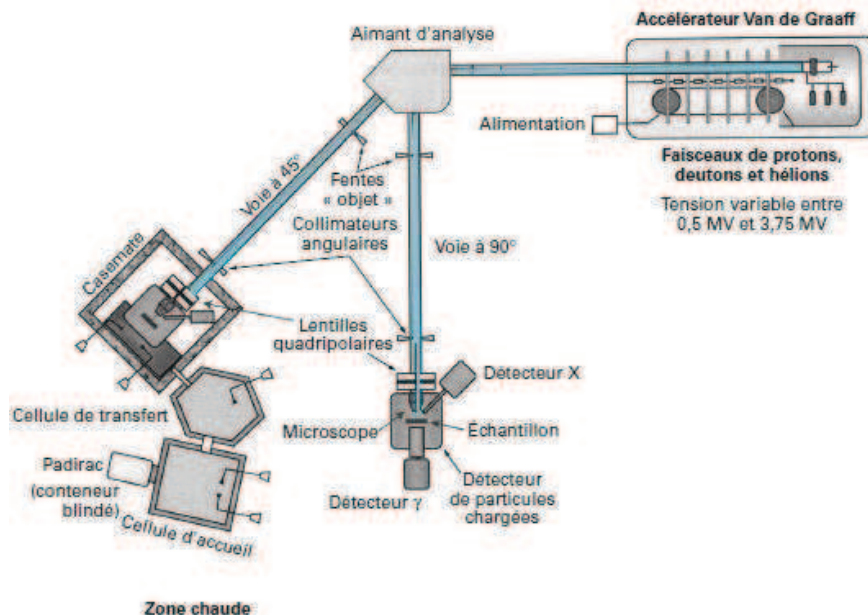


Figure II.18 : Schéma de la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe [Revel, 2005].

Dans le cadre de cette étude, les hélions incidents impactent la cible avec une énergie de 3 MeV et un angle d'incidence de 15°, formant ainsi un faisceau de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (la surface analysée est de  $8 \times 2 \mu\text{m}^2$ ). Cette technique ayant été choisie pour estimer la quantité d'hydrogène présente dans des couches d'oxyde dont l'épaisseur peut être faible (de l'ordre

de 1,5  $\mu\text{m}$  pour le film le plus mince), une coupe biaisée à  $10^\circ$  a été réalisée à partir des échantillons afin d'optimiser la surface de la plage d'analyse. Par ailleurs, la quantification de l'hydrogène n'est possible qu'avec l'analyse au préalable d'un étalon de concentration connue en hydrogène, le Kapton<sup>®</sup>. La limite de détection de la mesure est proche de 0,2% at. Une fois la mesure du signal affectée à la teneur en hydrogène contenue dans le polymère, il est possible, par proportionnalité, de convertir le nombre d'évènements détectés sur l'échantillon de travail à sa concentration massique en hydrogène :

$$[H] = \frac{M_{ox}}{e_{ox}} = \frac{N_{ox}}{N_{kp}} \frac{n_{i_{kp}}}{n_{i_{ox}}} \frac{M_{kp}}{e_{ox}} \quad (\text{II.3})$$

avec  $[H]$  exprimée en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $M$  représentant la masse d'hydrogène par unité de surface présente dans la zone analysée, qu'il s'agisse de l'oxyde (indice « ox ») ou du Kapton (indice « kp ») ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $e$  l'épaisseur analysée dans la profondeur de l'échantillon (cm),  $N$  le nombre d'évènements mesurés, et  $n_i$  le nombre d'ions envoyés pour cette mesure.

Le Kapton ayant une densité plus faible que l'oxyde, un proton détecté avec une énergie donnée sera issu d'un choc élastique avec un hélium qui s'est produit à un niveau plus profond que pour la zircone. En effet, plus le matériau analysé est dense, plus les interactions du noyau de recul avec les autres atomes de la structure seront nombreuses et son énergie cinétique d'autant plus faible une fois parvenu jusqu'au détecteur. Le graphique présenté dans la figure II.19 illustre la relation existant entre la profondeur à laquelle se produit la diffusion élastique  $^4\text{He}-^1\text{H}$  et l'énergie des protons détectés, pour chacun des deux matériaux. Notons que, du fait de l'incidence rasante ( $15^\circ$ ), la profondeur d'analyse est plus faible d'un facteur  $\sin(15^\circ)$ , soit environ 0,26. Dans  $\text{ZrO}_2$ , il faut donc considérer qu'environ 500 nm sous la surface sont explorés, puisque l'épaisseur de matière analysée par ERDA est de 2  $\mu\text{m}$ .

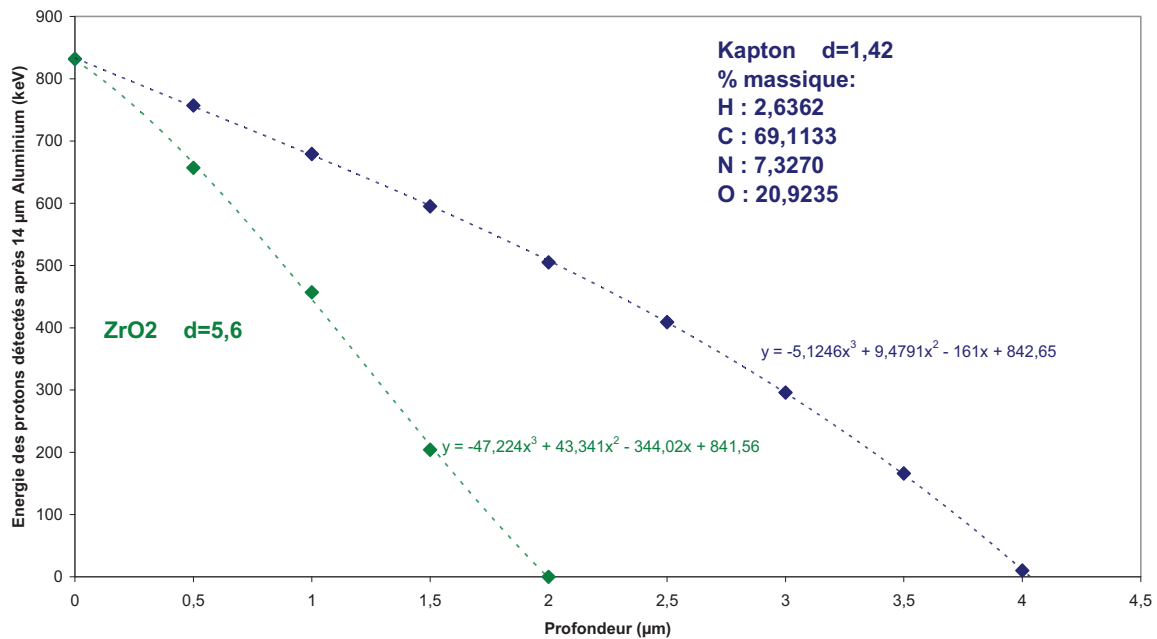


Figure II.19 : Energie des protons détectés en fonction de la profondeur d'interaction.

La restitution des informations perçues par le détecteur se fait sous deux formes :

- Restitution d'un spectre présentant l'intensité du signal, comptabilisée en nombre de coups, en fonction de l'énergie (ou du canal) des protons détectés. Rappelons que les énergies les plus élevées correspondent aux protons les plus énergétiques donc aux particules provenant de la surface, dans la mesure où leurs interactions avec la matière sont les plus faibles. *A contrario*, le signal profond est délivré par les particules les moins énergétiques ;
- Restitution d'une cartographie de répartition du signal en hydrogène sur toute la zone analysée. Sur les coupes biaisées de nos échantillons, le métal et l'enrobage sont visibles de part et d'autre de la couche d'oxyde ;
- Restitution d'une cartographie de distribution du signal en hélions rétrodiffusés. Celle-ci permet de localiser les différentes interfaces visibles sur la zone analysée. En l'occurrence, il s'agit ici des interfaces enrobage/oxyde et oxyde/métal.

Sachant que l'objectif de cette technique consiste à quantifier la teneur en hydrogène présente dans les couches d'oxyde formées sur les alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb, il est nécessaire de sélectionner sur la cartographie obtenue la région d'intérêt qui correspond exclusivement à cette zone. A partir de cette sélection, il est possible de recalculer le spectre initial en ne tenant compte que des protons issus de la région d'intérêt. Un tel spectre est illustré en figure II.20. Néanmoins, l'intégralité du spectre recalculé ne saurait être exploitée pour la quantification. En effet, la surface des échantillons comportant inévitablement une surconcentration en hydrogène, nous retiendrons, comme région d'intérêt de référence pour l'ensemble des analyses, une zone profonde correspondant à l'intervalle des canaux [60-260] soit à la fenêtre d'énergie [100 – 480 keV]. D'après le graphique précédent, cette fenêtre correspond à des épaisseurs analysées dans le kapton ( $e_{kp}$ ) et dans  $ZrO_2$  ( $e_{ox}$ ) de 1,52  $\mu m$  et 0,79  $\mu m$  respectivement.

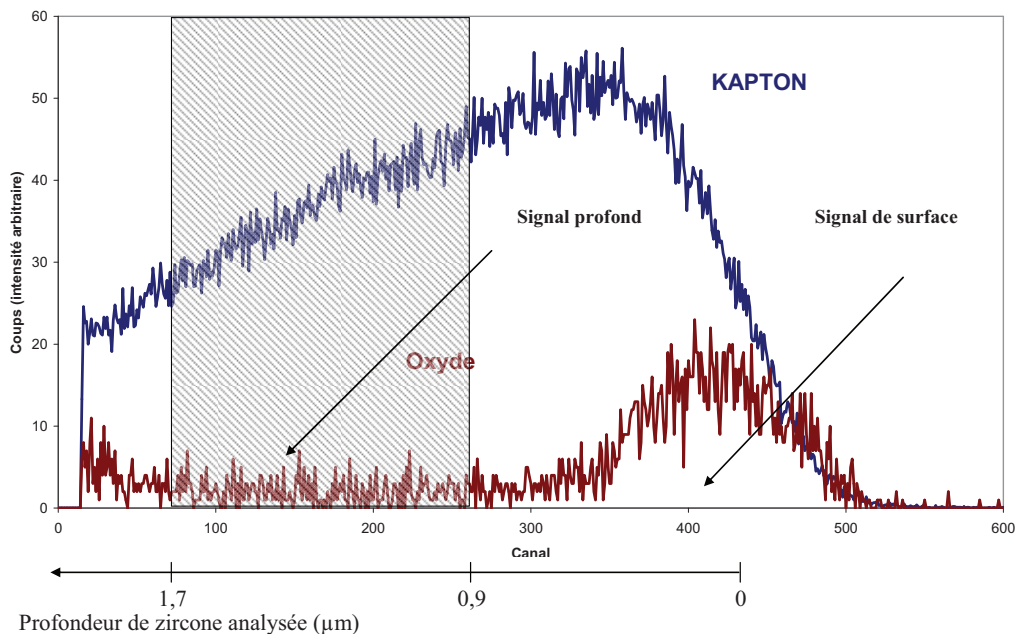


Figure II.20 : Exemple de spectres ERDA obtenus à partir du Kapton et d'un échantillon oxydé d'alliage Zr-1Nb.

### D.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qui utilise l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde compris entre 1 et 100 microns par les mouvements de vibration des groupements moléculaires des composés. Plusieurs types de mouvements peuvent être sondés, mais les deux principaux sont les vibrations d'élongation (stretching) symétriques et antisymétriques, qui correspondent à un étirement de la liaison chimique, et les vibrations de déformation symétriques et antisymétriques (bending), pour lesquelles l'angle formé par les atomes est modifié. D'autres mouvements, comme la torsion, sont également détectés. Ces absorptions interviennent essentiellement lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux est équivalente à l'énergie de vibration de la molécule (résonance). Ceci se traduit par une perte d'intensité du faisceau infrarouge à cette longueur d'onde spécifique.

Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été effectuées sur le spectromètre à transformée de Fourier Magma 560 de Thermo Fischer, sur la ligne SMIS de Soleil, en utilisant non pas le faisceau synchrotron, mais la source interne.

Le fonctionnement du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est décrit ci-après (figure II.21.)

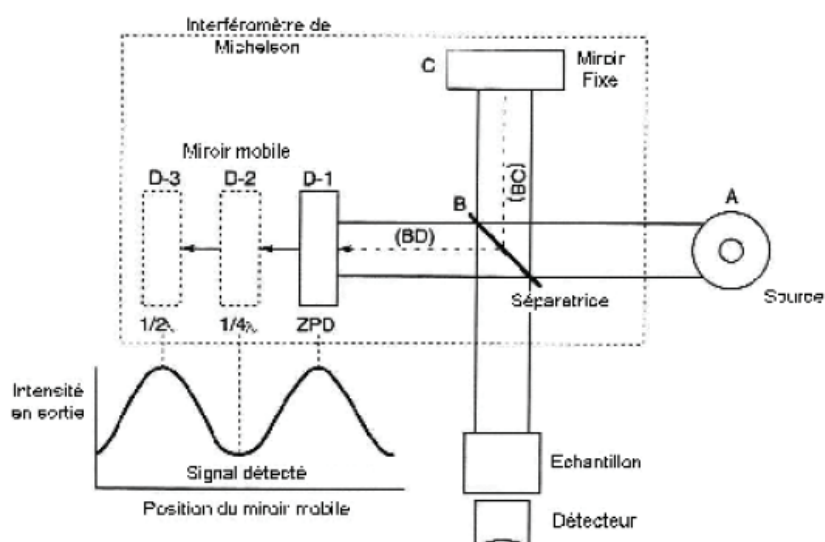


Figure II.21 : Schéma du fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Une source (A) (SiC chauffé à 1500°C) émet un faisceau infrarouge (émission thermique isotrope) dont une partie est collectée et dirigée vers un interféromètre de Michelson. Ce dernier est constitué d'une séparatrice (B) qui va diviser le faisceau lumineux en deux parties d'énergie à peu près égales, dont l'une va être dirigée vers un miroir fixe (C), et l'autre vers un miroir mobile (D). Une fois les deux faisceaux réfléchis, ils se recombinaient au niveau de la séparatrice, et interfèrent de manière constructive ou destructive en fonction de la position du miroir mobile (modulation de phase). Lorsque les deux miroirs sont situés à égale distance de la séparatrice, les trajets optiques des deux faisceaux ainsi que la phase des deux ondes étant identiques, il y a apparition d'une interférence constructive, appelée « Zero Path Difference » ou ZPD. Le déplacement du miroir mobile est quantifié grâce à l'utilisation d'un laser He-Ne

combiné à une diode de détection capable de contrôler la position du miroir mobile grâce à la détection des franges d'interférences induites lors de son déplacement.

A la sortie de l'interféromètre, le signal modulé est dirigé vers l'échantillon. Après interaction, des longueurs d'ondes spécifiques seront absorbées, ce qui se traduit par une perte d'intensité du signal incident après traversée de l'échantillon. Dans le cadre de nos expérimentations, le substrat métallique induit, dans une polarisation parallèle à sa surface, une interférence destructive (donc aucun champ électrique), alors que le champ électrique perpendiculaire à la surface est d'autant plus important que l'angle d'incidence du faisceau est grand. Nous avons introduit dans le compartiment du spectromètre un accessoire à incidence rasante ( $>80^\circ$ ). Afin d'obtenir une information quant à l'existence de liaisons chimiques impliquant l'hydrogène dans la zircone (problématique de l'axe I), une information globale est requise. Pour ce faire, nous avons introduit un diaphragme de 1 cm de diamètre au niveau de l'échantillon analysé. Après réflexion sur l'échantillon, le signal parvient au détecteur sous la forme d'un interférogramme, lui-même converti par transformée de Fourier sous la forme d'un spectre d'absorption infrarouge, dont la résolution est ici de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, afin d'en optimiser le rapport signal/bruit, 5 enregistrements successifs de 256 scans ont été réalisés, le spectre final étant référencé au spectre de l'or, lui-même acquis dans les mêmes conditions.

#### D.4 Diffraction des Rayons X par rayonnement synchrotron ( $\mu$ -DRX)

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique produit par des particules (ici, des électrons) soumises à une très forte accélération. L'apport du rayonnement synchrotron à la diffraction des rayons X classique permet une optimisation de la brillance de la source afin d'obtenir une densité de photons maximum sur une surface aussi faible que possible. Dans le cadre de cette étude, du temps de faisceau a été obtenu sur la ligne 2ID-D de l'accélérateur APS (*Advanced Photon Source*) de l'*Argonne National Laboratory* à Chicago. Cette technique a été utilisée dans l'objectif de déterminer l'impact des hydrures sur la proportion des phases de zircone présentes dans les couches d'oxyde de Zircaloy-4 (axe III). Le schéma de principe de cette technique est présenté dans la figure II.22.

Les expérimentations ont été réalisées à partir d'un faisceau de rayons X incident d'une taille de  $0,2 \times 0,6 \text{ }\mu\text{m}^2$  et d'une énergie de 10,1 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde  $\lambda$  de  $1,2277 \text{ \AA}$ . A partir d'échantillons en coupe transverse, afin d'observer l'évolution des pics de diffraction relatifs à chaque phase d'intérêt depuis l'interface interne métal/oxyde jusqu'à l'interface externe oxyde/enrobage, une série de scans a été réalisée avec un déplacement du faisceau progressif selon un pas de  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$  et un temps de comptage par scan de l'ordre de 30 secondes, dépendant des effets de saturation au niveau de la caméra CCD, et qui sont propres à chaque échantillon. Par ailleurs, l'utilisation d'un détecteur de rayons X a permis le suivi en parallèle du signal de fluorescence du zirconium, ceci en vue de localiser la position des interfaces interne et externe.

Pour un scan donné, correspondant à une position locale du faisceau, un intervalle angulaire  $2\theta$  compris entre  $21^\circ$  et  $36,3^\circ$  a été exploré. Dans ce domaine, toutes les familles de plan (hkl) répondant à la condition de Bragg conduisent chacune d'entre elles à la formation d'un cône de diffraction ayant pour axe le faisceau incident. L'intersection de ces cônes avec la caméra CCD produit un cliché de diffraction sous la forme d'une succession de portions d'ellipse. Enfin, un traitement informatique de ces clichés permet de sommer, pour chaque valeur

angulaire  $2\theta$ , les intensités des taches de diffraction contenue sur ces portions d'ellipse. Ainsi, moyennant une correction des intensités intégrées par le facteur de Lorentz-Polarization, ce traitement permet de tracer, pour chaque scan, un diffractogramme complet et, *in fine*, une cartographie 3D en juxtaposant ces diffractogrammes de l'interface interne vers l'interface externe de l'oxyde.

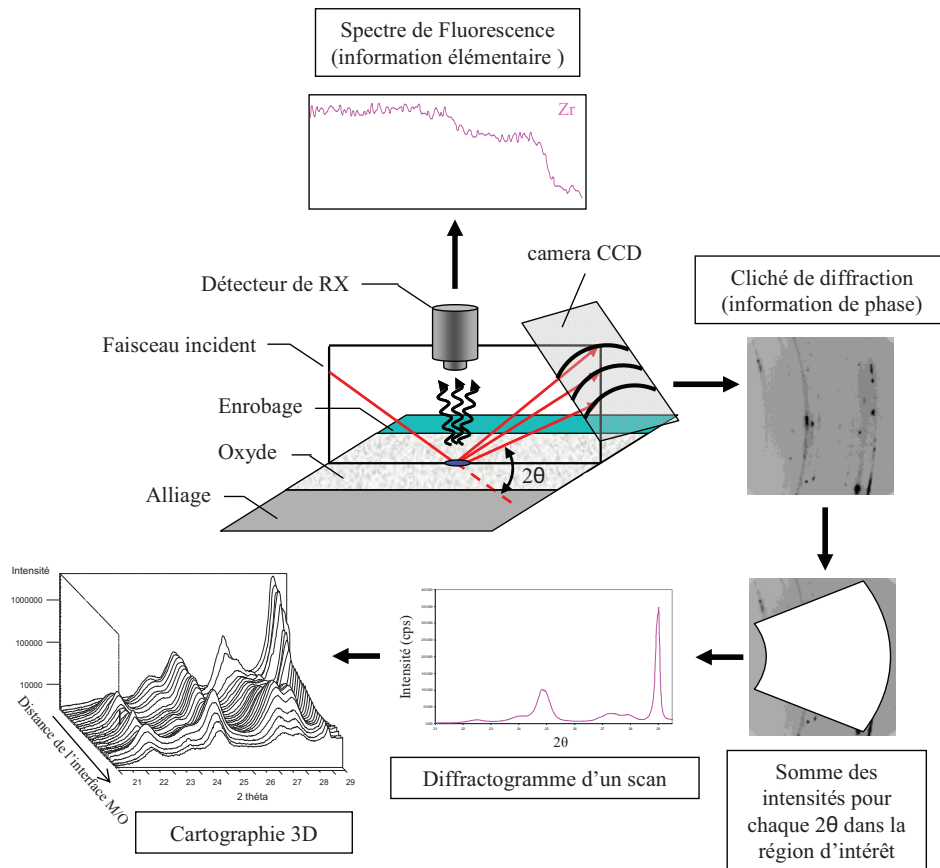


Figure II.22 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron ( $\mu$ -DRX). En partie extrait de [Yilmazbayhan, 2004].

## D.5 Microsonde électronique de Castaing

Afin de déterminer l'impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans le métal (axe III), des expérimentations de dissolution de couches d'oxyde réalisées à 500°C dans des matrices hydrurées ou non de Zircaloy-4 nous ont conduit à nous tourner vers la microsonde électronique afin de déterminer les profils de concentration en oxygène dans l'alliage. La microsonde de Castaing est une technique expérimentale basée sur la détection des photons émis par une cible soumise à un bombardement électronique. L'analyse du spectre X est réalisée en longueur d'onde par un spectromètre de type WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*), les photons étant séparés par diffraction sur un cristal. Ces analyses ont été menées au Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux du CEA/Saclay, sur un modèle CAMECA SX50.

Les profils ont été obtenus à partir de coupes transverses des échantillons, de l'interface métal/oxyde jusqu'au cœur de l'alliage, sur une distance de 486  $\mu\text{m}$ , avec un déplacement de la sonde selon un pas de 0,5  $\mu\text{m}$  et un temps de comptage de 10 secondes par point.

Le grand intérêt de cette technique est qu'elle permet d'accéder à une analyse élémentaire avec une résolution spatiale de 1  $\mu\text{m}$  et un seuil de détection proche de 0,1% en masse. L'information quantitative est rendue possible grâce à l'utilisation d'un témoin calibré de concentration connue en oxygène. Les raies sélectionnées pour le dosage sont les suivantes :

Oxygène : raie $K_{\alpha 1}$ (0,525 keV)	Fer : raie $K_{\alpha 1}$ (6,398 keV)
Chrome : raie $K_{\alpha 1}$ (5,415 keV)	Etain : raie $L_{\alpha 1}$ (3,443 keV)

Le zirconium est ici déduit par différence après une correction sur le signal de l'oxygène d'une précision de l'ordre de 0,1% massique.

## D.6 Microscopies optique et électronique

Les caractérisations métallographiques sont réalisées à l'aide d'un microscope optique de type Reichert MEF3. Grâce à cette technique, des informations liées à la microstructure des échantillons sont rendues accessibles. En particulier, elle permet une révélation des grains en lumière polarisée (cf. figure II.1) ou des hydrures (plus précisément de leur empreinte), après une attaque chimique spécifique à l'acide fluoronitrique (60%  $\text{HNO}_3$ , 5%  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), ou encore une première observation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

A une échelle plus fine, des observations en microscopie électronique à balayage ont été menées au sein du Service de la Corrosion et Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME) et du Service de Recherches de Métallurgie Physique (SRMP) du CEA/Saclay, à partir d'un microscope à haute résolution ZEISS Ultra 55 et d'un MEB-FEG LEO Gemini 1525 respectivement. Les fractographies sur éprouvettes oxydées et/ou hydrurées ont nécessité l'utilisation du mode électrons secondaires SE (*Secondary Electrons*) afin de mettre en relief les colonnes de zircone ou la phase hydrure, alors que le mode électrons rétrodiffusés BSE (*Back-Scattered Electrons*) a été préféré dans le cadre d'observations de coupes transverses, ceci afin de souligner les contrastes de phases.

Enfin, des observations ont été menées en microscopie électronique en transmission. L'appareil utilisé est un Tecnai 30 G2 300 KV de la compagnie FEI. Pour que la cible impactée par le faisceau incident soit suffisamment transparente aux électrons, il est nécessaire qu'elle soit suffisamment mince ( $\sim 100$  nm). Pour la préparation de telles lames minces, plusieurs techniques peuvent être employées, suivant l'étude considérée. A ce titre, trois modes de préparation ont été retenus :

### Prélèvement par *Focus Ion Beam* (FIB) :

Cette technique a été choisie pour faciliter l'observation et la caractérisation des couches d'oxyde formées sur les alliages (taille de colonnes notamment) ainsi que des interfaces avec le métal sous jacent. La découpe et l'amincissement des lames sont assurés à l'aide d'un faisceau d'ions [Abolhassani, 2006] et leur dimension finale est de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  environ. Leur préparation a été confiée à la société FEI ainsi qu'au SERMA Technologie de Grenoble.

### Préparation de lames frontales métalliques (amincissement électrolytique) :

Cette voie de préparation a été sélectionnée pour la caractérisation des éprouvettes hydrurées massivement et en surface par la technique de chargement cathodique (parties B et C du

présent chapitre). Un polissage mécanique de l'échantillon à observer est tout d'abord opéré pour réduire son épaisseur à 100  $\mu\text{m}$  environ. Par la suite, un poinçonnage permet le prélèvement d'un disque de 3 mm de diamètre soumis *in fine* à un amincissement électrolytique à partir d'une solution à base d'acide perchlorique refroidie à basse température ( $-20^\circ\text{C}$ ). Au centre du disque apparaît un trou autour duquel l'épaisseur de la lame est suffisamment mince pour permettre une observation au MET.

#### Préparation de lames transverses sur oxyde (amincissement ionique) :

L'analyse en micro-diffraction des rayons X a nécessité, quant à elle, la préparation d'échantillons en coupe transverse, de telle sorte que soit rendue accessible l'interface métal/oxyde. Pour répondre à ce critère, des lames transverses à partir d'allumettes collées deux à deux (faces oxydées en regard) ont été préparées selon un protocole décrit dans une précédente étude [Dali, 2007].

Plusieurs modes du microscope ont été employés pour caractériser les lames minces :

#### Mode diffraction par sélection d'aire pour l'indexation des phases de zirconium, d'hydrure et d'oxyde :

Lorsque le faisceau incident du microscope traverse l'échantillon, les plans réticulaires du cristal qui se trouvent en condition de Bragg vont diffracter le faisceau d'électrons d'un angle  $2\theta_B$  par rapport à l'axe optique. Le faisceau transmis (non diffracté) et l'ensemble des faisceaux diffractés forment le diagramme de diffraction, visible dans le plan focal de l'objectif. Le diagramme de diffraction reflète la périodicité du cristal. Il renseigne sur les symétries du cristal, les distances inter-réticulaires ainsi que sur les orientations du réseau par rapport au faisceau incident.

#### Mode imagerie en TEM et STEM pour l'observation et la mise en évidence des phases :

A partir du cliché de diffraction, deux options sont offertes : à l'aide du diaphragme objectif, il est possible de sélectionner le faisceau transmis (tâche centrale très lumineuse), auquel cas l'image formée est dite en *champ clair* ou bien un des faisceaux diffractés, ce qui forme une image en *champ sombre*. Dans le premier cas, les zones diffractantes apparaissent en noir sur fond clair et inversement pour le second cas.

Le STEM possède, outre les mêmes fonctions que le MET, des bobines de déflexion du faisceau incident qui permettent le balayage de l'objet. De même qu'en modes diffraction et image, selon la nature des faisceaux sélectionnés, transmis ou diffractés, l'image sera dite en champ clair ou en champ sombre. Notons que le champ sombre en STEM ne sélectionne pas un mais un ensemble annulaire de faisceaux diffractés.

#### Analyse chimique EDX (*Energy Dispersive X-ray Analysis*) :

Au MET, l'analyse EDX est rendue possible grâce au détecteur placé à proximité de l'échantillon ; il recueille les photons X caractéristiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon soumis au faisceau électronique puis restitue leur distribution en énergie. L'énergie des émissions étant caractéristique des éléments et d'intensité proportionnelle à leur concentration, il devient possible, par cette technique, d'identifier la nature des éléments présents et de semi-quantifier leur concentration dans l'échantillon. A partir de différentes lames minces (hydrurées et témoins), des lignes d'analyse ont été tracées de part et d'autre de l'interface métal/oxyde. La taille de sonde utilisée est de 5 nm de diamètre. Un pointé d'analyse a été réalisé tous les 8 nm avec un temps de comptage de 15 secondes par point.

## Partie E : Bilan

Les différentes parties abordées dans le cadre de ce chapitre nous ont permis de détailler l'ensemble de la démarche expérimentale de cette étude, depuis la description des matériaux utilisés, des protocoles d'hydruration puis de corrosion en conditions REP, jusqu'au techniques expérimentales mises à profit pour les caractériser. Une synthèse de cette démarche est proposée dans le tableau II.6.

Axe de recherche	Problématique abordée	Matériaux utilisés	Préparation des éprouvettes	Traitement haute température	Techniques expérimentales
I	Diffusion de l'hydrogène dans ZrO <sub>2</sub>	Tôles de Zircaloy-4 et Zr-1Nb	-	Oxydation séquentielle H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O (360°C)	SIMS / ERDA
	Nature de l'espèce diffusante	Tôles de Zircaloy-4 et Zr-1Nb	-	Oxydation H <sub>2</sub> O (360°C)	FTIR
	Cinétique d'oxydation des hydrures	Tôles de zirconium et Zircaloy-4	Hydruration de surface et massive	Oxydation H <sub>2</sub> O liquide (360°C) et vapeur (450°C et 470°C)	Autoclave / Thermobalance (+ microscopie)
II	Devenir des hydrures	Tôles de zirconium et Zircaloy-4	Hydruration de surface	Oxydation D <sub>2</sub> O (360°C)	SIMS
	Impact des hydrures sur la microstructure de ZrO <sub>2</sub>	Tôles de Zircaloy-4	Hydruration de surface	Oxydation H <sub>2</sub> O (340°C et 360°C)	MEB-FEG / MET / μ-DRX
III	Impact des hydrures sur la diffusion de O dans α-Zr	Tubes de Zircaloy-4/ Tôles de Zircaloy-4	- / Hydruration de surface	Oxydation H <sub>2</sub> O vapeur (415°C) + TT sous vide (500°C) / Oxydation H <sub>2</sub> O liquide (340°C)	Microsonde électronique / MET
	Impact des hydrures sur la diffusion de O dans ZrO <sub>2</sub>	Tôles de Zircaloy-4	Hydruration de surface	Oxydation séquentielle H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O (360°C)	SIMS

Tableau II.6 : Bilan des problématiques abordées dans le cadre de cette étude.

Le chapitre suivant se propose de détailler le comportement en corrosion des deux alliages de notre étude. Trois aspects seront abordés :

- ✓ Les courbes cinétiques d'oxydation obtenues en conditions REP à 360°C ;
- ✓ La caractérisation au MEB-FEG des films d'oxyde ainsi formés ;
- ✓ L'estimation de la prise d'hydrogène propre à chacun des deux alliages au cours du processus de corrosion.

*Chapitre III : Cinétique  
d'oxydation, microstructure des  
oxydes formés et prise d'hydrogène  
des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb*

La première partie de ce chapitre présente les cinétiques d'oxydation qui ont été obtenues à partir d'éprouvettes d'alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb corrodées en conditions REP. Les films d'oxyde ainsi formés sont caractérisés au MEB-FEG dans la deuxième partie. Enfin, une analyse comparative permet, dans la dernière partie, d'identifier la sensibilité des alliages de notre étude à la prise d'hydrogène.

## Partie A : Cinétique d'oxydation en conditions REP

### A.1 Zircaloy-4

Les résultats cinétiques relatifs au comportement en corrosion en autoclave du Zircaloy-4 sont présentés ici sous la forme d'un suivi de l'épaisseur d'oxyde formée issue du gain de masse. Trois éprouvettes, d'une surface moyenne de 2 cm<sup>2</sup> environ, ont subi une oxydation de 50 jours avec un relevé de prise de masse régulier tous les 7 jours. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde déduite de la prise de masse (formule II.1) est indiquée sur la figure III.1 : une reproductibilité très satisfaisante est obtenue. A partir des valeurs moyennes, un ajustement avec la loi puissance  $x = kt^n$  classiquement utilisée pour décrire le comportement à l'oxydation des alliages de zirconium, permet de mettre en évidence un exposant  $n$  de l'ordre de 0,3, confirmant le régime sub-parabolique d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4. Plus particulièrement, cette représentation mathématique traduit un régime cinétique proche du régime cubique, pour lequel l'écart à la loi parabolique proposée par la théorie de C. Wagner [Wagner, 1933] a fait l'objet de nombreuses hypothèses. Entre autres, nous pouvons citer celle de G. P. Sabol, qui attribue ce ralentissement plus important de la vitesse d'oxydation à une taille croissante des grains donc à une densité plus faible de joints de grains [Sabol, 1975], alors que d'autres modélisations sont davantage liées à la présence de contraintes mécaniques croissantes au sein du film d'oxyde [Evans, 1978].

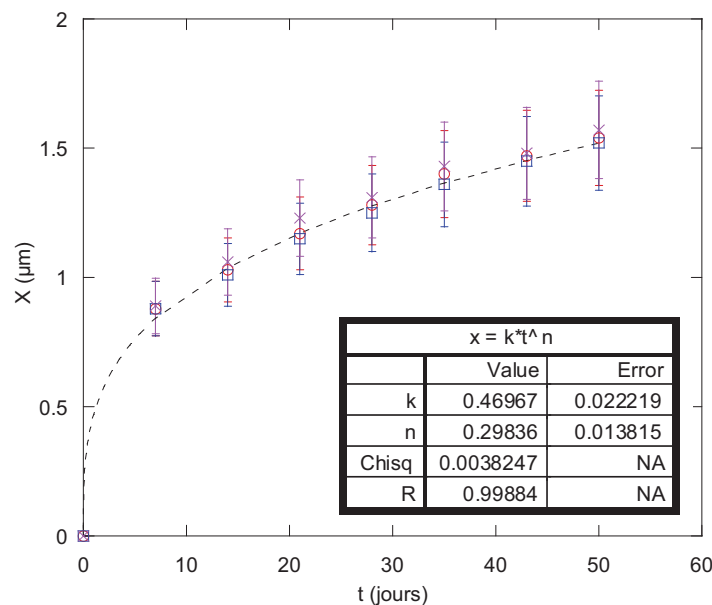


Figure III.1 : Courbes cinétiques ex-situ réalisées à partir de 3 éprouvettes de Zircaloy-4 corrodées en conditions REP à 360°C.

Pour satisfaire la comparaison avec les éprouvettes hydrurées de Zircaloy-4, plusieurs états d'avancement d'oxydation ont été requis à partir des échantillons témoins, notamment dans les domaines cinétiques pré- et post-transitoires. Pour cela, des oxydations jusqu'à 171 jours ont été menées à partir de 15 éprouvettes distinctes dont l'ensemble des points expérimentaux est regroupé dans la figure III.2. Pour faciliter la lecture de ce graphique, la loi cinétique déterminée précédemment y est reportée et extrapolée, en supposant que la transition cinétique apparaît pour une épaisseur d'oxyde proche de 2  $\mu\text{m}$  et qu'elle se traduit par un nouveau cycle d'oxydation identique au régime pré-transitoire.

Notons, par ailleurs, que pour l'ensemble des éprouvettes corrodées, un relevé de prise de masse a été effectué après 50 jours d'oxydation. A ce stade d'avancement, sur la base des 15 valeurs expérimentales, la valeur moyenne de l'épaisseur d'oxyde formée est de l'ordre de 1,6  $\mu\text{m}$  et l'écart relatif est de 12% par rapport à cette valeur moyenne. Par la suite, nous avons choisi d'affecter cette barre d'erreur à l'ensemble des prises de masse obtenues dans le cadre de notre étude.

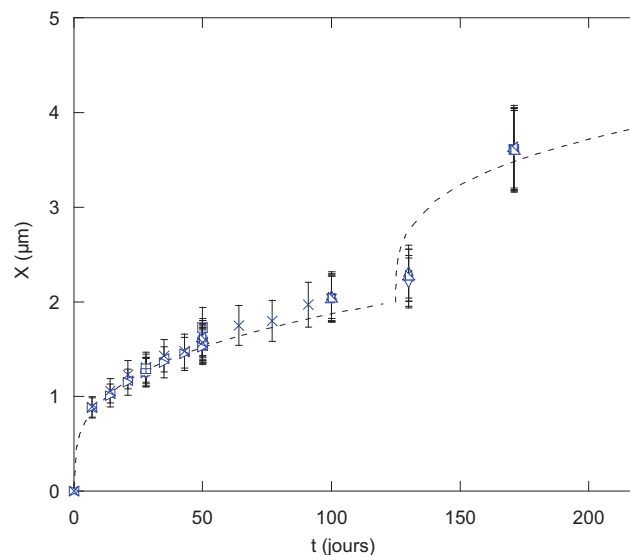


Figure III.2 : Points expérimentaux obtenus à partir de 15 éprouvettes de Zircaloy-4 corrodées en milieu REP à 360°C.

## A.1 Alliage Zr-1Nb

Concernant l'alliage Zr-1Nb, une étude comparative à partir d'éprouvettes hydrurées n'ayant pas pu être réalisée, un suivi moins régulier a été effectué. Par ailleurs, dans le cadre de cette étude, seul le stade pré-transitoire de l'oxydation a été investigué. Pour cela, 10 échantillons ont été oxydés en milieu REP à 360°C (7, 28 et 50 jours). L'ensemble des points expérimentaux est regroupé dans la figure III.3. En phase pré-transitoire, d'après l'ajustement reporté sur le graphique, on note que la vitesse d'oxydation de l'alliage Zr-1Nb est plus rapide que le Zircaloy-4, avec une valeur indicative de l'exposant  $n$  de l'ordre de 0,45. Une singularité peut d'ores et déjà être mise en relief, au regard des observations faites dans la littérature [Sabol, 1989] [Godlewski, 2006], qui prévoient une cinétique de corrosion plus faible de l'alliage Zr-1Nb, toutes conditions égales par ailleurs. Toutefois, il est probable que

cette divergence soit liée à la nature des échantillons, notre étude ayant porté sur des éprouvettes issues de tôles, et les études recensées sur des tubes de gainage.

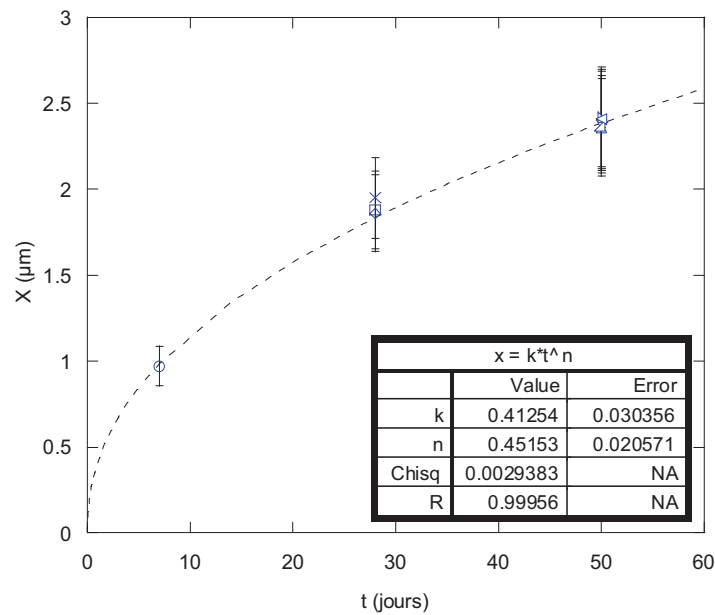


Figure III.3 : Points expérimentaux obtenus à partir de 10 éprouvettes d'alliage Zr-1Nb corrodées en pré-transition en milieu REP à 360°C.

## Partie B : Caractérisation des couches d'oxyde formées

### B.1 Zircaloy-4

#### Épaisseurs d'oxyde formées

A l'aide de nombreux clichés de microscopie optique obtenus sur des coupes transverses, une mesure statistique des épaisseurs d'oxyde a permis d'apprécier la cohérence de cette estimation avec les valeurs déduites du gain de masse. Typiquement, près de 200 mesures ont été effectuées sur une trentaine de clichés à un grossissement de x1500. La figure III.4 compare, dans le cas du Zircaloy-4, ces valeurs moyennes aux épaisseurs mesurées à partir des prises de masse.

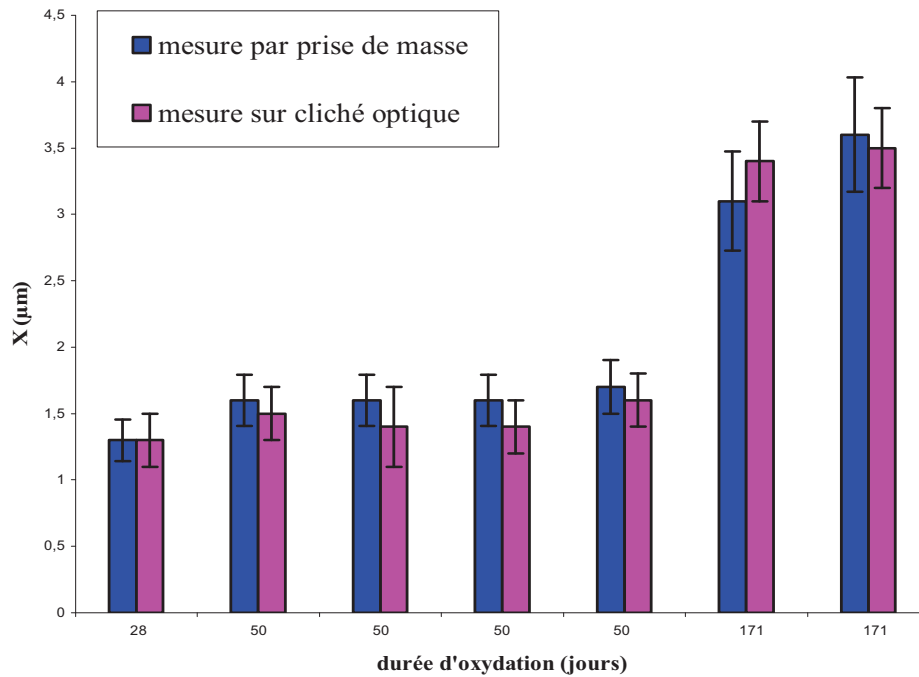


Figure III.4 : Comparaison entre les épaisseurs d'oxyde déduites du gain de masse et mesurées sur clichés optiques, dans le cas du Zircaloy-4.

Les écarts-types associés aux mesures sur clichés optiques sont reportés sur le graphique et permettent de confirmer la corrélation satisfaisante qui relie ces deux techniques pour la détermination des épaisseurs d'oxyde formées, et ceci quelle que soit la durée d'oxydation considérée. La préparation métallographique des échantillons étant destructive, les estimations déduites à partir des gains de masse sont considérées comme étant satisfaisantes et seront privilégiées par la suite.

#### Structure des couches d'oxyde

Afin de mettre en évidence la structure des couches d'oxyde et en particulier leurs colonnes de zircone, des éprouvettes pré-entaillées après oxydation et fracturées dans l'azote liquide ont été observées au MEB-FEG. La figure III.5 regroupe des clichés obtenus au stade pré-transitoire et post-transitoire de la cinétique de corrosion du Zircaloy-4.

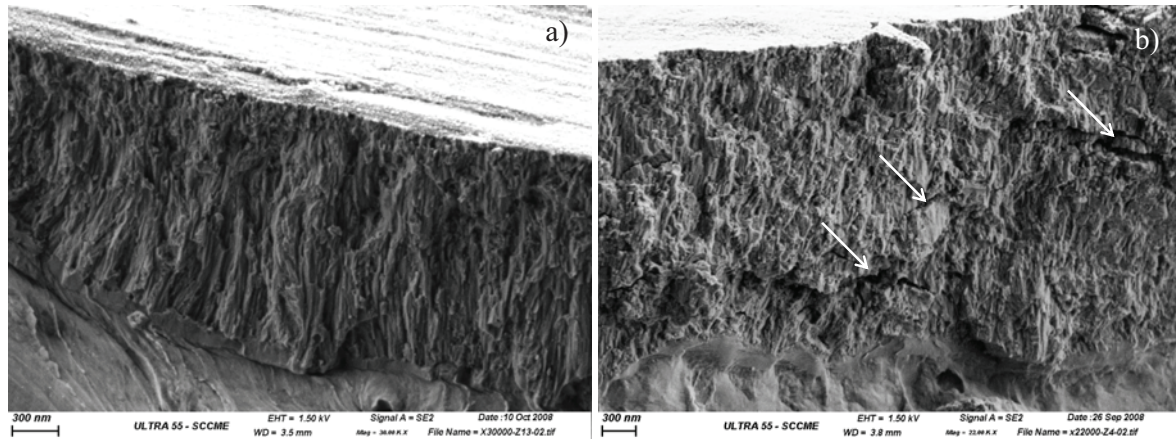


Figure III.5 : Fractographie des couches d'oxyde formées sur l'alliage Zircaloy-4 en milieu primaire à 360°C.

a) Stade pré-transitoire, après 28 jours d'oxydation

b) Stade post-transitoire, après 171 jours d'oxydation. Les flèches désignent les fissures visibles dans la couche

Après 28 jours d'oxydation, les colonnes de zircon sont compactes, et aucune fissure n'est visible au cœur de l'oxyde. Cette observation permet de confirmer que la couche est vraisemblablement protectrice et encore en phase pré-transitoire. En revanche, après 171 jours d'oxydation, le passage de la transition cinétique est clairement identifié par l'apparition d'importantes fissures parallèles à l'interface métal/oxyde. D'après les estimations faites sur ces clichés, ces fissures sont localisées à des distances de 1,5 à 2,5  $\mu\text{m}$  depuis l'interface externe. Nous avons par conséquent considéré, pour la simulation donnée sur la figure III.2, que l'épaisseur de transition était de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ .

## B.2 Alliage Zr-1Nb

### Épaisseurs d'oxyde formées

De la même manière que pour le Zircaloy-4, l'estimation par prise de masse des épaisseurs d'oxyde formées a été comparée à des mesures statistiques réalisées à partir de clichés de microscopie optique. Cette comparaison est présentée dans la figure III.6 et met également en relief le bon accord entre les résultats obtenus avec chacune de ces deux techniques de détermination.

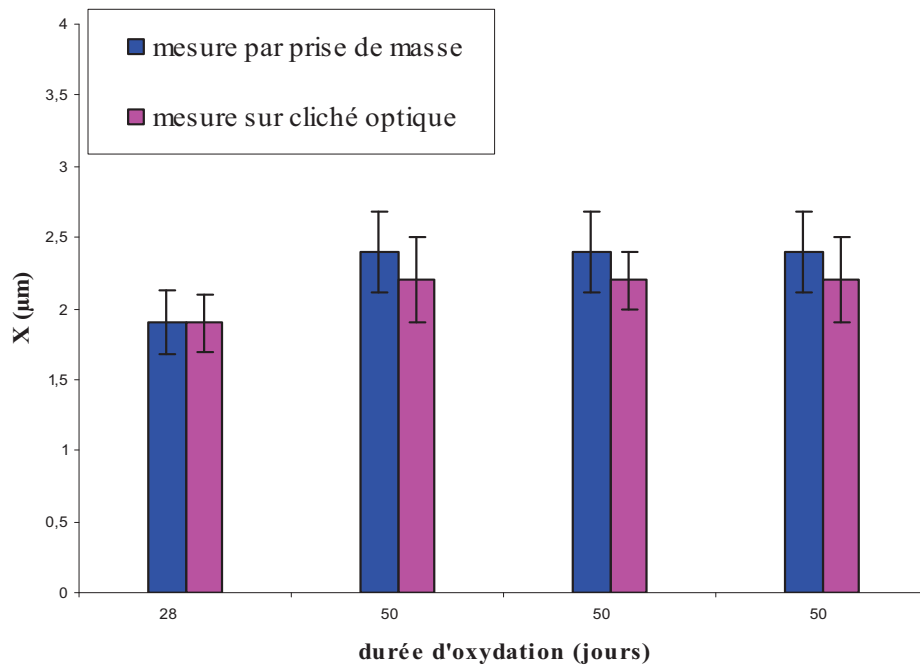


Figure III.6 : Comparaison entre les épaisseurs d'oxyde déduites du gain de masse et mesurées sur clichés optiques, dans le cas de l'alliage Zr-1Nb.

### Structure des couches d'oxyde

La figure III.7 présente les micrographies obtenues à partir des couches d'oxyde formées après 28 et 50 jours d'oxydation. Conformément à nos attentes, les couches (pré-transitoires) sont exemptes de fissures et la compacité des colonnes de zirconne témoigne de la nature protectrice de l'oxyde. Sur la base de ces clichés, aucune distinction majeure n'est observée entre les couches d'oxyde formées sur le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-1Nb.

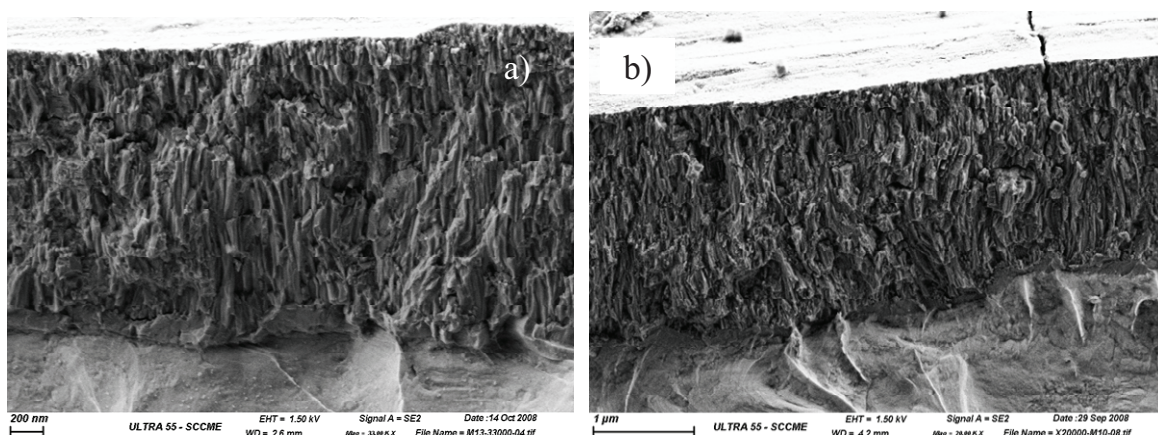


Figure III.7 : Micrographie (en mode électrons secondaires) des couches d'oxyde pré-transitoires formées sur l'alliage Zr-1Nb en milieu primaire à 360°C.  
 a) Après 28 jours d'oxydation  
 b) Après 50 jours d'oxydation

## Partie C : Prise d'hydrogène au cours de l'oxydation

Au cours du processus de corrosion, la quantité d'hydrogène absorbé augmente, provoquant de ce fait une accumulation croissante d'hydrogène dans l'échantillon. Des attaques métallographiques ont été réalisées sur des éprouvettes de Zircaloy-4 et d'alliage Zr-1Nb corrodées en autoclave à 360°C en milieu primaire afin de faire une révélation des hydrures présents après refroidissement. Les clichés optiques sont présentés dans la figure III.8. Sur ces micrographies, les plaquettes noires visibles dans la matrice métallique correspondent en réalité à l'empreinte laissée par les hydrures après leur dissolution lors de l'attaque chimique.

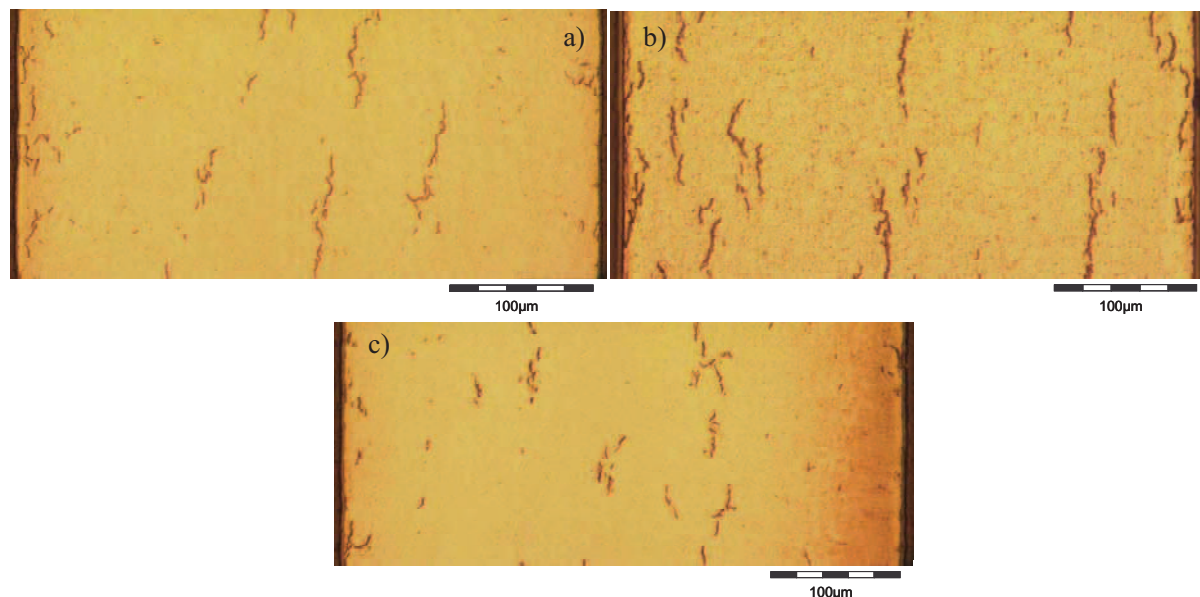


Figure III.8 : Clichés optiques obtenus après révélation des hydrures sur des éprouvettes de Zircaloy-4 et d'alliage Zr-1Nb corrodées à 360°C en milieu primaire.

- a) Zircaloy-4 oxydé 50 jours. Epaisseur d'oxyde de 1,6  $\mu\text{m}$
- b) Zircaloy-4 oxydé 171 jours. Epaisseur d'oxyde de 3,6  $\mu\text{m}$
- c) Zr-1Nb oxydé 50 jours. Epaisseur d'oxyde de 2,4  $\mu\text{m}$

Les figures III.8a et III.8b indiquent, pour l'alliage Zircaloy-4, que la quantité d'hydrures augmente avec l'avancement de la cinétique d'oxydation. Néanmoins, cette sensibilité à la prise d'hydrogène est dépendante de la nature du matériau exposé. En effet, bien que la vitesse d'oxydation de l'alliage Zr-1Nb soit plus rapide que celle du Zircaloy-4 (après 50 jours de corrosion, 2,4  $\mu\text{m}$  d'oxyde se sont formés sur ce type d'éprouvettes contre 1,6  $\mu\text{m}$  dans le cas du Zircaloy-4), il apparaît que pour une épaisseur d'oxyde intermédiaire de 2,4  $\mu\text{m}$ , l'éprouvette d'alliage Zr-1Nb présente une densité d'hydrures équivalente voire plus faible que celle relevée sur l'éprouvette de Zircaloy-4 oxydée sur 1,6  $\mu\text{m}$  (figure III.8c). Cette observation nous permet d'ores et déjà de confirmer la prise d'hydrogène plus faible qui caractérise l'alliage Zr-1Nb. Afin de quantifier cette prise d'hydrogène, les fractions d'hydrogène absorbé de ces deux matériaux ont été calculées à partir des dosages en hydrogène effectués à différents stades d'avancement. Pour faciliter leur lecture, les résultats regroupés dans le tableau III.1 sont reportés sur un graphique montrant l'évolution de la quantité d'hydrogène absorbé en fonction des épaisseurs d'oxyde formées en pré-transition (figure III.9).

Alliage	H <sub>i</sub> (ppm mass.)	Durée d'oxydation (jours)	x (μm)	H <sub>f</sub> (ppm mass.)	[H]=H <sub>f</sub> - H <sub>i</sub> (ppm mass.)	FHA (%)
Zircaloy-4	10 ± 1,5	7	0,8	15 ± 0	5	9,7 ± 4,1
		50	1,6	22 ± 0,5	12	11,7 ± 3,4
		171	3,6	40 ± 1,5	30	13 ± 2,9
Zr-1Nb	7 ± 0,5	50	2,4	14,5 ± 0,5	7,5	4,9 ± 1,2

Tableau III.1 : Bilan des dosages en hydrogène et estimation des fractions d'hydrogène absorbé après corrosion des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb en milieu primaire à 360°C. L'ensemble des valeurs est rapporté à une face.

Les données indiquées dans le tableau III.1 mettent en évidence que la fraction d'hydrogène absorbé dans le cas du Zircaloy-4 évolue peu au cours de l'oxydation. Elle est globalement comprise entre 10 et 15%. En revanche, pour l'alliage Zr-1Nb, celle-ci est très faible pendant le premier régime cinétique (environ 5%), ce qui est cohérent avec les données de la littérature.

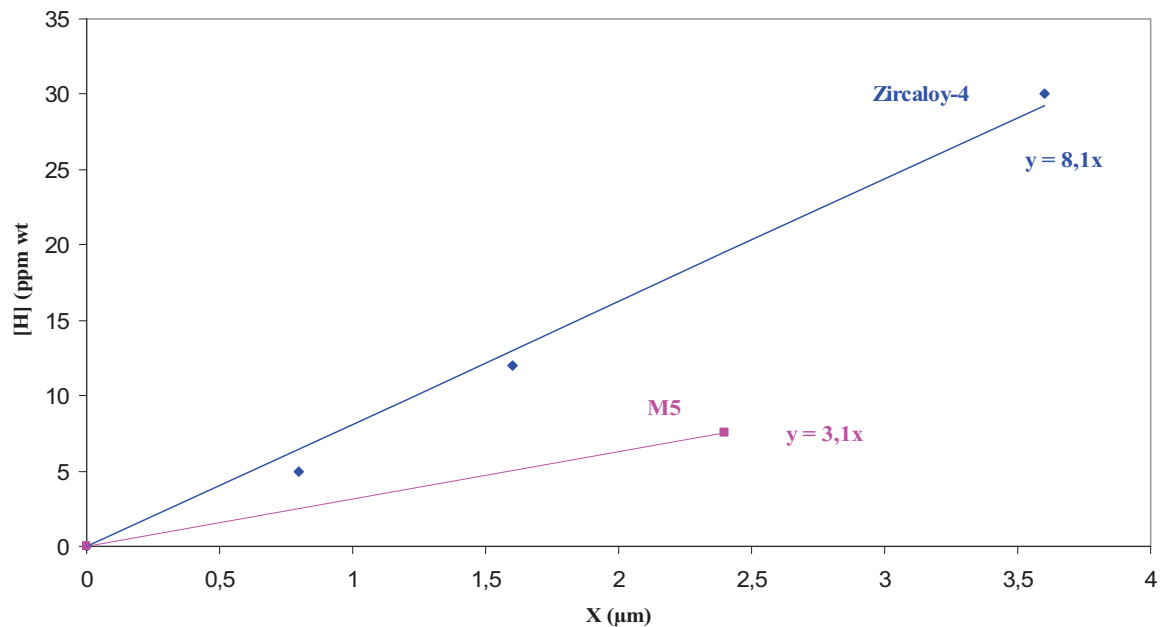


Figure III.9 : Evolution de la prise d'hydrogène par les alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb en fonction des épaisseurs d'oxyde formées en pré-transition à 360°C en milieu primaire.

Au vu de ce graphique, il apparaît que la fraction d'hydrogène absorbé du Zircaloy-4 semble varier relativement linéairement pendant les deux cycles de corrosion. La pente de la courbe indique qu'en moyenne, la prise d'hydrogène est de l'ordre de 8 ppm/μm, alors que l'alliage Zr-1Nb n'absorberait que 3 ppm d'hydrogène par micron environ au cours des 50 premiers jours d'oxydation. Finalement, le rapport des vitesses de prise d'hydrogène entre les deux matériaux, et pour une épaisseur d'oxyde de 2,4 μm, est de l'ordre de 2,5.

## Partie D : Bilan

L'ensemble des résultats évoqué dans le cadre de ce chapitre nous permet de mettre en lumière des informations essentielles quant au comportement cinétique des alliages de notre étude. En particulier :

- Au stade pré-transitoire, la vitesse de corrosion de l'alliage Zr-1Nb se trouve être plus rapide que celle du Zircaloy-4, observation vraisemblablement liée à la nature (plate) des éprouvettes utilisées. Néanmoins, la structure des couches d'oxyde formées sur ces deux alliages est analogue : les colonnes de zircone sont ordonnées de manière compacte, témoignant du caractère protecteur du film de corrosion. Au cours de cette phase, la prise d'hydrogène du Zircaloy-4 augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. De plus, la fraction d'hydrogène absorbé par le Zircaloy-4 est comprise entre 10 et 15%, alors que celle de l'alliage Zr-1Nb semble être de l'ordre de 5% après 50 jours d'oxydation. Leurs vitesses moyennes de prise d'hydrogène sont respectivement de 8 et 3 ppm/ $\mu\text{m}$ , soit un rapport de l'ordre de 2,5 entre les deux matériaux.
- Pour le Zircaloy-4, seul alliage étudié en post-transition, le passage de la transition cinétique marque une rupture dans le comportement du film d'oxyde qui perd son caractère protecteur. Elle se traduit par l'apparition d'importantes fissures parallèles à l'interface métal/oxyde. Ces strates nous permettent d'estimer une épaisseur de transition de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ , correspondant à une durée d'oxydation de 125 jours.

Finalement, nous avons mis en évidence une absorption plus importante d'hydrogène par le Zircaloy-4 au cours des cinquante premiers jours d'oxydation. Par la suite, nous essaierons d'en comprendre la raison. Cette problématique fait l'objet du premier axe de recherche de cette étude (partie A du chapitre II) et sera traitée dans le chapitre suivant, au travers de deux questions distinctes :

- ✓ Quelle est, pour chacun des deux alliages, la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le film de corrosion ?
- ✓ Sous quelle forme diffuse l'hydrogène ?

*Chapitre IV : Mécanismes de prise  
d'hydrogène du Zircaloy-4 et de  
l'alliage Zr-1Nb*

L'objectif de ce chapitre est de répondre au premier axe de recherche de cette étude. Il consiste à identifier les mécanismes de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb à travers la compréhension de deux problématiques distinctes : la première partie porte sur la diffusion de l'hydrogène à travers le film de corrosion ; la seconde sur la nature des espèces hydrogénées dans la couche d'oxyde impliquées dans la prise d'hydrogène de ces deux alliages.

## Partie A : Diffusion de l'hydrogène dans la zircone

### A.1 Etude par analyse SIMS de la diffusion de l'hydrogène dans les couches pré-transitoires de zircone

Afin d'identifier les mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium, une technique de choix consiste à utiliser le marquage isotopique. Il s'agit d'une oxydation séquencée qui se décompose de la manière suivante :

- Dans la première séquence, les échantillons sont corrodés en eau légère dans des conditions chimiques proches du milieu primaire ( $H_2O$ , 2 ppm Li, 1000 ppm B), à  $360^\circ C$  et 187 bars. A l'issue de cette oxydation, les films d'oxyde formés présentent une épaisseur que l'on a préalablement choisie selon le domaine cinétique de l'alliage que l'on désire étudier (ici pré- ou post-transitoire) ;
- La deuxième séquence consiste à ré-oxyder les éprouvettes à l'aide d'une solution contenant non plus de l'hydrogène mais l'un de ses isotopes. Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour une ré-oxydation en eau lourde primaire ( $D_2O$ , 2 ppm Li, 1000 ppm B), tout en respectant les mêmes conditions de pression et de température que la précédente séquence. Le temps d'exposition imposé dépend des informations requises. Dans le premier cas, il peut s'agir d'une ré-oxydation sur temps long, ce qui signifie que les espèces oxydantes ont suffisamment de temps pour former une nouvelle épaisseur d'oxyde à l'interface interne. L'objectif recherché est alors de déterminer les mécanismes de prise d'hydrogène de l'alliage. A ce titre, dans le cadre des mécanismes d'oxydation haute température, une illustration de plusieurs modes de transport possibles de l'isotope  $^{18}O$  de l'oxygène a été proposée par [Chevalier, 2003]. Dans l'autre cas, on parle d'exposition sur temps court ; elle est utilisée lorsqu'une étape limitante de diffusion est identifiée comme contrôlant la prise d'hydrogène du matériau et que l'on souhaite déterminer le coefficient de diffusion de l'isotope (deutérium) dans l'oxyde.

Les différentes espèces dont les profils de distribution sont nécessaires à la compréhension de cette étude ont été évoquées dans la partie D.1 du chapitre II et sont rendues accessibles grâce à la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires, moyennant des conditions expérimentales qui ont également été mentionnées dans cette partie introductive.

#### A.1.1 Zircaloy-4

Une campagne de marquage isotopique a été lancée à partir d'éprouvettes pré-oxydées au stade pré-transitoire en milieu primaire à  $360^\circ C$  pendant 50 jours. Une fois les prises de masses relevées et converties en épaisseur d'oxyde, les échantillons ont subi, excepté pour le témoin, une ré-oxydation en eau lourde  $D_2O$  sur temps court (6h et 24h) ou sur temps long

(7j), afin d'analyser les profils de diffusion du deutérium et les mécanismes de prise d'hydrogène respectivement. Le temps long d'échange a été choisi de telle sorte qu'une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 100 nm soit nouvellement formée à l'interface interne. Certains échanges ont été effectués au moyen d'autoclaves à refroidissement lent, alors que d'autres ont été réitérés au moyen de l'autoclave à refroidissement rapide. Après ces essais, des analyses SIMS réalisées en mode basse ou haute résolution nous permettent de suivre l'évolution des masses d'intérêt liées à l'hydrogène ou au deutérium ainsi que celle de l'oxygène 16, afin de repérer le positionnement de l'interface métal/oxyde. Le détail de la campagne d'analyse est présenté dans le tableau IV.1.

Séquence H <sub>2</sub> O	Séquence D <sub>2</sub> O	Autoclave	X (μm)	Résolution	Espèces suivies
50 j	-	ARL	1,6	BR, HR	H, <sup>16</sup> OH, <sup>16</sup> O
	6 h		1,6	HR (BR)	<sup>16</sup> OH, <sup>16</sup> OD, <sup>16</sup> O
	24 h		1,6		
	7 j		1,6 + 0,1 (ré-oxydation)		
	transitoire	ARR	1,7	BR	D, <sup>16</sup> O
	6 h		1,6		

Tableau IV.1 : Bilan des analyses SIMS réalisées sur le Zircaloy-4 pré-transitoire.

ARL = Autoclave à Refroidissement Lent ; ARR = Autoclave à Refroidissement Rapide ;

BR = Basse Résolution ; HR = Haute Résolution.

#### Analyses avant échange isotopique (échantillon témoin)

La figure IV.1a présente, en régime pseudo-stationnaire, les profils d'évolution de l'hydrogène ainsi que de l'oxygène 16 en fonction du temps d'abrasion, pour une analyse en mode basse résolution. Dans la partie correspondant à la zircone, il apparaît une rupture de pente proche des 200 nm depuis l'interface externe (vitesse de pulvérisation de l'ordre de 1 nm/s dans l'oxyde), indiquant vraisemblablement une subdivision du film de corrosion en deux sous-couches. Dans la littérature, une telle subdivision est observée et associée à la microstructure du film. En particulier, la couche externe est perméable à l'hydrogène, alors que la couche interne est dense [Aufore, 1997] [Motta, 2005]. Le marquage isotopique en D<sub>2</sub>O nous permettra d'en apprendre davantage quant aux mécanismes d'hydruration à travers ces deux sous-couches.

De l'autre côté de l'interface, dans la partie métallique de l'éprouvette, une distribution très hétérogène de l'hydrogène est visible. Sachant qu'à température ambiante, la solubilité de cette espèce est quasi-nulle (théoriquement inférieure au ppm) [Kearns, 1967], l'hydrogène ayant été absorbé par l'alliage au cours du processus de corrosion a probablement précipité sous la forme d'hydrures de zirconium, que l'on retrouve dispersés de manière aléatoire dans la matrice, en raison de l'absence de gradient thermique entre les interfaces des éprouvettes (contrairement aux conditions rencontrées en réacteur). En guise d'illustration, la figure IV.1b présente une image du fond de cratère capturée en fin d'analyse SIMS. Les zones de surbrillance traduisent la présence dispersée des hydrures dans le métal.

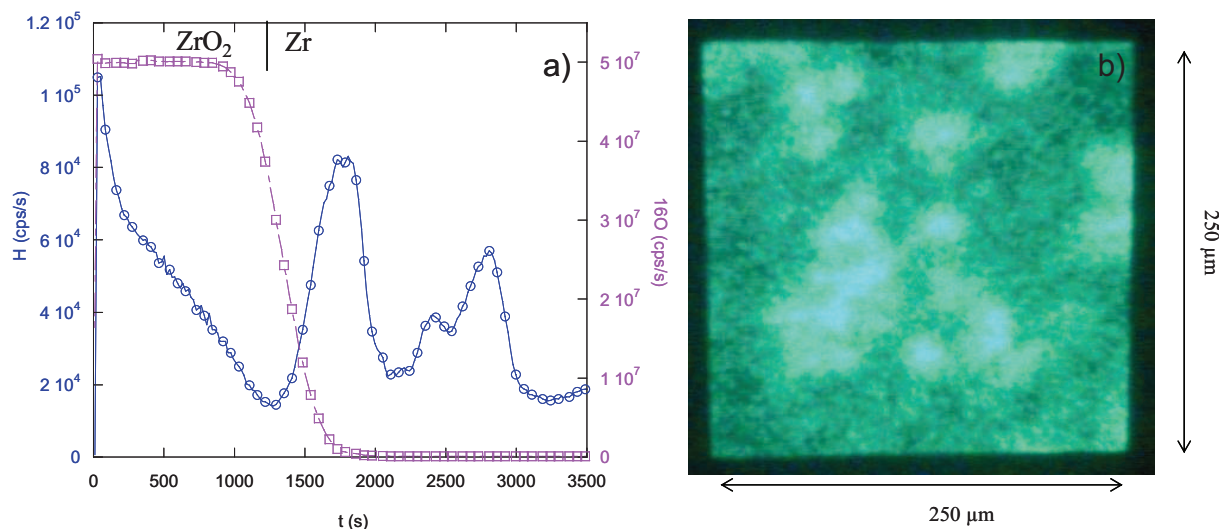


Figure IV.1 : Résultats des analyses SIMS obtenus en basse résolution sur l'échantillon pré-transitoire témoin de Zircaloy-4 corrodé en milieu primaire à 360°C.

- a) Profils de distribution de l'hydrogène et de l'oxygène 16  
 b) Image du fond de cratère après analyse, indiquant la répartition de l'hydrogène

Toutefois, en raison de la rugosité engendrée par la pulvérisation, associée à la présence importante d'hydrures dans la zone métallique au plus près de l'interface avec l'oxyde, une concentration élevée d'hydrogène est observée à l'interface entre ces deux phases. En effet, alors que cette interface est située, par convention, à mi-hauteur du signal en oxygène 16, les premières zones métalliques sont analysées en début de décroissance du signal et les dernières couches d'oxyde sont abrasées en fin de décroissance. Afin de s'affranchir de cet artefact, nous avons choisi de réaliser une analyse analogue dans une zone voisine. Cette dernière a été menée en mode haute résolution et les profils ainsi obtenus sont présentés dans la figure IV.2.

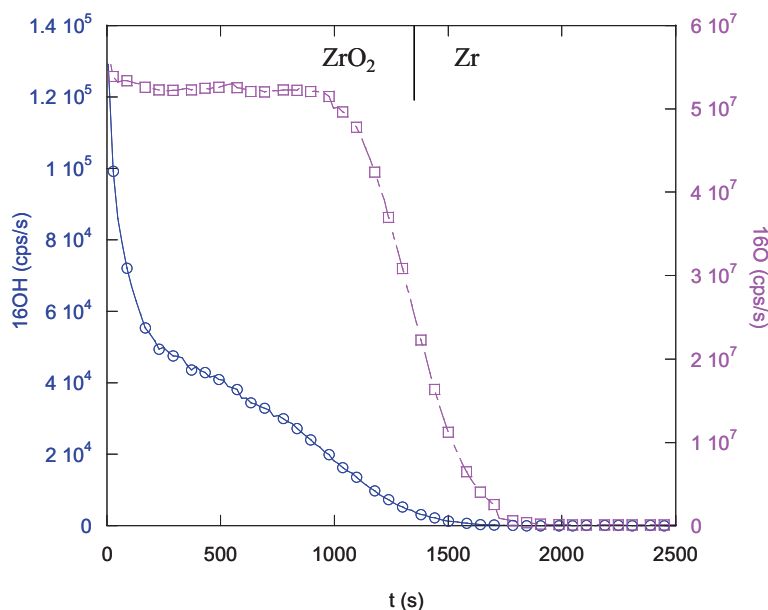


Figure IV.2 : Profils de distribution de l'hydrogène et de l'oxygène 16 obtenus en haute résolution sur l'échantillon pré-transitoire de Zircaloy-4 corrodé à 360°C en milieu primaire.

Dans cette région d'analyse, une intensité négligeable d'OH est effectivement détectée. Rappelons que les profils OH sont représentatifs des profils en hydrogène d'un point de vue qualitatif, dans la mesure où une proportionnalité directe a été constatée (cf. chapitre II.D.1) et attribuée à des processus de recombinaisons dans la chambre d'analyse entre l'hydrogène et l'oxygène (de niveau constant au sein d'une même phase). Cependant, bien qu'ils n'apparaissent pas sur la figure IV.2, nous ne pouvons pas exclure la présence d'hydrures dans le métal. En effet, en leur présence, le signal en hydrogène peut atteindre des intensités très élevées (de l'ordre de  $8 \cdot 10^4$  cps/s dans la figure IV.1) alors que, pour la même analyse, en raison du faible niveau de signal de l'oxygène 16 du côté métallique de l'interface, le signal de l'espèce OH déduit de la masse 17 (après soustraction de l'oxygène 17 naturel) lui est bien proportionnel mais d'intensité quasi-négligeable (de l'ordre de 600 cps/s dans la figure IV.1) et non visible en échelle linéaire. Ainsi, même si des hydrures sont présents de manière dispersée dans le métal et proches de l'interface, le suivi de l'espèce OH (rendu directement accessible avec le mode haute résolution) permet, de ce fait, de décrire de manière satisfaisante le gradient de concentration en hydrogène dans l'oxyde, au plus près de l'interface interne. Pour cette raison, nous avons choisi, par la suite, de nous orienter de préférence vers l'analyse haute résolution et le suivi de l'espèce OH, pour lequel l'impact des hydrures est moins marqué.

#### Analyses après échange isotopique

Une fois ces analyses effectuées sur l'éprouvette témoin, les profils d'hydrogène ont été comparés avant et après échange, en mode haute résolution, sur les échantillons ré-oxydés 6h, 24h, et 7j en  $D_2O$  (figure IV.3).

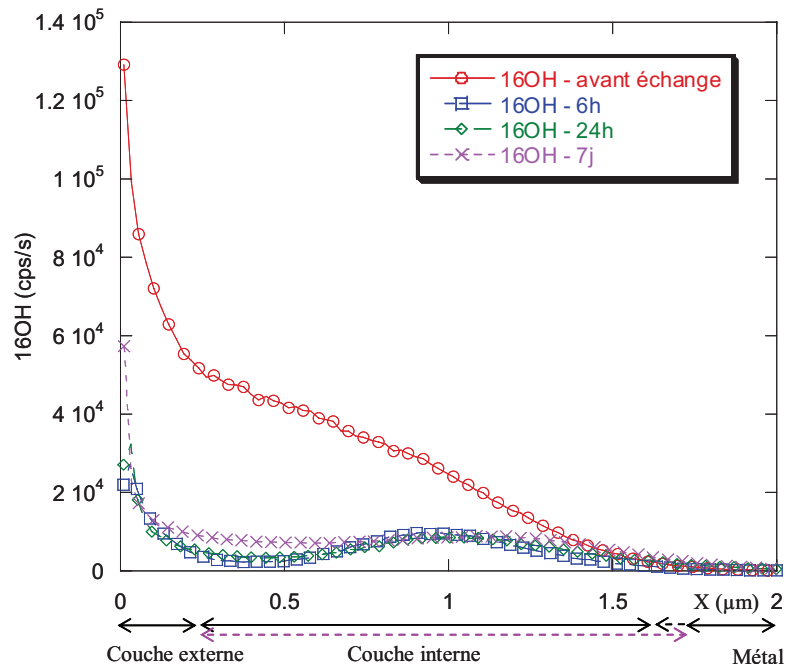


Figure IV.3 : Profils de distribution de l'espèce OH avant et après échange en  $D_2O$  (6h, 24h, et 7j), sur des éprouvettes de Zircaloy-4 pré-oxydées en phase pré-transitoire à  $360^\circ C$  en milieu primaire. Le déplacement d'interface est indiqué pour l'éprouvette ré-oxydée 7 jours.

Après 6h de ré-oxydation en eau lourde, l'intensité du signal des OH (H) résiduels décroît très fortement, et en particulier dans la partie la plus externe de la couche d'oxyde. En effet, il

s'agit de la couche poreuse du film, pour laquelle l'échange isotopique avec le deutérium du milieu est le plus aisé. Dans la partie interne, la diminution du signal par rapport à l'éprouvette référence indique que cet échange est également très rapide, puisque dès 6h d'échange, le niveau d'hydrogène dans la couche est très faible. Après 24h d'échange, aucune modification sensible du signal n'est détectée. En revanche, au fur et à mesure que le temps d'échange augmente, l'hydrogène semble légèrement se rééquilibrer au sein de la couche d'oxyde, laissant apparaître une distribution assez uniforme après 7 jours de ré-oxydation, signe d'une uniformisation du profil d'hydrogène dans la couche.

Au cours d'une même analyse en haute résolution, les espèces OH et OD peuvent être suivies simultanément. En effet, pour un même temps d'échange (6h, 24h, ou 7j), la zone analysée restitue conjointement les évolutions des espèces OH (figure IV.3) et OD. Nous avons choisi de reporter les résultats concernant les profils de diffusion de OD, sachant que nous avons vérifié par ailleurs leur proportionnalité directe avec les profils de D (même processus de recombinaison que H et O pour former OH). Ces profils OD présentent donc les mêmes profondeurs de pénétration que le deutérium tout en permettant par ailleurs une analyse qualitative de l'évolution de la distribution de cette espèce dans le film d'oxyde. Ces résultats sont rassemblés dans la figure IV.4.

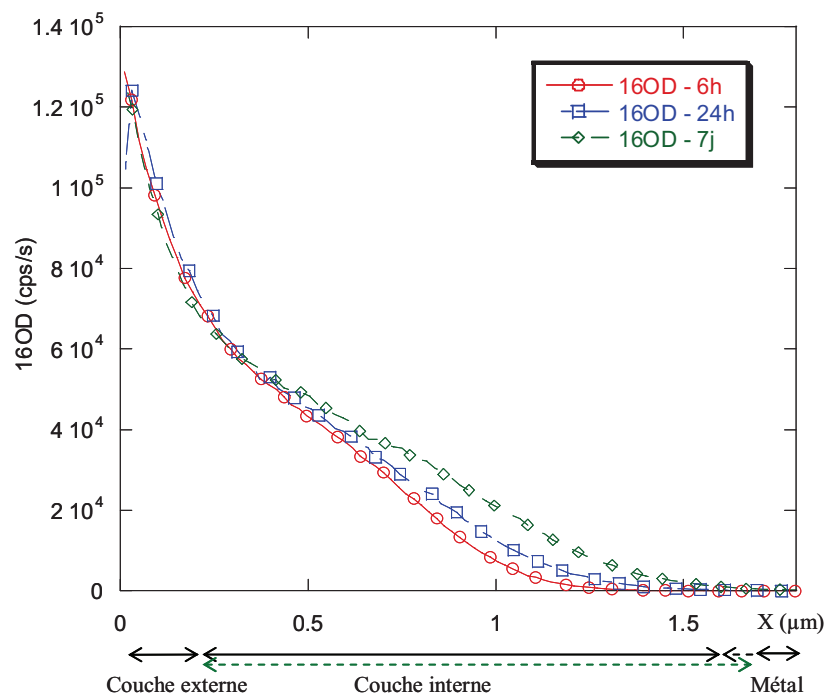


Figure IV.4 : Profils de diffusion de OD (D) après 6h, 24h et 7j d'échange isotopique réalisés en  $\text{D}_2\text{O}$  sur des éprouvettes de Zircaloy-4 pré-oxydées en phase pré-transitoire à  $360^\circ\text{C}$  en milieu primaire. Le déplacement d'interface est indiqué pour l'éprouvette ré-oxydée 7 jours.

Les profils de deutérium (OD) obtenus après 6h, 24h et 7j d'échange isotopique confirment la subdivision observée avant échange sur les profils en hydrogène. Notamment, le deutérium semble traverser très rapidement la couche externe. Les concentrations à l'interface externe et à l'interface couche externe/couche interne sont constantes, quel que soit le temps d'échange. Sachant que cette sous-couche est poreuse, il est vraisemblable qu'elle présente une importante densité de sites d'adsorption disponibles pour les molécules d'eau. En revanche, dans la couche interne du film, le deutérium semble pénétrer de manière progressive avec le

temps d'exposition. Cette constatation nous amène à valider l'hypothèse selon laquelle cette sous-couche est dense, et serait la zone dans laquelle la diffusion des espèces hydrogénées serait l'étape limitant la vitesse d'absorption de l'hydrogène par l'alliage.

#### Estimation du coefficient de diffusion du deutérium dans la zircone

Afin d'estimer la diffusion du deutérium dans la partie interne du film de corrosion, l'échange de 6h a été réitéré dans l'autoclave à refroidissement rapide et comparé à une éprouvette pré-oxydée n'ayant subi qu'un transitoire de température en milieu deutéré (d'une durée de 50 minutes environ). L'allure des profils est présentée en figure IV.5.

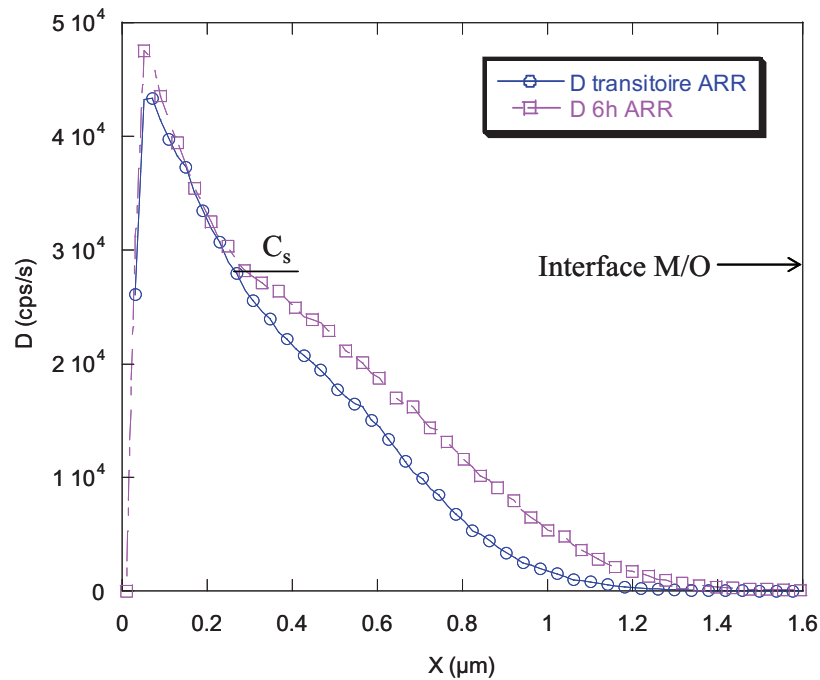


Figure IV.5 : Comparaison du profil en deutérium obtenu après 6h d'échange à 360°C avec un essai de transitoire thermique (sans plateau isotherme), réalisés dans l'autoclave à refroidissement rapide (ARR).

La distribution du deutérium dans la zircone est représentée de l'interface externe jusqu'à l'interface interne métal/oxyde. Dans la partie interne du film, qui s'étend de 0,2 μm à 1,6 μm depuis l'interface externe, le profil issu du transitoire indique une pénétration non négligeable de l'espèce deutérée par rapport à l'échange de 6h. Ceci signifie qu'à  $t = 0$ , qui correspond au début du plateau isotherme à 360°C, le profil du deutérium est non uniforme. Il modifie donc les conditions initiales proposées par Whipple dans la solution analytique de la deuxième loi de Fick [Philibert, 1985], qui s'écrit respectivement en volume et aux joints de grains :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_v \cdot \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] \quad \& \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ig} \cdot \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] \quad (\text{IV.1})$$

Les conditions limites définies par Whipple sont les suivantes :

- $\forall t > 0$ , pour  $x = 0$ ,  $C(0,t) = C_s$  : Dans notre cas,  $C_s$  représente la concentration de deutérium à l'interface couche externe/couche interne située à 0,2 μm environ de l'interface externe ;

- A  $t = 0$ ,  $\forall x > 0$ ,  $C(x,0) = C_0$  avec  $C_0$  représentant l'abondance naturelle en deutérium (0,015%). Dans notre cas, cette condition initiale doit être modifiée par un profil diffusif décroissant d'une teneur  $C_s$  à  $C_0$ .

En raison de cette modification des conditions limites, nous avons préféré opter pour une résolution numérique du problème de diffusion, en utilisant le code Cast3m développé par le CEA au Département de Modélisation des Systèmes et Structures, en nous appuyant sur les équations de thermique, analogues aux équations de diffusion. Le système choisi est bidimensionnel et, pour des raisons de symétrie, inclut un ensemble demi-joint de grains/demi-grain. Une illustration de maillage a été présentée par ailleurs [Dali, 2007].

Ne pouvant présager des contributions respectives des coefficients de diffusion du deutérium en volume et aux joints de grains pendant la montée en température, nous avons considéré en première approximation un coefficient de diffusion apparent pour lequel  $D_v = D_{jg}$ . Les simulations obtenues avec Cast3m sont rassemblées dans la figure IV.6 et comparées à la courbe expérimentale correspondant à 6h d'échange. Pour une meilleure lisibilité des simulations, seule la partie interne des profils expérimentaux est représentée et exprimée par le rapport  $C/C_s$  en fonction de la distance à l'interface couche externe/couche interne. A la lecture de ce graphique, nous pouvons proposer un encadrement de la courbe expérimentale correspondant à l'échange de 6h par un coefficient de diffusion apparent du deutérium compris entre  $2.10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s et  $6.10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s, estimation qui se trouve être en accord avec certaines données de la littérature [Khatamian, 1997], mais plus faible que celle de [Aufore, 1997], conformément à la critique que nous avons précédemment formulée (cf. § D.2.2 du chapitre I).

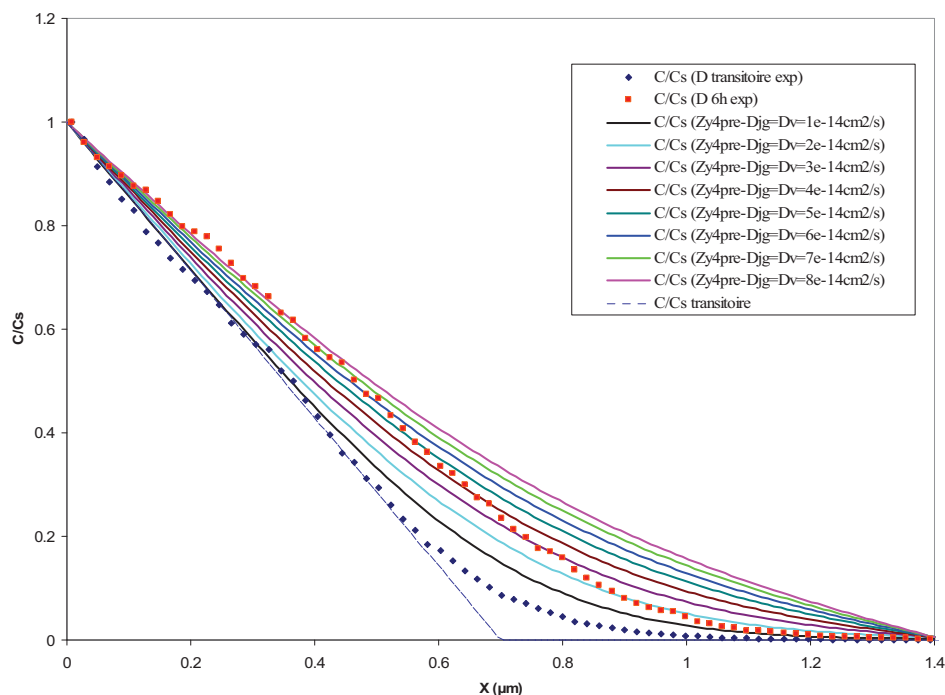


Figure IV.6 : Résultats des simulations Cast3m du profil expérimental après échange isotopique de 6h en D<sub>2</sub>O pour l'alliage Zircaloy-4 pré-oxydé 50j en phase pré-transitoire à 360°C. Le profil issu du transitoire de température est représenté dans le code par une droite.

## A.1.2 Alliage Zr-1Nb

La même étude a été réalisée pour l'alliage Zr-1Nb. Les éprouvettes utilisées ont également été corrodées 50 jours à 360°C en milieu primaire, puis ré-oxydées en eau lourde sur temps court (6h) et sur temps long (7j). Le détail de la campagne de marquage isotopique est reporté dans le tableau IV.2

Séquence H <sub>2</sub> O	Séquence D <sub>2</sub> O	Autoclave	X (μm)	Résolution	Espèces suivies
50 j	-	ARL	2,4	BR, HR	H, <sup>16</sup> OH, <sup>16</sup> O
	6 h		2,4	HR (BR)	<sup>16</sup> OH, <sup>16</sup> OD, <sup>16</sup> O
	7 j		2,4 + 0,1 (ré-oxydation)		
	transitoire	ARR	2,4	BR	D, <sup>16</sup> O
	6 h		2,4		

Tableau IV.2 : Bilan des analyses SIMS réalisées sur l'alliage Zr-1Nb pré-transitoire.  
ARL = Autoclave à Refroidissement Lent ; ARR = Autoclave à Refroidissement Rapide ;  
BR = Basse Résolution ; HR = Haute Résolution.

Analyses avant échange isotopique

Pour respecter la même démarche que pour le Zircaloy-4, la figure IV.7 regroupe simultanément les résultats SIMS obtenus en basse et en haute résolution sur l'éprouvette témoin non ré-oxydée. A la lecture de ce graphique, la même observation que sur le Zircaloy-4 peut être faite quant à la subdivision du film pré-transitoire de Zr-1Nb, avec une couche externe qui fait ici une épaisseur de l'ordre de 0,3 μm. L'analyse faite en basse résolution révèle également la présence d'hydrures dans la partie métallique des éprouvettes.

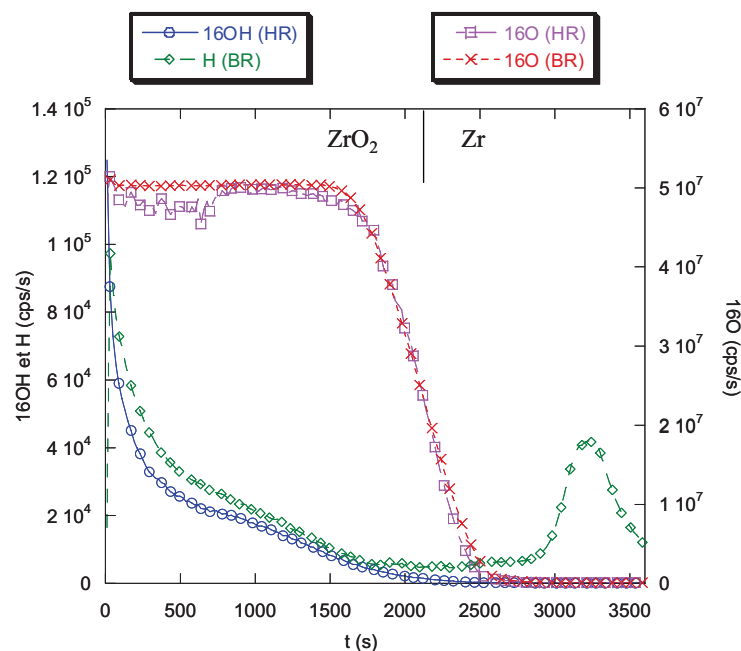


Figure IV.7 : Profils SIMS de distribution en hydrogène (H et OH) et en oxygène 16, sur l'éprouvette témoin d'alliage Zr-1Nb, après 50j de corrosion en milieu primaire à 360°C.

### Analyses après échange isotopique

Après les essais de marquage en D<sub>2</sub>O, les profils obtenus (figure IV.8) indiquent que la présence d'espèces hydrogénées résiduelles dans la couche est très faible, et ceci dès 6h d'exposition, ce qui signifie que l'échange isotopique entre le deutérium et l'hydrogène se fait plus rapidement que pour l'alliage Zircaloy-4, notamment dans la partie interne de l'oxyde. En revanche, entre 6h et 7j d'échange, les profils de distribution des espèces <sup>16</sup>OH et <sup>16</sup>OD sont superposés, indiquant vraisemblablement que le deutérium a atteint l'interface métal/oxyde dès le temps le plus court d'exposition. Dans ce cas, l'utilisation de l'autoclave à refroidissement rapide, pour lequel le temps de transitoire est négligeable devant la durée de plateau isotherme, devient donc indispensable.

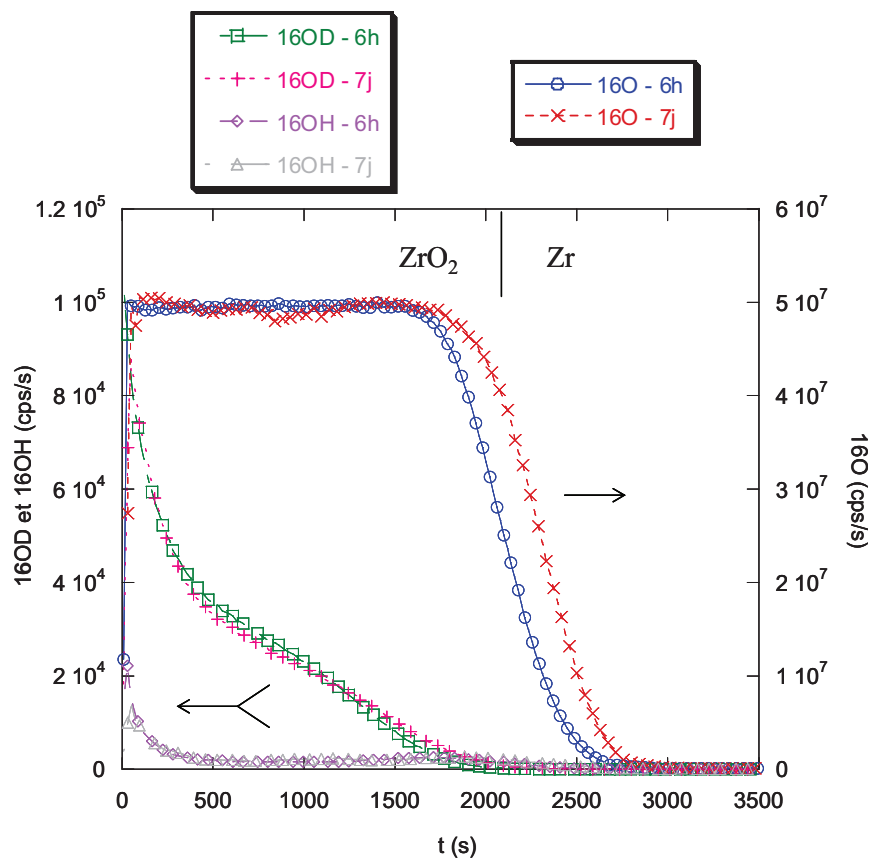


Figure IV.8 : Profils SIMS de distribution des espèces <sup>16</sup>OH, <sup>16</sup>OD et <sup>16</sup>O après 6h et 7j d'échange isotopique en eau lourde, au cours d'une même analyse en haute résolution, sur des éprouvettes d'alliage Zr-1Nb pré-oxydées 50j à 360°C en milieu primaire.

Les résultats des essais réalisés dans l'autoclave à refroidissement rapide sont regroupés dans la figure IV.9. De manière analogue au Zircaloy-4, la phase de transitoire thermique provoque une diffusion non négligeable du deutérium dans la partie interne et dense du film d'oxyde. Pour cette raison, les deux profils sont retracés selon le rapport  $C/C_s$ ,  $C_s$  représentant leur concentration en deutérium à l'interface sous-couche externe/sous-couche interne, en fonction de la distance depuis cette interface intermédiaire, située à 0,3  $\mu\text{m}$  environ de l'interface externe. Des simulations Cast3m semblables à celles réalisées pour le Zircaloy-4 pré-transitoire vont tenter de représenter le plus fidèlement possible le profil expérimental après échange de 6h. L'utilisation du code (figure IV.10) permet de proposer un encadrement du coefficient de diffusion apparent du deutérium compris entre  $8.10^{-14}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  et  $5.10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Une conclusion peut donc d'ores et déjà être formulée quant à la pénétration plus rapide du deutérium au sein de la couche dense des couches pré-transitoires dans le cas de l'alliage Zr-1Nb, en comparaison avec le Zircaloy-4. Le coefficient de diffusion semble ne pas être en mesure de pouvoir expliquer la prise d'hydrogène plus faible de cet alliage.

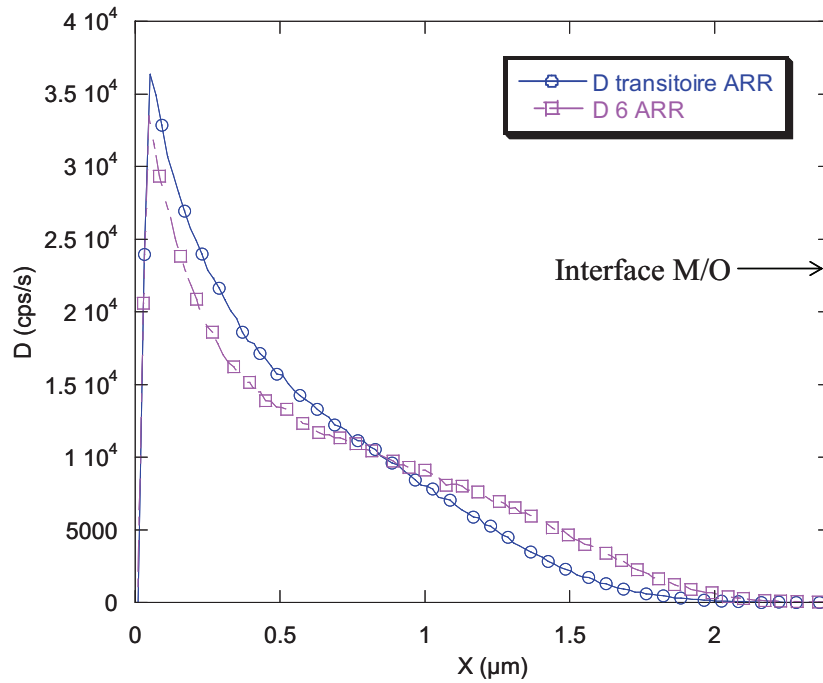


Figure IV.9 : Comparaison du profil en deutérium obtenu après 6h d'échange en  $D_2O$  à  $360^\circ C$  avec celui d'un essai de transitoire thermique, réalisés dans l'autoclave à refroidissement rapide (ARR), sur des éprouvettes d'alliage Zr-1Nb pré-oxydées 50j à  $360^\circ C$ .

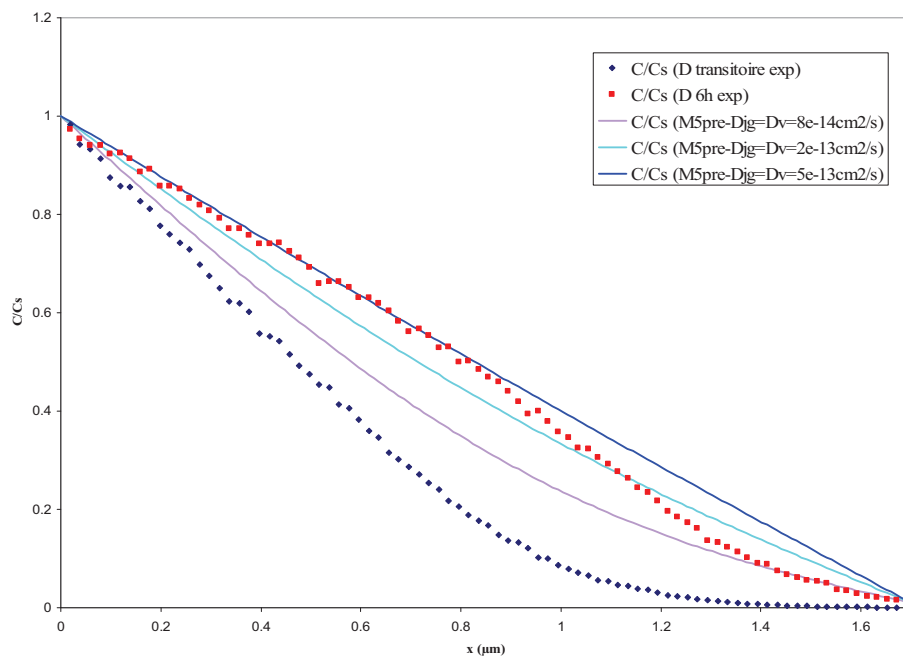


Figure IV.10 : Résultats des simulations Cast3m du profil expérimental après 6h d'échange pour l'alliage Zr-1Nb pré-oxydé 50j (phase pré-transitoire) à  $360^\circ C$  en milieu primaire.

## A.2 Etude par analyse SIMS de la diffusion de l'hydrogène dans les couches post-transitoires de zircone formées sur l'alliage Zircaloy-4

Dans le cas du Zircaloy-4 pré-corrodé en phase post-transitoire, les films d'oxyde formés présentent une épaisseur proche de 3,6  $\mu\text{m}$ . Deux temps d'échange isotopique ont été choisis : 6 heures (temps court) et 7 jours (temps long). La démarche est rappelée dans le tableau IV.3.

Séquence H <sub>2</sub> O	Séquence D <sub>2</sub> O	Autoclave	X ( $\mu\text{m}$ )	Résolution	Espèces suivies
171 j	-	ARL	3,6	BR, HR	H, <sup>16</sup> OH, <sup>16</sup> O
	6 h		3,6	HR (BR)	<sup>16</sup> OH, <sup>16</sup> OD, <sup>16</sup> O
	7 j		3,6 $\pm$ 0,1		

Tableau IV.3 : Bilan des analyses SIMS réalisées sur l'alliage Zircaloy-4 post-transitoire. ARL = Autoclave à Refroidissement Lent ; BR = Basse Résolution ; HR = Haute Résolution.

### Analyses avant échange isotopique

La figure IV.11 présente les résultats SIMS obtenus à partir de l'éprouvette témoin non oxydée, en basse ainsi qu'en haute résolution. Dans les deux cas, les zones analysées dans les parties métalliques sous-jacentes aux oxydes semblent exemptes d'hydrures, tout du moins au regard du profil de H, le profil des OH ne pouvant refléter de manière significative la présence des hydrures qu'à l'aide d'une échelle logarithmique. En revanche, dans la zircone, on relève une forte distinction entre les couches pré- et post-transitoires de Zircaloy-4. En effet, trois couches subdivisent à présent le film d'oxyde : la couche externe, d'une épaisseur de l'ordre de 300 nm, qui présente une décroissance rapide des teneurs en espèces hydrogénées ; la couche interne, d'une épaisseur de l'ordre de 1,6  $\mu\text{m}$  ; et une sous-couche intermédiaire de 1,8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, au sein de laquelle on note une teneur élevée et relativement homogène en hydrogène. Sachant qu'au passage de la transition cinétique l'oxyde fissure, et que seule la couche interne nouvellement formée est protectrice [Motta, 2005], une telle intensité du signal en hydrogène au-delà de l'épaisseur de transition paraît cohérente avec l'aspect dégradé de la couche externe qui est, à ce stade, relativement perméable à cet élément. En l'occurrence, il peut être supposé que cette épaisseur de transition se situe entre les sous-couches interne et intermédiaire.

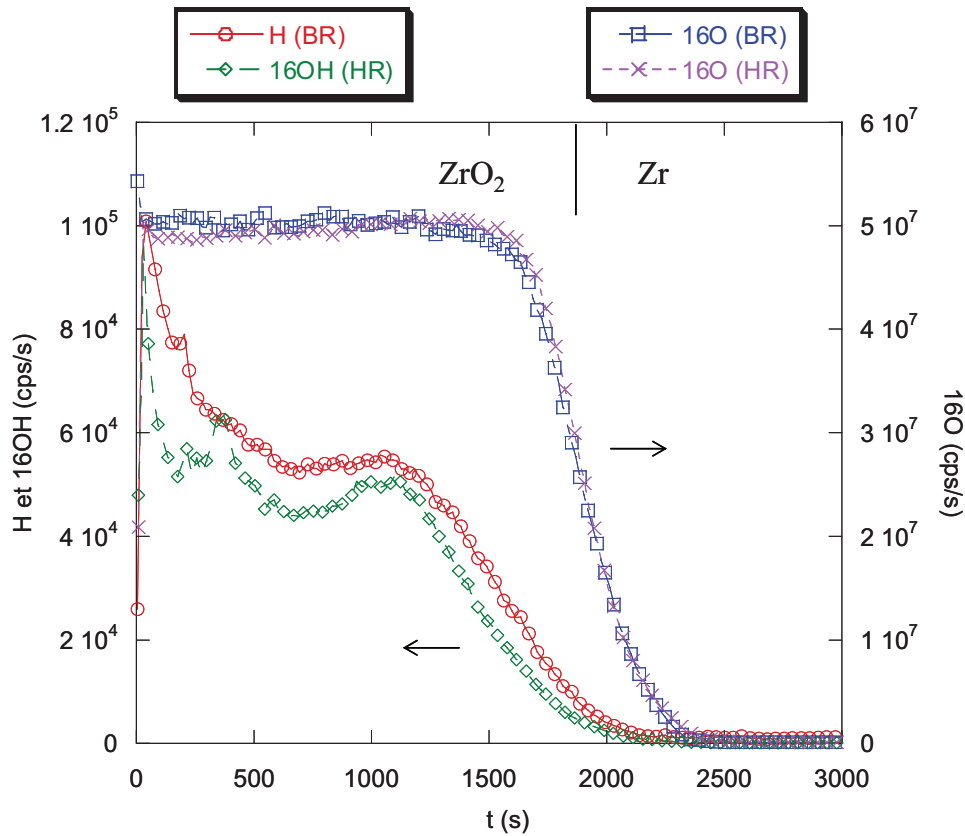


Figure IV.11 : Profils SIMS de distribution en hydrogène (H et <sup>16</sup>OH) et en oxygène 16, sur l'éprouvette témoin de Zircaloy-4 post-transitoire oxydé 171j à 360°C en milieu primaire (épaisseur d'oxyde de 3,6 µm).

#### Analyses après échange isotopique

Au vu de la figure IV.12, une diminution très forte du signal en hydrogène est observée dès 6 heures d'exposition, sauf dans la partie la plus externe de l'oxyde. A 0,7 µm environ de l'interface externe, une intensité non négligeable demeure, celle-ci pouvant être la conséquence d'une adsorption plus importante de molécules d'eau à la surface des pores ou des nombreuses fissures qui caractérisent cette région. En revanche, dans la partie la plus interne du film d'oxyde, au plus près de l'interface avec le métal, l'intensité du signal en hydrogène diminue progressivement avec le temps d'exposition, signe que l'échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium y est vraisemblablement moins aisé.

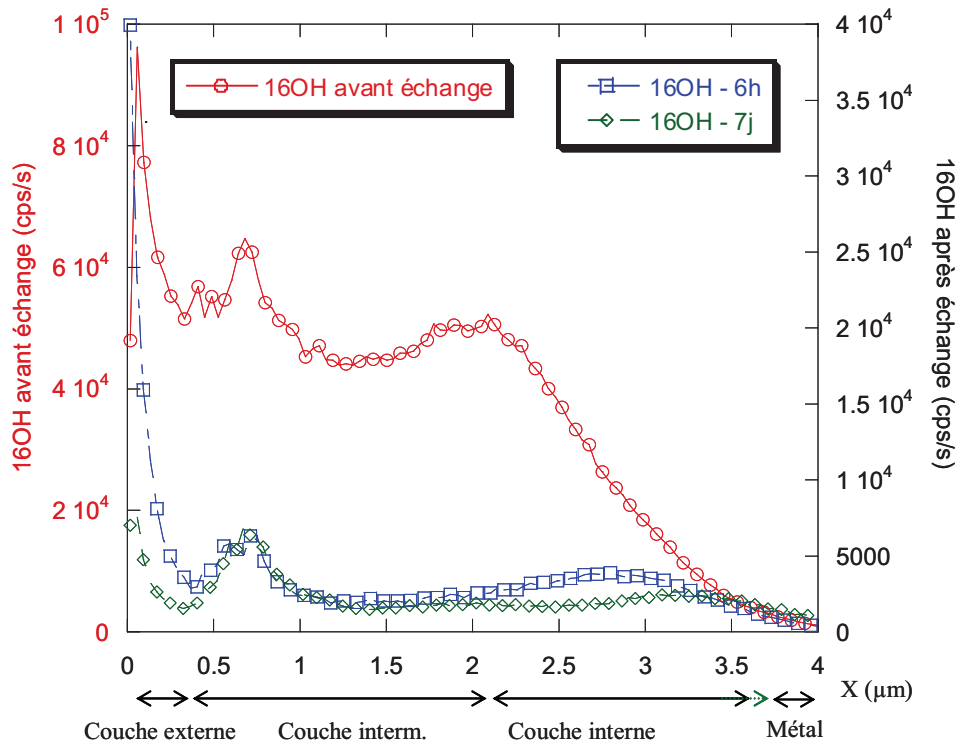


Figure IV.12 : Profils de distribution de l'espèce OH avant et après échange en  $D_2O$  (6h et 7j), sur des éprouvettes de Zircaloy-4 pré-oxydées en phase post-transitoire 171j à  $360^\circ C$  en milieu primaire (épaisseur d'oxyde de  $3,6 \mu m$ ). Le déplacement d'interface est indiqué pour l'éprouvette ré-oxydée 7 jours.

Les profils de deutérium (OD) obtenus après 6 heures et 7 jours d'exposition sont présentés séparément dans la figure IV.13a. Au niveau des couches externe et intermédiaire, une parfaite superposition caractérise ces profils. Cette observation corrobore l'hypothèse selon laquelle ces deux régions sont poreuses et facilitent l'accès du deutérium vers l'interface interne. En revanche, dans la partie interne, de même que pour le Zircaloy-4 pré-transitoire, une avancée progressive du deutérium est observée, et valide le résultat précédemment énoncé, stipulant que cette région constitue la zone réactionnelle dans laquelle la diffusion de l'hydrogène est l'étape limitant le processus d'hydruration de l'alliage. Les parties internes des couches pré- et post-transitoires de Zircaloy-4 réoxydées 7 jours en  $D_2O$  ont été comparées et sont présentées dans la figure IV.13b. La parfaite superposition de ces deux profils en régime pseudo-stationnaire indique vraisemblablement que des mécanismes similaires régissent la prise d'hydrogène de l'alliage Zircaloy-4, qu'il ait atteint ou non la transition cinétique au cours du processus de corrosion. Par ailleurs, en régime transitoire, après 6h d'échange isotopique, nous observons la même superposition des profils OD dans la partie interne des couches pré- et post-transitoires (figure IV.14) : elle indique donc que le deutérium y diffuse à la même vitesse et que, par conséquent, l'encadrement estimé du coefficient de diffusion apparent du deutérium dans la partie interne de l'oxyde pré-transitoire peut être étendu au cas post-transitoire de l'oxydation.

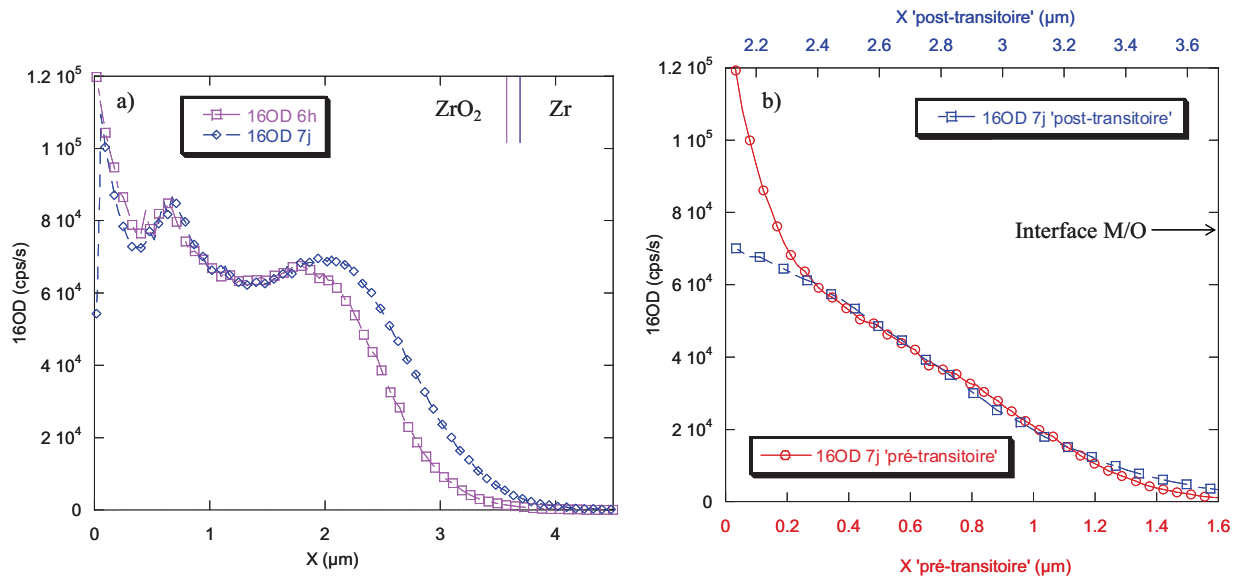


Figure IV.13 : Distribution du deutérium (OD) après échange isotopique d'éprouvettes de Zircaloy-4 pré-corrodées en phase post-transitoire 171j à 360°C en milieu primaire (épaisseur d'oxyde de 3,6 μm).

- a) Evolution du signal entre 6h et 7j d'échange
- b) Comparaison des profils obtenus après 7 jours d'échange, dans la partie interne des couches d'oxyde pré- et post-transitoires de Zircaloy-4, formées respectivement après 50j et 171j d'oxydation à 360°C

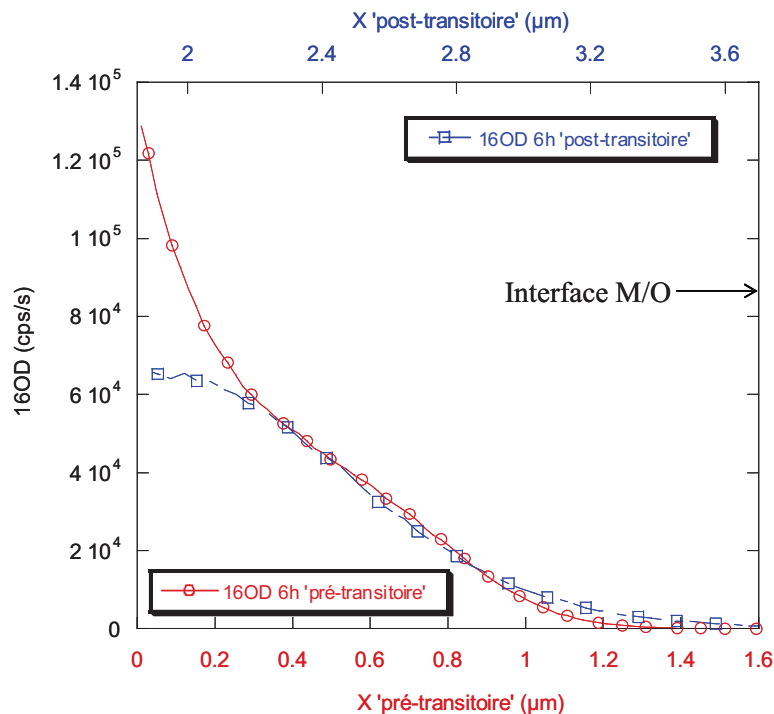


Figure IV.14 : Comparaison des profils OD obtenus après 6 heures d'échange isotopique à 360°C, dans la partie interne des couches d'oxyde pré- et post-transitoires de Zircaloy-4, formées respectivement après 50j et 171j d'oxydation à 360°C en milieu primaire.

### A.3 Quantification des profils SIMS à l'aide de la microsonde nucléaire : Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

En complément des analyses SIMS, la microsonde nucléaire a été utilisée afin de quantifier la teneur en hydrogène présente dans les films d'oxyde de chacun des deux alliages. Grâce à cette technique, les intensités arbitraires des profils SIMS pourront être converties et exprimées en concentrations par unité de volume ( $\text{at}/\text{cm}^3$ ). *In fine*, l'utilisation conjointe des résultats SIMS, ERDA et de dosage en hydrogène nous permettra, via l'intégration du flux d'hydrogène absorbé par l'alliage au cours du processus de corrosion, de calculer par un autre biais les coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène à  $360^\circ\text{C}$  à travers la zirconite.

#### A.3.1 Alliages oxydés en phase pré-transitoire

##### Mesure des teneurs en hydrogène présentes dans la zirconite

Pour chaque alliage, une éprouvette oxydée en phase pré-transitoire a été sélectionnée pour être analysée en ERDA. Comme évoqué dans le chapitre II.E.2, des coupes biaisées ont été réalisées afin de maximiser la plage d'oxyde et optimiser la mesure en hydrogène. La figure IV.15 illustre une coupe biaisée obtenue sur un échantillon prêt à être analysé.

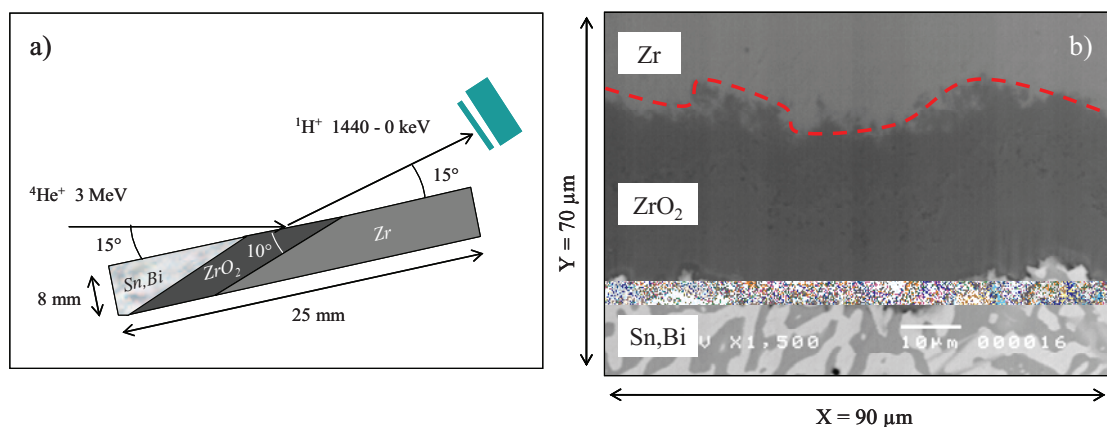


Figure IV.15 : Coupe biaisée d'un échantillon analysé en ERDA.

- a) Vue schématique de profil  
b) Vue de face : micrographie MEB

Les expérimentations ERDA ont porté sur les échantillons de Zircaloy-4 et de Zr-1Nb corrodés 50 jours en milieu primaire à  $360^\circ\text{C}$  qui ont servi de référence lors de la campagne d'échange isotopique en  $\text{D}_2\text{O}$  (tableaux IV.1 et IV.2). Ainsi, une proportionnalité directe permettra de quantifier les intensités des profils SIMS obtenus avant échange avec les teneurs en hydrogène mesurées par la microsonde nucléaire. Par ailleurs, afin de vérifier la reproductibilité de ces mesures en hydrogène, deux analyses sont effectuées pour chacune des éprouvettes. Le tableau IV.4 détaille les caractéristiques des éprouvettes utilisées.

Alliage	Durée d'oxydation (jours)	X ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur déduite de l'angle de la coupe biaise ( $\mu\text{m}$ )
Zircaloy-4	50	1,6	9,2
Zr-1Nb		2,4	13,8

Tableau IV.4 : Caractéristiques des échantillons pré-transitoires (360°C, milieu primaire) analysés par ERDA.

Associé au spectre ERDA qui retrace l'évolution du signal en hydrogène en fonction de l'énergie des protons détectés, l'électronique de mesure restitue simultanément deux cartographies de la zone analysée correspondant à la distribution du signal en protons (ERDA) et en hélions rétrodiffusés (RBS). A partir de la cartographie RBS, qui permet de visualiser les différentes interfaces, une sélection adaptée de la couche d'oxyde peut être réalisée sur la cartographie en hydrogène. Une fois cette région d'intérêt sélectionnée, il est possible de reconstruire le spectre ERDA correspondant uniquement à cette région. Les figures IV.16 et IV.17 présentent les différentes cartographies ainsi que les spectres obtenus à l'issue des analyses effectuées sur les échantillons pré-transitoires de Zircaloy-4 et de Zr-1Nb. Notons que, pour chaque alliage, seuls les résultats relatifs à l'une des deux zones analysées sont présentés dans ces figures. Sur les cartographies ERDA, certaines régions de surconcentrations localisées en hydrogène apparaissent dans la partie métallique des coupes biaises. Elles peuvent, au même titre que l'image du fond de cratère obtenue après les analyses SIMS (cf. figure IV.1), être reliées à la présence d'hydrures dans l'alliage.

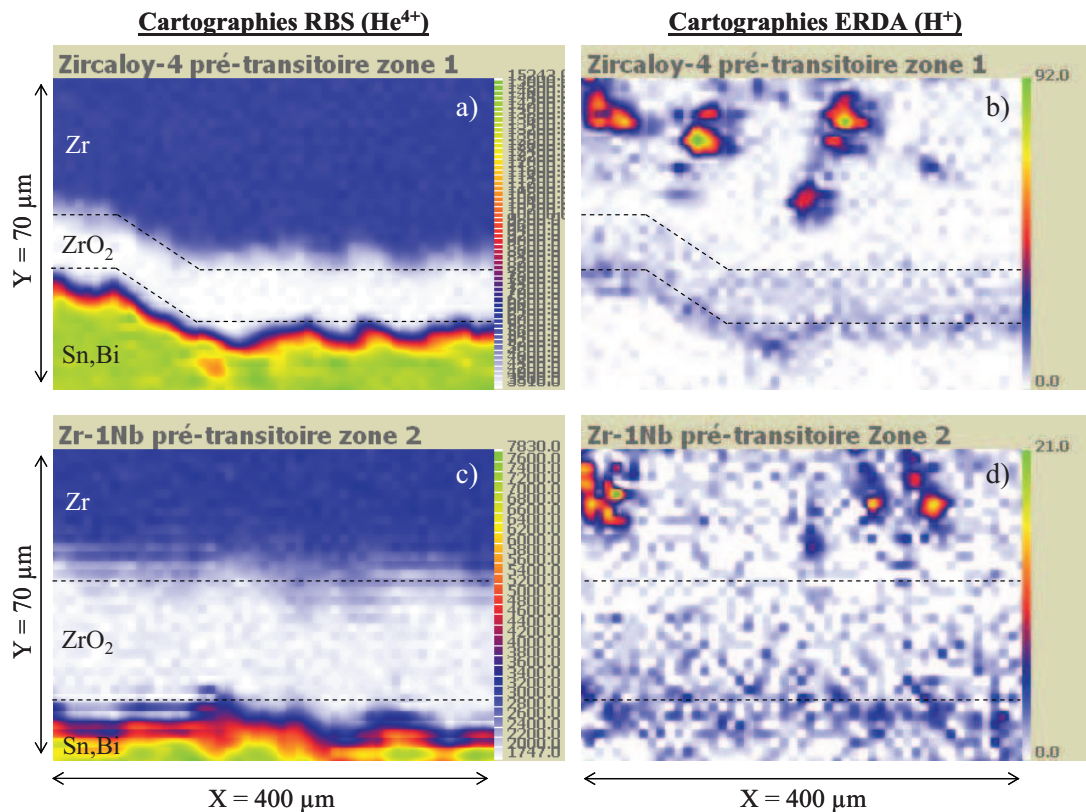


Figure IV.16 : Cartographies RBS et ERDA obtenues à l'issue des analyses effectuées sur les échantillons pré-transitoires de Zircaloy-4 (zone 1) et de Zr-1Nb (zone 2) corrodés 50j en milieu primaire à 360°C. Chaque cartographie se réfère à une échelle d'intensité située à sa droite.

- a) Cartographie RBS correspondant à la zone 1 de l'échantillon de Zircaloy-4
- b) Cartographie ERDA associée
- c) Cartographie RBS correspondant à la zone 2 de l'échantillon de Zr-1Nb
- d) Cartographie ERDA associée

L'association des figures IV.16 et IV.17 nous fournit dès à présent une information qualitative sur la différence de prise d'hydrogène des deux alliages : la plus faible intensité du signal en hydrogène observée sur les cartographies de la couche d'oxyde formée sur Zr-1Nb (en tenant compte de la différence d'échelle) est confirmée par un spectre ERDA moins intense dans la région d'intérêt (canaux 60-260 sur la figure IV.17). En effet, quel que soit le canal considéré dans cette ROI (et donc la profondeur analysée), le nombre de protons collectés à partir de l'oxyde formé sur Zr-1Nb est toujours inférieur à celui du Zircaloy-4, étant entendu que chaque canal restitue le nombre d'évènements (ou de protons) collectés ayant la même énergie. Rappelons, comme évoqué dans la partie D.2 du chapitre II, que l'intervalle de canaux [60-260] correspond à la fenêtre en énergie [100-480 keV], le canal 260 correspondant aux protons les plus énergétiques (480 keV) et par conséquent les plus proches de la surface.

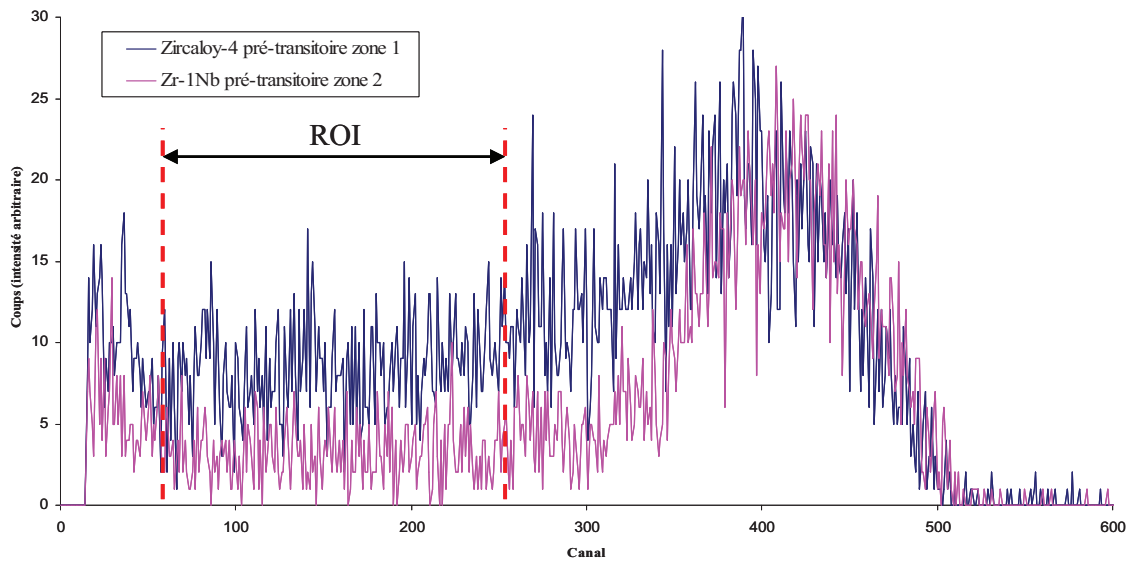


Figure IV.17 : Spectres ERDA correspondant aux couches d'oxyde analysées de Zircaloy-4 et Zr-1Nb oxydés 50j à 360°C en milieu primaire. ROI = Région d'intérêt.

En utilisant la démarche explicitée dans le chapitre II.D.2 et l'expression II.3, les teneurs en hydrogène présentes dans les couches d'oxyde ont pu être calculées. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau IV.5.

Echantillon analysé	$n_{ikp} / n_{iox}$	Nombre N d'évènements dans la ROI [60-260]	Masse M d'hydrogène estimée ( $g/cm^2$ )	[H] ( $g/cm^3$ )	[H] ppm mass. de $ZrO_2$
Kapton®	-	72744	$5,68.10^{-6}$ (référence)	-	-
Zr-1Nb pré-transitoire zone 1	1,59	264	$3,27708.10^{-8}$	$4,15.10^{-4}$	74
Zr-1Nb pré-transitoire zone 2	1,34	320	$3,34258.10^{-8}$	$4,23.10^{-4}$	76
Zircaloy-4 pré-transitoire zone 1	1,30	1006	$1,02254.10^{-7}$	$1,26.10^{-3}$	231
Zircaloy-4 pré-transitoire zone 2	0,84	1626	$1,07222.10^{-7}$	$1,36.10^{-3}$	243

Tableau IV.5 : Teneurs en hydrogène obtenues par analyses ERDA sur les couches d'oxydes pré-transitoires de Zircaloy-4 et Zr-1Nb corrodés 50j à 360°C. ROI = Région d'intérêt.

Au regard des concentrations mesurées au cours de ces analyses, il apparaît que les teneurs estimées en hydrogène dans les couches d'oxyde sont peu dispersées d'une zone à l'autre sur un même échantillon : elles sont de l'ordre de 75 ppm massiques pour l'alliage Zr-1Nb ( $2,5.10^{20}$   $at/cm^3$ ) et 237 ppm pour le Zircaloy-4 ( $8.10^{20}$   $at/cm^3$ ). En revanche, les concentrations sont très différentes entre les deux alliages. En particulier, il semble que la couche d'oxyde sur le Zircaloy-4 contient trois fois plus d'hydrogène que la couche d'oxyde

formée sur l'alliage Zr-1Nb, résultat qui semble en corrélation avec la prise d'hydrogène plus forte qui caractérise cet alliage.

### Estimation du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la zircone à 360°C

Connaissant à présent les concentrations moyennes d'hydrogène dans les couches d'oxyde pré-transitoires de nos deux alliages, il est possible, en affectant ces teneurs à l'aire sous les profils en hydrogène (correspondant à la zone oxyde) obtenus sur les mêmes échantillons au SIMS, d'attribuer une échelle quantifiée à ces profils (figure IV.18).

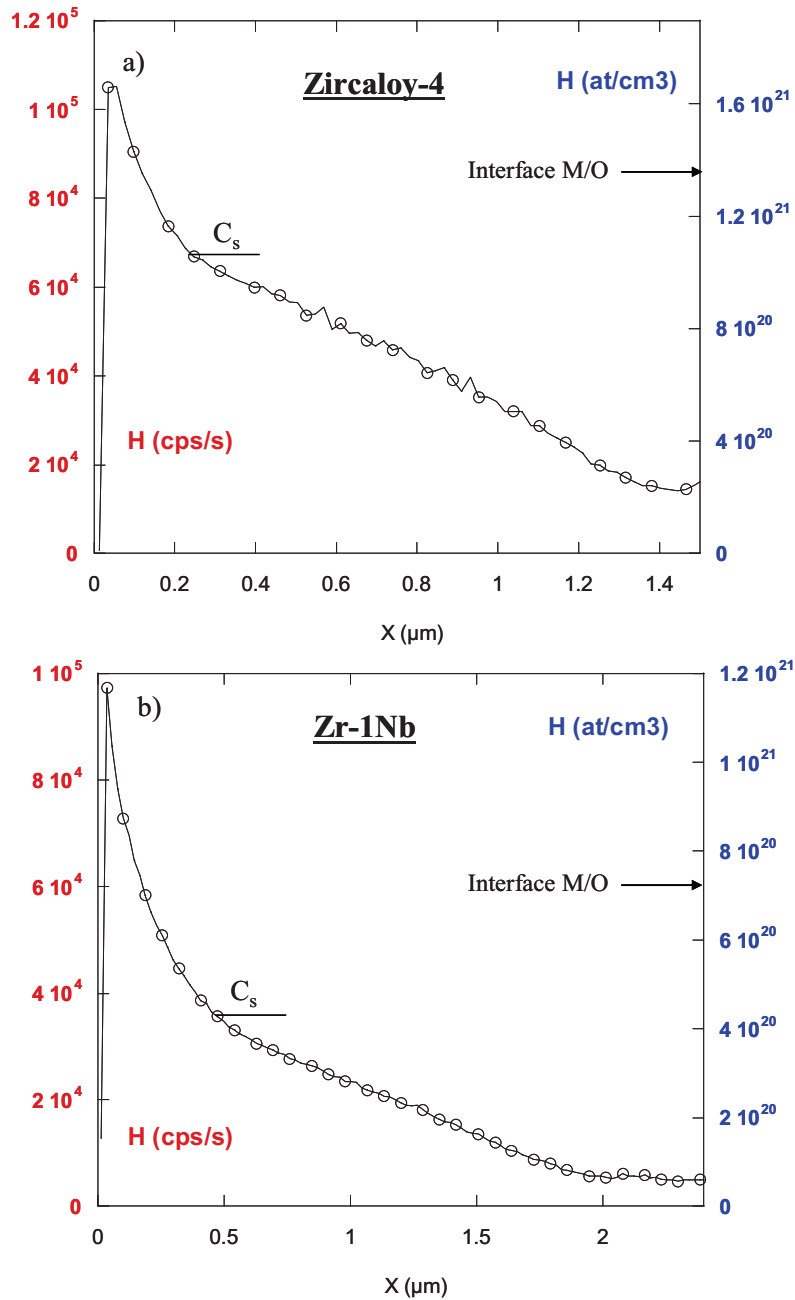


Figure IV.18 : Profils SIMS de l'hydrogène quantifiés à partir des données ERDA.

- a) Zircaloy-4 pré-transitoire corrodé 50j à 360°C en milieu primaire  
 b) Zr-1Nb pré-transitoire corrodé 50j à 360°C en milieu primaire

Par ailleurs, compte tenu du profil linéaire de l'hydrogène observé dans la partie interne du film d'oxyde (en régime pseudo-stationnaire), nous pouvons, en première approximation, estimer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la zircone ( $D_a$ ) en écrivant l'expression du flux d'hydrogène ( $J$ ) absorbé par l'alliage pendant le processus de corrosion (50 jours) sous la forme :

$$J = D_a \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{IV.2})$$

Qui peut également s'écrire, en se limitant à la couche interne de l'oxyde située à  $X_o$   $\mu\text{m}$  de l'interface externe (environ 0,2  $\mu\text{m}$  pour le Zircaloy-4 et 0,4  $\mu\text{m}$  pour le Zr-1Nb) :

$$J = D_a \cdot \Delta C \cdot \int \frac{dt}{(X(t) - X_o)} \quad (\text{IV.3})$$

Précédemment dans la partie A du chapitre III, en ajustant les données cinétiques de chaque alliage avec des lois sub-paraboliques, nous avons exprimé les relations permettant de décrire l'évolution des épaisseurs d'oxyde en fonction du temps :

$$\text{Zircaloy-4 : } X(t) = 0,47 \cdot t^{0,30} \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{Zr-1Nb : } X(t) = 0,41 \cdot t^{0,45} \quad (\text{IV.5})$$

En injectant ces expressions dans l'équation IV.3 et en intégrant le paramètre  $t$  entre 0 (ou  $\varepsilon$ ) et 50 jours d'oxydation, nous obtenons :

$$\text{Zircaloy-4 : } [H]^{Zr} = D_a \cdot (C_s - C_o) \cdot \int_{\varepsilon}^{50} \frac{dt}{(0,47 \cdot t^{0,3} - 0,2)} \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{Zr-1Nb : } [H]^{Zr} = D_a \cdot (C_s - C_o) \cdot \int_{\varepsilon}^{50} \frac{dt}{(0,41 \cdot t^{0,45} - 0,4)} \quad (\text{IV.7})$$

avec :

- $[H]^{Zr}$  : Concentration surfacique en hydrogène absorbé dans la partie métallique de l'alliage pendant l'oxydation ( $\text{at}/\text{cm}^2$ ) ;
- $D_a$  : Coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la zircone ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ;
- $C_s$  : Concentration en hydrogène à l'entrée de la zone diffusionnelle, à savoir l'interface couche externe/couche interne ( $\text{at}/\text{cm}^3$ ). Cette valeur est rendue accessible à la lecture des profils quantifiés précédemment (cf. figure IV.18) ;
- $C_o$  : Concentration en hydrogène à la sortie de la zone diffusionnelle, à savoir l'interface métal/oxyde ( $\text{at}/\text{cm}^3$ ) ; sachant que sur les profils présentés dans la figure IV.18, les concentrations aux interfaces internes sont altérées par la présence d'hydrures dans le métal, nous considérerons dans un premier temps que la concentration en hydrogène est négligeable à l'interface métal/oxyde ;
- $t$  : durée d'oxydation en jours.

Par ailleurs, la teneur en hydrogène absorbé par l'alliage au cours de l'oxydation  $[H]^{Zr}$  peut se déduire des données dont nous disposons grâce aux dosages par fusion ainsi qu'aux résultats ERDA par le biais de la relation suivante :

$$[H]^{Zr} = [H]_{dosage}^{Zr+ZrO_2} - [H]_{ERDA}^{ZrO_2} \quad (IV.8)$$

avec :

- $[H]_{dosage}^{Zr+ZrO_2}$  : Concentration surfacique globale d'hydrogène absorbé par le matériau (oxyde + métal) déduite des dosages en hydrogène (at/cm<sup>2</sup>) ;
- $[H]_{ERDA}^{ZrO_2}$  : Concentration surfacique d'hydrogène dans la couche d'oxyde déduite des teneurs mesurées en ERDA (at/cm<sup>2</sup>) ;

La valeur  $[H]_{ERDA}^{ZrO_2}$  est issue, pour chaque alliage, du produit de la concentration en hydrogène moyenne (en at/cm<sup>3</sup>) mesurée dans les deux zones analysées (cf. tableau IV.5) avec l'épaisseur de la couche d'oxyde correspondante (1,6 µm pour le Zircaloy-4 et 2,4 µm pour l'alliage Zr-1Nb). Le même raisonnement est appliqué pour déduire la concentration  $[H]_{dosage}^{Zr+ZrO_2}$  des valeurs de dosages rapportées dans le tableau III.1. Finalement, les coefficients de diffusion apparents obtenus à partir de cette méthode de calcul sont rapportés dans le tableau IV.6.

Alliage	C <sub>s</sub> (at/cm <sup>3</sup> )	$[H]_{dosage}^{Zr+ZrO_2}$ (at/cm <sup>2</sup> )	$[H]_{ERDA}^{ZrO_2}$ (at/cm <sup>2</sup> )	$[H]^{Zr}$ (at/cm <sup>2</sup> )	D <sub>a</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	D <sub>a</sub> Cast3m (cm <sup>2</sup> /s)
Zircaloy-4	1,1.10 <sup>21</sup>	1,1.10 <sup>18</sup>	1,2.10 <sup>17</sup>	9,8.10 <sup>17</sup>	1,7.10 <sup>-14</sup>	[2.10 <sup>-14</sup> - 6.10 <sup>-14</sup> ]
Zr-1Nb	4,4.10 <sup>20</sup>	7,1.10 <sup>17</sup>	6.10 <sup>16</sup>	6,5.10 <sup>17</sup>	2,6.10 <sup>-14</sup>	[8.10 <sup>-14</sup> - 5.10 <sup>-13</sup> ]

Tableau IV.6 : Estimation du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène à 360°C dans la zircone à partir des données SIMS et ERDA.

Au regard des résultats présentés dans ce tableau, nous pouvons constater que les estimations faites à partir des données ERDA sont, pour le Zircaloy-4, proche de l'encadrement proposé grâce aux simulations Cast3m. En ce qui concerne l'alliage Zr-1Nb (hypothèse d'un contrôle cinétique par la diffusion), cette estimation est inférieure à l'encadrement simulé par le code. L'incertitude liée à l'ajustement des points expérimentaux peu nombreux de la cinétique d'oxydation de l'alliage en phase pré-transitoire (cf. figure III.3) associée à l'incertitude sur les teneurs mesurées en ERDA proches du bruit de fond en est probablement la cause. Malgré tout, la tendance reste confirmée, et l'ensemble de ces valeurs confirme une diffusion apparente une fois et demie plus rapide de l'hydrogène dans les couches d'oxyde pré-transitoires de Zr-1Nb comparée à celle du Zircaloy-4. Ce résultat tend à confirmer que la différence comportementale de ces deux alliages face à la prise d'hydrogène ne s'explique pas par le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène mais davantage par des gradients de concentration en hydrogène différents au sein de la couche d'oxyde.

### A.3.2 Alliage Zircaloy-4 oxydé en phase post-transitoire

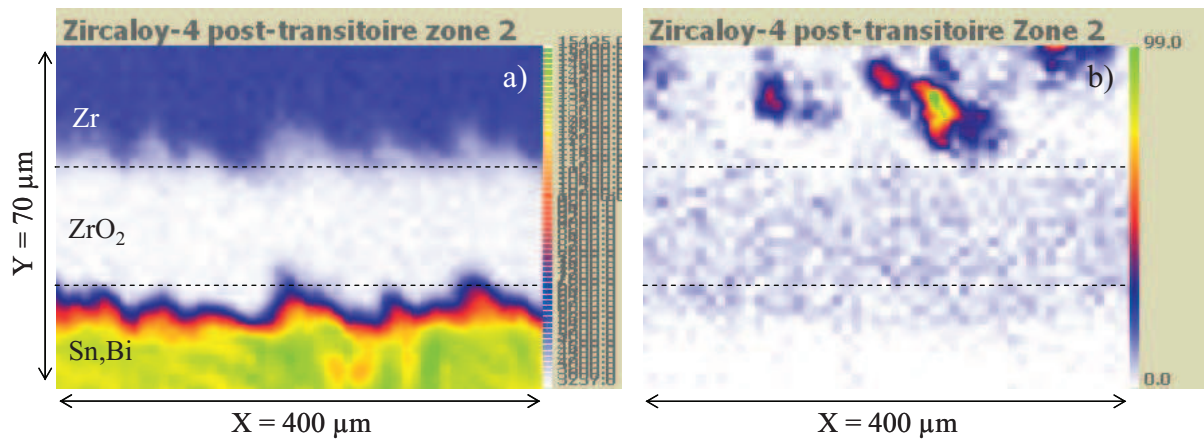
Dans le cas de l'oxyde post-transitoire de Zircaloy-4, des mesures analogues aux couches pré-transitoires ont été réalisées à partir de l'échantillon suivant (tableau IV.7) :

Alliage	Durée d'oxydation (jours)	X ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur de la coupe biaise ( $\mu\text{m}$ )
Zircaloy-4	171	3,61	20,8

Tableau IV.7 : Caractéristiques de l'échantillon post-transitoire (milieu primaire, 360°C) analysé par ERDA.

#### Estimation des teneurs en hydrogène présentes dans la zircone

Les cartographies RBS et ERDA correspondant à la deuxième zone analysée sur le Zircaloy-4 post-transitoire sont présentées sur la figure IV.19. Au regard des échelles affectées aux cartographies ERDA de l'alliage pré-transitoire (cf. figure IV.16) et post-transitoire, il apparaît nettement que la teneur en hydrogène contenue dans les couches post-transitoires est plus importante. Une superposition des spectres ERDA est proposée dans la figure IV.20.



IV.19 : Cartographies RBS et ERDA obtenues à l'issue des analyses effectuées sur l'échantillon post-transitoire de Zircaloy-4 (zone 2).

- a) Cartographie RBS  
 b) Cartographie ERDA associée

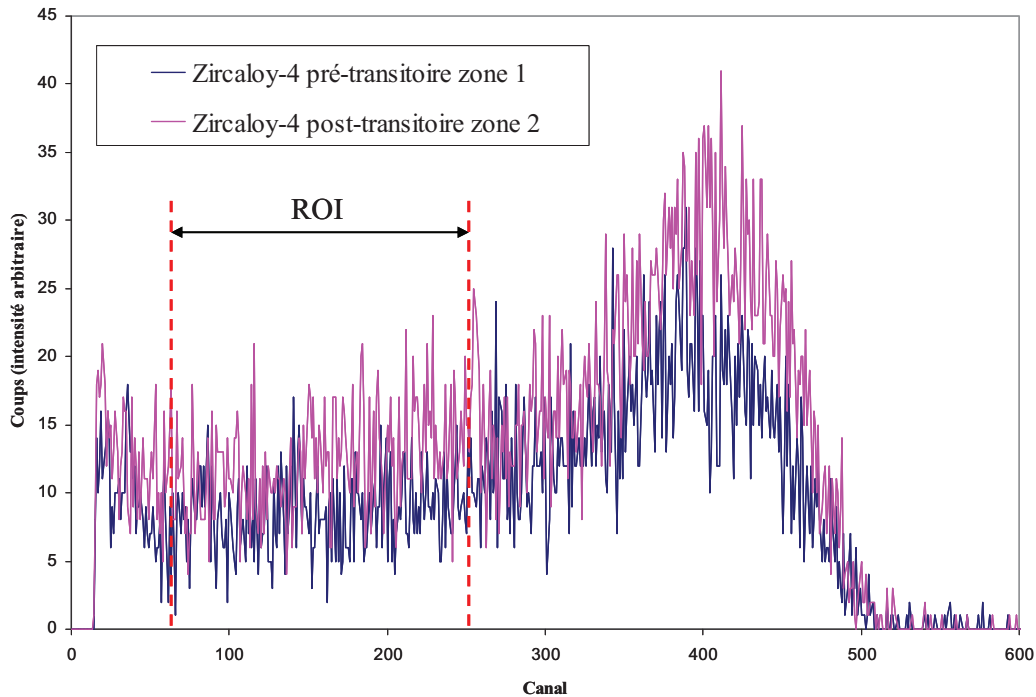


Figure IV.20 : Spectre ERDA correspondant à l'analyse de la couche d'oxyde post-transitoire de Zircaloy-4 corrodé 171j à 360°C en milieu primaire, et comparé à celle du Zircaloy-4 pré-transitoire (corrodé 50j dans les mêmes conditions).

A l'issue de ces analyses, les teneurs en hydrogène présentes dans la zircone ont été déterminées. L'ensemble des données correspondant aux différentes zones analysées est regroupé dans le tableau IV.8. Conformément aux observations qui viennent d'être faites, les teneurs mesurées dans la couche post-transitoire sont effectivement supérieures à celles mesurées sur les couches d'oxyde pré-transitoires (cf. tableau IV.5).

Echantillon analysé	$n_{ikp} / n_{iox}$	Nombre N d'évènements dans la ROI [60-260]	Masse M d'hydrogène estimée ( $g/cm^2$ )	[H] ( $g/cm^3$ )	[H] ppm mass.
Kapton <sup>®</sup>	-	72744	$5,68 \cdot 10^{-6}$ (référence)	-	-
Zircaloy-4 post-transitoire zone 1	0,82	2160	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	312
Zircaloy-4 post-transitoire zone 2	0,84	2260	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	337

Tableau IV.8 : Résultats des analyses ERDA obtenues sur la couche d'oxyde post-transitoire de Zircaloy-4 formée après 171j de corrosion à 360°C en milieu primaire.

#### Estimation du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la zircone à 360°C

Le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la zircone formée sur l'alliage Zircaloy-4 a pu être estimé dans cette région cinétique à partir des résultats ERDA. En particulier, dans l'expression du flux d'hydrogène absorbé par l'alliage au cours du processus

de corrosion (171 jours), les deux cycles cinétiques ont été pris en compte, avec une transition proche des 2 µm, soit environ 125 jours d'oxydation, comme évoqué dans la partie A du chapitre III. L'expression IV.3 peut donc se réécrire comme la somme des flux des phases pré- et post-transitoires :

$$\text{Zircaloy-4 : } [H]^{Zr} = D_a \cdot (C_s - C_o) \cdot \left( \int_{\varepsilon}^{125} \frac{dt}{(0,47 \cdot t^{0,3} - 0,2)} + \int_{\varepsilon}^{46} \frac{dt}{(0,47 \cdot t^{0,3})} \right) \quad (\text{IV.9})$$

Notons qu'au cours des 46 derniers jours d'oxydation, il se forme 1,6 µm d'oxyde dense près de l'interface interne ; aucune épaisseur n'est donc retranchée dans la deuxième intégrale. Finalement, de la même manière que précédemment, l'application de cette formule, associée à la lecture du profil SIMS quantifié (figure IV.21), permet de faire une estimation du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la zircone. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.9.

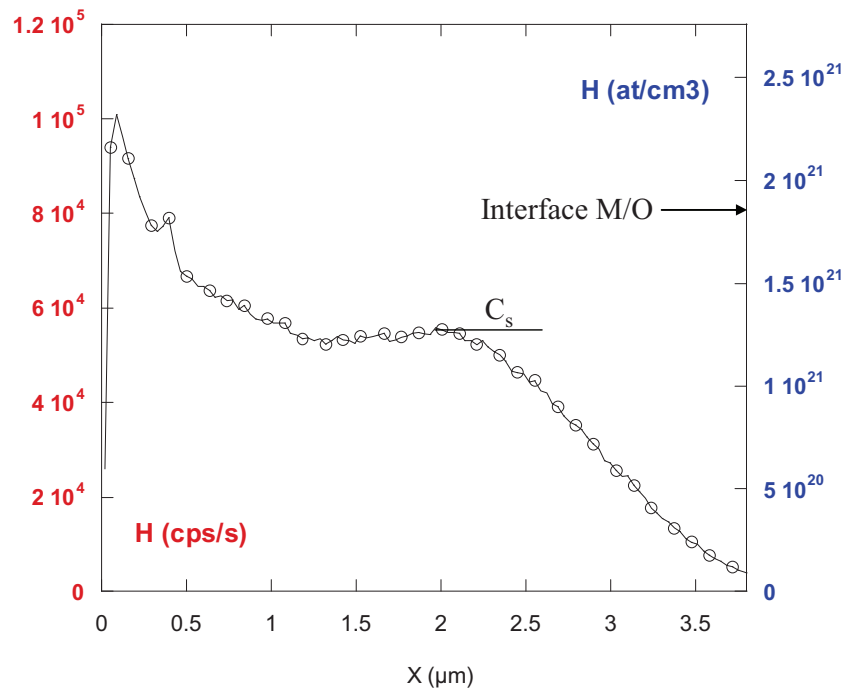


Figure IV.21 : Profils SIMS de l'hydrogène quantifiés à partir des données ERDA, pour le Zircaloy-4 post-transitoire corrodé 171j à 360°C en milieu primaire.

Alliage	$C_s$ (at/cm <sup>3</sup> )	$[H]_{dosage}^{Zr+ZrO_2}$ (at/cm <sup>2</sup> )	$[H]_{ERDA}^{ZrO_2}$ (at/cm <sup>2</sup> )	$[H]^{Zr}$ (at/cm <sup>2</sup> )	$D_a$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_a$ Cast3m (cm <sup>2</sup> /s)
Zircaloy-4	$1,3 \cdot 10^{21}$	$2,7 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{18}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$[2 \cdot 10^{-14} - 6 \cdot 10^{-14}]$

Tableau IV.9 : Estimation du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la zircone formée sur le Zircaloy-4 post-transitoire (171 jours) à 360°C à partir des données ERDA.

Ces estimations font état d'un coefficient de diffusion analogue dans le cas d'un oxyde pré- ou post-transitoire de Zircaloy-4, conformément aux observations faites lors des analyses

SIMS. Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle les mêmes mécanismes régissent la prise d'hydrogène du Zircaloy-4, qu'il ait ou non atteint la transition cinétique.

## A.4 Bilan des résultats

L'ensemble des résultats recensés dans le cadre de cette partie nous permet de dresser un premier bilan concernant la structure des couches d'oxyde formées sur le Zircaloy-4 et l'alliage Zr-1Nb et quant aux étapes limitant la vitesse de prise d'hydrogène. Des estimations du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène ont été effectuées dans la zircone via deux méthodes distinctes, qui s'appuient respectivement sur les simulations des profils SIMS par le code Cast3m et sur les résultats quantifiés issus des analyses ERDA. Le tableau IV.10 synthétise l'ensemble de ces données.

Alliage	Domaine cinétique	Structure du film d'oxyde	Etape limitante	[H] dans ZrO <sub>2</sub> (ppm mass.)	D <sub>a</sub> Cast3m (cm <sup>2</sup> /s)	D <sub>a</sub> ERDA (cm <sup>2</sup> /s)
Zr-1Nb	Pré-transitoire	2 sous-couches	Diffusion (couche interne)	75	[8.10 <sup>-14</sup> - 5.10 <sup>-13</sup> ]	2,6.10 <sup>-14</sup>
Zircaloy-4	Pré-transitoire	2 sous-couches	Diffusion (couche interne)	237	[2.10 <sup>-14</sup> – 6.10 <sup>-14</sup> ]	1,7.10 <sup>-14</sup>
	Post-transitoire	3 sous-couches		325	[2.10 <sup>-14</sup> – 6.10 <sup>-14</sup> ]	1,6.10 <sup>-14</sup>

Tableau IV.10 : Bilan des résultats recensés à l'issue des analyses SIMS et ERDA.

En complément de ces résultats, il convient à présent de s'intéresser à la nature des espèces hydrogénées responsables de la prise d'hydrogène du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb. Les analyses SIMS n'ayant pas permis de distinguer H des groupes hydroxyles OH, nous avons choisi de nous tourner vers des analyses infrarouges à transformée de Fourier pour savoir s'il nous était possible de les distinguer par cette technique. Ces analyses font l'objet de la partie suivante.

## Partie B : Nature des espèces hydrogénées impliquées dans la prise d'hydrogène des alliages de Zr

### B.1 Analyse vibrationnelle infrarouge des couches d'oxyde pré-transitoires

#### B.1.1 Zircaloy-4

Afin de déterminer la forme sous laquelle diffuse l'hydrogène à travers les couches d'oxyde formées sur le Zircaloy-4, nous les avons analysées par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier selon le protocole expérimental décrit dans la partie D du chapitre II. Dans un premier temps, un film de 1,7 μm d'épaisseur formé après 50 jours de corrosion en

eau primaire à 360°C a été analysé. Le spectre infrarouge de la figure IV.22 est présenté en absorbance en fonction du nombre d'onde. Conformément aux données de la littérature, les bandes de vibration de la liaison Zr-O sont présentes entre 600 et 800  $\text{cm}^{-1}$  [Ramasubramanian, 2000] [Cox, 1993] [Zhao, 2008]. De même, entre 2300 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les fréquences de vibration liées à la purge imparfaite et ayant pour origine le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. En revanche, malgré la très grande sensibilité de la technique (de l'ordre de 13 ppm at. d'H [Gose, 2008]) et les quantités d'hydrogène présentes dans l'oxyde bien supérieures à cette limite de détection (environ 9000 ppm at. pour les couches les plus faiblement concentrées en hydrogène d'après les résultats ERDA), nous constatons l'absence de liaison O-H pour les nombres d'onde proches de 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Ce résultat semble en contradiction avec d'autres travaux, comme ceux de T. Merle-Méjean qui a mis en évidence le piégeage de groupes hydroxyles dans de la poudre de zircon traité en présence de vapeur d'eau [Merle-Méjean, 1998], ceux de A. Hermann, qui a identifié la présence des modes d'élongation OH sur des tubes de Zircaloy-4 corrodés en autoclave à 340°C [Hermann, 2002], ainsi que les travaux de N. Ramasubramanian qui s'est intéressé à l'analyse de couches d'oxyde formées sur des tubes de Zircaloy-4 corrodés dans un réacteur de type CANDU [Ramasubramanian, 1990]. Cependant, soulignons que les conditions d'oxydation choisies par les deux derniers auteurs cités ne sont pas semblables à celles de notre étude, dans la mesure où elles ont été réalisées en eau fortement lithiée (vitesse de corrosion plus rapide et structure de l'oxyde dégradée pouvant traduire l'existence d'un mécanisme réactionnel différent).

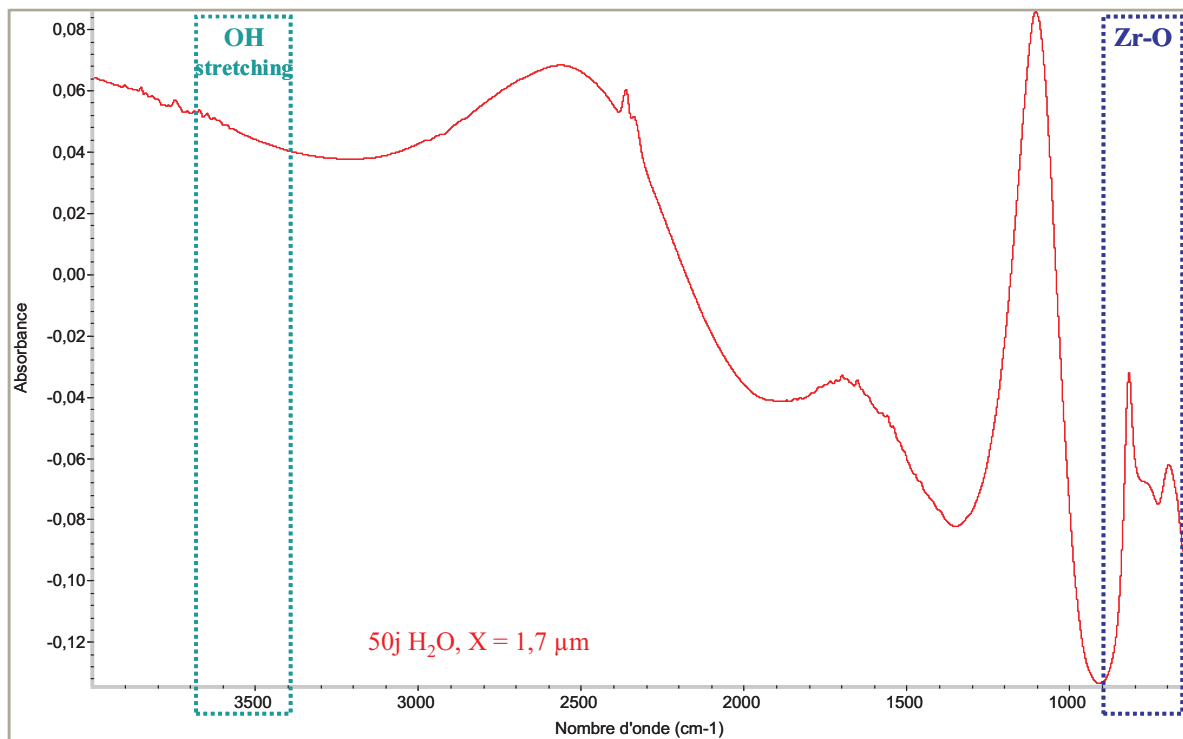


Figure IV.22 : Spectre d'absorbance obtenu sur une couche d'oxyde formée sur une éprouvette de Zircaloy-4 corrodée 50 jours en eau primaire à 360°C.

Par ailleurs, au-delà des nombres d'onde liés au mode de vibration des liaisons Zr-O, nous pouvons constater la présence de plusieurs bandes d'absorption non identifiées à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , 1700  $\text{cm}^{-1}$  et 2600  $\text{cm}^{-1}$ . Afin de savoir si elles sont liées ou non à l'hydrogène, nous avons analysé une éprouvette oxydée 50 jours en eau primaire puis ré-oxydée 6 heures en eau primaire deutérée. En effet, comme le suggère le schéma illustré dans la figure IV.23 qui

s'appuie sur l'exemple de la liaison OH, en cas de passage d'une liaison impliquant l'hydrogène à une liaison impliquant le deutérium, la masse réduite de l'oscillateur harmonique ainsi formé s'en trouvant plus grande, sa fréquence de vibration diminue et un décalage vers les bas nombres d'onde est attendu. Le résultat de cette comparaison est présenté dans la figure IV.24.

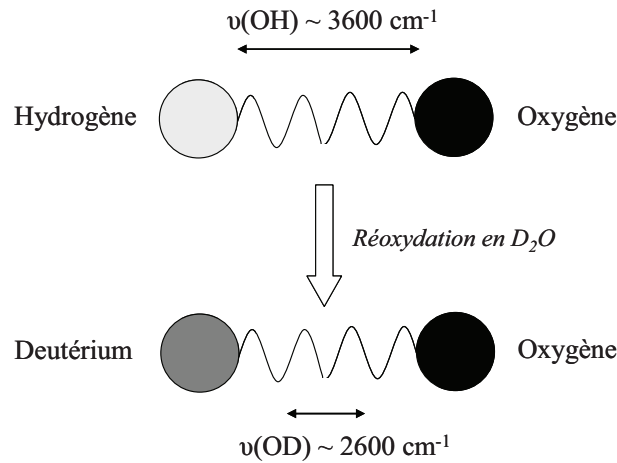


Figure IV.23 : Schéma illustrant la différence de fréquence de vibration entre un « ressort » impliquant l'hydrogène et un « ressort » impliquant le deutérium.

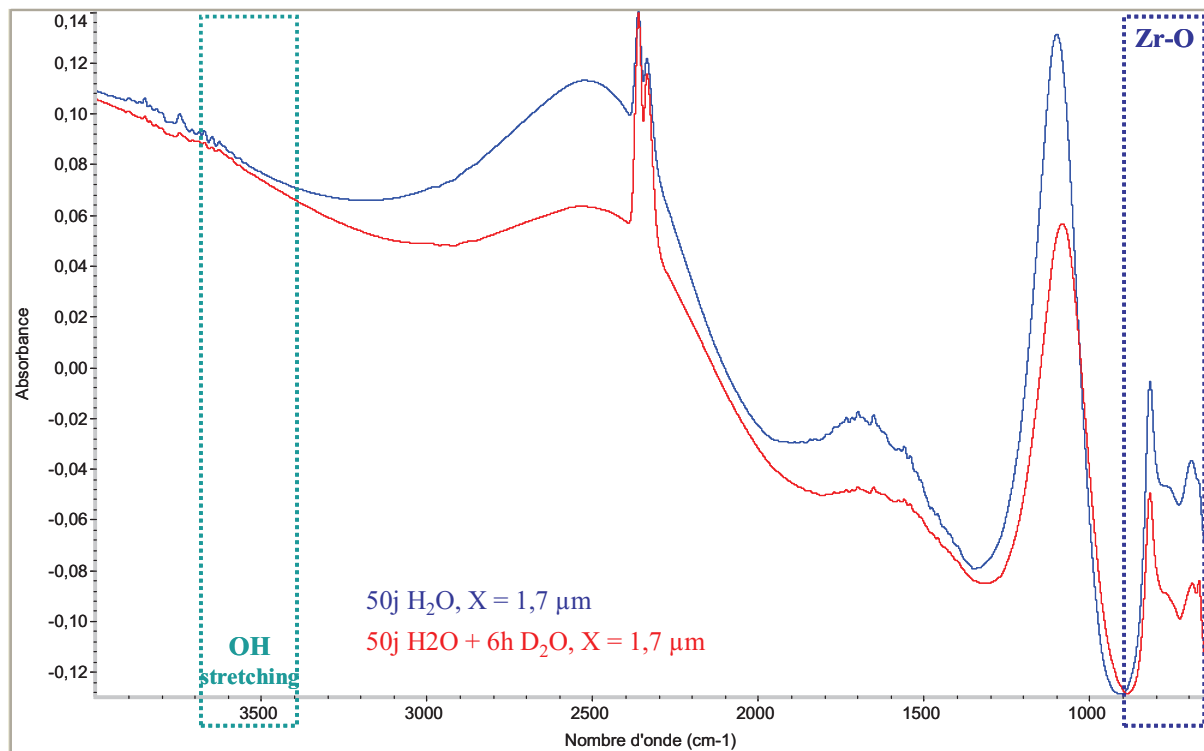


Figure IV.24 : Spectres d'absorbance obtenus sur des couches d'oxyde formées sur des éprouvettes de Zircaloy-4 corrodées 50 jours en eau primaire et ré-oxydées 6h en  $\text{D}_2\text{O}$ .

Au regard du spectre obtenu après ré-oxydation de l'éprouvette en eau lourde primaire, il apparaît que les bandes de vibration jusque-là non identifiées ne se sont pas décalées vers les bas nombres d'onde et qu'elles ne sont pas, par conséquent, liées à l'hydrogène. De ce fait,

afin de faciliter l'interprétation de ces bandes, nous les avons comparées avec des couches d'oxyde de différentes épaisseurs, correspondant à 7 jours et 28 jours d'oxydation, et les avons juxtaposées à l'éprouvette corrodée 50 jours. Le résultat est présenté dans la figure IV.25 et indique très clairement un décalage progressif de ces bandes vers les hauts nombres d'onde à mesure que la couche d'oxyde analysée est mince.

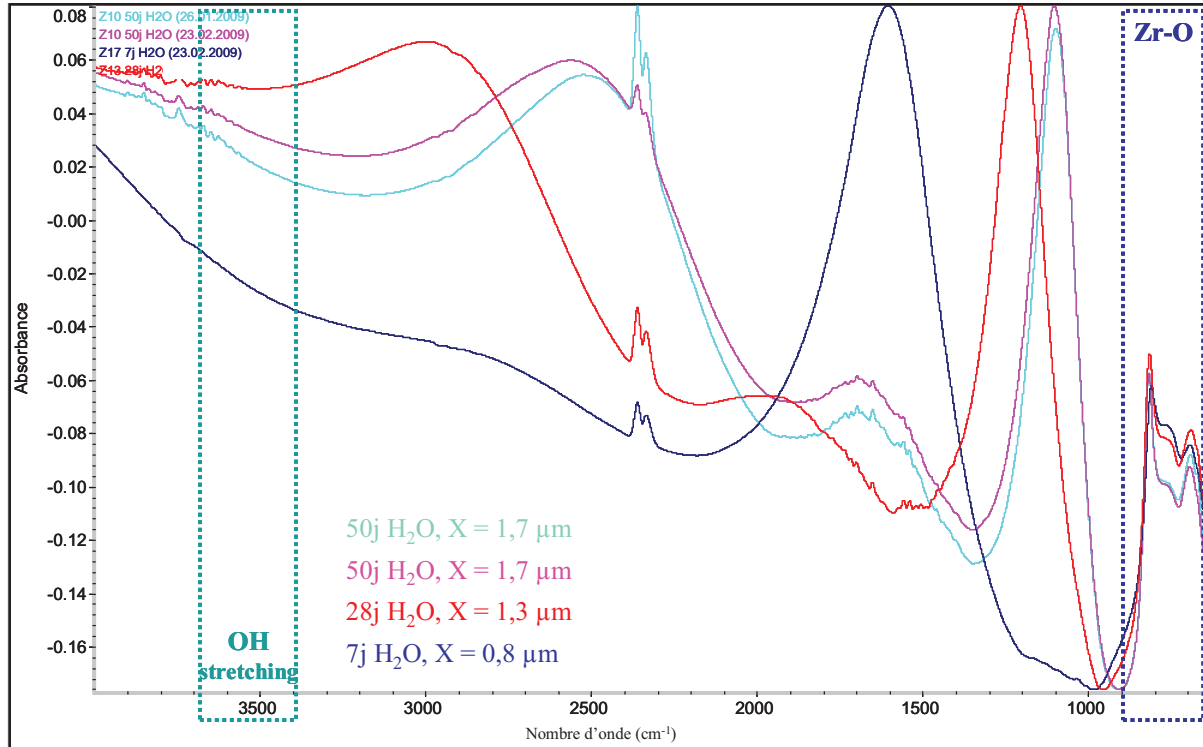


Figure IV.25 : Spectres d'absorbance obtenus sur des couches d'oxyde formées sur des éprouvettes de Zircaloy-4 corrodées 7 jours, 28 jours, et 50 jours en eau primaire à 360°C.

Cette dépendance entre l'épaisseur de l'oxyde analysé et la longueur d'onde est probablement le signe que ces bandes sont en réalité des franges d'interférences. En effet, lorsque le faisceau est confiné dans des couches dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du faisceau (de l'ordre du micron), des franges d'interférences sont susceptibles d'apparaître. A ce titre, N. Ramasubramanian et B. Cox ont utilisé ce phénomène afin de mesurer de manière non-destructive les épaisseurs d'oxyde formées sur les alliages de zirconium [Ramasubramanian, 1990] [Cox, 1993]. En effet, l'occurrence des franges d'interférences est régie par la relation :

$$2\eta t \cos \phi + f(\lambda) = \left(\frac{2n-1}{2}\right)\lambda \quad (\text{IV.10})$$

Avec :  $\eta$ , l'indice de réfraction du film d'oxyde,  $t$ , son épaisseur (en cm),  $\phi$ , l'angle de réfraction dans la couche,  $f(\lambda)$ , le déphasage net entre les réflexions produites entre l'interface externe et l'interface métal/oxyde (dépendant de la longueur d'onde),  $n$ , l'ordre de l'interférence, et  $\lambda$ , la longueur d'onde (en cm). Par ailleurs, pour les faibles angles d'incidence (incidence rasante) et en supposant que les variations de  $f(\lambda)$  sont négligeables en fonction de la longueur d'onde, cette expression devient :

$$2\eta t \Delta\nu = 1 \quad (IV.11)$$

Avec  $\Delta\nu$  représentant la distance interfranges, et exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ , et  $\eta$  étant supposé constant et égal à 2,05 (dès  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Afin de confirmer la nature de ces bandes, nous allons tenter de vérifier cette hypothèse en comparant les épaisseurs déduites via cette relation avec les épaisseurs déduites à partir des prises de masse. La distance interfranges  $\Delta\nu$  sera mesurée à partir du graphique IV.26, dans lequel figurent les spectres correspondant à plusieurs épaisseurs d'oxyde, formées indépendamment sous eau, sous  $\text{D}_2\text{O}$  ou sous  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.11.

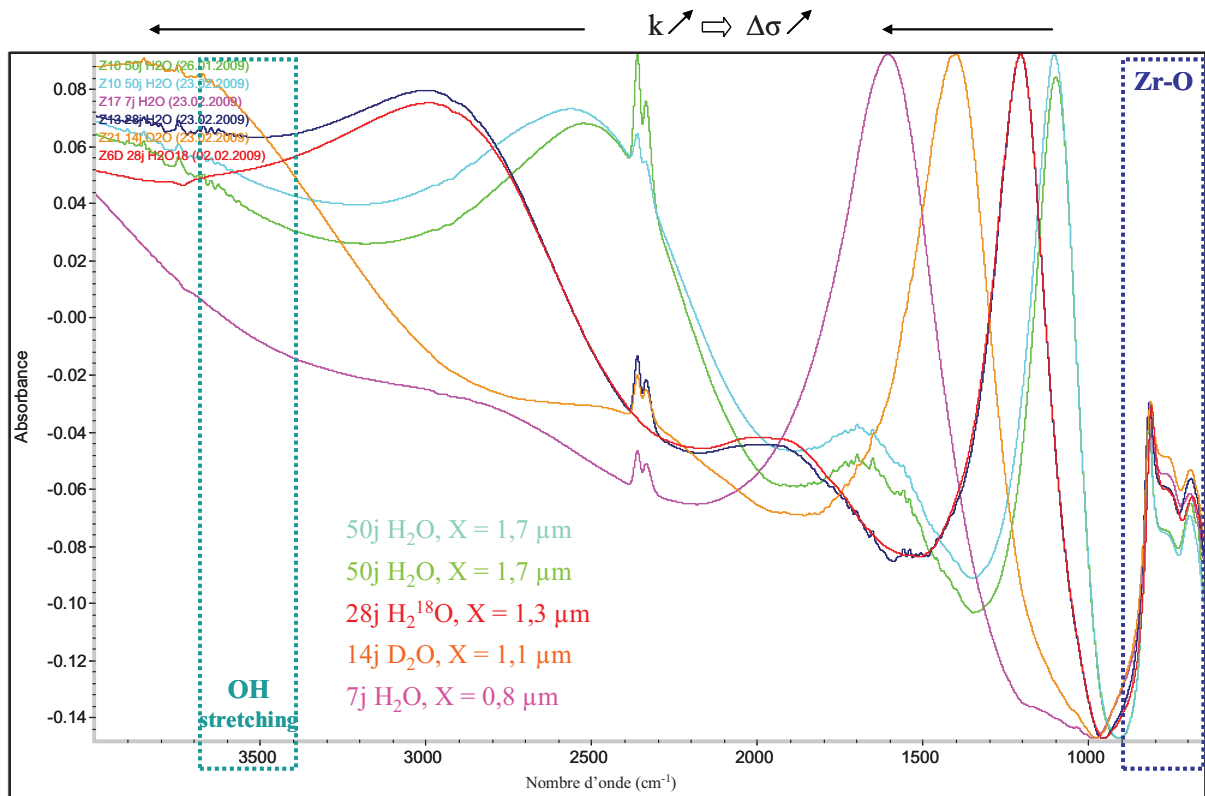


Figure IV.26 : Spectres d'absorbance obtenus sur des couches d'oxyde formées sur des éprouvettes de Zircaloy-4 corrodées 7 jours, 14 jours, 28 jours, et 50 jours en eau primaire à  $360^\circ\text{C}$  (milieu composé de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ).

Durée d'oxydation (jours)	Épaisseur déduite de la prise de masse ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta\nu$ mesuré à partir des spectres ( $\text{cm}^{-1}$ )	Épaisseur calculée à partir de la relation IV.11 ( $\mu\text{m}$ )
7	0,8	-	-
14	1,1	2442	1,0
28	1,2	1894	1,3
50	1,7	1442	1,7

Tableau IV.11 : Validité de l'hypothèse des franges d'interférences - Estimation des épaisseurs d'oxyde analysées à partir de la distance interfranges.

Les résultats rassemblés dans le tableau IV.11 font état d'une bonne correspondance entre les épaisseurs d'oxyde déduites du gain de masse et les épaisseurs calculées à partir des distances interfranges et de la relation IV.11. Notons toutefois que cette corrélation n'a pas pu être vérifiée pour la couche d'oxyde formée après 7 jours d'oxydation, en raison du domaine trop étroit de nombres d'onde exploré et la distance très espacée des franges d'interférences. Enfin, nous avons reporté sur un même graphique l'inverse de la distance interfranges en fonction des épaisseurs d'oxyde déduites de la prise de masse. La régression linéaire qui apparaît sur la figure IV.27 nous permet de déterminer une pente de 4,1, qui correspond effectivement au rapport de proportionnalité  $1/(2\eta)$ .

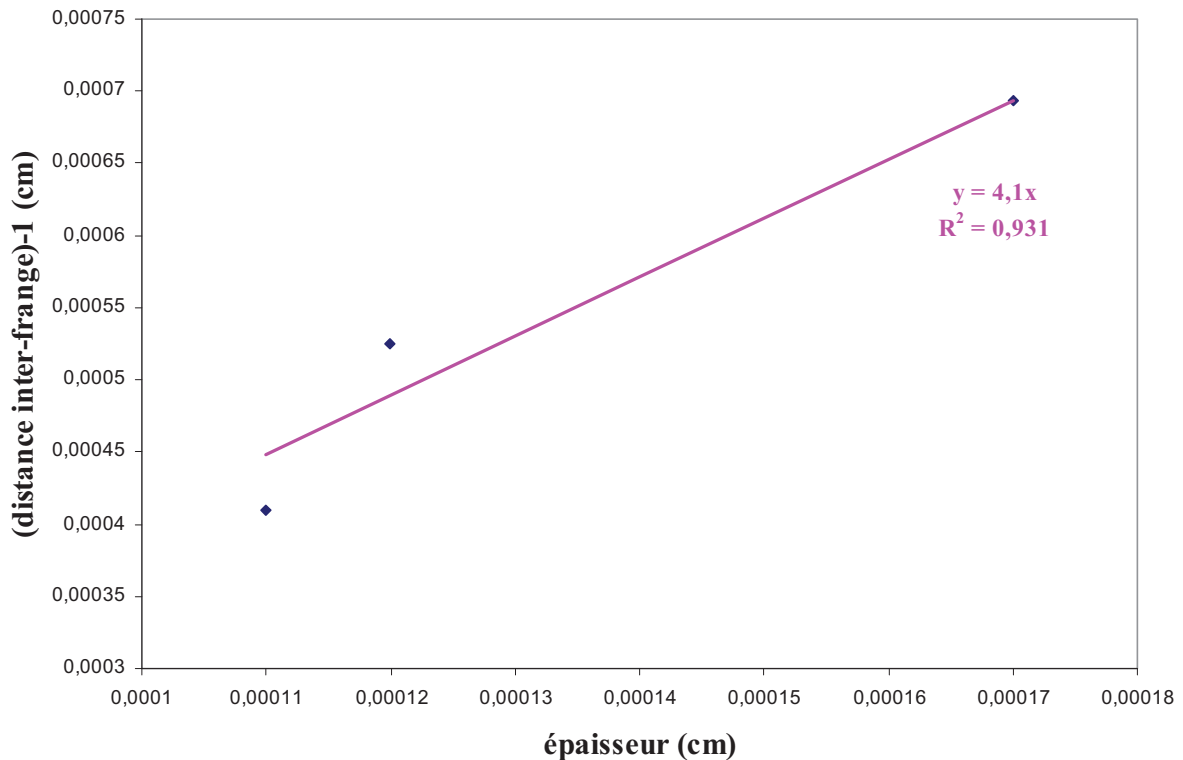


Figure IV.27 : Corrélation existant entre la distance interfranges et l'épaisseur des films d'oxyde.

Finalement, deux résultats très importants ont été identifiés à partir des analyses infrarouges réalisées sur les films pré-transitoires de Zircaloy-4 :

- Les bandes observables à  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$  sur la figure IV.22 ne correspondent pas à des modes de vibrations mais traduisent vraisemblablement la présence de phénomènes d'interférences entre le faisceau et les films d'oxyde ;
- En tout état de cause, la spectroscopie infrarouge ne nous a pas permis d'identifier la présence de groupement OH ni de liaisons impliquant l'hydrogène, et par la suite, nous supposons donc que l'hydrogène diffuse principalement de manière isolée (atomique ou ionique) à travers la couche d'oxyde.

## B.1.2 Zr-1Nb

Nous avons réalisé les mêmes analyses à partir d'éprouvettes de Zr-1Nb oxydées à différents stades d'avancement et ré-oxydées sous  $D_2O$  ou sous  $H_2^{18}O$ . Le spectre obtenu dans le cas d'une première séquence de 50 jours en eau primaire, correspondant à une épaisseur d'oxyde de 2,4  $\mu m$  est présenté dans la figure IV.28.

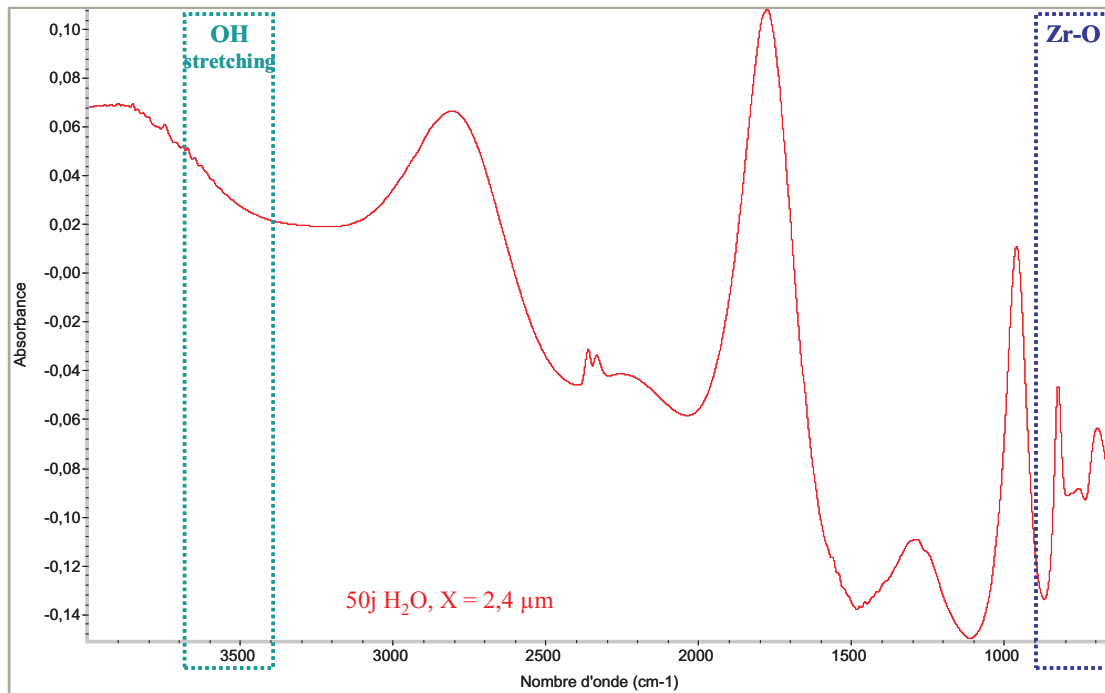


Figure IV.28 : Spectre d'absorbance obtenu sur une couche d'oxyde formée sur une éprouvette de Zr-1Nb corrodée 50 jours en eau primaire à 360°C.

Concernant ce spectre, les mêmes remarques que celles formulées pour le Zircaloy-4 peuvent être faites pour les couches d'oxyde formées sur l'alliage Zr-1Nb. On constate notamment :

- La présence des bandes d'absorption correspondant aux liaisons Zr-O entre 600 et 800  $cm^{-1}$  ;
- L'absence de bandes de vibration liées aux espèces OH liées, autour de 3600  $cm^{-1}$  ;
- La présence des fréquences de vibration caractéristiques du  $CO_2$  atmosphérique entre 2300 et 2400  $cm^{-1}$  ;
- L'apparition, aux fréquences intermédiaires, de plusieurs bandes non identifiées.

Afin d'identifier la nature des dernières bandes évoquées, nous les avons comparées avec celles obtenues sur des films d'oxyde ré-oxydés en  $D_2O$  et en  $H_2^{18}O$ . Ainsi, un décalage de ces bandes vers les basses fréquences de vibration indiquerait qu'elles sont caractéristiques de liaisons impliquant l'hydrogène ou l'oxygène. En l'occurrence, les figures IV.29a et IV.29b permettent de confirmer, à épaisseur constante, la position fixe de ces bandes, et ce quel que soit le milieu de ré-oxydation. Ainsi, l'analyse des films pré-transitoires de Zr-1Nb nous a également permis de mettre en évidence un résultat important : il concerne, comme pour le Zircaloy-4, l'absence de liaisons impliquant l'hydrogène ou l'oxygène, et notamment l'absence d'espèces OH au sein de la zircone. Sur des tubes de Zr-1Nb oxydés en eau pure à 360°C, Z. Weishauptova a effectivement observé des bandes d'absorption localisées aux fréquences de vibration correspondant à la liaison OH [Weishauptova, 2007]. En revanche, le domaine

spectral exploré est limité entre 2000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , et l'absence d'information quant aux épaisseurs des oxydes analysés ne nous permet pas de déterminer s'il s'agit de réelles bandes d'absorption ou d'éventuelles franges d'interférences. Par la suite, nous ferons donc l'hypothèse que pour cet alliage, l'hydrogène diffuse également sous forme isolée (atomique ou ionique) à travers les couches d'oxyde.

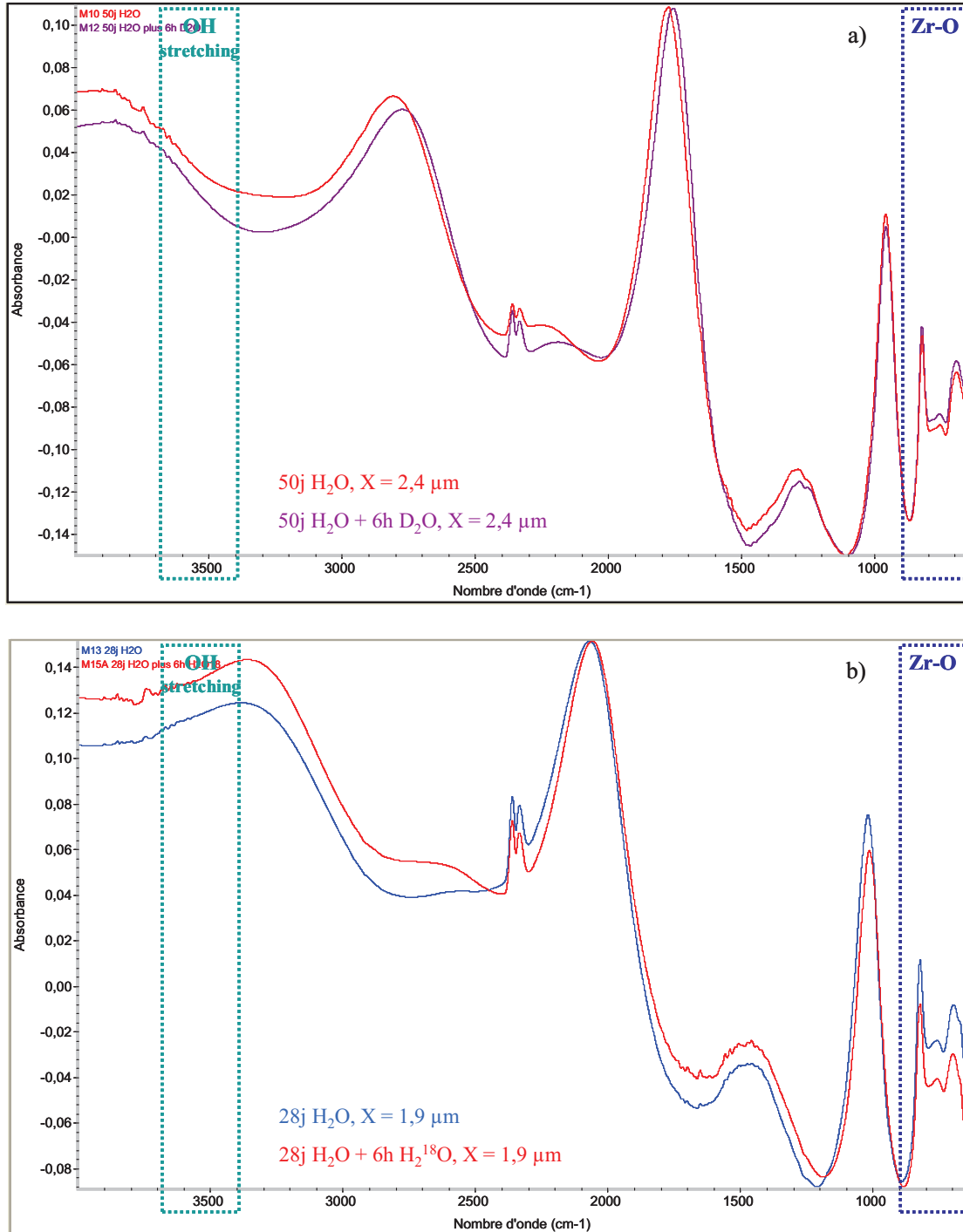


Figure IV.29 : Spectres d'absorbance obtenus sur des couches d'oxyde formées sur des éprouvettes de Zr-1Nb (eau primaire, 360°C) puis ré-oxydées en D<sub>2</sub>O ou en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

- a) Ré-oxydation en D<sub>2</sub>O  
 b) Ré-oxydation en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O

Par ailleurs, si les nombreuses bandes non identifiées correspondent effectivement à des franges d'interférences, un décalage vers les bas nombres d'onde doit être observé quand l'épaisseur d'oxyde analysé croît. C'est en effet le constat que l'on peut faire à partir des spectres présentés dans la figure IV.30. Ceci est confirmé sur la base de la relation définie précédemment (Eq. IV.11). En s'appuyant sur les distances interfranges mesurées entre les bandes situées au-delà de  $1500\text{ cm}^{-1}$  (domaine dans lequel  $\eta$  est considéré constant et égal à 2,05) [Ramasubramanian, 1990] [Cox, 1993], nous avons estimé les épaisseurs des couches d'oxyde analysées et les avons comparées avec celles déduites de la prise de masse.

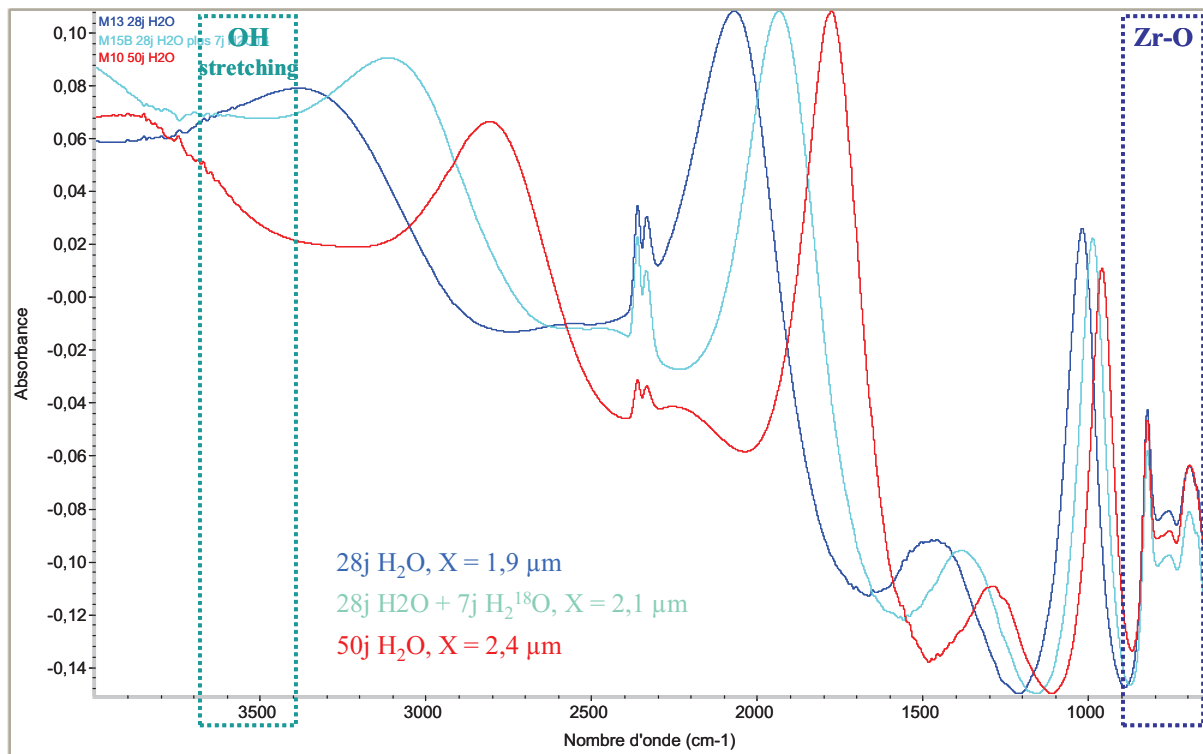


Figure IV.30 : Spectres d'absorbance obtenus sur des couches d'oxyde formées sur des éprouvettes de Zr-1Nb corrodées à des stades croissants d'avancement.

Les résultats rassemblés dans le tableau IV.12 confirment, de la même manière que pour le Zircaloy-4, que les bandes non identifiées sur les films pré-transitoires de Zr-1Nb sont bien des franges d'interférences. L'étroite corrélation existant entre leur espacement et l'épaisseur du film analysé en témoigne.

Durée d'oxydation (jours)	Épaisseur déduite de la prise de masse ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta\nu$ mesuré à partir des spectres ( $\text{cm}^{-1}$ )	Épaisseur calculée à partir de la relation IV.11 ( $\mu\text{m}$ )
28	1,9	1327	1,8
35	2,1	1191	2,1
50	2,4	1036	2,4

Tableau IV.12 : Validité de l'hypothèse des franges d'interférences - Estimation des épaisseurs d'oxyde analysées à partir de la distance interfranges.

## B.2 Analyse vibrationnelle infrarouge des couches d'oxyde post-transitoires de Zircaloy-4

Au-delà de la transition cinétique, nous avons souhaité savoir si le mode de transport de l'hydrogène était modifié. Pour ce faire, et conformément à la démarche précédemment suivie, nous avons analysé une couche d'oxyde de Zircaloy-4 formée après 171 jours d'oxydation en eau primaire à 360°C, puis avons comparé le spectre obtenu à ceux réalisés sur des éprouvettes ré-oxydées en D<sub>2</sub>O ou en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (figure IV.31).

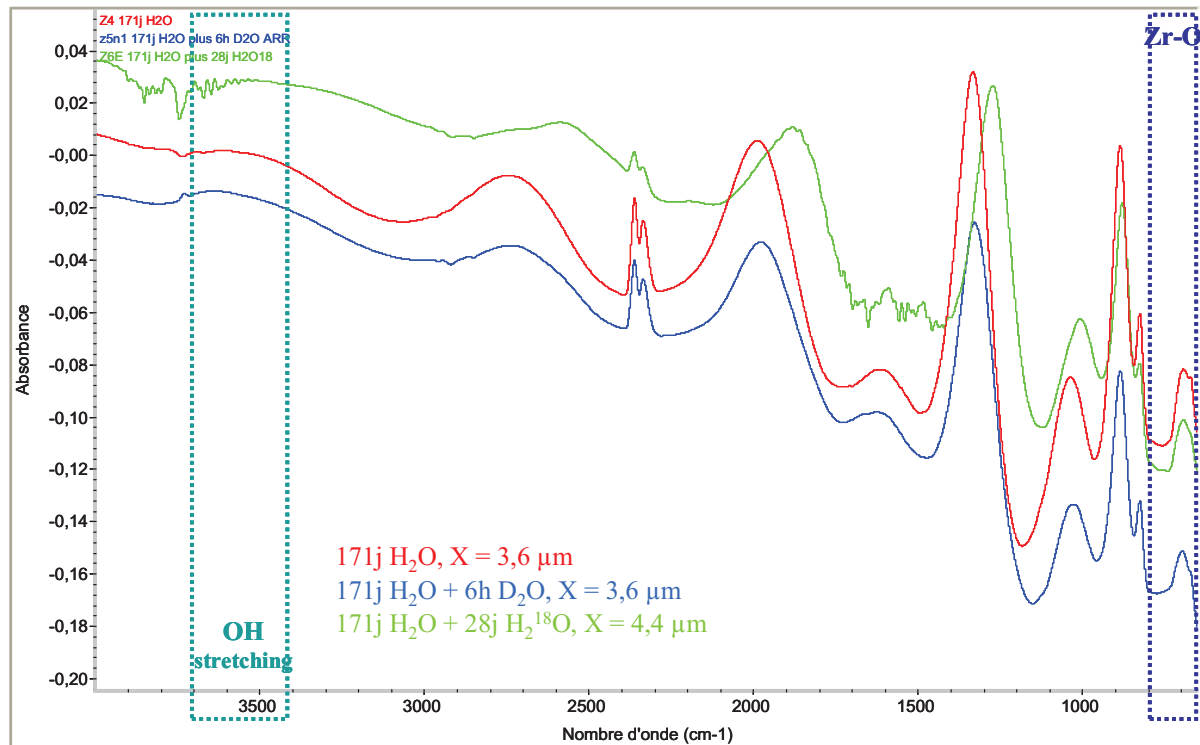


Figure IV.31 : Spectres d'absorption infrarouge obtenus après analyse de couches post-transitoires de Zircaloy-4 (oxydé 171 jours à 360°C en milieu primaire).

La superposition des spectres ainsi obtenus permet de soulever plusieurs points :

- En-deçà de 800 cm<sup>-1</sup>, nous retrouvons sur l'ensemble des spectres les bandes de vibration caractéristiques de la liaison Zr-O ;
- Entre 800 et 4000 cm<sup>-1</sup>, la position des nombreuses bandes visibles sur le film d'oxyde référence (spectre rouge) et sur le film ré-oxydé en D<sub>2</sub>O (spectre bleu) est identique, signe qu'aucune d'entre elles n'est liée à l'hydrogène ;
- D'après les résultats obtenus sur le Zircaloy-4 pré-transitoire, il est probable que ces bandes résultent de phénomènes d'interférences entre le faisceau et la couche d'oxyde ; Leur décalage vers les bas nombres d'onde après analyse d'un film plus épais en témoigne (spectre vert visible après ré-oxydation en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O) ;
- Enfin, à 3600 cm<sup>-1</sup>, la bande visible est plus vraisemblablement une frange d'interférences qu'une bande de vibration de la liaison OH. Cependant, afin de lever l'incertitude, nous avons effectué une ligne d'analyse en réflexion spéculaire à partir d'un microscope (Continuum) couplé à spectromètre de type Nexus. Le faisceau a une taille de l'ordre de 80 microns sur l'échantillon. Ce dernier a été placé sur une table de déplacement motorisée et a été déplacé par pas de 80 microns entre chaque analyse.

La cartographie linéaire qui a été réalisée présente une longueur totale de 690  $\mu\text{m}$ . Un exemple de spectre est illustré sur la figure IV.32. Finalement, après juxtaposition de l'ensemble des spectres, une cartographie en 3 dimensions permet de visualiser l'évolution de ces bandes en fonction de l'épaisseur de la zone analysée. En l'occurrence, la figure IV.33 met clairement en évidence un décalage aléatoire et en phase de ces bandes en fonction de la position du faisceau, et notamment de la frange localisée au nombre d'onde caractéristique de la liaison OH. Ainsi, nous pouvons également supposer que pour le Zircaloy-4 post-transitoire, l'hydrogène diffuse seul à travers le film de zircone.

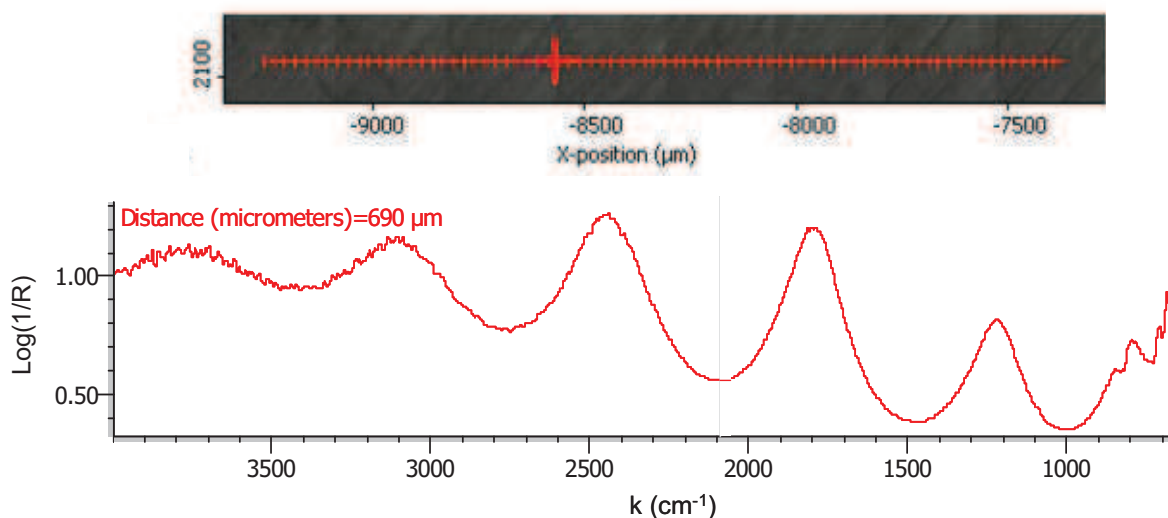


Figure IV.32 : Exemple de spectre obtenu au cours de la ligne d'analyse infrarouge. Le curseur visible sur l'image supérieure permet d'indiquer la position correspondante du faisceau.

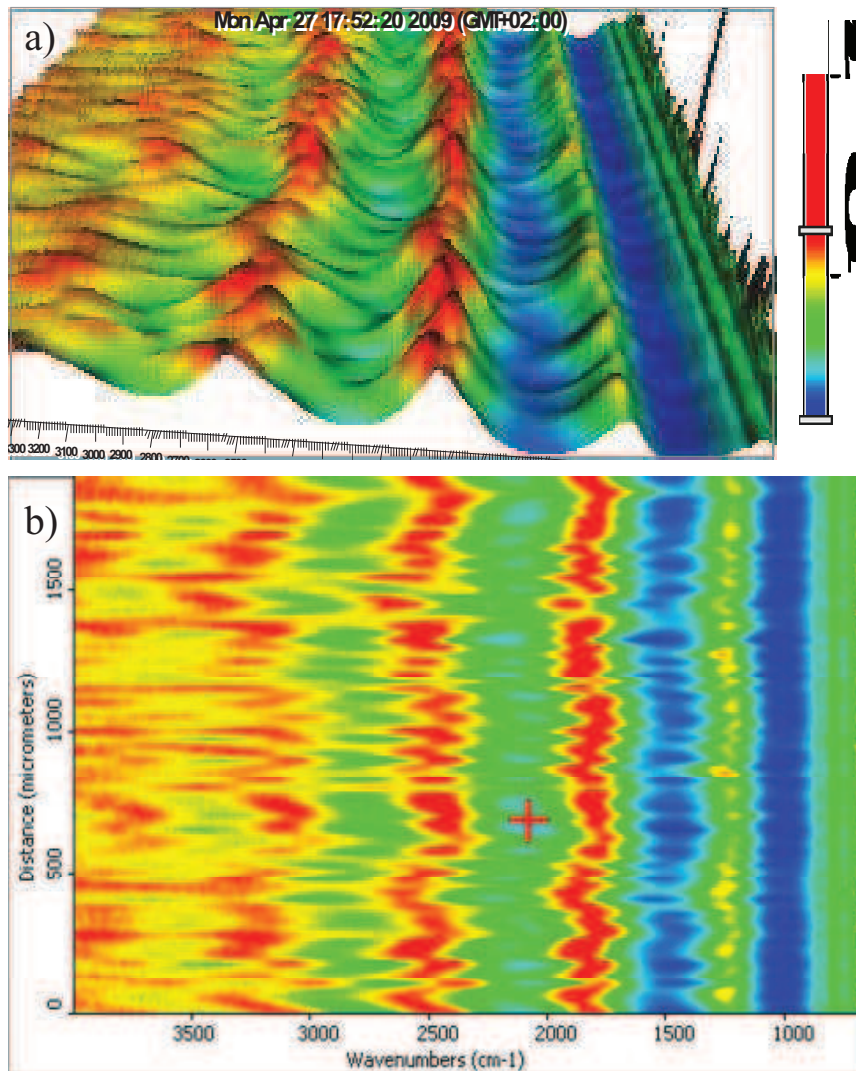


Figure IV.33 : Cartographie obtenue à l'issue de la ligne d'analyse infrarouge.

- a) Image en 3D  
b) Vue du dessus

### B.3 Bilan des résultats

Qu'il s'agisse du Zircaloy-4 ou de l'alliage Zr-1Nb, les analyses par spectroscopie infrarouge des couches d'oxyde formées à 360°C en milieu primaire sont analogues et nous permettent de souligner les points suivants :

- Les bandes d'absorption visibles aux nombres d'onde inférieurs à 800 cm<sup>-1</sup> confirment la présence de la liaison Zr-O, caractéristique de la zircone ;
- De nombreuses bandes sont observables entre 800 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Pour une même épaisseur d'oxyde, la comparaison d'échantillons référence et ré-oxydés en D<sub>2</sub>O ou en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O indique qu'aucune de ces bandes n'est liée à l'oxygène ou à l'hydrogène. Sur la base d'une démonstration proposée par [Ramasubramanian, 1990] et [Cox, 1993], nous pouvons affirmer qu'elles sont la conséquence de phénomènes d'interférences entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi après traversée des couches d'oxyde ;

- Par ailleurs, compte tenu de la résolution permise avec le spectroscope utilisé, nous n'avons pas observé, à  $3600\text{ cm}^{-1}$ , de bande de vibration caractéristique de la liaison OH, ce qui implique que l'hydrogène tend à diffuser sous forme non liée (atomique ou ionique) à travers les couches d'oxyde de Zircaloy-4 et d'alliage Zr-1Nb.

Le présent chapitre, dédié au mode de transport de l'hydrogène dans la zircone, précède naturellement les phénomènes impliquant l'hydrogène qui interviennent dans la matrice métallique. En l'occurrence, alors que l'hydrogène a précipité sous l'interface métal/oxyde, le front d'oxydation continue de progresser et va rencontrer les hydrures de zirconium. A ce stade, deux questions peuvent se poser :

- ✓ Quel est le comportement en corrosion des hydrures de zirconium ?
- ✓ Que devient l'hydrogène provenant des hydrures au passage du front d'oxydation ?

Le chapitre suivant se propose d'y répondre.

*Chapitre V : Comportement sous  
corrosion en milieu primaire des  
hydrures de zirconium*

En service, l'hydruration des gaines se traduit par une diffusion de l'hydrogène à travers la zircone, du milieu oxydant vers l'interface métallique. Une fois parvenu dans la matrice et la limite de solubilité en température atteinte, l'hydrogène précipite sous la forme d'hydrures. Après avoir abordé dans le chapitre précédent les mécanismes de prise d'hydrogène de nos alliages au travers de leur couche d'oxyde, le chapitre qui suit se propose de déterminer le comportement en corrosion de ces hydrures. La première partie est dédiée à la cinétique d'oxydation des hydrures de zirconium et de Zircaloy-4 en autoclave et en thermobalance alors que la seconde s'intéresse essentiellement au devenir des hydrures de Zircaloy-4 via des essais de marquages isotopiques en D<sub>2</sub>O réalisés à partir d'éprouvettes pré-hydrurées par voie cathodique.

## Partie A : Cinétique de corrosion des hydrures

### A.1 Oxydation en autoclave

#### A.1.1 Echantillons de Zircaloy-4 hydrurés cathodiquement

Un suivi discontinu de la cinétique d'oxydation d'échantillons hydrurés cathodiquement a été réalisé et comparé à des coupons de Zircaloy-4 référence. Ces essais ont été effectués en autoclave à 360°C en milieu primaire avec un relevé de prise de masse régulier tous les 7 jours. Deux gammes de teneurs en hydrogène ont été étudiées : 300 et 640 ppm (localisées en surface, sous la forme d'un rim quasi-massif). Les courbes cinétiques des échantillons référence ont déjà été présentées dans la partie A.1 du chapitre III introductif. Le tableau V.1 présente les différentes caractéristiques des matériaux étudiés.

Echantillons	Teneur initiale en hydrogène (ppm massique)	Durée d'oxydation (jours)	Epaisseur finale (μm)	Domaine cinétique
Référence	20	50	1,5	pré-transition
	20	50	1,5	
Hydruration cathodique	312	14	1,2	pré-transition
	272	14	1,2	
	630	50	3,4	post-transition
	640	50	3,3	
	650	50	3,4	

*Tableau V.1 : Caractéristiques des échantillons étudiés en autoclave à 360°C en milieu primaire.*

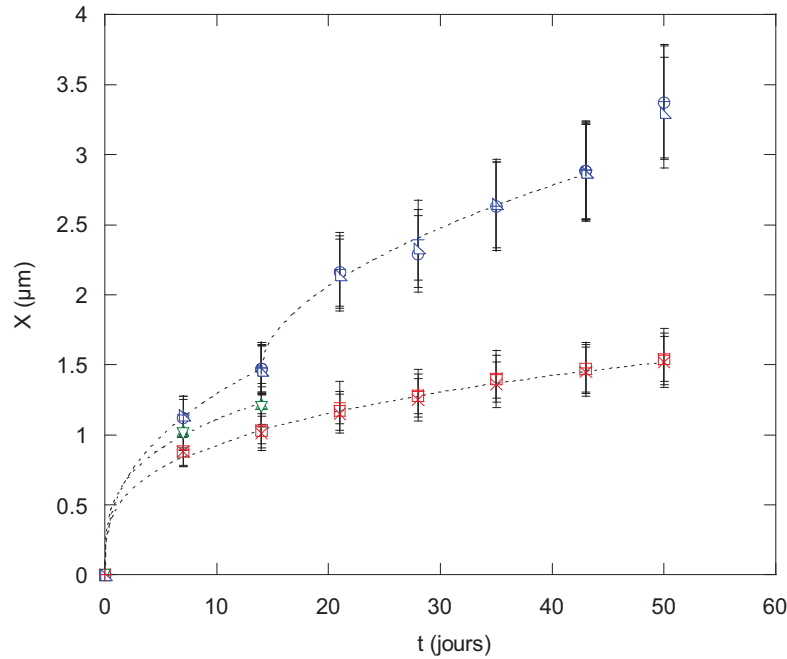


Figure V.1 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde formée en autoclave en milieu primaire à 360°C sur du Zircaloy-4 hydruré cathodiquement à 300 ppm (vert) et 640 ppm (bleu), et comparée à celle du Zircaloy-4 référence (rouge).

Comme l'illustre la figure V.1, le comportement cinétique des échantillons hydrurés cathodiquement est très différent des échantillons témoins de Zircaloy-4. En ce sens, deux observations majeures peuvent être faites :

1) Après 14 jours d'oxydation, l'ensemble des éprouvettes se situe encore dans le domaine pré-transitoire et la vitesse d'oxydation pendant cette phase cinétique est indéniablement croissante avec la teneur initiale en hydrogène. Les paramètres cinétiques issus des courbes ajustées (lignes en pointillées) sont présentés dans le tableau V.2. Dans ces conditions d'oxydation, bien qu'il soit hydruré cathodiquement, le régime cinétique de corrosion du Zircaloy-4 demeure sub-parabolique. Par ailleurs, afin d'apprécier cette différence de vitesse, les courbes ajustées ont été dérivées et les valeurs de vitesse relevées pour un même état d'avancement, à savoir une épaisseur d'oxyde de 1  $\mu\text{m}$ . Ces résultats, également reportés dans le tableau V.2, sont en cohérence avec les travaux cités dans le tableau I.4 du chapitre I, au cours desquels l'effet accélérateur de l'hydruration cathodique (et gazeuse) sur la vitesse de corrosion de l'alliage a été exposé.

Teneur en hydrogène (ppm massique)	Durée d'oxydation considérée pour l'ajustement des paramètres (jours)	Paramètre k	Paramètre n	Régime cinétique	$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{X=1\mu\text{m}}$ ( $\mu\text{m/j}$ )
-	50	0,47	0,30	sub-parabolique	0,02
-	50	0,47	0,30		
312	14	0,57	0,30	sub-parabolique	0,04
272	14	0,55	0,30		
630	14	0,52	0,40	sub-parabolique	0,08
640	14	0,56	0,37		
650	14	0,54	0,38		

Tableau V.2 : Essais de corrosion en autoclave en milieu primaire à 360°C au stade pré-transitoire du Zircaloy-4 hydruré cathodiquement : Ajustement des paramètres cinétiques (valeurs références issues de la figure III.1) et valeurs des vitesses pour une épaisseur fixée de 1  $\mu\text{m}$ .

2) Après 50 jours d'oxydation, le Zircaloy-4 référence présente une épaisseur d'oxyde proche de 1,5  $\mu\text{m}$  et n'a pas encore atteint la transition cinétique. En revanche, pour les échantillons chargés à 640 ppm en hydrogène, la transition cinétique semble s'être déjà produite. En particulier, contrairement à l'alliage référence, l'épaisseur de transition n'est plus proche de 2  $\mu\text{m}$  mais de 1,5  $\mu\text{m}$ . Les cycles cinétiques du Zircaloy-4 pré-hydruré semblent donc plus rapides et plus courts en épaisseur également : notamment, on constate un début de troisième cycle pour une épaisseur proche de 3  $\mu\text{m}$ . A l'appui de courbes cinétiques ainsi que d'observations métallographiques, une épaisseur de transition plus faible avait également été reportée sur le Zircaloy-4 chargé en hydrogène, dans le cadre des travaux de [Fayette, 2003]. La transition plus rapide du Zircaloy-4 chargé en hydrogène pourrait être liée à la présence en surface de la phase hydrure qui, de part sa nature fragile, est moins apte à accommoder les contraintes générées par la croissance du film d'oxyde et dont la présence pourrait être à l'origine de défauts associés aux distorsions de réseaux (dilatation volumique de 17,2%).

### A.1.2 Hydrures massifs de Zircaloy-4

En complément des essais de corrosion précédents, deux éprouvettes de Zircaloy-4 hydrurées massivement (cf. partie B du chapitre II) ont également été testées dans les mêmes conditions d'oxydation en autoclave en milieu primaire à 360°C. Les résultats sont présentés dans la figure V.2 et comparés aux courbes de la figure précédente.

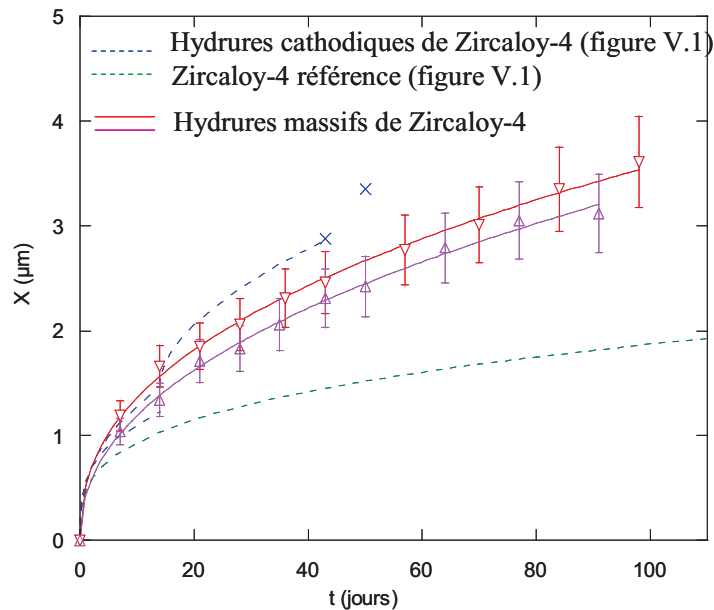


Figure V.2 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde formée en autoclave en milieu primaire à 360°C sur du Zircaloy-4 hydruré massivement (lignes continues) et comparée à celle obtenue sur le Zircaloy-4 référence et hydruré cathodiquement (lignes en pointillés).

Il apparaît en premier lieu, au regard des incertitudes liées à la mesure des épaisseurs d'oxyde, une reproductibilité satisfaisante des courbes d'oxydation de l'hydrure de Zircaloy-4. Par ailleurs, elles indiquent un comportement singulier de l'hydrure massif comparé à celui des hydrures 'cathodiques'. En effet, la cinétique de corrosion de l'hydrure massif de Zircaloy-4 ne semble pas suivre la même loi cyclique d'évolution de l'épaisseur d'oxyde. Ces courbes cinétiques ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'une transition cinétique. Comme l'indique le tableau V.3, elles restent toutefois régies par une loi sub-parabolique, dont les paramètres et les valeurs de vitesse sont proches des résultats obtenus en partie pré-transitoire des courbes d'oxydation des éprouvettes de Zircaloy-4 chargées cathodiquement à 640 ppm. Afin de comprendre l'origine de cette singularité, des préparations métallographiques ont été réalisées. Comme en témoigne la figure V.3, le film d'oxyde apparaît très hétérogène en épaisseur sur toute la longueur de l'éprouvette. En particulier, les zones les plus minces sont exemptes de fissures alors que les plus épaisses sont très largement fissurées, signe que la transition cinétique a été atteinte. Il apparaît également que les éprouvettes ont été détériorées pendant l'hydruration. En effet, comme l'indique la figure V.3a, une fissure dont les lèvres sont oxydées apparaît fermée sur la coupe transverse. Cela signifie qu'elle était débouchante à une autre cote et que l'oxygène a pu y pénétrer au cours du processus de corrosion et y former un film d'oxyde. Cette profonde fissuration de l'éprouvette est d'ailleurs visible sur les trois autres micrographies de la figure V.3, sur lesquelles des fissures internes (non débouchantes donc non oxydées) sont visibles. Finalement, la courbe d'oxydation retracée à partir des mesures moyennées de prises de masse n'est pas en mesure de restituer fidèlement la réalité des phénomènes qui interviennent. Nous pouvons vraisemblablement supposer, à partir de ces clichés de microscopie, que l'hydrure massif de Zircaloy-4 est effectivement sujet à la transition cinétique, au même titre que l'alliage de base. Cependant, compte tenu de la qualité détériorée des éprouvettes, il est difficile d'estimer l'épaisseur à laquelle se produit cette transition cinétique. Par ailleurs, on retiendra, au regard de la superposition des courbes d'oxydation en phase pré-transitoire, que les hydrures « cathodiques » et massifs de Zircaloy-4 ont un comportement cinétique

similaire. Nous pourrions donc considérer par la suite que les résultats obtenus sur les hydrures cathodiques sont représentatifs d'un hydrure massif.

Hydruration	Teneur en hydrogène (ppm mass.)	Durée d'oxydation considérée (jours)	Paramètre k	Paramètre n	Régime cinétique	$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{X=1\mu m}$ ( $\mu\text{m}/\text{j}$ )
Cathodique	630	14	0,52	0,40	sub-parabolique	0,08
	640	14	0,56	0,37		0,07
	650	14	0,54	0,38		0,07
Massive	-	91	0,42	0,45	sub-parabolique	0,06
	-	98	0,52	0,42		0,09

Tableau V.3 : Comparaison du comportement en corrosion en autoclave en milieu primaire à 360°C du Zircaloy-4 hydruré cathodiquement et massivement : Ajustement des paramètres cinétiques et valeurs des vitesses pour une épaisseur fixée de 1  $\mu\text{m}$ .

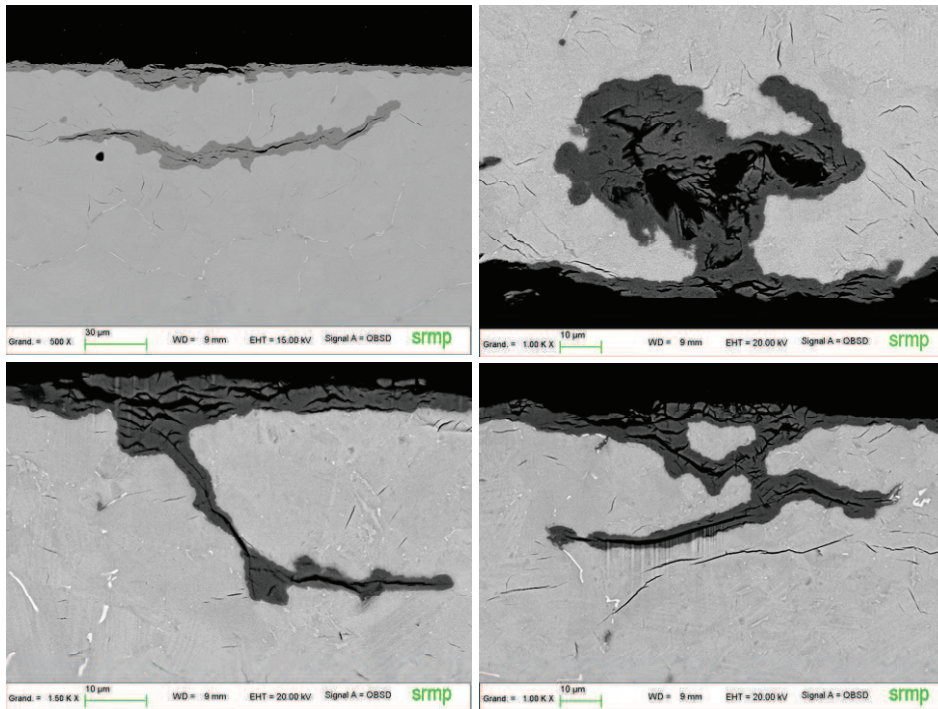


Figure V.3 : Observation au MEB-FEG d'une coupe transverse réalisée à partir d'un hydrure massif de Zircaloy-4 oxydé 50 jours en autoclave en milieu primaire (2 ppm de Li et 100 ppm de B) à 360°C et 187 bars.

Remarque : devenir des éléments d'alliage au cours de l'hydruration massive du Zircaloy-4

En observant la partie métallique des micrographies présentées dans la figure V.3, d'importants contrastes de phases mettent en évidence la présence de plaquettes claires ainsi que de précipités sombres dispersés dans la matrice. Nous avons donc réalisé d'autres clichés dans cette partie de l'éprouvette (figure V.4) qui nous permettent de faire plusieurs observations : la microstructure de l'hydrure est clairement mise en évidence avec la présence des macles légèrement visibles au sein de chaque grain (figure V.4a,b) alors que les plaquettes et les précipités apparaissent localisés préférentiellement aux joints de grains. Afin d'en

identifier la nature, nous avons réalisé des cartographies EDX en suivant les raies K du fer, du chrome et de l'oxygène, ainsi que les raies L du zirconium et de l'étain. D'après la figure V.5 et la répartition du fer et du chrome, les précipités correspondent sans aucun doute aux phases de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  du Zircaloy-4, à ceci près qu'ils sont à présent 25 à 50 fois plus gros que dans l'alliage référence. Leur coalescence au cours du processus d'hydruration a d'ailleurs provoqué une incompatibilité de déformation et des microfissures visibles sur la figure V.4c. A titre de comparaison, nous avons fait la même analyse à partir d'une éprouvette de Zircaloy-4, dans laquelle les précipités sont identifiés d'après la distribution des éléments d'addition du fer et du chrome et dont la taille est bien de l'ordre de 200 nm, conformément aux spécifications ASTM (figure V.6). Enfin, la cartographie de l'étain présentée dans la figure V.7 confirme une ségrégation préférentielle de cet élément d'alliage aux joints de l'hydrure. Tout semble indiquer que durant le chargement en hydrogène à 800°C, l'alliage Zircaloy-4 est passé en phase  $\beta$ -Zr, (abaissement de la température de transition  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr en présence d'hydrogène (cf. figure I.5), phase dans laquelle une redistribution des éléments d'alliage s'est produite [Brachet, 2002].

A un plus faible grossissement (x 2000), une observation de la surface des hydrures massifs de Zircaloy-4 avant oxydation a été réalisée au MEB. Les cartographies EDX indiquant la distribution du fer, du chrome et de l'étain sont présentées dans la figure V.8. Si l'on suppose que l'équilibre thermodynamique est atteint à 800°C, il n'est pas surprenant d'observer des phases riches en fer et en chrome d'une dimension aussi importante étant donné les propriétés de diffusion très rapides de ces deux éléments. La cartographie de l'étain indique, quant à elle, la présence d'une ségrégation selon deux morphologies distinctes, globulaire et lamellaire. Il semblerait d'ailleurs, à l'appui de la figure V.4b et d'autres clichés observés par ailleurs, que les particules globulaires soient localisées préférentiellement aux joints triples. Enfin, sans pouvoir à ce jour en expliquer l'origine, nous pouvons relever la présence de fer en faible quantité dans ces particules d'étain, indépendamment de leur géométrie.

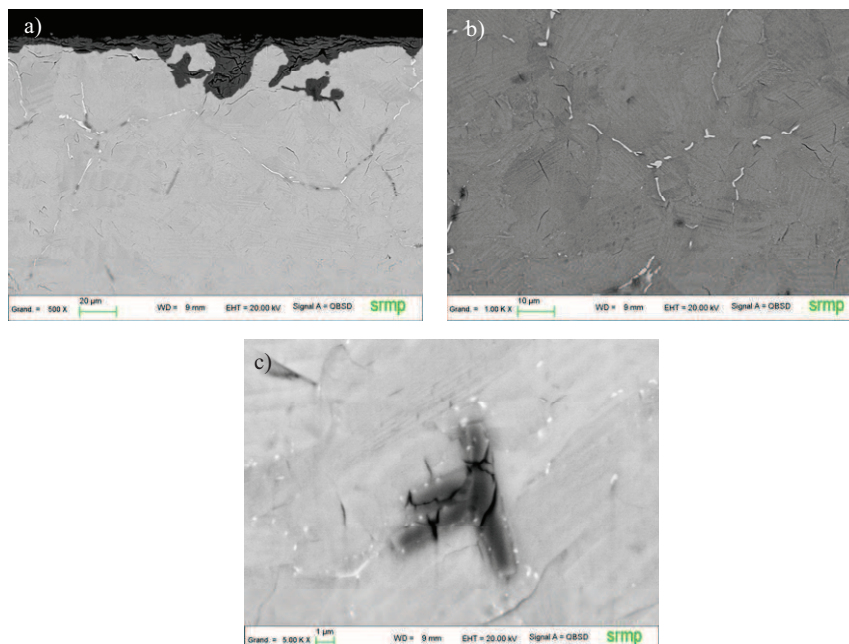


Figure V.4 : Observation au MEB-FEG d'une coupe transverse réalisée à partir d'un hydrure massif de Zircaloy-4 oxydé 50 jours en autoclave en milieu primaire à 360°C et 187 bars.

- a) Distribution des plaquettes et des précipités dans la matrice métallique
- b) Mise en contraste des sous-joints de grains d'hydrures
- c) Observation à fort grandissement d'un précipité

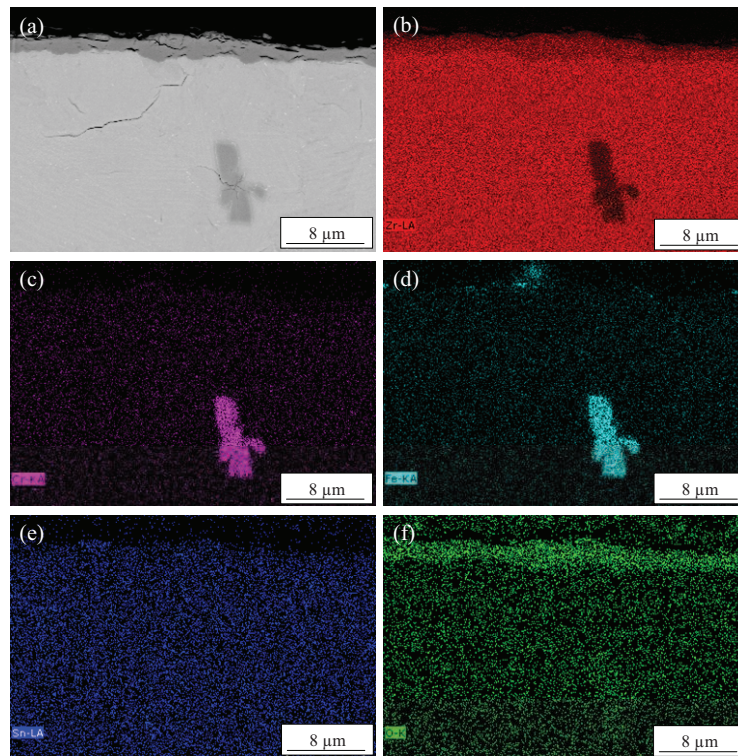


Figure V.5 : Micrographie d'un précipité et cartographie EDX correspondante sur l'hydrure massif de Zircaloy-4 oxydé 50 jours en autoclave en milieu primaire à 360°C.

- a) Cliché du précipité en mode électrons rétrodiffusés
- b) Cartographie du zirconium
- c) Cartographie du chrome
- d) Cartographie du fer
- e) Cartographie de l'étain
- f) Cartographie de l'oxygène

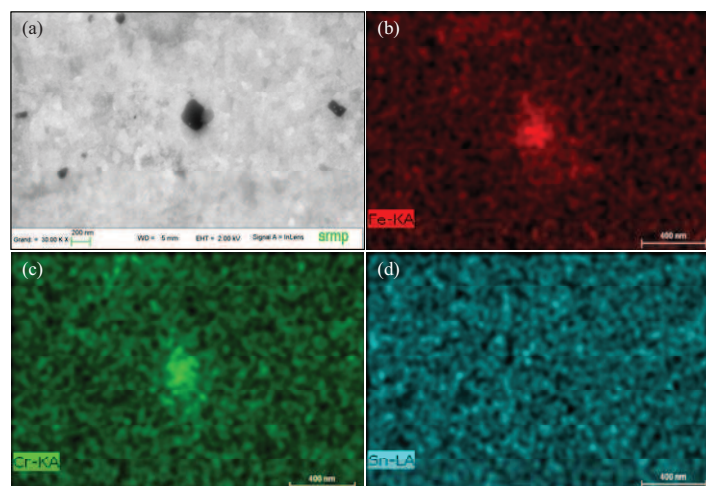


Figure V.6 : Micrographie d'un précipité  $Zr(Fe,Cr)_2$  et analyse EDX correspondante sur le Zircaloy-4 référence.

- a) Cliché du précipité en mode électrons rétrodiffusés
- b) Cartographie du fer
- c) Cartographie du chrome
- d) Cartographie de l'étain

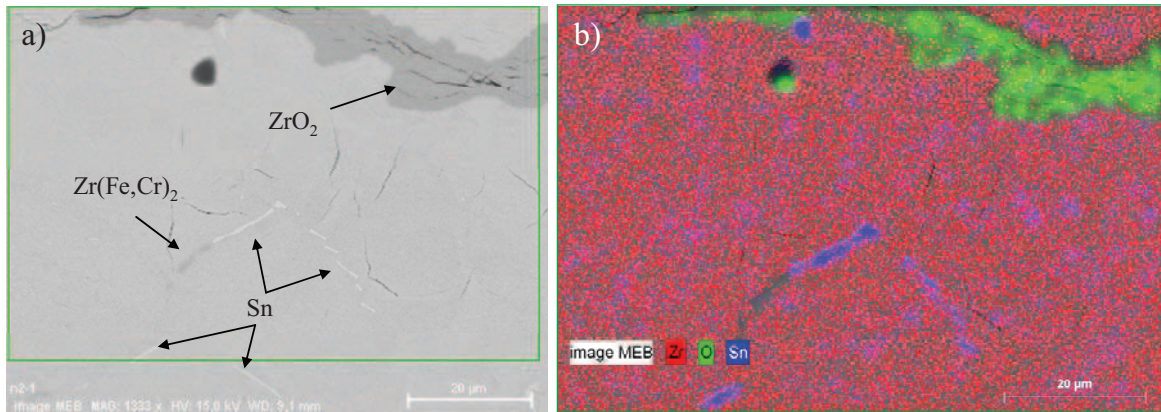


Figure V.7 : Micrographie des plaquettes et analyse EDX correspondante sur l'hydrure massif de Zircaloy-4 oxydé 50 jours en autoclave en milieu primaire à 360°C.

- a) Cliché des plaquettes en mode contraste  
 b) Distribution du zirconium, de l'oxygène et de l'étain

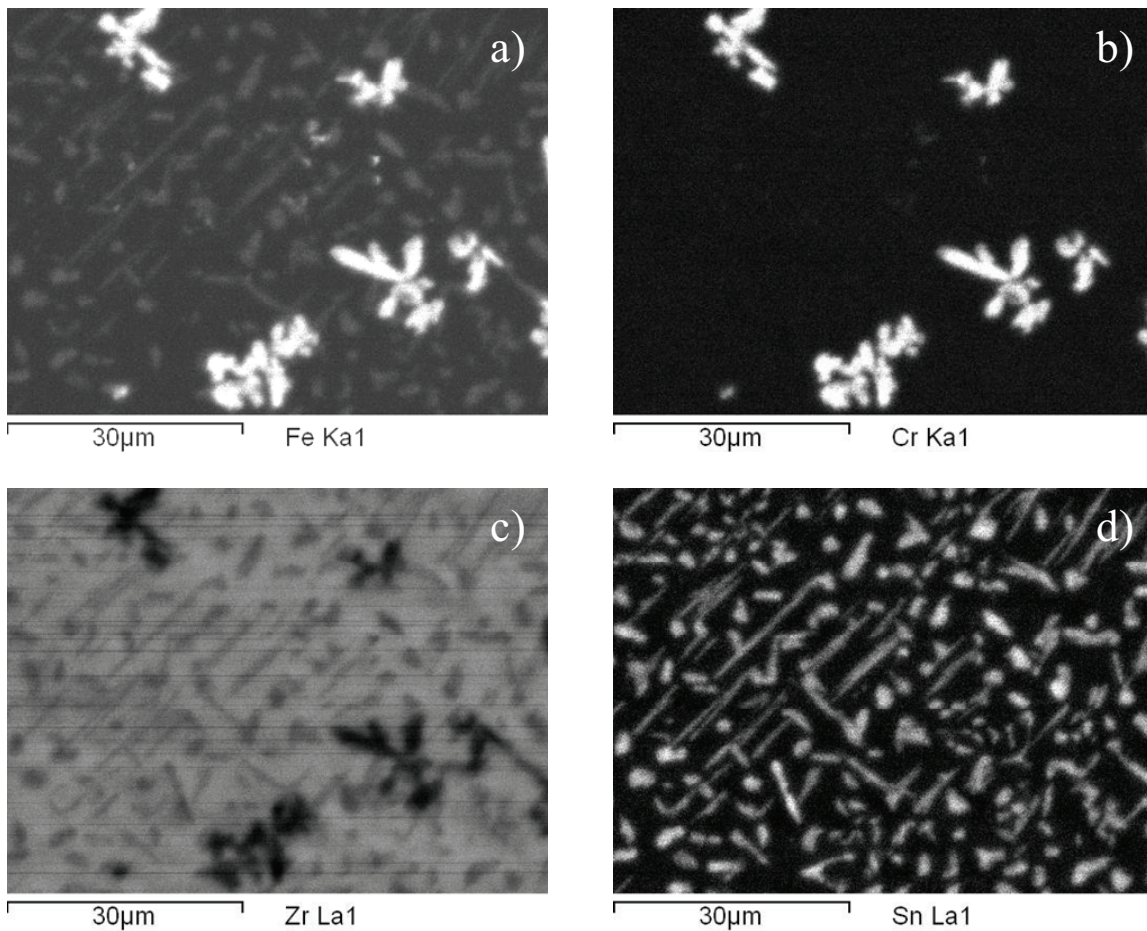


Figure V.8 : Analyse EDX réalisée au MEB, en surface d'un hydrure massif de Zircaloy-4 (avant oxydation).

- a) Cartographie du fer  
 b) Cartographie du chrome  
 c) Cartographie du zirconium  
 d) Cartographie de l'étain

### A.1.3 Hydrures massifs de zirconium

Avant de corroder les hydrures massifs de zirconium, nous avons souhaité évaluer le comportement cinétique du métal pur. Pour cela, nous avons reporté sur un même graphique les courbes d'oxydation en autoclave en milieu primaire à 360°C relatives au zirconium pur ainsi qu'à l'alliage Zircaloy-4. En l'occurrence, la figure V.9 met très clairement en évidence le comportement catastrophique qui caractérise le zirconium pur, plus connu sous l'appellation « breakaway ». En effet, dès 10 jours d'oxydation, le film d'oxyde formé sur le zirconium pur est proche des 1,5  $\mu\text{m}$ , épaisseur que le Zircaloy-4 ne forme qu'après 50 jours d'oxydation. Après 80 jours d'immersion en milieu REP, un film d'oxyde friable de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur recouvre la surface du métal. Ces résultats confirment l'effet bénéfique des éléments d'addition sur le comportement en corrosion de l'alliage Zircaloy-4.

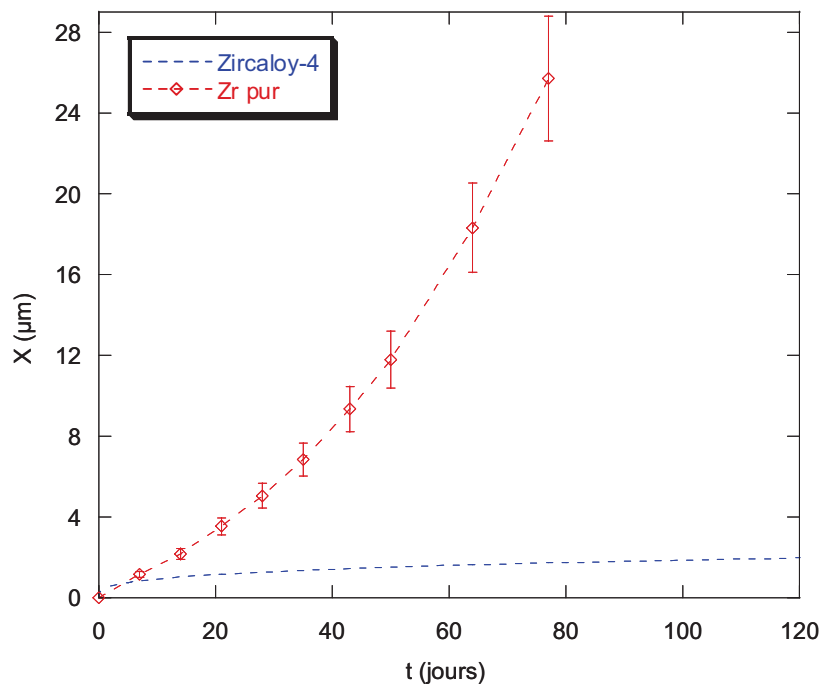


Figure V.9 : Courbes d'oxydation du zirconium pur et du Zircaloy-4 en autoclave à 360°C en conditions REP. Les épaisseurs d'oxyde sont déduites de la prise de masse.

La figure V.10 présente l'évolution de l'épaisseur d'oxyde formé sur le zirconium pur après son hydruration massive. Contrairement au métal de base, il apparaît que la cinétique d'oxydation de l'hydrure de zirconium n'est plus catastrophique mais est davantage comparable à celle des hydrures de Zircaloy-4. Les paramètres cinétiques issus de l'ajustement des points expérimentaux sont reportés sur la figure et font état de l'oxydation plus rapide de l'hydrure de zirconium comparé à l'hydrure de Zircaloy-4 (la valeur de la vitesse est de 0,11  $\mu\text{m}/\text{j}$  pour un avancement de 1  $\mu\text{m}$ ). De même que pour les alliages de base, ces résultats soulignent l'effet bénéfique des éléments d'addition sur le comportement cinétique des hydrures.

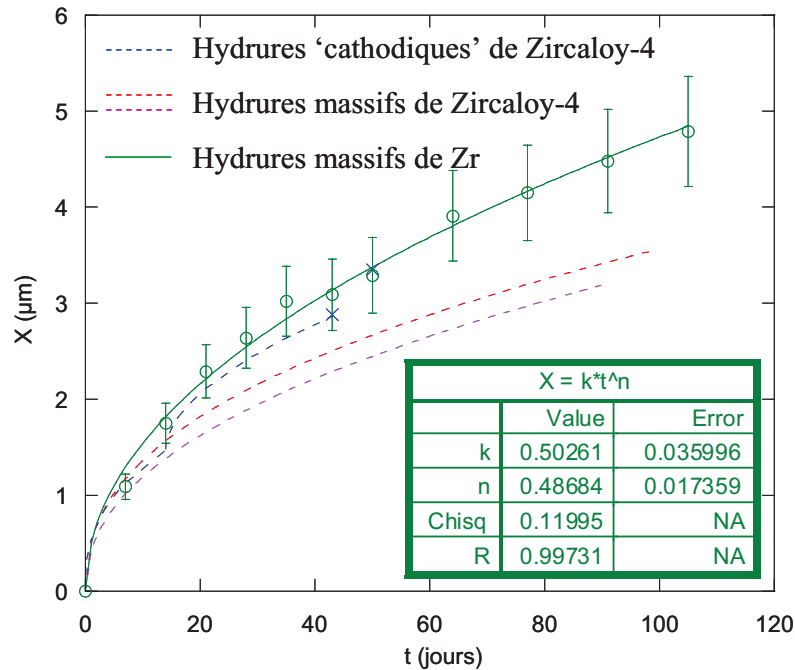


Figure V.10 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde formée en autoclave en milieu primaire à 360°C sur le zirconium pur hydruré massivement (ligne continue) et comparée à celle des hydrures 'cathodiques' et massifs de Zircaloy-4 (lignes en pointillés).

## A.2 Oxydation en thermobalance

### A.2.1 Hydrures massifs de Zircaloy-4

En cinétique hétérogène, la réaction d'oxydation d'un solide exposé à une atmosphère liquide ou gazeuse met en jeu des étapes élémentaires de transformations chimiques (réactions d'interface, adsorption, désorption) et de transports de matière (diffusion), impliquant des espèces intermédiaires (défauts ponctuels, espèces adsorbées,) qui sont formées et consommées et qui n'apparaissent donc pas dans la réaction globale d'oxydation. Les vitesses de ces étapes élémentaires ne peuvent être reliées simplement à la vitesse globale d'oxydation que si le processus répond à deux hypothèses majeures, que sont la pseudo-stationnarité (non accumulation d'intermédiaires réactionnels) et l'existence d'une (régime pur) ou plusieurs (régime mixte) étapes limitantes. Si ces deux conditions sont vérifiées, la vitesse peut alors s'écrire sous la forme du produit de deux variables séparées : la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  qui ne dépend que des variables intensives ( $T, P, \dots$ ) et la fonction d'espace  $E$  qui décrit l'évolution des dimensions de la zone réactionnelle où a lieu l'étape limitante [Soustelle, 2006].

Dans le cas du Zircaloy-4, l'hypothèse généralement admise est que le mécanisme d'oxydation de l'alliage est régi par la même étape limitante sous eau liquide et sous vapeur d'eau. En phase pré-transitoire, M.Tupin a démontré que la vitesse d'oxydation de l'alliage sous basse pression de vapeur d'eau (quelques millibars) répond aux critères suivants [Tupin, 2002] :

- Validité du test de pseudo-stationnarité
- Validité du test de l'étape limitante ou test du  $\phi E$
- Vitesse strictement décroissante avec l'avancement de la réaction
- Indépendance de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  avec la pression de vapeur d'eau

A l'appui de ces résultats, l'auteur a établi que la vitesse d'oxydation de l'alliage en pré-transition est limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène dans la zircone, conclusion corroborée par celle de Y. Dali, réalisée à plus haute pression de vapeur d'eau (quelques bars) [Dali, 2007].

L'objectif de cette campagne d'essais consiste à déterminer, dans une autre atmosphère oxydante que le milieu aqueux, la différence de comportement en corrosion de nos hydrures massifs. Pour l'alliage Zircaloy-4, les suivis thermogravimétriques ont été réalisés au centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne à l'aide d'une thermobalance TAG 16/18 Setaram équipée d'une microbalance symétrique de capacité de 35 grammes. Grâce à cet équipement, la résolution des mesures est de l'ordre de 0,03  $\mu\text{g}$ . Dans le cadre de nos essais réalisés à 450°C, une pression partielle de vapeur d'eau est imposée à 14 mbars et contrôlée au moyen de deux générateurs et contrôleurs d'humidité programmables Wetsys. Des décrochements en température ont été réalisés afin de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation de nos éprouvettes. Les échantillons et paramètres retenus pour ces essais sont rapportés dans le tableau V.4.

Hydruration massive	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (mbar)	Rampe de montée en T ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Isotherme de température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rampe du décrochement ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Température du décrochement ( $^{\circ}\text{C}$ )
-	14	30	450	10	470
oui					

Tableau V.4 : Paramètres retenus pour les essais thermogravimétriques réalisés sur le Zircaloy-4.

Les courbes d'oxydation du Zircaloy-4 et du Zircaloy-4 hydruré massivement avant le décrochement en température sont présentées dans la figure V.11. Elles indiquent un comportement analogue sous eau liquide et sous vapeur d'eau, et au même titre que sous eau liquide, la vitesse de corrosion de l'hydrure massif de Zircaloy-4 est plus rapide que l'alliage référence. Les indices  $n$  issus des courbes ajustées confirment la nature sub-parabolique du régime d'oxydation des deux matériaux, et leur rapport de vitesse, pour un avancement de 1  $\mu\text{m}$ , est de l'ordre de 2,7 (vitesse de 0,03  $\mu\text{m}/\text{h}$  pour le Zircaloy-4 comparée à 0,08  $\mu\text{m}/\text{h}$  pour Zy4-H<sub>1,66</sub>).

Après 9 heures d'oxydation, les deux échantillons ont subi un décrochement en température de 450 à 470°C. En utilisant l'expression V.1, le rapport des vitesses avant (indice 1) et après décrochement (indice 2) permet de déduire l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation du Zircaloy-4 et de l'hydrure massif de Zircaloy-4. Les décrochements en température sont présentés sur la figure V.12 et nous permettent de calculer des énergies d'activation apparentes respectives de 138 kJ/mol et 108 kJ/mol. Notons que l'estimation faite pour le Zircaloy-4 référence est cohérente avec celle déduite des résultats de [Tupin, 2002] et qui est de 145 kJ/mol à 100 mbars de pression de vapeur d'eau.

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_2 = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \left(\frac{dX}{dt}\right)_1 \quad (V.1)$$

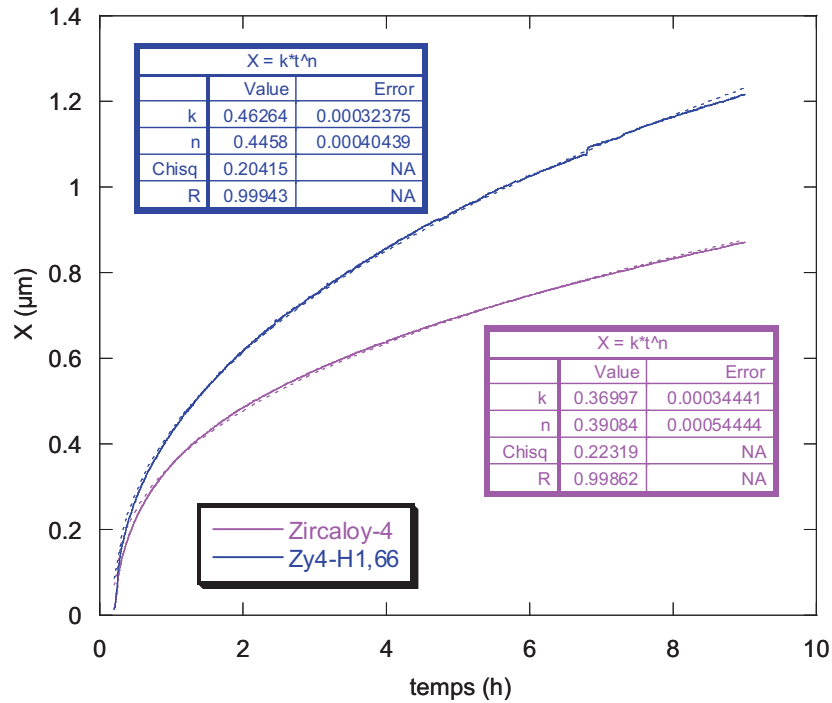


Figure V.11 : Courbes d'évolution de l'épaisseur (issue de la prise de masse) au cours de l'oxydation du Zircaloy-4 et de l'hydrure massif de Zircaloy-4 à 450°C et 14 mbars de pression de vapeur d'eau.

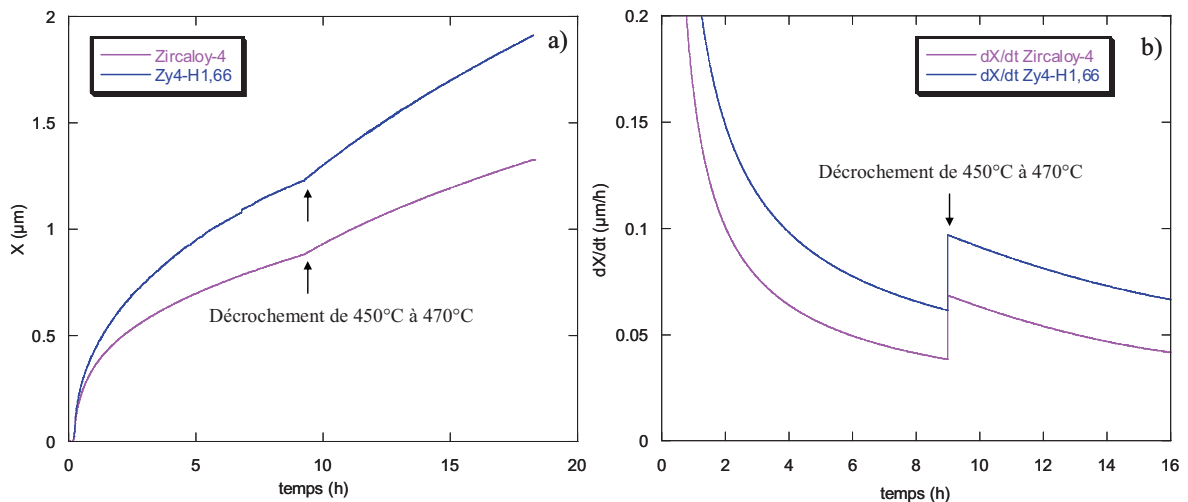


Figure V.12 : Décrochements en température de 450°C à 470°C réalisés sur le Zircaloy-4 et l'hydrure massif de Zircaloy-4.

- a) Evolution de l'épaisseur issue du gain de masse
- b) Courbes de vitesse

### A.2.3 Hydrures massifs de Zirconium

Dans le cadre de notre étude, les essais sur le Zr pur et l'hydrure massif  $ZrH_{1,66}$  ont été réalisés au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse du CEA/Saclay sur une thermobalance SETARAM TAG 24. La figure V.13 présente les courbes d'épaisseurs (issues de la prise de masse) obtenues à 450°C et 10 mbars de pression de vapeur d'eau. Conformément aux données de la littérature, nous retrouvons un comportement cinétique du zirconium pur à basse pression comparable à celui du Zircaloy-4 (allure sub-parabolique). En effet, sous vapeur d'eau, deux comportements distincts du zirconium pur ont été mis en évidence : entre 2 et 100 bars de pression de vapeur d'eau, Y. Dali a démontré que l'oxydation de l'alliage est limitée par une réaction d'interface externe (profil linéaire de prise de masse) [Dali, 2007], alors qu'à plus basse pression (quelques millibars), le processus d'oxydation du zirconium pur est vraisemblablement régi par une étape limitante de diffusion des lacunes [Tupin, 2002].

Lorsqu'il est hydruré massivement, le zirconium pur semble également se comporter de manière similaire au métal pur, bien qu'une extrapolation des courbes de prises de masses indique une vitesse d'oxydation apparemment plus rapide de l'hydrure. Par ailleurs, cette analogie est corroborée par des tests réalisés à 5 et 50 mbars qui permettent de mettre en évidence une dépendance de la vitesse d'oxydation de l'hydrure avec la pression partielle de vapeur d'eau. Une représentation des vitesses pour un avancement de 1  $\mu\text{m}$  met en lumière un léger effet de la pression (figure V.14).

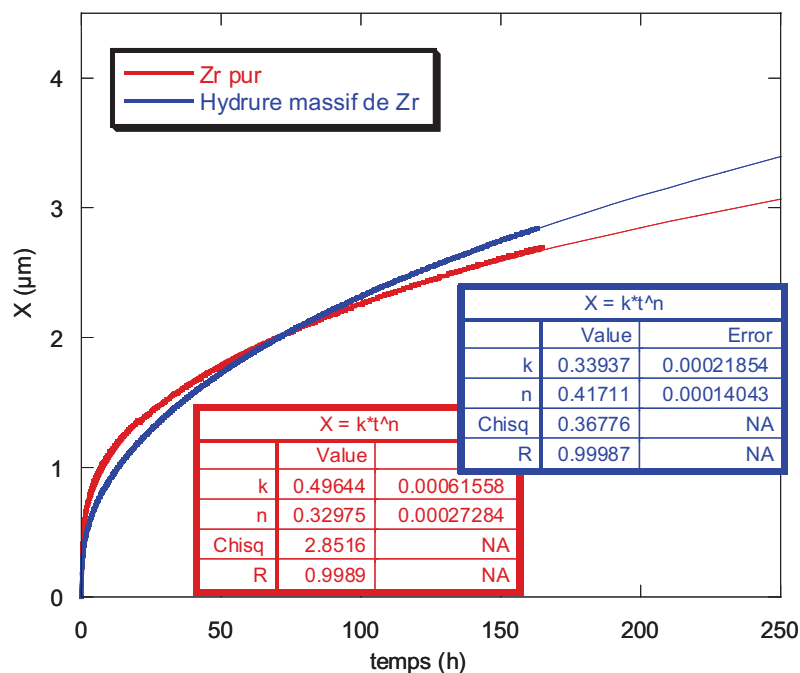


Figure V.13 : Courbes d'évolution de l'épaisseur (issue de la prise de masse) au cours de l'oxydation du zirconium pur et de l'hydrure massif de Zr pur à 450°C et 10 mbars de pression de vapeur d'eau.

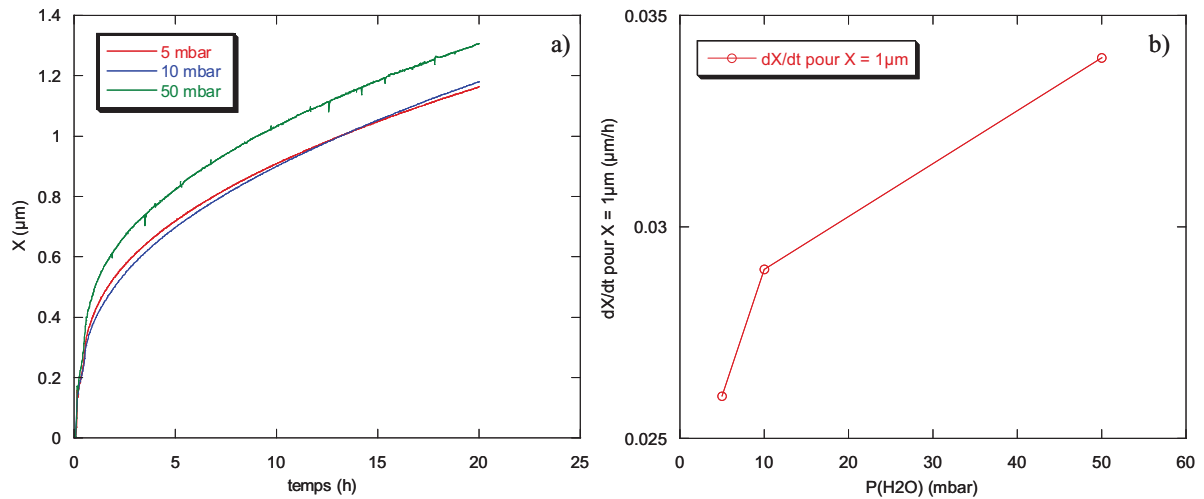


Figure V.14 : Comportement cinétique de  $ZrH_{1,66}$  sous vapeur d'eau à  $450^{\circ}C$ .  
 a) Cinétiques d'oxydation à 5, 10, et 50 mbars de pression partielle de vapeur d'eau  
 b) Evolution de la vitesse d'oxydation avec  $P_{(H_2O)}$ , pour un avancement de  $1 \mu m$

### A.3 Bilan des résultats

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette partie concernant la corrosion des hydrures de Zircaloy-4 et des hydrures de zirconium pur sous eau liquide et sous vapeur d'eau est rassemblé dans le tableau V.5.

	Milieu		Hydruration cathodique (ppm) ou massive	Ajustement $x=kt^n$		$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{X=1\mu m}$ (µm/j)	Transition		$E_a$ (kJ/mol)
	T (°C)	$P_{(H_2O)}$ (mbar)		K	n		$e_{tr}$ (µm)	$t_{tr}$ (j)	
Zy-4	360 eau	-	-	0,47	0,30	0,02	~2	~125	-
			312 ppm	0,57	0,30	0,04			
			272 ppm	0,55	0,30	0,04	non observée		-
			630 ppm	0,52	0,40	0,08	~1,5	~14	-
			640 ppm	0,56	0,37	0,07			
			650 ppm	0,54	0,38	0,07			
			massive	0,42	0,45	0,06	?		-
			massive	0,52	0,42	0,09			-
	450 vapeur	14	-	0,37	0,39	0,72	non observée		138
massive			0,46	0,45	1,92	non observée		108	
Zr	360 eau	-	-	oxydation catastrophique			non observée		-
			massive	0,50	0,49	0,11	non observée		-
	450 vapeur	10	-	0,50	0,33	0,92	non observée		-
			massive	0,34	0,42	0,62	non observée		
			massive	5	0,41	0,35	0,7	non observée	
50	0,48	0,33		0,82	non observée				

Tableau V.5 : Bilan des résultats cinétiques obtenus.

Une fois le comportement cinétique des hydrures établi, il est intéressant de déterminer le devenir de l'hydrogène issu de ces hydrures au cours du processus de corrosion. Notamment, afin de rester représentatif des phénomènes rencontrés en réacteur, cette partie se concentrera essentiellement sur l'étude des hydrures de Zircaloy-4 oxydés en milieu REP. En particulier, elle s'appuie sur des essais réalisés à partir d'éprouvettes de Zircaloy-4 hydrurées cathodiquement puis corrodées en milieu deutéré à 360°C simultanément avec des échantillons témoins. A l'issue de cette oxydation, des analyses SIMS nous permettent de retracer le profil de distribution de l'hydrogène issu de l'hydrure ainsi que celui du deutérium provenant du milieu oxydant.

## Partie B : Devenir de l'hydrogène après corrosion du Zircaloy-4 hydruré

### B.1 Zircone : Distribution de l'hydrogène issu de l'hydrure

Au cours du processus de corrosion, une fois la limite de solubilité en température atteinte et l'hydrogène précipité sous la forme d'hydrure dans le métal, la problématique du devenir de l'hydrure au passage du front d'oxydation se pose. Trois hypothèses peuvent être formulées quant au devenir de cet hydrogène :

- Dissolution/diffusion/re-précipitation de l'hydrogène dans le métal, en avant du front d'oxydation ;
- Piégeage dans la zircone ;
- Relâchement vers le milieu oxydant.

Pour répondre à cette problématique, des essais de corrosion en D<sub>2</sub>O (pur à 99,9%) sur des éprouvettes hydrurées et témoins de Zircaloy-4 ont été menés. Le tableau V.6 reprend la méthodologie adoptée.

[H] (ppm mass.)	Milieu oxydant		Durée d'oxydation (jours)	Epaisseur d'oxyde formée (µm) (issue du gain de masse)
	D <sub>2</sub> O pur	D <sub>2</sub> O pur + Li,B		
-	-	oui	28	1,2
400 (e <sub>rim</sub> ~7 µm)	-	oui	14	1,3
-	oui	-	14	0,9
500 (e <sub>rim</sub> ~9 µm)	oui	-	7	1,1

Tableau V.6 : Eprouvettes utilisées pour les essais de corrosion en milieu deutéré. Les concentrations en lithium et bore sont respectivement de 2 et 1000 ppm.

Pour chaque milieu d'oxydation, les éprouvettes témoins et hydrurées ont été testées simultanément. Par ailleurs, leur durée d'oxydation a été choisie de telle sorte que les épaisseurs formées soient proches et toutes situées en phase pré-transitoire. Rappelons que dans le cas du milieu REP deutéré, le lithium et le bore sont ajoutés au D<sub>2</sub>O pur sous la forme de lithine LiOH et d'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, et que la solution obtenue n'est donc pas totalement exempte d'hydrogène (fraction H/D de l'ordre de 0,2% mol.).

En premier lieu, il est nécessaire de s'intéresser aux profils hydrogène obtenus sur les éprouvettes témoins. La figure V.15a présente la distribution de l'espèce de part et d'autre de l'interface métal/oxyde, dans le cas d'une oxydation en milieu primaire deutéré ( $D_2O + Li, B$ ) et  $D_2O$  pur. La lecture de ces graphiques indique que les teneurs en hydrogène sont non négligeables dans la partie métallique des éprouvettes. Afin d'en comprendre l'origine, ces dernières ont été comparées avec l'intensité en hydrogène relevée dans l'alliage initial (cf. figure V.15b). A l'appui de cette figure, il apparaît que la teneur nominale en hydrogène dans l'alliage Zircaloy-4 (20 ppm massiques en global) se traduit, durant l'analyse SIMS, par une intensité comprise entre  $0,5 \cdot 10^4$  et  $1,5 \cdot 10^4$  cps/s. Elle correspond approximativement aux concentrations observées dans la partie métallique des éprouvettes corrodées en  $D_2O$ . En revanche, dans la partie oxydée de ces mêmes échantillons, l'intensité en hydrogène décroît très fortement de l'interface externe vers l'interface métal/oxyde. Les concentrations au plus près de l'interface interne sont faibles et de l'ordre de  $3,5 \cdot 10^3$  cps/s. A l'interface externe, les concentrations sont deux fois plus faibles que celles relevées après corrosion en eau légère (cf. figure IV.1), ce qui laisse penser que très peu d'hydrogène pénètre dans le matériau. Il est probable que les premiers points d'analyse correspondent à de l'hydrogène adsorbé à la surface des échantillons. Par ailleurs, on constate que l'allure des profils est similaire quelle que soit la nature du milieu oxydant. L'observation qui est faite ici est cohérente avec l'hypothèse plus générale d'une absorption d'hydrogène liée à la dissociation des molécules d'eau impliquées dans la réaction d'oxydation de l'alliage, et non pas à aux protons solvatés présents dans le milieu oxydant.

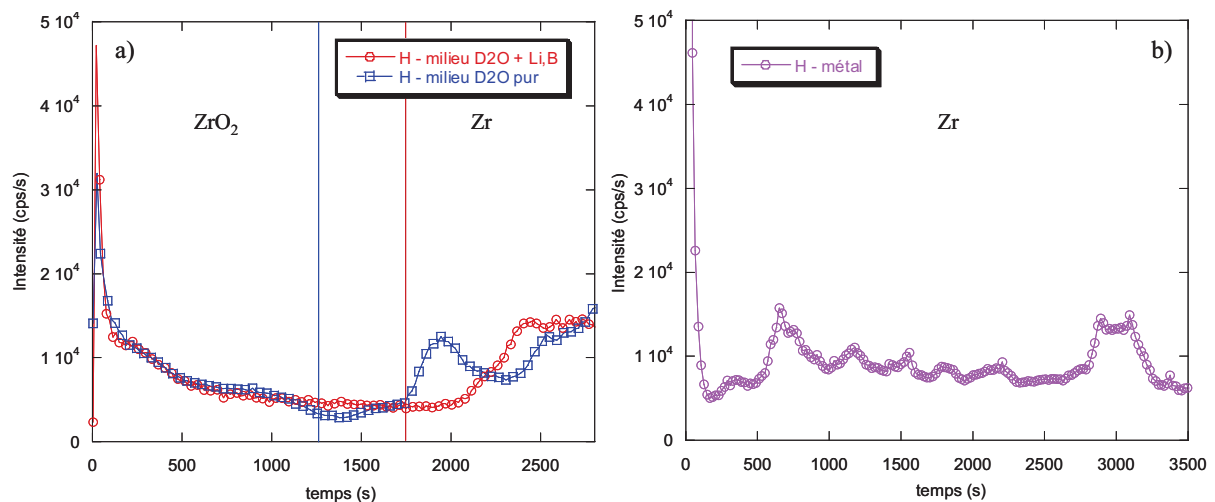


Figure V.15 : Profils de l'hydrogène obtenus sur le Zircaloy-4.

- a) Analyses après 28 jours d'oxydation en milieu primaire deutéré (rouge) et après 14 jours en  $D_2O$  pur (bleu)  
 b) Analyse sur l'alliage métallique

Une fois les profils en hydrogène déterminés sur les éprouvettes témoins après corrosion en  $D_2O$ , nous les avons comparés avec les échantillons hydrurés. La figure V.16 présente conjointement les résultats obtenus sur les deux matériaux, dans le cas d'une oxydation en eau lourde lithiée et borée. Dans la partie métallique du Zircaloy-4 hydruré à 400 ppm (cf. figure V.16b), nous retrouvons une intensité très forte en hydrogène ( $>10^{-6}$  cps/s) témoignant de la réminiscence de la phase hydrure après corrosion, ce qui est en accord avec nos attentes, étant donnée l'épaisseur initiale du rim ( $\sim 7 \mu m$ ). En revanche, dans la zircone, les teneurs en hydrogène apparaissent assez faibles compte tenu des intensités déjà observées sur l'alliage

référence. En effet, des concentrations analogues sont identifiées aux interfaces externe et interne. Au cœur du film d'oxyde (cf. figure V.16a), nous relevons des intensités plafonnées à  $10^4$  cps/s. De plus, ce profil nous indique qu'il n'y a pas d'accumulation d'hydrogène dans l'oxyde ni de gradient dans le sens métal  $\rightarrow$  milieu et donc, par conséquent, de diffusion inverse.

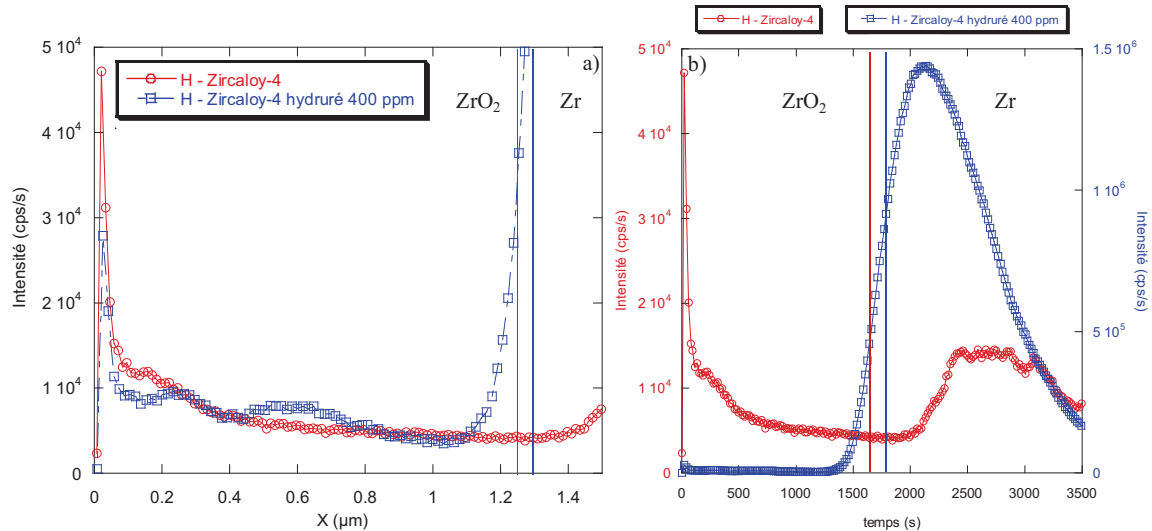


Figure V.16 : Profils de distribution en hydrogène après corrosion du Zircaloy-4 vierge (28j) et hydruré à 400 ppm (14j) à 360°C en milieu  $D_2O + Li,B$ .

a) Dans la zircone

b) De part et d'autre de l'interface métal/oxyde

La figure V.17a compare les profils en hydrogène obtenus dans le cas d'une corrosion en  $D_2O$  pur des deux éprouvettes témoin et hydrurée à 500 ppm. Contrairement au cas précédent, une teneur légèrement plus élevée en hydrogène est observée dans la zircone par rapport à l'alliage référence. En particulier, un plateau de concentration correspondant à  $10^4$  cps/s est visible au plus près de l'interface et représente une intensité presque trois fois supérieure à l'échantillon témoin. Par ailleurs, près de l'interface externe, contrairement au cas précédent, une accumulation en hydrogène sous la surface est observée. Sachant que cet hydrogène ne provient pas du milieu oxydant, il est possible que cette accumulation résulte d'un piégeage de l'hydrogène lors de l'oxydation de l'hydrure. En effet, une légère différence de teneur initiale en hydrogène caractérise nos deux éprouvettes testées. Une superposition de leur profil de distribution en hydrogène dans la zircone confirme la plus forte concentration en hydrogène dans l'oxyde dans le cas du Zircaloy-4 hydruré à 500 ppm, ce résultat étant d'autant plus important que ce dernier a été corrodé deux fois moins longtemps que l'éprouvette hydrurée à 400 ppm (figure V.17b). Il est probable qu'au cours du processus de corrosion et donc de consommation de l'hydrure, l'incorporation d'hydrogène lors de l'oxydation de l'hydrure augmente avec la teneur initiale présente dans l'alliage, l'hydrogène saturant éventuellement le métal et ne pouvant, de ce fait, être ré-absorbé par le matériau. Des analyses similaires à partir d'éprouvettes davantage hydrurées pourraient permettre de valider ou non cette hypothèse. En l'état, à partir d'une concentration massique de 500 ppm d'hydrogène dans le matériau, nos résultats révèlent une légère accumulation d'hydrogène dans la zircone, sans qu'un relâchement vers le milieu oxydant ne soit mis en évidence (cf. § précédent). Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que cette accumulation, bien qu'elle existe en faible proportion (moins de 1% at.), reste négligeable devant les teneurs initiales présentes dans l'alliage Zircaloy-4. A ce titre, des études récentes et internes au CEA [Fayette, 2003] ont démontré,

sur des gaines chargées à 180 et 540 ppm (teneurs globales) et corrodées au-delà de la transition cinétique à 360°C en milieu primaire, que les teneurs en hydrogène sont équivalentes dans les gaines oxydées, que le film d'oxyde soit usiné ou non avant de réaliser un dosage par fusion. Ce résultat tendrait à prouver que la consommation du rim, quelle que soit sa teneur en hydrogène et quel que soit l'état d'avancement de l'oxydation, s'accompagne majoritairement d'une rétrodiffusion de l'hydrogène vers le métal sous-jacent, en avant du front d'oxydation, plutôt que d'un piégeage dans l'oxyde en formation ou d'un relâchement vers le milieu oxydant.

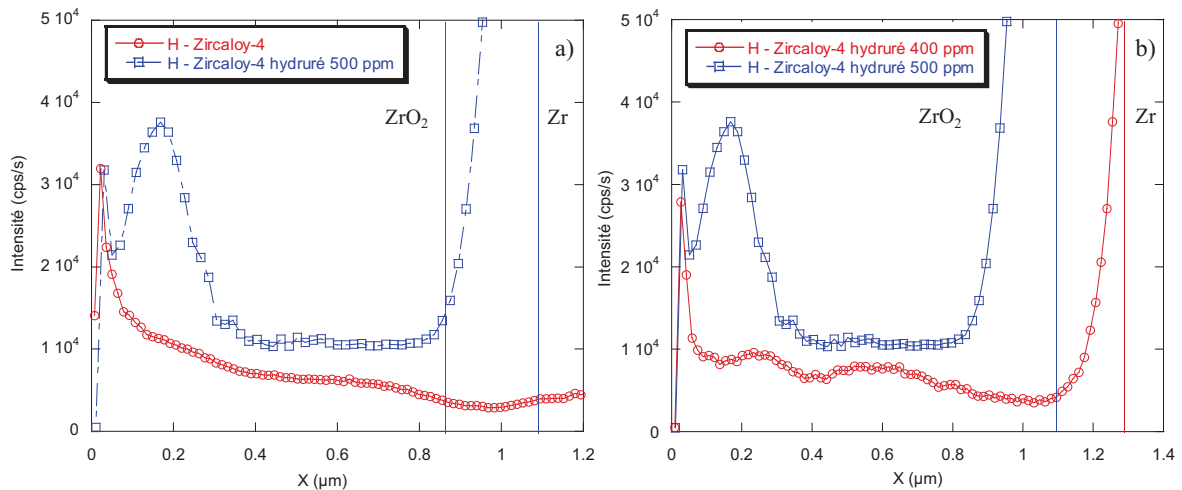


Figure V.17 : Profils de distribution en hydrogène après corrosion du Zircaloy-4 vierge et hydruré à 360°C en D<sub>2</sub>O.

- a) Oxydation en D<sub>2</sub>O pur du Zircaloy-4 vierge (14 jours) et hydruré à 500 ppm (7 jours)  
 b) Oxydation du Zircaloy-4 hydruré à 400 ppm (14j) et 500 ppm (7 jours)

## B.2 Zircone : Distribution du deutérium issu du milieu oxydant

A partir des mêmes échantillons hydrurés et témoins, le profil de distribution du deutérium a été évalué par SIMS afin de déterminer l'impact du rim d'hydrure sur la pénétration du deutérium issu du milieu oxydant. Dans un premier temps, la figure V.18 présente les profils en deutérium obtenus sur les éprouvettes témoins. En reportant également sur ce graphique le profil de l'hydrogène issu de la figure IV.1 après 50 jours de corrosion en eau primaire, nous pouvons constater l'allure semblable des profils, quelle que soit la nature du milieu oxydant. En effet, les concentrations à l'interface externe sont du même ordre de grandeur, et un profil linéaire caractérise la pénétration de l'espèce H ou D dans la partie interne du film d'oxyde. Par ailleurs, on note de faibles accumulations de deutérium dans la partie métallique des éprouvettes, probablement le signe d'une précipitation de deutérures de zirconium.

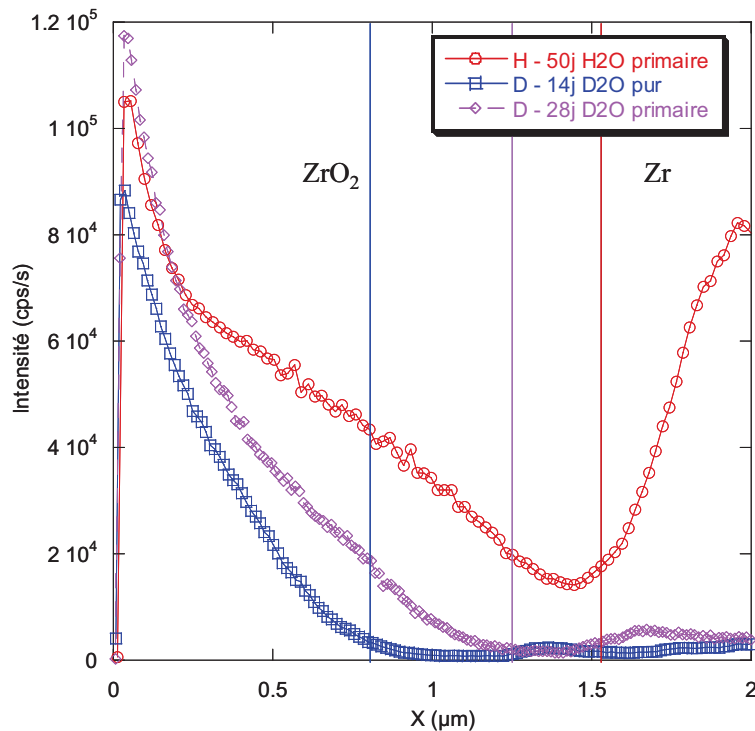


Figure V.18 : Analyses SIMS réalisées après corrosion du Zircaloy-4 à 360°C.

- a) Profil de distribution de H après 50j de corrosion en H<sub>2</sub>O primaire
- b) Profil de distribution de D après 14j de corrosion en D<sub>2</sub>O pur
- c) Profil de distribution de D après 28j de corrosion en D<sub>2</sub>O primaire

La figure V.19, quant à elle, établit la comparaison entre les profils de distribution du deutérium obtenus à partir des échantillons de Zircaloy-4 vierges et pré-hydrurés, au cours de leur corrosion à 360°C en D<sub>2</sub>O. Quel que soit le milieu considéré (pur ou primaire), la pénétration du deutérium apparaît plus importante sur les échantillons initialement hydrurés, les concentrations à l'interface externe y étant deux fois plus élevées. Par ailleurs, on note que le film d'oxyde formé sur le Zircaloy-4 hydruré cathodiquement présente une subdivision équivalente à celle des échantillons témoins, avec une couche externe de l'ordre de 400 nm. L'avancée du deutérium semble d'ailleurs plus importante à mesure que l'état d'avancement progresse, puisqu'une accumulation à l'entrée de la couche interne apparaît après 7 jours de corrosion supplémentaire. Enfin, nous pouvons souligner une pénétration importante du deutérium dans le métal pré-hydruré, ce qui n'est pas le cas sur le métal non pré-hydruré.

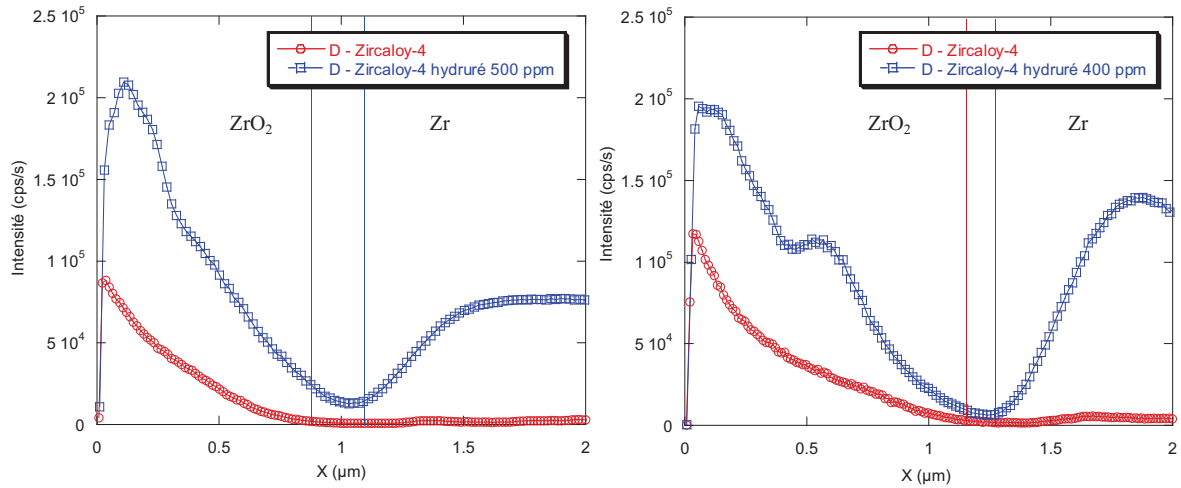


Figure V.19 : Profils de distribution du deutérium après corrosion du Zircaloy-4 référence et pré-hydruré à 360°C en  $D_2O$ .

- a) Oxydation en  $D_2O$  pur du Zircaloy-4 référence (14j) et pré-hydruré à 500 ppm (7j)  
 b) Oxydation en  $D_2O + Li, B$  du Zircaloy-4 référence (28j) et pré-hydruré à 400 ppm (14j)

A titre de comparaison, nous avons reporté sur un même graphique les profils de distribution du deutérium et de l'hydrogène après corrosion du Zircaloy-4 hydruré en milieu deutéré. La figure V.20 indique assez distinctement que la consommation du rim d'hydrures s'accompagne davantage d'une absorption de deutérium plutôt que d'un relâchement en hydrogène. En effet, dans la zircone, les rapports H/D sont de l'ordre de 0,1 et de 0,15 dans le cas des échantillons hydrurés à 400 ppm et 500 ppm respectivement. Ainsi, cette observation permet de mettre en évidence deux phénomènes majeurs intervenant lors du processus de corrosion:

- L'hydrogène présent initialement dans l'alliage sous la forme d'une phase dense n'est pas ou que très peu relâché vers l'oxyde ;
- L'absorption d'hydrogène provenant du milieu oxydant (ici le deutérium) est favorisée par la présence d'hydrures dans le métal sous-jacent (modification de l'équilibre interfacial et capacité accrue à incorporer l'hydrogène).

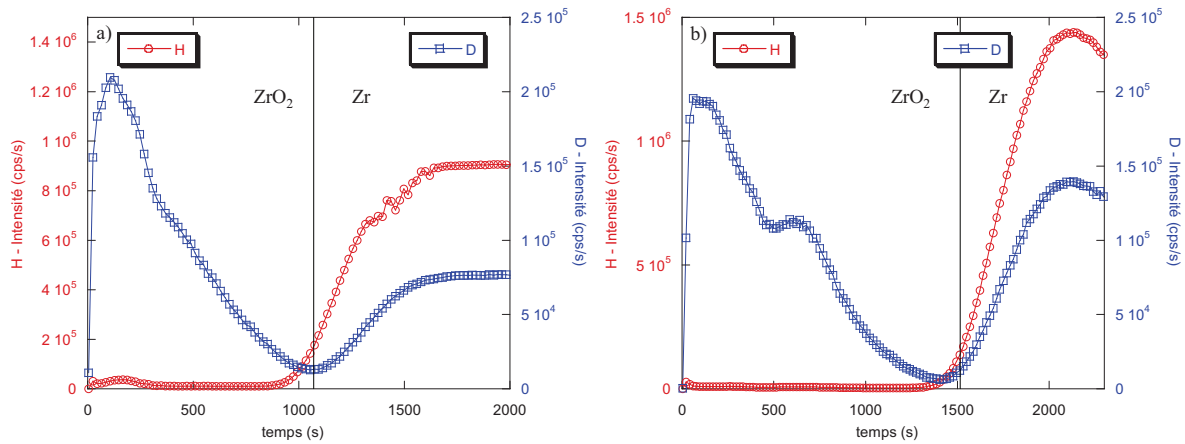


Figure V.20 : Profils de distribution de H et D après corrosion à 360°C en D<sub>2</sub>O du Zircaloy-4 pré-hydruré.

- a) Oxydation 7j en D<sub>2</sub>O pur du Zircaloy-4 pré-hydruré à 500 ppm  
 b) Oxydation 14j en D<sub>2</sub>O + Li,B du Zircaloy-4 pré-hydruré à 400 ppm

### B.3 Bilan des résultats

En réacteur, après la précipitation des hydrures sous l'interface métal/oxyde de la gaine de Zircaloy-4, le front d'oxydation poursuit son avancée en oxydant les hydrures. Afin de déterminer le devenir de l'hydrogène de ces hydrures, nous avons réalisé des tests de corrosion en environnement deutéré sur des éprouvettes plates préalablement hydrurées en surface par la technique de chargement cathodique. Deux concentrations initiales en hydrogène ont été retenues (400 et 500 ppm massiques) ainsi que deux milieux d'oxydation (D<sub>2</sub>O pur et D<sub>2</sub>O primaire). Rappelons que le milieu primaire deutéré contient une concentration non nulle en hydrogène induite par l'ajout d'acide borique et de lithine (rapport H/D faible de l'ordre de 0,2% mol.). Les tests de corrosion ont porté simultanément sur les éprouvettes témoins et hydrurées et sur une durée telle que les couches pré-transitoires d'oxyde formées présentent approximativement les mêmes épaisseurs. A la suite de ces tests, nous avons pu mettre en évidence les résultats suivants :

#### Sur le Zircaloy-4 vierge :

Après corrosion du Zircaloy-4 en milieu deutéré, la distribution du deutérium dans la zircone est comparable à celle de l'hydrogène après une oxydation en eau légère (cf. figure IV.1), analogie caractérisée par les mêmes niveaux de concentration ainsi que par la même allure de profil. Nous soupçonnons également la présence de deutérides de zirconium dans la partie métallique des éprouvettes. Par ailleurs, le suivi de l'espèce H au SIMS indique que l'alliage n'absorbe que très peu d'hydrogène, et ceci que le milieu deutéré oxydant contienne une proportion négligeable ou non d'hydrogène dissous. Cette observation nous amène à appuyer l'hypothèse selon laquelle la prise d'hydrogène est liée à la dissociation des molécules d'eau impliquées dans la réaction d'oxydation de l'alliage, plutôt que des protons solvatés présents dans le milieu oxydant.

#### Sur le Zircaloy-4 hydruré :

Dans le cas des éprouvettes chargées, les profils SIMS témoignent de la consommation incomplète de la phase hydrure sous l'interface métal/oxyde. En revanche, dans la zircone, le

relâchement d'hydrogène semble faiblement dépendant de la teneur initiale en hydrogène présente dans le matériau. En effet, à 400 ppm, aucune observation ne permet de conclure à un enrichissement de l'oxyde en hydrogène, alors qu'une légère présence est constatée pour une concentration initiale de 500 ppm (moins de 1% at.). Bien qu'il existe en faible proportion, ce relâchement n'est pas sensible d'un point de vue macroscopique, au regard des données de la littérature qui s'appuient sur la technique de dosage par fusion. Nous pouvons donc privilégier l'hypothèse selon laquelle, au passage du front d'oxydation, l'hydrogène provenant de l'hydrure n'est pas incorporé dans la zircone. Enfin, il semble que la présence de la phase hydrure impacte significativement le flux d'hydrogène absorbé par l'alliage (ou de son isotope). Des concentrations dans la couche d'oxyde deux fois supérieures aux éprouvettes de référence en témoignent. Des essais de marquage au tritium pourraient permettre d'identifier avec exactitude la nature des mécanismes qui régissent cette prise d'hydrogène. On notera également, bien qu'il ne soit pas exclu qu'elles aient des propriétés différentes, que la structure de la couche d'oxyde formée sur un hydrure quasi-massif de Zircaloy-4 est proche de celle observée sur l'alliage référence, avec une même subdivision du film en deux sous-couches.

Une fois le devenir de l'hydrogène provenant des hydrures précipités dans l'alliage identifié, l'impact de ces hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4 constitue une problématique de première importance. En particulier, le chapitre suivant s'attachera à élucider les trois points suivants :

- Quel est l'impact des hydrures sur la microstructure des oxydes formés ?
- Quel est l'impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans le métal ?
- Quel est l'impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans la zircone ?

Pour répondre à ces questions, différentes expérimentations s'appuyant sur des observations microscopiques, des analyses de micro-diffraction, des traitements thermiques de dissolution de couches d'oxyde ainsi que des essais de marquage isotopique en oxygène 18 ont été réalisées.

*Chapitre VI : Impact des hydrures  
sur la corrosion du Zircaloy-4*

Afin d'identifier l'influence que peuvent avoir les hydrures sur le comportement en corrosion du Zircaloy-4, ce chapitre se propose d'aborder trois problématiques distinctes. En particulier, la première partie est consacrée à l'impact des hydrures sur la microstructure des oxydes formés alors que les deux parties suivantes s'intéressent respectivement à leur impact sur la diffusion de l'oxygène dans le métal et dans la zircone.

## Partie A : Impact des hydrures sur la microstructure des oxydes formés

### A.1 Observation des couches d'oxyde au Microscope Electronique à Balayage

Après oxydation des éprouvettes pré-hydrurées de Zircaloy-4, des observations ont été réalisées au Microscope Electronique à Balayage afin de vérifier qu'au cours du processus de corrosion, toute la phase hydrure ne s'est pas dissoute et qu'un rim est toujours visible sous la couche d'oxyde. Auquel cas, nous pouvons estimer que le film d'oxyde ne s'est formé qu'à partir d'une matrice hydrurée et que la microstructure résultante est bien représentative des conditions que nous cherchons à reproduire. A ce titre, nous avons utilisé une même éprouvette pré-hydrurée puis oxydée pour faire simultanément une caractérisation métallographique sur coupe transverse ainsi qu'une fractographie. La figure VI.1 présente conjointement les fractographies obtenues sur les éprouvettes témoin (figure VI.a) et pré-hydrurée (figure VI.b,c,d) pour un état d'avancement de l'oxydation comparable et proche du micron. Notons que certains clichés correspondant à cette éprouvette témoin ont d'ores et déjà été présentés dans la partie B du chapitre III.

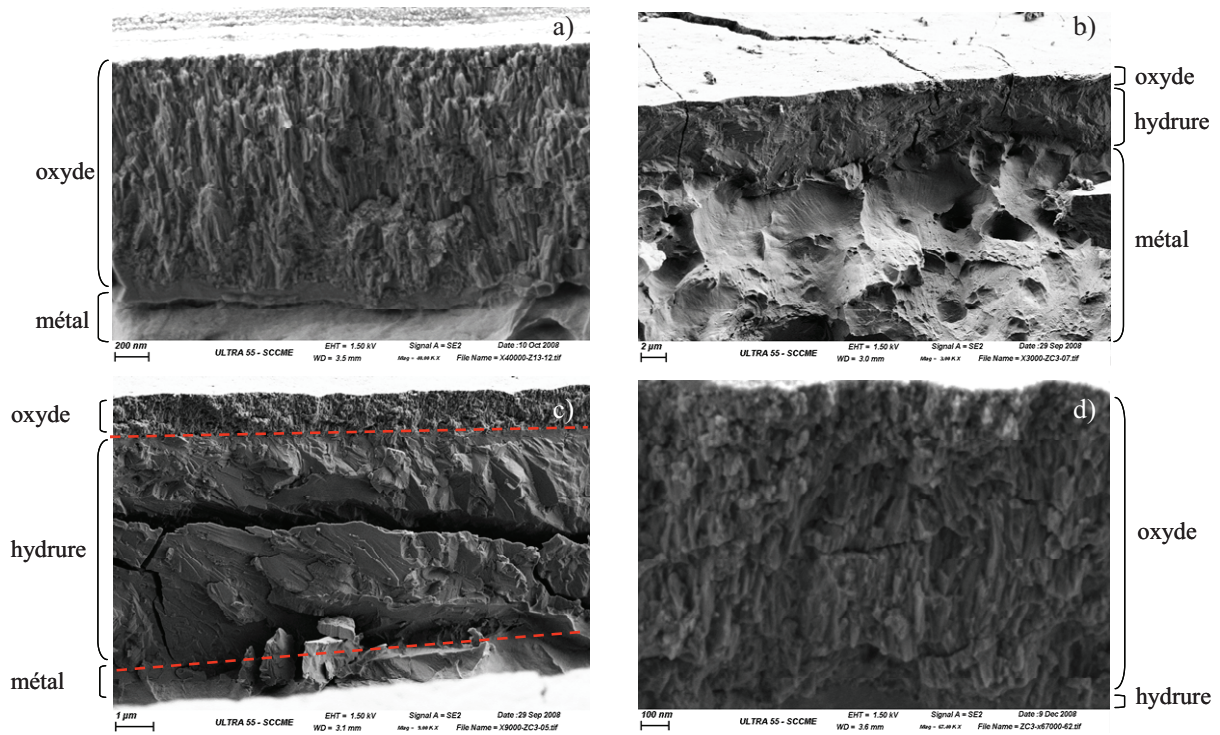


Figure VI.1 : Clichés obtenus au MEB-FEG sur des fractographies de couches d'oxyde formées sur l'alliage Zircaloy-4 à 360°C en milieu primaire.

- a) Epreuve témoin, après 28 jours d'oxydation
- b) Epreuve pré-hydrurée, après 14 jours d'oxydation
- c) Epreuve pré-hydrurée, après 14 jours d'oxydation. Grossissement  $\times 9000$
- d) Epreuve pré-hydrurée, après 14 jours d'oxydation. Grossissement  $\times 67400$

Initialement, l'éprouvette utilisée n'a été hydrurée (par chargement cathodique) que sur 80% de sa surface totale, ce qui correspond à une teneur corrigée en hydrogène de 480 ppm. Ce chargement a conduit à la précipitation d'une phase hydrure en surface de l'échantillon, dont le comportement se traduit, après fractographie, par un faciès de rupture fragile, comme évoqué dans la partie B du chapitre II. En l'occurrence, au regard des clichés présentés dans la figure VI.1, il apparaît que l'hydrure est toujours présent sous le film d'oxyde et d'une épaisseur de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$ , ce qui laisse penser que l'intégralité de la couche s'est bien formée sur un hydrure quasi-massif. Par ailleurs, la comparaison des clichés VI.1a et VI.1d indique que la structure du film d'oxyde est similaire, avec ou sans pré-hydruration, puisqu'à cette échelle, aucune différence significative de taille ou d'orientation des colonnes de zircon n'est observée.

Pour visualiser la coupe transverse du film d'oxyde formé sur l'hydrure, nous avons comparé, au sein de la même éprouvette, le film d'oxyde formé sur cette phase avec la couche formée sur la zone restante non-hydrurée, qui représente 20% de sa surface. La figure VI.2a est une représentation schématisée de la coupe transverse réalisée sur l'éprouvette à partir de laquelle ont été observées les zones pré-hydrurées (en rouge) et non pré-hydrurées (en bleu). Les clichés ont été pris à partir d'un MEB de modèle JEOL JSM 5400 en mode SE (*Secondary Electrons*).

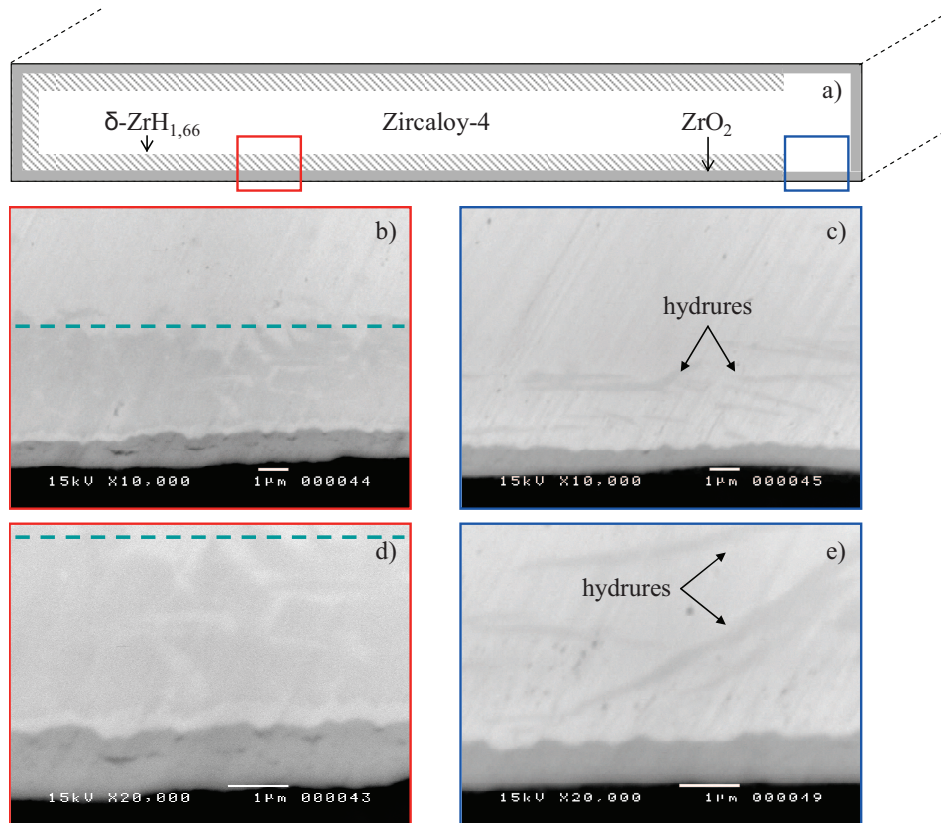


Figure VI.2 : Clichés MEB en mode électrons rétro-diffusés du film d'oxyde formé sur une éprouvette de Zircaloy-4 partiellement pré-hydrurée après 14 jours de corrosion à 360°C.

- a) Représentation schématique de la section transverse réalisée
- b) Couche d'oxyde formée dans la région pré-hydrurée. Grossissement  $\times 10000$
- c) Couche d'oxyde formée dans la région non pré-hydrurée. Grossissement  $\times 10000$
- d) Couche d'oxyde formée dans la région pré-hydrurée. Grossissement  $\times 20000$
- e) Couche d'oxyde formée dans la région non pré-hydrurée. Grossissement  $\times 20000$

Dans la zone pré-hydrurée (en rouge), conformément aux fractographies précédentes, la présence résiduelle des hydrures sous l'interface avec l'oxyde est visible. En revanche, à l'interface hydrure/métal, une légère dissolution du rim semble s'être produite. En effet, à 360°C, la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 est proche de 140 ppm [Kearns, 1967] et une dissolution partielle du rim d'hydrures au cours du processus de corrosion peut intervenir. Une fois en solution solide dans la matrice de Zircaloy-4, l'hydrogène peut librement diffuser dans l'éprouvette et re-précipiter, soit dans son volume, soit aux abords des régions non pré-hydrurées. En l'occurrence, ce phénomène est visible dans la zone exempte d'hydrure quasi-massif (en bleu), dans laquelle certains hydrures dispersés et majoritairement parallèles à l'interface métal/oxyde sont présents. Par ailleurs, en ce qui concerne la couche d'oxyde, une différence marquée est observée entre les deux régions de l'éprouvette. En effet, lorsqu'il est en formation sur un hydrure quasi-massif, le film d'oxyde paraît plus épais et plus fissuré. Les mesures d'épaisseur rassemblées dans le tableau VI.1 permettent d'ailleurs de mettre en relief cette différence d'épaisseur entre les zones pré-hydrurées et non pré-hydrurées. L'observation qui est faite ici est en accord avec les cinétiques obtenues à partir des éprouvettes pré-hydrurées (partie A du chapitre V), pour lesquelles nous avons conclu à une vitesse de corrosion accélérée, notamment due à des cycles d'oxydation plus courts (transition à 1,5  $\mu\text{m}$  au lieu de 2  $\mu\text{m}$ ) et plus rapides (cycles de 14 jours au lieu de 125 jours) que les échantillons témoins. Nous pouvons donc

vraisemblablement supposer que le film de corrosion développé sur l'hydrure quasi-massif est plus proche de la transition cinétique que l'oxyde formé sur le Zircaloy-4 vierge qui, lui, est exempt de fissure, et qui ne transite qu'au-delà de 125 jours d'oxydation et pour une épaisseur proche de 2  $\mu\text{m}$ . A ce titre, conformément aux observations faites par [Bossis, 1999] sur des éprouvettes d'alliage Zircaloy-4 oxydées en pré-transition en autoclave, les fissures qui apparaissent sur l'échantillon pré-hydruré sont également peu marquées, et les plus proches de l'interface interne sont localisées sur les retards du front d'oxydation, témoignant de l'état de contrainte important généré par la rugosité croissante de cette interface.

Région de l'éprouvette considérée	[H] <sub>0</sub> (ppm mass.)	Durée d'oxydation (jours)	X ( $\mu\text{m}$ )
Pré-hydrurée	480	14	1,0 $\pm$ 0,1
Vierge	0		0,8 $\pm$ 0,1

Tableau VI.1 : Mesures des épaisseurs d'oxyde formées sur l'éprouvette de Zircaloy-4 partiellement pré-hydrurée.

Dans le cas des éprouvettes pré-hydrurées puis oxydées en phase post-transitoire, nous avons également vérifié qu'un rim d'hydrures était toujours visible sous le film d'oxyde. Pour cela, nous avons réalisé une fractographie ainsi qu'une coupe polie transverse sur un même échantillon hydruré à 640 ppm puis corrodé 50 jours en eau primaire, dont la cinétique d'oxydation a été préalablement présentée en figure V.1 (courbe bleue). En comparant ces clichés (figures VI.3 et VI.4), il apparaît une bonne correspondance entre l'épaisseur de la phase fragile visible sur la fractographie et celle de la phase mise en évidence grâce au mode BSE et qui se situe entre le film d'oxyde et le métal de base (épaisseur du rim après oxydation de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$ ).

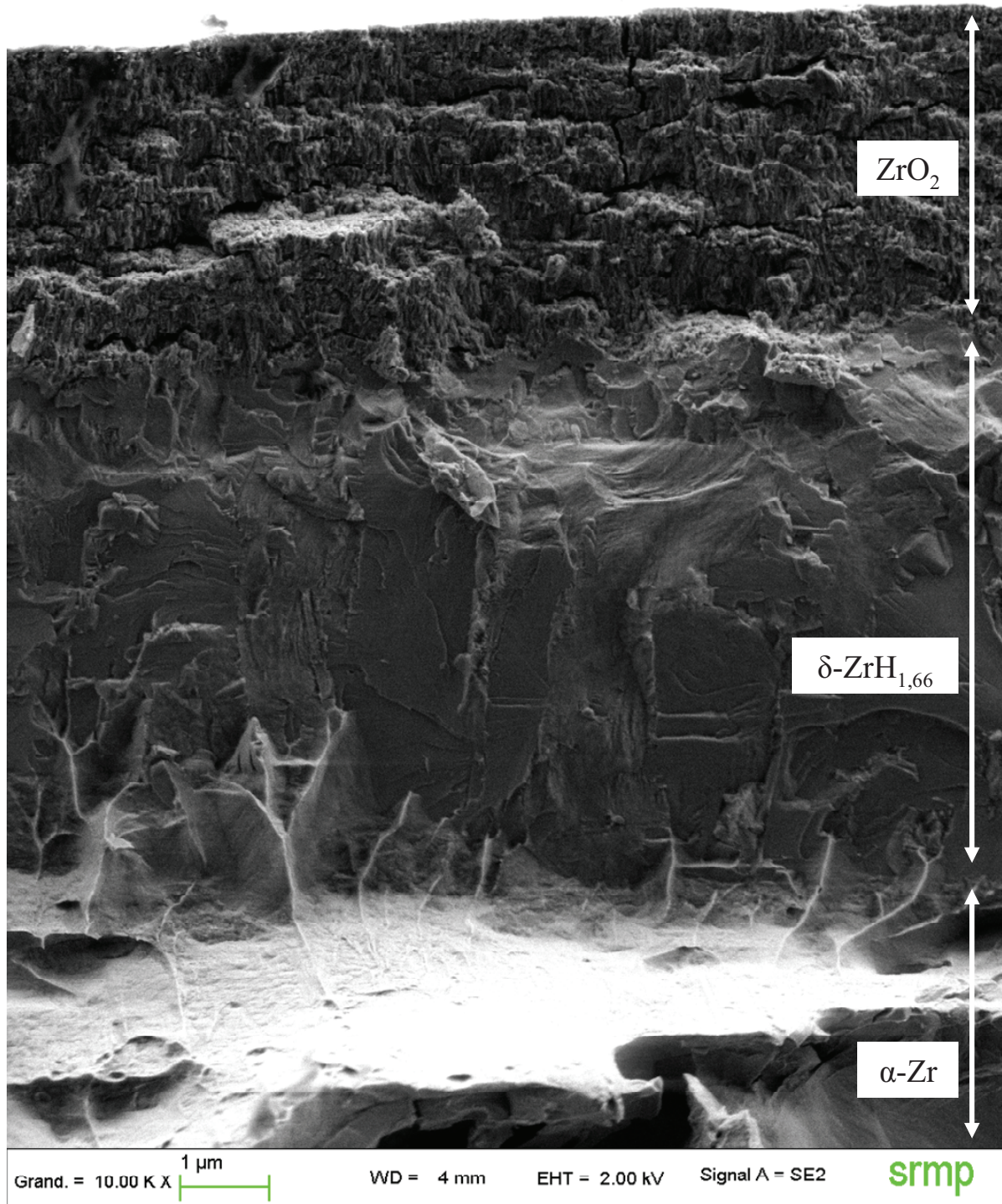


Figure VI.3 : Fractographie d'une couche d'oxyde formée sur un échantillon pré-hydruré de Zircaloy-4 et corrodé 50 jours à 360°C en eau primaire.

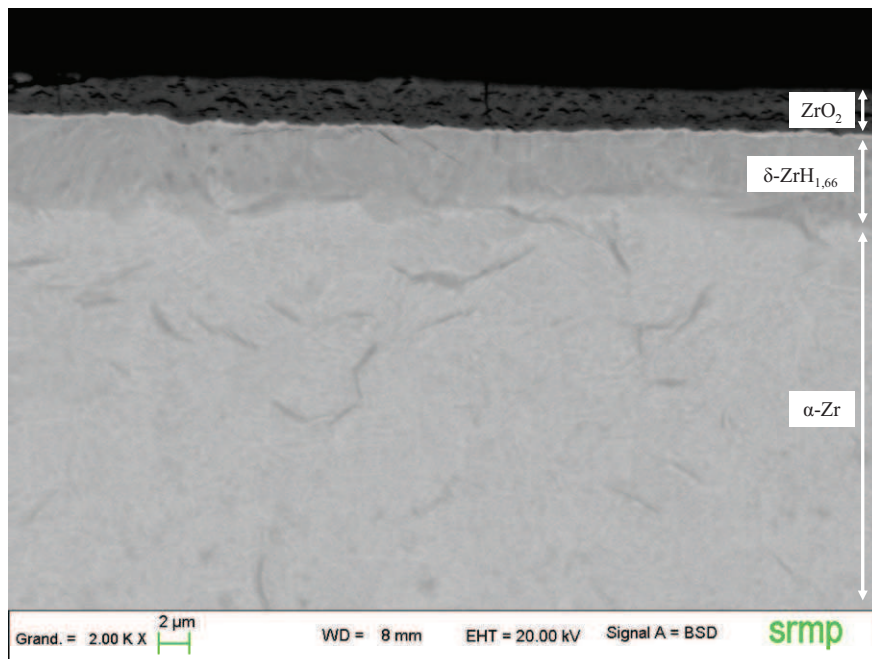


Figure VI.4 : Coupe transversale d'une couche d'oxyde formée sur un échantillon pré-hydruré de Zircaloy-4 et corrodé 50 jours à 360°C en eau primaire.

La figure VI.5 présente une fractographie obtenue à partir d'une éprouvette pré-hydrurée à 650 ppm puis corrodée en eau primaire à 360°C jusqu'à une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 7,4  $\mu\text{m}$ . Ce cliché confirme, au même titre que l'ensemble des clichés précédents, la présence persistante du rim d'hydrures au cours du processus d'oxydation et souligne la même structure de couche d'oxyde que les échantillons post-transitoires de Zircaloy-4 référence présentés dans la partie B du chapitre III.

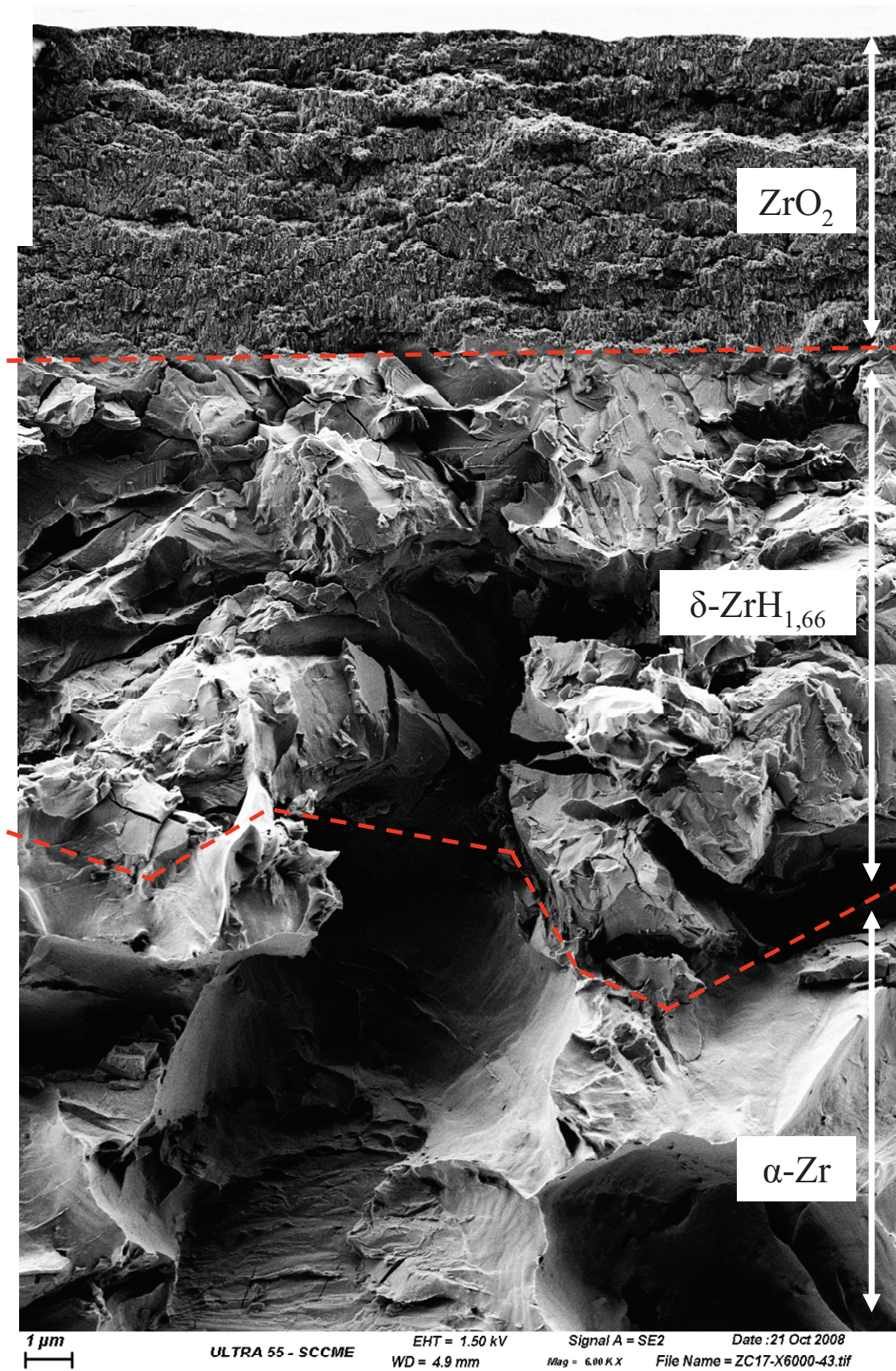


Figure VI.5 : Fractographie d'une couche d'oxyde formée sur un échantillon pré-hydruré de Zircaloy-4 et corrodé en post-transition jusqu'à 7,4  $\mu\text{m}$  à 360°C en eau primaire.

## A.2 Caractérisation au Microscope Electronique en Transmission

Les couches d'oxyde formées sur l'alliage Zircaloy-4 pré-hydruré ont été observées à l'échelle du Microscope Electronique en Transmission. Quatre lames minces préparées au FIB ont été caractérisées, dont deux qui ont initialement subi un chargement cathodique en hydrogène. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau VI.2. Après corrosion en milieu REP, alors que la phase hydrure persiste sous le film d'oxyde pré-transitoire, le rim a été intégralement consommé après 767 jours d'oxydation et seuls quelques hydrures dispersés subsistent dans le métal sous-jacent. Notons que l'alliage dont sont issues les lames minces après 767 jours de corrosion se présente sous la forme de tubes de Zircaloy-4 détendus, conformément à la description détaillée dans la partie A.3 du chapitre II. Pour ces deux échantillons, les oxydations ont été réalisées à 340°C et 145 bars, dans une chimie similaire contenant 3,5 ppm de lithium et 1000 ppm de bore (cf. partie C.1 du chapitre II).

[H] <sub>0</sub> (ppm mass.)	Durée d'oxydation (jours)	Epaisseur d'oxyde (μm)	Domaine cinétique	Présence d'hydrures après oxydation
-	28	1,3	pré-transitoire	hydrures consécutifs à l'oxydation
480	14	1,3		rim initial persistant (6 μm d'épaisseur)
-	767	7,7	post-transitoire	hydrures consécutifs à l'oxydation
520	767	12,0		rim initial oxydé (hydrures dispersés)

Tableau VI.2 : Caractéristiques des échantillons à partir desquels les lames minces ont été prélevées par FIB.

Afin de caractériser au mieux ces lames minces et mettre en évidence un éventuel impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4, plusieurs éléments ont été observés :

- Caractérisation du métal : Indexation de la phase  $\alpha$ -Zr constituant la matrice métallique de l'alliage ; Observation des hydrures  $\delta$  issus du processus de corrosion (lames référence) et issus du rim d'hydrures initialement présent (lames pré-hydrurées) ;
- Caractérisation de la zircone : Observation de la microstructure des couches d'oxyde formées et estimation de la proportion de phase quadratique en présence dans l'oxyde ;
- Caractérisation de l'interface métal/oxyde : Identification des phases présentes à l'interface entre la zircone et le métal vierge ou pré-hydruré.

### Caractérisation du métal

Dans un premier temps, nous avons observé la phase métallique sous-jacente à l'oxyde formé dans le cas des échantillons référence. La figure VI.6 présente, dans le cas de l'éprouvette oxydée 28 jours à 360°C, l'indexation d'un grain de zirconium  $\alpha$  proche de l'interface métal/oxyde, dans lequel ont précipité des hydrures  $\delta$  liés au processus de corrosion. En revanche, concernant les éprouvettes pré-hydrurées, deux cas sont à distinguer. Dans le premier, le rim présent initialement en surface a été intégralement consommé pendant la

phase d'oxydation, d'une durée de 767 jours en milieu REP. La figure VI.7 indique que quelques hydrures  $\delta$  dispersés sont présents près de l'interface métal/oxyde. Dans le second cas, la phase d'oxydation n'a duré que 14 jours, et le rim d'hydrures est toujours présent sous la zircone. La figure VI.8a présente une image STEM de la lame mince obtenue à partir de cette éprouvette. Grâce au contraste mis en évidence par ce mode d'imagerie, le rim d'hydrures subsistant sous l'oxyde est identifiable. En particulier, nous pouvons observer sous cette phase les grains recristallisés de zirconium dans lesquels ont précipité des hydrures suite à la dissolution partielle du rim en température et à la re-précipitation de l'hydrogène sous la forme de plaquettes. La figure VI.8b illustre la région d'un point triple autour duquel nous pouvons visualiser trois grains de zirconium. Dans chacun de ces grains, il apparaît que les plaquettes sont alignées parallèlement entre elles alors qu'elles ont une orientation différente d'un grain à l'autre. Ainsi, ce cliché permet de refléter le lien d'épitaxie qui relie la précipitation préférentielle des hydrures dans les plans de base des grains de zirconium. Enfin, nous avons relevé des clichés provenant du rim d'hydrures présent à l'interface métal/oxyde. Dans cette région, la figure VI.9 indique que la microstructure du rim est comparable avant et après oxydation (cf. figure II.10). En effet, aucun grain de zirconium résiduel n'est détecté au plus près de l'interface métal/oxyde alors que des grains d'hydrures  $\delta$  sont indexés. Dans le grain présenté dans la figure VI.9d, des plaquettes d'hydrures accolées parallèlement les unes aux autres sont également visibles.

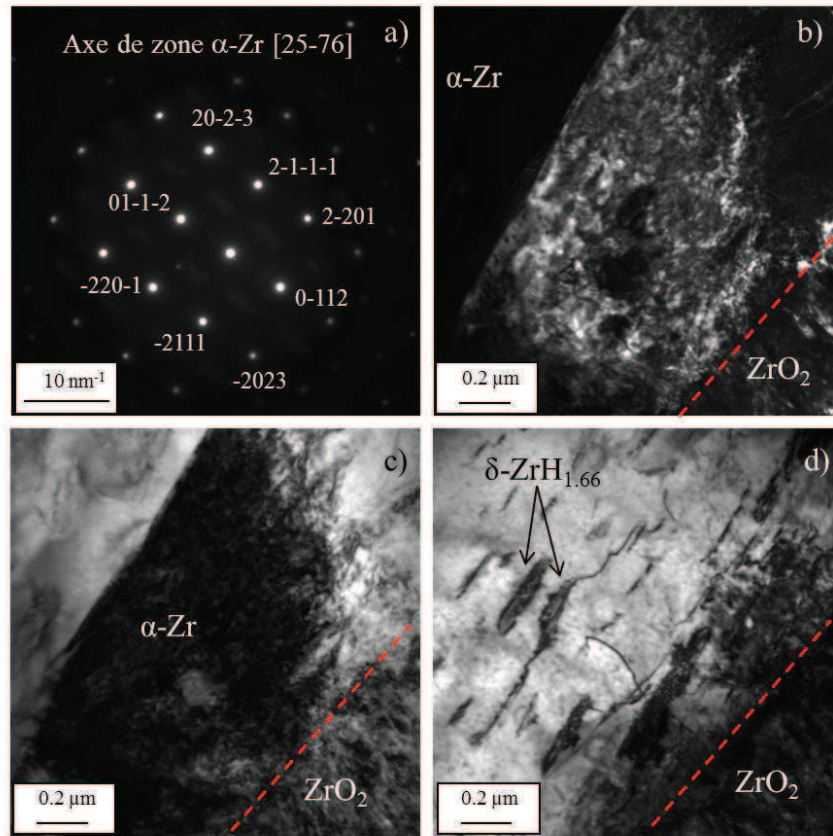


Figure VI.6 : Observation de la phase métallique sous-jacente à la couche d'oxyde formée sur l'échantillon de Zircaloy-4 référence corrodé 28 jours à 360°C.

- a) Indexation de la phase  $\alpha$ -Zr  
 b) Cliché en champ sombre obtenu après sélection de la tache de diffraction (01-1-2)  
 c) Cliché en champ clair correspondant  
 d) Présence d'hydrures  $\delta$  précipités dans le grain de zirconium

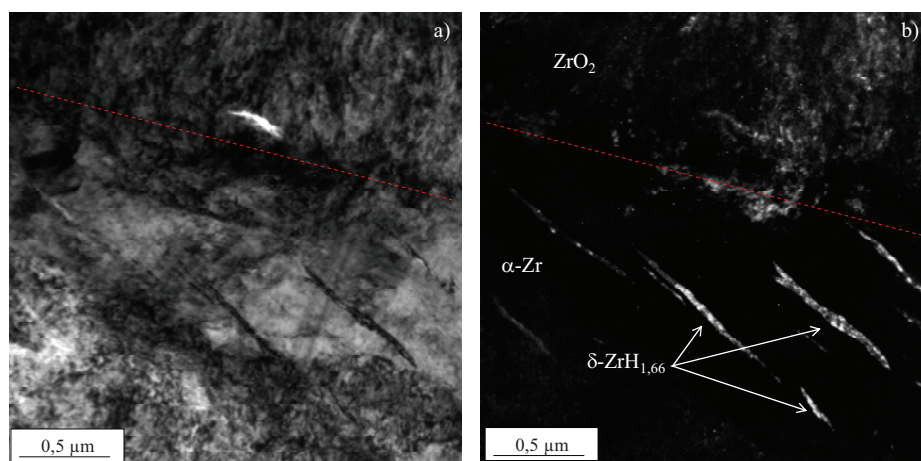


Figure VI.7 : Observation des hydrures dispersés sous l'interface métal/oxyde, dans le cas de l'éprouvette de Zircaloy-4 pré-hydrurée, dont le rim a été intégralement consommé au cours du processus de corrosion (767 jours à 340°C).

- a) Image en champ clair  
 b) Image en champ sombre, rendant visible les hydrures  $\delta$  précipités

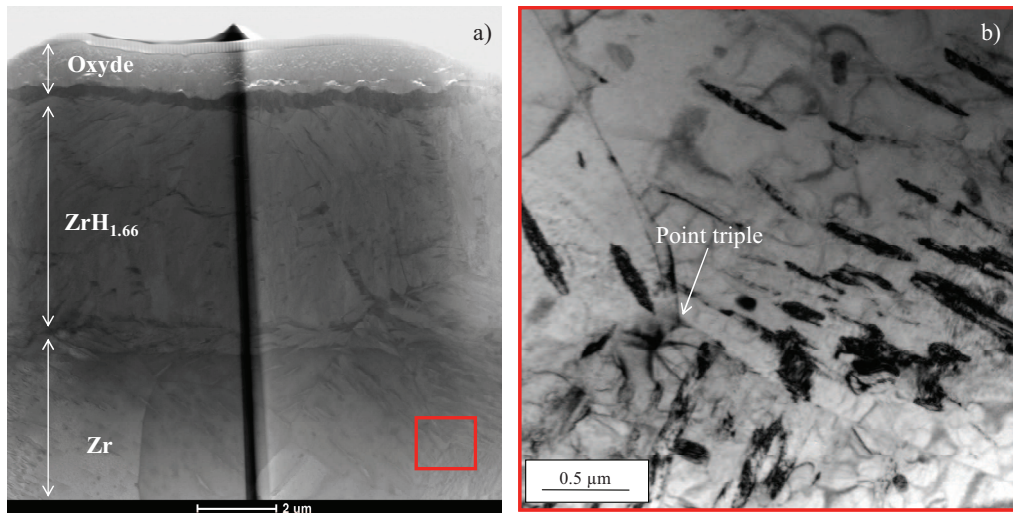


Figure VI.8 : Clichés obtenus à partir de l'éprouvette de Zircaloy-4 pré-hydrurée corrodée 14 jours à 360°C.

a) Image STEM de la lame mince

b) Observation de la matrice métallique sous-jacente à l'hydrure quasi-massif

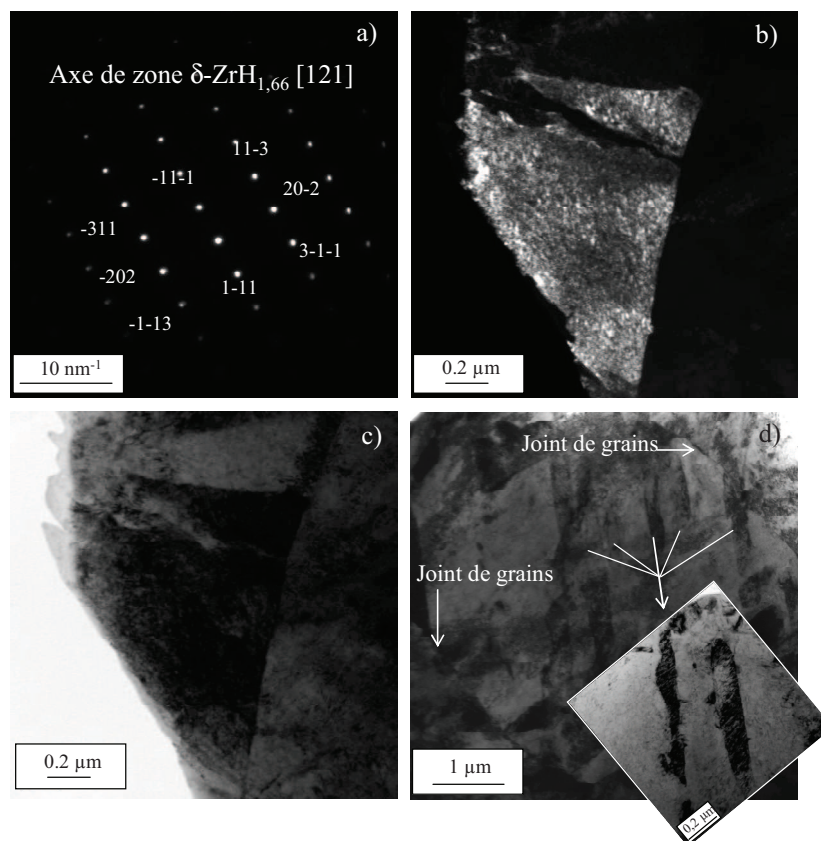


Figure VI.9 : Clichés obtenus à partir de l'éprouvette pré-hydrurée corrodée 14 jours à 360°C, dans la région du rim quasi-massif d'hydrures.

a) Microdiffraction correspondant à l'axe de zone [121] de la phase  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub>

b) Image en champ sombre, après sélection de la tache de diffraction (-11-1)

c) Image en champ clair de la zone indexée

d) Identification des plaquettes d'hydrures au sein des grains de cette même phase

### Caractérisation de l'oxyde

Dans le cadre de cette caractérisation au MET, nous avons également observé le film d'oxyde formé sur les éprouvettes référence et pré-hydrurées. Tout d'abord, la figure VI.10 présente la microstructure de la zircone obtenue dans le cas de l'échantillon référence oxydé 767j à 340°C. Conformément aux nombreuses données dont nous disposons dans la littérature, nous retrouvons une structure majoritairement colonnaire avec une taille de grains de quelques centaines de nm de longueur et une largeur de quelques dizaines de nm. A. Yilmazbayhan et A. M. Motta ont notamment utilisé des clichés de micro-diffraction et l'élargissement des pics de diffraction des rayons X pour déterminer une largeur des colonnes de zircone monoclinique proche des 20 nm, sur des échantillons de Zircaloy-4 corrodés sous eau pure en autoclave à 360°C [Yilmazbayhan, 2004] [Motta, 2005].

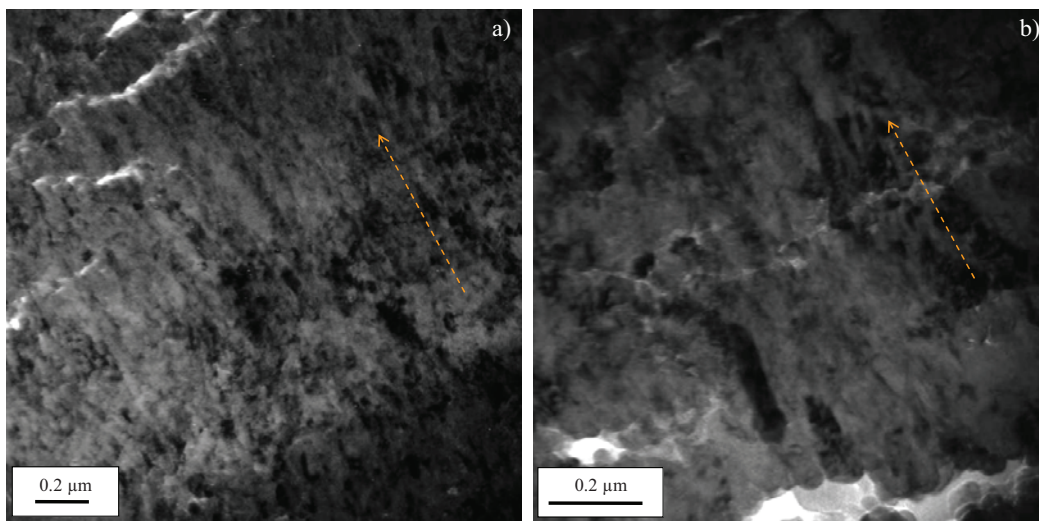


Figure VI.10 : Couche d'oxyde formée sur l'échantillon de Zircaloy-4 référence corrodé 767 jours à 340°C. La flèche orange indique la direction de croissance du film.

- a) Image en champ clair de la zircone
- b) Cliché pris dans une région voisine, à plus fort grossissement

Dans le cas des échantillons pré-hydrurés avant corrosion, les clichés pris au MET (figures VI.11 et VI.12) indiquent que la microstructure de la zircone est comparable à celle des éprouvettes références, que l'oxydation ait porté en phase pré- ou post-transitoire. Ces observations sont en accord avec les travaux de [Blat, 2000], qui se sont intéressés, entre autres, à l'impact du chargement cathodique en hydrogène sur la corrosion du Zircaloy-4 en eau primaire (2 ppm Li, 1000 ppm B) en autoclave à 360°C. A l'échelle du MET, les mêmes tailles de colonnes ont été observées et aucun défaut particulier, comme la présence de porosité, n'a pu être mis en évidence.

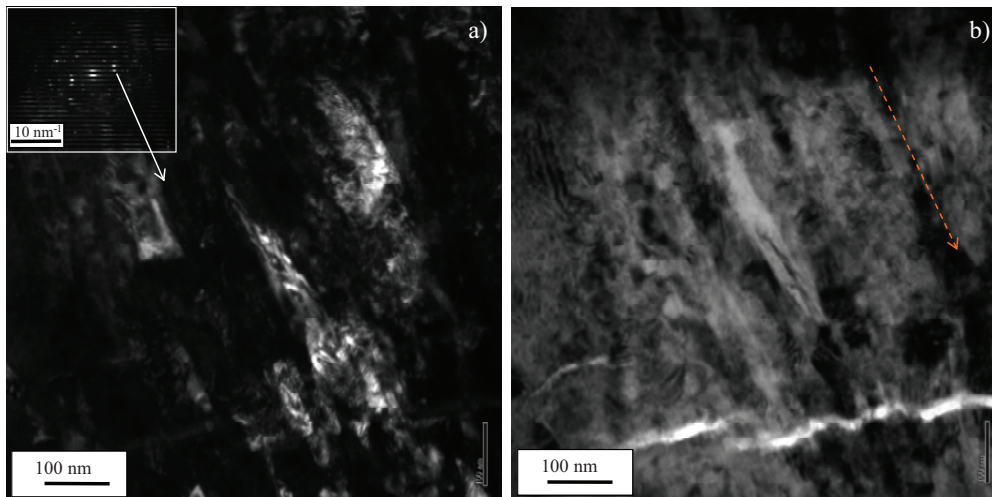


Figure VI.11 : Couche d'oxyde formée sur l'échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis corrodé 767 jours à 340°C. La flèche orange indique la direction de croissance du film.

- a) Image en champ sombre des colonnes de zircon, prise à partir du cliché de micro-diffraction qui lui est associé  
 b) Image en champ clair correspondant à la zone observée

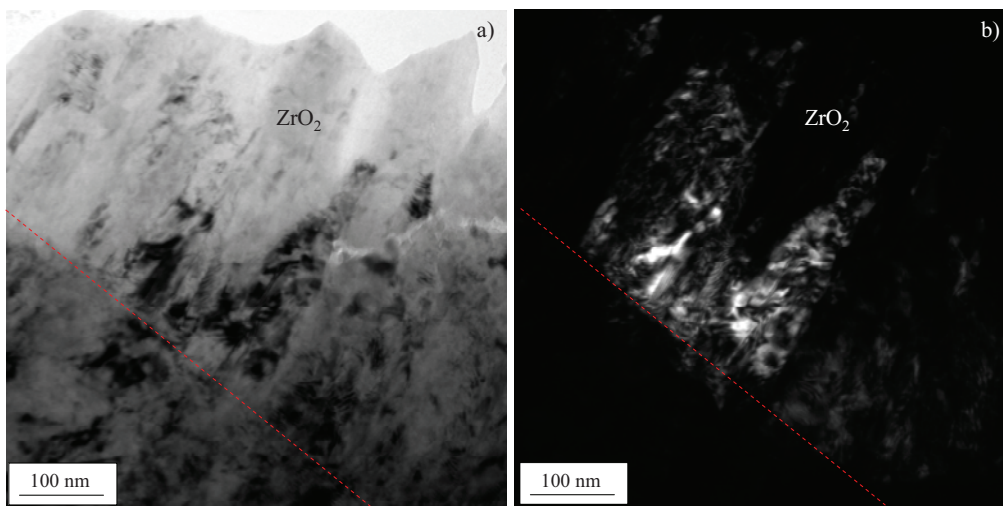


Figure VI.12 : Couche d'oxyde formée sur l'échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis corrodé 14 jours à 360°C.

- a) Image en champ clair de la zircon  
 b) Image en champ sombre associée, après sélection de la tache de diffraction  $(111)_m$

Afin de déterminer l'impact éventuel des hydrures sur la proportion de zircon quadratique présente dans la couche d'oxyde, nous avons relevé des clichés de diffraction à des distances plus ou moins proches de l'interface métal/oxyde en sélectionnant une aire de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les films visibles dans la figure VI.13 mettent en évidence la présence des anneaux de diffraction caractéristiques de la zircon monoclinique que sont respectivement  $(-111)_m$  et  $(111)_m$ . La tache de diffraction d'intérêt, correspondant à la famille de plan  $(101)_q$  de la zircon quadratique, se trouve entre ces deux anneaux. Cependant, les lames minces prélevées à partir des éprouvettes pré-hydrurées présentent une épaisseur importante qui rend les taches de diffraction diffuses et difficilement discernables. En effet, d'après la figure VI.13, plus la zone analysée est proche de l'interface métal/oxyde, moins les taches de diffraction sont

ponctuelles, et cette observation est cohérente avec l'épaisseur croissante de la lame mince à mesure que l'on s'approche de cette interface. Ainsi il faudra se tourner vers d'autres techniques d'analyse pour répondre à cette problématique. Nous avons choisi d'opter pour la  $\mu$ -DRX par rayonnement synchrotron pour tenter d'y répondre. Cette étude fera l'objet de la section suivante A.3.

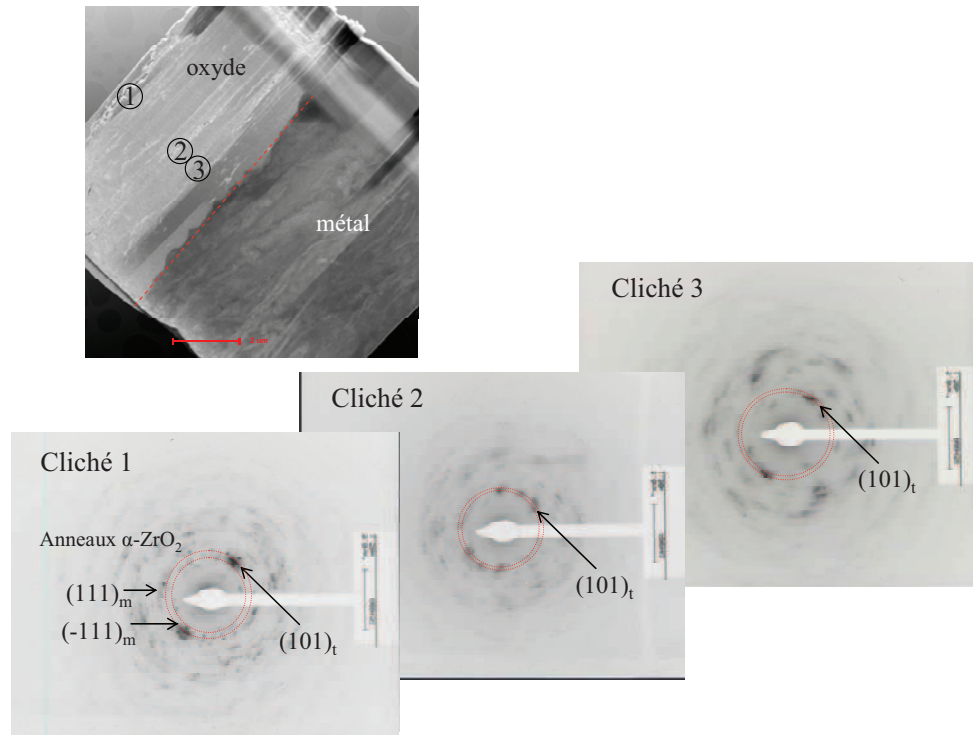


Figure VI.13 : Clichés de diffraction pris dans la zircone en mode sélection d'aire, à partir de la lame mince pré-hydrurée puis corrodée 767 jours à 340°C. Notons que sur les 12  $\mu\text{m}$  d'oxyde, seuls les 8  $\mu\text{m}$  les plus proches de l'interface métal/oxyde sont observables.

### Caractérisation de l'interface métal/oxyde

Dans un premier temps, la figure VI.14 présente l'image en mode STEM de la lame mince prélevée à partir de l'éprouvette référence corrodée 28 jours à 360°C ainsi que les grains de zirconium  $\alpha$  que nous avons pu indexer précédemment (cf. figure VI.6). Si l'on compare ces clichés à l'image STEM de la lame mince prélevée à partir de l'éprouvette pré-hydrurée et corrodée au même stade d'avancement (figure VI.15), nous observons d'ores et déjà une différence de contraste sous l'interface avec la zircone. Le cliché en champ clair visible sur la figure VI.15b illustre la présence de grains présents entre  $\text{ZrO}_2$  et le rim d'hydrures massif. Leur géométrie est plutôt équiaxe et leur dimension varie de 200 à 300 nm de diamètre. Grâce à l'indexation de clichés de micro-diffraction, nous avons pu révéler la nature cristallographique de cette phase comme étant celle du sous-oxyde  $\text{Zr}_3\text{O}$ . Cette région complexe a fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles cette phase est parfois observée mais de manière non systématique [Yilmazbayhan, 2006] [Iltis, 1991] [Anada, 1996]. Bien qu'il soit impossible de conclure sur la présence permanente de ce sous-oxyde à l'interface métal/oxyde du Zircaloy-4 au cours du processus de corrosion, l'hypothèse peut être avancée que dans les conditions expérimentales de notre étude, la présence d'un rim quasi-massif d'hydrures semble modifier les mécanismes d'oxydation de l'alliage, en favorisant notamment la présence de  $\text{Zr}_3\text{O}$ .

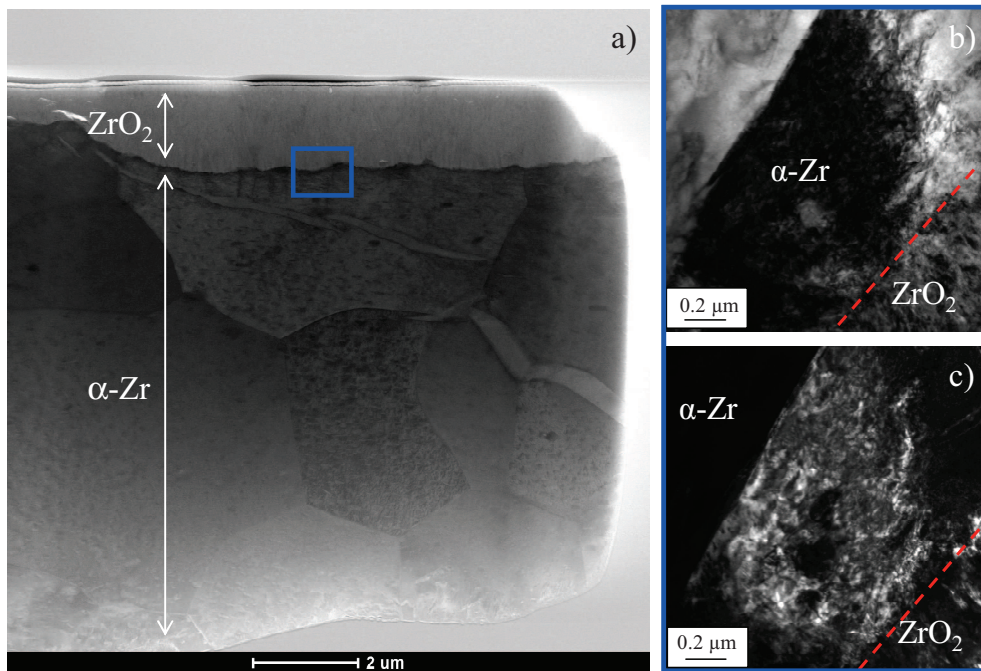


Figure VI.14 : Observation de la lame mince correspondant à l'éprouvette de Zircaloy-4 corrodée 28 jours à 360°C.

- a) Image STEM de la lame mince
- b) Image en champ clair de l'interface métal/oxyde
- c) Image en champ sombre associée, correspondant au cliché de micro-diffraction présenté dans la figure VI.6a

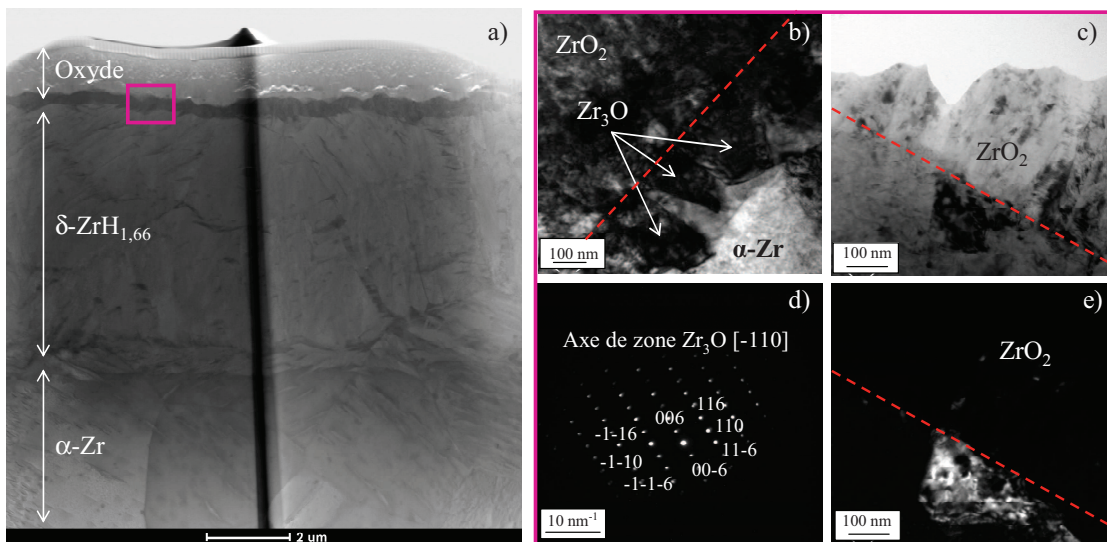


Figure VI.15 : Observation de la lame mince correspondant à l'éprouvette de Zircaloy-4 pré-hydrurée puis corrodée 14 jours à 360°C.

- a) Image STEM de la lame mince
- b) Image en champ clair des grains de sous-oxyde à l'interface
- c) d) et e) Indexation, champ clair et champ sombre de la phase  $Zr_3O$  obtenu après sélection de la tache de diffraction (11-6)

### A.3 Utilisation de la diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron pour l'identification des phases cristallographiques de zircon

Qu'il s'agisse des éprouvettes oxydées à partir du Zircaloy-4 recristallisé pré-hydruré ou référence, le prélèvement des lames minces utilisées dans le cadre de ces analyses par microdiffraction des rayons X a été effectué dans le plan formé par la direction normale à la tôle et la direction de laminage. Ainsi, compte tenu de la texture recristallisée de la tôle, la face analysée par le faisceau correspond au plan prismatique de la maille hexagonal du zirconium (direction [10.0]). La figure VI.16 représente schématiquement l'orientation cristallographique des lames minces par rapport au faisceau incident.

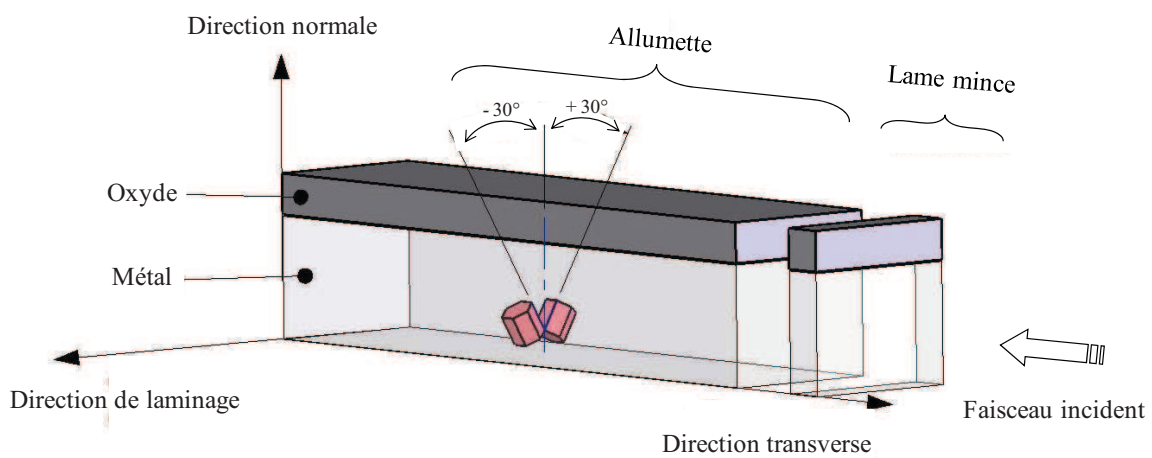


Figure VI.16 : Représentation schématique de l'orientation cristallographique de la lame mince par rapport au faisceau incident.

#### A.3.1 Diffractogrammes obtenus après corrosion d'un échantillon référence

L'échantillon référence de Zircaloy-4 que nous avons analysé en  $\mu$ -DRX présente une épaisseur d'oxyde de 3,6  $\mu\text{m}$ . Une lame mince transverse a été réalisée afin de rendre accessible les interfaces interne (métal/oxyde) et externe (oxyde/résine). La figure VI.17 présente une micrographie de cette lame mince.

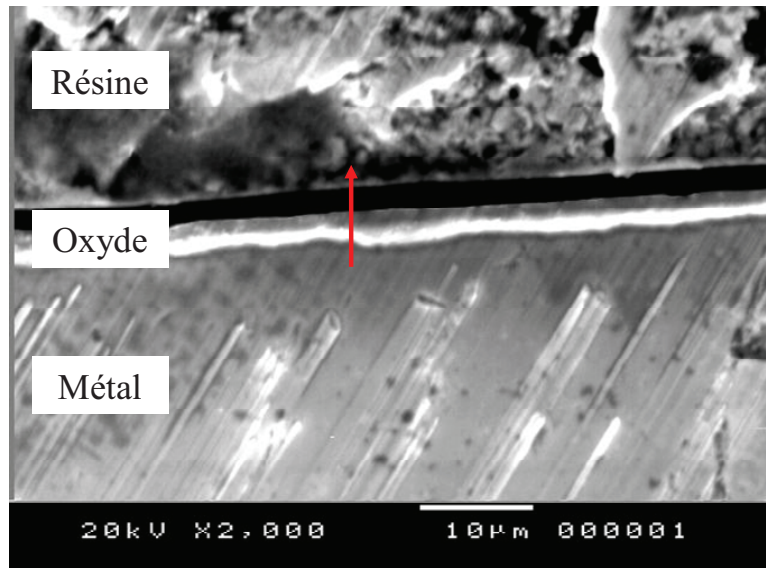


Figure VI.17 : Micrographie de la lame mince prélevée à partir de l'éprouvette de Zircaloy-4 oxydée 171 jours en eau primaire à 360°C. La flèche rouge indique le sens de déplacement du faisceau lors de l'analyse.

Préalablement à la microdiffraction des rayons X, un suivi du signal de fluorescence du zirconium nous a permis de repérer la position du faisceau sur l'échantillon ainsi que les différentes interfaces. Plusieurs relevés ont été effectués jusqu'à l'obtention d'un profil convenable, permettant d'identifier de manière satisfaisante les trois phases distinctes. Notons toutefois que les ruptures de pente correspondant aux passages des interfaces ne sont jamais très nettes et que la détermination de leur position reste intimement liée à l'apparition ou la disparition des phases du zirconium et de la zircone. La position du faisceau que nous avons retenue dans le cas de cette analyse correspond au profil de fluorescence présenté dans la figure VI.18. De même que précédemment, la flèche rouge reportée sur le graphique indique le sens de déplacement du faisceau. Au cours de l'analyse, 51 scans (ou points) ont été effectués, avec un pas d'analyse de 0,2  $\mu\text{m}$ , conformément aux conditions expérimentales décrites dans la partie D.4 du chapitre II. Cependant, pour des raisons de clarté, nous avons choisi de réduire cette plage d'investigation à 31 scans, soit 6,2  $\mu\text{m}$  environ, et de la centrer autour de la couche d'oxyde. D'après le profil de fluorescence, nous pouvons estimer que les épaisseurs de métal et d'enrobage analysées sont de l'ordre de 1,2  $\mu\text{m}$  et 0,8  $\mu\text{m}$  respectivement. Enfin, 19 scans correspondent à l'analyse du film d'oxyde, ce qui équivaut à une épaisseur proche de 3,8  $\mu\text{m}$ , estimation en accord avec les relevés de prise de masse et les observations microscopiques.

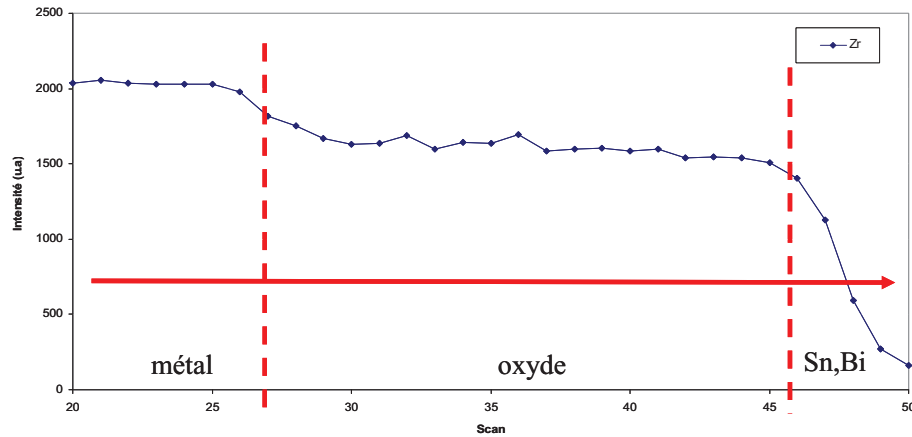


Figure VI.18 : Signal de fluorescence du zirconium correspondant à la zone analysée par microdiffraction sur l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé 171j à 360°C en milieu primaire. Les lignes en pointillés indiquent la position des interfaces métal/oxyde et oxyde/enrobage.

Au cours de l'analyse, chaque scan réalisé donne lieu à un diffractogramme dont le domaine angulaire  $2\theta$  est compris entre  $21^\circ$  et  $36,3^\circ$ . Néanmoins, la présence de plusieurs pics liés à la résine au-delà de  $30^\circ$  nous a conduit à restreindre l'intervalle à  $[21^\circ-30^\circ]$ , choix conforté par l'indexation possible, dans cette plage d'étude, de toutes les phases d'intérêt relatives à l'oxyde ou au métal. En fin d'analyse, la juxtaposition de l'ensemble des diffractogrammes nous permet d'obtenir une représentation en 3 dimensions grâce à laquelle nous pouvons apprécier l'évolution des raies de diffraction. Celle-ci est illustrée dans la figure VI.19.

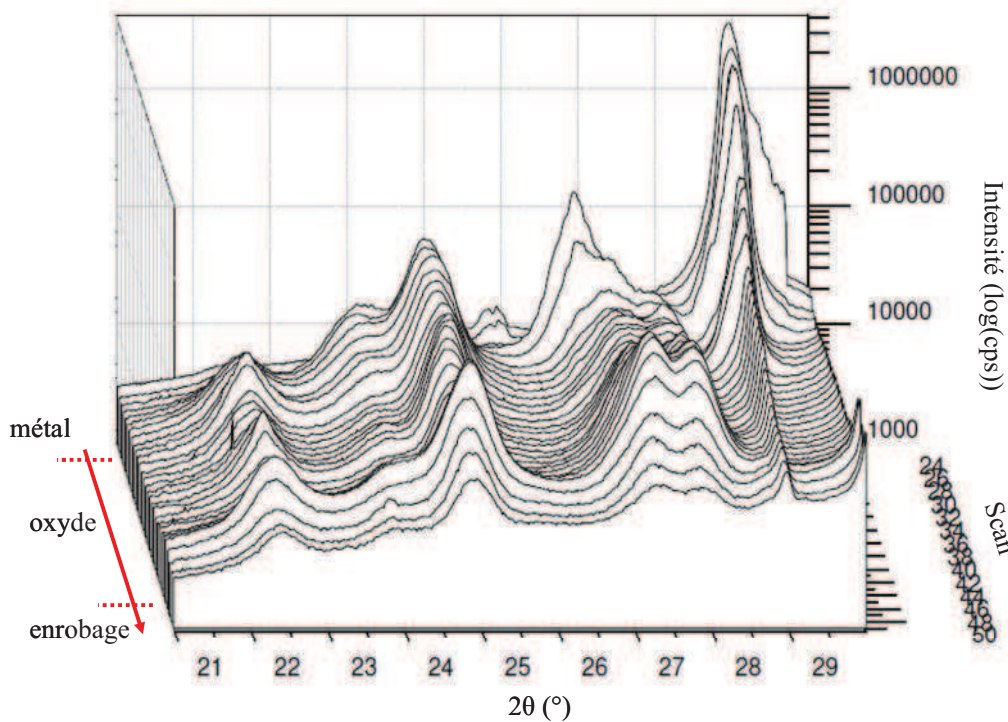


Figure VI.19 : Représentation en 3D des scans obtenus après analyse en microdiffraction de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé 171 jours à 360°C.

Afin d'identifier chaque pic de diffraction, nous avons utilisé les fiches JCPDS des phases susceptibles d'être présentes dans notre échantillon, à savoir :

- La phase  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> correspondant à la zircone monoclinique, qui se trouve être la phase majoritaire dans l'oxyde (fiche 037-1484) ;
- La phase  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> correspondant à la zircone quadratique, qui se trouve en plus faible proportion dans l'oxyde, et que nous chercherons à quantifier (fiche 042-1164) ;
- La phase  $\alpha$ -Zr correspondant au zirconium hexagonal compact, soit à la matrice métallique sous-jacente au film d'oxyde (fiche 005-0665) ;
- La phase  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub> correspondant à l'hydrure cubique faces centrées, qui résulte de la précipitation à température ambiante de l'hydrogène absorbé au cours du processus de corrosion de l'éprouvette de Zircaloy-4 (fiche 034-0649).

A l'appui de ces fiches JCPDS, nous avons effectivement pu relever la présence de ces phases au sein de notre échantillon. A ce titre, la figure VI.20 représente la superposition des diffractogrammes présentés dans la figure précédente ainsi que l'indexation des pics relatifs aux phases précédemment citées.

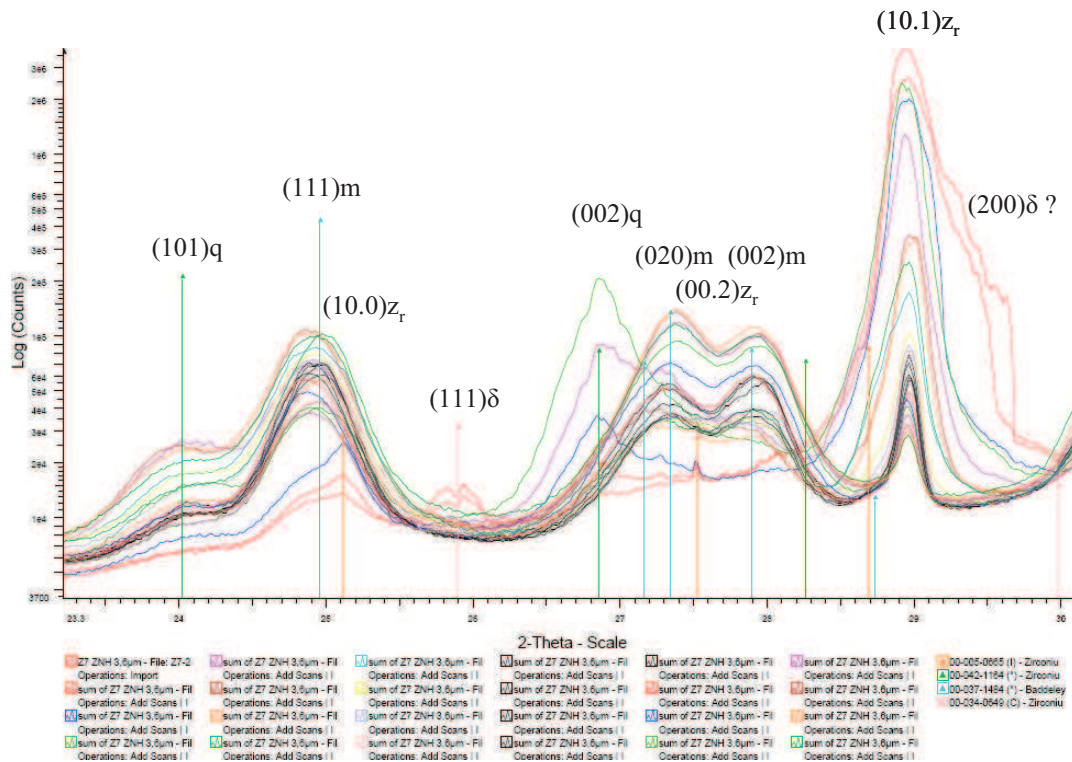


Figure VI.20 : Indexation des pics relatifs aux phases présentes dans l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé 171 jours à 360°C.

Au regard de cette figure, plusieurs constats peuvent être faits. Tout d'abord, nous pouvons souligner que les raies (10.0) et (00.2) du zirconium  $\alpha$  ne sont présentes que sur les trois premiers scans, ce qui nous permet de positionner de manière assez fiable l'interface métal/oxyde. Alors que la raie (00.2) correspondant au plan basal est de très faible intensité (contrairement à la figure II.9 où l'analyse de l'alliage a été réalisée dans le plan de la tôle), la raie du plan prismatique (10.0) y est un peu plus intense. Par ailleurs, on note que le pic correspondant au plan pyramidal (10.1) est toujours présent quelle que soit la position du faisceau. Deux principaux facteurs peuvent en expliquer la présence : son facteur de structure

plus élevé, qui favorise une plus forte intensité, et sa position à un angle  $2\theta$  plus grand, pour lequel la pénétration du faisceau sous la surface est d'autant plus importante. Cependant, conformément à nos attentes, la figure VI.19 met clairement en évidence sa disparition progressive à mesure que le faisceau s'éloigne du métal. Enfin, il est important de souligner que l'indexation simultanée des trois raies du métal au moyen d'un ajustement des paramètres de maille ne permet pas de positionner convenablement le pic (10.1). Nous pensons qu'un effet de plastification du métal sous l'effet des contraintes résiduelles ou de distorsion du réseau due à l'enrichissement de la matrice en oxygène et/ou en hydrogène sous l'interface pourrait en être la cause.

Concernant la phase hydrure, les scans relevés dans la partie métallique de l'échantillon font état de la présence de  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$ , signe que des hydrures sont effectivement présents dans le métal à l'issue de l'oxydation. Alors que la raie (111) de cette phase apparaît très nettement, nous supposons que la raie (200) est à l'origine de l'épaule visible sur la raie (10.1) du métal.

Une fois l'interface métal/oxyde dépassée, les principales raies de la zirconite monoclinique sont effectivement indexées. En revanche, concernant la zirconite quadratique, alors que la raie (101) est toujours présente, la raie (002) n'apparaît que sur les premiers scans relevés sur la couche d'oxyde et en quantité assez importante (forte intensité). Cette observation semble d'ores et déjà indiquer, comme cela l'avait déjà été par le passé [Béchade, 2000] [Béchade, 2002], qu'une plus forte présence de phase quadratique est visible à l'interface métal/oxyde, comparativement au reste de la couche d'oxyde, et qu'un effet de texture y est très prononcé.

La cartographie présentée dans la figure VI.21 permet de rassembler l'ensemble des points que nous venons d'évoquer, comme la disparition progressive du métal au détriment de la zirconite monoclinique, ainsi que la présence d'hydrures et de zirconite quadratique intense de part et d'autre de l'interface métal/oxyde.

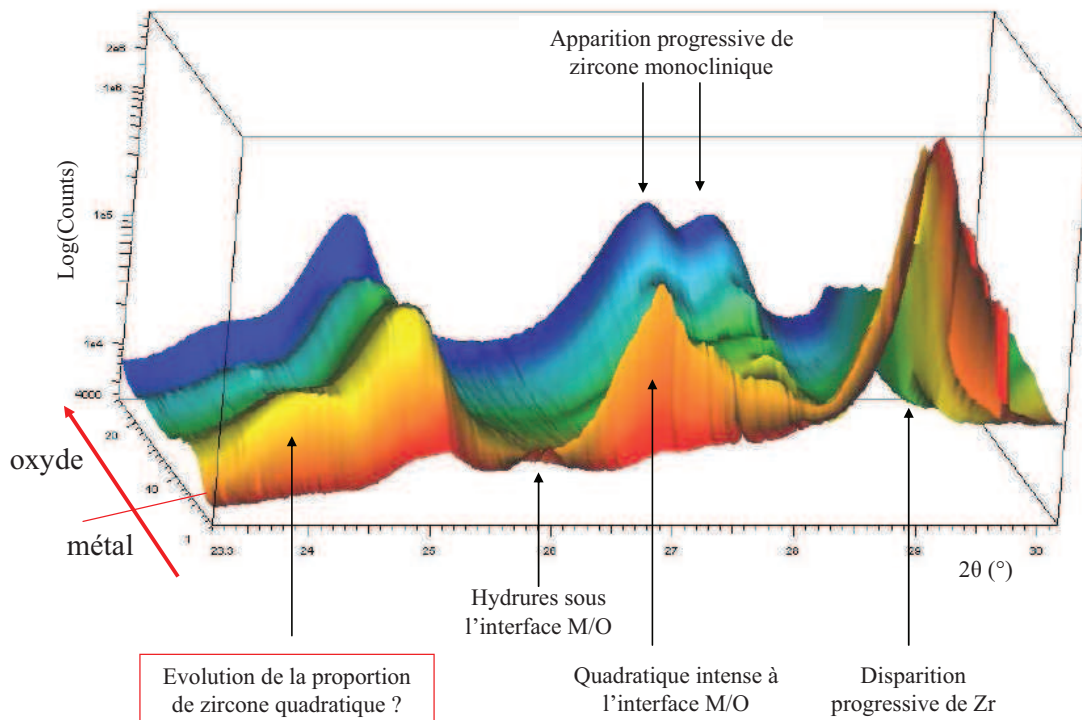


Figure VI.21 : Cartographie représentant l'évolution des pics de diffraction en fonction de la distance à l'interface métal/oxyde sur l'échantillon de Zircaloy-4 référence oxydé en milieu primaire à 360°C (épaisseur d'oxyde de 3,6  $\mu\text{m}$ ).

Après l'indexation des phases en présence dans l'échantillon, nous avons souhaité estimer la proportion de zircone quadratique ainsi que son évolution en fonction de la distance à l'interface métal/oxyde. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la méthode de quantification proposée par le modèle empirique de [Garvie, 1972] :

$$\beta(\%) = \frac{I(111)_q}{I(111)_m + I(111)_q + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m} \quad (\text{VI.1})$$

Pour accéder aux intensités de ces raies, nous avons comparé différentes méthodes de détermination basées sur la déconvolution de pics symétriques (logiciels TOPAS et Full Proof) avec une méthode manuelle de mesure. Bien que les résultats obtenus sur la quantification de la phase  $\beta\text{-ZrO}_2$  soient cohérents d'une technique à l'autre, celle qui nous est apparue la plus juste, dans notre cas, est la méthode manuelle. Cette dernière consiste à déconvoluer les diffractogrammes en utilisant des profils de raie pseudo-Voigt (TOPAS) puis à mesurer les maximums d'intensité des pics déconvolués par rapport à une ligne de base qui tient compte du bruit de fond croissant visible sur les diffractogrammes (figure VI.22). Par ailleurs, au regard de l'exemple présenté dans cette figure, les pics apparaissent bien dissociés les uns des autres et leur maximum d'intensité bien identifié, ce qui permet d'en faire une estimation acceptable avec une précision de l'ordre de 5%. Rappelons que nous ne prenons pas en compte ici les effets de texture, l'objectif de cette étude étant de faire une analyse essentiellement qualitative et comparative des échantillons hydrurés et non-hydrurés (référence). Nous avons, par la suite, conservé cette méthode de dépouillement pour tous les échantillons.

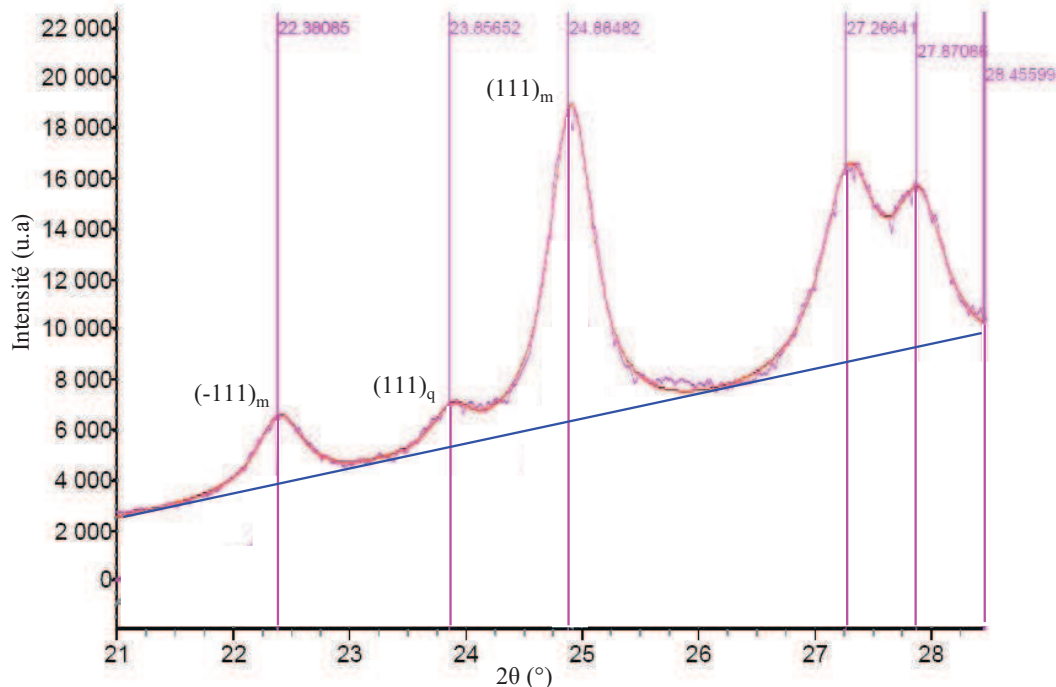


Figure VI.22 : Exemple illustrant la méthode de dépouillement des diffractogrammes adoptée dans cette étude.

Au moyen de cette technique de quantification, l'évolution de la proportion de phase  $\beta\text{-ZrO}_2$  a pu être mise en évidence. La figure VI.23 représente cette distribution depuis l'interface

métal/oxyde jusqu'à l'interface externe. Simultanément, le profil de fluorescence du zirconium permet de repérer la position de ces interfaces. Ainsi, il permet de mettre en relief la proportion décroissante de zircone quadratique à mesure que l'on s'éloigne de l'interface interne. En particulier, compte tenu de l'incertitude liée à la détermination de la fraction de  $\beta\text{-ZrO}_2$ , les valeurs obtenues n'étant pas corrigées du facteur de texture, nous pouvons estimer que la proportion de zircone quadratique décroît continûment d'une teneur de l'ordre de 23% à 11% sur les 5 premiers scans ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) avant de se stabiliser dans le cœur de la couche à une valeur moyenne de 8%. Bien que les valeurs absolues (corrigées) soient légèrement différentes, cette évolution est en accord avec les observations recensées par ailleurs dans la littérature. En effet, plusieurs auteurs se sont intéressés à la quantification de la phase quadratique dans les couches d'oxyde formées sur l'alliage Zircaloy-4, et cette décroissance est habituellement vérifiée, que l'oxydation ait lieu sous eau liquide à 360°C [Yilmazbayhan, 2004] [Motta, 2005], sous vapeur d'eau à 400°C [Godlewski, 1991] [Barberis, 1995] [Béchade, 2000] ou bien sous oxygène à 470°C [Pétigny, 2000]. En revanche, les estimations quantitatives varient d'une étude à l'autre, selon qu'elles sont corrigées ou non du facteur de texture. Notamment, lorsqu'il n'est pas pris en compte, les fractions calculées sont généralement plus élevées : A l'interface métal/oxyde, elles atteignent des valeurs comprises entre 35% et 40% et chutent progressivement jusqu'à des valeurs proches de 3% [Godlewski, 1991] [Barberis, 1995] ou 12% à l'interface externe [Pétigny, 2000] selon les auteurs. Enfin, dans le cas où la texture est corrigée, les études montrent que ce gradient décroît de 15% à environ 5%, à mesure que la distance à l'interface métal/oxyde augmente [Yilmazbayhan, 2004] [Motta, 2005] [Pétigny, 2000].

Pour expliquer la plus forte proportion de zircone quadratique à l'interface métal/oxyde, A. M. Motta et P. Barberis s'accordent à dire que le facteur de premier ordre de stabilisation reste la faible taille de grain de la zircone dans cette région, alors que les contraintes de compression et les défauts ponctuels (comme les lacunes d'oxygène) générées à l'interface interne représentent des facteurs de second ordre [Motta, 2005] [Barberis, 1995]. En effet, des estimations de niveaux de contraintes réalisées par [Pétigny, 2000] n'ont pu être corrélées à la présence de phase  $\beta\text{-ZrO}_2$  et semblent démentir cette hypothèse comme ayant un impact de première importance sur sa présence marquée à l'interface métal/oxyde. Néanmoins, les résultats de [Godlewski, 1991] liés à la disparition quasi-complète de la phase quadratique lorsque les contraintes de compression sont relâchées dans la couche d'oxyde semblent indiquer le contraire.

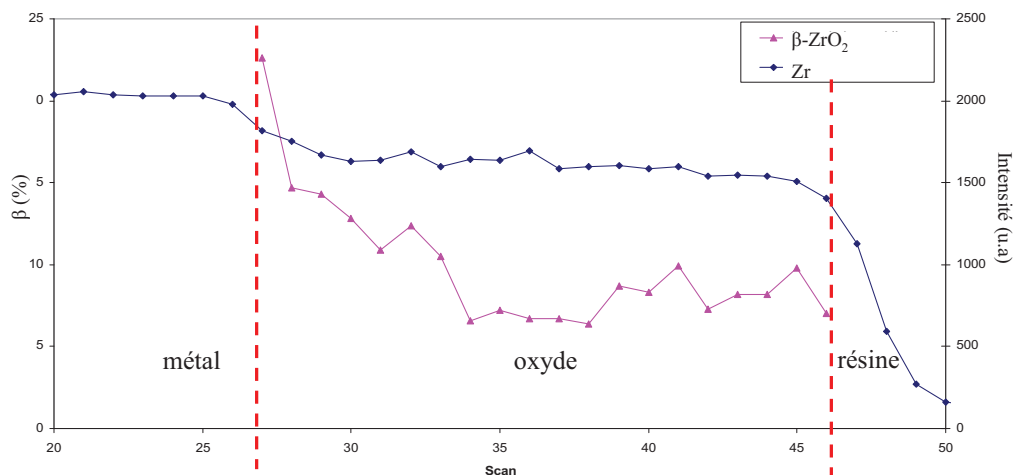


Figure VI.23 : Evolution de la proportion de zircone quadratique au sein de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 référence corrodé en eau primaire à 360°C.

### A.3.2 Diffractogrammes obtenus après corrosion d'échantillons pré-hydrurés

Une fois l'étude de l'échantillon référence effectuée, nous avons souhaité la comparer à celle d'échantillons pré-hydrurés. Dans un premier temps, une épaisseur d'oxyde analogue a été analysée. Il s'agit d'une éprouvette de Zircaloy-4 pré-hydrurée puis oxydée 50 jours en eau primaire à 360°C (cf. tableau V.1). L'épaisseur du film d'oxyde formé est estimée à 3,4 µm. La figure VI.24 en présente une fractographie ainsi qu'une micrographie prise sur une coupe transverse polie. Rappelons que, conformément aux observations faites dans la figure VI.15, une phase intermédiaire entre la zircone et l'hydrure a été observée sur un échantillon pré-hydruré puis oxydé en phase pré-transitoire, et indexée comme étant le sous-oxyde  $Zr_3O$ , de maille hexagonal rhomboédrique (fiche JCPDS 022-1025). Compte tenu du contraste (plus clair) visible sur la figure VI.24b, nous pouvons supposer que cette phase est également présente, et d'épaisseur comparable (~200 nm).

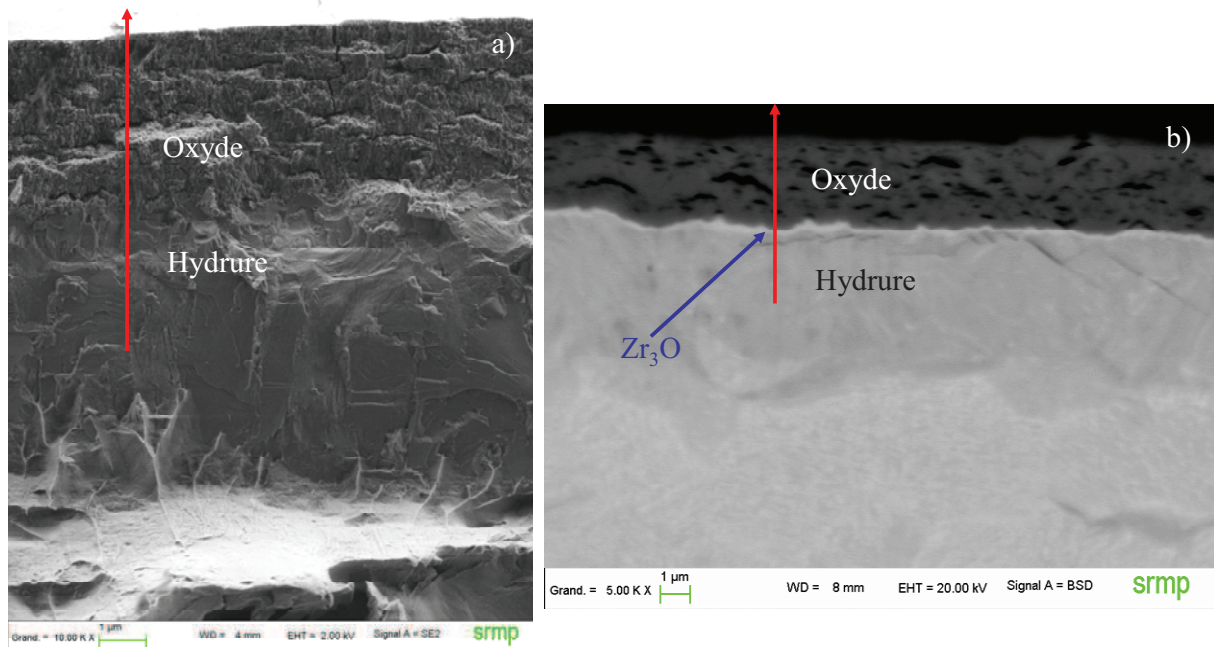


Figure VI.24 : Observation au MEB de la couche d'oxyde formée sur un échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en eau primaire à 360°C. La flèche rouge indique le sens de déplacement du faisceau.

- a) Fractographie
- b) Coupe transverse

Comme précédemment, nous avons repéré la position du faisceau et choisi un profil de fluorescence du zirconium nous permettant d'identifier les interfaces hydrure/oxyde et oxyde/enrobage (figure VI.25). Nous retrouvons bien une épaisseur d'oxyde analysée de l'ordre de 3,4 µm et seule la phase hydrure ayant été analysée (~2,6 µm sous l'interface), la phase  $\alpha$  du zirconium doit, par conséquent, être très peu visible sur les diffractogrammes.

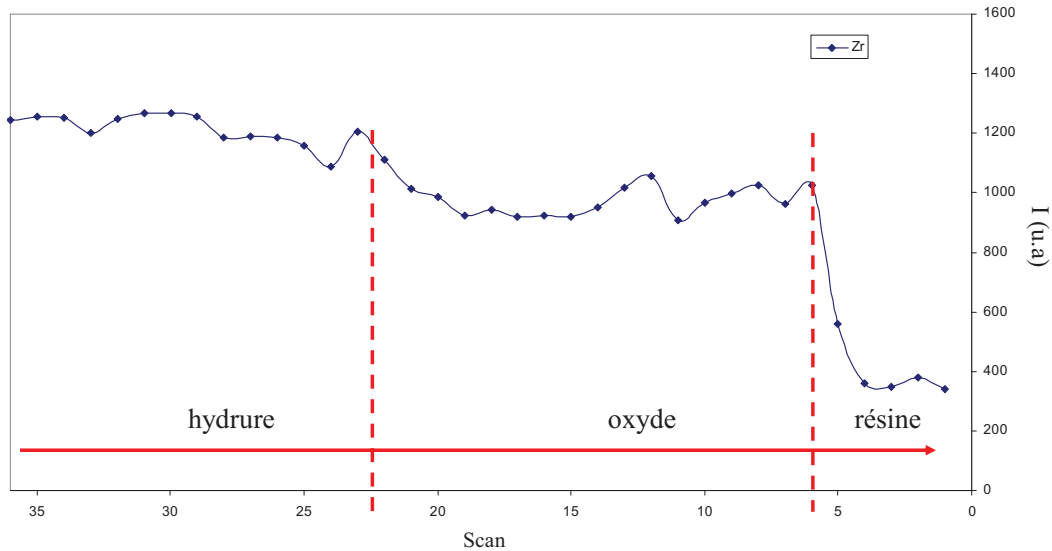


Figure VI.25 : Profil de fluorescence du zirconium obtenu sur l'échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en milieu primaire à 360°C (épaisseur d'oxyde de 3,4  $\mu\text{m}$ ).

Les diffractogrammes obtenus à l'issue de l'analyse de micro-diffraction sont présentés dans la figure VI.26. Comme précédemment, pour des raisons de clarté, nous avons choisi de ne conserver que quelques scans dans la partie sous-jacente à l'oxyde et de ne pas reporter les scans propres à l'enrobage. Ainsi, plusieurs remarques intéressantes peuvent être faites.

Dans la partie hydrurée, nous pouvons constater que le signal du zirconium  $\alpha$  apparaît en faible proportion, ce qui indique la dissolution partielle de l'hydrure en température, observation que nous avons faite par ailleurs au moyen d'observations au MEB (cf. figure VI.2). De plus, dans cette partie de l'échantillon, on relève, conformément à nos attentes, la présence de la phase  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$ . En revanche, une nouvelle phase hydrure a été identifiée en très forte proportion et semble correspondre à l'hydrure  $\epsilon\text{-ZrH}_2$ , de maille quadratique centrée (fiche JCPDS 017-0314). Cette observation très importante confirmerait l'hypothèse que nous avons avancée à l'issue des oxydations d'échantillons pré-hydrurés en  $\text{D}_2\text{O}$  pur (cf. partie B du chapitre 5) d'après laquelle l'hydrogène issu de la phase  $\delta$  précipitée initialement au cours du chargement cathodique n'est pas relâché vers la couche d'oxyde ou vers le milieu oxydant au cours du processus de corrosion et reste dans la partie métallique sous-jacente à l'oxyde. En effet, si l'on suppose, au moment où l'hydrure est oxydé, que l'hydrogène libéré retourne dans la phase  $\text{ZrH}_{1,66}$ , son accumulation progressive dans les sites interstitiels restés vacants peut provoquer un changement de stœchiométrie et l'apparition progressive de la phase  $\text{ZrH}_2$ . Ce point sera repris et détaillé dans le dernier chapitre de ce manuscrit dédié à l'interprétation et la discussion des résultats.

A présent, si l'on s'intéresse à la partie oxydée de l'échantillon, on remarque en premier lieu que la phase  $\text{Zr}_3\text{O}$  n'apparaît pas sur les diffractogrammes proches de l'interface interne, contrairement à nos attentes. Néanmoins, comme nous l'avons évoqué, l'épaisseur attendue de ce sous-oxyde reste faible, et il est possible, compte tenu du pas de l'analyse (0,2  $\mu\text{m}$ ) et de la combinaison rugosité d'interface/profondeur analysée (3  $\mu\text{m}$ ), que son signal soit en-dessous de la limite de détection. Enfin, de même que pour l'échantillon référence, nous retrouvons la présence des raies principales de la zircone monoclinique ainsi que la raie (101) de la phase  $\beta\text{-ZrO}_2$ , à ceci près que les relations d'épitaxie à l'interface interne ne semblent plus favoriser l'orientation  $(002)_q$  que nous avons identifiée précédemment.

La cartographie présentée dans la figure VI.27 permet de rassembler l'ensemble des observations que nous venons d'effectuer.

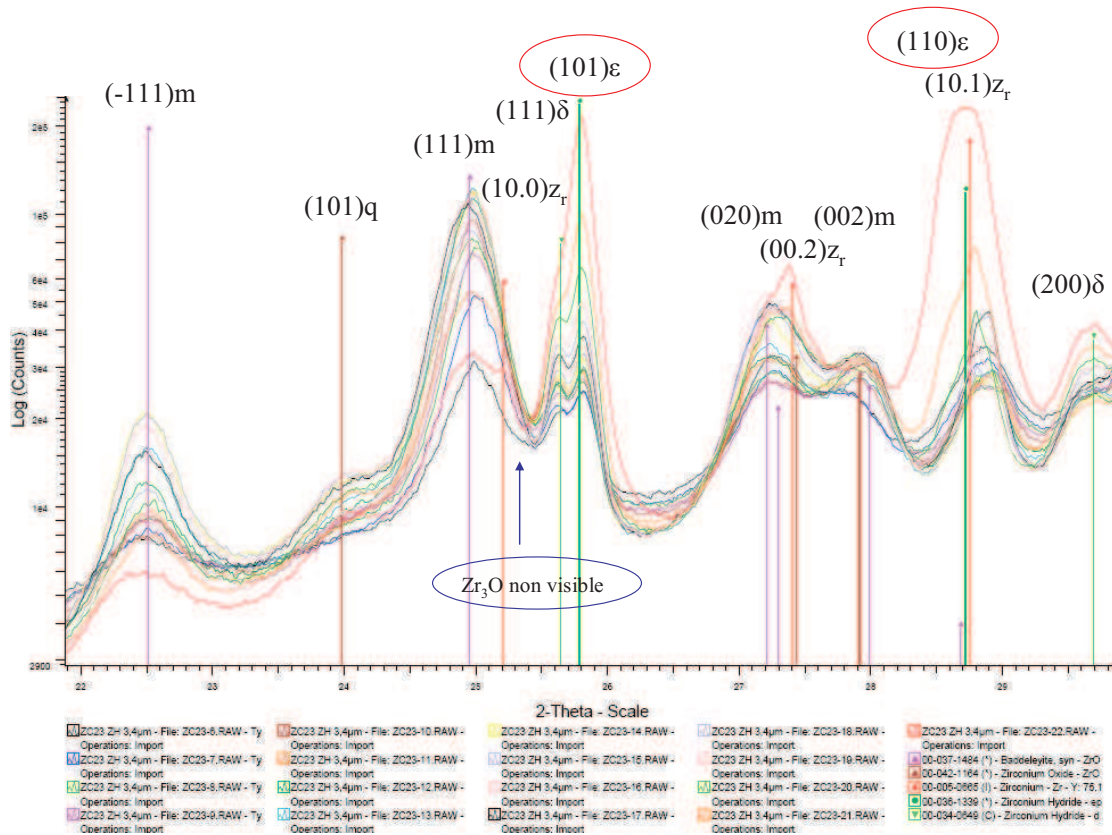


Figure VI.26 : Indexation des pics relatifs aux phases présentes dans l'échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé sur 3,4 µm en eau primaire à 360°C.

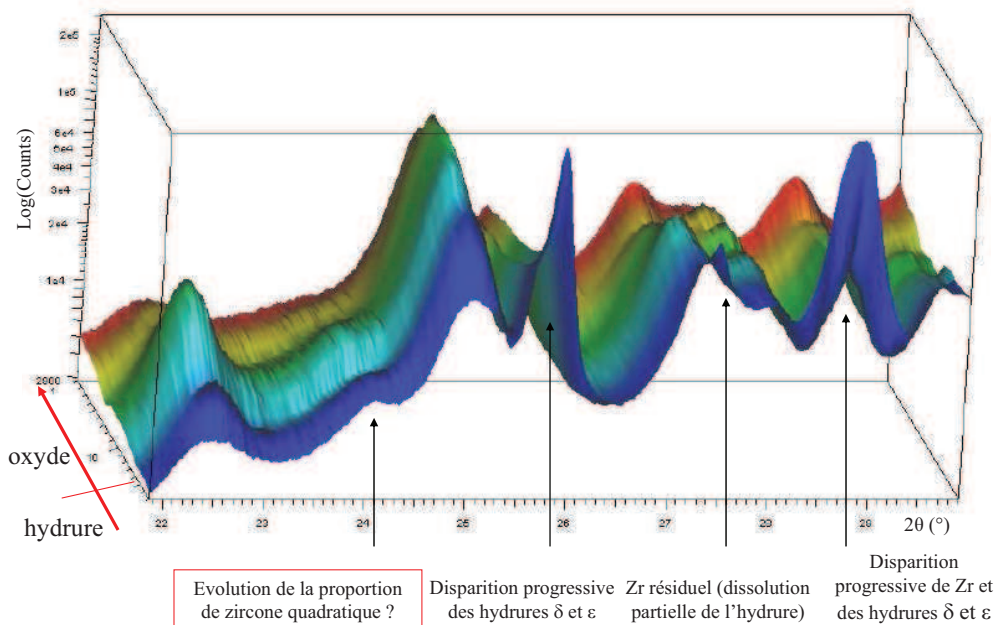


Figure VI.27 : Cartographie représentant l'évolution des pics de diffraction en fonction de la distance à l'interface métal/oxyde.

Afin de déterminer l'impact des hydrures sur la proportion de zircone quadratique présente dans la couche d'oxyde, nous avons utilisé la même méthode de dépouillement que sur l'échantillon référence et reporté son évolution en fonction de la distance à l'interface interne. Ainsi, sur la figure VI.28, on observe la même répartition de zircone quadratique que l'échantillon référence, avec cependant des proportions plus faibles, qui évoluent de 13% à l'interface interne, à une valeur moyenne dans le cœur de la couche d'oxyde de l'ordre 4% au-delà des 5 premiers scans.

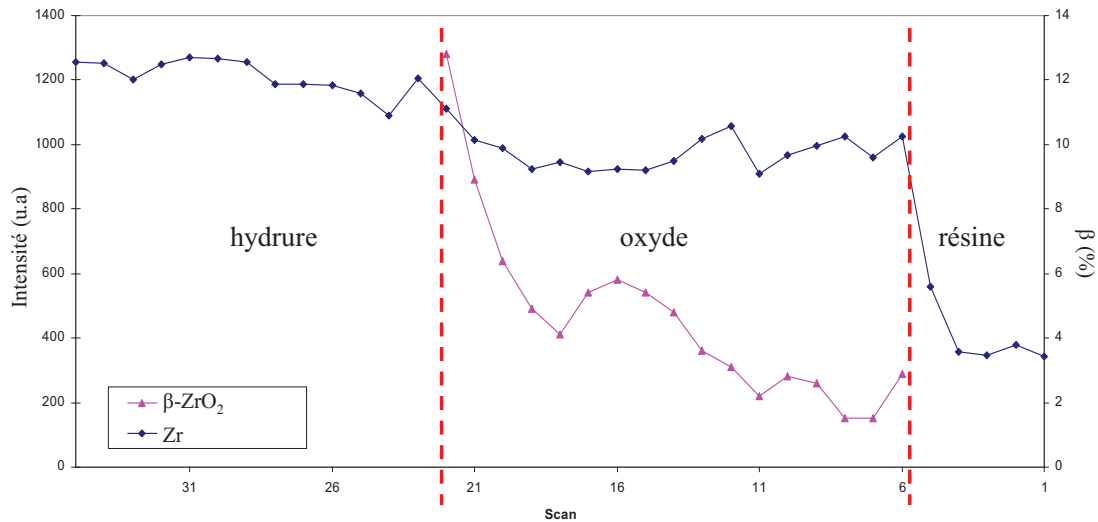


Figure VI.28 : Evolution de la proportion de zircone quadratique au sein de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 pré-hydruré puis corrodé en eau primaire à 360°C (épaisseur d'oxyde de 3,4  $\mu\text{m}$ ).

A épaisseur équivalente, une tendance semble donc se détacher en faveur d'une réduction de la proportion de zircone quadratique lorsque le film d'oxyde est formé à partir d'un échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré. A présent, nous allons tenter vérifier cette hypothèse avec une éprouvette dont l'épaisseur d'oxyde est plus importante. Il s'agit, en l'occurrence, d'une lame mince prélevée à partir d'un échantillon dont l'épaisseur d'oxyde est de 7,4  $\mu\text{m}$ . La figure VI.29 en présente les micrographies.

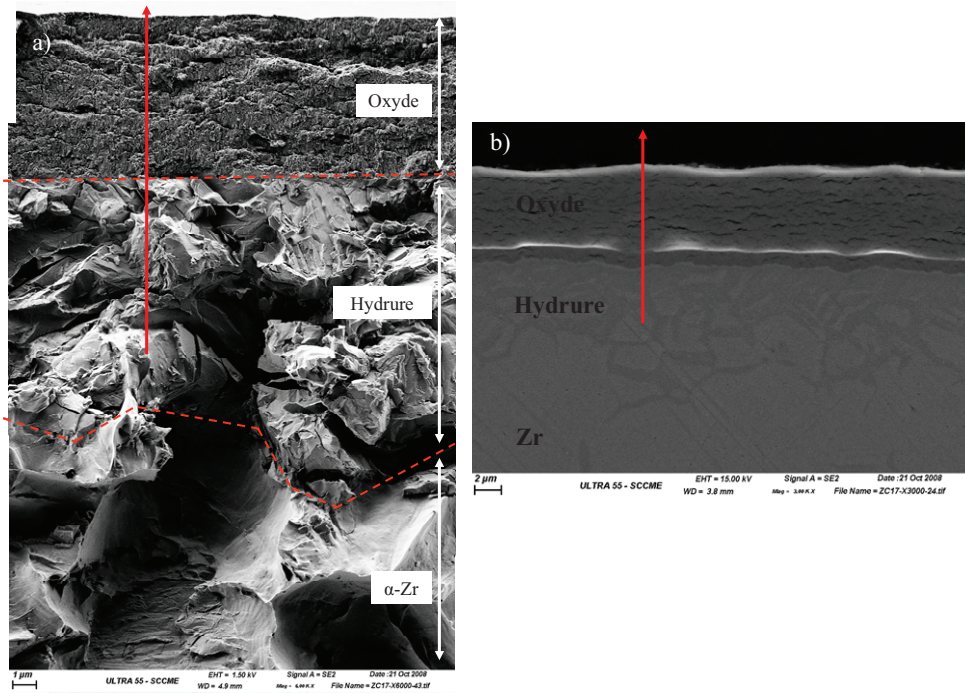


Figure VI.29 : Observation de la couche d'oxyde formée sur un échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en eau primaire à 360°C (épaisseur d'oxyde de 7,4  $\mu\text{m}$ ). La flèche rouge indique le sens de déplacement du faisceau.

- a) Fractographie  
b) Coupe transverse

La figure VI.30 présente, quant à elle, le profil de fluorescence du zirconium correspondant à l'analyse effectuée sur cette lame mince. La position des interfaces nous permet de retrouver l'épaisseur attendue de la couche d'oxyde. En revanche, pour faciliter l'indexation des diffractogrammes, nous avons sélectionné les scans 65 à 125, ce qui correspond à une épaisseur analysée de 4,8  $\mu\text{m}$  d'hydrure et 7,6  $\mu\text{m}$  d'oxyde. Le graphique ainsi obtenu, correspondant à la superposition de l'ensemble des diffractogrammes sélectionnés, est présenté dans la figure VI.31.

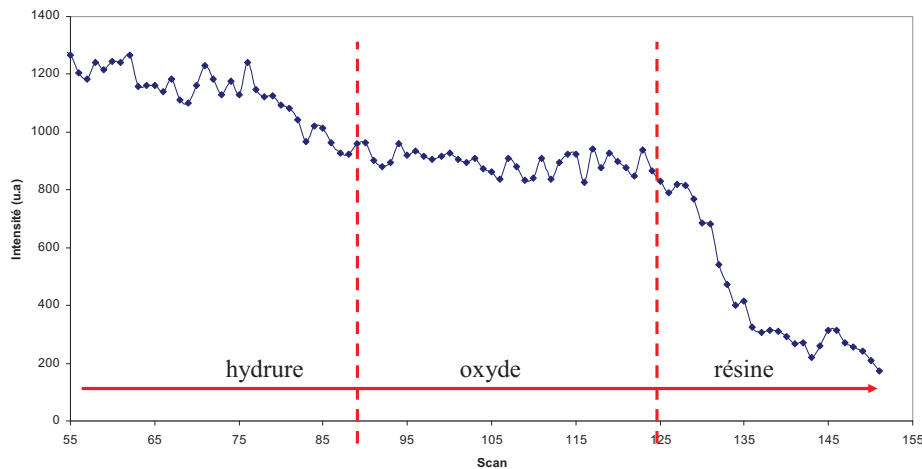


Figure VI.30 : Profil de fluorescence du zirconium obtenu sur l'échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en milieu primaire à 360°C sur 7,4  $\mu\text{m}$ .

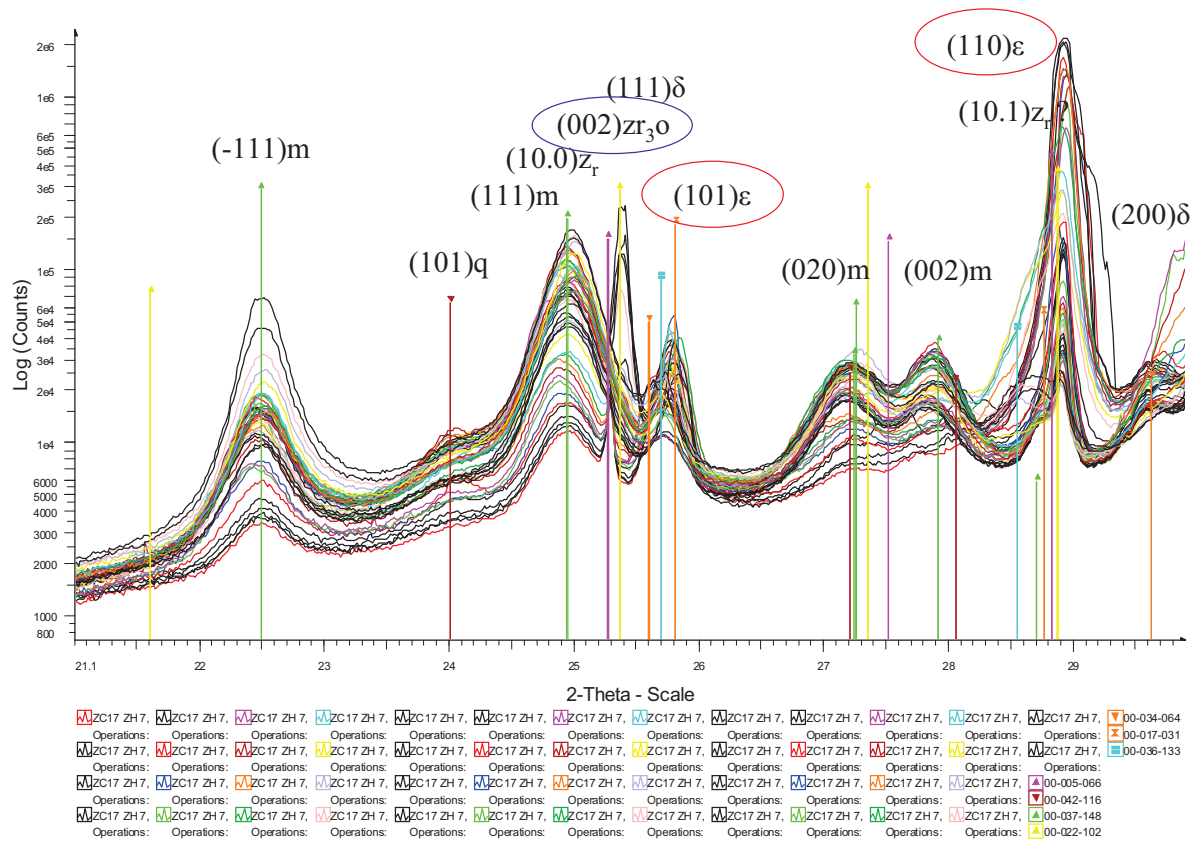


Figure VI.31 : Indexation des pics relatifs aux phases présentes dans l'échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé sur 7,4  $\mu\text{m}$  en eau primaire à 360°C.

Au regard de ce graphique, on peut constater que certaines tendances évoquées pour l'échantillon pré-hydruré oxydé sur une plus faible épaisseur se confirment. En effet, le pic (10.0) de  $\alpha\text{-Zr}$  est toujours visible, signe que du zirconium résiduel est également présent en faible proportion après oxydation et dissolution partielle de l'hydrure. De la même manière, l'hydrure  $\delta$  est identifié aux côtés de l'hydrure  $\epsilon$ . En revanche, excepté pour la zircone monoclinique et la raie (101) de la zircone quadratique que nous allons quantifier ci-après, une différence très marquée distingue les deux échantillons pré-hydrurés. Dans le cas présent, la raie (002) du sous-oxyde  $\text{Zr}_3\text{O}$  est visible sur plusieurs scans, ce qui correspondrait à une épaisseur de l'ordre du micron. Or, dans le cas de l'oxyde formé sur 3,6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la phase  $\text{Zr}_3\text{O}$  était vraisemblablement trop mince pour apparaître sur les diffractogrammes relevés au plus près de l'interface interne. En effet, d'après la figure VI.15, lorsque la zircone présente une épaisseur de 1,3  $\mu\text{m}$ , celle du sous-oxyde n'excède pas 200 nm. Nous pouvons donc vraisemblablement supposer que sur l'échantillon pré-hydruré puis oxydé sur 3,6  $\mu\text{m}$  (cf. figure VI.24), l'épaisseur du sous-oxyde est comprise entre 200 nm et 1  $\mu\text{m}$ , ce qui ne facilite pas l'émergence du pic (002), connaissant la taille du faisceau d'analyse et la qualité altérée des interfaces dues à la préparation des échantillons. Quoiqu'il en soit, ce résultat confirme la précipitation de  $\text{Zr}_3\text{O}$  à l'interface hydrure/oxyde, inexistante sur l'échantillon référence, et semble indiquer une dépendance de son épaisseur avec l'épaisseur de  $\text{ZrO}_2$  ou encore un effet d'épaisseur seuil de zircone à partir de laquelle apparaît le sous-oxyde. Sa localisation à l'interface interne est mise en évidence grâce à la cartographie présentée dans la figure VI.32.

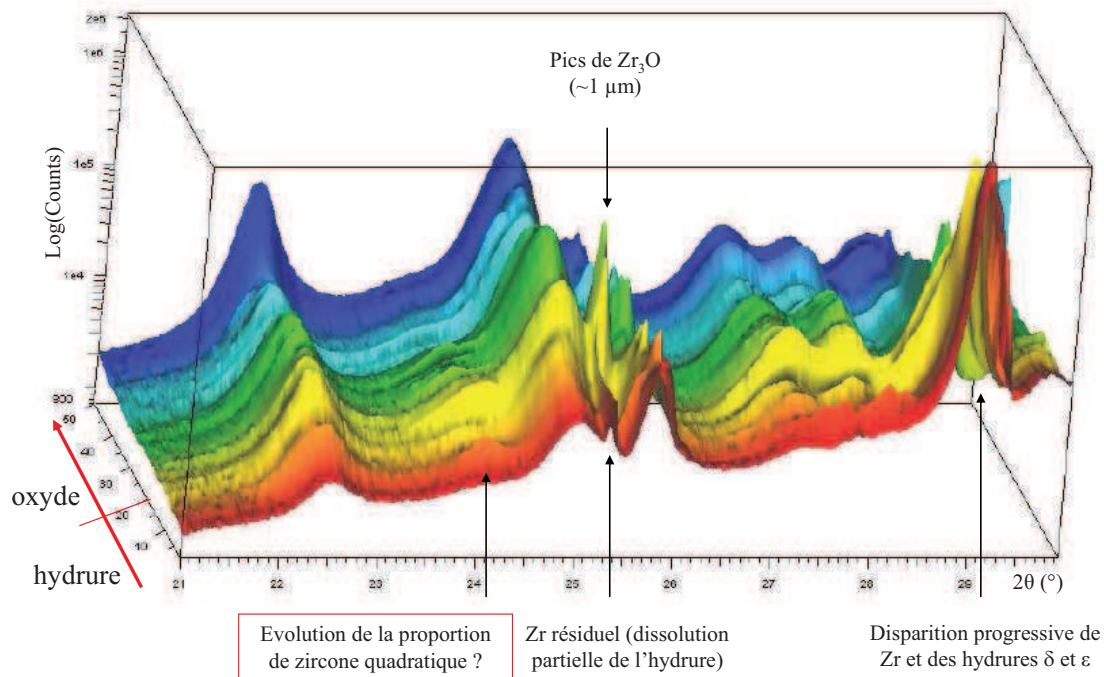


Figure VI.32 : Cartographie représentant l'évolution des pics de diffraction en fonction de la distance à l'interface métal/oxyde sur l'échantillon de Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé sur  $7,4 \mu\text{m}$  en eau primaire à  $360^\circ\text{C}$ .

Finalement, nous avons quantifié la fraction de  $\beta\text{-ZrO}_2$  présente dans cet échantillon et l'avons reportée en fonction de la distance à l'interface hydrure/oxyde (figure VI.33). A la vue de ce graphique, le même constat peut être fait quant au gradient décroissant de proportion de la phase quadratique depuis l'interface interne jusqu'à l'interface externe. De plus, les valeurs calculées sont analogues quelle que soit l'épaisseur d'oxyde ( $3,6 \mu\text{m}$  ou  $7,4 \mu\text{m}$ ) : elles évoluent de 11% à 3% sur les 5 premiers scans puis se stabilisent à cette valeur moyenne dans le cœur du film.

Afin de comparer la différence de teneur en zircone quadratique à l'interface métal/oxyde entre l'échantillon référence et les deux échantillons hydrurés, nous avons superposé sur un même graphique les diffractogrammes correspondant, dans chacun des cas, au premier scan localisé dans l'oxyde, au plus près de l'interface interne. La figure VI.34 permet de visualiser très distinctement l'intensité plus importante du pic (101) de la phase  $\beta\text{-ZrO}_2$  sur la lame mince référence par rapport à celle des lames minces pré-hydrurés.

La plus faible fraction de zircone quadratique sur les couches d'oxyde formées à partir d'échantillons pré-hydrurés est de ce fait confirmée : une interprétation sera proposée dans le chapitre VII.

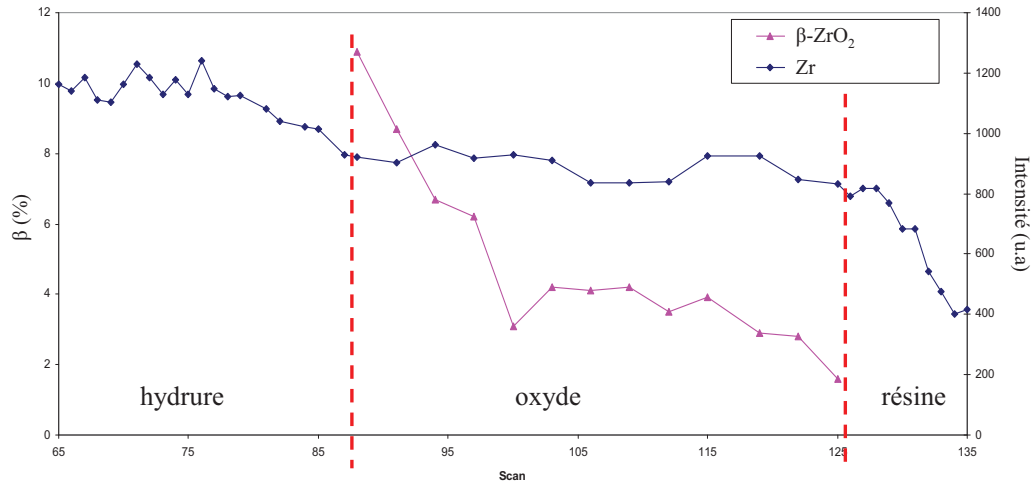


Figure VI.33 : Evolution de la proportion de zircone quadratique au sein de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Zircaloy-4 pré-hydruré puis corrodé en eau primaire à 360°C.

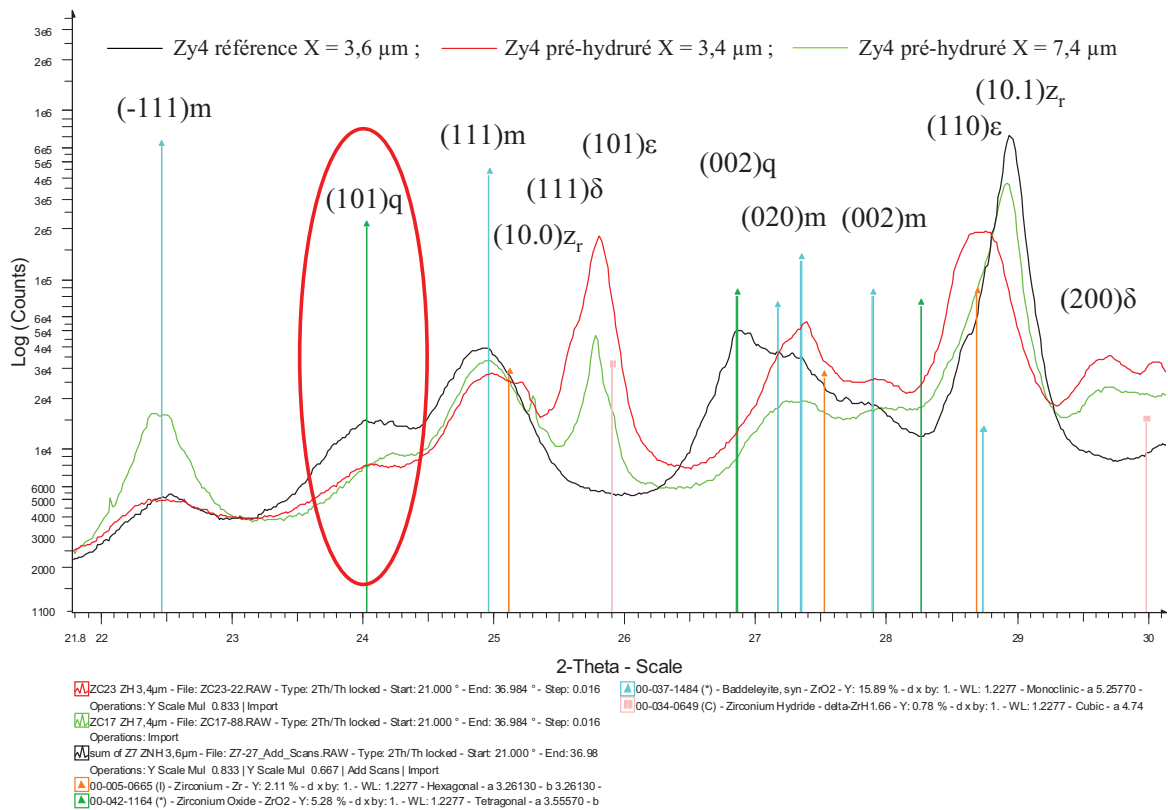


Figure VI.34 : Superposition des diffractogrammes correspondant à l'interface métal/oxyde des 3 lames minces analysées.

## A.4 Bilan des résultats

L'objectif de ces analyses de micro-diffraction des rayons X est d'identifier l'impact que peuvent avoir les hydrures sur la couche d'oxyde, et notamment sur la proportion de zircone quadratique. Pour cela, des lames prélevées à partir d'échantillons de Zircaloy-4 référence et

pré-hydrurés corrodés eau primaire à 360°C et à différents stades d'avancement ont été analysées au rayonnement synchrotron en micro-diffraction, ce qui nous permet d'accéder à des informations locales sur le film d'oxyde et le métal sous-jacent. Finalement, sur la base des résultats que nous venons d'évoquer, plusieurs enseignements peuvent être tirés : ils sont rassemblés dans le tableau VI.3.

		Zy-4 référence X = 3,6 $\mu\text{m}$	Zy-4 pré-hydruré X = 3,4 $\mu\text{m}$	Zy-4 pré-hydruré X = 7,4 $\mu\text{m}$
Hydrures	Observation	Faible proportion d'hydrures $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$	Présence simultanée d'hydrures $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$ et $\epsilon\text{-ZrH}_2$	Présence simultanée d'hydrures $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$ et $\epsilon\text{-ZrH}_2$
	Commentaire	Précipitation suite à l'oxydation (accord MEB)	Réminiscence des hydrures $\delta$ et apparition des $\epsilon$ (enrichissement de la matrice en H)	Réminiscence des hydrures $\delta$ et apparition des $\epsilon$ (enrichissement de la matrice en H)
$\text{Zr}_3\text{O}$	Observation	Absence de Sous-oxyde	$\text{Zr}_3\text{O}$ non visible	Présence de $\text{Zr}_3\text{O}$ (~ 1 $\mu\text{m}$ d'épaisseur)
	Commentaire	Accord MET	Limitation liée à la sensibilité de l'analyse ou à la qualité des interfaces	Corrélation entre les épaisseurs de $\text{Zr}_3\text{O}$ et $\text{ZrO}_2$ ?
$\beta\text{-ZrO}_2$	Observation	Gradient décroissant de 23% à 8%	Gradient décroissant de 13% à 4%	Gradient décroissant de 11% à 3%
	Commentaire	Fraction plus importante de $\beta\text{-ZrO}_2$ à l'interface interne Fraction plus faible de $\beta\text{-ZrO}_2$ sur les échantillons pré-hydrurés		

Tableau VI.3 : Bilan des résultats des analyses par  $\mu\text{-DRX}$  des échantillons de Zircaloy-4 oxydés en eau primaire à 360°C.

La partie suivante s'intéresse à présent à un autre facteur qui peut traduire l'influence des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4. Il s'agit de leur impact sur la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent.

## Partie B : Impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans le métal

### B.1 Etude comparative des profils de diffusion de l'oxygène dans le métal par EDX

Bien que cette caractérisation soit plus comparative que quantitative, nous avons réalisé, à partir des deux lames minces corrodées 767 jours à 340°C présentées en partie A, des lignes d'analyses EDX de part et d'autre de l'interface métal/oxyde, ceci afin de déterminer le profil diffusionnel de l'oxygène dans la partie métallique des éprouvettes et mettre éventuellement en évidence un impact des hydrures (ici à l'état dispersés dans la matrice) sur ce gradient de diffusion. Les paramètres choisis pour la réalisation de ces analyses ont été préalablement décrits dans la partie D.6 du chapitre II. Pour chacune des deux lames minces, les faisceaux de courbes réalisés depuis l'oxyde jusqu'au cœur du métal sont présentés dans les figures VI.35 et VI.36. Dans chaque cas, la reproductibilité des courbes est satisfaisante et compte tenu des problèmes d'oxydation superficielle des lames minces, une correction a été apportée à ces profils en réduisant la concentration en oxygène loin de l'interface à sa concentration nominale dans l'alliage, à savoir 0,126% massique. Ainsi, à l'interface métal/oxyde, nous nous rapprochons de la concentration correspondant à la limite de solubilité de l'oxygène dans la matrice métallique  $\alpha$ -Zr (~7% massique), bien que les premiers points restent légèrement supérieurs, phénomène actuellement incompris qui a déjà été observé par ailleurs dans la littérature [Bossis, 1999] [Abolhassani, 2006]. A présent, si nous comparons les profils moyens issus de ces deux faisceaux de courbes (figure VI.37), nous constatons que leur superposition est telle qu'elle semble indiquer que la présence d'hydrures dispersés dans le métal (après consommation totale du rim d'hydrures initial) ne semble pas influencer sur le gradient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium, qui peut être estimé ici à 300 nm environ.

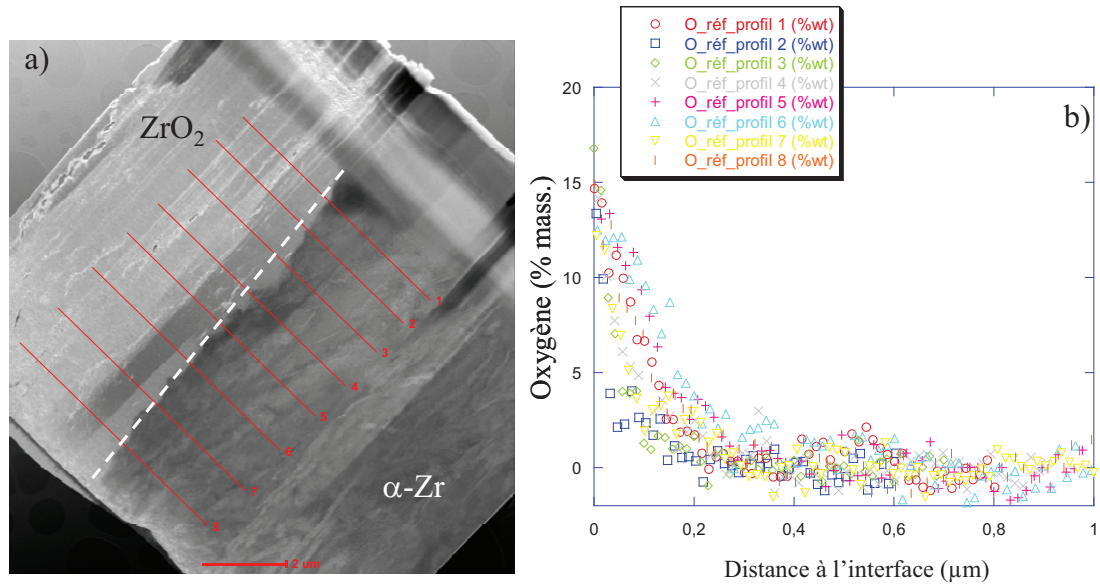


Figure VI.35 : Analyses EDX réalisées sur la lame mince prélevée à partir de l'éprouvette de Zircaloy-4 référence corrodée 767 jours à 340°C en milieu primaire.

- a) Image STEM de la lame mince. Les lignes d'analyse EDX sont représentées par des lignes rouges
- b) Faisceau de courbes des analyses EDX retraçant le profil moyen de diffusion de l'oxygène depuis l'interface métal/oxyde

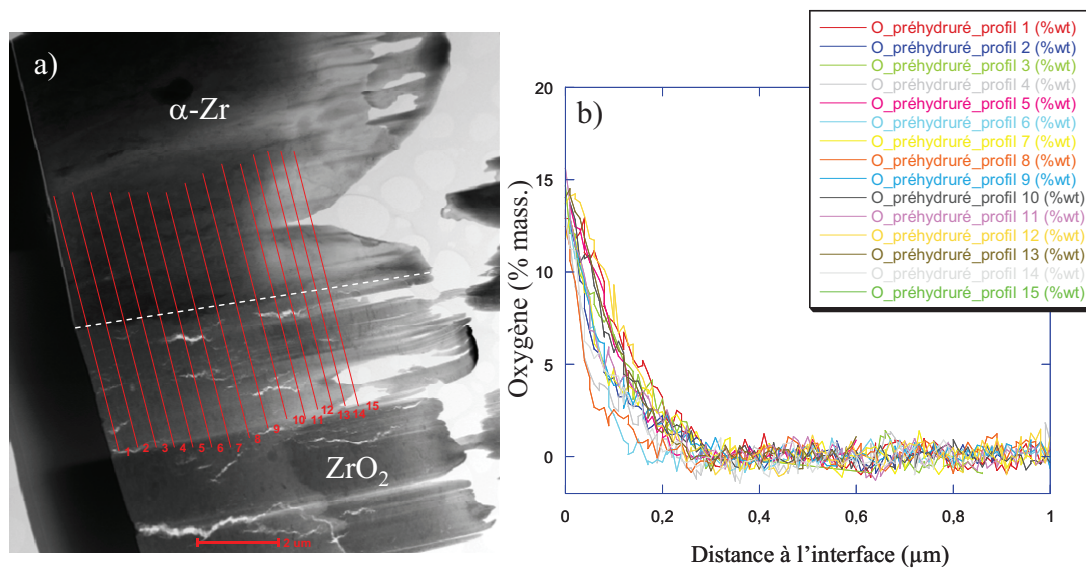


Figure VI.36 : Analyses EDX réalisées sur la lame mince prélevée à partir de l'éprouvette de Zircaloy-4 pré-hydrurée puis corrodée 767 jours à 340°C en milieu primaire.

- a) Image STEM de la lame mince. Les lignes d'analyse EDX sont représentées par des lignes rouges
- b) Faisceau de courbes de analyses EDX retraçant le profil moyen de diffusion de l'oxygène depuis l'interface métal/oxyde

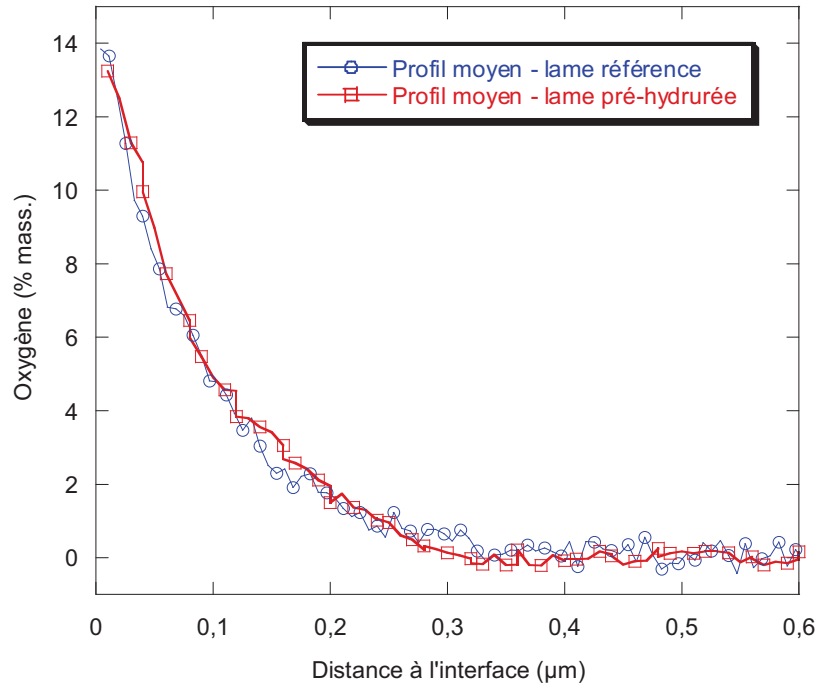


Figure VI.37 : Superposition des profils moyens issus des analyses EDX réalisées sur les éprouvettes corrodées 767 jours à 340°C en milieu primaire.

Dans le cas d'un rim d'hydrures quasi-massif persistant sous la couche d'oxyde, la présence du sous-oxyde  $Zr_3O$  ne nous permet pas de comparer dans les mêmes conditions le profil diffusionnel de O dans la matrice avec celui de l'éprouvette référence pour laquelle aucune phase additionnelle n'est observée. Ainsi, pour répondre à cette problématique, nous avons choisi de nous tourner vers une autre étude, qui consiste à réaliser un traitement thermique de dissolution de couche d'oxyde à partir de deux tubes de Zircaloy-4 pré-oxydés à de forts taux d'avancement, de telle sorte que la teneur en hydrogène absorbé soit significative. Cette expérimentation fait l'objet de la partie B.2 suivante.

## B.2 Profils de concentration en oxygène dans la matrice de Zircaloy-4 par microsonde électronique de Castaing

### B.2.1 Protocole expérimental

Afin de déterminer l'impact éventuel des hydrures sur la dissolution de l'oxygène dans le métal, nous avons choisi de mener des expérimentations de dissolution de couches d'oxyde à partir de tubes de Zircaloy-4 dont les caractéristiques ont été détaillées dans la partie A.3 du chapitre II. L'objectif de cette étude est de comparer le gradient de dissolution de l'oxygène dans une matrice de Zircaloy-4 fortement hydrurée à celui d'une matrice non chargée en hydrogène (données issues de la littérature). Initialement, l'hydruration de ces tubes est le fruit d'une pré-oxydation dont la durée est plus ou moins longue. Ainsi, cette étude se décompose en plusieurs étapes. En effet, dans un premier temps, les tubes de Zircaloy-4 ont été pré-oxydés en autoclave sous vapeur d'eau à 415°C à des états d'avancement différents (respectivement 20 et 40 μm d'oxyde formés environ) de telle sorte que des teneurs

différentes en hydrogène soient absorbées par ces tubes au cours du processus de corrosion. Une fois pré-oxydés, les tubes de Zircaloy-4 ont été segmentés en plusieurs anneaux, dont une partie a fait l'objet de diverses caractérisations. La figure VI.38 présente des micrographies obtenues à partir des anneaux de Zircaloy-4 pré-oxydés. Des dosages en hydrogène ont également été réalisés afin d'estimer la concentration en hydrogène absorbé par ces tubes au cours de leur oxydation.

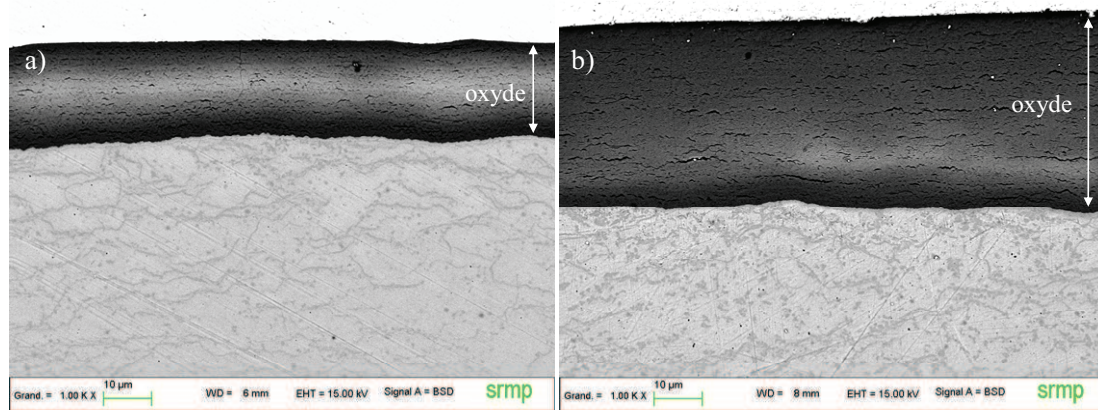


Figure VI.38 : Micrographies des tubes de Zircaloy-4 après corrosion à 415°C (cf. tableau VI.4).

- a) Tube de Zircaloy-4 référencé 584, oxydé sur 21  $\mu\text{m}$  et contenant 1745 ppm d'hydrogène
- b) Tube de Zircaloy-4 référencé U1115, oxydé sur 39  $\mu\text{m}$  et contenant 2485 ppm d'hydrogène

Une fois pré-oxydés, une partie des anneaux de Zircaloy-4 a subi un traitement thermique de dissolution. Les paramètres sélectionnés pour ce traitement ont été guidés par les prévisions du logiciel DICTRA développé par Therm-Calc. En effet, cet outil de calcul permet d'évaluer, sur la base d'une estimation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium, le couple durée/température le plus optimal afin d'obtenir, pour un temps d'expérimentation acceptable, un gradient de dissolution de l'oxygène suffisamment marqué pour être détecté par la microsonde électronique de Castaing, dont la limite de résolution est de l'ordre du micron. Le coefficient de diffusion injecté dans le logiciel a été calculé au moyen du code numérique EKINOX appliqué aux alliages de Zr oxydés à haute température. En appuyant sur la figure VI.39, sur laquelle nous constatons que le gradient de dissolution attendu est de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ , nous avons choisi de réaliser un traitement thermique de 1000 heures à 500°C. A cette température, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase  $\alpha$  est estimé à  $1,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  d'après les simulations d'EKINOX [Corvalán-Moya, 2010].

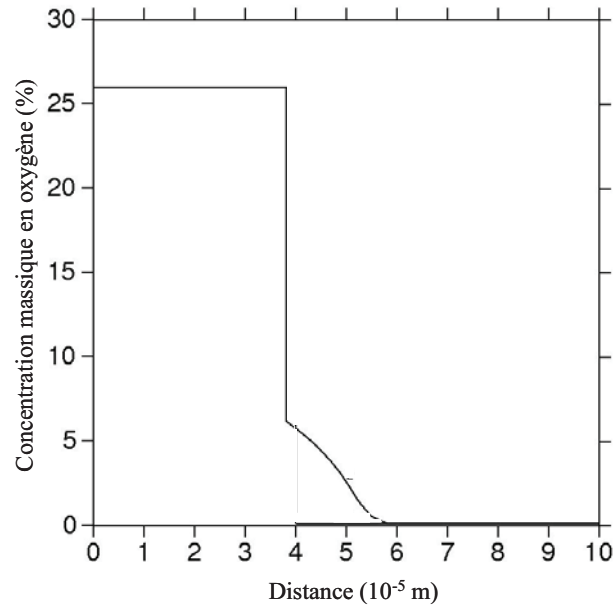


Figure VI.39 : Simulation du gradient de dissolution en oxygène dans le zirconium après un traitement thermique de 1000 heures à 500°C, d'après le code de calculs DICTRA.

Le tableau VI.4 rassemble les caractéristiques des tubes pré-oxydés ainsi que les paramètres retenus pour le traitement de dissolution.

Référence du tube	Epaisseur de l'oxyde pré-formé ( $\mu\text{m}$ )	Teneur en hydrogène (ppm mass.)	Température du traitement thermique	Durée du traitement thermique
584	21,0	1745	500°C	1000h
U1115	39,1	2485		

Tableau VI.4 : Caractéristiques des tubes pré-oxydés de Zircaloy-4 ayant subi un traitement thermique de dissolution.

Avant d'être soumis au traitement thermique de dissolution, les anneaux de Zircaloy-4 ont été préalablement scellés dans des ampoules de quartz dans lesquelles un vide primaire a été réalisé, les anneaux d'un même tube ayant été rassemblés dans une seule et même ampoule. Une fois la durée du traitement thermique atteinte, les deux ampoules ont été retirées du four en vue de subir un refroidissement à l'air. La figure VI.40 illustre le cycle thermique réalisé.

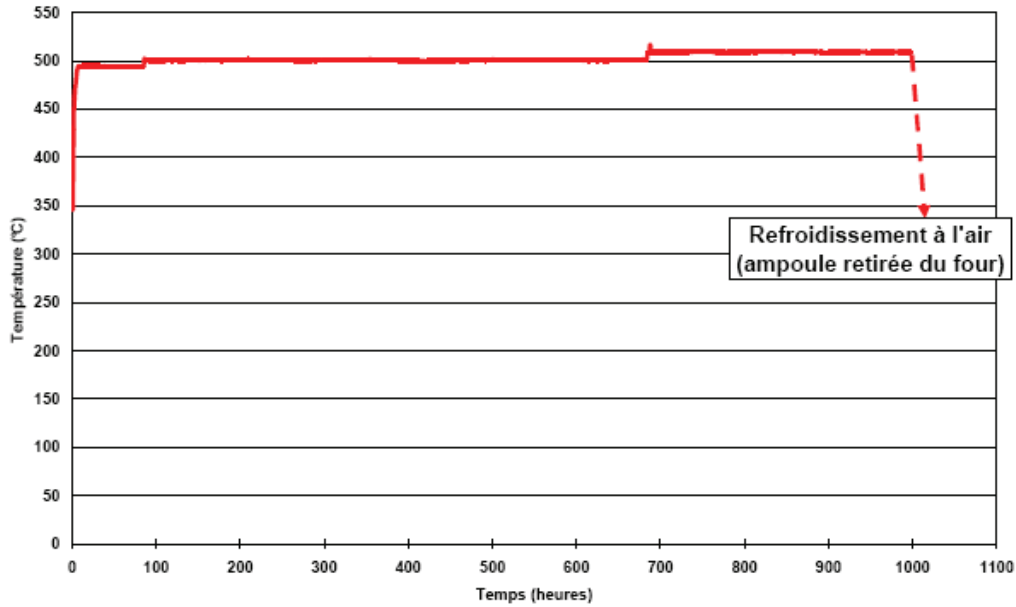


Figure VI.40 : Cycle thermique réalisé sur les tubes pré-oxydés de Zircaloy-4.

Après traitement thermique, un anneau provenant de chacun des 2 tubes a été analysé à la microsonde électronique de Castaing. Pour cela, les échantillons ont été enrobés à chaud sous pression isostatique dans de la résine conductrice. Après un polissage mécanique, ces derniers ont subi un traitement de finition par polissage mécano-chimique à l'aide d'une solution à base d'OPS, d'acide fluorhydrique et d'eau oxygénée. Les conditions opératoires choisies pour la réalisation des analyses à la microsonde ont, quant à elles, été décrites dans la partie D.5 du chapitre II.

### B.2.2 Profils de concentration en oxygène avant traitement thermique

Dans un premier temps, nous avons analysé les anneaux de Zircaloy-4 avant traitement thermique afin de vérifier que l'oxygène n'a pas ou que très peu diffusé dans le métal sous-jacent suite au traitement de pré-oxydation en autoclave. Notons que, concernant la détection de l'oxygène, l'oxydation superficielle des échantillons nécessite une correction qui s'appuie sur l'analyse d'une éprouvette témoin de concentration connue en oxygène. Une fois l'analyse de ce témoin réalisée, la surestimation liée à la couche de contamination peut être évaluée et retranchée sur les profils correspondant aux échantillons de notre étude. Les résultats obtenus à partir des anneaux hydrurés à 1745 ppm et 2485 ppm sont respectivement présentés dans les figures VI.41 et VI.42.

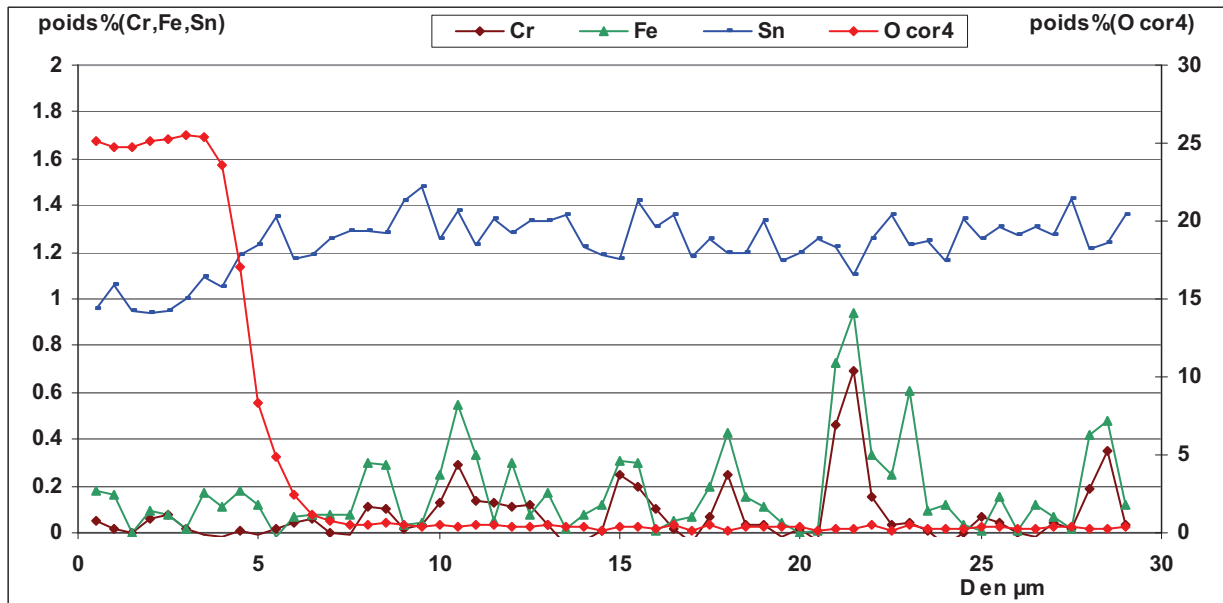


Figure VI.41 : Profils de concentration de l'anneau de Zircaloy-4 oxydé sur 21 µm et contenant 1745 ppm d'hydrogène (référéncé 584), avant traitement thermique de dissolution.

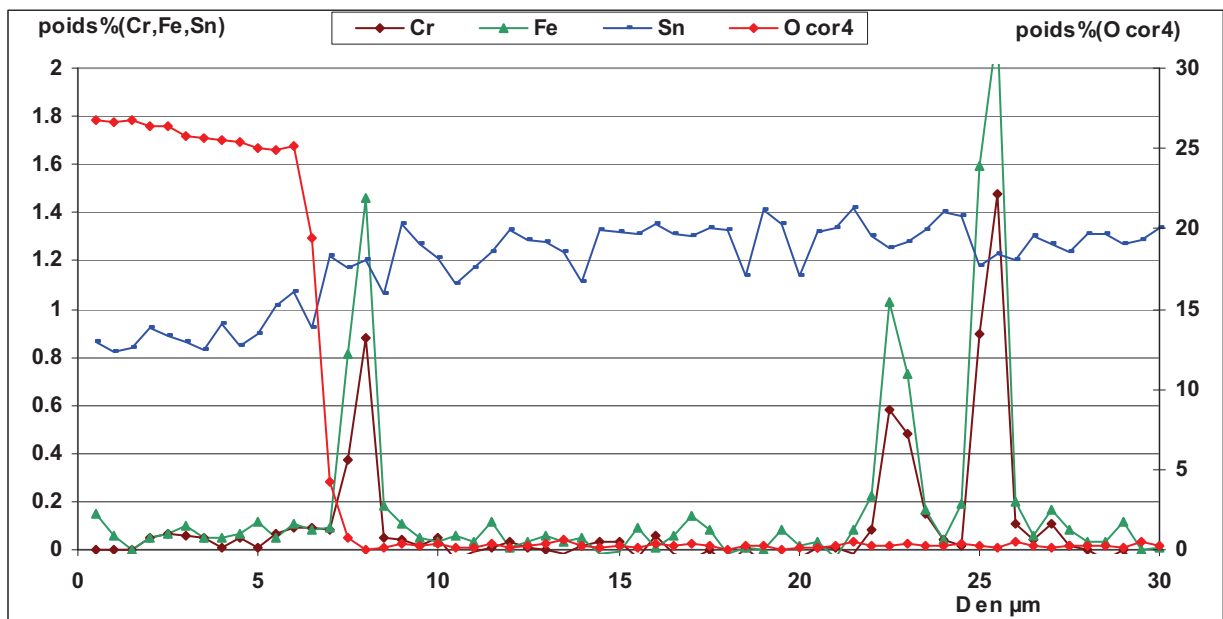


Figure VI.42 : Profils de concentration de l'anneau de Zircaloy-4 oxydé sur 39 µm et contenant 2485 ppm d'hydrogène (référéncé U1115), avant traitement thermique de dissolution.

A l'issue de ces mesures, il apparaît que l'analyse quantitative réalisée sur les éléments d'addition que sont l'étain, le fer, et le chrome, est en accord avec leurs concentrations nominales dans l'alliage que nous avons reportées dans le tableau II.4. En effet, nous retrouvons une teneur moyenne en étain de l'ordre de 1,3% massique dans la partie métallique de l'éprouvette, alors que celles du fer et du chrome restent quasi-nulles dans la matrice, excepté dans certaines zones traversées que nous pouvons supposer être des précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$ , dans lesquels les concentrations en fer sont, dans la majorité des cas, deux fois

supérieures à celles du chrome, ce qui est conforme à la stœchiométrie initiale de ces éléments.

Concernant l'analyse du profil en oxygène, nous retrouvons bien une concentration massique dans la zircone proche de 26% qui décroît fortement au passage de l'interface métal/oxyde, avant de retrouver la teneur initiale connue de l'alliage. Par ailleurs, compte tenu du faible étalement du signal en oxygène au passage de l'interface, il semble que les gradients de dissolution dans la matrice soient suffisamment faibles (inférieur à la limite de résolution spatiale de la technique pour l'anneau U1115 et de l'ordre du micron pour l'anneau 584) pour pouvoir être comparés, toutes conditions égales par ailleurs, aux gradients de dissolution obtenus après le traitement thermique de dissolution.

### B.2.3 Profils de concentration en oxygène après traitement thermique

Après le traitement thermique de dissolution de 1000 heures à 500°C, nous avons réitéré les mesures à la microsonde sur la base des mêmes conditions opératoires que précédemment, en effectuant 6 lignes d'analyse par anneau. Les figures VI.43 et VI.44 présentent respectivement les résultats obtenus sur le signal en oxygène depuis l'interface métal/oxyde jusqu'au cœur de la matrice, dans le cas des anneaux référencés 584 (21  $\mu\text{m}$ /1745 ppm) et U1115 (39  $\mu\text{m}$ /2485 ppm).

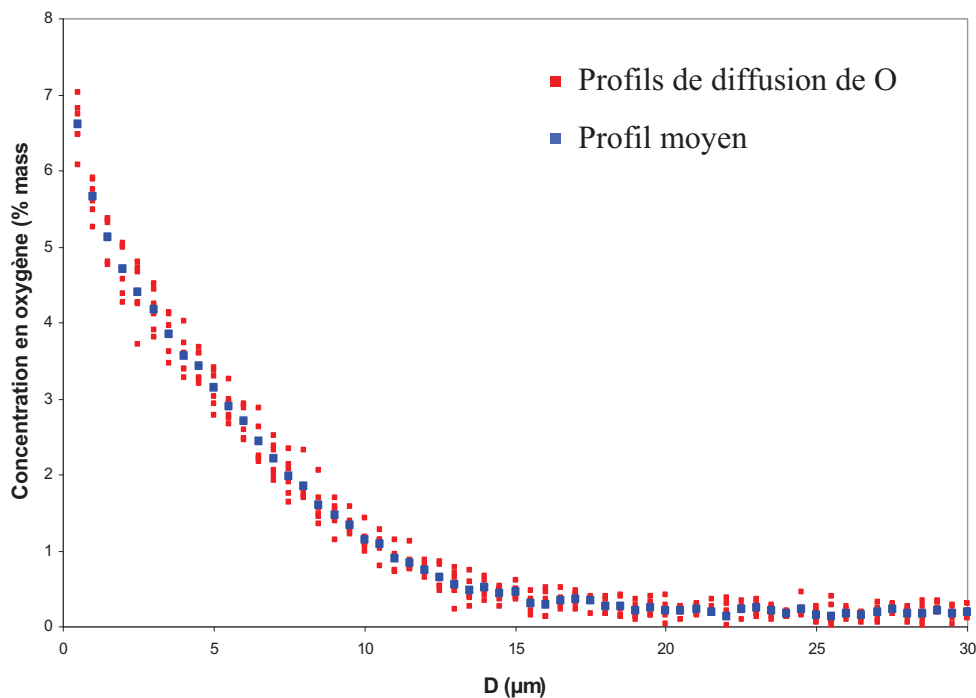


Figure VI.43 : Profils de diffusion (en rouge) de l'oxygène sur l'anneau de Zircaloy-4 oxydé sur 21  $\mu\text{m}$  et contenant 1745 ppm d'hydrogène (584), depuis l'interface métal/oxyde, après traitement thermique de dissolution. Le profil moyen est indiqué en bleu.

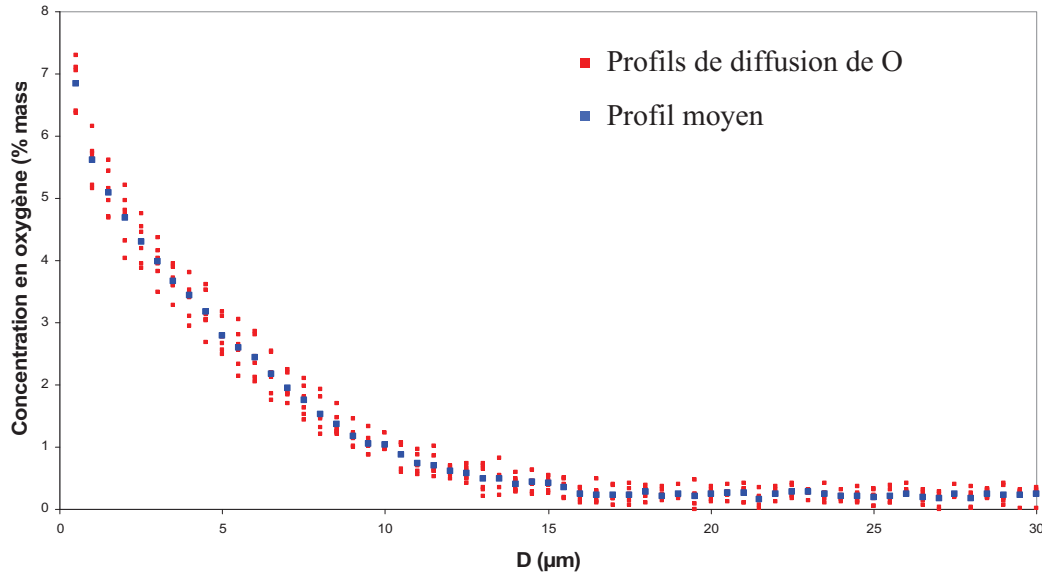


Figure VI.44 : Profils de diffusion (en rouge) de l'oxygène sur l'anneau de Zircaloy-4 oxydé sur  $39\ \mu\text{m}$  et contenant  $2485\ \text{ppm}$  d'hydrogène (U1115), depuis l'interface métal/oxyde, après traitement thermique de dissolution. Le profil moyen est indiqué en bleu.

Tout d'abord, notons qu'au sein d'un même anneau, la dispersion des profils est suffisamment faible pour pouvoir effectuer une comparaison satisfaisante entre les deux matériaux. Le tableau VI.5 rassemble les concentrations en oxygène mesurées dans les deux cas loin de l'interface métal/oxyde, ainsi que l'écart-type lié à ces analyses. Ces valeurs indiquent, compte tenu de leur écart-type, que dans la matrice métallique, loin du gradient de dissolution, nous retrouvons des concentrations proches de la teneur nominale en oxygène de l'alliage (0,13%).

(% en masse)	Anneau référencé 584 ( $21\ \mu\text{m}/1745\ \text{ppm}$ )	Anneau référencé U1115 ( $39\ \mu\text{m}/2485\ \text{ppm}$ )
Moyenne	0,18	0,23
Ecart type	0,05	0,06

Tableau VI.5 : Concentrations massiques en oxygène mesurées loin de l'interface métal/oxyde, dans le cas des anneaux contenant  $1745\ \text{ppm}$  d'hydrogène (584) et  $2485\ \text{ppm}$  d'hydrogène (U1115).

La figure VI.45 compare sur un même graphique la moyenne des 6 profils obtenus à partir de chacun des deux anneaux. Dans un premier temps, nous pouvons constater que les estimations faites à partir du logiciel DICTRA sont conformes puisque nous observons un gradient de dissolution proche des  $20\ \mu\text{m}$ . En revanche, la superposition parfaite de ces profils nous permet d'ores et déjà de conclure sur l'absence d'impact d'une variation de quantité d'hydrures sur le gradient de diffusion de l'oxygène dans le domaine étudié  $1750\text{-}2500\ \text{ppm}$ . Nous avons ajusté ces profils à l'aide de la deuxième loi de Fick utilisée dans le cas d'un milieu semi-infini pour estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène à  $500^\circ\text{C}$ . Les valeurs ainsi calculées sont de  $6,2 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2/\text{s}$  dans le cas de la matrice hydrurée à  $1745\ \text{ppm}$  et de  $8,2 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2/\text{s}$  dans le cas de l'alliage hydruré à  $2485\ \text{ppm}$ . Nous pouvons comparer ces

valeurs aux données disponibles dans la littérature, en particulier en s'appuyant sur la moyenne des coefficients de diffusion estimés à 500°C dans la partie C.1 du chapitre I, et qui est de  $2,4 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s (cf. tableau I.2). Le rapport 4 qui sépare ces deux estimations ainsi que la différence de gradient de dissolution visible sur la figure VI.45 laissent penser que les hydrures favoriseraient la diffusion de l'oxygène dans la matrice, résultat que l'on peut corrélérer à la présence du sous-oxyde Zr<sub>3</sub>O lorsque l'alliage est massivement hydruré. Il serait notamment intéressant de confirmer cette conclusion à partir d'un film d'oxyde formé dans les mêmes conditions mais dans un milieu oxydant dépourvu d'hydrogène (sous oxygène, par exemple).

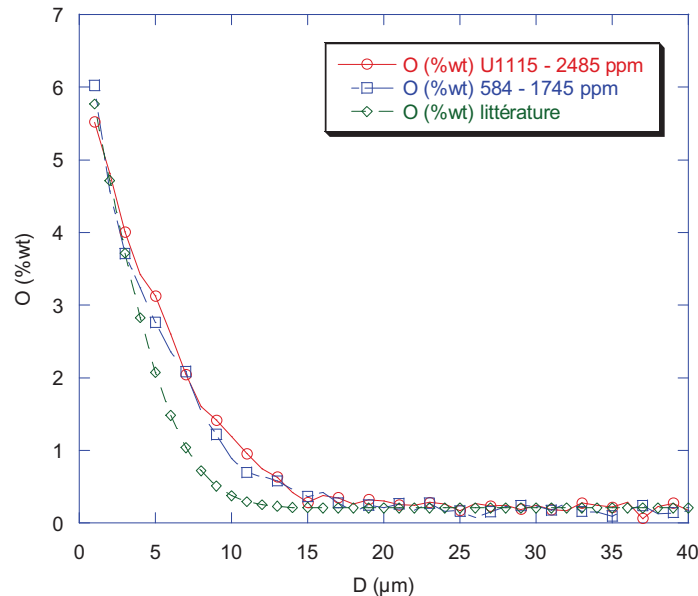


Figure VI.45 : Comparaison des gradients de dissolution en oxygène dans une matrice de Zircaloy-4 hydrurée à 2485 ppm (profil rouge) et hydrurée à 1745 ppm (profil bleu) au cours d'un traitement de dissolution de 1000 h à 500°C et comparaison avec le gradient issu du coefficient de diffusion de la littérature  $2,4 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s (cf. tableau I.2).

### B.3 Bilan des résultats

Les expérimentations mises en place ici ont pour objectif de déterminer l'impact des hydrures sur la dissolution de l'oxygène dans la matrice de Zircaloy-4 sous-jacente à la zircone. Pour cela, nous avons réalisé un traitement thermique de 1000h à 500°C à partir de tubes pré-oxydés de Zircaloy-4 ayant absorbé de très fortes quantités d'hydrogène (1745 et 2485 ppm). Après des analyses quantitatives à la microsonde de Castaing, il apparaît qu'en présence d'hydrures dans la gamme étudiée 1750-2500 ppm, le gradient de dissolution de l'oxygène dans l'alliage est similaire. Nous estimons que le coefficient de diffusion de l'oxygène à 500°C dans  $\alpha$ -Zr contenant entre 1750 et 2500 ppm d'hydrogène est de l'ordre de  $7,2 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s. On notera que cette valeur est cependant légèrement supérieure à celles issues de la littérature en l'absence d'hydrogène.

La partie suivante s'intéresse à l'impact de ces hydrures, non plus sur la diffusion de l'oxygène dans le métal mais sur sa diffusion dans la zircone. A cette fin, nous avons réalisé une campagne de marquage isotopique en oxygène 18 à partir de coupons pré-hydrurés de

Zircaloy-4 que nous avons pré-corrodés à différents stades d'avancement, en pré-transition ainsi qu'en post-transition.

## Partie C : Impact des hydrures sur la diffusion de l'oxygène dans la zircone

### C.1 Profils de concentration en oxygène 18 dans la zircone pré-transitoire par SIMS

Les essais d'échanges isotopiques en oxygène 18 entrepris pour répondre à cette problématique ont été réalisés dans un autoclave 1L à 360°C et 18,7 MPa, conformément aux conditions expérimentales présentées dans le chapitre II. En revanche, pour des raisons de coûts, nous avons opté pour une solution mixte  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  contenant 20% d'oxygène 18 et 80% d'oxygène 16, avant d'y ajouter les sels de lithine et d'acide borique constitutifs du milieu primaire. Dans le cas de l'oxyde pré-transitoire, quatre temps d'exposition ont été retenus :

- deux temps courts de 6h et 24h afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène 18 ;
- deux temps longs de 14j et 28j afin d'identifier les mécanismes d'oxydation et de diffusion.

Les caractéristiques des différents échantillons testés sont rapportées dans le tableau VI.6. Notons que pour des raisons de reproductibilité, nous avons choisi d'utiliser des éprouvettes pré-hydrurées par voie cathodique contenant des teneurs équivalentes en hydrogène pour la réalisation des échanges isotopiques en oxygène 18.

Echantillon	[H] (ppm mass.)	Durée d'oxydation (jours)	X ( $\mu\text{m}$ )	Domaine cinétique	Durée d'échange isotopique	X ( $\mu\text{m}$ )
Z1	20	28	1,26	pre transition	6 h	1,26
Z2		28	1,26		24 h	1,26
Z3		28	1,29		14 j	1,31
Z4		28	1,29		28 j	1,32
ZH1	310	14	1,22		6 h	1,22
ZH2	310	14	1,22		24 h	1,22
ZH3	270	14	1,2		14 j	1,6
ZH4	270	14	1,2		28 j	1,79

Tableau VI.6 : Caractéristiques des éprouvettes pré-transitoires ré-oxydées en  $H_2^{18}O$ .

Par la suite, les éprouvettes ont été analysées au SIMS en mode basse résolution. Toutefois, la solution d' $H_2^{18}O$  ne contenant que 20% d'oxygène 18, dans le cas des espèces  $^{16}O$  et  $^{18}O$ , les profils bruts ont été recalculés en supposant une deuxième séquence d'oxydation en  $H_2^{18}O$  pur. Les formules appliquées sont les suivantes :

$$I(^{18}O)_{\text{recalc.}} = 5 \times I(^{18}O)_{\text{brut}} \quad (\text{VI.2})$$

$$I(^{16}O)_{\text{recalc.}} = I(^{16}O)_{\text{brut}} - 4 \times I(^{18}O)_{\text{brut}} \quad (\text{VI.3})$$

### C.1.1 Cas du Zircaloy-4 ré-oxydé sur des temps courts

Les profils en oxygène 18 obtenus après 6h et 24h d'échange sur les éprouvettes pré-hydrurées et référence sont présentés dans la figure VI.46 sous la forme du ratio  $^{18}\text{O}/(^{16}\text{O}+^{18}\text{O})$ , la concentration en oxygène 18 naturel (0,2%) ayant été déduite. Sur l'échelle de droite, le signal  $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$  permet d'apprécier la position et l'étalement de l'interface métal/oxyde.

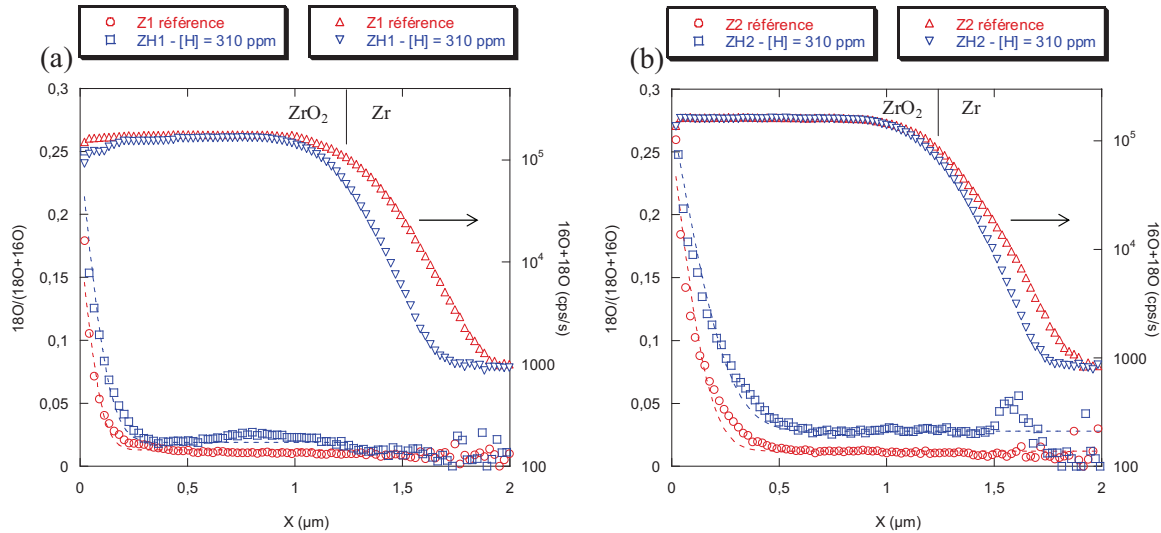


Figure VI.46 : Profils SIMS en oxygène 18 obtenus après (a) 6 heures et (b) 24 heures d'échange isotopique réalisés sur les films pré-transitoires d'oxyde formés sur les éprouvettes (Z1, Z2) référence et (ZH1, ZH2) pré-hydrurées. Le signal ( $^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$ ) est présenté sur l'échelle logarithmique de droite.

Que ce soit dans le cas des éprouvettes témoins ou pré-hydrurées, l'ensemble des courbes en oxygène 18 présente un profil diffusionnel depuis l'interface externe jusqu'à l'interface métal/oxyde. En revanche, après 6 heures d'exposition, une légère accumulation en  $^{18}\text{O}$  est visible près de l'interface interne sur l'échantillon pré-hydruré, ce qui ne semble pas être le cas sur l'échantillon non pré-hydruré. Cette observation pourrait être interprétée comme un flux accru de diffusion de l'oxygène 18 via les joints de grains de la zircone. Après 24h d'échange, ce phénomène semble conduire à une intensité plus forte du signal en  $^{18}\text{O}$  au cœur de l'oxyde formé sur l'éprouvette pré-hydrurée par rapport à l'éprouvette témoin, ce qui semble indiquer qu'une concentration plus importante d'oxygène 18 se trouve dans les joints de grains. Ce point sera discuté dans la partie A du chapitre VII dédié à l'interprétation des résultats. Par ailleurs, une estimation du coefficient de diffusion apparent de  $^{18}\text{O}$  peut être calculée à partir de la solution de la deuxième loi de Fick adaptée aux milieux semi-infinis :

$$C_s - C(x) = (C_s - C_0) \cdot \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{VI.4})$$

Avec pour conditions limites :

- $\forall t > 0$ , pour  $x = 0$ ,  $C(0,t) = C_s$
- A  $t = 0$ ,  $\forall x > 0$ ,  $C(x,0) = C_0$  avec  $C_0$  représentant la concentration en oxygène 18 loin de la zone diffusionnelle.

Les résultats de ces ajustements sont présentés sous la forme de courbes en pointillées dans la figure VI.46 ainsi que sous la forme numérique dans le tableau VI.7. Rappelons qu'il s'agit ici du coefficient de diffusion de l'oxygène 18, et qu'il correspond à celui de l'oxygène 16 s'il est corrigé d'un facteur de corrélation isotopique qui, dans le cas des structures cubiques, est compris entre 0,7 et 0,9 [Adda, 1966].

Echantillon	Durée de l'échange isotopique (h)	$D_a$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_a$ moyen (cm <sup>2</sup> /s)
Z1	6	$1,5 \cdot 10^{-15}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-15}$
Z2	24	$1,1 \cdot 10^{-15}$	
ZH1	6	$2,6 \cdot 10^{-15}$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$
ZH2	24	$2,1 \cdot 10^{-15}$	

Tableau VI.7 : Coefficients de diffusion apparents de  $^{18}\text{O}$  à 360°C, sur les couches d'oxyde pré-transitoires formées sur les éprouvettes référence et pré-hydrurées.

Les coefficients de diffusion de  $^{18}\text{O}$  présentés dans le tableau VI.7 ont été calculés pour des échantillons référence et hydrurés cathodiquement à 300 ppm d'hydrogène environ ayant été préalablement corrodés en milieu primaire de telle sorte que l'épaisseur d'oxyde préformée soit comparable et proche de 1,2  $\mu\text{m}$ . Après 6 heures et 24 heures d'échange, les coefficients de diffusion apparents de l'oxygène 18 sont du même ordre de grandeur pour les deux catégories d'échantillons et sont cohérents avec les données recensées dans la littérature [Cox, 1968]. Cependant, il apparaît que le coefficient de diffusion moyen de  $^{18}\text{O}$  est 1,8 fois plus élevé dans le cas des éprouvettes pré-hydrurées, ce qui semble en accord avec l'accélération observée sur la cinétique d'oxydation des échantillons chargés en hydrogène (cf figure V.1). Plus particulièrement, le rapport des coefficients de diffusion entre les échantillons pré-hydrurés à 300 ppm environ et les échantillons référence a été comparé au rapport des vitesses de corrosion calculées à partir de la figure V.1. Pour cela, les courbes ajustées ont été extrapolées puis dérivées. Pour une épaisseur d'oxyde de 1,2  $\mu\text{m}$ , ce rapport entre les vitesses de corrosion est de 1,6, ce qui est proche du rapport des coefficients de diffusion de  $^{18}\text{O}$  évoqué par ailleurs. Compte tenu de la proportionnalité directe reliant la vitesse de corrosion au flux de diffusion de l'oxygène à travers le film de corrosion (relation VI.5), et sachant qu'il n'y a pas de différence marquée de gradient de concentration en oxygène entre les échantillons non pré-hydrurés et pré-hydrurés, la relation VI.6 indique que l'accélération observée sur la cinétique d'oxydation des éprouvettes hydrurées est vraisemblablement due au coefficient de diffusion plus élevé de l'oxygène plutôt qu'à un plus fort gradient de concentration en oxygène qui serait lié à la concentration de lacunes au cœur de la couche d'oxyde. Finalement, ce résultat tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle la croissance de l'oxyde est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche, de la même manière que pour l'alliage de référence.

$$\frac{dX}{dt} \propto D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (\text{VI.5})$$

$$\frac{\left(\frac{dX}{dt}\right)_{1,2\mu m}^{ZH-150 ppm}}{\left(\frac{dX}{dt}\right)_{1,2\mu m}^{Z-ref}} \approx \frac{D_{1,2\mu m}^{ZH-150 ppm}}{D_{1,2\mu m}^{Z-ref}} \quad (VI.6)$$

### C.1.2 Cas du Zircaloy-4 ré-oxydé sur des temps longs

La figure VI.47 regroupe les résultats obtenus après 6h, 24h, 14j et 28j d'échange à partir des éprouvettes pré-hydrurées et référence pré-corrodées en phase pré-transitoire. Dans le cas des éprouvettes référence (figure VI.47a), l'évolution progressive de l'oxygène 18 entre 6 heures et 24 heures d'exposition semble être la conséquence d'une diffusion mixte de l'oxygène dans le volume et les joints de grains de la zircone. En revanche, le gradient linéaire de concentration visible depuis l'interface externe jusqu'à l'interface métal/oxyde observé après 14 jours d'échange semble indiquer qu'un flux stationnaire de diffusion en volume est atteint. En contrepartie, la part de diffusion aux joints de grains devient prépondérante et génère une zone d'accumulation au plus près de l'interface métal/oxyde après un temps de ré-oxydation de 28 jours. A ce stade, le nouveau film d'oxyde formé est déjà composé à 30% d'oxygène 18.

Concernant les échantillons pré-hydrurés (figure VI.47b) corrodés en phase pré-transitoire, en s'appuyant sur les résultats d'exposition sur temps courts, une diffusion plus rapide en volume et aux joints de grains de la zircone a été proposée dans le chapitre précédent. Cependant, au vu des profils obtenus après 14 et 28 jours d'échange, les éprouvettes ont probablement dépassé la transition cinétique pour ces données et un profil de diffusion préférentielle aux joints de grains est désormais observé [Chevalier, 2003]. Alors que l'oxygène s'accumule à l'interface métal/oxyde, la teneur en oxygène dans le cœur du film augmente puis se stabilise à 25%, valeur que l'on observe à l'interface externe quel que soit le temps d'échange. Finalement, après 28 jours, l'oxyde nouvellement formé à l'interface interne avec l'hydrure massif n'est composé que d'oxygène 18 (rapport unitaire d'enrichissement en oxygène 18).

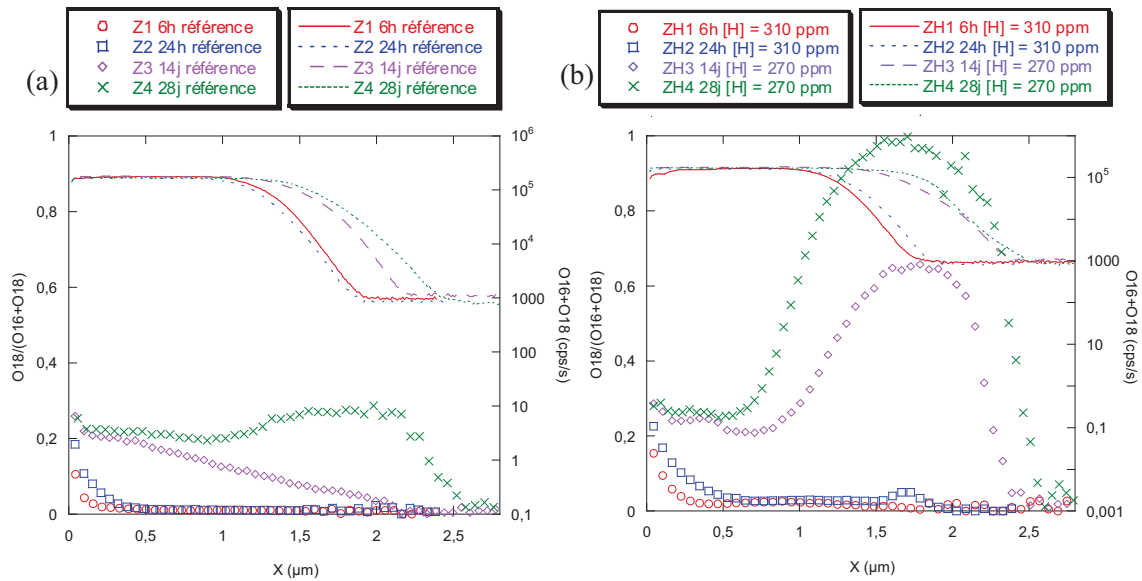


Figure VI.47 : Profils SIMS obtenus après (○) 6 heures, (□) 24 heures, (◇) 14 jours, et (x) 28 jours d'échange isotopique sur les couches d'oxyde pré-transitoires formées en milieu primaire à 360°C sur les échantillons de Zircaloy-4 (Z) référence et (ZH) pré-hydrurés. Le signal (<sup>16</sup>O+<sup>18</sup>O) est présenté sur l'échelle logarithmique de droite.

### C.1.3 Comparaison avec l'alliage Zr-1Nb pré-transitoire

Pour cet alliage étudié en phase pré-transitoire, les conditions opératoires et l'exploitation des résultats sont identiques aux cas précédents. Les temps d'échange dans le mélange H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O sont de 6 heures (temps court), 7 jours et 14 jours (temps longs), le temps court nous permettant d'estimer le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la zircone. Le tableau VI.8 indique les durées d'oxydation, les épaisseurs d'oxyde formées, ainsi que les conditions d'échange isotopique.

Echantillon	Durée d'oxydation (jours)	X (μm)	Domaine cinétique	Durée d'échange isotopique	X (μm)
Zr-1Nb	28	2,0	pré-transition	6 h	2,0
				7 j	2,1
				14 j	2,2

Tableau VI.8 : Caractéristiques des éprouvettes pré-transitoires d'alliage Zr-1Nb corrodées en milieu primaire à 360°C puis ré-oxydées en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

La figure VI.48 décrit, en pré-transition, le profil normalisé de pénétration de l'oxygène 18 en fonction de l'épaisseur d'oxyde, après 6 heures d'échange isotopique. L'ajustement de cette courbe par la fonction erreur nous permet d'en déduire le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la zircone à 360°C : il est estimé à 2.10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup>/s, ce qui est légèrement supérieur au coefficient de diffusion évalué dans les couches pré-transitoires formées sur l'alliage Zircaloy-4 dans les mêmes conditions.

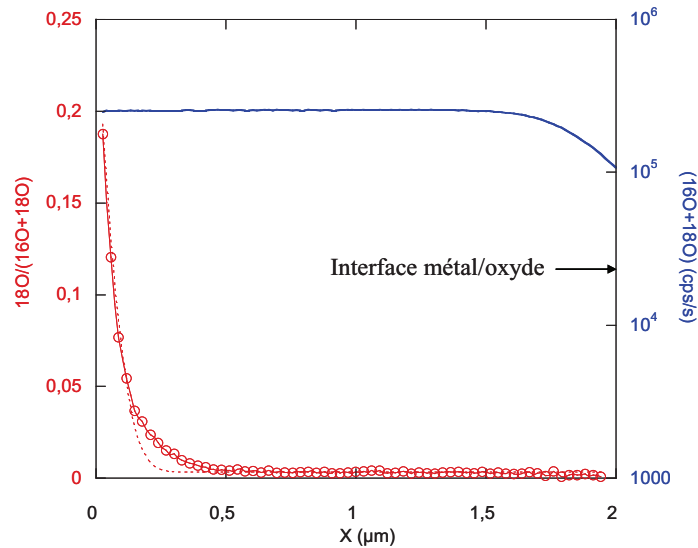


Figure VI.48 : Profil SIMS en oxygène 18 obtenu après 6 heures d'échange isotopique réalisé sur un oxyde pré-transitoire formé sur un échantillon de Zr-1Nb en milieu primaire à 360°C. Le signal ( $^{16}O+^{18}O$ ) est présenté sur l'échelle logarithmique de droite.

Les profils obtenus après les temps plus longs d'échange permettent, quant à eux, d'apporter des éléments de réponse concernant les mécanismes de diffusion et les étapes limitant la pénétration de l'oxygène. La figure VI.49 présente les évolutions du profil normalisé de l'oxygène 18 après 7 jours et 14 jours d'échange.

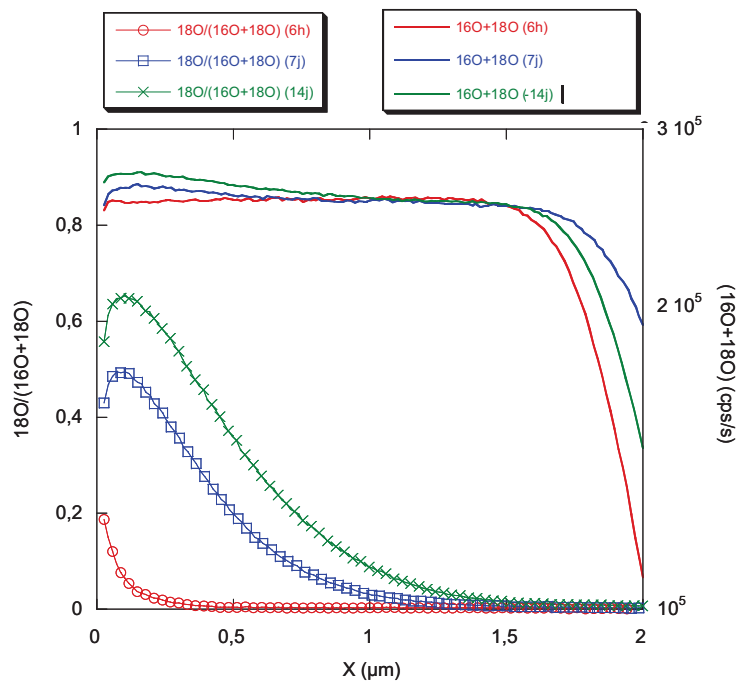


Figure VI.49 : Profils SIMS obtenus après (○) 6 heures, (□) 7 jours, et (x) 14 jours d'échange isotopique sur les couches d'oxyde pré-transitoires formées sur un échantillon de Zr-1Nb en milieu primaire à 360°C.

L'analyse de ce graphique nous permet de tirer plusieurs enseignements. Tout d'abord, les profils obtenus d'après la somme ( $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ ) révèlent une légère accumulation de cet élément près de la surface de l'échantillon, typiquement sur les 0,5 premiers microns. L'augmentation relativement lente de la teneur en oxygène 18 à l'interface externe eau/oxyde est également remarquable et tendrait à prouver qu'une réaction d'interface contrôle la concentration de cet élément dans l'oxyde. Enfin, le profil diffusionnel dans le reste de l'épaisseur montre que l'espèce migre progressivement dans la couche. Comme déjà suggéré dans la littérature [Vermoyal, 2004], si le développement de l'oxyde est effectivement interne (formation de la couche à l'interface métal/oxyde), la vitesse de corrosion de ce matériau, dépendant de l'apport de l'oxygène à l'interface métal/oxyde, semble vraisemblablement être limitée par un régime mixte de réaction d'interface et de diffusion dans la couche.

## C.2 Profils de concentration en oxygène 18 dans la zircone post-transitoire par SIMS

Le tableau VI.9 présenté ci-dessous rassemble les différentes caractéristiques des éprouvettes référence et pré-hydrurées corrodées en phase post-transitoire et qui ont été ré-oxydées en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  à 360°C et 187 bars sur des temps courts (6h, 24h) et sur des temps longs (14j, 28j). De même que précédemment, les teneurs en hydrogène initialement contenues dans les échantillons pré-hydrurés par voie cathodique (présence d'un rim quasi-massif) sont proches, et ce quel que soit le temps d'échange choisi.

Echantillon	[H] (ppm mass.)	Durée d'oxydation (jours)	X ( $\mu\text{m}$ )	Domaine cinétique	Durée d'échange isotopique	X ( $\mu\text{m}$ )
Z5	20	171	3,6	post transition	6 h	3,6
Z6		171	3,6		24 h	3,6
Z7		171	3,6		14 j	3,8
Z8		171	3,6		28 j	4,4
ZH5	630	50	3,4		6 h	3,4
ZH6	630	50	3,4		24 h	3,4
ZH7	630	50	3,4		14 j	3,6
ZH8	630	50	3,4		28 j	4,2

Tableau VI.9 : Caractéristiques des éprouvettes de Zircaloy-4 corrodées en post-transition en milieu primaire à 360°C et 187 bars puis ré-oxydées en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  dans les mêmes conditions de température et de pression.

D'après les profils de distribution en  $^{18}\text{O}$  obtenus dans le cas des échantillons référence pré-oxydés en phase post-transitoire (figure VI.50a), un gradient de diffusion est visible à l'entrée de la couche d'oxyde, alors qu'un enrichissement progressif en oxygène 18 se produit au cœur du film d'oxyde. Au-delà de cette zone d'accumulation, le profil de concentration en oxygène décroît progressivement jusqu'à l'interface interne. D'une manière générale, alors que le temps d'échange augmente, le gradient de diffusion de l'oxygène progresse à l'entrée du film (avec une concentration externe qui se stabilise à 25%), tout comme l'accumulation en oxygène. On remarque notamment que cette accumulation est située à une épaisseur de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  et qu'elle peut correspondre au passage de transition évoqué dans la partie A du chapitre III. De la même manière qu'à l'interface externe, le profil décroissant de concentration en oxygène observé dans la partie la plus interne du film progresse avec le

temps d'échange. En termes de perméabilité vis-à-vis de l'oxygène, deux sous-couches semblent donc diviser le film d'oxyde, avec une interface intermédiaire située immédiatement après la zone d'accumulation en oxygène 18. En utilisant la subdivision en 3 sous-couches évoquée pour l'hydrogène dans le cas des films post-transitoires de Zircaloy-4 (cf. partie A du chapitre IV), nous pouvons faire coïncider cette interface avec l'interface couche intermédiaire/couche interne citée lors des échanges isotopiques en D<sub>2</sub>O. Finalement, il semble que la couche interne soit limitante à la fois pour l'hydrogène mais également pour l'oxygène. Une discussion concernant les étapes limitant le processus d'oxydation de l'alliage sera proposée dans la partie A du chapitre VII.

Contrairement à l'alliage référence, aucun profil de diffusion n'est visible à l'entrée de la couche post-transitoire formée sur les échantillons pré-hydrurés (figure VI.50b). Nous observons davantage, dans le cœur du film, un plateau de concentration dont le niveau augmente avec le temps d'échange, avant de se stabiliser à 25%. Cependant, deux observations sont semblables au cas précédemment, puisque nous retrouvons un profil décroissant dans la couche la plus interne ainsi que des zones d'accumulation qui restent fixes selon la durée courte ou longue d'exposition. Plus particulièrement, nous avons identifié, à l'appui des courbes cinétiques présentées dans la partie A du chapitre V, deux épaisseurs de transition situées 1,3 et 2,6  $\mu\text{m}$  de l'interface externe. Ces dernières semblent correspondre aux zones d'enrichissement observées ici et être des lieux de piégeage de l'oxygène. Une interprétation des étapes limitant le mécanisme d'oxydation de l'alliage pré-hydruré fera également l'objet d'une discussion dans le chapitre VII.

Après comparaison des profils en oxygène 18 obtenus après 28 jours de ré-oxydation sur les éprouvettes référence et pré-hydrurées, il apparaît que l'accumulation en espèce isotopique <sup>18</sup>O est nettement plus conséquente lorsque l'oxyde est préformé sur un hydrure quasi-massif. Concernant les éprouvettes référence, cet enrichissement est inférieur à 30% quel que soit le domaine cinétique étudié (phase pré- ou post-transitoire), alors qu'il est trois fois supérieur lorsqu'elles sont initialement pré-hydrurées (de 70% pour les films les plus épais et jusqu'à 100% pour les plus minces). Cette observation contribue à valider l'hypothèse mentionnée précédemment selon laquelle des coefficients de diffusion plus élevés, que ce soit en volume ou via les courts-circuits, caractérisent les films d'oxyde formés à partir des éprouvettes pré-hydrurées.

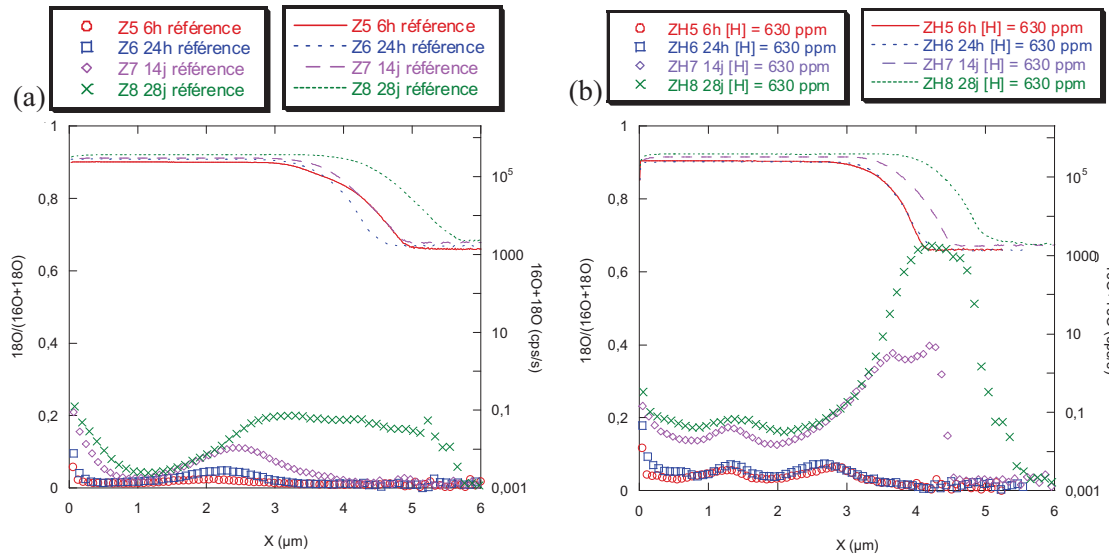


Figure VI.50 : Profils SIMS obtenus après (○) 6 heures, (□) 24 heures, (◇) 14 jours, et (x) 28 jours d'échange isotopique sur les couches d'oxyde post-transitoires formées en milieu primaire à 360°C sur les échantillons de Zircaloy-4 (Z) référence et (ZH) pré-hydrurés. Le signal ( $^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$ ) est présenté sur l'échelle logarithmique de droite.

### C.3 Bilan des résultats

Dans cette partie, nous avons choisi d'étudier la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Pour cela, une campagne de marquage isotopique en oxygène 18 a été menée à partir d'éprouvettes référence et pré-hydrurées qui ont été pré-corrodées en eau primaire au stade pré- et post-transitoires, avant d'être exposées à un milieu mixte  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  selon des durées variables, laissant ou non le temps à l'oxygène 18 d'atteindre l'interface métal/oxyde. A l'issue des résultats qui viennent d'être exposés, plusieurs enseignements ont été tirés. D'une manière générale, ces essais de marquage révèlent une pénétration de l'oxygène 18 plus rapide dans le film d'oxyde lorsque ce dernier est formé sur un hydrure quasi-massif. D'après les estimations faites à partir des échantillons pré-transitoires ré-oxydés sur temps courts, il apparaît que le coefficient de diffusion de l'oxygène y est presque deux fois supérieur. En particulier, le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène à 360°C est de  $2,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  contre  $1,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  dans le cas des éprouvettes référence. Par ailleurs, le rapport de ces deux coefficients de diffusion est comparable à celui de leur vitesse d'oxydation, ce qui semble indiquer que la diffusion de l'oxygène est également l'étape limitante dans le mécanisme d'oxydation du Zircaloy-4 hydruré. Enfin, les ré-oxydations sur temps longs mettent en évidence un enrichissement plus rapide en oxygène 18 à l'interface oxyde/métal (hydruré) et laissent penser que la part de diffusion via les courts-circuits de la zircone, notamment les joints de grains, est plus conséquente dans le cas du Zircaloy-4 hydruré.

*Chapitre VII : Vers un mécanisme  
mixte d'oxydation et de prise  
d'hydrogène des alliages de Zr*

L'ensemble des résultats expérimentaux exposé au cours des chapitres précédents est nécessaire à la compréhension des mécanismes liés à la prise d'hydrogène des alliages de Zirconium. En particulier, afin de comprendre le meilleur comportement de l'alliage Zr-1Nb et déterminer la validité de l'hypothèse liée à l'impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4, plusieurs cas sont à distinguer selon la nature de l'alliage, son niveau d'hydruration à l'instant considéré, ou bien encore son état d'avancement en terme d'oxydation.

Dans un premier temps, ce chapitre s'attachera à proposer un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène lié à la corrosion de l'alliage Zircaloy-4, en abordant séparément les stades pré-transitoire (partie A) et post-transitoire (partie B) de sa cinétique d'oxydation. L'impact de l'hydruration de la matrice sur ces mécanismes sera également détaillé. Dans un second temps, le comportement en corrosion de l'alliage Zr-1Nb sera discuté sur la base d'un mécanisme permettant d'explicitier sa moindre prise d'hydrogène au stade pré-transitoire de son oxydation (partie C). Enfin, la transposition de ces résultats en réacteur permettra d'identifier la contribution réelle des hydrures sur l'accélération "phase III" à laquelle est soumise la gaine de Zircaloy-4 (partie D).

## Partie A : Mécanismes d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 corrodé au stade pré-transitoire

### A.1 Zircaloy-4 non hydruré

Les résultats mis en évidence à partir des éprouvettes de Zircaloy-4 corrodées en eau primaire à 360°C sont les suivants :

- D'après les profils obtenus après échange H/D, le film d'oxyde pré-transitoire semble subdivisé en deux sous-couches, dont l'épaisseur de la couche la plus externe est estimée à quelques centaines de nanomètres ;
- Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous permettent de supposer une diffusion de l'hydrogène sous forme atomique non liée ;
- Pour un avancement de 1,6  $\mu\text{m}$ , la teneur globale en hydrogène contenue dans la couche d'oxyde est estimée, après analyses ERDA, à 237 ppm massiques ;
- La fraction d'hydrogène absorbée par l'alliage est de l'ordre de 12% ;
- Alors que les échanges isotopiques en deutérium font état d'une couche externe perméable vis-à-vis de l'hydrogène, le marquage isotopique en oxygène 18 indique qu'elle est vraisemblablement protectrice vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène ;
- A 360°C, les coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène et de l'oxygène dans la couche d'oxyde sont respectivement de l'ordre de  $10^{-14}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  et  $10^{-15}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , soit au moins un ordre de grandeur d'écart.

### Discussion sur les processus de transport de l'oxygène

Comme déjà évoqué dans la partie A.2 du chapitre V, il a été démontré sous vapeur d'eau que la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 en pré-transition est limitée par la diffusion de l'oxygène via un mécanisme lacunaire [Tupin, 2002] [Dali, 2007]. D'après les profils de diffusion obtenus en  $^{18}\text{O}$  par SIMS, la vitesse d'oxydation en conditions REP semble également limitée par la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde suivant un mécanisme lacunaire dans le volume des grains, avec, cependant, une légère contribution via les courts-circuits (cf. partie C du chapitre VI).

Bien que d'autres sources de courts-circuits existent (dislocations, fissures, pores) et qu'elles soient intégrées dans le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la zirconie, le manque de données sur la différence de taux de fissuration et de porosité entre le Zircaloy-4 référence et hydruré nous contraint à nous limiter, dans les mécanismes que nous allons soumettre, à la diffusion mixte de l'oxygène dans le volume et les joints de grains de la zirconie. Dans le cadre de cette modélisation, les joints de grains seront considérés comme des interfaces présentant un nombre de sites disponibles notés  $s_{jg}$  propres à chaque matériau. Finalement, l'oxygène peut occuper ces sites sous la forme  $O^{2-}-s_{jg}$  et diffuser jusqu'à l'interface métal/oxyde. Une description plus détaillée de la structure des joints de grains sera proposée dans la partie dédiée au Zircaloy-4 hydruré.

#### Discussion sur la diffusion de l'hydrogène dans la couche

Concernant le mécanisme de prise d'hydrogène de l'alliage pré-transitoire, le gradient de concentration en hydrogène visible dans la partie interne de l'oxyde, associé à la profondeur croissante de pénétration du deutérium dans cette couche avec le temps d'échange, nous conduisent à considérer que la diffusion de l'hydrogène dans cette zone réactionnelle est l'étape limitante de l'absorption de l'hydrogène dans le matériau.

D'autre part, les simulations réalisées avec le code Cast3m montrent d'un point de vue plus quantitatif que le coefficient de diffusion dans cette couche interne est compris, à 360°C, entre 2 et  $6 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s.

Réciproquement, il est également possible d'estimer un coefficient de diffusion apparent à partir des analyses quantitatives réalisées par ERDA ainsi que de la quantité intégrée dans le matériau donnée par les dosages en hydrogène. Le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène déduit de ce raisonnement donne une valeur de  $1,7 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s, ce qui est cohérent avec le résultat précédent (cf. partie A du chapitre IV).

#### Discussion sur la nature de l'espèce hydrogénée responsable de la prise d'hydrogène du Zircaloy-4

A l'appui des résultats présentés dans la partie B du chapitre IV, les analyses par spectroscopie infrarouge indiquent que l'hydrogène tend à diffuser sous forme atomique à travers la zirconie. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons reporté sur un même graphique les profils de distribution du deutérium et de l'oxygène 18 après marquage isotopique de durée égale, dans une couche d'oxyde de même épaisseur (~1,6 μm). Comme l'indique la figure VII.1, ces profils ne sont pas superposables (quel que soit le rapport d'échelle imposé). Les concentrations de ces deux espèces ne sont donc pas proportionnelles. Par conséquent, elles semblent ne pas diffuser ensemble, tout du moins dans leur majeure partie.

D'autre part, sur la base de ces essais d'échanges isotopiques, les coefficients de diffusion apparents de ces espèces sont séparés d'un ordre de grandeur, ce qui indique que l'espèce OH ne peut être l'espèce diffusante prépondérante.

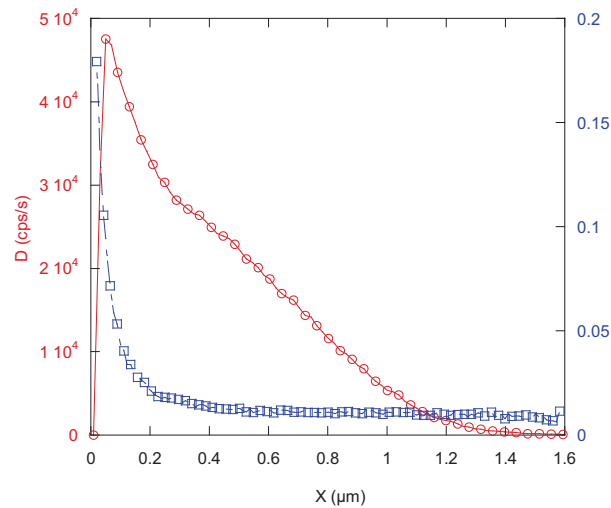


Figure VII.1 : Comparaison des profils de distribution du deutérium et de l'oxygène 18 après 6h d'échange, dans une couche d'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 corrodé 50j à 360°C en milieu primaire.

Par ailleurs, bien que la nature atomique de l'hydrogène soit ici proposée, nos résultats ne nous permettent pas de statuer sur la charge électrique de cet atome. En 1998, une équipe russe s'est intéressée à cette problématique, avec pour objectif de modéliser les mécanismes d'absorption de l'hydrogène par les alliages de zirconium au cours de leur corrosion sous vapeur d'eau à haute température. En particulier, l'auteur fait appel à deux études distinctes pour étayer son interprétation et sa modélisation [Veshchunov, 1998]. Dans l'une, K. Park fait l'hypothèse qu'au cours d'une hydrogénation de la zircone par chargement gazeux, l'hydrogène pénètre dans le substrat sous la forme atomique [Park, 1991], alors que pour C. Wagner, lorsqu'elle se produit sous vapeur d'eau, c'est sous forme protonique que se fait cette dissolution [Wagner, 1968]. Finalement, l'interprétation de [Veshchunov, 1998], celle que nous retiendrons comme hypothèse, soutient que l'hydrogène garde la même charge électrique lors de son intégration dans les joints de grains et le volume de la zircone, et ce quelle que soit la nature du milieu auquel est exposé l'alliage. Notons toutefois que cette hypothèse est avancée en condition gazeuse, et que nous en faisons ici l'extension en milieu aqueux. Par la suite, nous supposerons donc que l'hydrogène diffuse à travers la zircone sous la forme protonique  $H_i^\bullet$  dans le volume des grains et  $H^+_{-s_{jg}}$  dans les joints de grains (le formalisme d'écriture adopté s'appuie sur la notation de Kröger-Vink et est présenté ci-dessous).

### Discussion sur le lieu de réduction de l'hydrogène

Sur le plan mécanistique, la molécule d'eau adsorbée à la surface de la zircone lors de l'oxydation du matériau se dissocie et libère des protons. Deux lieux de réduction sont à prendre en considération, le premier étant la réduction du proton sous la forme de dihydrogène gazeux, et le second davantage lié à l'intégration de l'hydrogène par la matrice métallique.

D'après la littérature, nous retiendrons que la réduction du proton issue de la dissociation de la molécule d'eau sous la forme de dihydrogène gazeux est envisagée à l'interface externe [Hillner, 1964], à l'interface couche externe/couche interne [Fayette, 2006], ou bien au niveau des nombreux défauts (pores, fissures) présents dans le film d'oxyde [Cox, 1999a] [Cox, 1999b]. Finalement, nous considérerons qu'il se réduit majoritairement en surface et

potentiellement dans la couche externe relativement perméable à l'hydrogène (sous réserve d'une diffusion physiquement réalisable de l'hydrogène gazeux vers le milieu oxydant via les défauts de cette sous-couche), cette réduction se faisant en captant les électrons produits à l'interface interne lors de l'oxydation du métal de base. Soulignons enfin que les protons adsorbés formés à la surface par dissociation de la molécule d'eau diffusent probablement superficiellement dans la couche externe, couche a priori plus défectueuse en termes de courts-circuits et en tout état de cause plus perméable à l'hydrogène que la couche interne. D'autre part, une proportion minoritaire de protons intègre les sites disponibles aux joints de grains et les sites interstitiels du réseau de zirconium sous la forme respective  $H^+_{-s_{jg}}$  et  $H_i^\bullet$  puis diffuse vers l'interface métal/oxyde. Cette compétition entre les deux réactions (réduction-recombinaison sous forme d'hydrogène gazeux/intégration-diffusion dans le réseau cristallin) détermine la fraction d'hydrogène absorbée par le matériau. En l'occurrence, les dosages par fusion que nous avons réalisés indiquent que cette FHA est de l'ordre de 12% pour un oxyde d'environ 1,6  $\mu\text{m}$ , valeur en accord avec d'autres études [Fayette, 2006].

La deuxième problématique en lien avec la réduction du proton concerne le devenir de l'hydrogène incorporé dans l'oxyde et son intégration par le substrat métallique. A ce sujet, G. Lelièvre a montré expérimentalement, à l'aide de cartographies obtenues par SIMS, que les phases de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  sont des zones d'accumulation de cet élément donc des ponts à hydrogène et qu'*a priori*, ce dernier se réduit préférentiellement à leur surface avant de migrer vers le métal (cf. partie D du chapitre I) [Lelièvre, 1998]. Par la suite, dans les mécanismes proposés pour le Zircaloy-4 pré- et post-transitoires, nous envisagerons donc le passage intermédiaire de l'hydrogène dans les sites interstitiels de ces précipités avant d'occuper les sites interstitiels du métal. En revanche, n'ayant pas étudié l'impact des phases de Laves sur la prise d'hydrogène dans le cas d'une matrice hydrurée, nous n'en tiendrons pas compte pour le Zircaloy-4 pré-hydruré.

Finalement, sur la base des résultats exposés précédemment ainsi que des hypothèses envisagées, nous allons soumettre un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène de l'alliage Zircaloy-4 pré-transitoire, dont l'illustration s'appuiera en partie sur la microstructure de la zirconite proposée par [Motta, 2005].

### Proposition d'un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-transitoire

Le mécanisme réactionnel proposé est détaillé dans la notation de Kröger-Vink et illustré dans la figure VII.2. Les interfaces ainsi que les différentes étapes élémentaires qui composent ce mécanisme y sont indiquées. Par ailleurs, nous utiliserons le même formalisme d'écriture suivant pour l'ensemble des mécanismes proposés dans ce chapitre :

#### 1) Nature des espèces introduites

Zr	zirconium
H <sub>2</sub> O	molécule d'eau
$\overline{H_2}$	dihydrogène gazeux
O <sub>o</sub>	oxygène en position normale dans le réseau considéré
V <sub>o</sub> <sup>..</sup>	lacune d'oxygène dans le réseau considéré
O <sup>2-</sup>	oxygène anionique (associé au transport dans les joints de grains)
H <sub>i</sub>	hydrogène en position interstitielle dans le réseau considéré

$H_i$  proton en position interstitielle dans le réseau considéré  
 $H^+$  proton (associé au transport rapide dans les couches d'oxyde poreuses et au transport dans les joints de grains)

### 2) Notation des sites introduits

Lorsque le transport d'une espèce X est associé à un site, elle sera notée « X-site » avec :  
 s site d'adsorption disponible à la surface de la zircone ou dans la couche poreuse  
 $s_{\text{fissure}}$  site associé à la diffusion superficielle dans les fissures de la couche d'oxyde  
 $s_{\text{jg}}$  site permettant le transport des espèces via les joints de grains du réseau considéré

### 3) Notation des indices affectés aux espèces ou aux sites

Les indices suivants permettent d'identifier la phase dans laquelle s'effectue le transport de l'espèce ou du site considéré :

Zr	ou métal
ZrH <sub>1,66</sub>	hydrure $\delta$
ZrH <sub>2</sub>	hydrure $\epsilon$
Zr(Fe,Cr) <sub>2</sub>	précipités de l'alliage Zircaloy-4
Zr <sub>3</sub> O	sous-oxyde
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pentoxyde de niobium (pour l'alliage Zr-1Nb)
ZrO <sub>2</sub>	zircone (lorsque la distinction des sous-couches n'est pas nécessaire)
ZrO <sub>2</sub> -ext(erne)	partie externe de la couche d'oxyde
ZrO <sub>2</sub> -intermédiaire	partie intermédiaire de la couche d'oxyde
ZrO <sub>2</sub> -int(erne)	partie interne de la couche d'oxyde
ZrO <sub>2</sub> -surface	extrême surface la couche d'oxyde (Zr-1Nb)
ZrO <sub>2</sub> -volume	volume de la zircone (par opposition à l'extrême surface - Zr-1Nb)

Remarque : Dans le mécanisme qui suit, l'absence d'indice signifie, par défaut, que l'espèce (ou le site) considéré se trouve dans la zircone ZrO<sub>2</sub>.

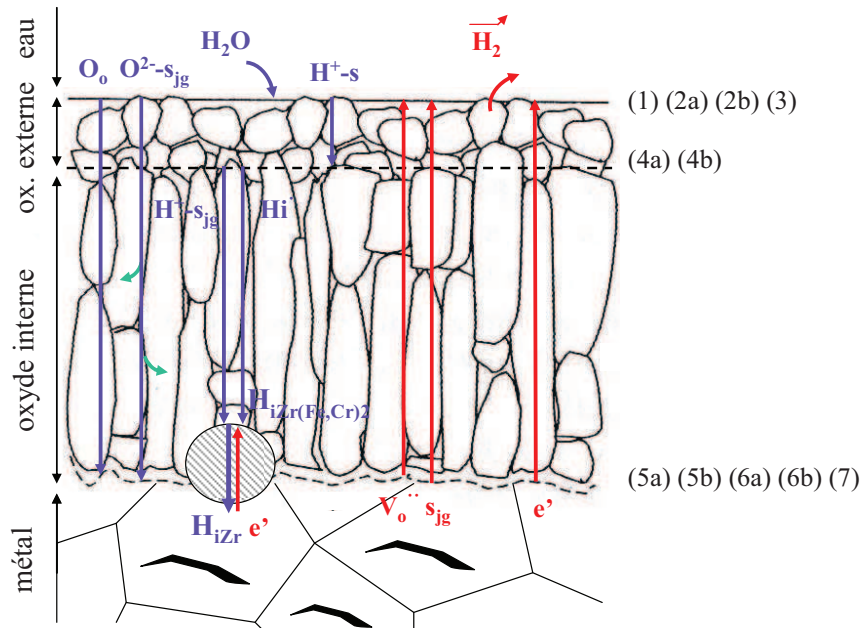
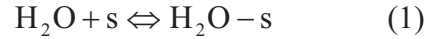


Figure VII.2 : Mécanisme d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-transitoire.

**A l'interface eau/oxyde :**

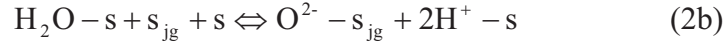
- Adsorption de la molécule d'eau en surface de l'oxyde



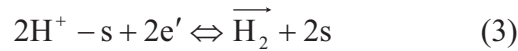
- Réaction des molécules d'eau adsorbées avec les lacunes d'oxygène



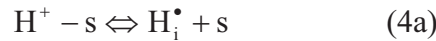
- Dissociation de la molécule d'eau adsorbée et intégration de l'oxygène anionique dans les joints de grains de  $\text{ZrO}_2$



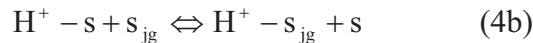
- Réduction de l'hydrogène en surface

**Diffusion superficielle de  $\text{H}^+$ -s dans la couche externe****A l'interface oxyde externe/oxyde interne :**

- Passage de l'hydrogène dans les sites interstitiels de la zirconite



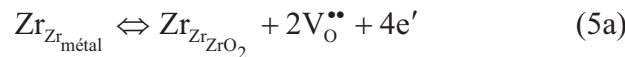
- Passage de l'hydrogène dans les joints de grains de la zirconite

**Diffusion de l'hydrogène dans le réseau interstitiel et les joints de grains de la zirconite jusqu'à l'interface interne****Diffusion de l'oxygène via les lacunes et les joints de grains de la zirconite, jusqu'à l'interface interne et transport de l'oxygène des joints de grains vers le volume**

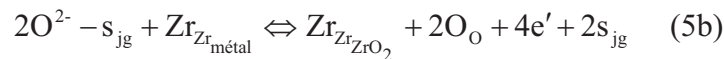
Ce transfert de l'oxygène du joint de grains vers le grain traduit la diffusion latérale exprimée dans le système d'équations issues de la 2<sup>e</sup> loi de Fick régissant la diffusion mixte joint de grains/volume et résolu analytiquement par Whipple dans le cas d'un système 2D.

**A l'interface oxyde/métal :**

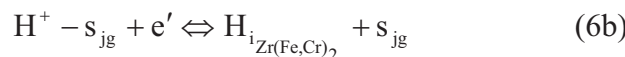
- Oxydation du métal à l'aplomb des grains



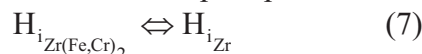
- Oxydation du métal à l'aplomb des joints de grains



- Réduction de l'hydrogène à la surface des précipités  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$

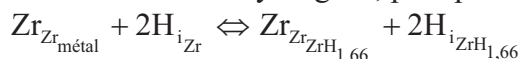


- Passage de l'hydrogène interstitiel des précipités au substrat métallique

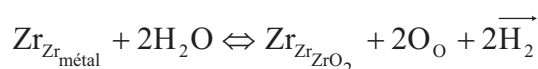


#### Dans le métal :

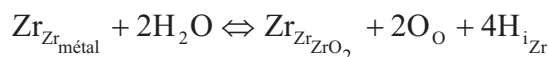
- Au-delà de la limite de solubilité de l'hydrogène, précipitation des hydrures  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub>



Dans le cas d'une oxydation associée à la libération d'hydrogène, la combinaison linéaire 2(1) + (2a) + (2b) + 2(3) + 1/2(5a) + 1/2(5b) nous permet d'établir la réaction globale :



En revanche, si l'oxydation du métal est associée à l'absorption d'hydrogène, la combinaison 2(1) + (2a) + (2b) + 2(4a) + 2(4b) + 1/2(5a) + 1/2(5b) + 2(6a) + 2(6b) + 4(7) nous conduit à la réaction globale :



Compte tenu de la discussion précédente sur les étapes limitantes des vitesses d'oxydation et d'absorption de l'hydrogène, il est possible, en supposant un régime pseudo-stationnaire et l'existence d'une étape limitante pour chaque processus considéré, de proposer des expressions de vitesse d'oxydation et de prise d'hydrogène en considérant, d'une part, les étapes de réaction d'interface à l'équilibre et d'autre part, les concentrations à l'interface de consommation de l'espèce diffusante négligeables par rapport aux concentrations à l'interface de production. Enfin à partir de ces expressions de vitesse, et en identifiant les paramètres accessibles dont elles dépendent, il serait intéressant de mettre en place des expériences permettant de valider l'ensemble des mécanismes que nous proposons dans ce chapitre.

## A.2 Zircaloy-4 hydruré

Dans le cas du Zircaloy-4 pré-hydruré par voie cathodique (présence d'un rim quasi-massif en surface) puis corrodé en phase pré-transitoire dans les mêmes conditions que l'alliage référence (milieu primaire à 360°C), les résultats mis en évidence sont quelque peu différents. Nous avons en effet identifié les points suivants :

- La cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 pré-hydruré est plus rapide que celle de l'alliage référence : les échanges isotopiques en oxygène 18 nous ont permis d'estimer, à 360°C, un coefficient de diffusion apparent de l'oxygène deux fois plus important, de l'ordre de  $2,4 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s, dont une part conséquente est attribuée au transport de l'oxygène via les joints de grains ;
- Les profils d'hydrogène et de deutérium révèlent également, dans ce cas, une structure bicouche du film de zircone ;
- L'oxydation en D<sub>2</sub>O pur d'échantillons pré-hydrurés indique qu'une concentration importante de deutérium provenant du milieu oxydant est absorbée dans la couche d'oxyde comparativement au matériau non pré-hydruré ;
- L'absence d'espèces OH est supposée. En effet, la quantité insuffisante de spectres FTIR analysés ne nous permet pas de statuer sur la présence des hydroxydes. En

revanche, leur allure analogue à celle du Zircaloy-4 référence nous laisse penser que l'hydrogène conserve le même mode de transport ;

- La présence du sous-oxyde  $Zr_3O$  sous la forme de grains équiaxes entre  $ZrO_2$  et  $ZrH_{1,66}$  est identifiée ; son épaisseur est estimée à 200 nm dans le cas d'un film de zircone de 1,3  $\mu m$  ;
- La fraction de zircone quadratique est vraisemblablement moins importante dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage pré-hydruré, sachant que ce point a été étudié au moyen de la micro-diffraction à partir de films post-transitoires de Zircaloy-4 pré-hydruré ;
- Au cours de l'oxydation, l'hydrogène issu de l'hydrure semble rester principalement dans cette phase ; nous considérerons donc par la suite qu'il n'est relâché ni vers la couche d'oxyde, ni vers le milieu oxydant ;
- L'accumulation progressive de cet hydrogène dans la phase hydrurée se traduit vraisemblablement par la transformation progressive de la phase  $\delta$ - $ZrH_{1,66}$  en hydrure  $\varepsilon$ - $ZrH_2$ , comme l'ont montré les analyses de micro-diffraction en post-transition ;
- Après oxydation, l'observation d'hydrures dispersés dans le cœur du métal met en évidence une dissolution partielle de l'hydrure initial de surface.

#### Discussion sur l'origine de la microstructure des couches d'oxyde formées sur le Zircaloy-4 hydruré

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les observations au MET ainsi que les analyses en  $\mu$ -DRX ont révélé la présence d'un sous-oxyde entre l'hydrure massif et la zircone. Cette phase ne représentant qu'une étape intermédiaire dans le processus d'oxydation de l'hydrure, sa formation n'apparaîtra pas dans la réaction bilan. En revanche, sa présence indique que sa formation à la surface de l'hydrure est plus favorable que celle de la zircone. Le calcul du rapport de Pilling et Bedworth (RPB) peut en attester. En effet, à l'aide des données de masse volumique correspondant aux fiches JCPDS des phases ainsi indexées ( $ZrH_{1,66}$ ,  $ZrO_2$ , et  $Zr_3O$ ), nous calculons un RPB de 0,96 dans le premier cas ( $ZrH_2/Zr_3O$ ) contre 1,45 dans l'autre ( $ZrO_2/ZrH_2$ ). Cela signifie que les contraintes de compression générées à l'interface hydrure/ $Zr_3O$  sont plus faibles que dans le cas  $ZrH_2/ZrO_2$ , situation souhaitable compte tenu de la nature fragile de l'hydrure massif et de sa faible aptitude à accommoder les contraintes. Néanmoins, la présence en faible proportion du sous-oxyde n'est pas exclue sur l'alliage référence (elle a d'ailleurs été observée par d'autres auteurs [Yilmazbayhan, 2006]) mais elle reste négligeable comparée à celle que l'on relève sur le Zircaloy-4 hydruré. Ceci indique cependant que, conformément à l'hypothèse avancée par [Blat, 2000], la précipitation massive d'hydrures semble bien modifier la nucléation des cristallites de zircone.

D'autre part, au cours de l'oxydation pré-transitoire, la zircone croît sur une matrice  $Zr_3O$  plus fragile que Zr à RPB équivalent ( $ZrO_2/Zr = 1,56$  et  $ZrO_2/Zr_3O = 1,51$ ), ce qui pourrait expliquer une densité plus forte de microfissures dans l'oxyde formé sur l'alliage pré-hydruré, observation cohérente avec d'autres études [Blat, 2000] [Fayette, 2003] [Fayette, 2004]. Finalement, d'après les résultats des essais d'oxydation en  $D_2O$  pur sur matrice hydrurée, il semble que l'ensemble de ces défauts favorise une accumulation plus importante d'hydrogène dans l'oxyde provenant du milieu oxydant. En se référant à plusieurs publications de la littérature [Barberis, 1995], cette accumulation pourrait avantager la transformation allotropique  $\beta$ - $ZrO_2 \rightarrow \alpha$ - $ZrO_2$  et justifier de ce fait la moindre proportion de quadratique sur ces échantillons. Une telle déstabilisation de la phase  $\beta$ - $ZrO_2$  en présence d'hydrogène avait auparavant été suggérée par [Kim, 1994] dans le cadre d'un relâchement des contraintes de compression dans l'oxyde par les hydrures sous-jacents.

Parallèlement à l'oxydation, nous supposons que l'hydrogène libéré par l'hydrure massif en cours de consommation retourne dans cette phase, comble les sites interstitiels inoccupés et engendre *in fine* la transformation de phase des hydrures  $\delta$  en hydrures  $\epsilon$ . La lecture du diagramme ternaire Zr-O-H à 700°C présenté dans la figure I.6 nous laisse d'ailleurs supposer qu'au-delà de la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase  $\delta$ , l'apparition des hydrures  $\epsilon$  est favorisée.

### Discussion sur les mécanismes d'oxydation du Zircaloy-4 hydruré

D'un point de vue cinétique, nous avons mis en évidence une vitesse d'oxydation presque deux fois plus rapide du Zircaloy-4 à l'état hydruré par rapport à l'alliage référence. Sur ce point, nous rejoignons les conclusions de plusieurs autres auteurs [Kim, 1994] [Oskarsson, 2001] [Blat, 1996]. Or, comme nous l'avons précédemment évoqué (partie C du chapitre VI), le rapport de ces vitesses est voisin du rapport des coefficients de diffusion apparents de l'oxygène déterminés à partir des essais de marquage isotopique en oxygène 18. Ce résultat suggère donc que l'écart de vitesse constaté n'est imputable qu'à la seule différence des coefficients de diffusion apparents de l'oxygène entre le Zircaloy-4 hydruré et référence, signe que les propriétés de la couche barrière sont bien modifiées par la présence des hydrures (hypothèse avancée par [Blat, 2000]).

Afin d'en comprendre l'origine, il est nécessaire de rappeler les résultats obtenus lors des échanges en oxygène 18 réalisés sur les éprouvettes vierges et pré-hydrurées (cf. partie C du chapitre VI). Notamment, après 14 jours d'exposition, alors que le profil d'oxygène 18 est linéaire sur toute l'épaisseur du film d'oxyde référence, sa proportion sur l'échantillon pré-hydruré augmente considérablement près de l'interface hydrure/oxyde (figure VII.3). De plus, dans le reste de l'épaisseur, le gradient de concentration tend à s'estomper et le niveau de concentration en oxygène 18 semble être relativement uniforme et sensiblement égal à la concentration en surface (environ 25-30%), ceci traduisant une homogénéisation progressive de l'oxygène due à la diffusion de cet élément présent dans les joints de grains vers le volume des grains.

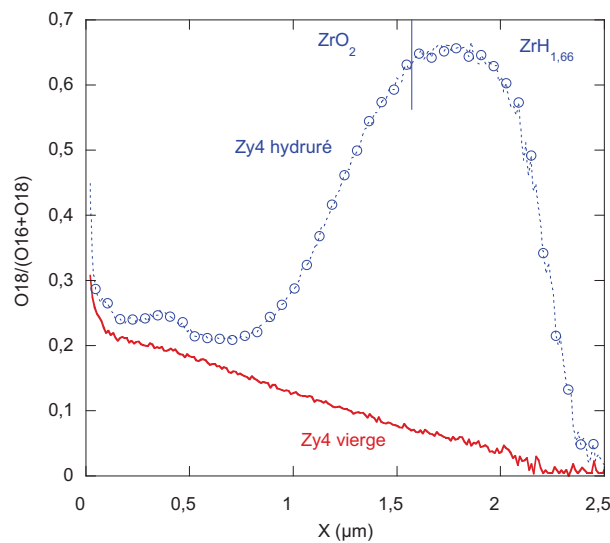


Figure VII.3 : Evolution du profil normalisé de l'oxygène 18 après 14 jours d'échange sur les films pré-transitoires de Zircaloy-4 vierge et hydruré préalablement corrodés respectivement 28j et 14j à 360°C en milieu primaire.

Pour expliquer ce contraste marqué illustré par la figure VII.3, nous proposons de considérer que les joints de grains ont des propriétés de transport qui diffèrent d'un matériau à l'autre. Plus spécifiquement, nous pouvons supposer dans le cas des éprouvettes pré-hydrurées, pour lesquelles la migration de l'oxygène via les courts-circuits de la zirconite semble nettement plus importante et plus rapide, que l'espace intergranulaire entre les colonnes de  $ZrO_2$  est plus large que celui des éprouvettes référence. Cette idée peut être étayée par les deux exemples suivants issus de la littérature.

Les figures VII.4 et VII.5 montrent, respectivement, l'arrangement atomique dans un joint de flexion symétrique autour de  $[001]$  pour différents angles de désorientation entre deux grains adjacents [Sainfort, 1984], et la différence de structure atomique entre un joint singulier ( $\Sigma 11\{113\}$ ) et un joint général ( $\Sigma 11\{332\}$ ) [Priester, 2009].

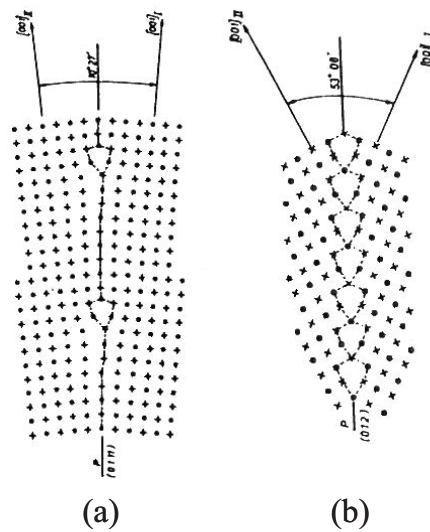


Figure VII.4 : Arrangement atomique dans des joints de flexion symétriques autour de  $[001]$  dans le cas (a) d'une faible désorientation ou (b) d'une forte désorientation et une forte densité de sites en coïncidence. Extrait de [Sainfort, 1984].

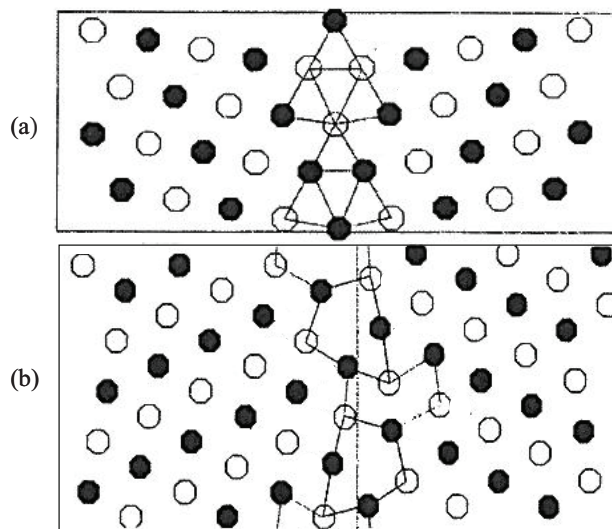


Figure VII.5 : Structure atomique (a) d'un joint de grains singulier  $\Sigma 11\{113\}$  et (b) d'un joint de grains général  $\Sigma 11\{332\}$ . Extrait de [Priester, 2009].

Les deux figures précédentes mettent clairement en évidence les variations d'espace interatomique lors de l'accolement de deux grains pour différents types de joints. Finalement, dans le cas du Zircaloy-4 hydruré, nous ferons l'hypothèse que les joints de grains de l'oxyde sont des joints généraux, présentant de larges espaces intergranulaires et de nombreux sites disponibles permettant une migration plus rapide des espèces. A l'inverse, pour le Zircaloy-4 référence, l'espace interatomique dans le joint serait plus restreint et le nombre de sites disponibles plus réduit en raison, soit d'une plus faible désorientation, soit d'une meilleure cohérence d'un point de vue cristallographique entre les grains adjacents. Dans ce cas, la structure des joints de grains se rapprocherait davantage de celle des joints singuliers. Des observations très détaillées au MET Haute Résolution pourrait peut-être permettre de valider cette hypothèse.

Par ailleurs, dans le paragraphe précédent, nous avons souligné le fait que la couche d'oxyde formée sur le matériau hydruré présente une plus forte teneur en hydrogène que le matériau vierge. Par conséquent, il est envisageable que la forte présence d'hydrogène dans la zircone favorise la diffusion de l'oxygène de l'interface eau/oxyde vers l'interface hydrure/oxyde, en réduisant, par exemple, l'énergie de migration de cet élément. De plus, nous pouvons supposer, compte tenu de la diffusion marquée aux joints de grains pour le Zircaloy-4 pré-hydruré, que l'interaction oxygène-hydrogène a lieu préférentiellement dans ces courts-circuits de diffusion.

#### Discussion sur le mécanisme de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 hydruré

L'absence d'essai de marquage isotopique en deutérium sur des éprouvettes pré-hydrurées ne nous permet pas de statuer sur la nature des mécanismes qui régissent la prise d'hydrogène du Zircaloy-4 à l'état hydruré. Néanmoins, leur oxydation en eau lourde a permis de mettre en évidence la persistance de la structure bicouche du film d'oxyde ainsi qu'une allure similaire du profil de distribution du deutérium comparée à celle de l'hydrogène dans le cas des échantillons référence corrodés en eau légère. Nous pouvons donc, en première approximation, faire l'hypothèse que le mécanisme de transport de l'hydrogène est sensiblement analogue, et ce quel que soit l'état initial de la matrice. De ce fait, le mécanisme que nous allons proposer s'appuiera sur les mêmes hypothèses que précédemment quant à la charge de l'espèce diffusante ainsi que les lieux de réduction des protons. Toutefois, il paraît important de souligner que certains éléments différencient le comportement des deux matériaux face à la prise d'hydrogène. En effet, les travaux de [Fayette, 2006] indiquent qu'une teneur initiale croissante d'hydrogène dans la matrice se traduit par une fraction d'hydrogène absorbé plus faible, donc par un flux d'hydrogène plus lent à travers la couche d'oxyde. Sachant que les concentrations en hydrogène aux interfaces externe et intermédiaire sont plus grandes, il est probable que le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la zircone soit plus faible dans le cas du Zircaloy-4 pré-hydruré. Des essais de marquage isotopique pourraient permettre de valider cette hypothèse.

#### Proposition d'un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-hydruré puis corrodé en pré-transition

Le mécanisme réactionnel proposé est illustré dans la figure VII.6. Elle indique notamment les interfaces où ont lieu les différentes étapes élémentaires. Ce mécanisme est détaillé dans la notation de Kröger-Vink et les étapes principales sont indiquées en rouge gras.

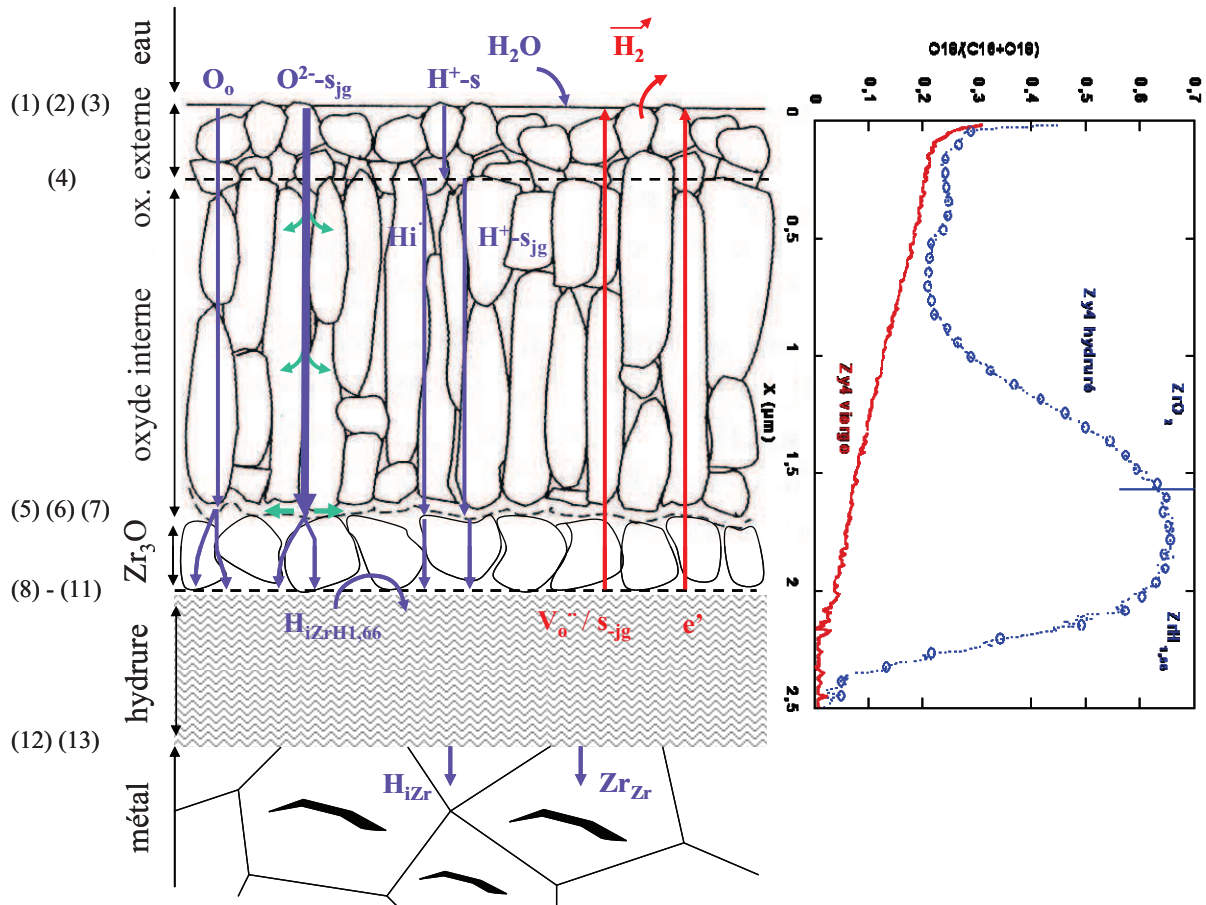


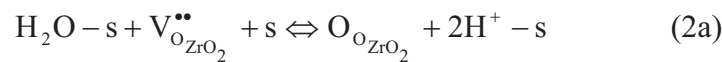
Figure VII.6 : Mécanisme d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-hydruré puis corrodé en pré-transition.

**A l'interface eau/oxyde :**

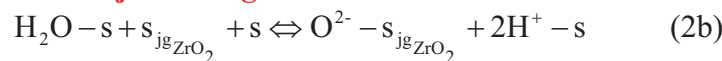
- **Adsorption de la molécule d'eau**



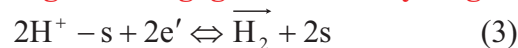
- Dissociation de la molécule d'eau adsorbée associée à la libération d'oxygène en position normale dans le réseau de  $ZrO_2$



- **Dissociation de la molécule d'eau adsorbée associée à la formation de l'oxygène anionique dans les joints de grains de  $ZrO_2$**



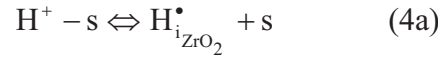
- **Réduction de l'hydrogène et dégagement de dihydrogène**



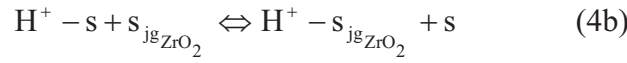
**Diffusion superficielle de  $H^+$ -s dans la couche externe**

**A l'interface oxyde externe/oxyde interne :**

- Passage de l'hydrogène dans les sites interstitiels de la zircone

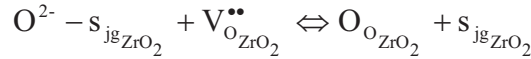


- Passage de l'hydrogène dans les joints de grains de la zirconite



**Diffusion de l'hydrogène dans le réseau interstitiel et les joints de grains de la zirconite jusqu'à l'interface interne**

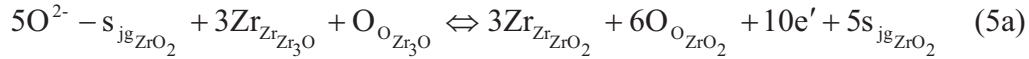
**Diffusion de l'oxygène via les lacunes et les joints de grains de la zirconite, jusqu'à l'interface interne et transport de l'oxygène des joints de grains vers le volume (diffusion latérale)**



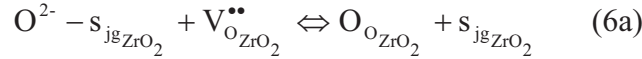
**A l'interface  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}_3\text{O}$  :**

*Au niveau des joints de grains de  $\text{ZrO}_2$*

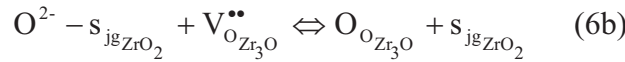
- **Oxydation de  $\text{Zr}_3\text{O}$  en  $\text{ZrO}_2$**



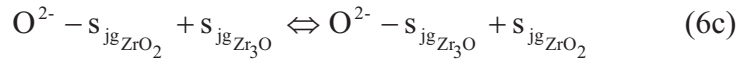
- **Redistribution de l'oxygène des joints de grains vers le volume de  $\text{ZrO}_2$  (diffusion latérale)**



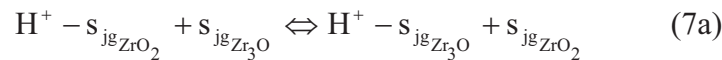
- Transfert de l'oxygène vers le volume de  $\text{Zr}_3\text{O}$



- **Transfert de l'oxygène vers les joints de grains de  $\text{Zr}_3\text{O}$**



- Transfert de l'hydrogène vers les joints de grains de  $\text{Zr}_3\text{O}$

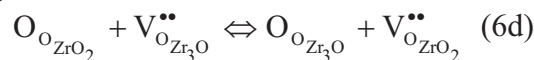


*Dans le volume*

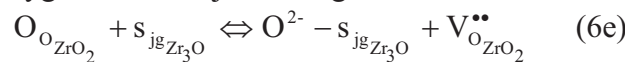
- Oxydation de  $\text{Zr}_3\text{O}$  en  $\text{ZrO}_2$



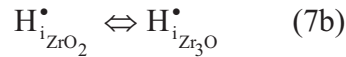
- Transfert de l'oxygène vers le volume de  $\text{Zr}_3\text{O}$



- Transfert de l'oxygène vers les joints de grains de  $\text{Zr}_3\text{O}$



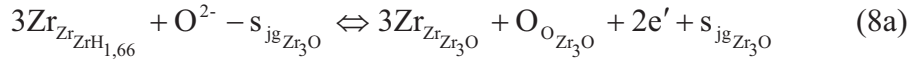
- Transfert de l'hydrogène vers les sites interstitiels de  $Zr_3O$



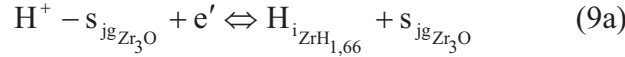
### A l'interface $Zr_3O$ /hydrure :

*Au niveau des joints de grains*

- **Oxydation du zirconium issu de l'hydrure**

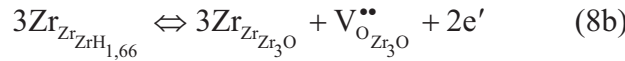


- Réduction de l'hydrogène

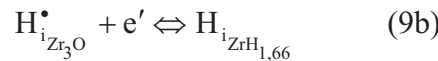


*Dans le volume*

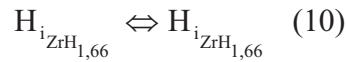
- Oxydation du zirconium issu de l'hydrure



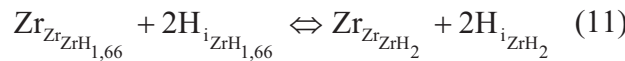
- Réduction de l'hydrogène



- Maintien de l'hydrogène libéré par l'oxydation de l'hydrure au sein même de cette phase

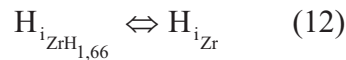


- **Enrichissement en hydrogène et transformation de la phase  $\delta$ - $ZrH_{1,66}$  en hydrure  $\varepsilon$ - $ZrH_2$**

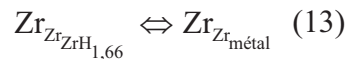


### A l'interface hydrure/métal :

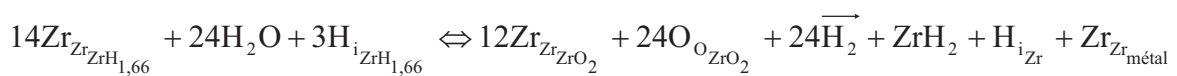
- Dissolution de l'hydrogène issu de l'hydrure



- Dissolution du zirconium issu de l'hydrure

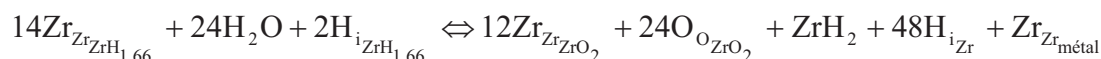


Dans le cas d'une oxydation de l'hydrure associée à la libération d'hydrogène, la combinaison linéaire  $24(1) + 11(2a) + 13(2b) + 24(3) + 2(5a) + 2(5b) + (6a) + (6b) + (6c) + (6d) + (6e) + 2(8a) + (10) + (11) + (12) + (13)$  nous permet d'établir la réaction globale :



En revanche, si l'oxydation de l'hydrure est associée à l'absorption d'hydrogène, la combinaison  $24(1) + 11(2a) + 13(2b) + 24(4a) + 24(4b) + 2(5a) + 2(5b) + (6a) + (6b) + (6c) +$

(6d) + (6e) + 24(7a) + 24(7b) + 2(8a) + 2(8b) + 24(9a) + 24(9b) + (10) + (11) + 48(12) + (13)  
nous conduit à la réaction globale :



## Partie B : Mécanismes d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 corrodé au stade post-transitoire

### B.1 Zircaloy-4 non hydruré

Au-delà de la transition cinétique, de nouveaux résultats relatifs à la structure du film d'oxyde ainsi qu'aux modes de transports de l'oxygène et de l'hydrogène vont quelque peu modifier le mécanisme proposé dans le cas du Zircaloy-4 pré-transitoire. Ces résultats sont les suivants :

- Les essais de marquage isotopique en deutérium font état d'une subdivision du film d'oxyde en trois sous-couches : une couche externe de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, une couche intermédiaire correspondant à une zone où siègent d'importantes fissures, ainsi qu'une couche interne présentant peu de défauts ;
- Les mécanismes de transport de l'hydrogène dans la couche interne sont semblables au Zircaloy-4 pré-transitoire : son coefficient de diffusion apparent est supposé équivalent à celui estimé en pré-transition soit de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  ;
- Les analyses infrarouges ne nous permettent pas de visualiser la présence d'espèces OH ; on supposera donc que l'hydrogène diffuse sous forme atomique non liée à travers la zircone ;
- La teneur en hydrogène contenue dans la couche d'oxyde est estimée, d'après les analyses ERDA, à 175 ppm massiques ;
- Les dosages en hydrogène nous permettent d'estimer une fraction d'hydrogène absorbé de l'ordre de 12%, soit une valeur analogue à celle du Zircaloy-4 pré-transitoire ;
- Alors que la diffusion de l'hydrogène (deutérium) ne semble limitante que dans la couche interne de l'oxyde, le gradient de concentration en oxygène 18 dans la couche externe/intermédiaire traduit visiblement que la diffusion de cette espèce limite partiellement l'apport d'oxygène dans la couche interne.

### Discussion sur les étapes limitantes des mécanismes d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 post-transitoire

Compte tenu des fortes similitudes qui relient le Zircaloy-4 pré-transitoire au Zircaloy-4 post-transitoire, nous supposons que l'hydrogène diffuse toujours sous les formes  $\text{H}_i^\bullet$  et  $\text{H}^+_{\text{-s}_{\text{ig}}}$  et que la réduction du proton adsorbé  $\text{H}^+_{\text{-s}}$  a lieu à la surface de l'oxyde. En revanche, dans la couche intermédiaire, le niveau à peu près constant de concentration en hydrogène nous laisse penser qu'à la diffusion dans le réseau et dans les joints de grains (visible dans la partie interne) s'ajoute une diffusion superficielle de l'hydrogène sur les lèvres des fissures apparues suite au passage de la transition cinétique. Cette redistribution progressive de l'hydrogène dans la couche défectueuse peut effectivement expliquer l'évolution du profil décrivant initialement un gradient de concentration (pré-transition) vers un plateau de concentration relativement uniforme (post-transition).

Par ailleurs, comme évoqué précédemment, le profil de pénétration de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  dans la couche d'oxyde, observable sur les profils SIMS et présenté dans la partie C du chapitre VI, révèle une structure bicouche de l'oxyde en termes de perméabilité à l'oxygène. La couche externe limite en partie l'afflux de cet élément dans la couche interne. Entre ces deux sous-couches est observée une zone d'accumulation située à  $2\ \mu\text{m}$  de la surface, soit environ l'épaisseur de transition. La concentration de l'oxygène est en effet croissante à ce niveau avec le temps d'exposition et atteint, au temps d'échange le plus long, la concentration surfacique à l'interface externe. Dans la couche interne, le gradient de concentration indique également que la diffusion dans cette zone réactionnelle contrôle l'apport d'oxygène à l'interface métal/oxyde. Finalement, contrairement à ce qui est généralement supposé dans la littérature, la vitesse d'oxydation semble être limitée non seulement par la diffusion dans la couche interne mais est aussi partiellement contrôlée par l'afflux d'oxygène à l'interface située dans la zone d'accumulation. Pour cette dernière, deux possibilités en termes d'interprétation peuvent être proposées. Il est tout d'abord envisageable que l'oxygène provenant du milieu oxydant diffuse en faible proportion par les joints de grains et migre au niveau de cette "interface" superficiellement dans les fissures. Il réagit ensuite avec les lacunes produites à l'interface interne et migre dans la couche interne à contre-courant de ces dernières. La deuxième possibilité est davantage d'ordre microstructural. Il est en effet également probable que, dans un premier temps, seule une faible fraction surfacique des porosités générées par la transition soit ouverte sur le milieu oxydant. Elles vont ensuite progressivement se connecter pour finalement rendre accessible la quasi-totalité de la surface de l'interface où a lieu l'accumulation. Dans ce cas, le contrôle mixte résulterait de l'évolution microstructurale de la couche externe (ouverture de porosités) plus que de la diffusion de l'oxygène dans cette partie de la couche.

Finalement, en superposant les profils obtenus en  $^{18}\text{O}$  et en deutérium après 6h d'échange, dans une couche d'oxyde de même épaisseur, on vérifie bien, en accord avec l'absence d'espèces OH révélées par IR que, de même que pour le Zircaloy-4 pré-transitoire, l'oxygène et l'hydrogène ne semblent pas diffuser ensemble, et que chaque espèce a son propre mode de transport (figure VII.7). C'est ce que nous allons essayer de traduire sous la forme d'un mécanisme mixte prenant en compte ces deux phénomènes d'oxydation et de prise d'hydrogène.

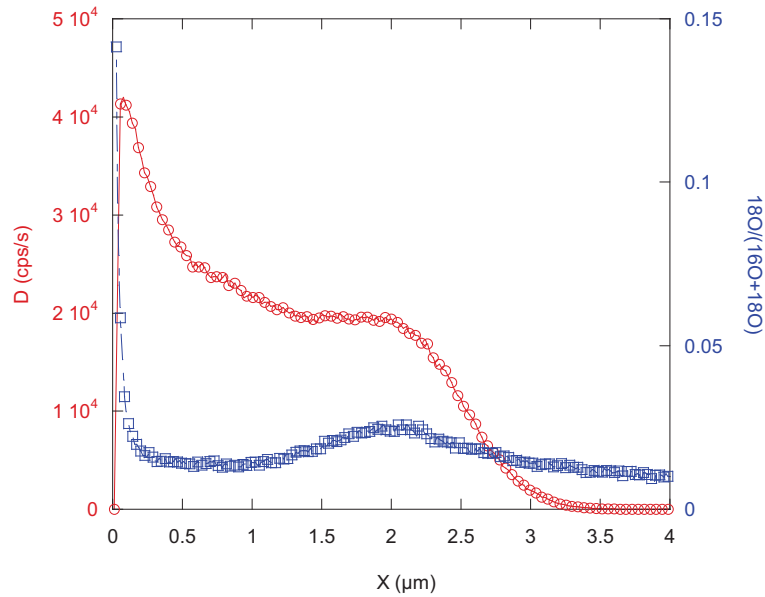


Figure VII.7 : Comparaison des profils de distribution du deutérium et de l'oxygène 18 après 6h d'échange, dans une couche d'oxyde post-transitoire de Zircaloy-4 corrodé 171j à 360°C en milieu primaire.

#### Description d'un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 post-transitoire

La figure VII.8 présente une illustration du mécanisme que nous proposons dans le cas du Zircaloy-4 post-transitoire. Cependant, afin d'alléger le manuscrit, nous allons essentiellement souligner les étapes qui diffèrent du mécanisme réactionnel proposé en pré-transition, le détail des étapes élémentaires étant reporté dans l'annexe 2.

A l'extrême surface de l'oxyde ainsi qu'à l'interface interne métal/oxyde, les étapes élémentaires envisagées restent inchangées. En revanche, la transition cinétique va se traduire par des évolutions microstructurales significatives de la couche d'oxyde et donc des modifications sensibles des propriétés de transport de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces modifications, qu'elles soient d'ordre microstructural ou cinétique sont les suivantes :

- En post-transition, une sous-couche intermédiaire est présente entre la couche externe (de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) et la couche interne ;
- Alors qu'en pré-transition, une seule zone réactionnelle régit le transport de l'oxygène jusqu'à l'interface métal/oxyde, deux zones sont à présent visibles, la première correspondant au couple couche externe/couche intermédiaire, et la seconde à la couche interne seule. De même, alors qu'elles sont au nombre de deux en pré-transition, trois zones réactionnelles, correspondant aux trois sous-couches distinctes, gouvernent dorénavant le transport de l'hydrogène ;
- Contrairement au cas précédent, la contribution en volume est moins marquée dans le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène, il s'agit davantage d'une diffusion mixte équilibrée dans le volume des grains et dans les courts-circuits ;
- En raison du passage de la transition, l'interface entre les couches intermédiaire et interne est particulièrement défectueuse et présente de nombreuses fissures sur les lèvres desquelles l'oxygène et l'hydrogène vont migrer, que ces espèces viennent du volume de la zircone ou des joints de grains ;

- Notons qu'il ne s'agit pas ici d'un piégeage irréversible. En effet, l'oxygène localement accumulé peut ensuite diffuser dans le volume des grains et les courts-circuits de la couche interne pour oxyder à terme la matrice métallique.

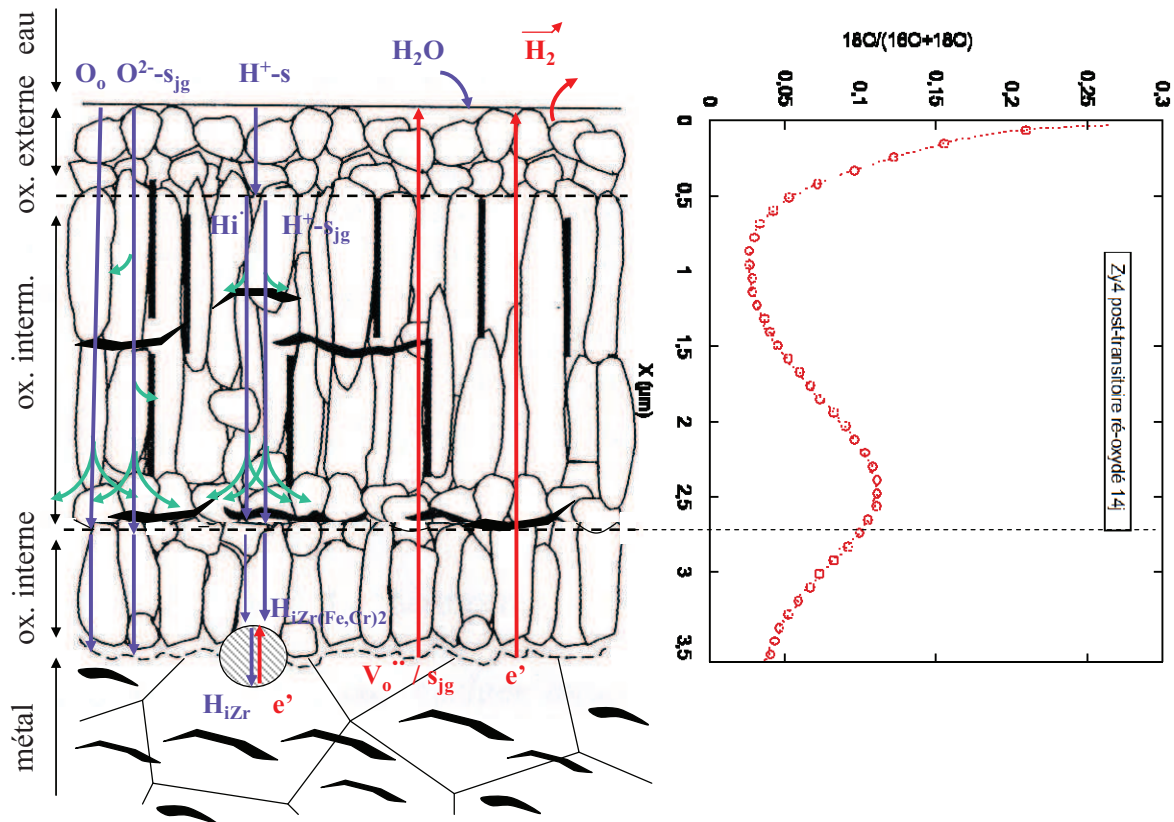


Figure VII.8 : Mécanisme d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 post-transitoire.

## B.2 Zircaloy-4 hydruré

Les essais réalisés dans le cas du Zircaloy-4 hydruré puis corrodé au stade post-transitoire à 360°C en milieu primaire ont mis en lumière les résultats suivants :

- D'après l'allure cinétique des courbes d'oxydation du Zircaloy-4 hydruré à plus de 600 ppm, la vitesse d'oxydation du matériau hydruré est nettement supérieure à celle du Zircaloy-4 vierge (facteur compris entre 3 et 4) et les transitions cinétiques se produisent pour des épaisseurs d'oxyde de l'ordre de 1,5 et 3 µm. Cette observation fera l'objet d'une discussion ci-après ;
- Les essais de marquage en oxygène 18 révèlent une diffusion prépondérante de cette espèce via les joints de grains ; la couche interne est vraisemblablement la zone réactionnelle dans laquelle cette diffusion est limitante. Ce point sera repris et détaillé dans la discussion qui suit ;
- Sur la base des résultats obtenus en pré-transition lors de l'oxydation en D<sub>2</sub>O pur d'éprouvettes pré-hydrurées, nous pouvons supposer que l'hydrogène issu des hydrures reste toujours dans l'alliage, et ce quel que soit le degré d'avancement de la réaction ;
- Compte tenu du fait que l'hydrogène issu de l'hydrure reste dans la matrice, les profils d'hydrogène résiduel obtenus après échanges isotopiques en oxygène 18 nous

indiquent que la structure du film se compose, de même que pour le Zircaloy-4 référence, de trois sous-couches distinctes ;

- Comme nous l'avons supposé pour le Zircaloy-4 hydruré puis oxydé en pré-transition, l'allure similaire des spectres infrarouges semble indiquer qu'il n'existe pas de liaison OH dans le film d'oxyde ;
- Les analyses par micro-diffraction ont révélé la présence d'hydrures  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub> sous l'interface avec l'oxyde et également confirmé la présence du sous-oxyde Zr<sub>3</sub>O entre l'hydrure et la zircone, phase additionnelle dont l'épaisseur semble varier avec celle de ZrO<sub>2</sub> ; elle est estimée ici à 1  $\mu\text{m}$  environ pour une couche d'oxyde de 3,4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ;
- Enfin, ces mêmes analyses ont permis de démontrer une moindre proportion de zircone quadratique dans les couches d'oxyde formées sur de telles matrices.

#### Discussion sur la microstructure des couches d'oxyde formées sur le Zircaloy-4 hydruré

La discussion précédemment exposée en pré-transition concernant les différences microstructurales entre les Zircaloy-4 référence et pré-hydruré et leur impact cinétique reste pratiquement valable pour ce régime cinétique.

Conformément à cette discussion, la croissance de la zircone sur le sous-oxyde peut être responsable d'une micro-fissuration importante de l'oxyde et d'une percolation de ces fissures au moment de la transition cinétique. En phase post-transitoire, 3 sous-couches seraient donc présentes : l'externe et l'intermédiaire, dans lesquelles les défauts (porosité et microfissures) se sont accumulés, et la couche interne, qui croît de nouveau au plus près de l'interface et qui, par conséquent, est dense. Nous n'observons pas de périodicité marquée des fissures relative aux passages successifs des transitions sur les images MEB réalisées dans cette étude, mais d'autres auteurs l'ont en revanche mise en évidence [Bouineau, 2008], et on relève, après échange isotopique, une accumulation d'oxygène 18 à 1,3 et 2,6  $\mu\text{m}$  de l'interface externe, épaisseurs pouvant correspondre aux épaisseurs de transition attendues par l'ajustement de nos courbes cinétiques. Finalement, de même qu'en phase pré-transitoire, l'ensemble de ces défauts favorise une accumulation plus importante d'hydrogène dans l'oxyde provenant du milieu oxydant et cette forte teneur en hydrogène dans la couche se traduit probablement par la déstabilisation de la zircone quadratique et sa plus faible proportion sur les échantillons pré-hydrurés.

#### Discussion sur le mécanisme d'oxydation du Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en post-transition

De même qu'en pré-transition, les échanges isotopiques en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O mettent clairement en évidence des différences comportementales fortes entre le matériau référence et hydruré en termes de perméabilité à l'oxygène. En effet, comme l'indique la figure VII.9, la quantité d'oxygène 18 intégrée dans l'oxyde formé sur la matrice hydrurée, après seulement 6 heures d'échange, semble nettement plus élevée que celle absorbée sur le matériau référence, ce qui va dans le sens d'une plus grande densité de courts-circuits dans le cas du Zircaloy-4 hydruré. De plus, les deux zones d'accumulation visibles à 1,3 et 2,6  $\mu\text{m}$  sont proches des épaisseurs de transition identifiées sur les courbes cinétiques exposées dans la partie A du chapitre V.

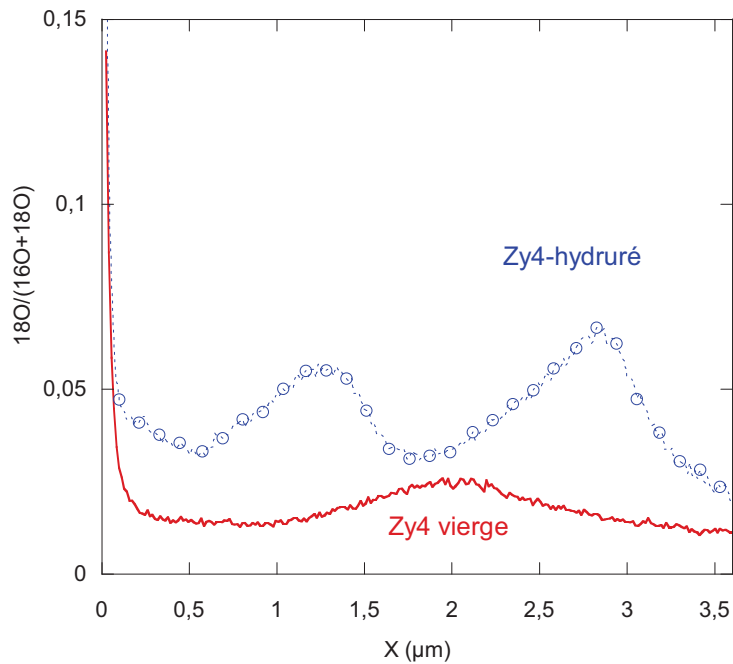


Figure VII.9 : Evolution du profil normalisé de l'oxygène 18 après 6 heures d'échange sur les films post-transitoires de Zircaloy-4 vierge et hydruré corrodés respectivement 171j et 50j à 360°C en milieu primaire.

Rappelons que les profils d'oxygène 18 obtenus sur le matériau hydruré révèlent également une augmentation progressive du niveau de concentration moyen dans le cœur du film à mesure que le temps d'exposition augmente. Cet accroissement traduit visiblement une migration progressive de l'oxygène des joints de grains vers le volume des grains et les défauts de la couche externe, en particulier, au niveau des épaisseurs de transition où se trouvent d'importantes fissures (à 1,3 et 2,6  $\mu\text{m}$ ).

Enfin, la figure VII.10 souligne, après 14 jours d'échange, l'accumulation d'oxygène 18 près de l'interface interne dans le cas du Zircaloy-4 hydruré, contrairement à l'alliage référence. Cette forte concentration interfaciale révèle une nouvelle fois la diffusion majoritaire de l'oxygène aux joints de grains de la zircone.

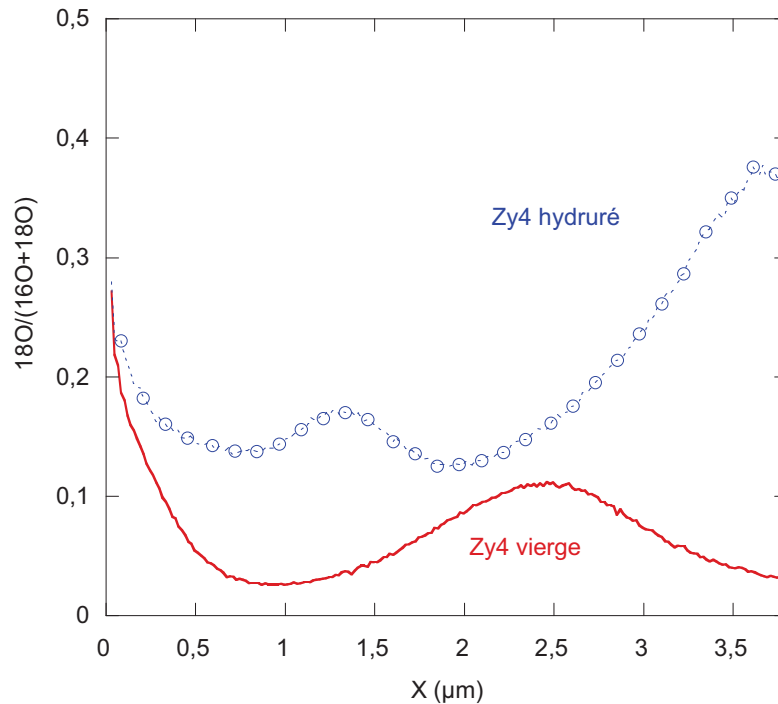


Figure VII.10 : Evolution du profil normalisé de l'oxygène 18 après 14 jours d'échange sur les films post-transitoires de Zircaloy-4 vierge et hydruré corrodés respectivement 50j et 171j à 360°C en milieu primaire.

#### Discussion sur le mécanisme de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en post-transition

Comme nous l'avons également évoqué dans le cas du Zircaloy-4 hydruré puis oxydé en pré-transition, l'absence d'essais de marquage isotopique en deutérium nous oblige à faire des hypothèses quant aux mécanismes qui régissent la prise d'hydrogène de tels matériaux. A ce titre, puisque les profils de distribution en hydrogène après oxydation en D<sub>2</sub>O indiquent une couche d'oxyde de même microstructure et subdivisée en trois parties, nous pouvons tout naturellement nous appuyer sur les étapes élémentaires proposées pour le Zircaloy-4 référence oxydé en post-transition, à savoir, un transport rapide du proton adsorbé H<sup>+</sup>-s jusqu'à l'interface intermédiaire, suivie d'une diffusion des espèces H<sub>i</sub><sup>•</sup> et H<sup>+</sup>-s<sub>ig</sub> associée à une diffusion superficielle sur les lèvres des fissures présentes dans la couche intermédiaire, suivie enfin d'une diffusion de ces mêmes espèces dans le réseau de la couche dense, au plus près de l'interface interne.

#### Description d'un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en post-transition

A la lumière des résultats et des hypothèses qui viennent d'être cités, nous proposons un mécanisme réactionnel dont le schéma est illustré dans la figure VII.11.

Le mécanisme d'oxydation repose sur le principe que l'oxydation du matériau résulte d'une diffusion mixte de l'oxygène, mais dont la contribution majeure est la migration via les joints de grains. Il décrira également le flux latéral de l'oxygène des courts-circuits vers les grains et les fissures, processus relativement lent puisqu'après 14 jours, la saturation n'est toujours pas

atteinte. Enfin, le mode de transport de l'hydrogène reste inchangé entre la zirconite et le sous-oxyde, alors que toutes les possibilités seront envisagées pour celui de l'oxygène.

Le mécanisme est détaillé en annexe 3 dans la notation de Kröger-Vink et les étapes principales y sont indiquées en rouge gras.

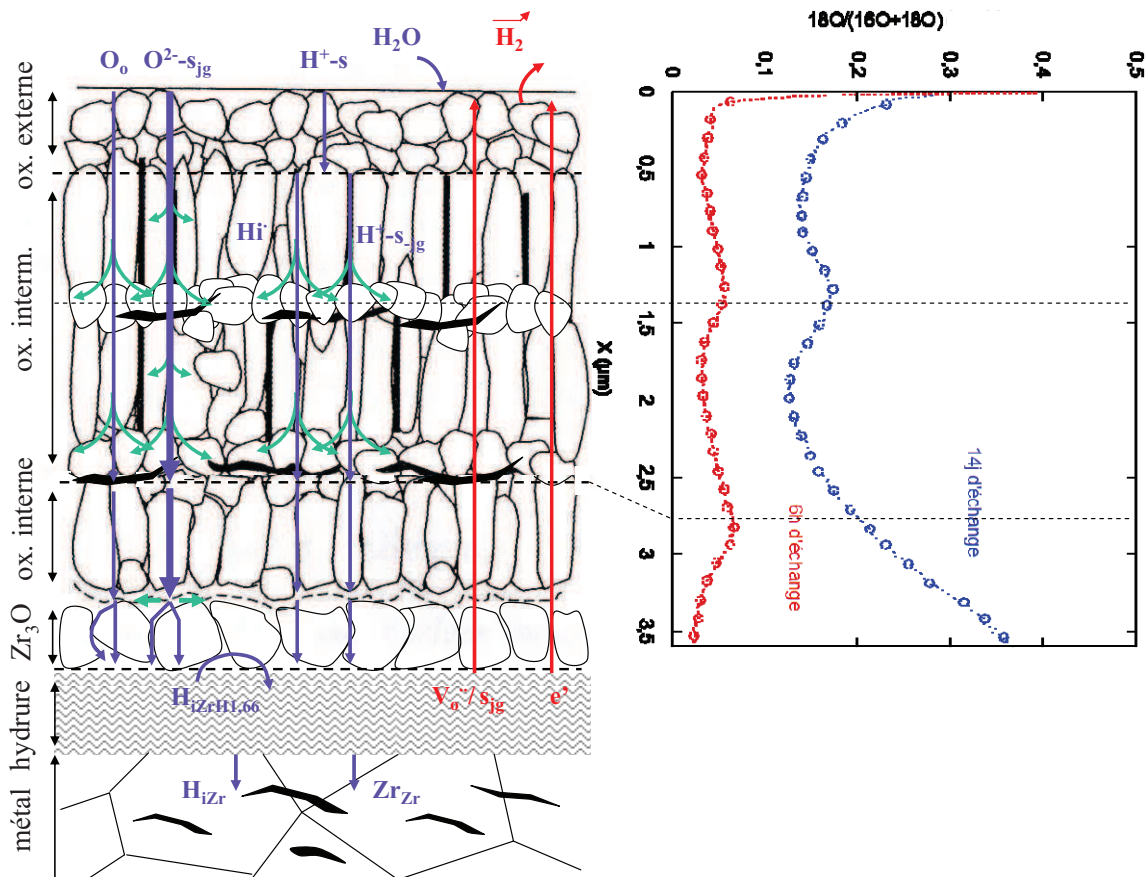


Figure VII.11 : Mécanisme d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en post-transition.

## Partie C : Mécanismes d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zr-1Nb corrodé en pré-transition – Origine de son meilleur comportement face à l'hydruration

Afin de comparer le comportement de l'alliage Zr-1Nb avec celui du Zircaloy-4, nous avons étudié ce matériau dans les mêmes conditions d'oxydation (eau primaire à 360°C) puis l'avons soumis à différentes techniques d'analyse. De ces essais, nous pouvons extraire les résultats suivants :

- Les profils SIMS de distribution en hydrogène dans la couche d'oxyde indiquent que le film est divisé en deux sous-couches dont les épaisseurs sont semblables à celle du Zircaloy-4 ; la couche externe favorise un transport rapide de l'hydrogène jusqu'à l'interface intermédiaire, alors que la couche interne est la zone réactionnelle dans laquelle la diffusion de l'hydrogène semble limitante ;

- Le coefficient apparent de diffusion de l'hydrogène dans cette couche interne est estimé à  $2,6 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s d'après les données ERDA, et davantage entre  $8 \cdot 10^{-14}$  et  $5 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/cm d'après les simulations Cast3m. En tout état de cause, il est au moins une fois et demie plus élevé que sur l'alliage Zircaloy-4 ;
- Pour un avancement de 2,4 µm, la teneur globale en hydrogène contenue dans la couche d'oxyde est estimée, après analyses ERDA, à 75 ppm massiques, concentration trois fois inférieure à celle mesurée dans l'oxyde formé sur le Zircaloy-4 ;
- Les analyses infrarouges n'ont pas permis de détecter de groupes hydroxydes et laissent donc penser que l'hydrogène diffuse sous forme atomique à travers la zircone ;
- Sur la base de dosages en hydrogène, nous pouvons estimer que la fraction d'hydrogène absorbé par le Zr-1Nb est proche de 5% en phase pré-transitoire ;
- Quant aux échanges isotopiques en oxygène 18, ils semblent indiquer d'une part une accumulation progressive en oxygène 18 à l'interface externe, et d'autre part une diffusion relativement lente de l'oxygène dans la couche. Le coefficient de diffusion apparent est estimé à  $2 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s après 6 heures d'échange.

#### Discussion sur le mécanisme d'oxydation du Zr-1Nb pré-transitoire

Ce matériau, comme nous l'avons mentionné précédemment, présente, après 14 jours d'échange, des teneurs en oxygène 18 très élevées à l'interface externe. Cette caractéristique le différencie nettement de l'alliage Zircaloy-4 (figure VII.12). De plus, la profondeur de pénétration de l'oxygène dans l'oxyde est légèrement plus faible sur l'alliage Zr-1Nb.

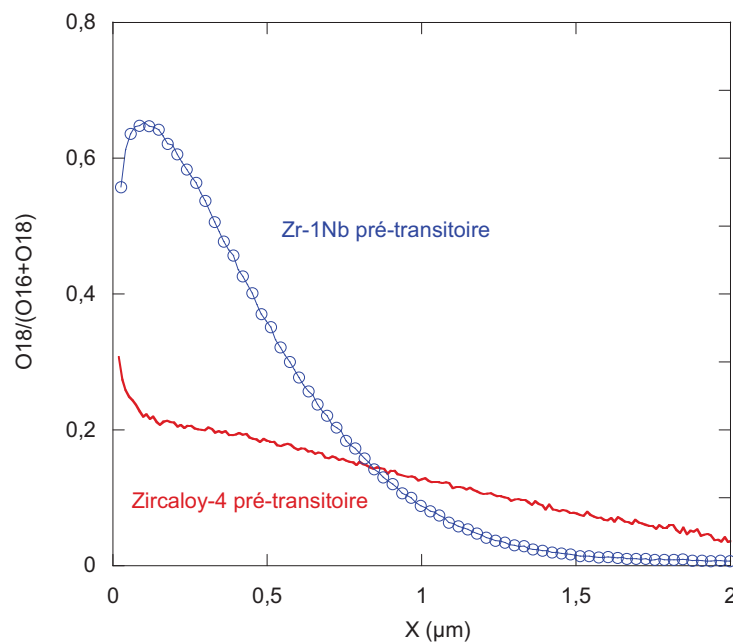


Figure VII.12 : Evolution du profil normalisé de l'oxygène 18 après 14 jours d'échange sur des films pré-transitoires d'alliages Zr-1Nb et Zircaloy-4 préalablement formés à 360°C en milieu primaire. Les épaisseurs d'oxyde finales sont respectivement de 2,2 et 1,3 µm.

Cette fraction atomique très élevée en surface a également été observée sous vapeur d'eau au cours des travaux de thèse de Y. Dali jusqu'à des niveaux proches de 1 [Dali, 2007]. Même si nous n'avons pas de certitudes définitives quant au mécanisme de corrosion mis en jeu pour cet alliage Zr-1Nb, il semble vraisemblable, eu égard à cette teneur croissante de l'oxygène 18

à l'interface externe, associée au profil diffusionnel de l'oxygène visible dans le cœur de la couche, que l'oxydation de l'alliage soit limitée par un régime mixte de réaction d'interface et de diffusion de l'oxygène dans la couche, ce dernier pouvant migrer potentiellement dans le volume ainsi que dans les joints de grains de la zircone.

D'autre part, il est aujourd'hui établi que le niobium ségrège au degré d'oxydation +V en surface des oxydes formés sur les alliages de type Zr-xNb [Bossis, 1999] [Dali, 2007]. Après investigations en photo-électrochimie, Y. Dali a clairement identifié la phase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et au MET-HR, des nodules de petites tailles (de l'ordre de 10 nm), dont les clichés de diffraction peuvent être indexés par du pentoxyde de niobium, ont été observés [Dali, 2007]. Il est également supposé que le niobium impliqué dans cette précipitation est issu du niobium présent en substitution dans la matrice. Ainsi, nous incluons ces étapes élémentaires de diffusion/précipitation du niobium (sous la forme Nb<sub>Zr</sub><sup>•</sup>) dans le présent mécanisme.

#### Discussion sur le comportement de l'alliage Zr-1Nb face à la prise d'hydrogène

Concernant le mécanisme de prise d'hydrogène de l'alliage Zr-1Nb, nous pouvons supposer qu'il est semblable à celui du Zircaloy-4 pré-transitoire, dans la mesure où seule une diffusion limitante de l'hydrogène atomique est envisagée dans la partie interne du film d'oxyde. A ce titre, nous formulerons les mêmes hypothèses quant à la nature de l'espèce diffusante (H<sup>+</sup>-s dans la partie externe puis H<sub>i</sub><sup>•</sup> et/ou H<sup>+</sup>-s<sub>ig</sub> dans la partie interne), ainsi qu'au lieu de réduction et de dégagement de l'hydrogène sous forme de dihydrogène gazeux, à savoir l'interface externe.

D'autre part, comme nous l'avons exposé précédemment, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone formée sur le Zr-1Nb est plus élevé que sur le Zircaloy-4, ce qui est cohérent avec les courbes cinétiques présentées dans la partie A du chapitre III. En revanche, les dosages réalisés après oxydation révèlent une fraction d'hydrogène absorbé bien plus faible sur l'alliage au niobium comparativement au Zircaloy-4 (~5% < 12%). La réduction et le dégagement de l'hydrogène gazeux sont donc des voies privilégiées par rapport à l'absorption et la précipitation de l'espèce dans la matrice Zr-1Nb. Afin d'identifier la raison de ce meilleur comportement de l'alliage Zr-1Nb face à la prise d'hydrogène, nous avons cherché à identifier le processus à l'origine de cette différence. Nous pouvons citer, comme piste de réflexion, les travaux de [Bhat, 2008] concernant l'impact des nanoparticules de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur les cinétiques de désorption de l'hydrogène contenu dans MgH<sub>2</sub>, en lien avec la problématique de stockage réversible de l'hydrogène dans les matrices métalliques. En l'occurrence, l'auteur a démontré que le broyage de ces deux types de nanoparticules augmente la quantité d'hydrogène relâchée, la vitesse de désorption et diminue la température seuil d'amorçage de ce processus. Pour exemple, à 300°C, alors que les nanoparticules de MgH<sub>2</sub> désorbent 4,6% massiques d'hydrogène en 35 min, seuls 15 minutes sont nécessaires pour en libérer 5% massiques lorsque l'hydrogène est issu du mélange (MgH<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Finalement, bien que l'hydrogène soit dans le cas précédent sous la forme d'interstitiel dans un réseau métallique, ces résultats prouvent que le pentoxyde de niobium favorise le dégagement d'hydrogène lorsque cet élément est en insertion dans une matrice métallique, et nous pouvons nous interroger sur son aptitude à faire de même lorsqu'il est sous forme protonique dans l'oxyde de zirconium. En tout état de cause, cette explication permettrait de justifier une réduction et un dégagement accrus de l'hydrogène à l'extrême surface de la zircone et donc une FHA réduite de l'alliage Zr-1Nb. Nous envisagerons donc une telle hypothèse dans la proposition de mécanisme qui suit.

Finalement, de notre point de vue, la plus faible prise d'hydrogène de l'alliage Zr-1Nb serait principalement due à une différence de localisation du lieu de réduction du proton conduisant à la libération d'hydrogène sous la forme de dihydrogène gazeux.

Proposition d'un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène de l'alliage Zr-1Nb corrodé en pré-transition

Le mécanisme réactionnel proposé est détaillé dans la notation de Kröger-Vink et illustré dans la figure VII.13.

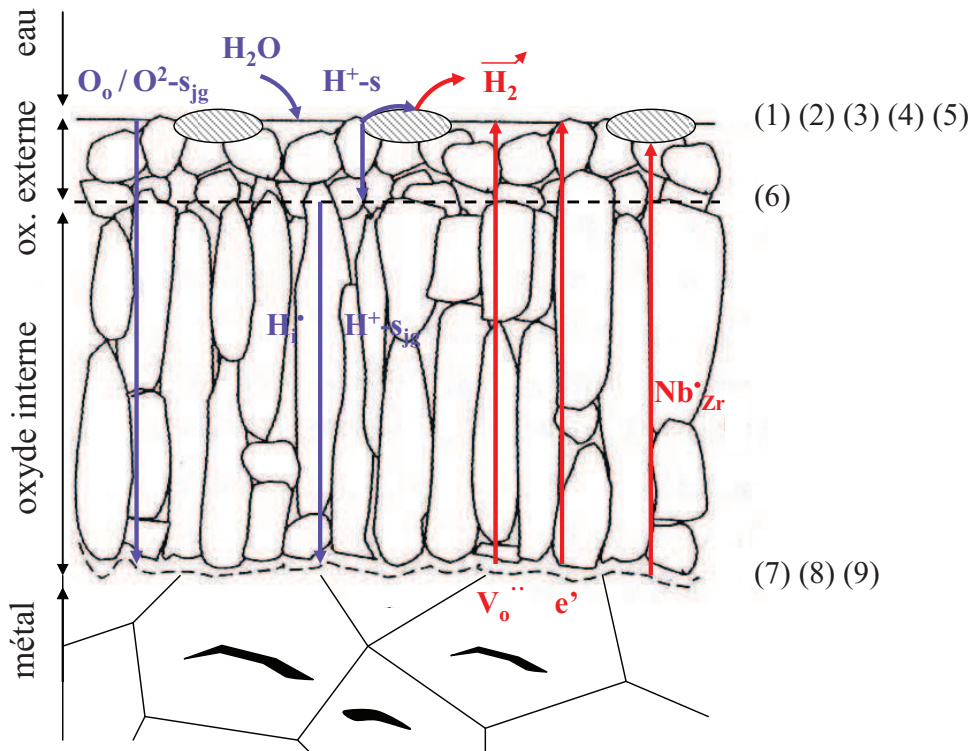
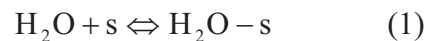


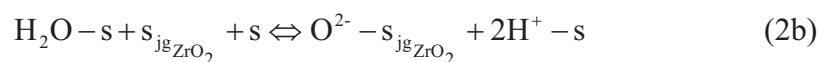
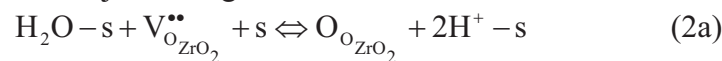
Figure VII.13 : Mécanisme d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zr-1Nb pré-transitoire.

**A l'interface eau/oxyde :**

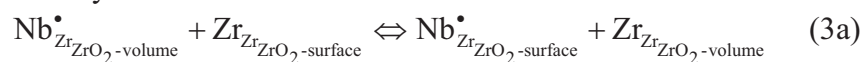
- Adsorption de la molécule d'eau

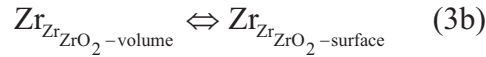


- Réaction de la molécule d'eau adsorbée avec les lacunes d'oxygène et/ou passage de l'oxygène dans les joints de grains



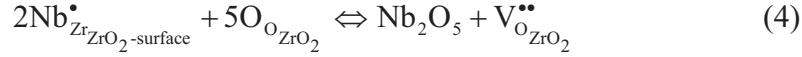
- Ségrégation du niobium en surface après transfert du zirconium du volume vers la surface de l'oxyde



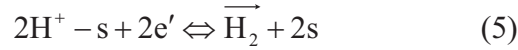


La constante d'équilibre de la réaction (3) est de l'ordre de 10, compte tenu de la fraction atomique de niobium en surface par rapport au volume.

- Précipitation des nodules de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$



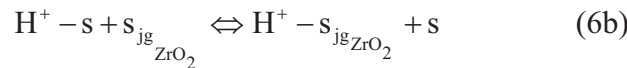
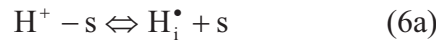
- Réduction/recombinaison de l'hydrogène au niveau des nodules de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$



### Diffusion superficielle de $\text{H}^+$ -s dans la couche externe

#### A l'interface oxyde externe/oxyde interne :

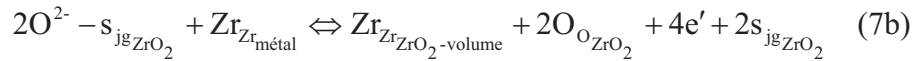
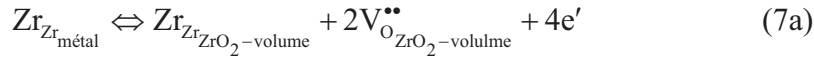
- Passage de l'hydrogène dans les sites interstitiels et/ou dans les joints de grains de la zircon



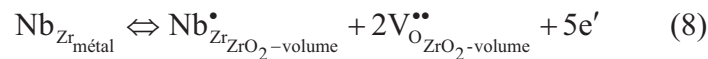
### Diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène dans le réseau interstitiel et les joints de grains de la zircon jusqu'à l'interface interne

#### A l'interface oxyde/métal :

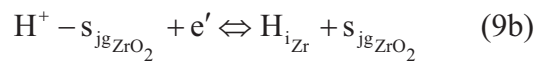
- Oxydation du métal



- Oxydation du niobium en substitution dans le métal

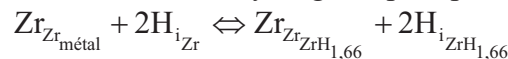


- Réduction de l'hydrogène

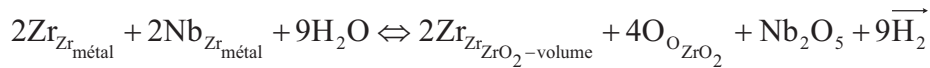


#### Dans le métal :

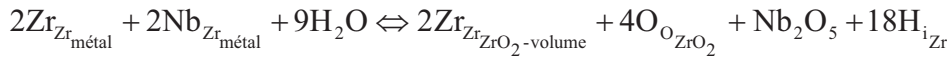
- Au-delà de la limite de solubilité de l'hydrogène, précipitation des hydrures  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$



Dans le cas d'une oxydation associée à la libération d'hydrogène, la combinaison linéaire 9(1) + 7(2a) + 2(2b) + 2(3a) + 2(3b) + (4) + 9(5) + (7a) + (7b) + 2(8) nous permet d'établir la réaction globale :



En revanche, si l'oxydation du métal est associée à l'absorption d'hydrogène, la combinaison linéaire 9(1) + 7(2a) + 2(2b) + 2(3a) + 2(3b) + (4) + 9(6a) + 9(6b) + (7a) + (7b) + 2(8) + 9(9a) + 9(9b) nous conduit à la réaction globale :



## Partie D : Analogie en réacteur – Validité de l'hypothèse liée à l'impact des hydrures sur la corrosion des gaines de Zircaloy-4

L'hypothèse selon laquelle la précipitation massive d'hydrures sous l'interface métal/oxyde serait à l'origine de l'accélération « phase III » observée sur la vitesse d'oxydation de la gaine corrodée en service dans les REP est l'une des origines de cette étude sur la compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène. Pour juger de la validité de cette hypothèse, nous avons désiré connaître la contribution propre des hydrures de Zircaloy-4 sur la cinétique d'oxydation du matériau. Nous avons donc réalisé, grâce à la technique de chargement cathodique, la précipitation d'un hydrure quasi-massif à la surface d'éprouvettes plates de Zircaloy-4. Ceci étant dit, cet état massif correspond au cas limite non observé en réacteur à l'exception des blisters, dans la mesure où les rims observés *a posteriori* sur les gaines ne sont pas massifs et constitués d'une précipitation pseudo-compacte de plaquettes d'hydrures  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$  (figure VII.14).

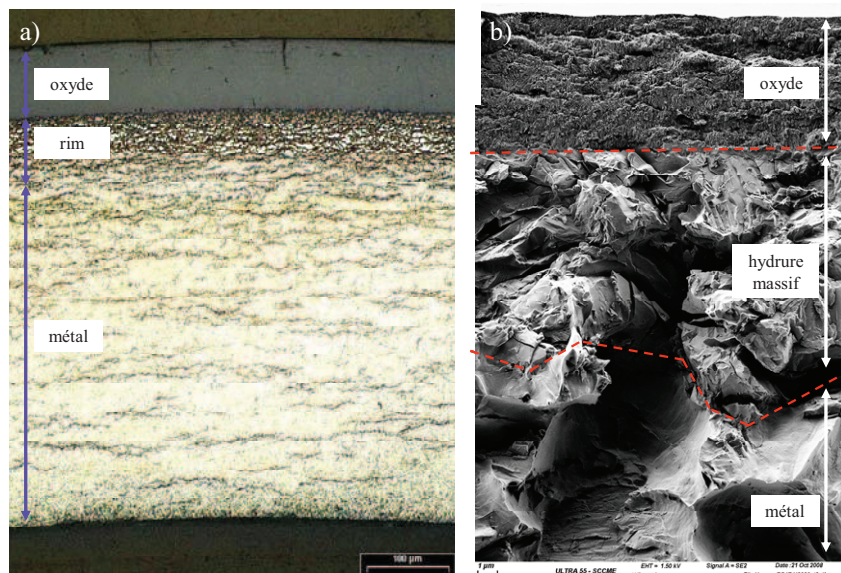


Figure VII.14 : Comparaison des rims d'hydrures formés en réacteur avec la phase hydrure massive précipitée à la surface des éprouvettes de l'étude avant oxydation.

- Coupe transverse d'une gaine de Zircaloy-4 corrodée 6 cycles en réacteur, pour un taux de combustion de 65 GWj/tU [Bossis, 2005]
- Fractographie d'une éprouvette pré-hydrurée puis corrodée en autoclave en conditions REP

Une étude réalisée à la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe (CEA/Saclay) a démontré sur un anneau prélevé à partir d'une gaine corrodée 5 cycles à 56 GWj/tU (fort taux de combustion correspondant à une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 75  $\mu\text{m}$ ), puis testé en pression interne, qu'il fissurait à l'endroit même où un rim était visible, zone de ce fait la plus fragile. Les analyses ERDA réalisées à partir de cette éprouvette ont permis de quantifier localement une concentration massique en hydrogène de l'ordre de 4000 à 5000 ppm (figure VII.15).

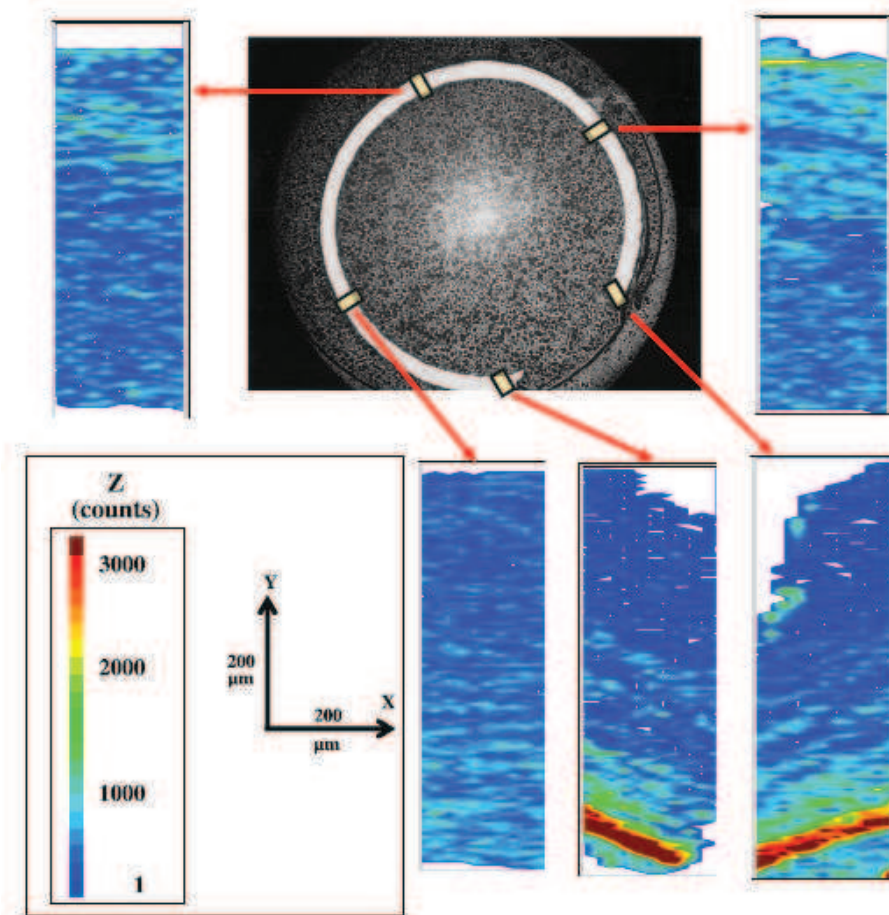


Figure VII.15 : Cartographies ERDA réalisées à partir d'un anneau testé en pression interne dont la fissure a été initiée au niveau du rim d'hydrures. L'intensité du signal en hydrogène est reportée sur l'échelle graduée située dans le coin inférieur gauche de la figure [Raepsaet, 2008].

Sachant que dans le cas de nos éprouvettes chargées, cette concentration massique peut atteindre 18000 ppm, et compte tenu des masses volumiques très voisines des deux phases en présence (respectivement 6,5 et 6,4  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$  et  $\alpha\text{-Zr}$ ), nous pouvons estimer que la fraction volumique d'hydrures « vue » par le front d'oxydation n'excède pas 25 à 30% dans le cas des gaines de Zircaloy-4 qui sont en fin de vie dans les réacteurs et qui sont, par conséquent, très fortement hydrurées.

Hors irradiation, dans des conditions analogues de corrosion, le rapport des vitesses d'oxydation entre nos éprouvettes référence et nos éprouvettes chargées cathodiquement (sur lesquelles l'hydrure est quasi-massif) n'excède pas 3 ou 4 (cf. courbes cinétiques sur le Zircaloy-4 référence et pré-hydruré à 640 ppm d'hydrogène présentées dans le Chapitre V) et le facteur d'accélération lié à l'hydrogène sous irradiation est évalué à 2,6 [Bouineau, 2008].

Etant donné que la vitesse instantanée au passage de la transition "phase III" (à 50 GWj/tU environ) est au moins 20 fois supérieure à la vitesse moyenne à faible taux de combustion (de 0 à 20 GWj/tU environ), nous pouvons raisonnablement penser qu'*a fortiori*, le rim d'hydrures, qui est moins massif que nos hydrures cathodiques, et même s'il y contribue partiellement, ne peut pas être à lui seul à l'origine de l'accélération cinétique relevée en réacteur.

Néanmoins, il est important de noter que ce facteur 20 ne tient pas compte de l'évolution de certains facteurs avec le taux de combustion, comme l'irradiation de la zircone, l'effet du flux thermique associé à l'augmentation de la température d'interface [Bouineau, 2008], la dissolution des précipités ou encore l'effet de l'étain. Finalement, les autres hypothèses restent ouvertes (cf. partie C.4 du chapitre I) et devront également être explorées si l'on souhaite répondre à cette vaste problématique dans son intégralité.

## Partie E : Bilan

Sur la base d'échanges isotopiques en deutérium, d'analyses par SIMS, ERDA et FTIR, nous avons pu mettre en évidence certaines similitudes et différences dans les mécanismes de prise d'hydrogène entre :

- le Zircaloy-4 pré-transitoire et post-transitoire ;
- les alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb oxydés en phase pré-transitoire.

Par ailleurs, ce phénomène ne pouvant être étudié séparément des mécanismes d'oxydation, ces deux matériaux ont également fait l'objet de suivis cinétiques à 360°C en milieu primaire et d'essais de marquage isotopique en oxygène 18. Finalement, ces investigations nous ont permis de rassembler un certain nombre d'éléments de réponse concernant le meilleur comportement à l'hydruration de l'alliage Zr-1Nb comparé au Zircaloy-4. Nous les avons rassemblés dans le tableau VII.1 présenté ci-après.

Afin de déterminer l'impact des hydrures sur la corrosion de l'alliage Zircaloy-4, nous nous sommes principalement appuyés sur la caractérisation d'éprouvettes référence et pré-hydrurées par chargement cathodique. Trois aspects ont été étudiés : la cinétique d'oxydation, la microstructure des oxydes formés, et la diffusion de l'oxygène (dans la zircone et le métal). Les résultats de ces travaux sont rassemblés dans le tableau VII.2.

		Zr-1Nb pré-transitoire	Zircaloy-4 pré-transitoire	Zircaloy-4 post-transitoire
Prise d'hydrogène	Structure du film	Deux sous-couches : externe poreuse et interne dense		Trois sous-couches : externe poreuse, intermédiaire fissurée et interne dense
	Propriétés de transport	Transport rapide dans la couche externe et diffusion limitante dans la couche interne		Transport rapide dans la couche externe, mixte dans la couche intermédiaire et diffusion limitante dans la couche interne
	Quantité d'hydrogène (ppm massique)	75	237	325
	$D_a$ de l'hydrogène à 360°C (cm <sup>2</sup> /s)	$\sim 3.10^{-14}$	$\sim 2.10^{-14}$	
	Concentration en hydrogène à l'entrée du film d'oxyde (at/cm <sup>3</sup> )	$1,2.10^{21}$	$1,7.10^{21}$	$2,3.10^{21}$
	Concentration à l'entrée de la couche dense (at/cm <sup>3</sup> )	$4,4.10^{20}$	$\sim 1.10^{21}$	
	Nature des espèces diffusantes	Hydrogène non lié		
	Fraction d'Hydrogène Absorbé (%)	$\sim 5$	$\sim 12$	
Oxydation	Vitesse d'oxydation	$x = 0,41.t^{0,45}$	$x = 0,47.t^{0,3}$	
	Propriétés de transport	Une zone réactionnelle : deux étapes limitantes de réaction d'interface et diffusion (majoritairement en volume)	Une zone réactionnelle : une étape limitante de diffusion mixte en volume et aux joints de grains	Deux zones réactionnelles (couche externe et couche interne) : dans chacune, la diffusion est limitante (mixte volume/jg)
	$D_a$ de l'oxygène à 360°C (cm <sup>2</sup> /s)	$2.10^{-15}$	$1,3.10^{-15}$	-

Tableau VII.1 : Bilan des résultats concernant les mécanismes de prise d'hydrogène et d'oxydation des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb.

	Zircaloy-4		Zircaloy-4 hydruré par voie cathodique	
	Pré-transitoire	Post-transitoire	Pré-transitoire	Post-transitoire
Cinétique d'oxydation	$x = 0,47.t^{0,3}$		$x = 0,5t^{0,4}$	
$E_a$ (sous vapeur d'eau) (kJ/mol)	138	-	108	-
Epaisseur de transition ( $\mu\text{m}$ )	~ 2		entre 1,3 et 1,5 (à 600 ppm)	
Temps de transition (j)	~ 125		~ 14	
Microstructure du film d'oxyde	Absence du sous-oxyde $\text{Zr}_3\text{O}$		Oxyde plus fissuré ? Présence du sous-oxyde $\text{Zr}_3\text{O}$	Présence du sous-oxyde $\text{Zr}_3\text{O}$
Proportion de phase $\beta\text{-ZrO}_2$	-	Gradient décroissant de 23% à l'interface métal/oxyde jusqu'à 8% en externe	-	Gradient décroissant de ~12% à l'interface métal/oxyde jusqu'à ~ 4% en externe
$D_a$ de O dans $\alpha\text{-Zr}$ à 500°C ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$2,4.10^{-14}$ [littérature]		$8,2.10^{-14}$ [1750-2500 ppm d'hydrogène homogénéisé]	
Propriétés de transport de O dans $\text{ZrO}_2$	Une zone réactionnelle : une étape limitante de diffusion mixte en volume et aux joints de grains	Deux zones réactionnelles (couche externe et couche interne) : dans chacune, la diffusion est limitante (mixte volume/joints de grains)	Une zone réactionnelle : diffusion limitante (préférentiellement aux joints de grains) + diffusion latérale	Deux zones réactionnelles (couche externe/ couche interne) : dans chacune, diffusion limitante (majoritairement aux joints de grains) + diffusion latérale et superficielle dans les fissures
$D_a$ de O Dans $\text{ZrO}_2$ à 360°C ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$1,3.10^{-15}$	-	$2,4.10^{-15}$	-

Tableau VII.2 : Bilan des résultats concernant l'impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4.

# *Conclusion*

Les enjeux énergétiques actuels ont encouragé les industriels à développer des alliages de zirconium plus performants que le Zircaloy-4 en termes de résistance à la corrosion. En effet, le Zircaloy-4 (Zr-1,3Sn-0,2Fe-0,1Cr), actuellement utilisé comme matériau de gainage dans les REP, représente le facteur limitant la durée de vie de l'assemblage, notamment en raison de ses vitesses d'oxydation et d'hydruration trop élevées à fort taux de combustion. Pour endiguer ces effets, un alliage plus résistant, le M5<sup>®</sup> (Zr-1Nb), a été développé.

L'objectif de ce travail était donc double. Il a consisté, d'une part, à déterminer l'origine du meilleur comportement de l'alliage modèle Zr-1Nb par rapport à celui du Zircaloy-4, en portant une attention particulière à leur sensibilité à la prise d'hydrogène, et d'autre part, à améliorer notre état de connaissance sur la corrosion du Zircaloy-4 avec, pour piste d'investigation, l'influence des hydrures sur l'oxydation de ce matériau.

### Bilan des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb

#### *Sur le comportement des alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb en phase pré-transitoire*

En phase pré-transitoire, bien que la structure du film d'oxyde et que les propriétés de transport des espèces hydrogénées soient similaires, la vitesse d'oxydation de nos plaquettes d'alliage Zr-1Nb est plus rapide que celle du Zircaloy-4. Or il a été démontré que le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène est plus élevé dans la couche formée sur l'alliage Zr-1Nb que dans celle du Zircaloy-4 alors que la quantité d'hydrogène absorbé par l'alliage Zr-1Nb est plus faible. Ce résultat est d'ailleurs conforté par les plus faibles teneurs en hydrogène mesurées par ERDA dans les couches pré-transitoires de Zr-1Nb. Finalement, le meilleur comportement à l'hydruration de l'alliage Zr-1Nb par rapport au Zircaloy-4 résulte principalement du plus faible gradient de concentration en hydrogène dans la couche, plutôt que du coefficient de diffusion de l'espèce dans la zircone.

Sachant que nous avons relevé dans la revue bibliographique une ségrégation de niobium en surface externe du film sous la forme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et que cet oxyde est susceptible de jouer un rôle catalytique dans la désorption de l'hydrogène, nous avons suggéré que la réduction des protons libérés par la dissociation des molécules d'eau était favorisée à l'interface oxyde/milieu oxydant, justifiant de ce fait la diminution du gradient de concentration en hydrogène dans l'oxyde et la fraction d'hydrogène absorbé par l'alliage. D'ailleurs, nous soupçonnons cette ségrégation de niobium Nb<sup>5+</sup> d'être à l'origine, dans le mécanisme d'oxydation de l'alliage, de l'existence d'une étape limitante supplémentaire de réaction d'interface à la surface du film d'oxyde.

#### *Sur l'influence du passage de transition cinétique sur l'alliage Zircaloy-4*

Au-delà de la transition cinétique, certaines modifications structurales sont induites dans le film d'oxyde de Zircaloy-4. Les observations réalisées au MEB font état d'une fissuration du film d'oxyde qui se traduit sur les profils SIMS en hydrogène par une subdivision de la couche en trois parties. Alors que les modes de transport de l'hydrogène sont inchangés dans la couche externe poreuse et la couche interne dense, un régime mixte de diffusion (en volume et aux joints de grains de la zircone) et de diffusion sur les lèvres des fissures caractérise la couche intermédiaire. La structure défectueuse de cette couche intermédiaire explique notamment la concentration plus élevée en hydrogène mesurée par ERDA dans l'oxyde post-transitoire. Par ailleurs, la superposition parfaite des profils en deutérium (après 6h et 7j d'échange isotopique) dans la partie interne de l'oxyde démontre que les mêmes mécanismes gouvernent la prise d'hydrogène de l'alliage en phases pré- et post-transitoires :

l'hydrogène diffuse sous forme non liée dans les deux cas, et une étape limitante de diffusion est identifiée dans la partie interne des couches d'oxyde, avec un coefficient de diffusion apparent de l'ordre de  $2.10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s à 360°C.

En revanche, soulignons que les mécanismes d'oxydation ne sont pas identiques entre la pré- et la post-transition. Alors qu'une seule zone réactionnelle dans laquelle la diffusion est limitante est visible dans la couche pré-transitoire, un contrôle mixte est identifié dans les parties externe et interne de la couche post-transitoire.

#### Bilan concernant le comportement en corrosion des hydrures

Avant de nous intéresser à l'influence des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4, nous avons réalisé une étude préliminaire sur le comportement des hydrures en corrosion. Deux voies d'hydruration ont été utilisées :

- L'hydruration massive d'éprouvettes de Zircaloy-4 et de zirconium pur ;
- L'hydruration cathodique d'éprouvettes de Zircaloy-4.

Les suivis cinétiques en autoclave à 360°C en milieu primaire nous ont appris que la teneur initiale en hydrogène chargée cathodiquement (rim d'hydrures quasi-massif en surface) a un impact sur la vitesse de corrosion du Zircaloy-4 pour des teneurs globales d'hydrogène comprises entre 200 et 600 ppm. A partir de 600 ppm, nos résultats indiquent que le comportement cinétique des hydrures cathodiques est équivalent à celui des hydrures massifs de Zircaloy-4. Les caractérisations réalisées parallèlement en microscopie et en diffraction des rayons X suggèrent que la phase hydrure précipitée lors du chargement cathodique est quasi-massive.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'effet bénéfique des éléments d'alliage sur la corrosion du Zircaloy-4. En effet, les hydrures massifs formés à partir du zirconium pur présentent des cinétiques d'oxydation plus rapides que les hydrures massifs formés à partir de l'alliage Zircaloy-4, et ce aussi bien sous eau liquide à 360°C que sous vapeur d'eau à 450°C.

Enfin, nous avons montré, au moyen d'oxydations en eau lourde d'éprouvettes de Zircaloy-4 pré-hydrurées cathodiquement, qu'au passage du front d'oxydation, la majeure partie de l'hydrogène issu de la phase hydrure reste dans la matrice. Ce résultat est en accord avec l'indexation en  $\mu$ -DRX de la phase  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub>, celle-ci traduisant l'enrichissement progressif de l'hydrure  $\delta$ -ZrH<sub>1,66</sub> en hydrogène interstitiel.

#### Bilan sur l'influence des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence une vitesse d'oxydation plus rapide du Zircaloy-4 hydruré comparée à celle de l'alliage référence. A l'aide d'échanges isotopiques en oxygène 18, nous avons identifié l'origine principale d'une telle accélération : elle est principalement due à un coefficient de diffusion apparent plus élevé de l'oxygène dans la zircone formée sur le Zircaloy-4 hydruré. Par ailleurs, des expérimentations de dissolution de couches d'oxyde dans des matrices fortement hydrurées soulignent également une diffusion accrue de l'oxygène dans le métal (gradient et coefficient de diffusion apparent plus importants), ce qui peut également favoriser une progression plus rapide du front d'oxydation dans l'alliage.

D'un point de vue microstructural, nous avons identifié explicitement la présence du sous-oxyde Zr<sub>3</sub>O à l'interface hydrure/oxyde, aussi bien en phase pré-transitoire (MET) qu'en phase post-transitoire ( $\mu$ -DRX). Par ailleurs, la moindre proportion de zircone quadratique au sein des couches d'oxyde formées sur l'alliage pré-hydruré a également été démontrée.

Finally, these observations are the sign of a modification in the mechanisms of oxidation of the Zircaloy-4 alloy when it is pre-hydrogenated. Common points subsist: for the two materials, we have identified a single reaction zone in pre-transition against two in post-transition, and in each of them, mixed diffusion in volume and via short-circuits is the limiting step. On the other hand, the profiles of oxygen distribution of  $^{18}\text{O}$  obtained by SIMS clearly indicate that the diffusion of oxygen via the short-circuits of zirconia is more pronounced on the pre-hydrogenated alloy. Even though our observations of oxide layers under the microscope did not allow us to confirm this, we have proposed distinct oxidation mechanisms for each of the two materials, based on the hypothesis of a different grain boundary structure: it would be, in the case of the reference alloy, of singular grain boundaries, whereas in the case of the pre-hydrogenated alloy, a higher density of available sites would characterize the oxides formed on the pre-hydrogenated alloy.

The study of Zircaloy-4 pre-hydrogenated specimens was motivated by the hypothesis of a strong implication of hydrogen rims on the corrosion of Zircaloy-4 cladding, and in particular on the acceleration of the « phase III » observed in REP. By transposing our results to the reactor, we can confirm the partial impact of hydrogen on this phenomenon without them being the only factors at the origin. It is notably probable that the appearance of the « phase III » is the result of combined effects, the other factors being linked to the scenarios previously evoked in the manuscript.

### Perspectives

This study has allowed us to improve our understanding of the mechanisms of hydrogen uptake in Zircaloy-4 and Zr-1Nb alloys. However, even though the origin of the best behavior of the Zr-1Nb alloy towards hydrogen uptake is identified in the pre-transition phase, we propose to validate and complete these results in the post-transition phase by a study similar to the one on oxidation and hydrogen uptake. Moreover, whether it is the Zr-1Nb alloy or Zircaloy-4, the characterization of oxide layers by infrared spectroscopy with Fourier transform indicates that hydrogen diffuses under a non-bound form in zirconia. The use of complementary analysis techniques such as RAMAN would offer the advantage of confirming the absence of hydrogen bonds.

Concerning Zircaloy-4 pre-hydrogenated, and whatever the degree of oxidation, we have observed an increased diffusion of oxygen via the short-circuits of zirconia, our interpretation being essentially based on a difference in the grain boundary structure between the oxides formed on the Zircaloy-4 hydrogenated and the reference alloy. Nevertheless, the short-circuits of diffusion also integrate the porosity and cracking rates in the layer, a more in-depth characterization of the microstructure of the oxides formed could allow us to confirm such a scenario. Several analysis techniques could be used, such as high-resolution MET, mercury porosimetry, or even impedance spectroscopy.

Finally, from our point of view, the most important subject that remains to be clarified concerns the understanding of the mechanisms of hydrogen uptake in the Zircaloy-4 pre-hydrogenated alloy. In fact, after the oxidations performed in  $\text{D}_2\text{O}$ , the presence of hydrogen in the metal modifies the absorption of hydrogen in zirconia (result to be confirmed in post-transition). Hydrogen dosages could allow us to calculate the fraction of hydrogen absorbed for

de tels matériaux, alors que des échanges isotopiques en deutérium nous donneraient accès aux modes de transport de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde.

## *Références bibliographiques*

- [Abolhassani, 2006] Abolhassani, S., and Gasser, P., "**Preparation of TEM samples of metal-oxide interface by the focused ion beam technique**", *Journal of microscopy*, 223, (2006), 73-82.
- [Abriata, 1982] Abriata, J. P., "**The Nb-Zr system**", *Bulletin of alloy phase diagrams*, 3, (1982), 34-44.
- [Abriata, 1983] Abriata, J. P., Bolcich, J.C., and Arias, D., "**The Sn-Zr system**", *Bulletin of alloy phase diagrams*, 4, (1983), 147-154.
- [Abriata, 1986] Abriata, J. P., Garces, J., and Versaci, R., "**The O-Zr system**", *Bulletin of alloy phase diagrams*, 7, (1986), 116-124.
- [Adda, 1966] Adda, Y., Philibert, J., and Perrin, F., "**Diffusion dans les solides**", *Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires*, (1966).
- [AIEA, 1998] AIEA, "**Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants**", *AIEA-TECDOC-996*, (1998).
- [Anada, 1996] Anada, H., Herb, B. J., Nomoto, K., Hagi, S., Graham, R. A., and Kuroda, T., "**Effect of annealing temperature on corrosion behavior and ZrO<sub>2</sub> microstructure of Zircaloy-4 cladding tube**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, (1996), 74-93.
- [Anghel, 2006] Anghel, C., "**Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides**", *Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology*, (2006).
- [Aufore, 1997] Aufore, L., "**Etude du transport de l'hydrogène produit lors de la corrosion des gaines d'éléments combustibles des réacteurs à eau sous pression dans la zirconite et le Zircaloy-4**", *Thèse de doctorat, CEA, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II*, (1997).
- [Barberis, 1995] Barberis, P., "**Zirconia powders and Zircaloy oxide films : tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests**", *Journal of Nuclear Materials*, 226, (1995), 34-43.
- [Barberis, 2002] Barberis, P., Ahlberg, E., Simic, N., Charquet, D., Lemaignan, C., Wikmark, G., Dahlbäck, M., Limbäck, M., Tägtström, P., and Lehtinen, B., "**Role of the second-phase particles in zirconium binary alloys**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, (2002), 33-58.
- [Barberis, 2004] Barberis, P., Charquet, D., and Rebeyrolle, V., "**Ternary Zr-Nb-Fe(O) system: Phase diagram at 853 K and corrosion behaviour in the domain Nb < 0.8%**", *Journal of Nuclear Materials*, 326, (2004), 163-174.
- [Béchade, 2002] Béchade, J. L., Brenner, R., Goudeau, P., and Gailhanou, M., "**Influence of temperature on X-Ray diffraction analysis of ZrO<sub>2</sub> oxide layers formed on zirconium based alloys using a synchrotron radiation**", *Materials Science Forum*, (2002), 803-808.

- [Béchade, 2000] Béchade, J. L., Dralet, R., Goudeau, P., and Yvon, P., "**Studies of zirconium alloy oxide layers using synchrotron radiation**", *Materials Science Forum*, (2000), 471-476.
- [Bhat, 2008] Bhat, V. V., Rougier, A., Aymard, L., Nazri, G. A., and Tarascon, J.-M., "**High surface area niobium oxides as catalysts for improved hydrogen sorption properties of ball milled MgH<sub>2</sub>**", *Journal of Alloys and Compounds*, 460, (2008), 507-512.
- [Billot, 2002] Billot, P., Yagnik, S., Ramasubramanian, N., Peybernes, J., and Pêcheur, D., "**The role of lithium and boron on the corrosion of Zircaloy-4 under demanding PWR-type conditions**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, (2002), 169-189.
- [Blat, 1996] Blat, M., and Noel, D., "**Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, (1996), 319-337.
- [Blat, 2000] Blat, M., Legras, L., Noel, D., and Amanrich, H., "**Contribution to a better understanding of the detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of Zircaloy-4 cladding materials**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, (2000), 563-591.
- [Bossis, 1999] Bossis, P., "**Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces**", *Thèse de Doctorat, CEA, Institut National Polytechnique de Grenoble*, (1999).
- [Bossis, 2008] Bossis, P., and Belin, L., "**Quantification de la teneur en Niobium dans les couches d'oxydes formées sur M5 ALIX 7 cycles et M5 DUO 5 cycles**", *Communication interne CEA*, (2008).
- [Bossis, 2005] Bossis, P., Pêcheur, D., Hanifi, K., Thomazet, J., and Blat, M., "**Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium, ASTM STP 1467*, (2005), 494-525.
- [Bouineau, 2008] Bouineau, V., Ambard, A., Bénier, G., Pêcheur, D., Godlewski, J., Fayette, L., and Duverneix, T., "**A new model to predict the oxidation kinetics of zirconium alloys in a Pressurized Water Reactor**", *Zirconium in the nuclear industry: Fifteenth International Symposium, ASTM STP 1505*, (2008), 405-429.
- [Brachet, 2002] Brachet, J.-C., Portier, L., Forgeron, T., Hivroz, J., Hamon, D., Guilbert, T., Bredel, T., Yvon, P., Mardon, J.-P., and Jacques, P., "**Influence of hydrogen content on the  $\alpha/\beta$  phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 (ZrSnFeV) and M5<sup>TM</sup> (ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, (2002), 673-701.
- [Bradbrook, 1972] Bradbrook, J. S., Lorimer, G. W., and Ridly, N., "**The precipitation of zirconium hydride in zirconium and Zircaloy-2**", *Journal of Nuclear Materials*, 42, (1972), 142-160.

- [Bryner, 1979] Bryner, J. S., "**The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water**", *Journal of nuclear materials*, 82, (1979), 84-101.
- [Carpenter, 1973] Carpenter, G. J. C., "**The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium**", *Journal of Nuclear Materials*, 48, (1973), 264-266.
- [Charquet, 1988b] Charquet, D., "**Improvement of the uniform corrosion resistance of Zircaloy-4 in the absence of irradiation**", *Journal of Nuclear Materials*, 160, (1988b), 186-195.
- [Charquet, 1988a] Charquet, D., Hahn, R., Ortlieb, E., Gros, J.P., and Wadier, J.F., "**Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in Zr-Sn-Fe-Cr alloys**", *Zirconium in the nuclear industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023*, (1988a), 405-422.
- [Chen, 2009] Chen, W., Wang, L., and Lu, S., "**Influence of oxide layer on hydrogen desorption from zirconium hydride**", *Journal of Nuclear Materials*, 469, (2009), 142-145.
- [Chevalier, 2003] Chevalier, S., Favergeon, J., Desserey, F., Weber, S., Heintz, O., Borchardt, G., and Larpin, J. P., "**Use of oxygen isotope to study the transport mechanism during high temperature oxide scale growth**", *Materials at High Temperature*, 20, (2003), 253-259.
- [Chung, 2002] Chung, H. M., Daum, R. S., Hiller, J. M., and Billone, M. C., "**Characteristics of hydride precipitation and reorientation in spent-fuel cladding**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, (2002), 561-582.
- [Corvalán-Moya, 2010] Corvalán-Moya, C., Desgranges, C., Toffolon-Masclat, C., Servant, C., and Brachet, J.C., "**Numerical modeling of oxygen diffusion in the wall thickness of Low-Tin Zircaloy-4 fuel cladding tube during high temperature (1100–1250 °C) steam oxidation**", *Journal of Nuclear Materials*, 400, (2010), 196-204.
- [Cox, 1969] Cox, B., "**Processes occurring during the breakdown of oxide films on Zirconium alloys**", *Journal of nuclear materials*, 29, (1969), 50-66.
- [Cox, 1976] Cox, B., "**Oxidation of zirconium and its alloys**", *Advances in Corrosion Science and Technology*, (1976), 173-391.
- [Cox, 1999a] Cox, B., "**A mechanism for the hydrogen uptake process in zirconium alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 264, (1999a), 283-294.
- [Cox, 2005] Cox, B., "**Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 336, (2005), 331-368.
- [Cox, 1968] Cox, B., and Pemsler, J.P., "**Diffusion of oxygen in growing zirconia films**", *Journal of Nuclear Materials*, 28, (1968), 73-78.

- [Cox, 1993] Cox, B., and Wong, Y. -M., "**Direct measurement of the thickness and optical properties of zirconia corrosion films**", *Journal of Nuclear Materials*, 199, (1993), 258-271.
- [Cox, 1999b] Cox, B., and Wong, Y. -M., "**A hydrogen uptake micro-mechanism for Zr alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 270, (1999b), 134-146.
- [Cox, 1966] Cox, B., Roy, C., "**Transport of oxygen in oxide films on zirconium determined by the nuclear reaction  $^{17}\text{O}(\text{}^3\text{He}, \alpha)^{16}\text{O}$** ", *Electrochemical technology*, 4, (1966), 121-127.
- [Dali, 2007] Dali, Y., "**Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes**", *Thèse de Doctorat, CEA, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, (2007).
- [Darque-Ceretti, 1998] Darque-Ceretti, E., Migeon, H-N., and Aucouturier, M., "**Emission ionique secondaire SIMS - Principes et appareillages**", *Techniques de l'Ingénieur*, P2618, (1998).
- [Decours, 1990] Decours, J., "**Le zirconium, vertus et défauts**", *La revue de métallurgie, CIT*, (1990).
- [Ells, 1968] Ells, C. E., "**Hydride precipitates in zirconium alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 28, (1968), 129-151.
- [Evans, 1978] Evans, H. E., Norfolk, D.J., and Swan, T., "**Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in protective oxide layers**", *Journal of the electrochemical society: Solid State Science and Technology*, 125, (1978), 1180-1185.
- [Fayette, 2004] Fayette, L., and Ali, C., "**Cinétique d'oxydation de l'alliage M5 : impact de l'hydrogène et détermination des énergies d'activation (alliages vierge et pré-hydrurés)**", *Communication interne CEA*, (2004).
- [Fayette, 2003] Fayette, L., and Domeny, S., "**Impact de l'hydrogène sur la corrosion de l'alliage AFA2G et détermination des énergies d'activation associées (alliage vierge et alliages pré-hydrurés)**", *Communication interne CEA*, (2003).
- [Fayette, 2006] Fayette, L., Godlewski, J., and Tupin, M., "**Vers un programme d'étude sur la compréhension des mécanismes d'hydruration des alliages de zirconium**", *Communication interne CEA*, (2006).
- [Feugas, 2009] Feugas, X., and Conforto, E., "**Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium**", *Ecole d'été Plastox 2007, Mécanismes et mécanique des interactions plasticité-environnement : oxydation, corrosion, hydrogène*, (2009), 161-178.
- [Flinn, 1993] Flinn, B. J., Zhang, C-S., and Norton, P. R., "**Oxygen diffusion along the [0001] axis in Zr(0001)**", *Physical Review B*, 47, (1993), 16449.

- [Garde, 1991] Garde, A. M., "**Enhancement of aqueous corrosion of Zircaloy-4 due to hydride precipitation at the metal-oxide interface**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132*, (1991), 566-594.
- [Garde, 1994] Garde, A. M., Pati, A. R., Krammen, M. A., Smith, G. P., and Endter, R. K., "**Corrosion behavior of Zircaloy-4 cladding with varying tin content in high-temperature Pressurized Water Reactors**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245*, (1994), 760-778.
- [Garner, 2007] Garner, G. L., Hilton, B. A., and Mader, E., "**Performance of alloy M5™ cladding and structure**", *2007 LWR Fuel Performance Meeting/Top Fuel*, (2007),
- [Garvie, 1972] Garvie, R. C., and Nicholson, P. S., "**Phase analysis in zirconia systems**", *Journal of the American Ceramic Society*, 55, (1972), 303-305.
- [Garzarolli, 1996b] Garzarolli, F., Broy, Y., and Busch, R. A., "**Comparison of the long-time corrosion behavior of certain Zr alloys in PWR, BWR, and laboratory tests**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, (1996b), 850-864.
- [Garzarolli, 1991] Garzarolli, F., Seidel, H., Tricot, R., and Gros, J. P., "**Oxide growth mechanism on zirconium alloys**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132*, (1991), 395-415.
- [Garzarolli, 1996a] Garzarolli, F., Stehle, H., and Steinberg, E., "**Behavior and properties of Zircalloys in power reactors: A short review of pertinent aspects in LWR fuel**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, (1996a), 12-32.
- [Godlewski, 2006] Godlewski, J., Fayette, L., and Mombellet, R., "**Cinétiques d'hydruration du Zircaloy-4 et du M5®. Effets de l'environnement chimique, thermohydraulique et de l'irradiation sur la prise d'hydrogène**", *Communication interne CEA*, (2006).
- [Godlewski, 1991] Godlewski, J., Gros, J. P., Lambertin, M., Wadier, J. F., and Weidinger, H., "**Raman spectroscopy study of the tetragonal-to-monoclinic transition in zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of <sup>18</sup>O**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132*, (1991), 416-436.
- [Gose, 2008] Gose, J., Bergmaier, A., Reichart, P., Dollinger, G., and Schmädicke, E., "**Water stored as OH in Orthopyroxene and Olivine in Peridotites from the upper Earth mantle : Combining infrared spectroscopy and proton-proton-scattering**", *Annual report of the tandem accelerator laboratories in München-Garching*, (2008).
- [Hatano, 1999] Hatano, Y., Hitaka, R., Sugisaki, M., and Hayashi, M., "**Transport mechanism of hydrogen through oxide film formed on Zircaloy-4**", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 239, (1999), 445-448.

- [Hermann, 2002] Hermann, A., "**Thermal behaviour of hydrogen in Zircaloy corrosion layers**", *Journal of Nuclear Materials*, 302, (2002), 217-219.
- [Heuer, 1984] Heuer, A. H., and Rühle, M., "**Phase transformations in ZrO<sub>2</sub>-containing ceramics**", *Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics*, 12, (1984), 1-32.
- [Hillner, 1964] Hillner, E., "**Hydrogen absorption in Zircaloy during aqueous corrosion, effect of environment**", *U.S Report, WAPD-TM-411*, (1964).
- [Iltis, 1991] Iltis, X., and Michel, H., "**Caractérisation par microscopie électronique à transmission d'une solution solide Zr-O localement ordonnée obtenue à l'issue d'un traitement d'oxydation sur un alliage de type Zircaloy-4**", *Journal of Alloys and Compounds*, 177, (1991), 71-82.
- [Iltis, 1996] Iltis, X., Lefebvre F., and Lemaignan, C., "**Microstructure evolutions and iron redistribution in Zircaloy oxide layers : comparative effects of neutron irradiation flux and irradiation damages**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, (1996), 242-264.
- [Kammenzind, 1996] Kammenzind, B., Franklin, D. G., Peters, H. R., and Duffin, W. J., "**Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, (1996), 338-370.
- [Kearns, 1967] Kearns, J. J., "**Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, zircaloy-2, and zircaloy-4**", *Journal of Nuclear Materials*, 22, (1967), 292-303.
- [Khatamian, 1997] Khatamian, D., "**Hydrogen diffusion in oxides formed on surfaces of zirconium alloys**", *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254, (1997), 471-474.
- [Khatamian, 1989] Khatamian, D., and Manchester, F. D., "**An ion beam study of hydrogen diffusion in oxides of Zr and Zr-Nb (2.5 wt%)**", *Journal of Nuclear Materials*, 166, (1989), 300-306.
- [Kido, 1993] Kido, T., "**A study on enhanced uniform corrosion of Zircaloy-4 cladding during high burnup operation in PWR's**", *Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, (1993), 449-455.
- [Kim, 1994] Kim, Y. S., Rheem, K. S., and Min, D. K., "**Phenomenological study of in-reactor corrosion of Zircaloy-4 in Pressurized Water Reactors**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245*, (1994), 745-579.
- [Kim, 2002] Kim, Y. S., Woo, H. K., Im, K. S., and Kwun, S. L., "**The cause for enhanced corrosion of zirconium alloys by hydrides**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, (2002), 247-296.
- [Kunz, 1982] Kunz, W., Münzel, H., and Helfrich, U., "**Diffusion of Tritium in Zircaloy : Influence of Low Irradiation Damage, Oxygen Concentration and Formation of Delta-Hydrides**", *Journal of Nuclear Materials*, 105, (1982), 178-183.

[Lelièvre, 1998] Lelièvre, G., "**Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium**", *Thèse de doctorat, CEA, Institut National Polytechnique de Grenoble*, (1998).

[Lemaignan, 2002] Lemaignan, C., "**Physical phenomena concerning corrosion under irradiation or Zr alloys**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, (2002), 20-29.

[Li, 1995] Li, B., Allnatt, A. R., Zhang, C.-S., and Norton, P. R., "**Model and theory for the determination of diffusion coefficients by Auger spectroscopy measurements and an application to oxygen diffusion along the [0001] and [10-10] axes in single crystal zirconium**", *Surface Science*, 330, (1995), 276-288.

[Ma, 2008] Ma, X., Toffolon-Masclat, C., Guilbert, T., Hamon, D., and Brachet, J.-C., "**Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K**", *Journal of Nuclear Materials*, 377, (2008), 359-369.

[Mardon, 2008] Mardon, J. P., "**Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée**", *Techniques de l'Ingénieur*, BN3700, (2008).

[Mardon, 2000] Mardon, J. P., Charquet, D., and Senevat, J., "**Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy**", *Zirconium in the nuclear industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, (2000), 505-524.

[Marshall, 1967] Marshall, R. P., "**Control of hydride orientation in Zircaloy by fabrication practice**", *Journal of Nuclear Materials*, 24, (1967), 49-59.

[McMinn, 2000] McMinn, A., Darby, E. C., and Schofield, J. S., "**The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys**", *Zirconium in the nuclear industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, (2000), 173-195.

[Merle-Méjean, 1998] Merle-Méjean, T., Barberis, P., Ben Othmane, S., and Nardou, F., "**Chemical forms of hydroxyls on/in zirconia: An FT-IR study**", *Journal of the European Ceramic Society*, 18, (1998), 1579-1586.

[Moalem, 1991] Moalem, M., and Olander, D. R., "**The high-temperature solubility of hydrogen in pure and oxygen-containing Zircaloy**", *Journal of Nuclear Materials*, 178, (1991),

[Motta, 2005] Motta, A. T., Yilmazbayhan, A., Comstock, R. J., Partezana, J., Sabol, G. P., Lai, B., and Cai, Z., "**Microstructure and growth mechanism of oxide layers formed on Zr alloys studied with micro-beam synchrotron radiation**", *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium, ASTM STP 1467*, (2005), 205-233.

[Oskarsson, 2001] Oskarsson, M., Ahlberg, E., Södervall, U., Andersson, U., and Pettersson, K., "**Pre-transition oxidation behaviour of pre-hydrided Zircaloy-2**", *Journal of Nuclear Materials*, 289, (2001), 315-328.

- [Parise, 1998] Parise, M., Sicardy, O., and Cailletaud, G., "**Modelling of the mechanical behavior of the metal-oxide system during Zr alloy oxidation**", *Journal of Nuclear Materials*, 256, (1998), 35-46.
- [Park, 1991] Park, K., and Olander, D. R., "**Hydrogen dissolution in and release from onmetals: III, tetragonal zirconia**", *Journal of the American Ceramic Society*, 74, (1991), 72-77.
- [Pétigny, 1998] Pétigny, N., "**Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons x in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte**", *Thèse de Doctorat, Université de Dijon*, (1998).
- [Pétigny, 2000] Pétigny, N., Barberis, P., Lemaignan, C., Valot, Ch., and Lallemand, M., "**In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and Zr-1NbO**", *Journal of Nuclear Materials*, 280, (2000), 318-330.
- [Philibert, 1985] Philibert, J., "**Diffusion et transport de matière dans les solides**", *Edition de physique*, (1985).
- [Priester, 2009] Priester, L., "**Structure et défauts de structure des joints de grains**", *Ecole d'été Plastox 2007, Mécanismes et mécanique des interactions plasticité-environnement : oxydation, corrosion, hydrogène*, (2009), 57-70.
- [Quataert, 1970] Quataert, D., and Coen-Porisini, F., "**Utilization of the ion analyser for the study of oxygen diffusion in solids and its application to zirconium**", *Journal of Nuclear Materials*, 36, (1970), 20-28.
- [Raepsaet, 2008] Raepsaet, C., Bossis Ph., Hamon, D., Béchade, J.-L., and Brachet, J.-C., "**Quantification and local distribution of hydrogen within Zircaloy-4 PWR nuclear fuel cladding tubes at the nuclear microprobe of the Pierre Süe Laboratory from  $\mu$ -ERDA**", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, (2008), 2424-2428.
- [Ramasubramanian, 1975] Ramasubramanian, N., "**Localized electron transport in corroding zirconium alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 55, (1975), 134-154.
- [Ramasubramanian, 1990] Ramasubramanian, N., and Ling, V. C., "**Fourier transform infrared reflection (FTIR) spectroscopy of corrosion films on irradiated zirconium alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 175, (1990), 237-243.
- [Ramasubramanian, 2000] Ramasubramanian, N., Perovic, V., and Leger, M., "**Hydrogen transport in the oxide and hydrogen pickup by the metal during out- and in-reactor corrosion of Zr-2.5Nb pressure tube material**", *Zirconium in the Nuclear Industry : Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, (2000), 853-876.
- [Rebeyrolle, 2001] Rebeyrolle, V., and Frichet, A., "**Impact des conditions de sollicitation du crayon de combustible sur les performances attendues du matériau de gainage**", *Journal de Physique IV*, 11, (2001), 91-97.
- [Revel, 2005] Revel, G., and Berger, P., "**Microsonde nucléaire - Principe et appareillage**", *Techniques de l'Ingénieur*, P2563, (2005).

- [Ritchie, 1977] Ritchie, I. G., and Atrens, A., "**The diffusion of oxygen in alpha-zirconium**", *Journal of Nuclear Materials*, 67, (1977), 254-264.
- [Roy, 1970] Roy, C., and Burgess, B., "**A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of zirconium alloys**", *Oxidation of metals*, 2, (1970), 235-261.
- [Rudling, 1999] Rudling, P., and Wikmark, G., "**A unified model of Zircaloy BWR corrosion and hydriding mechanisms**", *Journal of Nuclear Materials*, 265, (1999), 44-59.
- [Sabol, 1975] Sabol, G. P., and Daalgard, S. B., "**The origin of the cubic rate law in zirconium alloy oxidation**", *Journal of electrochemical society*, 122, (1975), 316-317.
- [Sabol, 1989] Sabol, G. P., Kilp, G.R., Balfour, M.G., and Roberts, E., "**Development of a cladding alloy for high burnup**", *Zirconium in the nuclear industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023*, (1989), 227-244.
- [Sabol, 1974] Sabol, G. P., MacDonald, S. G. and Airey, G. P., "**Microstructure of the oxide films formed on zirconium-based alloys**", *Zirconium in Nuclear Applications, ASTM STP 551*, (1974), 435-447.
- [Sainfort, 1984] Sainfort, G., "**Le rôle des joints de grain dans les matériaux**", *Ecole d'été de Métallurgie Physique*, (1984), 3-40.
- [Soustelle, 2006] Soustelle, M., "**Cinétique hétérogène**", *Edition Lavoisier*, (2006).
- [Steinbrük, 2004] Steinbrük, M., "**Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures**", *Journal of Nuclear Materials*, 334, (2004), 58-64.
- [Thomazet, 2005] Thomazet, J., Dalmais, A., Bossis, Ph., Godlewski, J., Blat, M., and Miquet, A., "**The corrosion of the alloy M5<sup>TM</sup> : an overview**", *AIEA Technical Committee Meeting on behavior of high corrosion Zr-based alloys*, (2005).
- [Tupin, 2002] Tupin, M., "**Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants**", *Thèse de Doctorat, CEA, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, (2002).
- [Tupin, 2005] Tupin, M., Pijolat, M., Valdivieso, F., and Soustelle, M., "**Oxidation kinetics of ZrNbO in steam: Differences between the pre- and post-transition stages**", *Journal of Nuclear Materials*, 342, (2005), 108-118.
- [Tupin, 2003] Tupin, M., Pijolat, M., Valdivieso, F., Soustelle, M., Frichetb, A., and Barberis, P., "**Differences in reactivity of oxide growth during the oxidation of Zircaloy-4 in water vapour before and after the kinetic transition**", *Journal of Nuclear Materials*, 317, (2003), 130-144.
- [Uno, 2004] Uno, M., Yamada, K., Maruyama, T., Muta, H., and Yamanaka, S., "**Thermophysical properties of zirconium hydride and deuteride**", *Journal of Alloys and Compounds*, 366, (2004), 101-106.

- [Vermoyal, 2004] Vermoyal, J. J., Frichet, A., and Dessemond, L., "**Contribution to the understanding of the ZrNb(1%)O(0.13%) oxidation mechanism at 500°C in dry air**", *Journal of Nuclear Materials*, 238, (2004), 31-45.
- [Veshchunov, 1998] Veshchunov, M. S., and Berdyshev, A. V., "**Modelling of hydrogen absorption by zirconium alloys during high temperature oxidation in steam**", *Journal of Nuclear Materials*, 255, (1998), 250-262.
- [Wagner, 1933] Wagner, C., "**Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs**", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B21, (1933), 25.
- [Wagner, 1968] Wagner, C., "**Die löslichkeit von wasserdampf in ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mischkristallen**", *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 72, (1968), 778-781.
- [Weishauptova, 2007] Weishauptova, Z., Machovic, V., Novotna, M., and Medek, J., "**FTIR spectroscopy and sorption of water vapour as methods of identification of hydrated zirconium dioxide on a corrosion layer of zirconium alloy**", *Materials Chemistry and Physics*, 102, (2007), 219-224.
- [Yagnik, 2004] Yagnik, S. K., Kuo, R. C., Rashid, Y. R., Machiels, A. J., and Yang, R. L., "**Effect of hydrides on the mechanical preperities of Zircaloy-4**", *2004 International Meeting on LWR Fuel Performance*, (2004), n°1089.
- [Yamanaka, 1999a] Yamanaka, S., Fujita, Y., Uno, M., and Katsura, M., "**Influence of interstitial oxygen on hyrogen solubility in metals**", *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, (1999a), 42-51.
- [Yamanaka, 1989] Yamanaka, S., Tanaka, T., and Miyake, M., "**Effect of oxygen on hydrogen solubility in zirconium**", *Journal of Nuclear Materials*, 167, (1989), 231-237.
- [Yamanaka, 1999b] Yamanaka, S., Yoshioka, K., Uno, M., Katsura, M., Anada, H., Matsuda, T., and Kobayashi, S., "**Thermal and mechanical properties of zirconium hydride**", *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, (1999b), 23-29.
- [Yilmazbayhan, 2006] Yilmazbayhan, A., Breval, E., Motta, A. T., and Comstock, R. J., "**Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 349, (2006), 265-281.
- [Yilmazbayhan, 2004] Yilmazbayhan, A., Motta, A. T., Comstock, R. J., Sabol, G. P., Lai, B., and Cai, Z., "**Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate**", *Journal of Nuclear Materials*, 324, (2004), 6-22.
- [Zhang, 2002] Zhang, C., an Norton, P. R., "**The dissolution of oxide on alpha-Zr(1%Nb) and beta-Zr(20%Nb) alloys**", *Journal of Nuclear Materials*, 300, (2002), 7-14.

[Zhao, 2008] Zhao, J., Wang, X., Xu, R., Meng, F., Guo, L., and Li, Y., "**Fabrication of high aspect ratio zirconia nanotube arrays by anodization of zirconium foils**", *Materials Letters*, 62, (2008), 4428-4430.

[Zuzek, 1990] Zuzek, E., Abriata, J.P., San-Martin, A., and Manchester, F. D., "**The H-Zr system**", *Bulletin of alloy phase diagrams*, 11, (1990), 385.

# *Annexes*

## *Annexe 1 : Diagrammes binaires*

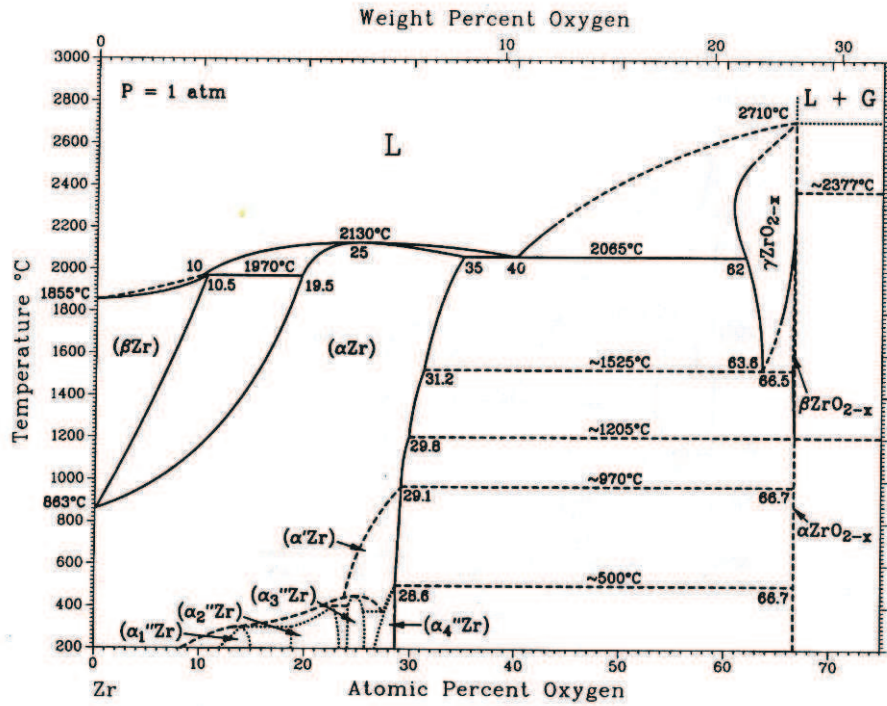


Figure 1 : Diagramme binaire Zr-O. D'après [Abriata, 1986].

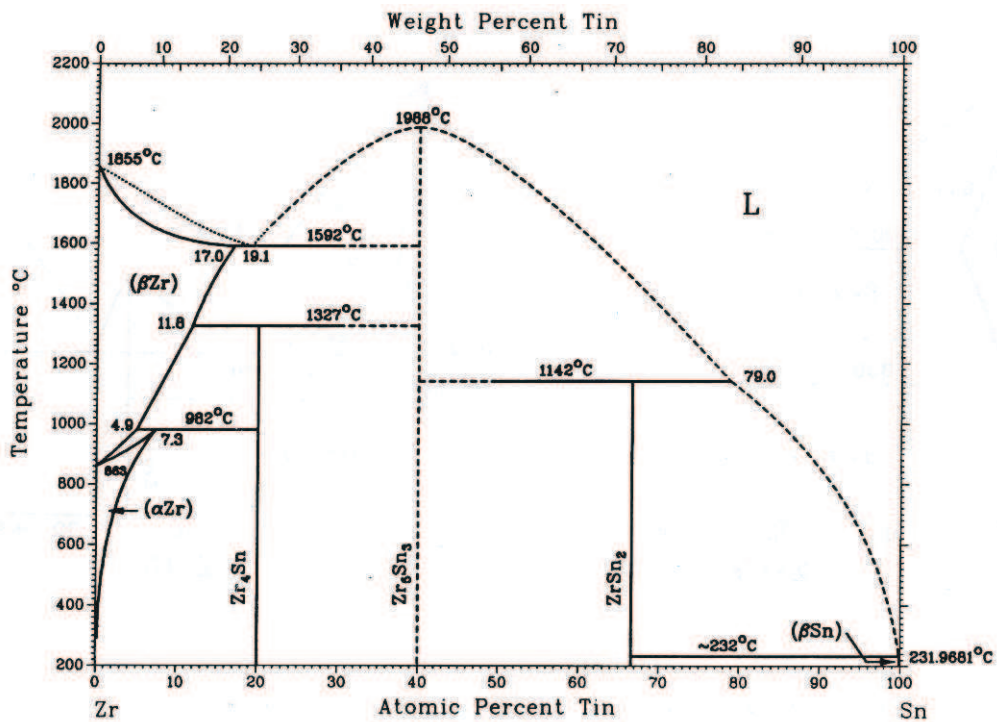


Figure 2 : Diagramme binaire Zr-Sn. D'après [Abriata, 1983].

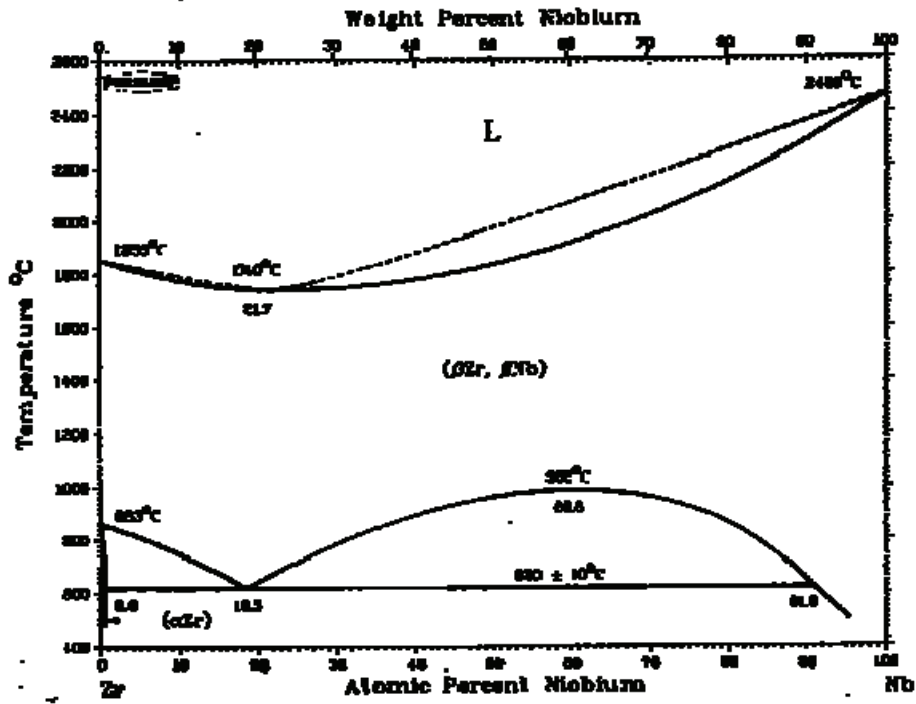
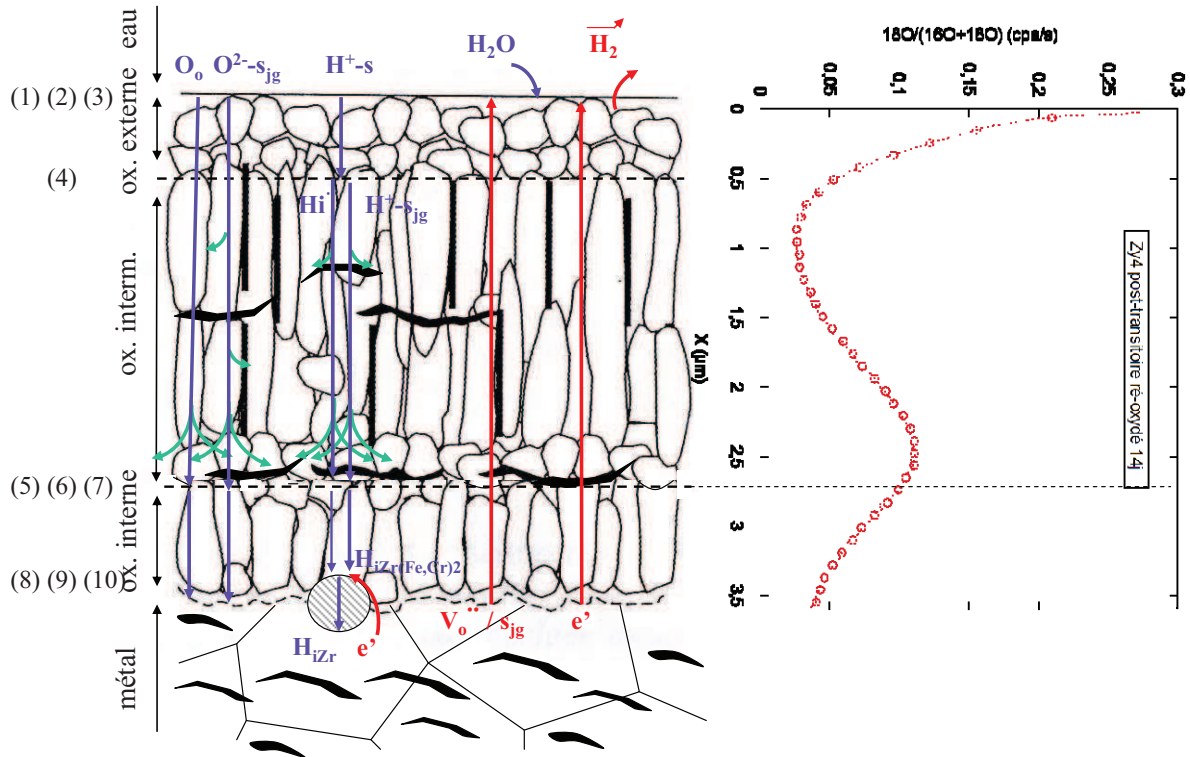


Figure 3 : Diagramme binaire Zr-Nb. D'après [Abriata, 1982].

*Annexe 2 : Proposition d'un  
mécanisme mixte d'oxydation et de  
prise d'hydrogène du Zircaloy-4  
oxydé en post-transition*

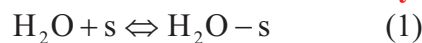


Mécanisme d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 post-transitoire.

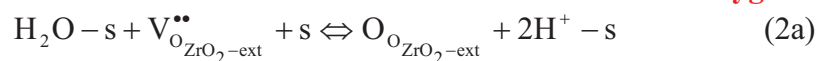
Les étapes élémentaires importantes sont indiquées en rouge gras et le formalisme d'écriture utilisé est présenté dans la partie A du chapitre VII.

**A l'interface eau/oxyde :**

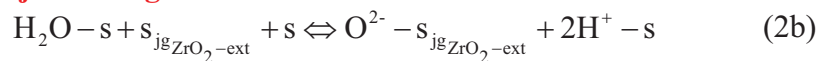
- **Adsorption de la molécule d'eau en surface de l'oxyde**



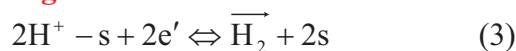
- **Réaction des molécules d'eau adsorbées avec les lacunes d'oxygène**



- **Dissociation de la molécule d'eau adsorbée et intégration de l'oxygène anionique dans les joints de grains de  $ZrO_2$**



- **Réduction de l'hydrogène en surface**



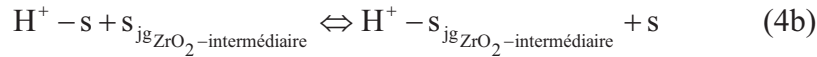
**Diffusion superficielle de  $H^+_{-s}$  dans la couche externe**

**A l'interface oxyde externe/oxyde intermédiaire :**

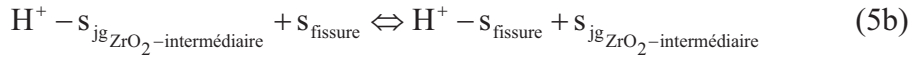
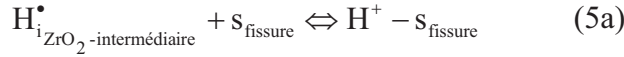
- Passage de l'hydrogène dans les sites interstitiels de la zircone



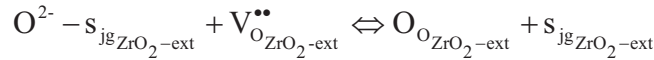
- Passage de l'hydrogène dans les joints de grains de la zirconite



**Diffusion de l'hydrogène dans le réseau interstitiel et les joints de grains de la zirconite dans la couche intermédiaire associée à la diffusion superficielle sur les lèvres des fissures :**

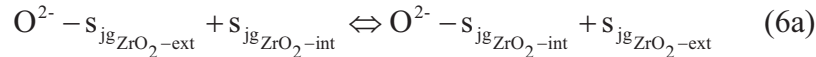


**Diffusion de l'oxygène via les lacunes et les joints de grains de la zirconite, jusqu'à l'interface interne et transport de l'oxygène des joints de grains vers le volume (diffusion latérale)**

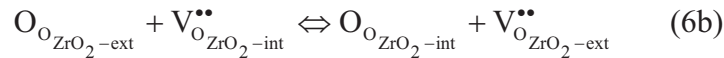


**A l'interface oxyde intermédiaire/oxyde interne :**

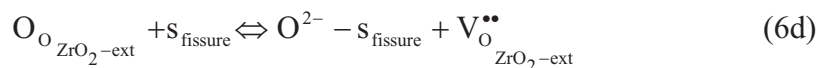
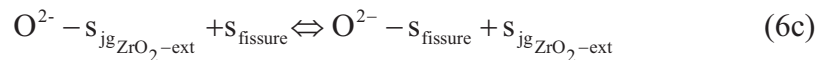
- Transfert de l'oxygène des joints de grains de la couche externe vers les joints de grains de la couche interne (en l'absence de fissure à l'aplomb des joints de grains)



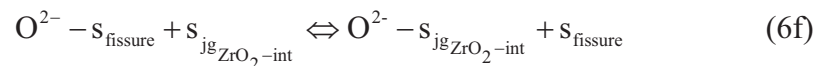
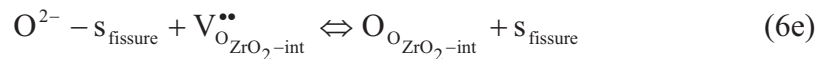
- Transfert de l'oxygène des grains de la couche externe vers les lacunes de la couche interne (en l'absence de fissure à l'aplomb des grains et des joints de grains)



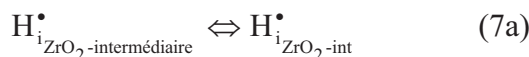
- **Diffusion "latérale" à cette interface dans les fissures : accumulation d'oxygène à cette interface :**



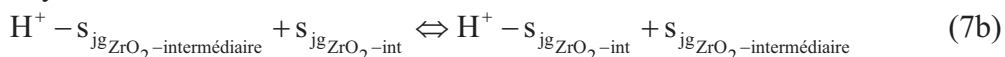
- Transfert de l'oxygène accumulé dans les fissures vers les lacunes et les joints de grains de la couche interne



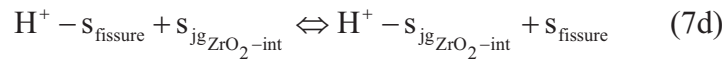
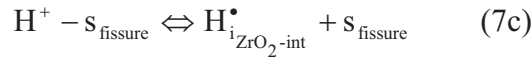
- Transfert de l'hydrogène des sites interstitiels de l'oxyde intermédiaire vers ceux de l'oxyde interne



- Transfert de l'hydrogène des joints de grains de l'oxyde intermédiaire vers ceux de l'oxyde interne

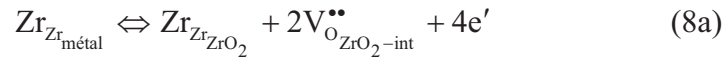


- Transfert de l'hydrogène accumulé dans les fissures vers les joints de grains et le réseau de l'oxyde interne

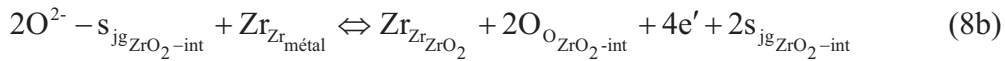


#### A l'interface oxyde/métal :

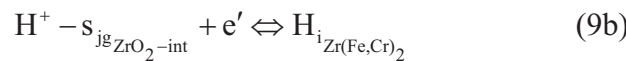
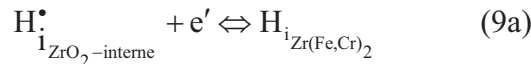
- **Oxydation du métal**



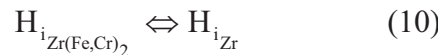
- **Oxydation du métal à l'aplomb des joints de grains**



- Réduction de l'hydrogène à la surface des précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$

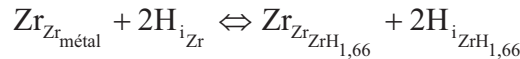


- Passage de l'hydrogène interstitiel des précipités au substrat métallique

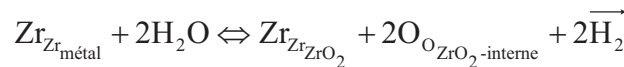


#### Dans le métal :

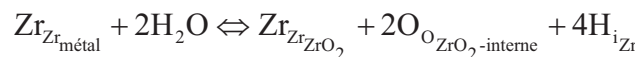
- Au-delà de la limite de solubilité de l'hydrogène, précipitation des hydrures  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$



Dans le cas d'une oxydation associée à la libération d'hydrogène, la combinaison linéaire 2(1) + (2a) + (2b) + 2(3) + (6a) + (6b) + 1/2(8a) + 1/2(8b) nous permet d'établir la réaction globale :

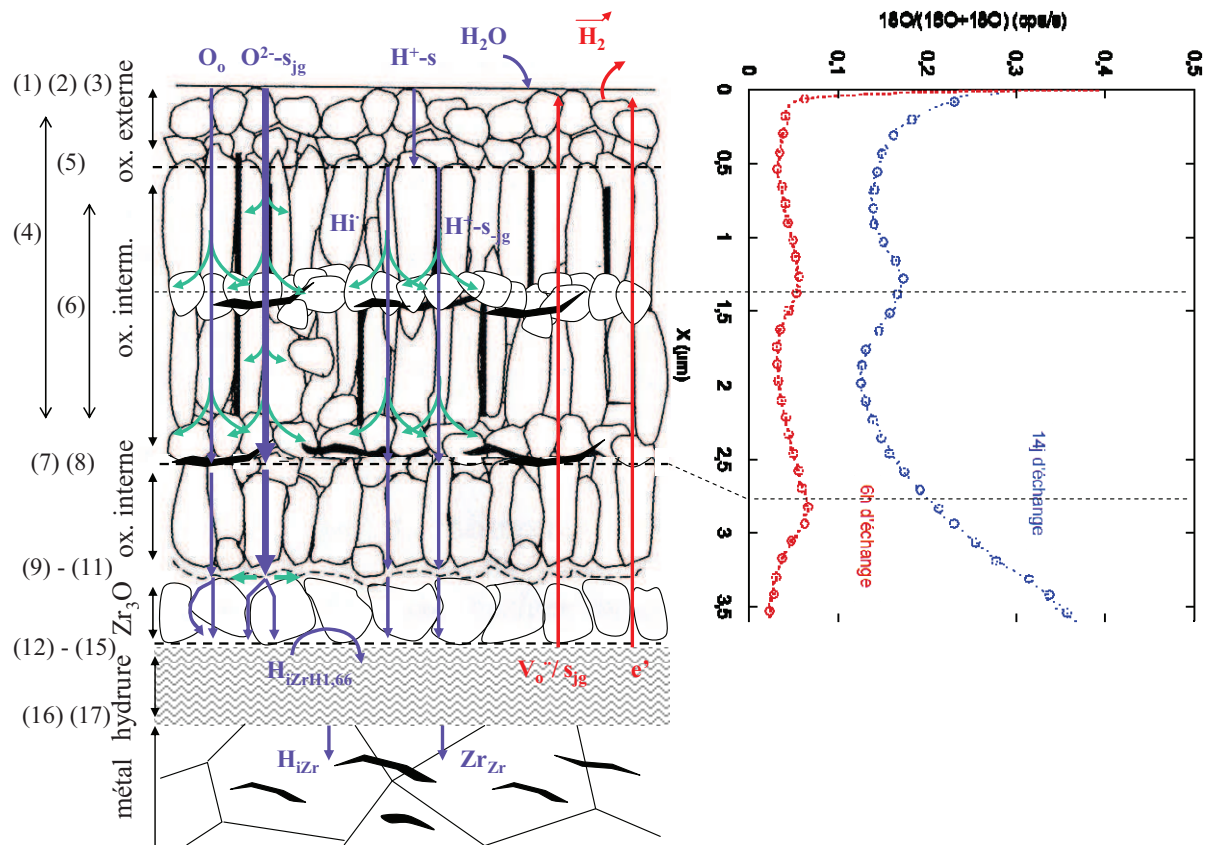


En revanche, si l'oxydation du métal est associée à l'absorption d'hydrogène, la combinaison 2(1) + (2a) + (2b) + 2(4a) + 2(4b) + (6a) + (6b) + 2(7a) + 2(7b) + 1/2(8a) + 1/2(8b) + 2(9a) + 2(9b) + 4(10) nous conduit à la réaction globale :



Soulignons que les mécanismes parallèles ne sont pas pris en compte dans ces équations bilans mais que nous aboutirions au même résultat si nous traitions tous les cas séparément.

*Annexe 3 : Proposition d'un  
mécanisme mixte d'oxydation et de  
prise d'hydrogène du Zircaloy-4  
pré-hydruré puis oxydé en post-  
transition*

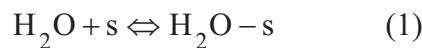


Mécanisme d'oxydation et de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 pré-hydruré puis oxydé en post-transition.

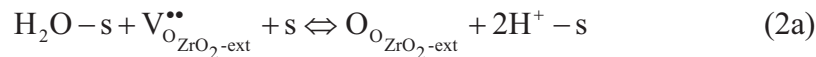
Les étapes élémentaires importantes sont indiquées en rouge gras et le formalisme d'écriture utilisé est présenté dans la partie A du chapitre VII.

**A l'interface eau/oxyde :**

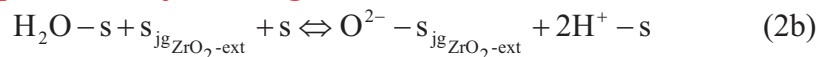
- Adsorption de la molécule d'eau



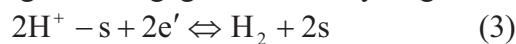
- Dissociation de la molécule d'eau adsorbée associée à la libération d'oxygène en position normale dans le réseau de ZrO<sub>2</sub>



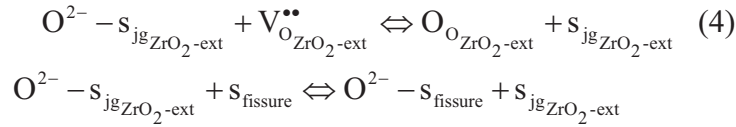
- **Dissociation de la molécule d'eau adsorbée associée à la formation de l'oxygène anionique dans les joints de grains de ZrO<sub>2</sub>**



- Réduction de l'hydrogène et dégagement de dihydrogène



**Diffusion "latérale" de l'oxygène dans les grains et dans les fissures (perte/piégeage en ligne de l'oxygène)**



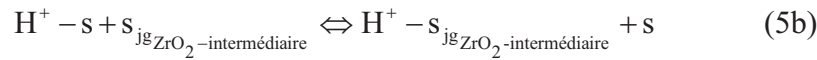
Cette deuxième réaction décrit en réalité, si l'on fait une analogie électrique, la "perte" en ligne de l'oxygène dans la couche puisque l'oxygène piégé n'est dans ce cas plus efficace pour l'oxydation.

#### A l'interface oxyde externe/oxyde intermédiaire :

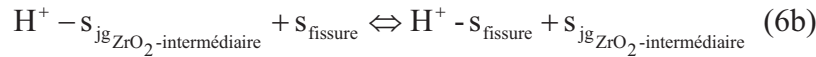
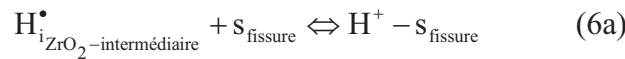
- Passage de l'hydrogène dans les sites interstitiels de la zirconite



- Passage de l'hydrogène dans les joints de grains de la zirconite

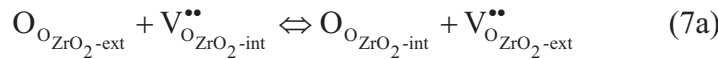


#### Diffusion de l'hydrogène dans le réseau interstitiel de la zirconite jusqu'à la couche interne associée à la diffusion superficielle sur les lèvres des fissures :

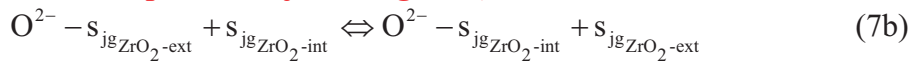


#### A l'interface oxyde intermédiaire/oxyde interne :

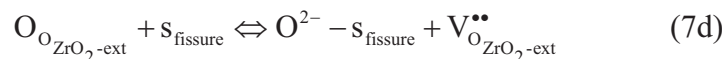
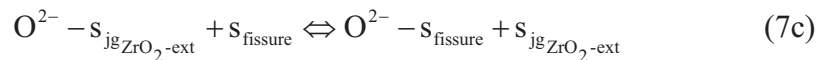
- Transfert de l'oxygène des grains vers les lacunes de la couche interne (en l'absence de fissure à l'aplomb du grain)



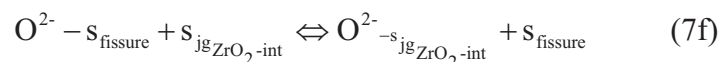
- **Transfert de l'oxygène vers les courts-circuits de la couche interne (en l'absence de fissure à l'aplomb du joint de grains)**



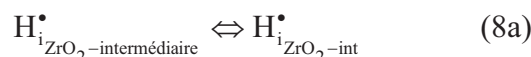
- **Diffusion latérale au niveau de l'interface dans les fissures**



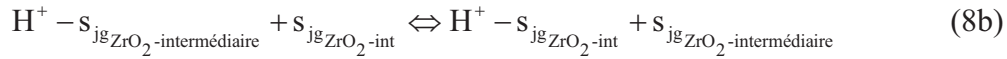
- Transfert de l'oxygène des fissures vers le volume des grains et les joints de grains de la couche interne



- Transfert de l'hydrogène des sites interstitiels de l'oxyde intermédiaire vers ceux de l'oxyde interne



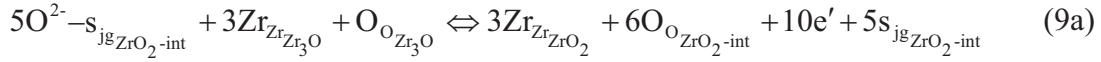
- Transfert de l'hydrogène vers les courts-circuits de l'oxyde interne



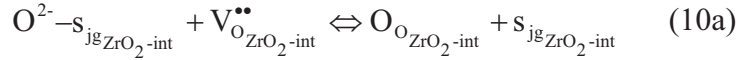
### A l'interface oxyde interne/Zr<sub>3</sub>O :

*Au niveau des joints de grains*

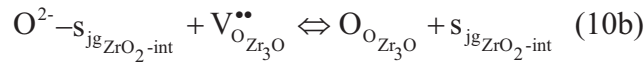
- **Oxydation de Zr<sub>3</sub>O en ZrO<sub>2</sub>**



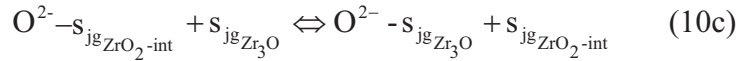
- **Redistribution de l'oxygène vers le volume de ZrO<sub>2</sub> (diffusion latérale)**



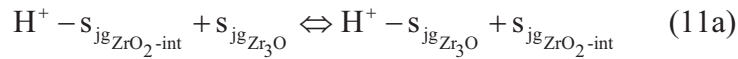
- Transfert de l'oxygène vers le volume de Zr<sub>3</sub>O



- Transfert de l'oxygène vers les joints de grains de Zr<sub>3</sub>O

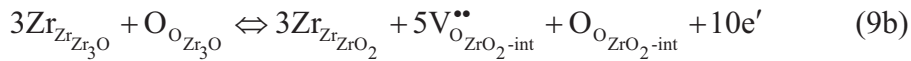


- Transfert de l'hydrogène vers les joints de grains de Zr<sub>3</sub>O

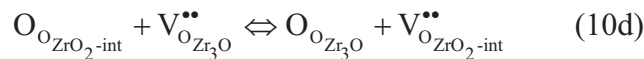


*Dans le volume*

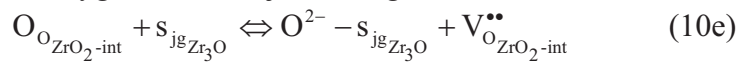
- Oxydation de Zr<sub>3</sub>O en ZrO<sub>2</sub>



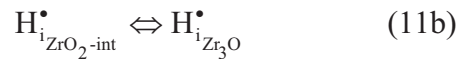
- Transfert de l'oxygène vers le volume de Zr<sub>3</sub>O



- Transfert de l'oxygène vers les joints de grains de Zr<sub>3</sub>O



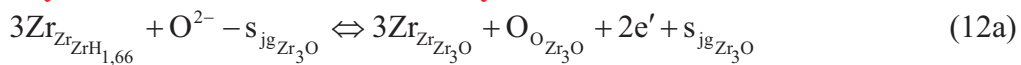
- Transfert de l'hydrogène vers les sites interstitiels de Zr<sub>3</sub>O



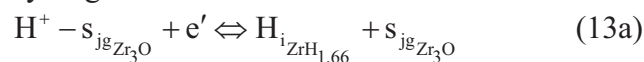
### A l'interface Zr<sub>3</sub>O/hydrure :

*Au niveau des joints de grains*

- **Oxydation du zirconium issu de l'hydrure**

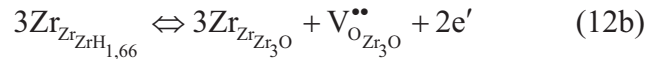


- Réduction de l'hydrogène

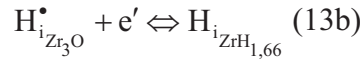


Dans le volume

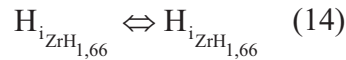
- Oxydation du zirconium issu de l'hydrure



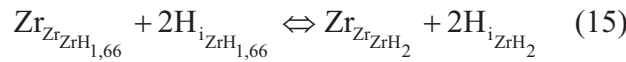
- Réduction de l'hydrogène



- Maintien de l'hydrogène libéré par l'oxydation de l'hydrure au sein même de cette phase

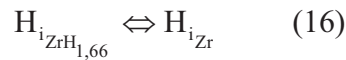


- **Enrichissement en hydrogène et transformation de la phase  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$  en hydrure  $\varepsilon\text{-ZrH}_2$**

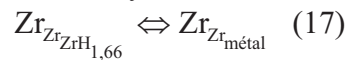


#### A l'interface hydrure/métal :

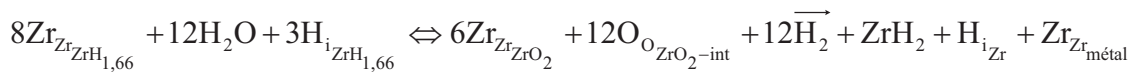
- Dissolution de l'hydrogène issu de l'hydrure



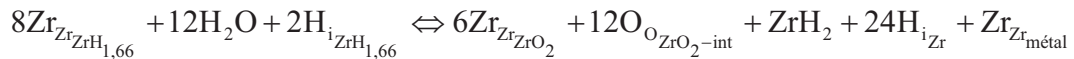
- Dissolution du zirconium issu de l'hydrure



Dans le cas d'une oxydation associée à la libération d'hydrogène, la combinaison linéaire 12(1) + 6(2a) + 6(2b) + 12(3) + 6(7a) + 6(7b) + (9a) + (9b) + (10c) + (10d) + (12a) + (12b) + (14) + (15) + (16) + (17) nous permet d'établir la réaction globale :



En revanche, si l'oxydation du métal est associée à l'absorption d'hydrogène, la combinaison 12(1) + 6(2a) + 6(2b) + 12(5a) + 12(5b) + 6(7a) + 6(7b) + 12(8a) + 12(8b) + (9a) + (9b) + (10c) + (10d) + 12(11a) + 12(11b) + (12a) + (12b) + 12(13a) + 12(13b) + (14) + (15) + 24(16) + (17) nous conduit à la réaction globale :



De même que précédemment, soulignons que les mécanismes parallèles ne sont pas pris en compte dans ces équations bilans mais que nous aboutirions au même résultat si nous traitions tous les cas séparément.