

Compréhension de l'évolution de la fraction d'hydrogène absorbée par les gaines en alliages de zirconium

Benoît Queylat

► To cite this version:

Benoît Queylat. Compréhension de l'évolution de la fraction d'hydrogène absorbée par les gaines en alliages de zirconium. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASN026 . tel-03033386

HAL Id: tel-03033386 https://theses.hal.science/tel-03033386

Submitted on 1 Dec 2020 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Compréhension de l'évolution de la fraction d'hydrogène absorbé par les gaines en alliages de zirconium

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 579 sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG) Spécialité de doctorat : Sciences et génie des matériaux Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, Département des Matériaux pour le Nucléaire, 91191, Gif-sur-Yvette, France Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 16 juin 2020, par

Benoit Queylat

Composition du Jury

Président ou Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Directeur de thèse
Encadrant
Encadrant
Invitée
Invité

lhèse de doctorat

NNT : 2020UPASN026

À la mémoire de Françoise Queylat

Remerciements

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai eu l'occasion de côtoyer et de travailler avec des personnes qui, par ces quelques lignes, j'aimerai remercier.

Pour commencer, j'aimerai exprimer une profonde gratitude pour Marc, Michaël et Frantz. Cela a été un réel plaisir de travailler avec vous trois. Vos qualités d'encadrements complémentaires m'ont permises de mener à bien ce travail de thèse. Vous avez tour à tour su me pousser à questionner mes résultats et mes interprétations tout en me faisant confiance pour explorer de nouvelles pistes de réflexion. Votre aide et vos encouragements m'ont permis de passer outre les différentes difficultés expérimentales que j'ai eu à affronter. Enfin, j'ai pu trouver en vous des personnes avec qui j'ai pu partager des moments de détente que j'ai beaucoup appréciés. Pour tout cela, je vous suis sincèrement reconnaissant.

Je souhaiterai aussi remercier l'ensemble des membres du jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer mon travail: Jérome Favergeon pour avoir accepté de présidé, Laurence Latu-Romain et Adrien Couet dont la pertinence des rapports m'a été utile pour approfondir mes différentes réflexions ainsi que Jean-Luc-Béchade pour la discussion que nous avons eu lors de la soutenance.

Je souhaiterai aussi remercier Philippe Bossis, Martine Blat et Damien Kaczorowski pour les différentes discussions que nous avons pu avoir lors des réunions d'avancement. Leurs points de vue extérieurs et d'industriels m'ont poussé à recontextualiser mes résultats. A travers eux, je souhaite aussi remercier les trois organismes qui ont cofinancés cette thèse : le C.E.A., EDF et Framatome. Les moyens expérimentaux exceptionnels mis à ma disposition ont été une chance inouïe pour mener à bien mes travaux de thèse.

Je souhaiterai aussi adresser de chaleureux remerciements aux personnes avec qui j'ai directement travaillé sur mon sujet de recherche : Pierre Billaud pour m'avoir à de très nombreuses reprises aidé à réparer les autoclaves ; Coraline Hossepied pour m'avoir formé sur le doseur hydrogène et pour avoir passé autant de temps à le faire fonctionner correctement ; Gaëlle Gutierrez et Stéphanie Pellegrino pour les analyses Raman et les irradiations à JANNuS Saclay ; François Jomard (de l'UVSQ) pour sa gentillesse et son aide avec les analyses SIMS ; Cyrille Bachelet, Charles-Olivier Bacri et Jérôme Bourgeois pour les irradiations et les

implantations au CSNSM (Orsay) ; Clara Juillet pour m'avoir tant aidé pendant cette thèse et en particulier sur la TDS ; Nesrine Bendib et Jean Tupin dont les travaux de stage m'ont été d'une grande aide ; Véronique Clouté-Cazalaa pour la préparation de toutes les pointes SAT ; Anabelle Lopez pour le temps que l'on a passé à essayer d'évaporer des pointes SAT ; Frédéric Miserque pour les analyses XPS.

Je souhaiterai aussi remercier les personnes que j'ai eu la chance de côtoyer pendant ces trois années de thèse : Victor Garric pour son aide inénarrable et surtout pour son amitié, Arnaud Courcelle, Justin Pageot, Elodie Rémy, Olivier Rabouille, Bénédicte Kapusta, Bénédicte Verhaeghe, Lionel Sejourne et Laurent Veiller pour les moments agréables passés lors des déjeuners et des pauses cafés.

Enfin je souhaiterai exprimer toute ma gratitude à ma famille et à mes amis. Leur soutien indéfectible tout au long de ces trois années m'a permis de mener à terme cette aventure qu'a été la thèse. Sans vos encouragements, je n'en serai pas là aujourd'hui. J'aimerai enfin, dédier ce travail à ma mère.

Table des matières :

Introduction.					
1 Chapitre	1 Chapitre 1 – Revue bibliographique10				
1.1 Les	s gaines combustibles dans les réacteurs à eau pressurisée11				
1.1.1	Contexte				
1.1.2	Les matériaux de gainage14				
1.1.3	Problématique industrielle14				
1.2 L'a	Illiage M5 _{Framatome}				
1.2.1	Cristallographie15				
1.2.2	Éléments d'alliage16				
1.3 Cor	rrosion des alliages de zirconium en milieu primaire17				
1.3.1	Généralités sur l'oxydation17				
1.3.2	Cinétique de prise d'hydrogène et corrélation avec l'oxydation23				
1.4 Par	ramètres ayant un effet sur la prise d'hydrogène27				
1.4.1	Effets des éléments d'alliage				
1.4.2	Effet de la taille des précipités				
1.4.3	Effet de la chimie du milieu primaire				
1.4.4	Effet de la température				
1.4.5	Effet de l'irradiation				
1.5 De	la surface de l'oxyde au métal : itinéraire de l'hydrogène en situation de corrosion43				
1.5.1	Désorption de l'hydrogène43				
1.5.2	Absorption de l'hydrogène44				
1.5.3	Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde46				
1.5.4	L'hydrogène dans le métal48				
1.5.5	Mécanismes réactionnels couplés d'oxydation et de prise d'hydrogène50				
1.6 Bil	an et objectifs de la thèse55				
2 Chapitre	e 2 – Démarche et expérimentations				
2.1 Dér	marche expérimentale				
2.1.1	Étude de l'influence du niobium sur la FHA58				

2.	1.2	Étude de l'influence de l'irradiation aux ions sur la FHA du M5 _{Framatome}	62
2.2	Ma	atériaux	70
2.3	Es	sais de corrosion	74
2.1	3.1	Conditions de corrosion	74
2.:	3.2	Exposition isotopique	75
2.:	3.3	Mesures de gain de masse	75
2.1	3.4	Suivi de la cinétique de prise d'hydrogène	76
2.4	Irra	adiations aux ions	77
2.4	4.1	Calcul des dommages d'irradiation	78
2.4	4.2	Plateformes d'irradiation et de dépôt	78
2.5	Te	chniques d'analyse	79
2.:	5.1	Spectroscopie Raman	79
2.:	5.2	Microscopie électronique (MEB-EBSD)	82
2.:	5.3	Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	82
2.:	5.4	Sonde atomique tomographique (SAT)	84
2.:	5.5	Spectrométrie de désorption thermique (TDS)	87
2.:	5.6	Diffraction des rayons X (DRX)	89
3 Cl	hapitr	e 3 – Influence du niobium sur la FHA des alliages Zr-Nb	91
3.1	Inf	luence de la teneur en niobium de l'alliage	93
3.	1.1	Cinétiques de corrosion	93
3.	1.2	Caractérisation des couches d'oxyde	98
3.2	Inf	luence du niobium ségrégé en surface sur la corrosion	125
3.2	2.1	Caractérisation du dépôt niobium	125
3.2	2.2	Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde en fonction du dépôt Nb	127
3.2	2.3	Cinétiques de corrosion	130
3.3	Bil	an	136
3.	3.1	Effet du niobium présent en volume	136
3.	3.2	Effet du niobium ségrégé en surface de l'oxyde	138
4 Cl	hapitr	e 4 – Influence de l'irradiation aux ions sur la FHA du M5 _{Framatome}	

	4.1	Effe	t de l'irradiation aux ions en régime pré-transitoire1	.40
	4	l.1.1	Cinétiques de corrosion1	.41
4.1.2		1.1.2	Caractérisations des couches d'oxyde1	.48
	4	4.1.3	Bilan de l'étude en pré-transition1	.63
	4.2	Effe	t de l'irradiation aux ions en régime post-transitoire1	.65
	4	4.2.1	Cinétiques de corrosion1	.65
	4	1.2.2	Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde1	.72
	4.3	Bila	n et discussion1	.76
5	C	Chapitre	5 – Vers un mécanisme de prise d'hydrogène du M5 _{Framatome} 1	.79
	5.1	Rap	pel des résultats expérimentaux1	.80
	5.2	Iden	tification de l'étape régissant la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal1	.83
	5	5.2.1	Étape d'absorption en surface1	.83
	5	5.2.2	Diffusion de l'hydrogène dans la couche1	.84
	5	5.2.3	Étape de transfert de l'oxyde au métal1	.86
	5	5.2.4	Répartition et distribution du niobium dans l'oxyde et le métal1	.88
	5.3	Prop	oosition de mécanisme de prise d'hydrogène1	.92
	5	5.3.1	Effets potentiels de l'évolution de la quantité de niobium en solution solide au niveau	de
	1	'interfac	e oxyde-métal sur l'absorption d'hydrogène1	.95
	5	5.3.2	Compréhension de l'effet de l'irradiation sur la prise d'hydrogène du M5 _{Framatome} 2	200
	5.4	Lois	empiriques de prise d'hydrogène et d'évolution de la FHA du M5 _{Framatome} 2	204
	5.5	Bila	n et conclusion générale de la discussion2	206
C	oncl	usion		208
B	iblio	ographie		212
A	nney	xe 1 – Pr	otocole de polissage2	220
A	nney	xe 2 – C	onception d'un porte-échantillon pour limiter l'échauffement sous irradiations aux ie	ons
				21
A	nnex	xe 3 – Cl	noix de l'énergie des ions niobium pour l'implantation en surface2	229
A	nney	xe 4 – M	éthode de reconstruction 3D d'une pointe SAT2	231

Introduction

Les gaines en alliage de zirconium assurent le rôle de première barrière de confinement de la matière fissile dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), le maintien de leur intégrité est donc fondamental. L'utilisation du zirconium comme matériau de gainage des crayons combustible a été motivée par sa faible section efficace de capture des neutrons thermiques et ses propriétés mécaniques satisfaisantes. Soumises à un environnement particulier (température élevée, forte pression, espèces chimiques corrosives, irradiation), les gaines se corrodent par oxydation et hydruration. Ces deux processus sont intimement liés, en effet, lors de l'oxydation des gaines en réacteur, une partie de l'hydrogène provenant de la dissociation des molécules d'eau, pénètre dans l'oxyde et diffuse jusqu'au métal. La solubilité de l'hydrogène dans le zirconium étant relativement faible (une centaine de mg/kg à la température de fonctionnement des REP), cet élément précipite sous forme d'hydrure de zirconium fragilisant la matrice métallique. De ce fait, depuis des décennies, le facteur limitant la durée d'utilisation des assemblages combustibles en réacteur a été la corrosion des gaines en Zircaloy-4. Afin d'éviter une trop grande fragilisation des gaines, l'Autorité de Sûreté Nucléaire (A.S.N) française a en ce sens limité l'utilisation du combustible à un taux de combustion de 52 GWj/tU (Giga Watt jour par tonne d'uranium) [1].

Un paramètre permettant de décrire la prise d'hydrogène à partir de la quantité d'oxygène absorbée a été défini, indépendamment de la vitesse à laquelle s'oxyde l'alliage. La fraction d'hydrogène absorbé (FHA), définie comme la quantité d'hydrogène pénétrant dans la gaine rapportée à la quantité totale d'hydrogène produit par l'oxydation, remplit ce rôle et permet d'estimer la teneur en hydrogène en réacteur après une mesure non-destructive de l'épaisseur d'oxyde.

Pendant des décennies, le facteur limitant la durée d'utilisation des assemblages combustibles en réacteur était la formation d'oxyde en surface des gaines. Le développement de nouveaux alliages, ayant comme élément d'addition principal du niobium, a permis de diminuer de manière significative la vitesse d'oxydation des gaines. Une des problématiques principales se posant à présent, est la fragilisation de la partie métallique de la gaine induite par l'hydrogène eu égard à son impact sur le comportement mécanique des gaines.

Le retour d'expérience sur les alliages de zirconium utilisés en réacteur montre qu'en plus d'avoir une vitesse d'oxydation plus faible que l'alliage historique Zircaloy-4, le M5_{Framatome} (l'alliage zirconiumniobium développé par Framatome) absorbe aussi beaucoup moins d'hydrogène et ce même à haut taux de combustion (Figure 0-1).



Figure 0-1 : Évolution de la teneur en hydrogène des gaines en Zircaloy-4 (bleu) et en M5_{Framatome} (rouge) avec le taux de combustion en réacteur (d'après [2])

Cet alliage M5_{Framatome} est une avancée du point de vue économique et en terme de production de déchets, il doit permettre d'augmenter la limite du taux de combustion des crayons combustibles fixée par l'A.S.N., afin d'une part d'optimiser l'exploitation du combustible et le rendement énergétique des REP et d'autre part de réduire la quantité de déchets nucléaires produits. Repousser cette limite nécessite cependant à la fois de mieux connaître les différents paramètres responsables d'une plus faible absorption d'hydrogène de l'alliage M5_{Framatone} et aussi de comprendre plus finement les mécanismes réactionnels impliqués dans la prise d'hydrogène.

Dans un premier temps, l'objectif de cette thèse a été de cibler, à partir de l'état de l'art, quels paramètres intrinsèques à l'alliage et intrinsèques au milieu REP pourraient avoir un effet sur l'absorption d'hydrogène des alliages de zirconium. Le premier chapitre de ce manuscrit présente en ce sens une étude bibliographique synthétisant les données expérimentales et les modèles de corrosion existants. A l'issue de cette étude, il est apparu que deux paramètres, (peu étudiés dans la littérature), semblent avoir un effet significatif sur la fraction d'hydrogène absorbé (FHA) par les gaines en M5_{Framatome} en réacteur : le niobium et l'irradiation neutronique. Deux objectifs expérimentaux ont alors été définis pour cette thèse :

- Comprendre l'influence du niobium sur la prise d'hydrogène et sur la FHA du M5_{Framatome}
- Étudier l'effet de l'irradiation sur la cinétique de prise d'hydrogène et la FHA du M5_{Framatome}

Afin de répondre à ces objectifs, des échantillons d'alliages Zr-Nb à différentes teneurs en Nb ainsi que des plaquettes en $M5_{Framatome}$ régulièrement irradiées aux ions ont été corrodés dans un milieu chimique semblable à celui du milieu REP. Les influences des différents paramètres sur la prise d'hydrogène et d'oxygène ont été analysées au cours des premières étapes de corrosion et au-delà de la transition cinétique, ceci de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique.

L'objet du premier chapitre est de présenter de manière complète les différents éléments nécessaires à la compréhension de la prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$ en situation de corrosion. Après avoir présenté cet alliage, l'impact des différents paramètres (matériaux et environnementaux) sur la prise d'hydrogène des alliages de zirconium est rapporté. Une présentation des différents mécanismes de prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$ ayant été proposés dans la littérature conclut ce chapitre.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit s'attache à décrire les démarches expérimentales employées pour répondre aux questions soulevées lors de l'étude bibliographique. Les matériaux ayant servi aux différentes études de cette thèse y sont présentés ainsi que les techniques expérimentales employées pour les analyser et les caractériser à l'échelle macroscopique et microscopique.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence du niobium sur l'absorption d'hydrogène du M5_{Framatome}. L'étude bibliographique a révélé que le niobium est présent sous trois formes dans les gaines oxydées : ségrégé à la surface de l'oxyde, en solution solide et sous forme de précipités. Une partie de cette étude s'est attachée à étudier si le niobium présent en surface modifie l'absorption d'hydrogène en situation de corrosion. La ségrégation de cet élément a été simulée par implantation ionique à la surface d'alliages de zirconium ne contenant pas de niobium. L'autre partie de l'étude s'est intéressée au rôle du niobium en solution solide et aux précipités riches en niobium. La corrosion de matériaux modèles contenant des teneurs en niobium inférieure, égale et supérieure à la limite de solubilité a permis d'apporter des éléments de réponse. Pour les deux axes de cette étude (niobium en surface et niobium dans le volume), des essais de corrosion sur des temps longs, couplés à des caractérisations multi-échelle des propriétés de la couche d'oxyde formée, ont été réalisés.

Le quatrième chapitre est dédié à l'impact de l'irradiation sur la FHA du M5_{Framatome}. Comme la manipulation des matériaux actifs issus de REP est longue et très couteuse, des irradiations aux ions ont été réalisées pour simuler l'endommagement provoqué par les neutrons dans le cœur des réacteurs. Un choix judicieux de conditions d'irradiation a permis d'étudier de manière distincte la contribution de l'endommagement de l'oxyde d'une part et du métal d'autre part. Cette étude, menée à la fois pour des temps de corrosion courts (160 jours) et intermédiaires (299 jours) a permis d'observer l'évolution de la FHA avec l'épaisseur d'oxyde et de comprendre l'effet de l'irradiation aux ions sur les cinétiques de corrosion (oxydation et prise d'hydrogène) d'une part, et sur la diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde d'autre part.

Le cinquième et dernier chapitre a pour objectif de synthétiser et de confronter les résultats des deux axes d'études de cette thèse avant de proposer un mécanisme de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} lors de la corrosion en REP. Il y sera aussi proposé une loi empirique permettant de déduire la teneur en hydrogène d'une gaine en fonction de l'épaisseur d'oxyde formé à sa surface. Cette loi sera confrontée aux données expérimentales provenant de réacteur. Enfin, des pistes de recherche permettant de comprendre certaines questions soulevées par cette thèse seront proposées.

1 Chapitre 1 – Revue bibliographique

1.1 Les gaines combustibles dans les réacteurs à eau pressurisée

1.1.1 Contexte

Les réacteurs à eau pressurisée (REP) sont constitués de trois circuits. Le cœur du réacteur, dans lequel circule l'eau liquide du circuit primaire, est le siège des réactions de fission à l'origine de la production d'énergie thermique. Dans le cœur du réacteur, lorsqu'un noyau fissile (uranium et/ou plutonium dans le cas des combustibles MOx) capture un neutron, il devient instable et *in fine* se divise en plusieurs novaux de masses plus faibles. Cette réaction de fission s'accompagne de la production de plusieurs neutrons et d'une libération d'énergie sous forme de rayonnement. Les neutrons produits peuvent à leur tour être capturés par des noyaux fissiles qui fissionnent à leur tour ; on parle de réaction en chaîne. La chaleur produite est transférée à l'eau du circuit primaire qui elle-même la transmet à l'eau du circuit secondaire via le générateur de vapeur. Celui-ci joue le rôle d'échangeur thermique entre le circuit primaire et le circuit secondaire. L'eau du circuit secondaire est vaporisée avant d'être acheminée vers des turbines couplées à des alternateurs. Ainsi, l'énergie thermique est transformée en énergie mécanique puis électrique. La vapeur est ensuite condensée par transfert de chaleur au circuit tertiaire. L'eau du circuit tertiaire est à son tour refroidie, soit par un système d'aéroréfrigérant, soit par un échange avec une source froide comme l'eau d'un fleuve par exemple. Il est important de noter que les trois circuits sont étanches, ce qui permet d'assurer le confinement de la radioactivité dans le bâtiment réacteur. La Figure 1-1 présente de manière schématique l'ensemble des constituants principaux des REP.



Figure 1-1 : Principaux éléments d'un réacteur à eau pressurisée (d'après [3])

Dans les réacteurs à eau pressurisée, le combustible, sous forme de pastilles d'oxyde d'uranium ou d'oxyde mixte (UO₂/PuO₂), est confiné dans des gaines en alliages de zirconium. En tant que première barrière de confinement de la matière fissile, celles-ci ont un rôle essentiel. Comme illustré Figure 1-2, les gaines sont regroupées sous forme d'assemblages. Dans les réacteurs de 1300 MW français, le cœur est constitué de 193 assemblages, chacun contenant 264 crayons (gaine + combustible). Chaque crayon est long de quatre mètres et mesure 9,5 millimètres de diamètre.



Figure 1-2 : Schéma d'un assemblage combustible (d'après [4])

L'eau du circuit primaire, dont la température est comprise entre 290 et 320 °C, est maintenue à l'état liquide par un pressuriseur. La pression dans le circuit primaire est de 15,5 MPa. Du bore est ajouté à l'eau du circuit primaire sous forme d'acide borique pour contrôler la réaction neutronique. Sa concentration est comprise entre 2 et 1000 ppm massique en fonction de l'avancée du cycle. Pour ajuster le pH du milieu primaire, de la lithine est ajoutée à hauteur d'environ 2 ppm massique de lithium en début de cycle. Le pH obtenu est environ de 7,2. Sous l'effet de l'irradiation, l'eau du circuit primaire est radiolysée, ce qui produit des espèces oxydantes. Pour limiter ce phénomène, du dihydrogène est dissous dans l'eau à hauteur de 25 à 50 cm³/kg.

En fonctionnement normal, les gaines sont soumises à une irradiation neutronique permanente et sont en contact avec l'eau liquide du circuit primaire portée à haute température et contenant des espèces corrosives. Dans ces conditions, le métal constituant la gaine réagit avec l'eau ; une couche d'oxyde se forme en surface des gaines. Concomitamment à l'oxydation, une partie de l'hydrogène provenant des molécules d'eau impliquées dans l'oxydation pénètre dans l'oxyde et diffuse jusqu'au métal. Lorsque la teneur en hydrogène dans le métal est supérieure à la limite de solubilité, la précipitation d'hydrures est observée. La Figure 1-3 présente une partie d'un tronçon de gaine, observé en coupe par microscopie optique, ayant passé cinq ans en REP. La couche d'oxyde formée à la surface externe de la gaine apparaît en gris et les hydrures apparaissent sous forme de liserés noirs dans le métal.



Figure 1-3 : Micrographie optique d'une section de gaine de Zircaloy-4 localisé en haut d'un crayon ayant passé 5 ans en réacteur (6 cycles) [5]

1.1.2 Les matériaux de gainage

Les matériaux de gainage dans les réacteurs doivent assurer le confinement de la matière combustible et satisfaire aux critères suivants :

- Faible section efficace de capture de neutrons thermiques
- Propriétés mécaniques satisfaisantes
- Résistance à la corrosion aqueuse.

Dès les premières générations de réacteur, le choix s'est porté sur les alliages de zirconium. Le zirconium possède une très faible section efficace de capture des neutrons thermiques (6 mbarn). La résistance à la corrosion du zirconium pur étant faible, il est très vite apparu la nécessité d'allier le zirconium pour son utilisation en REP. Historiquement, les premiers alliages de zirconium contenaient du fer, du chrome, de l'étain, de l'oxygène et du nickel (séries des Zircaloys). Depuis une cinquantaine d'années, des alliages contenant du niobium comme principal élément d'addition ont été développés par Rosatom (E110) et Framatome (M5_{Framatome}). L'ajout de niobium a permis d'améliorer, entre autre, la résistance à la corrosion (oxydation et prise d'hydrogène). Le Tableau 1.1 présente la composition du M5_{Framatome}, l'alliage industriel étudié dans le cadre de cette thèse.

Élément	Nb	Fe	Cr	0	Zr
Teneur (% massique)	1,02	0,03	0,005	0,13	bal.

Tableau 1.1 : Composition du M5_{Framatome}

1.1.3 Problématique industrielle

Actuellement, l'Autorité de Sûreté Nucléaire (A.S.N.) limite l'utilisation du combustible à un taux de combustion de 52 GWj/tU (Giga Watt jour par tonne d'uranium). Cette limite est dictée non pas par un épuisement de la matière fissile dans les pastilles combustibles, mais par des problématiques d'intégrité de la gaine. En effet, comme mentionné précédemment, les gaines en zirconium s'oxydent et une partie de l'hydrogène provenant des molécules d'eau pénètre dans l'oxyde et diffuse jusqu'au métal. Lorsque la teneur en hydrogène dans le métal dépasse la limite de solubilité (une soixantaine de milligrammes d'hydrogène par kilogramme à 300 °C et de l'ordre du milligramme par kilogramme à 20°C), la précipitation d'hydrures apparaît, ce qui, à haute dose, fragilise les gaines. Afin d'augmenter la limite du taux de combustion des crayons fixée par l'ASN, pour optimiser la quantité d'uranium utilisé pour la

production d'électricité et réduire la quantité de déchets nucléaires, les alliages de zirconium ont été optimisés pour diminuer leur absorption d'hydrogène, et ce même pour des taux de combustion élevés. Comme illustré sur la Figure 1-4, le développement de l'alliage M5_{Framatome} a permis de diminuer à la fois la vitesse d'oxydation et la prise d'hydrogène comparativement au Zircaloy-4 dont l'épaisseur d'oxyde formé et la teneur en hydrogène augmente rapidement avec le taux de combustion.



Figure 1-4 : Évolution de (a) l'épaisseur d'oxyde et (b) de la teneur en hydrogène avec le taux de combustion en réacteur pour le Zircaloy-4 et le M5_{Framatome} (D'après [2])

La principale hypothèse permettant d'expliquer les différences de comportement en corrosion entre les deux alliages susmentionnés repose sur l'influence des éléments d'alliage. Une partie des travaux réalisés lors de cette thèse ont pour objectif d'apporter des éléments de compréhension permettant d'expliquer la très faible prise d'hydrogène des alliages Zr-Nb en étudiant le rôle joué par le niobium sur la prise d'hydrogène hors et sous irradiation.

1.2 L'alliage M5_{Framatome}

1.2.1 Cristallographie

Le zirconium pur est stable sous deux formes allotropiques. En dessous de 865 °C, le zirconium cristallise sous une structure hexagonale compacte (phase α -Zr). Les paramètres de maille sont les suivants :

• a = 0,323 nm

- c = 0,515 nm
- c/a = 1,593
- Groupe d'espace : P63/mmc

Entre 865 °C et 1855 °C (sa température de fusion), le zirconium cristallise sous une structure cubique centrée (phase β -Zr). Le paramètre de maille est égal à 0,3545 nm.

1.2.2 Éléments d'alliage

Les alliages de zirconium ont pour particularité d'être très peu alliés. L'alliage étudié dans cette thèse, qui appartient à la dernière génération d'alliages de zirconium, ne contient en effet qu'un pourcent massique de niobium comme élément d'addition principal. L'existence de la phase β du zirconium est favorisée par la présence de cet élément dit bétagène comme illustré sur la Figure 1-5.



Figure 1-5: Diagramme binaire du système Zr-Nb [6]

Le niobium est très peu soluble dans la phase α du zirconium. En l'absence d'autres éléments d'alliage, la limite de solubilité est de 0,6 % massique. Dans les alliages Zr-1%Nb, les 0,4 % restant sont principalement présents sous forme de précipités β -Nb de structure cubique centrée contenant 85 % massique de niobium [6]. Lorsque du fer est ajouté dans les alliages Zr-Nb, la limite de solubilité du niobium dans α -Zr diminue. Celle-ci a été estimée à 0,37 ± 0,05 % massique par Barberis *et al.* [7] et confirmée par Dali [8] dans des matériaux modèles dont la teneur en fer ne dépassait pas quelques centaines de ppm massiques.

La nature des précipités présents dans les alliages Zr-Nb-Fe dépend beaucoup de la teneur en niobium et en fer. Lorsque le rapport Fe/Nb augmente, l'alliage biphasé α -Zr + β -Nb est progressivement remplacé par un matériau ternaire α -Zr + β -Nb + Zr(Nb,Fe)₂ puis par un mélange α -Zr + Zr(Nb,Fe)₂ + (Zr,Nb)₄Fe₂. Dans certains cas, les précipités Fe₂Zr sont observés à la place des (Zr,Nb)₄Fe₂ [7].

L'oxygène, autre élément d'addition des alliages Zr-Nb, est présent à hauteur de 800 à 1500 ppm massique. Sa présence permet à la fois de stabiliser la phase α du zirconium et d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage [9]. Relativement soluble dans le zirconium, il est présent en solution solide interstitielle.

1.3 Corrosion des alliages de zirconium en milieu primaire

1.3.1 Généralités sur l'oxydation

Phases cristallographiques de la zircone

L'oxyde de zirconium (ZrO_2) est un oxyde extrêmement stable. Les trois phases stables de la zircone sont les suivantes [10,11] :

- Phase monoclinique (Figure 1-6a): elle est stable pour des températures inférieures à 1205 °C à pression atmosphérique. Ses paramètres de maille sont les suivants : a = 0,5151 nm, b = 0,5203 nm, c = 0,5316 nm et β = 99,194 °. Groupe d'espace : P2₁/c.
- Phase quadratique (Figure 1-6b) : elle est présente pour des températures comprises entre 1205 et 2377 °C. Ses paramètres de mailles sont les suivants : a = b = 0,3596 nm et c = 0,5184 nm. Groupe d'espace : P4₂/nmc
- Phase cubique (Figure 1-6c): elle est présente pour des températures comprises entre 2377 et 2710 °C, la température de fusion de la zircone. Son paramètre de maille est a = 0,5135 nm. Groupe d'espace : Fm3m



Figure 1-6: Mailles cristallines de la zircone (a) monoclinique, (b) quadratique et (c) cubique [12]

Bien que dans les conditions REP, la seule forme thermodynamiquement stable de la zircone soit la structure monoclinique, de la zircone quadratique est observée dans les couches formées lors de l'oxydation [13–15]. Comme étudié par Levin *et al.* [16], les domaines d'existence des différentes phases de la zircone sont particulièrement sensibles à la pression (Figure 1-7). Ainsi, dans les zones fortement en compression, comme l'interface oxyde-métal, de petits grains de zircone quadratique sont observés.



Figure 1-7: Diagramme de phase de la zircone (α : monoclinique ; β : quadratique ; γ : cubique ; δ : orthorhombique) [16]

D'autres auteurs avancent que la stabilisation de la zircone quadratique peut également s'expliquer par une faible taille de grains ou par la présence d'éléments dopants comme le fer [13,17,18].

1.3.1.1 Cinétique générale d'oxydation des alliages de zirconium

Étudiée depuis maintenant plusieurs décennies, la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium est à ce jour bien connue. Comme présenté Figure 1-8, la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium en milieu REP peut être décomposée en deux phases :

- Dans un premier temps, la cinétique d'oxydation suit une loi de type sub-parabolique. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde formée à la surface des gaines peut s'écrire eⁿ_{ox} = kt avec e_{ox} l'épaisseur d'oxyde, k une constante cinétique et t, la durée de corrosion. n est un exposant dont la valeur est comprise entre 2 et 3 et qui dépend de l'alliage. Cette première phase est appelée régime pré-transitoire.
- Dans un second temps, la cinétique d'oxydation suit un régime plus ou moins cyclique et qui semble être linéaire pour des épaisseurs d'oxyde élevées. Ces régimes cinétiques successifs seraient, selon certains auteurs, semblables au régime pré-transitoire en terme de contrôle cinétique. Cette seconde phase est appelée régime post-transitoire.



Figure 1-8 : Évolution de l'épaisseur d'oxyde avec la durée de corrosion [8]

Entre les deux régimes d'oxydation, une transition cinétique est observée. Elle survient pour des durées de corrosion/épaisseur d'oxyde qui varient d'un alliage à l'autre. Alors que celle-ci intervient après 70-100 jours (2 à 3 μ m d'oxyde) [19,20] à 360 °C en autoclave pour l'alliage Zircaloy-4, elle est beaucoup plus tardive pour l'alliage M5_{Framatome} (170-230 jours de corrosion et 3,5-4,5 μ m d'oxyde) [20,21]. Bien que les raisons de cette transition ne soient pas entièrement comprises, plusieurs hypothèses ont été

avancées. Toutes reposent sur un accès accru du milieu oxydant à l'interface oxyde-métal, accélérant la vitesse d'oxydation. La nature de cet accès au « métal » par le milieu oxydant pourrait être de deux natures différentes :

- Existence d'un réseau de nano-pores (≤ 1 nm) : un réseau de nano-pores a pu être observé par différents auteurs dans des couches d'oxyde formées en pré- et en post-transition sur des échantillons de Zicaloy-2, Zircaloy-4 et Zr-2,5Nb [22–24]. Deux origines possibles ont été avancées :
 - Korobkov [25] est souvent cité pour justifier l'existence d'un réseau de nanopores. 0 Selon lui, la création de pores dans l'oxyde serait due à la transformation de grains de zircone quadratique en zircone monoclinique. Ces deux phases cristallographiques ayant un volume molaire différent, la transformation allotropique de l'une à l'autre provoquerait l'apparition de porosités. Cependant, le volume molaire de la zircone monoclinique étant supérieur à celui de la zircone quadratique, la transformation de phase $q \rightarrow m$ devrait provoquer l'apparition de contraintes supplémentaires en compression et non des nano-pores. Cependant, un lien entre proportion de phase quadratique et transition cinétique a été observé Godlewski et al. [17] d'une part et de Yilmazbayhan et al. [26] d'autre part. Les premiers ont observé une corrélation entre l'évolution de la teneur en zircone quadratique et l'apparition de la transition cinétique. Les seconds ont mis en évidence une évolution cyclique de la teneur en zircone quadratique calquée sur les cycles de transitions cinétiques en régime post-transitoire. Parce que la quantité de zircone quadratique est plus faible dans les oxydes de M5_{Framatome} que dans le Zircaloy-4, l'alliage M5_{Framatome} voit sa transition cinétique survenir plus tard selon Dali [8].
 - Pour Cox [22], l'existence de nano-pores pourrait provenir de la recristallisation de nano-cristallites aux extrémités des grains colonnaires de zircone créés lors de la croissance de la couche d'oxyde. Selon l'auteur, les couches d'oxyde très fines sont constituées d'un grand nombre de nano-cristallites dans une matrice de zircone amorphe. Quand l'épaisseur d'oxyde croit, les nano-cristallites croissent pour former des colonnes de zircone. La zircone amorphe cristallise à son tour et forme des nano-grains aux extrémités des colonnes. La cristallisation provoque la création d'un grand nombre de lacunes qui en coalescant vont créer des nano-pores. Le mécanisme proposé par Cox, bien qu'intéressant, nécessite l'existence de zircone amorphe lorsque l'oxyde est très fin. La zircone étant difficilement amorphisable, et son existence sous cette forme n'ayant pas été rapportée dans la littérature ouverte, il ne semble pas pertinent de retenir cette explication pour justifier la création d'un réseau de nano-pore dans l'oxyde.

Existence d'un réseau de fissures : l'existence de fissures dans la couche d'oxyde a pu être observée par de nombreux auteurs. Le mécanisme conduisant à la création de ce réseau de fissures peut être résumé comme suit : du fait de la différence de volume molaire entre la zircone et le métal (Pilling and Bedworth Ratio = 1,56) et de la transformation de phase zircone quadratique \rightarrow monoclinique, de fortes contraintes de compression sont présentes dans l'oxyde. Lorsque quelques microns d'oxyde ont été formés, les contraintes peuvent y atteindre des valeurs très élevées. Des simulations [27] ont en effet montré que les contraintes de traction dans l'oxyde, à l'aplomb des zones subissant un retard à l'oxydation, pouvaient atteindre des valeurs (jusqu'à quelques GPa) bien supérieures à la résistance mécanique de l'oxyde (entre 220 et 745 MPa [28–30]), ce qui entrainerait sa fracturation. Pour Bossis [31], la transition cinétique pourrait ainsi s'expliquer par un accès direct du milieu oxydant à l'interface oxyde-métal via un réseau de fissures interconnectées (non observées expérimentalement). Cette interprétation semble confortée par une étude récente [32] montrant un lien entre transition cinétique et rugosité de l'interface oxyde-métal. Les auteurs y mettent en évidence, pour plusieurs alliages de zirconium, une augmentation de la rugosité (témoignant de l'augmentation des contraintes dans l'oxyde) jusqu'à la transition cinétique ; une fois celle-ci passée, la rugosité diminue fortement comme illustrée dans la Figure 1-9.



Figure 1-9 : Évolution de la rugosité de l'interface oxyde-métal avec l'épaisseur d'oxyde pour du Zircaloy-4 corrodé à 360 °C ; 18,7 MPa [32]

1.3.1.2 Évolution microstructurale de la couche d'oxyde en cours de croissance

Il est établi depuis plusieurs décennies que l'oxydation du zirconium et des alliages se fait par croissance interne. Ceci a été mis en évidence par des marquages à l'or et des implantations de xénon [33] en subsurface par irradiation à faible énergie. La zircone étant un semi-conducteur de type n [34], la diffusion des anions O^{2-} est très majoritaire devant celle des cations Zr^{4+} [35].

L'évolution de la structure de la couche de zircone lors de la corrosion en eau liquide à 360 °C a été étudiée par Motta *et al.* [21] à partir d'analyses en microscopie électronique en transmission et de micro-DRX par rayonnement synchrotron. Les auteurs proposent que la croissance de la zircone se fasse selon le mécanisme résumé en Figure 1-10.



Figure 1-10: Description de la croissance de la couche de zircone lors de la corrosion du zirconium en eau liquide à 360 °C [21]

La croissance de la couche d'oxyde peut selon eux être décrite en cinq étapes :

- a. En début d'oxydation la couche d'oxyde de surface est formée de grains de zircone petits et équiaxes, stabilisés selon la structure quadratique de par une tension de surface élevée.
- b. Les grains dont l'orientation cristalline favorise la croissance (les plans {110}_T) qui sont parallèles à l'interface oxyde-métal) croissent en formant des colonnes. Lorsque la taille des colonnes est supérieure à la taille critique de stabilité de la zircone quadratique, une transformation quadratique → monoclinique survient. L'orientation cristalline des colonnes est conservée durant la transformation de phase. Quant aux petits grains de zircone quadratique dont l'orientation ne permet pas la croissance, ils restent incorporés dans la couche d'oxyde (en surface essentiellement).
- c. Lorsque les colonnes de zircone monoclinique atteignent un rapport longueur/diamètre égal à 4-5, les contraintes provoquées par les incohérences cristallines (auxquelles s'ajoutent les contraintes d'expansion volumique liées à la transition de phase) sont telles, que la croissance des grains n'est plus possible. Une nouvelle nucléation de petits grains de zircone quadratique (stabilisée par les contraintes de compression et les tensions de surface) survient alors à l'interface oxyde-métal.
- d. Au cours de la croissance de la couche, les contraintes s'accumulent et engendrent *in fine* des fissures. La couche d'oxyde, après interconnexion de ces fissures, n'est alors plus entièrement protectrice et la transition cinétique intervient.
- e. Le processus de croissance de l'oxyde commence un nouveau cycle similaire à celui décrit par les étapes (a) à (d). La Figure 1-10-f présente la structure de la couche d'oxyde en post-transition (après la deuxième transition cinétique).

1.3.2 Cinétique de prise d'hydrogène et corrélation avec l'oxydation

L'absorption d'hydrogène par les alliages de zirconium est un phénomène intimement lié à l'oxydation. Ainsi, lorsque l'on compare d'une part les évolutions des épaisseurs d'oxyde et d'autre part l'évolution de la teneur en hydrogène avec le taux de combustion pour le Zircaloy-4 et pour le M5_{Framatome} en réacteur, on constate une forte corrélation entre ces deux grandeurs. Comme le montre la Figure 1-11, passé 35 GWj/tU, la vitesse d'oxydation et la prise d'hydrogène du Zircaloy-4 augmentent fortement. Au contraire, l'épaisseur d'oxyde et la teneur en hydrogène du M5_{Framatome} restent faibles même pour des taux de combustion atteignant 80 GWj/tU. L'accélération observée sur Zircaloy-4 ne se produit pas pour le M5_{Framatome}.



Figure 1-11: Évolution de (a) l'épaisseur d'oxyde et (b) de la teneur en hydrogène avec le taux de combustion pour le zircaloy-4 et le M5_{Framatome} en réacteur REP (d'après [2])

Le fort lien entre vitesse d'oxydation et prise d'hydrogène n'est pas seulement observé en réacteur. Des travaux de Thomazet et al. [20] montrent que, aussi bien pour le Zircaloy-4 que pour le M5, la cinétique de prise d'hydrogène suit la vitesse d'oxydation lors de la corrosion en autoclave (voir Figure 1-12).



Figure 1-12: Évolution de l'épaisseur d'oxyde (en bleu) et de la teneur en hydrogène (en rouge) avec la durée de corrosion (360 °C, 18,7 MPa, [B] = 1000 ppm, [Li] = 3,5 ppm) pour (a) le Zircaloy-4 et (b) le M5 (d'après [20])

Comme en réacteur, l'absorption d'hydrogène est beaucoup plus lente en autoclave pour le M5_{Framatome} que pour le Zircaloy-4. Alors que la teneur en hydrogène ne dépasse pas 50 mg/kg après 600 jours de corrosion pour le premier, cette teneur est atteinte après seulement 200 jours pour le Zircaloy-4 [20].

Étant donnée la forte corrélation entre oxydation et prise d'hydrogène, un paramètre, la fraction d'hydrogène absorbé (FHA), a été défini. Celui-ci traduit la quantité d'hydrogène ayant pénétré dans la gaine rapportée à la quantité totale d'hydrogène impliquée dans le mécanisme de corrosion ayant conduit à la formation de la couche d'oxyde.

La fraction d'hydrogène absorbé (FHA) peut être calculée à partir de la relation suivante pour une plaquette oxydée sur les deux faces [36] :

$$FHA(\%) = 100 \frac{M_{ZrO_2}}{2M_{H_2}} \frac{\rho_{Zr}}{\rho_{ZrO_2}} 10^{-6} \frac{(H_f - H_i)}{2} \frac{e_i}{e_{ox}}$$
(Éq1.1)

Où :

- M_{ZrO_2} est la masse molaire de la zircone (123 g.mol⁻¹)
- M_{H_2} est la masse molaire du dihydrogène (2 g.mol⁻¹)
- ρ_{Zr} est la densité du zirconium (6,52)
- ρ_{ZrO_2} est la densité de la zircone (5,68)
- H_f est la teneur en hydrogène mesurée à l'instant t (en mg.kg⁻¹ ou en ppm massique)
- H_i est la teneur initiale en hydrogène (en mg.kg⁻¹ ou en ppm massique)
- e_{ox} est l'épaisseur d'oxyde à l'instant t (en μ m)
- e_i est l'épaisseur initiale de l'échantillon (en μ m)

Ce paramètre est particulièrement intéressant pour les exploitants de centrale nucléaire puisqu'il permet d'estimer la teneur en hydrogène des gaines à partir de la mesure de l'épaisseur d'oxyde (qui est une valeur mesurable de manière non-destructive lors des arrêts de tranche). Pour cela, il est nécessaire de connaître comment évolue la FHA avec l'épaisseur d'oxyde pour un alliage de zirconium donné. Pour le $M5_{Framatome}$ irradié, cette évolution est mal connue. Selon Bossis *et al.* [37] la FHA de cet alliage est comprise entre 8,5 et 10 % en réacteur pour un nombre de cycle compris entre 3 et 5 (soit des épaisseurs d'oxyde comprises entre 5 et 10 µm). Il n'existe pas de données publiées permettant de connaitre comment évolue cette FHA pour des épaisseurs d'oxyde plus faibles.

Au fil des études sur la corrosion des alliages de zirconium, plusieurs mécanismes, détaillés par la suite, ont été proposés pour expliquer l'absorption de l'hydrogène par les gaines et le lien avec l'oxydation. Ces mécanismes présentent de nombreux points communs qui sont décrits sur le schéma simplifié de la Figure 1-13.



Figure 1-13: Mécanisme simplifié de la corrosion des alliages de zirconium

Il est important de retenir deux points. D'une part que l'hydrogène qui pénètre dans l'oxyde est celui qui provient de la dissociation de la molécule d'eau, et non du dihydrogène dissous dans l'eau (comme expliqué dans le paragraphe 1.5.2). D'autre part, l'hydrogène produit par la dissociation de la molécule d'eau a deux destins possibles :

- Soit il est réduit sous forme de dihydrogène et est désorbé dans le milieu oxydant,
- Soit il est absorbé dans la couche de zircone, diffuse à travers celle-ci jusqu'à l'interface oxydemétal et pénètre dans la couche métallique.

C'est cette compétition entre la désorption et l'absorption d'hydrogène qui va déterminer la FHA d'un alliage. Ainsi, si la désorption est rapide devant la vitesse du processus d'absorption d'hydrogène dans le matériau, alors la FHA est faible. Au contraire, si l'absorption-diffusion a une vitesse analogue à celle de la désorption, la FHA est élevée.

Pour comprendre pourquoi la FHA diffère d'un alliage de zirconium à un autre, il est donc nécessaire de comprendre quels sont les paramètres pouvant modifier le rapport des vitesses entre désorption et absorption de l'hydrogène.

1.4 Paramètres ayant un effet sur la prise d'hydrogène

L'absorption d'hydrogène étant l'un des paramètres limitant la durée de vie des gaines en réacteur, de nombreuses études se sont intéressées aux différents facteurs pouvant avoir un impact sur la FHA des alliages de zirconium.

1.4.1 Effets des éléments d'alliage

En 1961, Berry et al. [38] ont étudié l'effet de différents éléments d'addition sur la FHA d'éponges de zirconium corrodées jusqu'à 575 jours en autoclave (eau désionisée, 360 °C, 18 MPa, $P(H_2) = 2$ bars). Bien que les épaisseurs d'oxydes formés diffèrent d'un matériau modèle à un autre, le régime post-transitoire a été atteint à chaque fois. Outre l'effet délétère du nickel et l'effet positif de l'antimoine sur la FHA (voir Figure 1-14), ils ont observé que la FHA évolue de manière non uniforme avec la teneur en fer et en chrome ; il semblerait qu'il existe des teneurs optimales minimisant la FHA pour ces deux éléments (0,24 % massique pour le fer, 500 ppm massique pour le chrome). Pour certains éléments d'addition (comme l'étain), la FHA semble indépendante de la teneur en ces éléments.



Figure 1-14 : Évolution de la fraction d'hydrogène absorbé avec la teneur en élément d'addition pour des éponges de zirconium corrodées 575 jours en autoclave [38]

La synergie qui peut exister entre certains éléments d'addition n'est cependant pas prise en compte dans cette étude. Pour cette raison, l'effet des différents éléments d'addition sur la FHA des alliages de zirconium a été investigué par d'autres auteurs en faisant varier les teneurs dans des alliages industriels.

1.4.1.1 Effet du fer

L'effet de la teneur en fer sur la FHA du Zircaloy-4 a été étudié par Baur et al. [39]. Des échantillons ont été corrodés 182 jours à 350 °C sous polarisation négative (-0,3 V par rapport à une électrode de platine) dans une solution contenant 500 ppm de bore, 1,5 ppm de lithium et 300 ppm de potassium (pour la conductivité électrique). Deux teneurs en fer (très proches) ont été testées : 0,21 % et 0,22 %.

Les auteurs observent que les échantillons dont la teneur en fer est la plus élevée ont une FHA moyenne un peu plus importante (23 % contre 21 %) tout en ayant un état d'oxydation identique. Selon les auteurs, cette différence de FHA, bien que toute relative, s'expliquerait par une augmentation de la conductivité électrique de l'oxyde due au fer. Cependant, étant donné le très faible écart entre les teneurs en fer étudiées et la grande dispersion dans les mesures de FHA, il semble difficile de conclure sur la base de ces travaux quant à un éventuel lien entre la présence de fer dans le Zircaloy-4 et son absorption d'hydrogène.

L'effet de la teneur en fer du Zr1Nb sur sa FHA a été étudié dans le cadre d'un projet interne du CEA (résultats non publiés). Trois nuances d'alliages, de teneurs en fer différentes (120 ppm, 145 ppm et 273 ppm), ont été corrodées en autoclave à 360 °C ([Li] = 10 ppm; [B] = 650 ppm) jusqu'à atteindre des couches d'oxyde post-transitoires. Pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 9 μ m, il n'a pas été observé de différence sensible de prise d'hydrogène entre les trois nuances. Au-delà de 9 μ m d'oxyde, il semblerait que plus la teneur en fer du Zr1Nb est faible (dans la gamme [120 ppm; 273 ppm]) et plus celui-ci a tendance à absorber de l'hydrogène (Figure 1-15).



Figure 1-15 : Effet de la teneur en fer sur la prise d'hydrogène du Zr1Nb lors de la corrosion en autoclave (d'après rapport interne CEA)

Ces résultats semblent être confirmés par des calculs ab initio. En effet, Muta et al. [40] montrent que la présence d'atomes de fer dans la zircone monoclinique aurait tendance à diminuer la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans celle-ci en agissant comme site de piégeage de l'hydrogène. Si l'absorption d'hydrogène est effectivement limitée par sa diffusion dans l'oxyde, alors cette étude montrerait que la présence de fer dans la zircone diminue la prise d'hydrogène des alliages de zirconium. Cependant, cette étude ne prend en compte que la diffusion de l'hydrogène à travers les grains monocliniques. Comme présenté au paragraphe 1.5.3.2, la diffusion de l'hydrogène dans la zircone semble avoir lieu principalement au niveau des joints de grains. Par conséquent, les calculs ab initio présentés dans l'étude de Muta et al. sont peu représentatifs de la diffusion de l'hydrogène à travers une couche d'oxyde réelle.

En réacteur, pour des taux de combustion atteignant 75 GWj/tU, Kaczorowski et al. [41] observent que des gaines de $M5_{Framtome}$ ayant des teneurs en fer différentes (350 et 1000 ppm massique), ont une FHA similaire. Ainsi, il semblerait que pour les alliages Zr-1Nb le fer n'a un effet sur la FHA que pour des faibles teneurs en fer.

1.4.1.2 Effet de l'étain

L'effet de l'étain sur la FHA des alliages de zirconium a fait l'objet de nombreuses études qui ont abouti à des résultats contradictoires. Selon Charquet *et al.* [42] une augmentation de la teneur en étain entrainerait une diminution de la FHA du Zircaloy-4 lors de la corrosion sous vapeur d'eau en autoclave. Cependant cette observation n'a été faite qu'à partir de deux mesures de prise d'hydrogène et pour seulement deux teneurs en étain : 0,54% et 1,5 %. Il apparait donc prématuré de conclure quant à l'effet de l'étain d'autant plus que ce résultat est contredit par une étude de Harada *et al.* [43] pour des coulées de Zircaloy-4 ayant des teneurs en étain variant entre 0,8 et 2,1 % corrodés en eau liquide à 360 °C dans un autoclave.

Des résultats de calculs ab initio publiés par Muta et al. [40] montrent que dans l'hypothèse où l'absorption d'hydrogène est limitée par sa diffusion dans l'oxyde, une augmentation de la teneur en étain dans la zircone augmenterait la prise d'hydrogène du zircaloy-4 en augmentant le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les grains de zircone monoclinique.

1.4.1.3 Effet du chrome

Harada et al. [44] ont également montré (voir Figure 1-16) que pour du Zircaloy-2 corrodé 300 jours en autoclave à 360 °C, la FHA évolue très peu avec la teneur massique en chrome dans la gamme [140 ppm ; 2800 ppm].



Figure 1-16 : Évolution de la FHA avec la teneur en chrome pour du Zircaloy-2 corrodé en autoclave à 360 °C (d'après [44])

Ces résultats ont aussi été observés par Klepfer [45] pour des alliages binaires Zr-Cr corrodés 3048 heures dans de l'eau pure à 360 °C : pour des teneurs en chrome comprises entre 0,2 et 4,07 % massique, la FHA est à peu près constante et égale à 2%.

1.4.1.4 Effet du niobium

Une des principales améliorations du comportement en corrosion des alliages de zirconium a été possible grâce à l'ajout de niobium dans la phase α -Zr. L'alliage qui permet de mettre le mieux en évidence l'effet du niobium sur la corrosion des alliages de zirconium est le ZIRLO développé par Westinghouse. Sa composition est quasi-similaire à celle du Zircaloy-4 à l'exception du chrome qui est remplacé par du niobium (à hauteur d'un pourcent massique). En autoclave, l'ajout de niobium a très peu d'incidence sur la cinétique d'oxydation puisque les deux alliages se comportent sensiblement de la même manière (Figure 1-17.a) [46]. En réacteur, au contraire, Sabol *et al.* [47] ont observé que l'oxydation du ZIRLO est beaucoup plus lente que celle du Zircaloy-4 : la vitesse d'oxydation du ZIRLO en post-transition est, selon les auteurs égale au tiers de celle du Zircaloy-4.



Figure 1-17 : Comparaison des cinétiques (a) d'oxydation et (b) de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 et du ZIRLO. Corrosion en autoclave à 360 °C ; 18,7 MPa (d'après [46])

Cependant, l'intérêt principal de l'ajout de niobium réside dans son impact sur l'absorption d'hydrogène. Couet [46] a en effet mesuré qu'après 400 jours de corrosion en autoclave, la prise d'hydrogène du ZIRLO est environ 15 % plus faible que celle du Zircaloy-4 à des épaisseurs d'oxyde comparables. Deux hypothèses permettent d'expliquer ces différences de comportement entre ces deux alliages : soit l'absorption d'hydrogène est accrue en présence de chrome (le Zircaloy-4 en possède, contrairement au ZIRLO) ; soit la prise d'hydrogène est diminuée par la présence de niobium. Étant donné les résultats concernant l'effet du chrome présentés dans le paragraphe 1.4.1.3, il est fort probable que ce soit le niobium qui influe sur la prise d'hydrogène des alliages de zirconium.

Plusieurs auteurs [8,48,49] se sont intéressés à l'effet du niobium sur la corrosion des alliages Zr-Nb, dans les réacteurs à eau bouillante. Des alliages contenant des fortes teneurs en niobium ont été étudiés par Choo *et al.* [48,50]. Ces auteurs ont montré que la teneur en niobium (dans l'intervalle : 1 % < [Nb] < 20 %) a un effet marqué à la fois sur la vitesse d'oxydation et sur la prise d'hydrogène (Figure 1-18). Cependant, dans l'intervalle de teneur en niobium étudié, les auteurs observent des évolutions similaires de la vitesse d'oxydation et d'absorption d'hydrogène avec la concentration en niobium, même si en terme de FHA, aucune tendance claire n'a pu être dégagée.



Figure 1-18 : Évolution de l'épaisseur d'oxyde (courbe noire) et de l'absorption d'hydrogène (courbe rouge) en fonction de la teneur en niobium des alliages Zr-Nb trempés lors de la corrosion en autoclave (400 °C ; 10MPa, vapeur d'eau) pendant 58 jours (d'après [48])

L'influence du niobium sur l'oxydation des alliages de zirconium a été étudiée, à des faibles teneurs, par Dali [8] et Couet [49]. Dali a observé à partir d'essais de corrosion en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa ; [Li] = 10 ppm ; [B] = 650 ppm) de trois alliages Zr-Nb (Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb) qu'en pré-transition, la vitesse d'oxydation augmente avec la teneur en niobium.

En post-transition, des essais de corrosion en eau pure menés par Couet montrent que la vitesse d'oxydation croit de manière asymptotique avec la concentration en niobium dans le métal. Quatre teneurs en niobium ont été étudiées par l'auteur (0,2 ; 0,4 ; 1,5 et 2,5 % massique). Les trois alliages contenant une concentration en niobium supérieure à la limite de solubilité de Nb dans α -Zr (> 0,4 %)

ont une cinétique d'oxydation quasi-identique (Figure 1-19). Le seul alliage qui se démarque est celui dont la saturation en niobium en solution solide n'a pas été atteinte.

Il semblerait donc que la cinétique d'oxydation des alliages Zr-Nb ne soit non pas sensible à la teneur globale en niobium, mais à la quantité de niobium en solution solide.



Figure 1-19 : Cinétiques d'oxydation d'alliages Zr-Nb recristallisés obtenues à partir d'essais de corrosion en autoclave (360°C ; 18,7 MPa ; eau pure) (d'après [49])

Les études sur l'influence du niobium sur la cinétique de prise d'hydrogène des alliages Zr-Nb sont quasi-inexistantes pour des faibles teneurs ([Nb] ≤ 1 % massique). Le seul résultat publié est issu de l'étude de Couet [49]. L'auteur a observé que la FHA semble croissante avec la concentration en niobium. Cependant, cette observation n'ayant été faite qu'à partir d'une seule mesure par alliage (pour des épaisseurs d'oxyde très différentes), il estime qu'il est prématuré de conclure quant à l'influence du niobium sur la FHA des alliages Zr-Nb.

1.4.2 Effet de la taille des précipités

Couet et al. [51] ont étudié l'influence de la taille des phases de Laves (ici Zr(Fe,Cr)₂) sur la FHA de l'alliage Zr-0,4Fe-0,2Cr. Suite à un traitement thermique approprié, les auteurs ont créé deux séries d'échantillons contenant, pour l'une, des précipités ayant une taille moyenne de 40 nm, et pour l'autre, des précipités de taille moyenne de 110 nm. Après 464 jours de corrosion en autoclave (eau pure, 360 °C,
18,7 MPa), les auteurs observent que plus les précipités sont gros, plus la FHA est faible (voir Figure 1-20). Ainsi, celle-ci avoisine 30 % pour l'alliage contenant des petits précipités alors qu'elle est inférieure à 20 % pour l'alliage contenant les gros précipités. Il est à noter que, pour ces durées de corrosion, ces deux alliages modèles sont toujours en phase pré-transitoire d'oxydation ; ce qui pourrait expliquer les très faibles teneurs en hydrogène mesurées par les auteurs.



Figure 1-20 : Effet de la taille des phases de Laves sur l'absorption d'hydrogène en fonction de l'épaisseur d'oxyde formé sur des alliages Zr-0,4Fe-0,2Cr corrodés 464 jours en autoclave à 360 °C ; 18,7 MPa (d'après [51])

Ces résultats semblent cependant en apparente contradiction avec une étude de Yao et al. [52]. Ces derniers observent (Figure 1-21), qu'après 302 jours de corrosion en phase vapeur (400 °C ; 10,3 MPa), les échantillons de Zircaloy-4 ayant subi un traitement thermique permettant d'obtenir de gros précipités (taille moyenne de 280 nm) ont une absorption d'hydrogène bien supérieure aux échantillons ayant de plus petits précipités (taille moyenne de 35 nm). Par conséquent, selon cette étude, la FHA augmenterait avec la taille des précipités pour le Zircaloy-4.



Figure 1-21 : Effet de la taille des phases de Laves sur l'évolution de la teneur en hydrogène en fonction de l'épaisseur d'oxyde formé sur Zircaloy-4 corrodé en autoclave à 400 °C ; 10,3 MPa (d'après [52])

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer les différences de comportement observées entre ces deux études : l'absence d'étain et/ou les teneurs deux fois plus élevées en fer et en chrome dans les matériaux étudiés par Couet *et al.*, un comportement en prise d'hydrogène qui dépend du milieu oxydant (eau liquide ou vapeur) ou du régime cinétique (pré ou post-transition) considéré.

Pour l'alliage M5_{Framatome}, une étude interne CEA effectuée par Tupin et al. [53] montre qu'un traitement thermique ayant permis d'augmenter la taille des précipités β -Nb et Zr(Nb,Fe)₂ n'a eu aucun effet sur la FHA lors de la corrosion en autoclave (360 °C ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm) de cet alliage.

1.4.3 Effet de la chimie du milieu primaire

Dans le cadre d'une étude interne du CEA [54], Pêcheur a étudié l'impact de la chimie du milieu oxydant sur la prise d'hydrogène de l'alliage $M5_{Framatome}$. En pré-transition, des essais menés en autoclave ont montré que la présence de bore et de lithium dans la solution oxydante n'a aucun impact sur la FHA de l'alliage (comparativement à des essais en eau pure). En post transition, deux chimies différentes ont été testées par l'auteur lors d'essais de corrosion en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa). La première solution contenait 3,5 ppm de lithium et 1000 ppm de bore tandis que la seconde solution contenait 10 ppm de lithium et 650 ppm de bore. Bien que ces choix de composition chimique des solutions ne permettent pas de distinguer l'effet du lithium et du bore séparément, ils ont mis en évidence que la chimie du milieu avait un impact significatif sur la FHA du M5_{Framatome} (voir Figure 1-22). Les échantillons corrodés

dans une solution primaire dont la teneur en bore est la plus faible et la teneur en lithium la plus élevée ont une FHA (proportionnelle à la pente des droites passant par l'origine et les points expérimentaux de la Figure 1-22) plus faible.



Figure 1-22 : Influence de la chimie du milieu oxydant sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome} corrodé en autoclave à 360 °C ; 18,7 MPa (d'après [54])

1.4.4 Effet de la température

En réacteur, la température n'est pas homogène sur toute la longueur d'une gaine. L'eau étant plus chaude en sortie de réacteur qu'en entrée, la corrosion de la gaine a lieu à des températures différentes entre le haut et le bas de l'assemblage. L'influence de la température de corrosion sur la FHA du Zircaloy-4 a été étudiée par Kammenzind *et al.* [55] à partir de gaines ayant été corrodées dans le réacteur expérimental ATR sous deux températures différentes : 310 et 360 °C. Les auteurs concluent que la FHA du Zircaloy-4 augmente quand la température du milieu primaire dans lequel il est exposé augmente.

L'effet de la température sur la FHA du $M5_{Framatome}$ a été étudié par le CEA [54] : après corrosion en autoclave ([Li] = 3,5 ppm ; [B] = 1000 ppm) sous trois températures différentes (340, 350 et 360 °C), il a été observé que la FHA (celle-ci est proportionnelle à la pente des droites passant par l'origine et les points expérimentaux de la Figure 1-23) des différents échantillons est identique et ce quelle que soit la température du milieu.



Figure 1-23 : Influence de la température de corrosion sur la FHA du M5_{Framatome} corrodé en autoclave à 360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 3,5 ppm(d'après [54])

Cependant, étant donné la dispersion dans les valeurs de FHA calculées pour le Zircaloy-4 par Kammenzind *et al.*, et le faible nombre de mesures de FHA pour le $M5_{Framatome}$ (voir Figure 1-23), des essais complémentaires seraient nécessaires pour conclure quant à l'effet de la température sur la FHA des alliages de zirconium.

1.4.5 Effet de l'irradiation

Les gaines en zirconium étant au plus près des réactions de fission dans les réacteurs nucléaires, elles subissent un fort endommagement par les neutrons (environ 3 dpa – déplacement par atome – par an). Cet endommagement s'accompagne d'une modification de la cinétique d'oxydation dépendant fortement de l'alliage utilisé et qui est très probablement provoquée par les changements microstructuraux à la fois de l'oxyde et du métal.

1.4.5.1 Modifications microstructurales sous irradiation

Comme pour le Zircaloy-4, l'irradiation de la matrice métallique M5_{Framatome} en réacteur ou sous faisceau d'ions s'accompagne de la création de boucles de dislocation :

- Des boucles <a> circulaires qui se forment dans les plans prismatiques de la maille hexagonale.
 Elles apparaissent même pour de faibles niveaux d'endommagement (quelques dixièmes de d.p.a.) et leur densité atteint très vite un palier autour de 10²² boucles par mètre cube [56].
- Des boucles <c> allongées (voir Figure 1-24) apparaissant dans les plans basaux pour des niveaux d'endommagement supérieurs à 4,5 dpa et dont la taille cumulée croit avec le niveau d'endommagement. Il est à noter qu'à niveau d'endommagement égal, pour le M5_{Framatome}, les boucles <c> ont une taille plus faible après irradiation aux neutrons en réacteur qu'après irradiation aux ions (Kr, 1 MeV, 310 °C) [57].

L'apparition de ces boucles dans le métal se traduit à la fois par une augmentation de la dureté du métal [58] et par une croissance des gaines sous flux neutronique [56].



Figure 1-24: Boucles <c> (flèches blanches) observées par microscopie électronique en transmission dans la matrice métallique de M5_{Framatome} après irradiation aux neutrons à 22 dpa [59]

Des études [56,60] ont montré que l'irradiation aux neutrons modifie de manière importante la distribution du niobium dans la matrice métallique du M5_{Framatome}. Les précipités natifs de β -Nb voient à la fois leur teneur en niobium diminuer (de 91,1±0,4 % massique pour l'état non irradié à 56,1±0,4 % massique après 5 cycles) et leur taille augmenter (de 35 nm de diamètre en moyenne avant irradiation à 50 nm de diamètre après 5 cycles). Du fait de la simultanéité de ces deux phénomènes, il n'a pour le moment pas été montré que l'évolution des β -Nb sous irradiation aux neutrons modifie la teneur en niobium en solution solide dans la matrice-métallique.

L'irradiation aux neutrons modifie aussi la composition des phases de Laves présentes dans l'oxyde de surface et dans le métal. En effet, des cartographies EDX réalisées à la fois sur du Zr-1Nb corrodé en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa ; 360 jours ; 3,2 µm d'oxyde) et sur du Zr-1Nb provenant de réacteur (540 jours ; 1,9 µm d'oxyde ; 5 dpa) ont montré une nette différence de composition des précipités

 $Zr(Fe,Nb)_2$ [57]. Contrairement aux échantillons non-irradiés, une dissolution du fer a été observée, à la fois dans l'oxyde et dans le métal, pour les précipités présents dans les échantillons ayant subi une irradiation aux neutrons (Figure 1-25).



Figure 1-25: Cartographies EDX du Nb, Fe et Cr de l'oxyde et du métal de Zr-1Nb (a) corrodé 360 jours en autoclave (360 °C; 18,7 MPa) et (b) ayant passé 540 jours en REP [57]

La matrice métallique étant légèrement sursaturée en niobium [61], l'irradiation aux neutrons provoque la précipitation de particules enrichies en niobium (Figure 1-26). L'apparition de ces précipités sous irradiation (souvent appelés abusivement aiguilles de β -Nb) pourrait en théorie provoquer une diminution de la quantité de niobium en solution solide. Il n'existe pour le moment aucune étude publiée sur l'évolution de la quantité de niobium en solution solide lorsque l'alliage M5_{Framatome} est irradié.



Figure 1-26: Cliché en microscopie électronique en transmission de précipités riches en niobium (flèches rouges) dans la matrice métallique d'une gaine en M5_{Framatome} irradiée en réacteur jusqu'à une fluence de 1,1 x 10²⁶ neutrons/m² [61]

Verlet [62] a montré que l'irradiation de la matrice métallique du M5_{Framatome} par des protons à 350 °C permet également d'obtenir des précipités allongés riches en niobium légèrement plus volumineux que les aiguilles observées après irradiation neutronique.

Il existe très peu de données publiées sur l'effet de l'irradiation sur la microstructure de la couche d'oxyde formée en surface du M5_{Framatome}. Des analyses MET-EFTEM réalisées par Verlet [62] semblent néanmoins montrer des zones fortement enrichies en niobium dans des couches d'oxyde irradiées aux ions (He ; 1,3 MeV ; 10^{17} ions/cm²) réoxydées 24h en conditions primaire REP. Cependant, au vue de ces analyses, il est difficile de déterminer si ces zones correspondent à une démixtion du niobium en solution solide sursaturée provoquée par l'irradiation, ou si elles correspondent à la dissolution de précipités riches en niobium (β -Nb ou phases de Laves) causée par l'irradiation.



Figure 1-27 : Cliché MET d'une zone enrichie en niobium dans de l'oxyde irradié aux ions hélium et réoxydé 24h en conditions REP. (a) cliché en champ clair et (b) imagerie chimique du Nb en mode EFTEM [62,63]

Des analyses XPS, réalisées sur le même échantillon, ont par ailleurs permis de mettre en évidence que la quantité de niobium ségrégée en surface de l'oxyde diminue sur les échantillons irradiés aux ions hélium puis réoxydés 24h (diminution de 40% de la quantité de niobium ségrégé).

Une étude de Hu et al. [57] révèle que l'irradiation aux ions (Kr, 1 MeV, 310 °C) a aussi un impact sur la structure cristallographique de la zircone formée en réacteur. Des cartographies de phase réalisées en MET-ASTAR sur des échantillons de Zr-1Nb corrodés en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa ; 360 jours ; $3,2 \mu m$ d'oxyde) et sur des gaines provenant de réacteur (540 jours ; $1,9 \mu m$ d'oxyde ; 5 dpa) ont montré que la forme colonnaire des grains de zircone monoclinique est moins marquée sur les échantillons irradiés aux neutrons que sur les échantillons non-irradiés.

1.4.5.2 Effet sur la corrosion

L'effet de l'irradiation sur la corrosion du $M5_{Framatome}$ a été étudié par Verlet dans le cadre de ses travaux de thèse [62]. En simulant l'endommagement créé par l'irradiation neutronique par des irradiations aux ions, il a montré que les dommages créés à la fois dans la matrice métallique et dans l'oxyde diminuent la vitesse d'oxydation du $M5_{Framatome}$. Que ce soit lorsque la matrice métallique est irradiée par des protons à 350 °C avant corrosion (Figure 1-28.a) ou lorsque seule la couche d'oxyde est irradiée par des ions He (Figure 1-28.b), les échantillons de $M5_{Framatome}$ irradiés s'oxydent systématiquement moins vite que les échantillons non-irradiés.



Figure 1-28 : Effet de l'irradiation (a) de la matrice métallique et (b) de la couche d'oxyde sur la vitesse d'oxydation du M5_{Framatome} [62]

Selon l'auteur, cette diminution de la vitesse d'oxydation pourrait s'expliquer par une diminution du flux d'oxygène à travers la couche d'oxyde.

Il existe extrêmement peu de données sur l'effet de l'irradiation sur la cinétique de prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$. En pré-transition, Verlet [62] a observé que les profils de diffusion du deutérium sont modifiés sur des échantillons irradiés. Que ce soit pour des échantillons dont la matrice métallique a été irradiée avant corrosion, ou des échantillons dont uniquement l'oxyde a été irradié, les analyses SIMS (après exposition isotopique de 24 heures en eau lourde) montrent en effet une diminution de la profondeur de pénétration du deutérium et une augmentation de la quantité de deutérium absorbé en surface de l'oxyde sur les échantillons irradiés (Figure 1-29).



Figure 1-29: Effet de l'irradiation (a) de la matrice métallique et (b) de la couche d'oxyde sur la diffusion du deutérium dans l'oxyde de M5_{Framatome} (d'après [12])

D'autre part, cette étude semble montrer que, contrairement au Zircaloy-4, l'irradiation aux ions de la couche d'oxyde modifie la vitesse de prise d'hydrogène du M5_{Framatome}. En effet, Verlet a observé après 130 jours de corrosion (l'irradiation ayant eu lieu après 20 jours), qu'après une irradiation aux ions hélium de l'oxyde, la FHA est de seulement 2% contre près de 10% pour les échantillons non-irradiés. Cependant, cette observation ayant été faite à partir de seulement une mesure de prise d'hydrogène, cette tendance nécessite d'être confirmée ou infirmée par des études complémentaires réalisées au cours de cette thèse et présentées dans le chapitre 4.

Jusqu'à présent, aucune étude publiée n'a montré un éventuel effet de l'irradiation sur la cinétique de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} en post-transition. L'étude de ce comportement fait l'objet du chapitre 4.

1.5 De la surface de l'oxyde au métal : itinéraire de l'hydrogène en situation de corrosion

Dans la littérature, le devenir de l'hydrogène lors de la corrosion des alliages de zirconium a fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs auteurs ont cherché à interpréter l'effet des différents paramètres présentés dans le paragraphe 1.4 et ont proposé des mécanismes de prise d'hydrogène permettant d'expliquer les différents effets observés sur la FHA des alliages de zirconium. Ces mécanismes peuvent être divisés en trois catégories suivant l'étape limitante considérée de l'absorption d'hydrogène :

- La prise d'hydrogène est contrôlée par la désorption de l'hydrogène sous forme de H₂ à la surface de l'oxyde : plus la vitesse de désorption est élevée, plus faible est la quantité d'hydrogène absorbé dans l'oxyde et *in fine* diffusant jusqu'au métal.
- La FHA est régie par l'absorption de l'hydrogène dans la couche d'oxyde *i.e.* la capacité d'un oxyde à absorber les protons adsorbés en surface de l'oxyde.
- La FHA est déterminée par la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde : ce sont les propriétés de transport de l'hydrogène dans l'oxyde qui contrôle la quantité d'hydrogène absorbé dans le métal. Plus un alliage a une couche d'oxyde dans laquelle la diffusion de l'hydrogène est difficile, plus la quantité d'hydrogène absorbé dans le métal sous-jacent est faible.

Les paragraphes qui suivent présenteront quelques mécanismes illustrant chacune de ces trois hypothèses avant de décrire le devenir de l'hydrogène une fois que celui-ci a pénétré dans le métal.

1.5.1 Désorption de l'hydrogène

Une des hypothèses permettant d'expliquer la faible absorption d'hydrogène des alliages Zr-Nb, est leur capacité à désorber une grande partie de l'hydrogène produit par la dissociation de la molécule d'eau en surface de l'oxyde.

Pour Choo et al [48]., le niobium initialement présent en solution solide dans le métal, est à l'état d'oxydation +V une fois incorporé dans la couche de zircone. En substituant les ions zirconium (à l'état d'oxydation + IV) par des ions niobium, la conductivité électrique de la couche d'oxyde est augmentée par rapport à une zircone ne contenant pas de niobium. En conséquence, eu égard à la nécessaire électroneutralité de la couche d'oxyde, la quantité d'électrons disponibles en surface de l'oxyde est plus grande et la réaction de réduction du proton en dihydrogène est facilitée. Ainsi, la quantité de protons pouvant être absorbés dans l'oxyde diminue, ce qui devrait se traduire par une FHA plus faible quand la concentration en niobium en solution solide augmente.

Pour Bisor [36], la plus faible absorption d'hydrogène des alliages contenant du niobium s'expliquerait pour partie par la ségrégation de celui-ci en surface de l'oxyde, comme observé par Bossis [31] et Dali [8]. En s'appuyant sur des travaux de Bhat *et al.* [64] sur l'effet de l'ajout de nanoparticules de Nb₂O₅ en surface de MgH₂ sur la désorption de l'hydrogène, Bisor propose que les nodules de niobium, qui se forment en surface de la zircone lors de la corrosion, joueraient le rôle de catalyseur de la réaction de réduction et désorption du proton en dihydrogène. Par conséquent, plus la teneur en niobium présent en surface de l'oxyde est importante, et plus la FHA de l'alliage serait faible. Cependant, cette hypothèse avancée par Bisor est peu compatible avec les observations de Dali [8], Couet [49] et Verlet [62]. En effet, dans le cadre de ses travaux de thèse, Dali a mesuré par XPS que la quantité de niobium, ségrégé en surface de l'oxyde est croissante avec la teneur globale de l'alliage (pour des teneurs comprises entre 0,2 et 1 % massique en niobium) alors que d'après Couet, il semblerait que pour des alliages Zr-Nb dont les teneurs en niobium sont comprises entre 0,2 et 1,5 % massique, la FHA est croissante avec la quantité globale de niobium dans l'alliage. Par ailleurs, Verlet a observé que des échantillons de M5_{Framatome} oxydés puis irradiés aux ions He, voient à la fois leur FHA et la quantité de niobium ségrégé à leur surface diminuer après irradiation. Par conséquent, il est peu probable que la présence de niobium ségrégé en surface de l'oxyde suffise à expliquer la faible FHA des alliages Zr-Nb.

1.5.2 Absorption de l'hydrogène

En préambule, il est important de noter que, bien que le milieu REP contienne environ 25cm^3 .kg⁻¹ de dihydrogène dissous, la très grande majorité de l'hydrogène qui pénètre dans les gaines provient de la dissociation de la molécules d'eau lors du processus de corrosion. En effet, des essais de corrosion en autoclave d'échantillons de Zircaloy-2 dans un milieu H₂O/T₂ (T = ³H) ont montré que les espèces hydrogénées ayant pénétrées dans l'oxyde contenaient uniquement l'isotope ¹H de l'hydrogène [65]. En outre, Mc Intyre *et al.* [66], ont observé par analyses SIMS que la concentration en deutérium en surface de l'oxyde formé sur Zr-2,5Nb est supérieure dans le cas d'une exposition en eau lourde que dans le cas d'une exposition sous D₂ gazeux. L'absorption de l'hydrogène provenant de la dissociation de la molécule d'eau serait donc facilitée par rapport à l'absorption de l'hydrogène provenant d'une molécule de dihydrogène.

Une autre hypothèse avancée pour expliquer la faible FHA des alliages Zr-Nb repose sur la difficulté des protons adsorbés en surface à pénétrer dans l'oxyde. Couet et al. [67] proposent que la FHA des alliages de zirconium soit pilotée par la conductivité des couches d'oxyde. Mais contrairement à Choo (voir 1.5.1), la conductivité a un impact sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène de la couche, et non plus sur la désorption de l'hydrogène. Dans le modèle C4 (Coupled Current Charge Compensation) [68], proposé par Couet et al., les auteurs considèrent les deux principaux porteurs de charge dans l'oxyde que sont les lacunes d'oxygène ($V_0^{\bullet \bullet}$) et les électrons (e). Partant de l'hypothèse que la mobilité des lacunes dans l'oxyde est plus faible que celles des électrons, la distribution des charges dans l'oxyde est inhomogène, ce qui provoque l'apparition d'un champ électrique entre l'interface milieu oxydantoxyde et l'interface oxyde-métal. Plus l'oxyde est résistif, et plus ce champ électrique est important. Le potentiel de corrosion (correspondant à $V_{Eau/Oxyde} - V_{Oxyde/Métal} - \Delta V$ sur le schéma Figure 1-30) est alors plus faible quand la résistivité de l'oxyde est importante. L'énergie d'activation de la réaction d'absorption du proton dans l'oxyde étant plus faible quand le potentiel de corrosion diminue, les auteurs en concluent que l'absorption d'hydrogène des alliages ayant un oxyde fortement résistif est plus forte que celle des alliages avant un oxyde moins résistif. Dans le modèle C4, les éléments d'addition en solution solide dans l'oxyde comme le niobium ou le fer, sont considérés à un degré d'oxydation différent de celui du zirconium. Par conséquent, leur présence dans l'oxyde va modifier la distribution de charge locale dans l'oxyde, modifiant ainsi le champ électrique dans l'oxyde, ce qui aura un impact sur l'énergie d'activation de la réaction d'absorption du proton dans l'oxyde et in fine modifier la FHA de l'alliage. Par exemple, le niobium (dont les auteurs estiment le degré d'oxydation à +II ou + III), va diminuer la valeur du champ électrique dans l'oxyde et ainsi réduire la FHA des alliages Zr-Nb.



Figure 1-30 : Schéma expliquant une partie des hypothèses de conductivité de la couche d'oxyde utilisées dans le modèle C4 (d'après [68])

1.5.3 Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde

1.5.3.1 Transport de l'hydrogène dans l'oxyde

Selon certains auteurs, la FHA des alliages de zirconium est pilotée par les propriétés de transport de l'hydrogène (diffusion) dans l'intégralité (ou une partie) de la couche d'oxyde.

L'existence de deux sous-couches ayant une perméabilité à l'hydrogène différente a été démontrée par plusieurs auteurs. Par des expositions isotopiques en eau lourde suivies d'analyses SIMS, Aufore [69] sur Zircaloy-4, puis Bisor [36] sur Zircaloy-4 et $M5_{Framatome}$, ont en effet mis en évidence que dans la partie externe de l'oxyde (environ 0,3 µm) l'échange isotopique avec H est rapide et total, ce qui traduit une forte perméabilité de l'oxyde à l'hydrogène. Au contraire, dans la partie interne de l'oxyde, la diffusion du deutérium est beaucoup plus lente, ce qui traduit un caractère protecteur de cette partie de la couche d'oxyde.

Bien que la structure bi-couche de l'oxyde soit observée sur différents alliages de zirconium, il est à noter que les profils de diffusion dans ces couches diffèrent d'un alliage à l'autre [36]. Les travaux de Khatamian *et al.* [70–73] ont mis en évidence l'importance des éléments d'addition dans la diffusion de l'hydrogène à travers les couches d'oxyde. Des études menées par analyse nucléaire sur des échantillons de zircone de différents alliages Zr-Nb ayant subi une implantation de protons ont montré un lien entre teneur en niobium et coefficient de diffusion de l'hydrogène. Ainsi, les auteurs ont mesuré des variations

de plusieurs ordres de grandeur des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans de la zircone formée sur zirconium pur, Zr-1Nb et Zr-2,5Nb à 350 °C (Zr pur : 4,6.10⁻¹⁷ cm².s⁻¹ ; Zr-1Nb : 7,1.10⁻¹⁴cm².s⁻¹ ; Zr-2,5Nb : 1,1.10⁻¹³ cm².s⁻¹). Cependant, les travaux de Bisor [36] sur les coefficients de diffusion du deutérium dans les couches d'oxydes formées sur Zircaloy-4 et M5_{Framatome} montrent que la différence de FHA constatée entre ces deux alliages ne peut être justifiée seulement par des propriétés de transport de l'hydrogène dans l'oxyde différentes.

L'effet du niobium sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène a par ailleurs pu être simulé en calcul ab initio par Muta et al. [40]. Les auteurs ont mis en évidence que la substitution d'ions zirconium par des ions niobium dans la zircone monoclinique a tendance à diminuer l'énergie d'activation de la migration de l'hydrogène d'un site à un autre, ce qui se traduirait par une augmentation du coefficient de diffusion de l'hydrogène. Ce dernier résultat est néanmoins à considérer avec précautions car les auteurs ne précisent pas quelle espèce hydrogénée (H⁺, H ou H⁻) ils ont utilisé pour leurs calculs.

Bien que les travaux de Bisor aient démontré que l'hypothèse d'une diffusion de l'hydrogène sous forme de HO⁻ soit à exclure – il n'existe pas de corrélation entre les profils de diffusion de ¹⁸O et du deutérium lors d'un échange isotopique dans un mélange $H_2^{18}O/D_2O$ – la charge de l'hydrogène lorsqu'il diffuse reste à déterminer. Selon les travaux en simulation *ab initio* de Malki *et al.* [74], la diffusion de l'hydrogène non chargé est à exclure. Quel que soit l'énergie du niveau de Fermi considérée pour les calculs, l'hydrogène chargé est toujours plus stable que l'hydrogène neutre dans la zircone monoclinique. Ces travaux ne permettent cependant pas de conclure quant à l'espèce la plus stable (proton H⁺ ou hydrure H⁻) dans la zircone monoclinique car celle-ci dépend du niveau de Fermi utilisé dans les simulations et ce dernier reste inconnu.

1.5.3.2 Localisation de l'hydrogène dans l'oxyde

Jusqu'à récemment, il était impossible de déterminer comment l'hydrogène diffuse depuis la surface de l'oxyde jusqu'au métal (l'hydrogène ne pouvant être détecté par des techniques ayant une résolution suffisante pour observer la microstructure de la couche d'oxyde). Le développement de nouvelles techniques d'analyse comme la sonde atomique tomographique (SAT) a permis de répondre en grande partie à cette question. Sundell *et al.* [75] ont étudié par SAT la localisation du deutérium dans l'oxyde formé sur Zr-2,5Nb corrodé en eau lourde. Ils ont observé une localisation préférentielle du deutérium au niveau de surfaces qu'ils ont identifiées comme les joints de grains de l'oxyde (Figure 1-31).



Figure 1-31 : Reconstruction en 3-dimensions d'une pointe de zircone prélevée dans de l'oxyde de Zr-2,5Nb. Chaque point noir correspond à un ion OD⁺ [75]

Par ailleurs, cette technique a permis d'apporter des éléments de réponse quant au rôle supposé des précipités dans l'absorption d'hydrogène par les alliages de zirconium. En effet, certains auteurs [76,77] ont suggéré que, tant que les phases de Laves restent à l'état non-oxydé dans la zircone, elles permettent une diffusion accélérée de l'hydrogène à travers elles. Sundell *et al.* [78] montrent, que dans le cas du Zircaloy-2 et du Zr-2,5Nb, il n'existe aucune co-localisation des espèces hydrogénées et des précipités $Zr(Fe,Cr)_2$ et β -Nb respectivement. Cependant, les précipités analysés étant à l'état oxydé, il est toujours impossible de conclure définitivement quant à leur rôle dans la partie interne de l'oxyde (où ils restent à l'état métallique).

1.5.4 L'hydrogène dans le métal

Une fois que l'hydrogène a traversé l'interface oxyde-métal, sa diffusion dans le métal est très rapide. En effet, en soudant des échantillons de zirconium contenant de l'hydrogène a des échantillons n'en contenant pas, Kearns [79] a mesuré, après un traitement thermique à différentes températures (de 275 à 700 °C), que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la phase α du zirconium est très élevé aux températures de fonctionnement des réacteurs. Ce coefficient a été estimé à environ 10⁻⁶ cm²/s pour le Zircaloy-4 à 350 °C. Des mesures analogues réalisées par Sawatzky [80] sur du Zircaloy-2, montrent que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans α -Zr est très peu modifié par les éléments d'alliages. Même s'il n'existe, pour l'heure, pas de données publiées sur la diffusion de l'hydrogène dans le M5_{Framatome}, il est très probable que celui-ci soit du même ordre de grandeur que pour les deux alliages mentionnés ci-avant. En situation de corrosion, l'homogénéisation de la distribution de l'hydrogène dans la partie métallique des gaines est donc certaine.

La solubilité de l'hydrogène dans la phase α du zirconium est dépendante de la température et s'exprime selon Kearns [81] comme suit (Pour des températures inférieures à 550 °C) :

$$C_s = 1,61.10^5 e^{\left(\frac{-37398}{RT}\right)}$$
(Éq1.2)

Avec :

- T la température en K
- R la constante des gaz parfaits

Ainsi, alors que cette solubilité est inférieure au ppm massique à température ambiante, elle vaut un peu plus de 60 ppm massique à 300 °C, température des gaines en fonctionnement normal en réacteur.

A l'exception de l'oxygène, les éléments d'alliage modifient très peu la solubilité de l'hydrogène dans le métal. Kearns estime qu'entre le zirconium pur et le Zircaloy-4, la différence de limite de solubilité à 360 °C est de seulement 10 ppm massique. Yamanaka *et al.* [82] et Setoyama *et al.* [83] ont montré, qu'a 700 °C la solubilité de l'hydrogène augmente avec la teneur en oxygène jusqu'à ce que cette dernière atteigne 17,7 % atomique. Au-delà de cette valeur, la solubilité de l'hydrogène diminue.



Figure 1-32 : Diagramme ternaire du système Zr-O-H à 700 °C [82]

Selon le diagramme ternaire Zr-O-H présenté Figure 1-32 deux phases d'hydrures peuvent se former [36] :

- Hydrures δ : de structure cubique à faces centrées et de composition chimique ZrH_{1,66}, ils se forment pour des vitesses de refroidissement lentes (< 2 °C.min⁻¹). Ils représentent la plus grande part des hydrures se formant dans les alliages de zirconium,
- Hydrures ε : de structure quadratique à face centrées et de composition chimique ZrH₂, ils sont plutôt rares dans les alliages de zirconium.

A ces deux types d'hydrures, s'ajoutent les hydrures γ de structure quadratique face centrées et de composition chimique ZrH. Ces derniers se forment à des vitesses de refroidissement élevées (> 2 °C.min⁻¹).

1.5.5 Mécanismes réactionnels couplés d'oxydation et de prise d'hydrogène

La corrosion des alliages de zirconium ayant été étudiée depuis des décennies, plusieurs mécanismes ont été proposés. Les plus marquants de notre point de vue sont détaillés par la suite.

1.5.5.1 Choo et al. [48] (1995)

A la suite de leurs travaux sur l'oxydation d'alliages Zr-Nb, Choo et al. [48] proposent de décrire (en notation de Kröger-Vink) le mécanisme couplé d'oxydation et de prise d'hydrogène en cinq étapes :

• En surface de l'oxyde, la molécule d'eau se dissocie pour former des protons adsorbés et des ions oxygènes dans leurs positions normales dans la maille de zircone selon la réaction (R1.1):

$$2H_2O_{(g)} + 2V_0^{\bullet\bullet}(ox) = 2O_0(ox) + 4H_{ad}^+(ox)$$
(R1.1)

• Oxydation du métal à l'interface oxyde-métal :

$$2O_0(ox) + Zr_{Zr}(m) = ZrO_2(ox) + 2V_0^{\bullet\bullet}(ox) + 4e'(m/ox)$$
(R1.2)

• Réduction du proton en surface de l'oxyde :

$$4H_{ad}^{+}(ox) + 4e'(ox/g) = 4H_{ad}(ox)$$
(R1.3)

• Combinaison et désorption de l'hydrogène adsorbé en dihydrogène :

$$4H_{ad}(ox) = 2H_2(g)$$
(R1.4)

• Absorption de l'hydrogène dans la couche d'oxyde :

$$4H_{ad}(ox) = 4H_{ab}(ox) \tag{R1.5}$$

Où $V_0^{\bullet\bullet}$, O_0 , e', H_{ad}^+ , et H_{ab} représentent respectivement une lacune d'oxygène, un ion oxygène en position normale dans la maille de zircone, un électron, un proton adsorbé et un atome d'hydrogène absorbé. (*ox*), (*m*) et (*g*) se réfèrent à l'oxyde, au métal et à la phase gazeuse. Choo *et al.* proposent, sans le justifier, que lorsque la concentration en niobium augmente, la production de dihydrogène et sa désorption prédominent sur l'absorption d'hydrogène dans l'oxyde, ce qui induit une diminution de la FHA. Cependant, dans le mécanisme qu'ils proposent, l'augmentation de la concentration en niobium ne devrait augmenter que la vitesse de réduction du proton. En effet, du fait de l'électroneutralité de la couche, la concentration en électrons est égale à celle du niobium en solution solide. Les auteurs n'expliquent nullement pourquoi l'augmentation de la concentration en niobium devrait favoriser la réaction R1.4 par rapport à la réaction R1.5.

1.5.5.2 Tupin et al. [84] (2005) et Fayette et al. [85] (2006)

Pour le M5_{Franatome}, plusieurs mécanismes couplés d'oxydation et de prise d'hydrogène ont été proposés. Il s'agit souvent d'évolutions de mécanismes proposés antérieurement prenant en compte des résultats expérimentaux plus récents. Fayette et al. [85] proposent d'adapter à la corrosion en phase liquide, le mécanisme proposé initialement par Tupin et al. [84] de corrosion du M5_{Framatome} en vapeur d'eau. Ce mécanisme postule que la couche de zircone est subdivisée en deux sous-couches : une couche externe et une couche interne ayant des propriétés de transport différentes. L'existence de cette structure bicouche, nécessaire selon Tupin et al. pour expliquer l'effet de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation, a été reprise par Fayette et al. pour la corrosion en phase liquide. Du point de vue de la diffusion de l'hydrogène, l'existence de cette structure bi-couche a été montrée par Aufore [69] et Bisor [36] comme mentionné au paragraphe 1.5.3. Dans ce mécanisme, l'eau est dissociée en groupement hydroxyles OH⁻ et en protons adsorbés en surface de la couche externe. Les protons sont réduits et désorbent dans le milieu sous forme de dihydrogène. La sous-couche externe étant considérée comme poreuse, les hydroxyles diffusent rapidement jusqu'à l'interface oxyde poreux-oxyde dense. A cette interface, les hydroxyles sont dissociés : l'oxygène réagit alors avec une lacune $V_0^{\bullet\bullet}$ et diffuse jusqu'au métal tandis que le proton est réduit soit en dihydrogène (par réaction avec un autre hydrogène absorbé), soit en hydrogène neutre. Ces deux dernières espèces diffusent alors dans des directions opposées pour respectivement désorber dans le milieu oxydant ou être absorbé dans le métal (voir Figure 1-33). Tupin et al [86] proposent de préciser ce mécanisme en suggérant que les espèces hydroxyles diffusent principalement au niveau des joints de grains de zircone.



Figure 1-33 : Mécanisme de corrosion du M5_{Framatome} selon Fayette et al [85].

1.5.5.3 Bisor [36] (2010)

A partir du mécanisme d'oxydation en phase vapeur de Dali [8] prenant en compte la ségrégation du niobium en surface de l'oxyde, et des profils de diffusion de l'hydrogène réalisés dans le cadre de ses travaux de thèse, Bisor [36] propose un mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène pour le M5_{Framatome} en pré-transition. Dans celui-ci, trois interfaces sont considérées et le mécanisme se décompose selon les étapes suivantes :

A l'interface eau/oxyde :

• Adsorption de la molécule d'eau sur les sites d'adsorption *s* :

$$H_2 0 + s = H_2 0_{-s} \tag{R1.6}$$

 Réaction de la molécule d'eau adsorbée avec les lacunes d'oxygène et/ou passe de l'oxygène dans les joints de grains

$$H_2 O_{-s} + V_{O_{ZrO_2}}^{\bullet \bullet} + s = O_{O_{ZrO_2}} + 2H_{-s}^+$$
(R1.7*a*)

$$H_2 O_{-s} + s_{jg_{ZrO_2}} = O_{-s_{jg_{ZrO_2}}}^{2-} + 2H_{-s}^+$$
(R1.7b)

• Transfert du zirconium en volume dans l'oxyde vers sa surface et ségrégation du niobium en surface de l'oxyde :

$$Zr_{Zr_{ZrO_2-volume}} = Zr_{Zr_{ZrO_2-surface}}$$
(R1.8*a*)

 $Nb^{\bullet}_{Zr_{ZrO_2-volume}} + Zr_{Zr_{ZrO_2-surface}} = Nb^{\bullet}_{Zr_{ZrO_2-suface}} + Zr_{Zr_{ZrO_2-volume}}$ (R1.8b)

• Précipitation de nodule de Nb₂O₅ :

$$2Nb_{Zr_{ZrO_2}-surface}^{\bullet} + 5O_{O_{ZrO_2}} = Nb_2O_5 + V_{O_{ZrO_2}}^{\bullet\bullet}$$
(R1.9)

• Réduction/recombinaison de l'hydrogène au niveau des nodules de Nb₂O₅:

$$2H_{-s}^{+} + 2e' = \overline{H_2} + 2s \tag{R1.10}$$

Les protons diffusent ensuite à travers la couche d'oxyde externe.

A l'interface oxyde externe/oxyde interne :

• Passage de l'hydrogène dans les sites interstitiels et/ou les joints de grains de la zircone :

$$H_{-s}^+ = H_i^\bullet + s \tag{R1.11a}$$

$$H_{-s}^{+} + s_{jg_{ZrO_2}} = H_{-s_{jg_{ZrO_2}}}^{+} + s \tag{R1.11b}$$

L'hydrogène et l'oxygène diffuse dans le réseau interstitiel et les joints de grains de la zircone jusqu'à l'interface oxyde-métal.

A l'interface oxyde/métal :

• Oxydation du métal :

$$Zr_{Zr_{m\acute{e}tal}} = Zr_{Zr_{ZrO_2-volume}} + 2V^{\bullet\bullet}_{O_{ZrO_2-volume}} + 4e'$$
(R1.12a)

$$2O_{-s_{jg_{ZrO_2}}}^{2-} + Zr_{Zr_{métal}} = Zr_{Zr_{ZrO_2-volume}} + 2O_{O_{ZrO_2}} + 4e' + 2s_{jg_{ZrO_2}}$$
(R1.12b)

• Oxydation du niobium en substitution dans le métal :

$$Nb_{Zr_{m\acute{e}tal}} = Nb^{\bullet}_{Zr_{ZrO_2-volume}} + 2V^{\bullet\bullet}_{O_{ZrO_2-volume}} + 5e'$$
(R1.13)

• Réduction de l'hydrogène :

$$H_i^{\bullet} + e' = H_{i_{Zr}} \tag{R1.14a}$$

$$H^+_{-s_{jg_{ZrO_2}}} + e' = H_{i_{Zr}} + s_{jg_{ZrO_2}}$$
(R1.14b)

Ce mécanisme, bien que complexe, présente l'avantage de prendre en compte la possibilité que les nodules de niobium ségrégé en surface puisse avoir un effet sur la FHA du M5_{Framatome}. Cette hypothèse faite par Bisor fera l'objet d'une étude présentée dans le chapitre 3.

1.5.5.4 Verlet [62] (2015)

Enfin, parce qu'il s'agit du mécanisme de corrosion du M5_{Framatome} le plus récent, et parce qu'il prend en compte à la fois l'effet du niobium et de l'irradiation sur la vitesse d'oxydation, il convient de mentionner le mécanisme proposé par Verlet [62]. En régime d'oxydation pré-transitoire, Verlet a observé que l'irradiation aux protons de la matrice métallique ou aux ions hélium d'un échantillon pré-oxydé de M5_{Framatome} diminue la vitesse d'oxydation. A partir de ces observations, il a proposé un mécanisme basé sur ses observations et sur les mécanismes proposés par Tupin, Dali et Bisor. Ce mécanisme repose lui aussi sur l'existence de deux sous-couches d'oxyde ayant les propriétés décrites au paragraphe 1.5.5.2. Comme Bisor, il considère une diffusion séparée de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'oxyde mais simplifie le nombre d'étapes réactionnelles. Son mécanisme se décompose selon les réactions suivantes :

A l'interface eau/oxyde :

• Dissociation de la molécule d'eau selon la réaction :

$$H_20 + Zr_{Zr-s1} + s2 = (Zr_{Zr}, H0)_{-s1}^- + H_{-s2}^+$$
(R1.15)

Où s1 et s2 sont respectivement des sites d'adsorptions cationiques et anioniques

• Ségrégation du niobium suivant la réaction quasi-chimique :

$$Nb_{Zr}^{\bullet}(volume) + (Zr_{Zr}, HO)_{-s1}^{-} = (Nb_{Zr}^{\bullet}, HO)_{-s1}^{-} + Zr_{Zr}(volume)$$
(R1.16)

Cette étape traduit la plus grande affinité thermodynamique du niobium avec les ions hydroxyles comparativement au zirconium en surface

• Intégration de l'oxygène dans la couche d'oxyde :

$$(Zr_{Zr}, HO)_{-s1}^{-} + e' + s2 = O_{-s1}^{2-} + Zr_{Zr} + H_{-s2}$$
(R1.17)

• Réduction et désorption de l'hydrogène :

$$H_{-s2} + H_{-s2}^+ + e' = H_2 + 2s2 \tag{R1.18}$$

• Absorption de l'hydrogène dans la couche d'oxyde :

$$H_{-s2}^{+} = H_{i}^{\bullet} + s2 \tag{R1.19}$$

A l'interface oxyde externe/oxyde interne :

• Annihilation des lacunes d'oxygène :

$$O_{-s1}^{2-} + V_0^{\bullet\bullet} = O_0 \tag{R1.20}$$

A l'interface oxyde/métal :

• Oxydation du métal :

$$Zr (métal) = Zr_{Zr}^{X} + 2V_{0}^{\bullet\bullet} + 4e'$$
(R1.21)

A l'oxydation du zirconium, il faudrait ajouter l'oxydation du niobium en solution solide (non précisée dans le manuscrit de Verlet) :

$$Nb(m\acute{e}tal) = Nb_{Zr}^{\bullet} + 2V_{O}^{\bullet\bullet} + 5e'$$
 (R1.22)

Verlet justifie la diminution de la vitesse d'oxydation observée sur matériaux irradiés aux ions par l'électroneutralité de l'oxyde qui impose que lorsque la concentration en niobium en solution solide diminue (ce qu'il semble avoir observé par MET), la concentration en électrons diminue. En conséquent, la vitesse d'absorption de l'oxygène dans la couche (*R*1.17), et donc la vitesse d'oxydation, diminue quand la quantité de niobium en solution solide diminue. Cependant, ce mécanisme réactionnel ne permet pas d'expliquer la diminution de la vitesse de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} irradié. En effet, si l'irradiation aux ions diminue effectivement la concentration en électrons *via* une diminution de la quantité de niobium en solution solide, alors, selon la réaction (*R*1.18), la quantité d'hydrogène réduit et désorbé devrait diminuer simultanément ce qui ne devrait pas provoquer une diminution de la FHA. La diminution de la FHA du M5_{Framatome} irradié aux ions n'ayant été observé par Verlet qu'à partir d'un seul point de mesure, il est nécessaire d'obtenir davantage de points expérimentaux pour différentes épaisseurs d'oxyde afin de confirmer ou d'infirmer cette observation et le cas échéant de compléter le mécanisme qu'il propose afin de mieux prendre en compte l'effet de l'irradiation aux ions sur la prise d'hydrogène.

1.6 Bilan et objectifs de la thèse

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre a permis de mettre en évidence que l'absorption d'hydrogène par les gaines en alliages de zirconium en situation de corrosion est un phénomène encore très mal compris. Bien que des différences notables de comportement en prise d'hydrogène entre les différents alliages aient été observées, la façon dont les éléments d'alliages interviennent dans les mécanismes d'absorption de l'hydrogène reste obscure. La particularité du M5_{Framatome} est qu'il contient pour "quasi" unique élément d'addition du niobiavantage

um. Les différentes études citées dans cette synthèse soulignent à quel point le niobium contribue à diminuer la vitesse d'oxydation des alliages Zr-Nb par rapport aux Zircaloys. Oxydation et prise d'hydrogène étant deux phénomènes intimement liés, il convient de se demander si les raisons pour lesquelles cet élément d'addition diminue la vitesse d'oxydation, permettent aussi d'expliquer la faible absorption d'hydrogène du M5_{Framatome}.

L'irradiation, qu'elle soit ionique ou neutronique, modifie de manière importante les cinétiques d'oxydation des alliages de zirconium. Dans le cas du M5_{Framatome}, des échantillons irradiés aux ions

voient leur vitesse d'oxydation diminuer en pré-transition. L'effet de l'irradiation sur la prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$ reste pour le moment à approfondir.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse devront donc répondre à deux questions :

- Le rôle du niobium dans la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}, celui-ci étant présent sous plusieurs formes dans cet alliage (solution solide, précipités et ségrégé en surface de l'oxyde). Alors qu'il a été observé que c'est principalement le niobium en solution solide qui semble régir le comportement en corrosion des alliages Zr-Nb, il n'existe pour le moment aucune donnée discriminante permettant de savoir quelles sont les contributions respectives de ces trois sites de localisation du niobium sur la prise d'hydrogène. Les analyses menées dans cette thèse auront pour finalité de décorréler les rôles respectifs du niobium en solution solide, du niobium ségrégé en surface et si possible des précipités sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}.
- 2. L'effet de l'irradiation sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome} : il a été établi que l'irradiation aux ions diminue la vitesse d'oxydation de cet alliage. Qu'en est-il de la prise d'hydrogène ? Étant donné que l'hydrogène absorbé par l'alliage provient de la dissociation des molécules d'eau impliquées dans le processus d'oxydation, est-ce qu'une diminution de la vitesse d'oxydation sous irradiation va diminuer l'absorption d'hydrogène en réduisant sa production en surface des gaines ? Ou, est-ce que l'irradiation va avoir un effet sur la compétition qui a lieu en surface entre absorption et désorption et donc modifier la FHA ? Une des hypothèses retenues dans les mécanismes de prise d'hydrogène existants, est que l'absorption dans le métal est limitée par la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde. Dans ce cas, quel est l'impact de l'irradiation sur cette diffusion ? Enfin, est-ce que l'éventuel effet de l'irradiation sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome} est le même en pré et en post transition ?

Bien qu'il ne soit pas évident, il existe un lien important entre ces deux axes d'études. Comme présenté dans cette synthèse bibliographique, l'irradiation du M5_{Framatome} et de son oxyde induit non seulement des modifications macroscopiques (diminution de la vitesse d'oxydation), mais aussi des modifications microscopiques. En effet, en redistribuant le niobium dans l'oxyde (niobium en surface, possible précipitation ou dissolution des précipités) et dans le métal sous-jacent (précipitation), l'irradiation modifie grandement l'impact de cet élément sur la corrosion du M5_{Framatome}. L'objectif final de cette thèse sera donc de synthétiser les résultats obtenus dans les deux études afin de proposer un mécanisme de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} prenant en compte à la fois la présence de niobium (sous toutes ses formes) et l'effet de l'irradiation. Une loi FHA en fonction de l'épaisseur d'oxyde de l'alliage sera définie pour des conditions de corrosion simulant les conditions rencontrées en réacteur.

2 Chapitre 2 – Démarche et expérimentations

2.1 Démarche expérimentale

L'étude bibliographique a mis en évidence deux paramètres ayant une influence importante sur la fraction d'hydrogène absorbée du $M5_{Framatome}$ au cours de sa corrosion en réacteur: (i) la présence de niobium comme élément d'alliage et (ii) l'irradiation. En réacteur, ces deux paramètres ne sont pas totalement décorrélés. En effet, l'irradiation aux neutrons (ou aux ions) modifie la distribution du niobium dans le $M5_{Framatome}$ en provoquant la formation de précipités riches en niobium [15] et, dans le cas de l'irradiation aux ions, en diminuant la quantité de niobium ségrégée en surface de l'oxyde [62]. Dans cette thèse, ces deux paramètres sont étudiés de manière indépendante afin de mieux comprendre les mécanismes de prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$.

2.1.1 Étude de l'influence du niobium sur la FHA

Il a été observé par Bossis [31] et Dali [8] qu'en plus de se trouver en solution solide et sous forme de précipités, le niobium ségrége en surface de l'oxyde dès les premières heures d'oxydation. La fraction d'hydrogène absorbée pouvant être pilotée par l'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde à sa surface (réaction d'interface externe) ou par la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde jusqu'au métal (phénomène volumique), il est utile de s'intéresser aux contributions respectives du niobium en surface de l'oxyde et du niobium dans le volume de l'oxyde (en solution solide et dans les précipités) sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}. Les démarches adoptées pour étudier ces deux contributions sont détaillées sur la Figure 2-1.

2.1.1.1 Effet de la teneur en niobium sur la FHA

Pour comprendre l'effet de la teneur en niobium sur la FHA du M5_{Framatome}, trois alliages contenant des concentrations variées en niobium ont été étudiés. Les compositions des alliages de cette étude (les compositions détaillées sont données dans le paragraphe 2.2), ont été choisies de manière à étudier des matériaux dont la teneur en niobium est inférieure (Zr-0,2Nb), égale (Zr-0,4Nb) ou supérieure (Zr-1Nb/M5_{Framatome}) à la limite de solubilité du niobium dans la phase α du zirconium métallique [6]. Cela devrait permettre de mieux comprendre les influences respectives du niobium en solution solide et sous forme de précipités sur la FHA des alliages Zr-xNb (avec $0 < x \le 1$).



Figure 2-1: Démarche expérimentale adoptée pour étudier l'influence du niobium sur la FHA des alliages Zr-Nb

Le principe de cette démarche est d'une part d'avoir un suivi régulier de la cinétique d'oxydation et de la prise d'hydrogène, toutes deux nécessaires à la détermination de la FHA, pour une durée totale de corrosion de 248 jours ; et d'autre part de localiser à différentes échelles l'hydrogène dans les couches et de caractériser la structure de l'oxyde afin de comprendre l'évolution des cinétiques de corrosion. Ces caractérisations étant consommatrices de beaucoup de matière (TDS) ou faisant appel à des instruments peu disponibles (SIMS et SAT), elles n'ont pas pu être répétées pour toutes les durées de corrosion étudiées.

2.1.1.2 Effet du niobium ségrégé en surface de l'oxyde sur la FHA

Afin de dé-corréler l'effet du niobium de surface de l'effet du niobium en volume sur la FHA du M5_{Framatome}, il a été choisi de simuler la ségrégation de niobium en réalisant un dépôt très fin de niobium en surface d'alliages de zirconium dépourvus de cet élément (et préalablement préoxydés), et d'étudier si ce dépôt impacte la FHA du matériau au cours de sa corrosion. Deux alliages ont été retenus : le Zircaloy-4 et du zirconium faiblement allié et abusivement qualifié de pur. Les compositions de ces alliages sont détaillées dans le paragraphe 2.2. Le Zircaloy-4 a été choisi car c'est un alliage dont les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène sont bien connues. Quant au zirconium pur, il a été observé qu'il absorbe de l'hydrogène de manière beaucoup plus rapide [8] : un éventuel effet du niobium sera donc plus marqué. Celui-ci ne contient aucun précipité (connus pour avoir une influence sur la FHA dans le cas du Zircaloy-4 [6–8]).

La caractérisation du dépôt de niobium est réalisée par spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS). Il est donc préférable de minimiser autant que possible la rugosité de la surface des échantillons. Pour cette raison, les échantillons ont été polis avant d'être pré-corrodés puis implantés. Afin d'être certain de l'absence d'impact de ce polissage sur la corrosion, des échantillons non-polis ont aussi été implantés. Dans les deux cas (polis/non-polis), des échantillons non-implantés de Zircaloy-4 et de Zr pur, ainsi que de M5_{Framatome}, ont été corrodés en même temps pour servir de témoin. La durée totale de corrosion est de 110 jours. Les cinétiques d'oxydation et d'absorption d'hydrogène sont régulièrement suivies au cours de cette expérience, ainsi que l'influence du taux de Nb en surface sur la diffusion de l'hydrogène à travers l'oxyde.

Afin de simuler le mieux possible la ségrégation du niobium, le dépôt doit être adhérent et localisé en surface. Celui-ci a été réalisé par implantation ionique à basse énergie avec l'implanteur SIDONIE du laboratoire CSNSM d'Orsay sur les deux faces des échantillons. Les conditions de dépôt sont présentées dans le Tableau 2.1.

Ion	$\frac{[Nb]}{[Nb]+[Zr]}(\%)$	Durée de pré- corrosion (jours)	Énergie (eV)	Fluence (ions/cm ⁻²)	Flux (ions.cm ⁻ ² .s ⁻¹)	Température (°C)
	5			1,5.10 ¹⁵	7,3.10 ¹²	
Nb	10	10	300	3.10 ¹⁵	7,3.10 ¹²	Ambiante
	20			6.10 ¹⁵	7,3.10 ¹²	

Tableau 2.1: Conditions de dépôt utilisées dans cette étude

Ces conditions ont été déterminées suite à des simulations d'implantations avec le logiciel SRIM (code TRIM). Les profils d'implantation et d'endommagement simulés en fonction de la profondeur dans ZrO₂ sont présentés en Figure 2-2. Il est à noter que le code TRIM étant utilisé pour des énergies inférieures à ce pour quoi il a été conçu, les résultats de simulation présentent une fiabilité toute relative.



Figure 2-2 : Profil d'endommagement de l'oxyde (bleu) et de distribution du niobium (rouge) pour un dépôt de 3.10¹⁵ at/cm² avec une énergie de 300 eV.

L'énergie des ions choisie de 300 eV permet de limiter l'implantation du niobium dans l'oxyde au 3,5 premiers nanomètres. Le choix de l'énergie d'implantation a fait l'objet d'une pré-étude présentée en Annexe 3.

La dose implantée est choisie de manière à ce que la concentration moyenne en niobium (par rapport à l'ensemble des éléments métalliques) dans la zone implantée soit égale à 5, 10 ou 20 at%. A noter que P. Bossis et Y. Dali avait relevé une concentration surfacique de Nb à la surface du Zr-1Nb oxydé phase vapeur d'une dizaine de pourcents.

Bien que la quantité d'ions implantés soit relativement faible, la simulation présage d'un fort endommagement (1,1 dpa en moyenne). Cependant celui-ci n'impactant que le premier nanomètre de la couche d'oxyde et une pulvérisation des premières couches atomiques de l'oxyde étant à prévoir, le dommage d'implantation sera donc considéré comme négligeable devant un éventuel effet de la présence de niobium en surface.

2.1.2 Étude de l'influence de l'irradiation aux ions sur la FHA du M5_{Framatome}

Étudier des matériaux irradiés aux neutrons étant couteux et demandant beaucoup de temps, il a été choisi de simuler l'irradiation aux neutrons par des irradiations aux ions. En réacteur, les neutrons modifient la microstructure à la fois de la partie métallique des gaines et de l'oxyde en surface. Afin de comprendre les contributions respectives des défauts d'irradiation dans l'oxyde et dans le métal sous-jacent sur la FHA, deux études séparées ont été menées pour étudier leur influence sur la corrosion pré-transitoire. Dans la première, seule la couche d'oxyde des échantillons a été irradiée aux ions. Dans la seconde, la couche d'oxyde et le métal sous-jacent ont été irradiés (pour des raisons évidentes, il n'est pas possible d'irradier uniquement le métal sans endommager la couche d'oxyde présente à sa surface). L'effet des dommages d'irradiation dans le métal sur la FHA du M5_{Framatome} est déduit de la différence de comportement observée entre les deux conditions.

L'étude de l'effet de l'irradiation aux ions de l'oxyde sur la FHA du M5_{Framatome} a aussi été réalisée dans le régime cinétique post-transitoire. Il n'a pas été possible de travailler sur des échantillons dont le métal est également irradié pour des raisons d'accès limité à des plateformes d'irradiation à très haute énergie pour irradier bien au-delà de l'interface oxyde-métal compte-tenu de l'épaisseur d'oxyde à traverser.

La démarche expérimentale est sensiblement la même pour tous les axes de cette étude (irradiation de l'oxyde ou de l'oxyde et du métal en pré-transition, irradiation de l'oxyde en post-transition). Celle-ci est présentée sur la Figure 2-3.

Sauf mention contraire dans la suite du manuscrit, les deux faces des échantillons ont été irradiées. Avant chaque irradiation, les échantillons ont été nettoyés dans un mélange éthanol-acétone.



Éléments soulignés : analyses ayant été réalisées uniquement en régime pré-transitoire

Figure 2-3: Démarche expérimentale pour étudier l'effet de l'irradiation de l'oxyde ou de l'oxyde et du métal en régime cinétique pré-transitoire et post-transitoire

2.1.2.1 Étude de l'influence de l'irradiation aux ions de la couche d'oxyde sur la FHA du M5_{Framatome} en pré-transition

Pour cette étude, la sélection des paramètres d'irradiation doit satisfaire les critères suivants :

- Ne pas modifier la composition chimique de l'oxyde,
- Créer un profil d'endommagement homogène dans toute la couche d'oxyde,
- Ne pas créer de défauts dans le métal,
- Obtenir un niveau moyen d'endommagement de 0,3 dpa dans l'oxyde.

La non-modification de la composition chimique de l'oxyde ouvre deux possibilités : l'utilisation d'ions oxygène ou d'ions zirconium. Dans un cas comme dans l'autre, la modification de la stœchiométrie de l'oxyde est négligeable. Cependant, les simulations sur le logiciel SRIM montrent que l'utilisation d'un ion lourd nécessite une fluence d'irradiation plus faible pour obtenir un niveau d'endommagement donné ainsi qu'un endommagement moins localisé satisfaisant le second critère, l'ions zirconium a donc été choisi pour l'irradiation.

L'irradiation aux ions zirconium à une seule énergie ne permet pas d'irradier de manière homogène l'ensemble de la couche d'oxyde. Il a donc été choisi d'irradier à plusieurs énergies chaque échantillon avec des ions zirconium. L'endommagement total est supposé être la somme des endommagements provoqués par chaque énergie. Plus la couche d'oxyde est épaisse et plus le nombre d'irradiation à des énergies différentes est important pour obtenir un profil de défauts relativement homogène dans la couche.

L'énergie maximale utilisée pour chaque irradiation doit être choisie afin que les ions zirconium n'endommagent pas la partie métallique des échantillons.

Un niveau d'endommagement de 0,3 dpa a été visé afin de pouvoir comparer les résultats de cette étude avec ceux obtenus par Verlet sur l'influence de l'irradiation aux ions sur la vitesse d'oxydation du M5_{Framatome} [6]. Ce niveau de dommages d'irradiation est suffisant pour observer une modification de la cinétique de corrosion tout en ne nécessitant pas des durées d'irradiation trop importantes et n'induit pas de transformation allotropique de l'oxyde. Il faut néanmoins noter d'une part qu'il est assez éloigné des niveaux d'endommagement des gaines obtenues pour des taux de combustion important en réacteur et d'autre part que le flux d'irradiation est bien plus élevé qu'en REP.

La prise en compte de l'ensemble de ces considérations a permis de choisir plusieurs jeux de paramètres d'irradiation. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 2.2.

Ion	Durée de	Énergie (MeV)	Fluence	Flux	Température	Endommagement
	(jours)		(ions.cm ⁻²)	(ions.cm ⁻² .s ⁻¹)	(°C)	moyen dans l'oxyde (dpa)
		1	3 10 ¹³	5 10 ¹⁰		
Zr	11	2,6	$1,5.10^{14}$	5.10 ¹⁰		
	64	1	4,5.10 ¹³	$2,5.10^{10}$		
		2,5	5.10 ¹³	$2,5.10^{10}$		
		4	1,25.10 ¹⁴	5.10^{10}	Ambiante	0,3
	111	1	5.10 ¹³	1,2.10 ¹¹		
		2,5	5.10 ¹³	6.10^{10}		
		4	3.10 ¹³	1.10^{11}		
		5	1,3.10 ¹⁴	1.10^{11}		

Tableau 2.2: Paramètres d'irradiation utilisés pour étudier l'effet de l'irradiation de l'oxyde sur la FHA du M5_{Framatome}

Un exemple de simulation par SRIM des profils d'endommagement et d'enrichissement en zirconium pour une épaisseur d'oxyde de 2 μ m (correspondant à 110 jours de corrosion) est présenté en Figure 2-4 avec une combinaison de quatre énergies (1 ; 2,5 ; 4 et 5 MeV)



Figure 2-4 : Simulation SRIM des profils d'endommagement (bleu) et d'enrichissement en zirconium (rouge) pour une combinaison d'irradiations aux ions zirconium à 1, 2,5, 4 et 5 MeV. La ligne pointillée représente l'interface oxyde-métal

La première série d'irradiations a été réalisée après la formation d'une couche d'oxyde d'environ 1 μ m d'épaisseur, nécessitant onze jours de corrosion en milieu REP.

Verlet et al. [15] ont montré que la présence de défauts d'irradiation dans la zircone peut être mise en évidence en spectroscopie Raman en raison de l'émergence de trois nouvelles bandes (259 cm⁻¹, 570 cm⁻¹ et 712 cm⁻¹) après irradiation. L'intensité de ces bandes diminuent lorsque des échantillons irradiés sont de nouveau corrodés en condition REP, ce que les auteurs ont interprété comme un possible recuit thermique des défauts d'irradiation. Pour l'alliage M5_{Framatome}, le recuit thermique des défauts dans l'oxyde est relativement lent ; après 109 jours en autoclave, la présence de défauts d'irradiation était en effet toujours observée par les auteurs en spectroscopie Raman mais en bien plus faible quantité.

Afin de s'assurer que des défauts d'irradiation sont toujours présents dans l'oxyde tout au long de l'étude, il a été décidé de ré-irradier périodiquement, tous les 50 jours (pour ne pas laisser le temps aux défauts d'irradiations d'être recuits), les échantillons. La spectroscopie Raman est utilisée avant et après chaque irradiation pour suivre l'évolution de ces défauts.

Comme pour les autres axes d'études de la thèse, le suivi de la cinétique d'oxydation est réalisé par mesure de prise de masse et celui de la cinétique de prise d'hydrogène par dosage par fusion. L'influence de l'irradiation sur la diffusion de l'hydrogène et la localisation de celui-ci dans l'oxyde sont respectivement étudiées par SIMS et SAT. La potentielle modification de la structure cristallographique de la zircone induite par irradiation aux ions est analysée par diffraction des rayons X. L'influence de l'irradiation sur les sites d'interactions de l'hydrogène dans la zircone est étudiée par TDS.

Cette étude est réalisée pour une durée totale de corrosion de 160 jours.

2.1.2.2 Étude de l'influence de l'irradiation aux ions de la couche d'oxyde et du métal sousjacent sur la FHA du M5_{Framatome} en pré-transition

Pour cette étude, la sélection des paramètres d'irradiation doit satisfaire les conditions suivantes :

- Ne pas modifier la composition chimique de l'oxyde,
- Créer un profil de défauts d'irradiation homogène dans l'oxyde et comparable en niveau d'endommagement à celui obtenu par l'irradiation aux ions zirconium (0,3 dpa),
- Créer des défauts dans le métal,
- Implanter loin de l'interface oxyde-métal de manière à ce que le front d'oxydation n'atteigne pas la zone d'implantation tout au long de l'étude.

Étant donné la nécessité d'implanter loin de l'interface oxyde-métal car l'épaisseur d'oxyde en fin d'étude devrait atteindre une épaisseur de quelques micromètres, il est apparu nécessaire d'utiliser un ion léger pour réaliser les irradiations. L'utilisation de protons étant exclue pour éviter de modifier la teneur en hydrogène dans les échantillons, le choix s'est porté sur des ions hélium. Ceux-ci ont la capacité de traverser des épaisseurs importantes de matière pour des énergies peu élevées. En contrepartie, chaque ion incident provoque peu de dommages dans la matière traversée, il est donc requis d'utiliser des fluences importantes pour obtenir des niveaux d'endommagement comparables à ceux obtenus par les irradiations aux ions zirconium. Une fois implantés, les ions hélium, en tant que gaz noble, devraient très peu interagir avec le métal.

Les paramètres d'irradiation de l'oxyde et du métal par les ions hélium sont décrits dans le Tableau 2.3.

Ion	Durée de corrosion (jours)	Énergie (MeV)	Fluence (ions.cm ⁻²)	Flux (ions.cm ⁻² .s ⁻¹)	Température (°C)	Endommagement moyen dans l'oxyde (dpa)
	10	1,5	3.10 ¹⁷	1,1.10 ¹³		
He	60	1,5	3.10 ¹⁷	1,1.10 ¹³	100	0,3
	110	1,7	3.10 ¹⁷	1,1.10 ¹³		

Tableau 2.3: Paramètres d'irradiation utilisés pour étudier l'effet de l'irradiation aux ions de l'oxyde et du métal sous-jacent sur la FHA du M5_{Framatome}

Les profils d'endommagement et d'implantation d'hélium, simulés avec le logiciel SRIM, sont présentés en Figure 2-5 pour une irradiation aux ions hélium (1,7 MeV) d'une couche d'oxyde de 2,2 µm et du métal sous-jacent.



Figure 2-5 : Simulation SRIM des profils d'endommagement (bleu) et d'implantation d'hélium (rouge) pour une irradiation aux ions He 1,7 MeV d'une couche d'oxyde de 2,2 µm et du métal sous-jacent. La ligne pointillée représente l'interface oxyde-métal

La démarche expérimentale adoptée pour étudier l'effet de l'irradiation aux ions de l'oxyde et du métal sur la FHA du M5_{Framatome} (présentée Figure 2-3) est identique à celle décrite dans le paragraphe précédent en pré-transition. Elle ne sera donc pas détaillée davantage dans ce paragraphe.

Étant donné l'énergie des ions hélium et les courants utilisés, un échauffement des échantillons sous faisceau était probable. Pour limiter l'élévation de température, un porte-échantillon spécifique, permettant de maximiser l'évacuation de chaleur, a été conçu. Les plans de ce porte-échantillon ainsi que les simulations thermiques utilisées pour valider sa conception sont présentés en Annexe 2.

Cette étude a été menée de manière concomitante à celle sur l'effet de l'irradiation aux ions de l'oxyde uniquement sur la FHA du M5_{Framatome}. Par conséquent, les durées de corrosion pour lesquelles le suivi de cinétique de corrosion et les caractérisations ont lieu sont identiques dans les deux axes d'étude en pré-transition.

2.1.2.3 Étude de l'effet de l'irradiation aux ions de l'oxyde sur la FHA du M5_{Framatome} en posttransition

En régime d'oxydation post-transitoire, la sélection des paramètres d'irradiation doit satisfaire aux mêmes exigences qu'en pré-transition. Cependant, la couche d'oxyde étant plus épaisse, il est nécessaire soit de travailler avec des ions zirconium plus énergétiques, soit d'utiliser des ions ayant une capacité de pénétration plus importante. L'énergie maximum des ions zirconium disponible sur les plateformes SCALP (CSNSM Orsay) et JANNuS Saclay (ces plateformes sont décrites dans le paragraphe 2.4.2) n'étant pas suffisante pour irradier la couche d'oxyde sur toute son épaisseur, il a été décidé d'utiliser des ions d'une nature chimique différente. Afin de limiter l'interaction chimique entre les ions implantés et la zircone, le choix s'est porté sur des ions argon. Ceux-ci sont un bon compromis entre une bonne capacité de pénétration et celle à produire l'endommagement souhaité (0,3 dpa) pour des fluences modérées. Comme pour les irradiations aux ions zirconium en pré-transition, plusieurs énergies ont été utilisées afin de produire un endommagement homogène dans toute la couche d'oxyde. Les paramètres d'irradiations sont donnés dans le Tableau 2.4.

Ion	Durée de corrosion (jours)	Énergie (MeV)	Fluence (ions.cm ⁻²)	Flux (ions.cm ⁻² .s ⁻¹)	Température (°C)	Endommagement moyen dans l'oxyde (dpa)
Ar	205	1	2,5.10 ¹⁴	2,3.10 ¹³	100	
		3	$2,5.10^{14}$	2,3.10 ¹³		
		5	2,6.10 ¹⁴	1.10^{13}		0,3
		11	2,8.10 ¹⁴	6,1.10 ¹²		
		17	3.10 ¹⁴	1,9.10 ¹²		
		23	5.10 ¹⁴	8,2.10 ¹¹		

Tableau 2.4: Paramètres d'irradiation utilisés pour étudier l'influence de l'irradiation aux ions de l'oxyde sur la FHA du M5_{Framatome}

A la différence de l'étude menée en pré-transition, les échantillons n'ont été irradiés qu'une fois. Le suivi des cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène a été réalisé sur une durée de 94 jours après l'irradiation aux ions d'un échantillon oxydé 205 jours, soit une durée totale de corrosion de 299 jours.
Les profils d'endommagement et d'implantation (simulés sur SRIM) de la série d'irradiations aux ions argon pour une couche d'oxyde de 5 μ m (205 jours en autoclave) sont présentés Figure 2-6.



Figure 2-6: Simulation SRIM des profils d'endommagement (bleu) et de concentration en argon (rouge) pour une combinaison d'irradiations aux ions argon à 1, 3,5, 11, 17 et 23 MeV. La ligne pointillée représente l'interface oxyde-métal pour une couche d'oxyde de 5 µm d'épaisseur

La démarche expérimentale retenue pour étudier l'effet de l'irradiation en post transition de la couche d'oxyde sur la FHA du M5_{Framatome} est présentée Figure 2-3. Elle est sensiblement identique à celle employée pour l'étude en régime cinétique pré-transitoire à la différence près que les échantillons n'ont été irradiés qu'une seule fois.

2.2 Matériaux

Les échantillons d'alliages $M5_{Framatome}$, Zr-0.2Nb et Zr-0.4Nb, Zr « pur » et Zircaloy-4 (tous à l'état recristallisé) utilisés pour cette thèse sont sous forme de plaquette de dimensions 20 x 10 ou 20 x 20 mm². Les feuillards dans lesquels les plaquettes ont été découpées ont été fournis par Framatome – CEZUS. Ils ont une épaisseur d'environ 400 μ m. Avant corrosion, les deux faces principales de la moitié des échantillons ont été polies miroir selon le protocole donné en annexe 1.

Les compositions massiques de ces alliages sont données dans le Tableau 2.5.

Alliage	Composition massique (%)				Taille moyenne		
	Nb	Fe	Cr	Sn	0	Zr	des grains (µm)
Zr-0,2Nb	0,2	0,035	-	-	0,14		9,6
Zr-0,4Nb	0,36	0,036	0,003	-	0,14		4,9
M5 _{Framatome}	1,02	0,03	0,005	-	0,13	bal.	3,1
Zircaloy-4	-	0,22	0,107	1,46	0,126		9,3 [8]
Zr (pur)	< 0,004	0,012	0,003	< 0,003	0,072		15,4 [8]

 Tableau 2.5: Composition chimique et taille moyenne des grains des alliages étudiés. Les valeurs sont données en pourcentage massique

La taille moyenne des grains des alliages étudiés sont présentés dans le Tableau 2.5. Pour le Zircaloy-4 et le zirconium pur, les données proviennent des travaux de thèse de Dali [8]. Ces mesures ont été réalisées en microscopie optique sous lumière polarisée après une attaque chimique adaptée. Il est à noter que les échantillons de zirconium pur sont issus de la même coulée que ceux utilisés par Dali. Pour les trois alliages contenant du niobium, les mesures ont été réalisées par MEB-EBSD après une préparation de surface adaptée. Comme dans les travaux de Dali, une diminution de la taille moyenne des grains avec la teneur en niobium a été observée.

Les cartographies EBSD d'orientation cristalline ayant permis de calculer la taille des grains pour les trois alliages contenant du niobium sont présentées en Figure 2-7 à Figure 2-9. Il a été observé sur ces cartographies, que les deux alliages contenant le plus de niobium (Zr-0,4Nb et M5_{Framatome}) sont plus texturés que l'alliage Zr-0,2Nb.



Figure 2-7: Cartographie EBSD de l'alliage Zr-0,2Nb (a-Zr)



Figure 2-8 : Cartographie EBSD de l'alliage Zr-0,4Nb (α -Zr)



Figure 2-9 : Cartographie EBSD de l'alliage $M5_{Framatome} (\alpha$ -*Zr*)

La nature des précipités présents dans ces trois alliages a été étudiée par Dali [8] dans ses travaux de thèse. Les résultats de ses études par MET-EDX sont présentés dans le Tableau 2.6.

	Zr ₂ Fe	Zr(Nb,Fe) ₂	β-Nb
Zr-	Très faible densité de précipités	Très faible densité de précipités	_
0,2100	Répartition très inhomogène	Répartition très inhomogène	
Zr-		Faible densité de précipités	
0,4Nb	-	Répartition inhomogène	-
		Densité de	Densité de
Zr-1Nb	-	précipités > Zr-0,4Nb	précipités > Zr-0,4Nb
		Répartition homogène	Répartition homogène

Tableau 2.6 : Nature et répartition des précipités dans les alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb

A noter que Dali a observé que l'ensemble des précipités présents dans ces trois alliages ont une taille comprise entre 20 et 200 nm.

2.3 Essais de corrosion

2.3.1 Conditions de corrosion

Les essais de corrosion ont été effectués dans des autoclaves statiques de 0,5 ; 1 et 9 L, respectivement pour étudier les effets du dépôt de niobium, du niobium en solution solide et de l'irradiation. Les conditions de température et de pression des essais corrosion sont de 360 °C et 18,7 MPa. Le choix d'une température (et par conséquent d'une pression) plus élevée que ce que subissent les gaines en REP a été motivé par une volonté d'atteindre des épaisseurs d'oxyde relativement importantes pour des temps de corrosion compatibles avec la durée de la thèse.

Les échantillons ont été corrodés dans de l'eau déionisée contenant :

- 1000 ppm massique de bore sous forme d'acide borique (H₃BO₄).
- 2 ppm massique de de lithium sous forme de lithine hydratée ((LiOH)H₂O)

Avant chaque début d'essai de corrosion, la solution est désaérée par un barbotage à l'hélium pour les autoclaves de 0,5 et 1 L (la configuration du 9L ne permet pas de barbotage). Un test d'étanchéité des autoclaves, par détection des fuites d'hélium, est réalisé préalablement à chaque essai de corrosion.

La montée en température dure environ une heure pour les autoclaves de 0,5 et 1 L et jusqu'à cinq heures pour l'autoclave de 9 L. Après arrêt des résistances chauffantes, six heures sont nécessaires pour que les deux plus petits autoclaves retournent à température ambiante. Pour l'autoclave de 9 L, cette durée peut atteindre vingt-quatre heures.

Pour éviter d'atteindre des concentrations trop importantes en dihydrogène dissous dans l'eau (provenant de la corrosion des porte-échantillons en zirconium), la solution est changée tous les cinquante jours.

Lors des premières expériences, les analyses chimiques réalisées par XPS de la surface d'échantillons, avaient montré une contamination des autoclaves de 0,5 L au plomb. Cette pollution trouve très certainement son origine dans des essais de corrosion ayant eu lieu des années auparavant. L'effet du plomb sur la corrosion des alliages de zirconium n'étant pas connu, il a été nécessaire de s'assurer qu'aucun polluant ne puisse perturber les essais de corrosion. Un gros travail de décontamination

(décapage manuel et chimique des autoclaves) et de tests (passivation des autoclaves décontaminés et analyses des solutions de corrosion par ICP/AES) ont donc été entrepris. Ce travail, qui a nécessité plusieurs semaines de travail et d'immobilisation des autoclaves contaminés, a permis *in fine* de réaliser les essais de corrosion dans de bonnes conditions.

2.3.2 Exposition isotopique

Afin de suivre la diffusion de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde en fonction des conditions étudiées, des expositions isotopiques des échantillons dans un milieu enrichi en deutérium ont été réalisées. Le principe de ces expositions est de corroder en eau lourde, pour des temps relativement courts (entre six heures et quatre jours), des échantillons préalablement oxydés en eau légère. Les expositions isotopiques sont réalisées dans les mêmes conditions de température, pression et composition chimique que les essais de corrosion qui les ont précédés.

Les expositions isotopiques ont été réalisées pour différentes raisons :

- En préalable à des analyses SIMS, elles permettent d'étudier la diffusion du deutérium dans la zircone à travers sa distribution dans la couche d'oxyde. En effet, le deutérium étant un isotope de l'hydrogène peut abondant naturellement (0,015 %) et discernable par spectrométrie de masse de ¹H, l'utilisation de cet isotope permet d'étudier le comportement de l'hydrogène dans la couche d'oxyde. Plusieurs temps d'expositions (6, 12, 24 et 96 heures) ont été utilisés afin d'observer comment évolue celle-ci lors de régimes transitoires et permanent de diffusion.
- Des expositions de 4 jours en eau lourde ont été réalisées afin de charger des couches d'oxyde en deutérium avant des analyses en TDS permettant de quantifier l'hydrogène piégé dans la couche d'oxyde. Deux raisons ont amené à utiliser cet isotope de l'hydrogène. D'une part, le vide résiduel dans l'appareil étant principalement constitué de dihydrogène et de vapeur d'eau, il est préférable d'analyser le deutérium pour ne pas avoir un signal trop bruité. D'autre part, la TDS utilisée n'est quantitative que pour le signal correspondant au dideutérium.
- Les pointes analysées en SAT ont été prélevées dans des échantillons qui ont subi une exposition isotopique en milieu deutéré de 4 jours avant d'être étudiés. Là aussi, cette précaution a été employée afin de s'affranchir du bruit de fond provoqué par la présence d'espèces hydrogénées provenant du vide résiduel de la chambre d'analyse.

2.3.3 Mesures de gain de masse

Le suivi de la cinétique d'oxydation a été réalisé par mesure de la prise de masse des échantillons, en faisant les hypothèses suivantes :

- La couche de zircone formée en surface des échantillons est de la zircone monoclinique stœchiométrique,
- 100% de l'oxygène absorbé contribue à la formation de la couche d'oxyde et donc qu'il n'y a pas formation de sous-oxyde à l'interface métal-oxyde ni absorption en solution dans le métal),
- L'absorption d'hydrogène ne contribue pas à la prise de masse,
- La couche de zircone formée ne se dissout pas dans le milieu oxydant.

L'épaisseur d'oxyde formée peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\boldsymbol{e_{ox}}(\mu m) = \frac{1}{2S} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{\Delta \boldsymbol{m}}{M_{O_2}}$$
 (Éq 2.1)

Avec :

- *S* la surface de l'échantillon (en m²)
- M_{Zro_2} la masse molaire de la zircone (123 g.mol⁻¹)
- ρ_{ZrO_2} la masse volumique de la zircone (5,68 g.cm⁻³)
- Δm la prise de masse (en g)
- M_{O_2} la masse molaire du dioxygène (32 g.mol⁻¹)

L'ensemble des échantillons a été pesé par une balance SARTORIUS® MC 210P. La précision des mesures est de $\pm 2.10^{-5}$ g. Pour chaque échantillon, trois pesées ont été systématiquement réalisées et la moyenne des trois pesées a été utilisée pour calculer l'épaisseur d'oxyde. L'incertitude est considérée égale à l'écart-type des trois pesées.

2.3.4 Suivi de la cinétique de prise d'hydrogène par dosage par fusion totale

La teneur en hydrogène des échantillons a été mesurée à l'aide de l'analyseur HORIBA® EMGA-821. Après nettoyage dans un mélange acétone-éthanol, l'échantillon à doser est placé dans un creuset en graphite. Un fort courant électrique est appliqué au creuset de manière à chauffer par effet joule l'échantillon et le faire fondre avec des billes d'étain dont le rôle est de former un mélange eutectique et ainsi d'abaisser la température de fusion du zirconium. Les gaz libérés par la fusion de l'échantillon sont filtrés afin de ne conserver que le dihydrogène et le gaz porteur argon. Un catharomètre mesure ensuite la différence de conductivité thermique entre de l'argon et le mélange argon-dihydrogène provenant de l'échantillon. La quantité d'hydrogène dans l'échantillon est déduite de cette mesure.

Préalablement aux dosages hydrogène, l'analyseur est calibré à partir de références. Des échantillons étalons de titane contenant des teneurs connues en hydrogène voisines de celles attendues dans les échantillons de zirconium sont ensuite dosés pour s'assurer de la bonne calibration et du bon fonctionnement de l'appareil.

Pour chaque échantillon, deux à trois mesures (en fonction de la quantité de matière disponible) sont réalisées. La prise d'hydrogène de l'échantillon est déduite de la valeur moyenne de ces mesures à laquelle la teneur initiale en hydrogène dans le matériau est soustraite.

La teneur initiale en hydrogène avant essais de corrosion a été mesurée. Pour cela des prélèvements ont été réalisés à différents endroits dans les feuillards et ont été dosés. Le nombre de mesures, la teneur initiale moyenne ainsi que l'écart-type sont présentés dans le Tableau 2.7.

Alliage	Zr-0,2Nb	Zr-0,4Nb	M5 _{Framatome}	Zircaloy-4
Nombre de mesures	10	10	22	21
[H] _{moyen} (ppm massique)	13	42,9	18,1	18
Écart-type (ppm massique)	0,9	2,6	2,3	1,6
Incertitude (ppm massique)	1,9	4	5,3	3,5

Tableau 2.7: Teneur initiale moyenne en hydrogène, écart-type et incertitudes de mesures des différents alliages de l'étude

Pour les suivis de prise d'hydrogène, l'incertitude $\Delta[H]$ pour chaque alliage sera considérée égale à :

$$\Delta[H] = \max([H]_{max} - [H]_{moyen}; [H]_{moyen} - [H]_{min})$$

Où :

- $[H]_{max}$ est la teneur en hydrogène initiale maximale mesurée
- [*H*]_{moyen} est la teneur moyenne en hydrogène initiale mesurée
- $[H]_{min}$ est la teneur en hydrogène initiale minimale mesurée

2.4 Irradiations aux ions

2.4.1 Calcul des dommages d'irradiation

Afin de déterminer les paramètres d'irradiation à adopter, des simulations d'endommagement ont été réalisées à l'aide du code de calcul TRIM (logiciel SRIM) [88]. Ce code, se basant sur des simulations Monte-Carlo, permet de calculer le dépôt d'énergie par interactions électronique et nucléaire lors de la décélération de l'ion incident dans la matière irradiée. Ces simulations présentent quelques limites :

- Elles sont peu fiables pour des énergies d'ions incidentes de quelques électrons-volt,
- Elles ne permettent de simuler des endommagements que dans des monocristaux parfaits et ne prennent donc pas en compte l'existence de joints de grains, d'une hétérogénéité chimique locale de la matière, de l'anisotropie de la matière (orientation cristalline), etc.
- Elles sont réalisées pour une température de 0 K et par conséquent la recombinaison thermique des défauts est occultée.

A partir des données d'entrée (nature et énergie de l'ion incident, angle du faisceau incident, nature de la cible, énergie de déplacement des atomes composants la cible), la simulation permet de calculer l'endommagement n selon l'équation ci-dessous [13] ainsi que le profil d'implantation dans la matière, en fonction de la profondeur.

$$n = 10^8 \cdot V_{TRIM} \cdot \varphi \cdot \frac{M_i}{\rho_i N_A} \tag{Éq 2.2}$$

Avec :

- *V_{TRIM}* le nombre de lacunes par unité de distance et par ion incident (en lacunes/Å/ion). Cette valeur est un des résultats donnés par SRIM,
- φ la fluence (en ions/cm²),
- M_i la masse molaire de la cible (en g.mol⁻¹),
- ρ_i la masse volumique de la cible (en g.cm⁻³),
- N_A le nombre d'Avogadro.

Dans cette étude, les énergies de déplacement utilisées pour les simulations sont de 20 eV pour les ions zirconium et 60 eV pour les ions oxygène de la couche d'oxyde, et de 25 eV pour les atomes de zirconium dans le métal [89]. Les simulations ont été réalisées en mode *Detailed Calculation with full Damage Cascades*.

2.4.2 Plateformes d'irradiation et de dépôt

Les différentes irradiations aux ions ont eu lieu pour partie sur l'accélérateur ARAMIS de la plateforme SCALP (Synthèse et Caractérisation par des ions AccéLérés pour la recherche Pluridisciplinaire) au CSNSM (Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière) de l'Université Paris Sud, et pour partie sur la plateforme JANNuS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation) Saclay du CEA/SRMP (Service de Recherche de Métallurgie Physique).

L'accélérateur ARAMIS est un accélérateur de type Tandem de tension nominale de 2 MV [90]. La plateforme JANNuS Saclay dispose de trois accélérateurs, EPIMETHEE (type Pelletron), JAPET (type Tandem), et PANDORE (type Pelletron) de tension nominale 3 ; 2 et 2,5 MV respectivement. Contrairement aux irradiations sur ARAMIS qui se font en incidence normale, les irradiations ont lieu avec un angle de 15° à JANNuS Saclay.

Les dépôts de niobium ont été réalisés sur le séparateur d'isotope SIDONIE de la plateforme SCALP de l'Université Paris Sud. Ce séparateur d'isotope de tension nominale de fonctionnement de 50 kV, permet d'implanter des éléments d'une très grande pureté isotopique avec une faible énergie (quelques dizaines d'électronvolts) [90].

2.5 Techniques d'analyse

2.5.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse s'appuyant sur la diffusion de la lumière par le milieu analysé pour caractériser la composition chimique d'un matériau, mais aussi les propriétés de la structure cristalline (phase, contraintes, défauts de structures). Dans le cadre de cette thèse, elle a été utilisée uniquement pour suivre l'évolution de la présence de défauts d'irradiation dans la zircone.

2.5.1.1 Principe physique

La spectroscopie Raman analyse l'interaction lumière-matière. Lorsqu'un matériau est illuminé par un faisceau monochromatique, les photons incidents excitent les molécules composants le matériau étudié vers un état virtuel d'énergie avant de se désexciter. La différence d'énergie entre l'état initial et l'état désexcité peut être soit :

• Nulle. Il s'agit alors de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh).

- Positive. Il s'agit de diffusion Stokes (diffusion inélastique).
- Négative. Il s'agit de diffusion anti-Stokes (diffusion inélastique).

Les trois cas de figure sont présentés en Figure 2-10



Figure 2-10: Transitions énergétiques lors des processus de diffusion Rayleigh et Raman (d'après [91])

Dans le cas de la diffusion Raman (Stokes ou anti-Stokes), la différence d'énergie mesurée correspond à l'énergie vibrationnelle des molécules diffusantes. Celle-ci est caractéristique de la nature chimique de la matière analysée. Il est à noter que la diffusion Rayleigh est très majoritaire devant la diffusion inélastique (rapport 10⁹) et que la diffusion Stokes est elle-même majoritaire devant la diffusion anti-Stokes.

Traditionnellement, en spectrométrie Raman, la différence entre faisceau incident et faisceau réfléchi ne s'exprime pas en différence d'énergie mais en nombre d'onde :

$$\Delta\sigma\left(cm^{-1}\right) = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_d}$$

Avec λ_i et λ_d les longueurs d'ondes incidente et diffusée respectivement.

Les raies Raman ont trois caractéristiques :

• La position centrale. Celle-ci dépend de la fréquence de résonance de la molécule diffusante (ou dans le cas de cette étude de la nature de défauts diffusant). Un décalage de la position centrale

d'une bande Raman peut être observé lorsque des contraintes de compression ou traction sont présentes dans le matériau analysé.

- La largeur de raie. Celle-ci correspond à l'inverse du temps de vie de l'état excité. Elle augmente avec le désordre (provoqué par exemple par l'irradiation) ou l'existence de contraintes dans le matériau analysé.
- L'intensité de la raie. Celle-ci est proportionnelle à la quantité de molécules diffusante. Dans le cadre de cette thèse, il sera supposé que l'intensité des bandes Raman associées aux défauts est proportionnelle à la quantité de défauts dans la zircone.

Plusieurs configurations géométriques d'analyses Raman sont possibles : rétrodiffusion, diffusion à 90°, transmission. Le choix de la configuration dépend de ce que l'on cherche à analyser. Dans le cadre de cette thèse, seule la surface des échantillons est analysée par spectroscopie Raman et la configuration choisie est donc la rétrodiffusion. Un schéma du spectroscope Raman est présenté en Figure 2-11.



l'échantillon jusqu'au détecteur.

Figure 2-11 : Schéma d'une instrumentation Raman pour une analyse en rétrodiffusion (d'après [91])

2.5.1.2 Caractéristiques du spectroscope Raman utilisé

Le spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse est un InVia Reflex® fabriqué par RENISHAW. La source monochromatique utilisée est un laser Nd-YAG de longueur d'onde 532 nm. Équipé d'une

platine motorisée, il permet de réaliser au choix des analyses ponctuelles, des profils de spectres selon une ligne (afin de voir par exemple l'évolution de l'intensité d'une bande selon la profondeur dans la zircone) ou des cartographies.

Le spectromètre utilisé est installé dans le laboratoire JANNuS du CEA Saclay (DMN/SRMP).

2.5.2 Microscopie électronique (MEB-EBSD)

Les matériaux métalliques étudiés dans cette thèse présentent des microstructures composées de grains très fins (< 10 μ m). Pour cette raison, la mesure de tailles de grains par attaque chimique suivie de mesures optiques est compliquée et l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'une caméra EBSD (Electron BackScattered Diffraction) a été privilégiée.

Après un polissage de surface adapté (décrit en Annexe 1) et une attaque chimique, les échantillons ont été analysés avec un MEB JEOL IT300 LV équipé d'une caméra EBSD OXFORD Nordlys Max³. Les cartographies ont été réalisées avec une tension de 20 kV.

Les données ont été traitées avec le logiciel CHANEL 5 afin d'obtenir les distributions des tailles de grains des trois alliages Zr-Nb étudiés.

2.5.3 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse permettant d'acquérir par abrasion ionique des profils élémentaires avec une haute résolution en masse. Le principe de cette technique est relativement simple : le matériau à étudier est bombardé (et abrasé) par un faisceau d'ions primaires. La matière abrasée s'ionise et ces ions (dits secondaires) sont dirigés vers et analysés par un spectromètre de masse à secteur magnétique. En connaissant la vitesse d'abrasion et en faisant l'hypothèse que la quantités d'ions secondaires est proportionnelle à la quantité d'éléments analysés présente dans le matériau, il est alors possible de remonter au profil de concentrations en isotopes en fonction de la profondeur dans le matériau. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de la corrosion puisqu'elle permet de détecter de très faibles quantité d'éléments/isotopes (jusqu'à quelques dizaines de ppb dans des conditions idéales) avec une bonne résolution en profondeur (dépendante du courant du faisceau d'ions primaires). La surface analysée est suffisamment importante ($\approx 850 \,\mu$ m²) par rapport à la taille des grains de l'oxyde pour s'affranchir d'éventuels hétérogénéités chimiques locales et les vitesses d'abrasion utilisées permettent d'étudier des couches d'oxyde de plusieurs micromètres d'épaisseur.

Dans le cadre de cette thèse, les analyses ont été réalisées par François Jomard du Groupe d'Étude de la Matière Condensée de l'Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (GEMaC, CNRS). L'appareil est un SIMS dynamique IMS 7f fabriqué par CAMECA. Les analyses ont été réalisées avec un faisceau primaire d'ions Cs⁺ accélérés par une tension de 15 kV. Le faisceau, d'une intensité de 40 nA, balaye une zone de $125x125 \mu m^2$, et les ions secondaires analysés proviennent d'une surface correspondant à un disque de 33 μm de diamètre situé au centre de la zone abrasée afin d'éviter tout effet de bord.

Un schéma du SIMS est présenté en Figure 2-12.



Figure 2-12: Schéma d'un SIMS

Le SIMS est composé de quatre principales parties :

- Une source d'ions primaires. Cette source produit un faisceau d'ions primaires (généralement Cs⁺ ou O⁻) dont le rôle est de pulvériser la matière à analyser. La nature de l'ion primaire est choisie en fonction de la nature et de la charge de l'ion secondaire à analyser. Dans le cadre de cette thèse, l'analyse d'ions négatifs (H⁻, D⁻ et O⁻) nécessitent l'utilisation d'ions césium.
- Une chambre d'analyse. L'échantillon y est placé sous un très bon vide (< 10⁻⁹ mbar) afin de minimiser d'éventuelles sources de pollution du faisceau d'ions secondaires. En effet, la présence d'espèces hydrogénées dans la chambre pourrait diminuer le rapport signal/bruit. Une polarisation, positive ou négative, peut être appliquée à l'échantillon pour améliorer le

rendement d'ionisation. Si nécessaire, un faisceau d'électrons peut être utilisé afin de compenser une accumulation de charges en surface de l'échantillon.

- Un spectromètre de masse de haute résolution ($\frac{\Delta M}{M} = 10000$). Constitué d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique, celui-ci permet de sélectionner l'ion analysé. La résolution en masse du spectromètre utilisé est telle qu'elle permet de distinguer l'ion dihydrogène H₂⁻ de l'ion D⁻ (ce que ne permet pas de faire un instrument comme la SAT).
- Un système de détection. Les ions ¹⁶O⁻ ayant un flux important, ils sont détectés avec un système de cage de Faraday. Pour les ions D⁻, qui ont un flux beaucoup plus faible, un multiplicateur d'électrons est utilisé.

Les échantillons étudiés étant oxydés, la couche de zircone en surface les rends isolants électriquement. Une fine couche d'or (≈ 50 nm) est déposée avant analyse afin d'éviter une accumulation de charge à la surface. Seuls les ions ¹H⁻, D⁻, ¹²C⁻, ¹⁶O⁻ et ⁹⁰Zr⁻ sont analysés pour cette thèse.

Les données sont ensuite traitées de la manière suivante pour chaque analyse :

- Les intensités des signaux sont normalisées de manière à pouvoir comparer deux échantillons entre eux. Le signal de ¹⁶O est normalisé à une valeur arbitraire de 10⁸ coups/s dans la couche d'oxyde. De cette normalisation, un facteur correctif est appliqué aux signaux des autres éléments.
- Une conversion du temps d'analyse en profondeur dans l'oxyde est faite comme suit : l'interface oxyde-métal est considérée comme atteinte au bout de la durée d'abrasion pour laquelle l'intensité du signal de ¹⁶O est divisée par deux. Connaissant l'épaisseur moyenne d'oxyde (déduite des mesures de prise de masse), il est possible de calculer la vitesse moyenne d'abrasion. La profondeur dans l'oxyde est alors égale au produit de la durée d'abrasion par la vitesse moyenne d'abrasion. Il est à noter que du fait de vitesses d'abrasion différentes pour la zircone et le métal, la conversion temps/profondeur est délicate au-delà de l'interface oxydemétal. Dans la suite de ce manuscrit, les profondeurs données sur les profils de distribution du deutérium au-delà de l'interface oxyde-métal sont données uniquement à titre indicatif.

2.5.4 Sonde atomique tomographique (SAT)

La sonde atomique tomographique est une technique d'analyse chimique et isotopique en trois dimensions. Elle s'appuie sur l'évaporation et l'ionisation contrôlée des atomes présents à la surface d'un matériau sous l'effet d'un champ électrique. Pour l'heure, il s'agit de la seule technique de microscopie isotopique en trois dimensions ayant une résolution atomique. Elle permet de détecter et

localiser des isotopes présents en faible quantité dans un matériau (jusqu'à quelques dixièmes de ppm atomiques dans les cas les plus favorables). Cette technique est particulièrement bien adaptée à la localisation des espèces hydrogénées dans la zircone.

2.5.4.1 Principe de la sonde atomique tomographique

Pour permettre l'évaporation et l'ionisation des atomes composant un matériau, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique local extrêmement important (jusqu'à 50V.nm⁻¹). La méthode retenue pour atteindre ces valeurs de champ, est d'appliquer une différence de potentiel importante (entre 1,5 et 11 kV) entre une électrode locale et l'échantillon qui aura été préalablement préparé sous forme de pointe dont le rayon de courbure est de quelques dizaines de nanomètres.

Une fois évaporés, les ions issus de l'échantillon sont accélérés par le champ électrique local vers un détecteur sensible à la position et résolu en temps. L'identification chimique ou isotopique est faite par mesure du temps de vol nécessaire aux ions pour arriver sur le détecteur. Plus un ion à un rapport massesur-charge élevé, et plus il mettra de temps pour atteindre le détecteur. Afin de connaitre très précisément le temps de vol, et donc d'avoir une bonne résolution en masse, il est nécessaire d'une part d'avoir un détecteur ayant une fréquence d'acquisition ultra-rapide (jusqu'à 1 MHz) ; et d'autre part de connaître très précisément l'instant où l'ion détecté a quitté l'apex (l'extrémité) de la pointe SAT. Pour satisfaire cette dernière condition, l'évaporation des ions n'est pas continue mais séquencée. Ainsi, les atomes à l'apex de la pointe sont maintenus en permanence sous un champs électrique inférieur au champ d'évaporation, et le surplus d'énergie nécessaire à leur évaporation et ionisation est apporté soit par un pulse électrique pour les matériaux conducteurs, soit par un pulse laser pour les matériaux isolants comme la zircone. Dans un cas comme dans l'autre, chaque pulse déclenche un chronomètre pour la mesure du temps de vol des ions. Il est alors possible de calculer à partir du temps de vol de chaque ion, son rapport masse-sur-charge et donc d'en déduire sa nature chimique ou isotopique.

La Figure 2-13 présente d'une manière schématique le fonctionnement de la sonde atomique tomographique.



Figure 2-13 : Principe de fonctionnement d'une sonde atomique tomographique

Plusieurs précautions sont à prendre pour qu'une analyse soit menée à bien :

- Pour éviter l'ionisation et la détection d'espèces ne provenant pas de l'échantillon analysé, il est nécessaire d'évaporer les pointes SAT dans une chambre d'analyse disposant d'un très bon vide (les analyses réalisées dans cette thèse ont été faites dans un vide meilleur que 3x10⁻¹¹ torr ≈ 4x10⁻⁹ Pa). Ceci est particulièrement vrai lorsque l'on cherche à détecter des éléments composants naturellement l'air (H, O, N, C).
- L'agitation thermique des atomes composants la pointe doit être minimale afin d'avoir la meilleure résolution spatiale possible. Pour cela les pointes SAT sont refroidies par de l'hélium liquide à quelques dizaines de Kelvins.

L'existence d'un champ électrique local élevé induit l'existence de contraintes électrostatiques importantes dans les pointes SAT. Les variations extrêmement rapides et répétées de ces contraintes (avec une fréquence de plusieurs centaines de kHz) provoquent des phénomènes de fatigue qui conduisent à la rupture des pointes après quelques dizaines de minutes jusqu'à quelques dizaines d'heures d'analyse. Ces ruptures de pointes sont d'autant plus susceptibles d'intervenir que les analyses ont lieu à basse température (les pointes sont donc moins ductiles) et que l'existence de discontinuité dans les pointes (porosités, précipités, changements de phase) peuvent être à l'origine de l'amorçage de fissures.

Il est à noter que pour ces raisons, le taux d'évaporation de pointes réussies est relativement faible. Dans le cas des pointes d'oxyde de zirconium, l'expérience montre qu'en moyenne, seule une pointe sur trois est évaporée avec succès.

2.5.4.2 Préparation des échantillons, paramètres d'évaporation et caractéristiques de la SAT utilisée

La nécessité d'imposer un champ électrique local extrêmement intense pour évaporer les atomes de l'échantillon nécessite de fabriquer des pointes SAT dont le rayon de courbure est très faible (quelques dizaines de nanomètres). La seule méthode possible pour réaliser de tels échantillons à partir de la zircone consiste à utiliser un FIB (Focused ion beam) équipé d'une colonne électronique (MEB-FIB). Pour cette thèse, les pointes ont été usinées sur deux MEB-FIB différents, un FEI Hélios 650 Nanolab, et un ZEISS Auriga 40. Les pointes analysées dans cette thèse ont toutes été prélevées de manière à ce que l'axe des pointes soit normal à la surface des échantillons.

Les échantillons ont été analysés dans une sonde atomique tomographique LEAP 4000 XHR fabriquée par CAMECA (située au CEA Saclay DMN/SEMI).

Les paramètres d'évaporation utilisés sont les suivants:

- Mode laser
- Énergie des pulses laser : entre 70 et 100 pJ
- Fréquence des pulses : 200 kHz
- Température des échantillons : entre 40 et 60 K
- Tension appliquée : entre 2 et 11 kV
- Pression dans la chambre d'analyse : $< 3x10^{-11}$ torr ($\approx 4x10^{-9}$ Pa)
- Taux de détection : 0,3 %

Le logiciel utilisé pour la visualisation des pointes en 3D et des mesures de concentration est IVAS version 3.6.12. La méthode de reconstruction d'une pointe SAT utilisée est décrite en Annexe 4.

2.5.5 Spectrométrie de désorption thermique (TDS)

La spectrométrie de désorption thermique (TDS) est une technique d'analyse permettant de suivre la désorption d'un ou plusieurs éléments/isotopes en fonction de la température. Elle permet de connaître les énergies d'interaction d'un élément avec le milieu. Dans le cas de cette thèse, la TDS a été utilisée pour étudier les sites d'interactions de l'hydrogène dans la zircone et observer l'influence de l'irradiation et de la teneur en niobium des alliages Zr-Nb sur les températures de désorption de l'hydrogène.

2.5.5.1 Principe de la TDS

Un schéma du principe de la TDS est présenté Figure 2-14.



Figure 2-14 : Schéma présentant les principaux éléments de la TDS

L'échantillon à analyser est placé dans un tube en quartz hermétique. Une fois qu'un très bon vide ($\approx 10^{-7}$ mbar) a été atteint dans le tube, celui-ci est isolé du système de pompage (pompe turbo) et est relié à un spectromètre de masse. Un four placé autour du tube en quartz assure le chauffage de l'échantillon selon un historique thermique souhaité. Un thermocouple est placé au voisinage de l'échantillon afin de suivre l'évolution de la température tout au long de la désorption. L'évolution de la pression dans le tube est enregistrée en même temps que la température.

Le spectromètre de masse permet de suivre l'évolution de la désorption de l'hydrogène et du deutérium (masse 1 à 4), de l'eau (masse 18), de l'azote (masse 28), du dioxygène (masse 32) et du CO₂ (masse 44). Pour la plupart des gaz désorbés l'analyse est qualitative, mais l'appareil utilisé dans le cadre de

cette thèse dispose de fuites calibrées en deutérium permettant de réaliser un suivi quantitatif de la désorption de ce gaz (D_2) .

Une fois l'ensemble des données acquises, il est possible de connaître le flux de désorption de deutérium en fonction de la température.

2.5.5.2 Équipement utilisé

L'équipement de spectrométrie de désorption thermique utilisé dans le cadre de cette thèse est installé dans le Laboratoire d'Étude de la Corrosion Aqueuse (DPC/SCCME) du CEA Saclay. Il est équipé d'un spectromètre quadrupole INFICON Transpector II 100M et les données sont enregistrées grâce au logiciel T-WARE 32.

Un exemple de thermogramme obtenu sur des échantillons de M5_{Framatome} est présenté en Figure 2-15



Figure 2-15: Exemple de thermogramme d'échantillons de M5_{Framatome} chargé jours en eau lourde.

2.5.6 Diffraction des rayons X (DRX)

L'influence de la teneur en niobium et de l'irradiation aux ions sur la nature cristallographique de la couche d'oxyde formée a été étudiée par diffraction des rayons X. L'ensemble des échantillons a été analysé par le SRMA/LA2M.

Les analyses ont été réalisées sur le diffractomètre Bruker D8-advance utilisé en mode Bragg-Brentano en configuration θ -2 θ . Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Générateur X : anticathode Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1,540598$ Å), U = 40 kV, I = 40 mA.
- Filtre Nickel
- Fente de divergence : 2 mm
- Détecteur linéaire Lynxeye d'ouverture 3°
- Plage de discrimination en énergie du détecteur : 0,11 0,25 (pas de fer)
- Fente du détecteur : 8 mm
- Acquisition :
 - o Domaine angulaire $(2\theta): 20^{\circ} \text{ à } 120^{\circ}$
 - \circ Pas d'analyse : 0,2°
 - Temps de mesure par pas : 10 s
 - Pas de rotation

L'ensemble de spectres est indexé à l'aide du logiciel Bruker EVA couplé à la base ICDD Pdf4+.

Les fiches ICDD utilisées sont :

- 00-037-1484 correspondant au composé Baddeleyite ZrO₂ (zircone monoclinique)
- 00-042-1164 correspondant à la zircone quadratique
- 00-005-0665 correspondant au zirconium (structure hexagonale).

3 Chapitre 3 – Influence du niobium sur la FHA des alliages Zr-Nb

Avant de présenter les résultats obtenus pour cet axe d'étude, il est bon de rappeler quelques résultats de la littérature sur l'influence du niobium sur la FHA des alliages Zr-Nb présentés dans le chapitre 1 ainsi que les objectifs de ce chapitre.

Des études menées par Dali [8] sur des alliages Zr-Nb contenant 0,2 ; 0,4 et 1% massique de niobium corrodés en autoclave (415 °C, 10 et 100 bars de vapeur d'eau) ont montré qu'en régime pré-transitoire (62 jours de corrosion), la vitesse d'oxydation croît avec la teneur en niobium. Lorsque les mêmes échantillons sont corrodés 90 jours (régime d'oxydation pré-transitoire) en phase liquide (360 °C; 18,7 MPa; [B] = 650 ppm; [Li] = 10 ppm), cette même tendance est observée par l'auteur. A noter que la quantité de niobium ségrégée en surface de l'oxyde, dès les premiers de jours de corrosion, est, selon Dali, croissante avec la teneur en niobium en solution solide de l'alliage considéré. Dans des conditions de corrosion légèrement différentes (corrosion en eau liquide pure ; 360 °C ; 18,7 MPa), Couet [49] a observé un comportement en oxydation sensiblement différent pour des alliages Zr-Nb contenant 0,2; 0,4 ; 1,5 et 2,5 % massique de niobium. En effet, il observe que l'alliage contenant 0,2 % de niobium est celui qui s'oxyde le moins vite, mais que tous les autres ont des vitesses d'oxydation similaires. Il attribue cette différence de comportement au fait que seul l'alliage contenant 0,2 % de niobium a une teneur inférieure à la limite de solubilité du niobium dans la phase α du Zr. C'est donc pour lui, le niobium en solution solide qui dicte la vitesse d'oxydation des alliages Zr-Nb. Les dosages de la teneur en hydrogène de ces échantillons lui ont par ailleurs permis d'observer que la FHA semble croissante avec l'augmentation de la teneur en niobium dans les alliages Zr-Nb pour les teneurs étudiées. Cependant, un seul dosage ayant été réalisé sans prendre en compte si la transition cinétique d'oxydation des alliages a eu lieu. Une étude plus complète est nécessaire afin de comprendre l'effet du niobium (solution solide, précipités, ségrégé en surface) sur les propriétés d'absorption et de transport de l'hydrogène de la couche d'oxyde et l'évolution de la prise d'hydrogène et de la FHA des alliages Zr-Nb au cours de la phase d'oxydation pré-transitoire et au-delà.

L'objectif de ce chapitre est double :

- Comprendre quels sont les impacts de la teneur en niobium sur l'évolution de la prise d'hydrogène, sur les propriétés de transport de l'hydrogène dans la couche d'oxyde et sur la localisation de celui-ci dans la zircone pour des alliages Zr-Nb dont la teneur est comprise entre 0,2 et 1 % massique.
- Comprendre si la présence de niobium ségrégé en surface de l'oxyde modifie l'équilibre entre absorption et désorption de l'hydrogène et pilote ainsi l'évolution de la fraction d'hydrogène absorbé des alliages Zr-Nb.

3.1 Influence de la teneur en niobium de l'alliage

Pour comprendre l'influence de la teneur en niobium sur la FHA des alliages Zr-Nb, trois alliages contenant 0,2 ; 0,4 et 1% massique de niobium ont été étudiés. Ces alliages n'ont pas été choisi au hasard ; en plus d'avoir déjà été caractérisés par Dali dans le cadre de ses travaux de thèse [8], ils ont une teneur en niobium respectivement en dessous, égale et supérieure à la limite théorique de solubilité du niobium dans la phase α du zirconium.

3.1.1 Cinétiques de corrosion

L'étude des cinétiques de corrosion a été réalisée par des essais de corrosion dans des autoclaves statiques dans un milieu représentatif du cœur des REP ($360 \, ^\circ$ C; $18,7 \, \text{MPa}$; [B] = 1000 ppm; [Li] = 2 ppm). Les échantillons ont été polis (papier SiC 1200) avant corrosion afin de retirer les traces de fraise issues de l'usinage des plaquettes et ainsi supprimer une variabilité de rugosité de surface entre les échantillons.

3.1.1.1 Cinétiques d'oxydation

L'évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde pour les trois alliages étudiés a été déduite de mesures de prises de masse régulières. Les cinétiques d'oxydation de ces trois matériaux sont représentées sur la Figure 3-1.



Figure 3-1 : Évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde pour les alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) lors de la corrosion en solution REP (360 °C ; 18,7 MPa)

Conformément aux données présentes dans la littérature, une vitesse d'oxydation croissante avec la teneur en niobium est observée.

Jusqu'à 203 jours de corrosion, les trois alliages ont une cinétique d'oxydation de type sub-parabolique $e_{ox} = kt^n \ (n < 0.5)$ où e_{ox} est l'épaisseur d'oxyde et t le temps de corrosion. A titre indicatif, les coefficients k et n estimés, ainsi que le coefficient de détermination R² sont présentés dans le Tableau 3.1 pour les trois alliages.

	$k \ (\mu m. jours^{-n})$	n	R ²
Zr-0,2Nb	0,37	0,39	0,9998
Zr-0,4Nb	0,41	0,41	0,9958
Zr-1Nb (M5 _{Framatome})	0,36	0,47	0,9961
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			

Tableau 3.1: Estimation des coefficients k et n pour les trois alliages de l'étude pour des durées de corrosion inférieure ouégale à 203 jours. Le coefficient de détermination R² est présenté en dernière colonne

En régime d'oxydation pré-transitoire, les exposants *n* des alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb sont sensiblement identiques alors que celui du $M5_{Framatome}$ est très proche de 0,5. Pour rappel, le $M5_{Framatome}$ est le seul de ces trois alliages à contenir une quantité non-négligeable de précipités (Zr(Nb,Fe)₂ et β -Nb). La présence de précipités dans les alliages Zr-Nb pourrait donc avoir comme conséquence de

rapprocher la cinétique d'oxydation d'un régime parabolique (pour lequel la diffusion des anions dans la zircone est l'étape cinétiquement limitante).

Entre 203 et 249 jours de corrosion, les alliages Zr-1Nb ($M5_{Framatome}$) et Zr-0,2Nb ont changé de régime cinétique et sont passés en post-transition. Ce changement est toutefois moins marqué sur l'alliage à 0,2% de Nb. Seul l'alliage Zr-0,4Nb semble toujours être en régime pré-transitoire d'oxydation.

Il est à noter que pour chaque alliage, entre cinq et six échantillons ont été corrodés ensemble afin de palier la consommation de matière inhérente à certaines analyses (dosage en hydrogène, SIMS, TDS). Le suivi de prise de masse de chacun a montré que les cinétiques d'oxydation présentées Figure 3-1 sont extrêmement reproductibles puisque, pour une durée de corrosion donnée, la différence maximum d'épaisseur d'oxyde entre deux échantillons d'un même alliage ne dépasse pas 0,2 µm.

3.1.1.2 Cinétiques de prise d'hydrogène

L'évolution de la teneur en hydrogène au cours du temps de corrosion des trois alliages a été suivie par des dosages réguliers. La Figure 3-2 présente les cinétiques de prise d'hydrogène.



Figure 3-2: Évolution temporelle de la teneur en hydrogène des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) lors de la corrosion en solution REP

Deux comportements distincts sont observés entre ces trois alliages. Les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb voient leur teneur en hydrogène évoluer très lentement lors des 249 jours de corrosion (même si une

augmentation sensible de la teneur en hydrogène du Zr-0,4Nb est observée après dix jours en autoclave). A l'inverse, l'alliage Zr-1Nb (M5_{Framatome}) voit sa teneur très peu évoluer jusqu'à environ 100 jours de corrosion puis celle-ci augmente constamment jusqu'à atteindre 93 ppm massique pour 249 jours de corrosion.

Étant donné les fortes différences de teneurs initiales en hydrogène et les écarts (bien que faibles) entre les épaisseurs initiales des échantillons, il est plus pertinent de s'intéresser à l'absorption d'hydrogène des échantillons par unité de surface (par la suite appelée absorption surfacique). Celle-ci est calculée selon l'équation 3.1 :

$$\Delta H = \frac{(H_t - H_i) * e_i * \rho_{Zr}}{2.10^4 * M_H}$$
(Éq 3.1)

Où :

- ΔH est l'absorption surfacique d'hydrogène (en μ mol.cm⁻²)
- H_t est la teneur en hydrogène à l'instant t (en ppm massique)
- H_i est la teneur en hydrogène initiale (en ppm massique)
- e_i est l'épaisseur initiale des échantillons (en μ m)
- ρ_{Zr} est la masse volumique du zirconium (6,52 g.cm⁻³)
- M_H est la masse molaire du zirconium (1 g.mol⁻¹)

La Figure 3-3 représente l'évolution de l'absorption surfacique d'hydrogène (ΔH) en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour les trois alliages.



Figure 3-3: Évolution de la prise d'hydrogène surfacique avec l'épaisseur d'oxyde des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) lors de la corrosion en solution REP

Cette représentation des données permet de mettre en évidence deux comportements. Pour les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb, l'absorption d'hydrogène semble évoluer de manière pseudo-linéaire avec l'épaisseur d'oxyde et ces deux alliages ont un comportement en absorption d'hydrogène fort comparable. L'alliage Zr-1Nb (M5_{Framatome}) absorbe quant à lui une quantité quasi nulle d'hydrogène jusqu'à atteindre une épaisseur d'oxyde d'environ 3 µm. A partir de cette épaisseur, une transition cinétique en absorption d'hydrogène (appelée par la suite accélération) semble apparaître. Après cette accélération, l'absorption d'hydrogène semble évoluer de manière linéaire avec l'épaisseur d'oxyde.

A partir des données de prise de masse et de dosage hydrogène, il est possible de calculer la fraction d'hydrogène absorbé pour les 3 alliages. Pour les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb, la FHA semblant constante avec le temps, elle a été calculée à partir d'une absorption moyenne d'hydrogène sur les 249 jours de corrosion. Les FHA calculées sont présentées dans le Tableau 3.2.

Alliage	Zr-0,2Nb	Zr-0,4Nb	Zr-1Nb ((M5 _{Framatome})
FHA à 249 jours	3,6 ± 0,4	$4,7 \pm 0,7$	Totale	Après accélération
(%)			$9,9 \pm 0,7$	20,3 ± 1,5

Tableau 3.2 : Valeurs des FHA pour les alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) calculées pour 249 jours de corrosion en milieu REP

Le Tableau 3.2 met en évidence qu'après 249 jours de corrosion en autoclave, la FHA des alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb est sensiblement identique, elle oscille autour de 4%. La FHA totale prenant en compte l'intégralité de la prise d'hydrogène et l'épaisseur de la couche d'oxyde sur les 249 jours de corrosion est environ deux fois plus élevée pour le Zr-1Nb (M5_{Framatome}) comparativement aux deux autres alliages. Dans la littérature de ces dernières années, il a été postulé un lien entre FHA et écart à la parabolicité de la cinétique d'oxydation : plus un alliage de zirconium s'éloigne d'un régime d'oxydation parabolique, plus sa FHA est importante [51]. Au regard des résultats de cette étude, ce lien ne semble pas avéré.

Une transition cinétique en prise d'hydrogène étant observée pour l'alliage Zr-1Nb (M5_{Framatome}), la FHA dite "après accélération" a été calculée. Celle-ci ne prend en compte que l'oxyde formé après cette accélération et l'absorption d'hydrogène correspondante. Il apparaît que cette FHA d'une part est bien plus élevée que la FHA totale, et d'autre part reste relativement constante après l'accélération de la prise d'hydrogène. Sa valeur a été estimée à environ 20,3 % \pm 1,5 % entre 96 et 248 jours de corrosion.

Bilan de l'étude des cinétiques de corrosion :

La corrosion des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb ($M5_{Framatome}$) durant 249 jours en autoclave en solution REP a montré que :

- La vitesse d'oxydation est croissante avec la teneur en niobium.
- Les alliages Zr-0,2Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) subissent une transition cinétique entre 203 et 249 jours de corrosion.
- L'absorption d'hydrogène est très lente pour les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb. Les FHA moyennes de ces deux alliages sont respectivement de 3,6 et 4,7 %.
- Tant que l'épaisseur de la couche d'oxyde du Zr-1Nb (M5_{Framatome}) est inférieure à 3 μm, l'absorption d'hydrogène est quasi nulle. Passée cette épaisseur critique, l'absorption d'hydrogène augmente significativement et est proportionnelle à l'épaisseur de couche nouvellement formée. La FHA moyenne est de 9,9 % tandis que celle post-accélération vaut 20,3 %.

3.1.2 Caractérisation des couches d'oxyde

Une des hypothèses avancées dans la littérature pour expliquer l'évolution temporelle de la teneur en hydrogène des alliages de zirconium, est que l'absorption dans les gaines est limitée par la diffusion de l'hydrogène dans la partie interne de la couche de zircone [92]. Afin de vérifier cette hypothèse, différentes propriétés de l'oxyde ont été étudiées, sa structure cristallographique, ainsi que les chemins et cinétique de diffusion de H dans celle-ci.

3.1.2.1 Structure cristallographique de la zircone

Dans l'hypothèse où l'absorption d'hydrogène est limitée par sa diffusion à travers la couche d'oxyde, il est intéressant de savoir si le taux de niobium dans les alliages Zr-Nb a un impact sur la structure cristallographique de la zircone. En effet, un taux important de zircone quadratique pourrait modifier de manière importante le coefficient de diffusion moyen de l'hydrogène à travers la couche. D'une part parce que le coefficient de diffusion intra granulaire dans la structure quadratique diffère de celui dans la structure monoclinique. D'autre part, étant donné que l'hydrogène semble diffuser principalement aux joints de grains dans l'oxyde [75], une plus grande proportion de zircone quadratique, dont les grains sont plus petits que les grains monocliniques, induirait une fraction de joints de grains plus importante et donc à un coefficient de diffusion apparent plus élevé. Des analyses DRX en configuration θ -2 θ ont été réalisées sur les trois alliages après 65 jours de corrosion en autoclave. Les diffractogrammes correspondant sont présentés en Figure 3-4.



Figure 3-4: Diffractogramme θ -2 θ des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb corrodés 65 jours en solution REP

L'intégralité des pics a été identifiée comme étant des pics associés à α -Zr (ce qui signifie que l'intégralité de la couche d'oxyde est analysée), à m-ZrO₂ ou à q-ZrO₂. Pour calculer la proportion de zircone quadratique (% $q - ZrO_2$), l'intensité de la famille de plans {101} de la phase quadratique a été divisée par la somme des intensités de plan des phases quadratiques et monocliniques (Éq 3.2) sur une plage 20 comprise entre 27° et 33° (relation de Garvie-Nicholson [93]). Cet intervalle correspond à la partie du diffractogramme où il est possible de distinguer la phase quadratique de la phase monoclinique.

$$% q - ZrO_2 = \frac{I(\{101\}_q)}{I(\{101\}_q) + I(\{111\}_m) + I(\{\overline{1}11\}_m)}$$
(Éq 3.2)

A partir de l'équation 3.2, le taux de zircone quadratique a été calculé pour les trois alliages. Ces taux sont présentés dans le Tableau 3.3.

Alliage	Zr-0,2Nb	Zr-0,4Nb	Zr-1Nb (M5 _{Framatome})
% Zr0 _{2q}	2,6	2,6	3,2

 Tableau 3.3 : Proportion de phase quadratique dans l'oxyde des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) après

 65 jours de corrosion en milieu REP

La proportion de phase quadratique, considérée comme identique entre les oxydes des trois alliages étudiés, n'explique pas les différences de comportement en corrosion observées entre Zr-1Nb et les deux autres nuances, pour des temps d'exposition postérieurs aux analyses DRX réalisées. A noter que pour cette analyse, les effets de texture n'ont pas été corrigés. Cependant, selon Yilmazbayhan *et al.* [94], la prise en compte de ses effets ne modifie le taux de zircone quadratique calculé que d'environ une dizaine de pourcents.

3.1.2.2 Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde

Afin d'étudier si la diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde pilote la quantité d'hydrogène pénétrant dans le métal, la perméabilité des couches d'oxyde vis-à-vis de l'hydrogène a été étudiée par SIMS. Des analyses ont été réalisées sur des échantillons ayant préalablement subi des expositions isotopiques en eau lourde. Elles ont été faites à deux temps d'oxydation différents : 10 et 203 jours. Une seule durée d'exposition isotopique en eau lourde a été étudiée : 6 heures.

La Figure 3-5 présente l'évolution du signal SIMS correspondant au deutérium en fonction de la profondeur dans l'oxyde après 10 jours de corrosion et 6 h d'exposition en eau lourde en milieu REP pour les trois alliages. Les traits en pointillés sur la Figure 3-5 représente l'interface oxyde-métal pour chaque alliage.



Figure 3-5 : Profils de diffusion du deutérium dans les alliages Zr-0,2Nb (orange) ; Zr-0,4Nb (vert) et Zr-1Nb (bleu) après 10 jours d'oxydation en solution REP suivi de 6 heures d'exposition isotopique en eau lourde. Les traits pointillés correspondent à l'interface oxyde-métal

Il est à noter que sur les profils présentés Figure 3-5 (et sur l'ensemble des profils SIMS présentés dans cette thèse) c'est l'interface oxyde-métal moyenne qui est représentée. En réalité, du fait de la rugosité de l'interface, celle-ci s'étend sur les profils SIMS sur une épaisseur pouvant atteindre jusqu'à plus d'un micromètre d'épaisseur.

Plusieurs observations peuvent être faites à partir des profils SIMS du deutérium dans l'oxyde :

- L'intensité du signal en surface de l'oxyde est à peu près la même pour les trois alliages étudiés. Cela témoigne d'une concentration superficielle en deutérium dans l'oxyde indépendante de la teneur en niobium dans l'alliage.
- La profondeur à partir de laquelle le signal devient quasi nul diffère d'un alliage à l'autre. Plus un alliage contient du niobium, et plus le deutérium pénètre profondément pour une durée d'exposition en eau lourde donnée.
- La quantité totale de deutérium absorbée dans l'oxyde est croissante avec la teneur en niobium de l'alliage.

Des analyses SIMS ont été réalisées après cette fois-ci 203 jours de corrosion en milieu REP, suivies de six heures d'exposition en eau lourde. Les conditions de corrosion et d'expositions isotopiques sont les mêmes que pour les analyses après 10 jours de corrosion. L'évolution des signaux correspondants au deutérium en fonction de la profondeur dans l'oxyde pour les trois alliages sont présentées en Figure 3-6. Les lignes pointillées indiquent toujours l'interface oxyde-métal moyenne.



Figure 3-6 : Profils de diffusion du deutérium dans les alliages Zr-0,2Nb (orange) ; Zr-0,4Nb (vert) et Zr-1Nb (bleu) après 203 jours d'oxydation en solution REP suivi de 6 heures d'exposition isotopique en eau lourde. Les traits pointillés correspondent à l'interface oxyde-métal

Bien que la durée d'exposition isotopique soit identique à celle utilisée pour les analyses SIMS après 10 jours d'oxydation, les profils de diffusion du deutérium dans les couches d'oxydes formées sur les 3 alliages diffèrent de ceux obtenus sur des couches d'oxyde peu épaisses :

- L'intensité du signal en surface des échantillons varie légèrement d'un alliage à l'autre ce qui témoigne d'une absorption superficielle du deutérium légèrement dépendante de la teneur en niobium de l'alliage.
- Comme pour les profils réalisés après 10 jours de corrosion, la profondeur de pénétration du deutérium dans la couche d'oxyde est toujours croissante avec la teneur en niobium de l'alliage. Si l'on considère « l'épaisseur » de l'interface oxyde-métal (qui rappelons-le peut atteindre plus d'un micromètre), alors il semblerait que quel que soit l'alliage, le deutérium a atteint la partie externe de l'interface entre l'oxyde et le métal. Dans le cas du Zr-0,4Nb et du Zr-1Nb (M5_{Framatome}), il semblerait par ailleurs que le deutérium ait pénétré dans le métal (même s'il ne faut pas écarter l'hypothèse que l'augmentation du signal du deutérium observé dans le métal corresponde à l'abrasion d'un hydrure sous forme H₂⁺, qui a le même rapport masse-sur-charge que D⁺).

Les profondeurs de pénétration du deutérium (e_p) dans l'oxyde des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) et la durée d'exposition isotopique en eau lourde (t_{exp}) permettent d'estimer une

valeur minimale du coefficient de diffusion apparent du deutérium $(D_{apparent-min})$ dans la zircone pour chaque durée de corrosion à partir de la relation :

$$D_{apparent-min} \approx \frac{e_p^2}{4t_{exp}}$$
 (Éq 3.3)

Les valeurs obtenues pour ces coefficients sont rassemblées dans le Tableau 3.4.

	10 jours	203 jours
Zr-0,2Nb	5,2 x 10 ⁻¹⁴	7,5 x 10 ⁻¹³
Zr-0,4Nb	8,4 x 10 ⁻¹⁴	1,5 x 10 ⁻¹²
Zr-1Nb (M5 _{Framatome})	1,1 x 10 ⁻¹³	1,9 x 10 ⁻¹²

Tableau 3.4 : Estimation de la valeur minimale des coefficients de diffusion du deutérium dans l'oxyde des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) pour des durées de corrosion de 10 et 203 jours et une exposition isotopique en eau lourde de six heures

Une augmentation significative des coefficients de diffusion apparents minimaux est observée pour les trois alliages entre 10 et 203 jours de corrosion. Cette augmentation nous éclaire quant à l'étape réactionnelle limitant l'absorption d'hydrogène dans le métal. En effet, si la diffusion de l'hydrogène dans la zircone limitait l'absorption dans le métal, alors la forte augmentation du coefficient de diffusion entre 10 et 203 jours devrait se traduire par une augmentation significative de l'absorption d'hydrogène par le métal. Or, pour les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb, la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal est constante pendant toute la durée de l'étude (voir Figure 3-3). Pour le Zr-1Nb (M5_{Framatome}), l'augmentation du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans l'oxyde est compatible avec l'accélération de prise d'hydrogène observée.

Par ailleurs la quantité de deutérium absorbé dans la couche d'oxyde pendant les six heures d'exposition a été calculée à partir des profils SIMS réalisés après 10 et 203 jours de corrosion. Celle-ci a été calculée en intégrant les signaux des Figure 3-5 et Figure 3-6 dans la partie correspondant à l'oxyde. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.5.

Alliage	Dabsorb	é (u.a.)	$\frac{D_{absorbé}(203 \text{ jours})}{D_{absorbé}(10 \text{ jours})}$
	10 jours	203 jours	
Zr-0,2Nb	23,7	107,5	4,5
Zr-0,4Nb	29,4	198,1	6,7
Zr-1Nb (M5 _{Framatome})	34,9	214,9	6,1

Tableau 3.5 : Quantité de deutérium absorbé dans l'oxyde des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) pendantles 6 heures d'exposition isotopique en eau lourde

Quel que soit l'alliage, une augmentation importante de la quantité de deutérium absorbé dans l'oxyde est observée entre 10 et 203 jours de corrosion, ce qui témoigne d'une vitesse d'absorption de l'hydrogène dans la zircone croissante avec l'épaisseur d'oxyde.

L'augmentation de la quantité de deutérium ayant pénétré dans la couche d'oxyde entre 10 et 203 jours de corrosion nous renseigne cette fois ci sur la possibilité que l'étape d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde puisse être l'étape limitant l'absorption d'hydrogène dans le métal. Pour les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb, la multiplication par un facteur 4,5 et 6,7 respectivement, devrait si cette hypothèse est la bonne, se traduire par une augmentation d'un même ordre de grandeur de l'absorption d'hydrogène dans le métal entre 10 et 203 jours de corrosion. Or, selon les données de la Figure 3-3, la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal est à peu près constante entre ces deux durées de corrosion. Pour le Zr-1Nb (M5_{Framatome}), les augmentations de la quantité de deutérium absorbé dans la couche et d'hydrogène dans le métal sont compatibles avec la possibilité que l'absorption surfacique d'hydrogène dans l'oxyde soit l'étape limitant la prise d'hydrogène de cet alliage.

Bilan des analyses SIMS :

Les analyses SIMS réalisées après six heures d'exposition isotopique en eau lourde ont montrées que :

- Les profondeurs de pénétration du deutérium et les quantités pénétrant dans l'oxyde augmentent avec l'épaisseur d'oxyde quel que soit l'alliage.
- Pour les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb, les étapes de pénétration de l'hydrogène dans l'oxyde ou de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde ne peuvent pas être retenues comme étape limitant l'absorption d'hydrogène dans le métal.
- Pour le Zr-1Nb (M5_{Framatome}), aucune de ces deux étapes n'a pu être exclue comme potentielle étape limitant l'absorption dans le métal.

3.1.2.3 Sites d'interaction de l'hydrogène dans l'oxyde

La spectrométrie de thermo-désorption (TDS) a été employée pour étudier l'impact de la teneur en niobium des alliages étudiés sur les sites d'interactions de l'hydrogène dans la zircone. Pour cela, des échantillons de chaque alliage ont subi une exposition isotopique en eau lourde (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm) pendant quatre jours après avoir été corrodés en milieu REP pendant 203 jours. Pour ces analyses, un long temps d'exposition isotopique est nécessaire afin de s'assurer d'avoir chargé complétement tous les sites d'interactions dans la zircone. Lors de ces analyses, les échantillons ont été soumis à une rampe de température de 300 K.h⁻¹ jusqu'à 1050 °C, température à laquelle ils ont été maintenus pendant 20 min. L'équipement utilisé étant doté de fuites calibrées en D₂, il est possible de quantifier une partie du deutérium présent dans les échantillons : celui désorbant sous forme D₂ (associé à la masse 4). Pour les signaux associés à la masse 2 (H₂), l'équipement n'étant pas doté de fuites calibrées adéquates, le facteur de calibration de D₂ est utilisé pour convertir le courant ionique du spectromètre de masse en flux de désorption. D'après Tupin *et al.* [95], l'hydrogène (et ses isotopes) désorbant pour des températures inférieures à 700 °C est attribuable à des sites d'interaction localisés dans la couche d'oxyde. L'hydrogène situé dans le métal désorbe pour des températures supérieures à 700 °C.

Les Figure 3-7 représente les thermogrammes des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et M5_{Framatome} (Zr-1Nb) associés à la masse 2 (H₂). Seul l'intervalle de température [700 °C ; 1000 °C] a été représenté de manière à ne visualiser que l'hydrogène ayant pénétré dans le métal pendant les 203 jours de corrosion qui ont précédé l'exposition isotopique.


Figure 3-7 : Thermogrammes associé à la masse 2 (H_2) pour des échantillons de Zr-0,2Nb (orange), Zr-0,4Nb (vert) et $M5_{Framatome}$ (bleu) corrodés 203 jours en H_2O puis 4 jours en D_2O (360 °C ; 18,7MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm)

Sur la Figure 3-7, entre deux (Zr-0,2Nb et M5_{Framatome}) et trois (Zr-0,4Nb) pics de désorption (identifiés par des flèches rouges sur la figure) sont observés. Les légères différences de températures de désorption au pic pour les trois alliages peuvent probablement s'expliquer par la différence d'épaisseur d'oxyde entre les trois alliages. Plus la couche d'oxyde en surface du métal est épaisse, plus l'hydrogène a besoin de temps pour diffuser jusqu'à la surface de l'échantillon où il désorbe.

Pour chaque alliage, la quantité de dihydrogène ayant désorbé a été calculée (en intégrant le flux de désorption en fonction du temps). Ces quantités sont rassemblées dans le Tableau 3.6.

Alliage		Zr-0,2Nb	Zr-0,4Nb	Zr-1Nb (M5 _{Framatome})
	$H_2 (x \ 10^{-9} \ mol/cm^2)$	570	1100	1300

Tableau 3.6: Quantité de dihydrogène désorbé depuis le métal (T > 700 °C) lors d'analyses TDS pour les alliages Zr-0,2Nb, Zr 0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) ayant subi une exposition isotopique en D2O de 4 jours après avoir été oxydé 203 jours en autoclave

La quantité d'hydrogène (H₂) présent dans le métal est à peu près égale dans les échantillons de Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (respectivement 1100 et 1300 u.a.). Ces teneurs sont supérieures à la quantité d'hydrogène présent dans la partie métallique de l'échantillon Zr-0,2Nb. Ces résultats sont cohérents avec les dosages hydrogène qui ont été réalisés après 203 jours de corrosion (Zr-0,2Nb : 25,6 ppm ; Zr-0,4Nb : 56,4 ppm ; Zr-1Nb : 61 ppm).

Les Figure 3-8 représente les thermogrammes des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et $M5_{Framatome}$ (Zr-1Nb) associés à la masse 4 (D₂). Cette fois-ci, c'est l'intervalle de température [300 °C ; 700 °C] qui a été représenté de manière à ne visualiser que le deutérium ayant pénétré dans l'oxyde pendant les quatre jours d'exposition isotopique.



Figure 3-8 : Thermogrammes associé à la masse 4 (D_2) pour des échantillons de Zr-0,2Nb (orange), Zr-0,4Nb (vert) et $M5_{Framatome}$ (bleu) corrodés 203 jours en H_2O puis 4 jours en D_2O (360 °C ; 18,7MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm)

Le signal associé à la masse 4 (correspondant à D_2) présenté en Figure 3-8 montre l'existence de deux types de sites d'interactions de l'hydrogène dans la couche d'oxyde :

- Les sites dits de type 1, dont la température de désorption est comprise entre 460 et 485 °C
- Les sites dits de type 2, dont la température de désorption est comprise entre 560 et 700 °C

Le signal associé aux sites de type 1 est bien plus intense que celui associé aux sites de type 2, et ce quel que soit l'alliage étudié. Deux hypothèses permettent d'expliquer ce phénomène. Soit la densité des sites de type 1 est bien plus importante que celle des sites de type 2 dans l'oxyde ; soit le taux de remplissage des sites de type 1 par du deutérium est plus important que celui des sites de type 2. L'analyse de l'intervalle de température [300 °C ; 700 °C] pour les signaux associés au dihydrogène (non représenté Figure 3-7) montre la présence d'une quantité importante de dihydrogène dans les sites de type 2, il est donc probable que la durée d'échange isotopique n'ait pas été suffisamment longue pour remplacer l'intégralité de l'hydrogène par du deutérium sur ces sites (au contraire des sites de type 1).

Pour chaque alliage, la quantité de dideutérium ayant désorbé a été calculée (en intégrant sur le temps les thermogrammes). Ces quantités sont présentées dans le Tableau 3.7.

Alliage	Zr-0,2Nb	Zr-0,4Nb	Zr-1Nb (M5 _{Framatome})
D ₂ (x 10 ⁻⁹ mol/cm ²)	2,2	1,2	0,9

Tableau 3.7 : Quantité de dideutérium désorbé depuis l'oxyde (T < 700 °C) lors d'analyses TDS pour les alliages Zr-0,2Nb, Zr 0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) ayant subi une exposition isotopique en D2O de 4 jours après avoir été oxydé 203 jours en autoclave

La quantité de deutérium présent dans l'oxyde des trois alliages est très inférieure (entre 250 et 1400 fois moins) à la quantité de dihydrogène ayant désorbé depuis le métal (Tableau 3.6). Ceci s'explique par la différence de durée de « chargement » en espèce hydrogénée : 203 jours pour le dihydrogène, 4 jours pour le dideutérium.

L'oxyde de Zr-0,2Nb contient environ deux fois plus de deutérium que les deux autres alliages. Ce résultat semble en apparente contradiction avec les profils SIMS réalisés pour un même temps de corrosion mais avec un temps d'exposition isotopique plus court (Figure 3-6). Afin d'expliquer cette différence, de nouvelles analyses SIMS ont été réalisées sur des échantillons oxydés 203 jours suivi cette fois-ci d'une exposition isotopique de quatre jours. La Figure 3-9 présente les profils de concentration du deutérium correspondants, pour les trois alliages d'études, ainsi que les profils SIMS précédemment obtenus après seulement six heures d'exposition isotopique en eau lourde.



Figure 3-9 : Comparaison des profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde pour des temps d'exposition isotopique de 6 heures (trait plein) et 4 jours (traits pointillés) pour des échantillons de Zr-0,2Nb (orange), Zr-0,4Nb (vert) et Zr-1Nb (bleu) oxydés 203 jours en autoclave (360 °C ; 18,7MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm). Les traits pointillés verticaux représentent l'interface oxyde-métal

Plusieurs observations peuvent être faites de ces profils de diffusion :

- Alliage Zr-0,2Nb : lorsque le temps d'exposition isotopique augmente, la concentration moyenne dans l'oxyde augmente également mais elle semble relativement faible au regard des 90h supplémentaires de chargement isotopique. Par ailleurs, la concentration superficielle en deutérium semble saturer dès 6h de chargement dans l'oxyde, elle n'évolue pas pour un temps d'exposition plus conséquent, le deutérium absorbé durant les 90 heures de chargement isotopique supplémentaire est localisé dans la partie interne de la couche d'oxyde.
- Alliages Zr-0,4Nb et Zr-1Nb : Ces deux alliages se comportent sensiblement de la même manière. Lorsque le temps d'exposition isotopique augmente de six heures à quatre jours, une diminution de la concentration superficielle et de la concentration moyenne en deutérium dans l'oxyde est étonnamment observée. Aucune explication ne peut pour l'heure être apportée à ce phénomène. Dans le métal, la disparition du signal du deutérium, observée entre six heures et quatre jours d'exposition en D₂O est très probablement due à un phénomène localisé (présence d'hydrures à l'endroit de l'analyse pour un temps de six heures).

Bien que ces résultats ne permettent pas d'expliquer les mesures faites par TDS, ils les confirment. En effet, au vu des profils de diffusion du deutérium dans les couches d'oxyde après quatre jours

d'exposition isotopique, il apparait que l'alliage Zr-0,2Nb absorbe plus d'hydrogène dans la couche d'oxyde que les deux autres alliages. Pour cet alliage, les analyses SIMS montrent que le deutérium semble principalement localisé dans la partie externe de l'oxyde, au contraire des deux autres alliages pour lesquels le deutérium est davantage réparti dans la couche de zircone. Il est donc possible que les sites de type 1 (plus nombreux dans l'alliage Zr-0,2Nb) soient localisés dans la couche externe de zircone. La nature des sites de type 1 sera étudiée ultérieurement dans ce chapitre.

Les raisons permettant d'expliquer les différences d'évolution de l'absorption de deutérium suivant la durée de l'échange isotopique, ne seront pas investiguées davantage dans ce manuscrit.

Bilan de l'étude TDS :

L'étude de désorption thermique de l'hydrogène a montré que:

- La quantité de dihydrogène désorbé depuis le métal est croissante avec la teneur en niobium.
 Ces résultats sont cohérents avec les dosages de l'hydrogène réalisés sur ces mêmes échantillons.
- L'existence de deux types de sites d'interactions de l'hydrogène dans la zircone pour les trois alliages.
- Deux fois plus de deutérium désorbe des sites de type 1 pour l'alliage Zr-0,2Nb comparativement aux deux autres alliages.
- Les sites de type 1 pourraient être localisés préférentiellement dans la partie externe de l'oxyde.

3.1.2.4 Localisation de l'hydrogène dans la zircone

Les précédentes études montrent que les chemins de diffusion du deutérium/hydrogène à travers la zircone semblent saturer dès six heures de corrosion. La nature de ces chemins favorisant une diffusion rapide de l'hydrogène est investiguée à l'échelle de la microstructure locale par SAT. Après des temps de corrosion et d'exposition isotopique en eau lourde variés, des pointes ont été prélevées dans l'oxyde afin de localiser précisément le deutérium et d'étudier l'influence du taux de niobium dans l'alliage sur cette localisation.

Les pointes SAT ont été prélevées de manière à ce que l'axe des pointes soit normal à la surface des échantillons. Sauf mention contraire, les pointes ont été prélevées sous la surface de l'oxyde. Les méthodes de préparation des pointes, ainsi que les réglages de la sonde atomique tomographique ont très certainement provoqué un décalage entre la surface de l'oxyde et l'extrémité des pointes analysées (ce

décalage est estimé à environ 0,2 μ m). L'ordonné Z = 0 des pointes SAT ne correspond donc pas à la surface de l'oxyde. La Figure 3-10 permet de visualiser où les pointes ont été prélevées ainsi que les épaisseurs d'oxyde analysées par rapport aux profils SIMS (ceux présentés dans le paragraphe 3.1.2.2) réalisés pour les mêmes échantillons.



Figure 3-10 : Emplacements de prélèvement des pointes analysées en SAT dans l'oxyde et rapportés aux profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde obtenus par SIMS. Les traits pointillés verticaux représentent l'interface oxyde-métal

Après évaporation et reconstruction en trois dimensions des pointes, la localisation du deutérium dans la zircone a été faite en visualisant l'ion OD⁺. En effet, le positionnement du deutérium dans l'oxyde via l'ion D⁺, correspondant au rapport de masse sur charge égal à 2 Da, pourrait induire des erreurs d'interprétation, du fait de la présence d'hydrogène dans la chambre d'analyse se combinant en H_2^+ (= 2 Da).

La Figure 3-11 présente, en guise d'exemple, la projection dans le plan XZ (Z étant l'axe de la pointe) de la reconstruction d'une pointe SAT ayant été prélevée dans la partie externe de l'oxyde d'un échantillon de Zr-0,2Nb corrodé dix jours sous H₂O puis six heures sous D₂O en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm).

Au-delà de 250 nm environ, la quantité d'ions OD^+ chute de manière importante. Cette zone de la pointe correspond très probablement à l'intervalle [0,45 ; 0,6] µm de profondeur sur le profil de distribution du deutérium obtenu par SIMS présenté dans la partie droite de la Figure 3-10. Dans cet intervalle, le signal SIMS du deutérium est en effet bien plus faible que pour des profondeurs comprises entre 0,2 et 0,45 µm (qui correspondent à la partie haute de la pointe).



Figure 3-11 : Localisation des ions OD⁺ visualisés selon l'axe d'une pointe SAT prélevée sous la surface de l'oxyde d'un échantillon de Zr-0,2Nb corrodé 10 jours en autoclave et ayant subi une exposition isotopique en eau lourde de six heures

En plus de ce gradient 'macro' de concentration en OD^+ dans la pointe, il est constaté que quel que soit l'alliage étudié, les ions OD^+ ne sont pas uniformément distribués dans le volume de la pointe reconstruite dans la zone de plus fortes concentrations. Des zones de surconcentrations en ions OD^+ apparaissent clairement sur la projection de la Figure 3-11. L'observation des pointes par sections de 30 nm de haut permet de visualiser ces surconcentrations. La Figure 3-12 représente la projection dans le plan XY (Z étant l'axe de la pointe) de l'ensemble des ions OD^+ contenus dans le volume compris entre deux plans normaux à l'axe de la pointe, séparés de 30 nm. Sur la Figure 3-11, cela correspond aux ions dont le Z est compris entre 110 et 140 nm.



Figure 3-12 : Reconstruction par projection dans le plan (XY) de la localisation des ions OD⁺ dans une tranche de 30 nm de haut dont le centre se situe à 125 nm de l'extrémité d'une pointe SAT prélevée en surface de l'oxyde d'un échantillon de Zr-0,2Nb corrodé 10 jours en autoclave et ayant subi une exposition isotopique en eau lourde de six heures

Selon ces deux axes d'observation de la pointe, les ions OD⁺ sont surconcentrés selon des surfaces délimitant des volumes "vides" de formes relativement colonnaires. Le diamètre de ces colonnes a été

estimé à partir de ces analyses SAT à environ 25 nm. Comme la reconstruction en trois dimensions des pointes peut étirer ou contracter les distances, ces mesures sont approximatives et données à titre indicatif. Cependant, le diamètre de ces colonnes est voisin de celui des colonnes de zircone (environ 35 nm) formées sur du M5_{Framatome} et mesuré par MET par Bossis *et al.* [96]. Il apparait donc très probable que ces surfaces surconcentrées en OD⁺ correspondent aux joints de grains de la zircone. Deux hypothèses permettent d'expliquer une surconcentration de l'ion OD⁺ au niveau des joints de grains : soit le deutérium y diffuse plus vite que dans les grains ; soit le champ électrique au niveau du joint de grains agit comme une lentille électromagnétique, les ions OD⁺ autour du joint de grains y sont focalisés et semblent provenir du joint de grains lui-même. Pour vérifier quelle hypothèse est la bonne, l'évolution de la fraction d'ions $\frac{Zr^{3+}}{Zr^{2+}}$ à travers des joints de grains a été observée (voir Figure 3-13). Si le champ électrique au niveau du joint de grains évolue de manière importante, alors ce rapport doit lui aussi évoluer en conséquence [97].



Figure 3-13 : (a) Évolution de la fraction d'ions OD^+ (en rouge) et du rapport Zr^{3+}/Zr^{2+} (en noir) en fonction de la position sur la zone d'analyse. (b) Zone d'analyse correspondante.

Sur la Figure 3-13 il ne semble pas y avoir de lien entre l'augmentation de la fraction d'ions OD^+ et une augmentation du rapport Zr^{3+}/Zr^{2+} et donc du champ électrique local. Par conséquent, le deutérium semble diffuser plus rapidement au niveau des joints de grains que dans les grains de zircone pour les trois alliages étudiés.

A partir des données des analyses SAT, la concentration en ions OD⁺ a été mesurée à la fois dans les grains et au niveau des joints de grains. Pour cela, ces concentrations sont extraites d'analyses localisées (cylindre de 30 nm de long et 10 nm de diamètre) loin des joints de grains ou à travers les joints (voir Figure 3-14).



Figure 3-14: Exemples d'emplacements des zones d'analyse (cylindres) servant à mesurer la fraction de deutérium aux joints de grains et dans les grains. Dans le grain, l'axe du cylindre est normal au plan de projection.

La fraction d'ions OD⁺ dans les grains a été définie comme la valeur moyenne de la fraction d'ions OD⁺ sur l'ensemble de cette zone d'analyse. La fraction aux joints de grains a été définie à partir du profil de fractions des ions OD⁺ le long de l'axe du cylindre d'analyse positionné perpendiculairement au plan du joint de grain. La fraction aux joints de grains est la valeur maximale de ce profil. Pour chaque pointe analysée, un minimum de six mesures ont été réalisées à la fois dans les grains et dans les joints de grains, et ce sont les valeurs moyennes de ces mesures qui sont données par la suite.

Le Tableau 3.8 présente les fractions moyennes d'ions OD^+ (c'est-à-dire la quantité d'ions OD^+ rapportée à la quantité totale d'ions présents dans le volume d'analyse) mesurées sur des pointes SAT prélevées dans la partie externe de l'oxyde (l'extrémité de la pointe est située à environ 0,2 µm de la surface de l'oxyde) des alliages Zr-0,2Nb, Zr-0,4Nb oxydés 10 jours et de l'alliage Zr-1Nb (M5_{Framatome}) oxydé 60 jours en solution REP (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm) suivi de six heures d'exposition isotopique en eau lourde. Pour l'alliage Zr-1Nb (M5_{Framatome}), une série supplémentaire de pointes a été prélevée dans le même échantillon à environ 0,8 µm de la surface de l'oxyde et analysées.

Alliage	OD_{grain}^{+} (%)	OD _{joint de grain} (%)	R _D (%)	
Zr-0,2Nb	0,1	1,9	84	
Zr-0,4Nb	0,3	3,3	74	
Zr-1Nb (M5 _{Framatome})				
	0,3	2,4	70	
0,2 µm de la surface				
Zr-1Nb (M5 _{Framatome})				
	0,1	2,0	85	
0,8 µm de la surface				

 Tableau 3.8 : Fraction d'ions OD⁺ dans les grains et aux joints de grains pour Zr-0,2Nb, Zr-0,4Nb et Zr-1Nb. Pour chaque alliage le pourcentage d'ions OD⁺ dans la pointe présent aux joints de grains R_D, a été calculé.

Dans le Tableau 3.8, R_D est le pourcentage d'ions OD⁺ dans la pointe présent aux joints de grains. Il est défini comme :

$$R_D (\%) = \frac{OD_{joint \ de \ grain}^+ f_{joint \ de \ grain}}{OD_{joint \ de \ grain}^+ f_{joint \ de \ grain} + OD_{grain}^+ * (1 - f_{joint \ de \ grain})} * 100 \qquad (Éq \ 3.4)$$

Où $f_{joint \ de \ grain}$ est la fraction de joint de grains, c'est-à-dire la fraction surfacique de la pointe dans laquelle est observée une surconcentration en deutérium. Elle a été calculée en faisant l'hypothèse que les colonnes de zircone sont des cylindres de rayon $r_{colonne} = 17,5 \ nm$, de longueur infinie, et que la zone dans laquelle le deutérium est surconcentré fait $e_{surconcentré} = 4 \ nm$ d'épaisseur (il ne s'agit donc pas de l'épaisseur réelle d'un joint de grain). Sous ces hypothèses la fraction de joint de grains, calculée à partir de l'équation (Éq 3.5), est approximativement égale à 0,22. Nous avons également supposé que les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb ont des dimensions de colonnes de zircone identiques et égale à celles du M5_{Framatome}. Cette hypothèse s'appuie sur les travaux de Jublot *et al.* [98] montrant que les diamètres des colonnes de zircone formée sur deux alliages de zirconium de composition différente (Zircaloy-4 et M5_{Framatome}) sont à peu près identiques.

$$f_{joint \ de \ grain} = 1 - \frac{\left(r_{colonne} - \frac{e_{surconcentr\acute{e}}}{2}\right)^2}{r_{colonne}^2}$$
(Éq 3.5)

Il est à noter que les teneurs en ions OD⁺ au niveau des joints de grains et dans les grains ne sont pas des concentrations absolues. Du fait des multiples sources d'erreur inhérentes à la techniques d'analyse (taux d'évaporation variable d'un élément à un autre, vide résiduel dans la chambre d'analyse, incertitudes sur l'indexation des pics du spectre de masse), les concentrations ioniques du Tableau 3.8 sont uniquement utilisées pour des analyses comparatives sachant que la méthode d'exploitation est similaire pour l'ensemble des pointes de zircone analysées.

Ces considérations étant prises en compte, il semblerait que :

- i. Quel que soit l'alliage, le deutérium est principalement localisé au niveau des joints de grains
- ii. Moins un alliage contient du niobium, plus la proportion de deutérium présent aux joints de grains est importante.
- iii. Pour le M5_{Framatome} : plus les pointes SAT ont été prélevées profondément dans l'oxyde, plus la quantité de deutérium présent aux joints de grains et dans les grains est faible (cohérent avec la décroissance du signal SIMS avec la profondeur), et plus la fraction de deutérium présent aux joints de grains R_D est importante.

Les points (i) et (iii) témoignent très probablement d'une diffusion plus rapide du deutérium au niveau des joints de grains de l'oxyde.

3.1.2.5 Localisation des sites d'interaction de l'hydrogène dans la zircone

Dans les précédents paragraphes, il a été mis en évidence l'existence de deux types de sites d'interaction de l'hydrogène dans la zircone (paragraphe 3.1.2.3). Ces sites pourraient correspondre à la localisation de l'hydrogène aux joints de grains ou dans le volume des grains, mise en évidence par les analyses SAT, et pouvant présenter des énergies d'interaction différentes. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse des analyses couplées en SAT, SIMS et TDS ont été mises en œuvre comme suit :

Après 60 jours de corrosion en solution REP, un échantillon de M5_{Framatome} a subi une exposition isotopique en eau lourde de quatre jours. Cet échantillon a ensuite subi un traitement thermique afin de faire désorber l'hydrogène présent dans les sites de type 1 dans l'oxyde. Pour cela, l'échantillon a été placé dans la chambre de la TDS et une rampe de température de 300 K.h⁻¹ lui a été appliqué. Lorsque le maximum de flux de désorption du deutérium a été atteint, pour une température d'environ 460 °C, le four de la TDS a été éteint (voir Figure 3-15). Des pointes SAT ont été prélevées et des analyses SIMS ont été réalisées sur cet échantillon avant et après le traitement thermique.



Figure 3-15 : Indexation des sites d'interaction de l'hydrogène dans la zircone et traitement thermique appliqué à l'échantillon de M5_{Framatome}

La Figure 3-16 présente les profils obtenus par SIMS de l'hydrogène et du deutérium dans l'oxyde avant et après le traitement thermique.



Figure 3-16 : Profils SIMS de diffusion du deutérium avant (traits pleins) et après (traits pointillés) traitement thermique destiné à faire désorber D/H des sites de type 1 dans la zircone d'un échantillon de M5_{Framatome} oxydé 60 jours sous H₂O et 4 jours sous D₂O. Le trait pointillé vertical représente l'interface oxyde-métal

L'évolution du signal du deutérium avant/après TDS montre que les sites de type 1 sont majoritairement situés dans la partie externe de l'oxyde. Cette diminution est particulièrement marquée dans les 500 premiers nanomètres de surface. Si les sites de type 1 correspondent aux joints de grains (ou aux grains), alors une diminution de l'intensité du signal du deutérium aurait dû être observée sur l'ensemble de la couche d'oxyde puisque la fraction de joints de grains (respectivement de grains) est à peu près identique dans toute l'épaisseur de la couche de zircone. Il apparaît donc peu probable que les sites de type 1 soient directement liés aux grains ou aux joints de grains.

Pour confirmation, la Figure 3-17 représente la localisation spatiale des ions OD⁺ dans la zircone pour des pointes SAT prélevées dans les échantillons avant et après traitement thermique. Les pointes ont été prélevées sous la surface des échantillons analysés par SIMS.



Figure 3-17 : Projection d'une reconstruction de la localisation des ions OD⁺ dans des pointes SAT prélevées sous la surface de l'oxyde d'un échantillon de Zr-1Nb corrodé 60 jours en autoclave et ayant subi une exposition isotopique en eau lourde de quatre jours (a) avant et (b) après traitement thermique pour désorber le deutérium des sites de type 1

Il apparaît assez clairement sur la Figure 3-17, qu'après le traitement thermique réalisé pour faire désorber l'hydrogène présent sur les sites de type 1, la surconcentration du deutérium au niveau des joints de grains n'a pas totalement disparu. Pour le vérifier, des mesures de fraction d'ions OD⁺ dans les grains et au niveau des joints de grains ont été réalisées. La méthode utilisée est la même que celle décrite dans le paragraphe 3.1.2.4 et les résultats sont présentés dans le Tableau 3.9.

	0D _{grain} (% ionique)	<i>OD_{joint de grain}</i> (% ionique)	R _D (%)
Avant traitement thermique	0,14	3,17	86
Après traitement thermique	0,05	0,88	83

Tableau 3.9: Concentration en ion OD⁺ *dans les grains et aux joints de grains et fraction de deutérium présent aux joints de grains avant et après traitement thermique*

Les mesures de fraction d'ions OD^+ dans les grains et aux joints de grains montrent qu'en réalité, le traitement thermique réalisé a fait désorber l'hydrogène à la fois dans les grains et dans les joints de grains. La désorption a eu lieu dans des proportions similaires pour ces deux localisations de l'hydrogène puisque la fraction de deutérium présent aux joints de grains R_D ne varie pas de manière significative à la suite du traitement thermique.

Pour des raisons évidentes, il n'est pas possible de faire désorber uniquement l'hydrogène présent sur les sites de type 2 afin de mener le même type d'étude pour déterminer leur localisation. Au vu des résultats obtenus par deux techniques d'analyses différentes (SIMS et SAT), opérant à des échelles différentes (micro et nanoscopique), il semblerait que les deux types de sites d'interaction de l'hydrogène dans la zircone ne puissent être attribués à la localisation grains-joints de grains.

Interactions hydrogène-précipités

Lors des analyses réalisées en sonde atomique tomographique, deux pointes SAT (sur les 15 évaporées avec succès) contenaient partiellement ou intégralement un précipité. Bien que ces deux précipités analysés ne suffisent pas pour mener une étude complète sur l'interaction entre l'hydrogène et les précipités dans la zircone, ils apportent quelques informations intéressantes à mentionner dans ce manuscrit.

Précipité n°1:

Le premier précipité analysé est localisé à l'extrémité d'une pointe prélevée à environ 800 nm de la surface d'un oxyde de M5_{Framatome} corrodé soixante jours en solution REP suivi d'une exposition isotopique de six heures. Les localisations des ions OD⁺, Fe^{+/2+}, NbO₂^{+/2+} et H₂O₂⁺/DO₂⁺ dans cette pointe SAT sont présentées sur la Figure 3-18.



Figure 3-18 : Localisation des ions (a) OD^+ , (b) $Fe^{+/2+}$, (c) $NbO_2^{+/2+}$ et (d) $H_2O_2^+/DO_2^+$ dans une pointe SAT prélevée à 800 nm de la surface d'un oxyde de $M5_{Framatome}$ corrodé soixante jours en solution REP suivi d'une exposition isotopique de six heures

En extrémité de pointe, il existe une surconcentration en fer et en niobium qui traduirait l'existence d'un précipité à cet endroit-là. N'ayant pas accès à l'intégralité de ce précipité, il n'est pas possible de déterminer de manière certaine s'il s'agit d'un β -Nb ou d'une phase de Laves $Zr(Nb,Fe)_2$. Au niveau de ce précipité, aucune surconcentration en ions OD⁺ n'est observée. Deux raisons peuvent expliquer cela. Soit il n'y a effectivement pas davantage de deutérium dans ce type de précipité ou à proximité. Soit le champ d'évaporation dans le précipité est différent de la matrice, et dans ce cas, le deutérium peut s'évaporer sous une autre forme que l'ion OD⁺. Une analyse plus approfondie et dédiée à l'étude des précipités serait nécessaire pour déterminer quelle hypothèse est la bonne.

Un profil de concentration élémentaire a été réalisé le long d'un cylindre d'analyse traversant le précipité. La Figure 3-19 représente l'emplacement de la zone d'analyse (cylindre) traversant le précipité en bout de pointe.



Figure 3-19 : Localisation de la zone d'analyse du précipité. Les points bleus représentent les ions NbO2^{+/2+}

L'évolution des fractions d'ions zirconium (en orange), oxygène (en bleu sombre), niobium (en bleu clair), fer (en vert), OD⁺ (en rouge) et $O_2H_2^+/O_2D^+$ (en violet) le long de l'axe de cette zone d'analyse est présentée Figure 3-20.



Figure 3-20 : Profil d'évolution des concentrations en éléments O (en bleu sombre), Zr (en orange), Fe (en vert), Nb (en bleu clair), OD (en rouge) et O₂H₂/O₂D (en violet) selon l'axe d'un cylindre d'analyse traversant le précipité identifié sur la Figure 3-19. La zone colorée en bleu représente le précipité. La ligne pointillée horizontale correspond à la teneur en oxygène d'une zircone stæchiométrique

L'évolution des profils présentés précédemment confirme qu'il s'agit d'un précipité riche en niobium, plus pauvre en zirconium et plus riche en oxygène que la matrice de zircone. Il semblerait que seule la périphérie du précipité contienne du fer, cependant la plus faible teneur en fer dans le cœur du précipité pourrait provenir d'un effet de bord lors de l'analyse. Étant donné la très faible concentration en fer dans ce précipité (< 2 % at) et une teneur en niobium supérieure à celle en zirconium dans le précipité, il est probable que celui-ci soit un β -Nb oxydé.

La ligne pointillée horizontale, sur la Figure 3-20 représente ce que devrait être la teneur en oxygène si la zircone était stœchiométrique. Loin du précipité, la concentration en oxygène est à peu près égale à 66 %. A l'intérieur du précipité, cette valeur augmente pour atteindre environ 72 %. Le niobium existe sous deux degrés d'oxydation différents (+III et +V) alors que le zirconium est présent au degré d'oxydation +IV. L'augmentation de la teneur en oxygène dans le précipité relativement à celle dans la zircone tendrait à prouver que le niobium semble présent sous forme de Nb₂O₅ *i.e.* au degré d'oxydation +V. Ce résultat nécessiterait cependant d'être étayé et confirmé par des analyses supplémentaires.

Précipité n°2:

Le deuxième précipité analysé est présent au cœur d'une pointe prélevée sous la surface d'un oxyde de $M5_{Framatome}$ corrodé soixante jours en solution REP et ayant subi une exposition isotopique en eau lourde de quatre jours. Les localisations des ions OD⁺, Fe^{+/2+}, NbO₂^{+/2+} et H₂O₂⁺/DO₂⁺ dans cette pointe SAT sont présentées sur la Figure 3-21.



Figure 3-21 : Localisations des ions (a) OD^+ , (b) $Fe^{+/2+}$, (c) $NbO_2^{+/2+}$ et (d) $H_2O_2^+/DO_2^+$ dans une pointe SAT prélevée à 800 nm de la surface d'un oxyde de $M5_{Framatome}$ corrodé soixante jours en solution REP suivi d'une exposition isotopique de quatre jours

Cette fois-ci encore, le précipité semble riche en niobium et en fer et aucune co-localisation du deutérium sous forme OD^+ et du précipité n'est observée. Cependant, le précipité semble sur-concentré en ion $H_2O_2^+/DO_2^+$, ce qui n'a pas été observé dans le précipité n°1 présenté Figure 3-18.

Les profils d'évolution des fractions d'ions zirconium (en orange), oxygène (en bleu sombre), niobium (en bleu clair), fer (en vert), OD (en rouge) et O_2H_2/O_2D (en violet) ont été enregistrés à travers ce précipité. Ceux-ci sont présentés Figure 3-22.



Figure 3-22 : Profil d'évolution des fractions d'ions zirconium (en orange), oxygène (en bleu sombre), niobium (en bleu clair), fer (en vert), OD (en rouge) et O₂H₂/O₂D (en violet) selon l'axe d'une zone d'analyse traversant le précipité de la Figure 3-21.

Les profils des concentrations élémentaires à travers le précipité confirment qu'il s'agit bien d'un précipité riche en niobium et en fer. La valeur moyenne du rapport Nb/Fe dans le précipité est estimée à environ 2,4 ; ce qui est bien supérieur à ce qui a été observé pour le premier précipité. Bien qu'il soit relativement petit (quelques dizaines de nanomètres), la forte teneur en fer laisse penser qu'il s'agit d'une phase de Laves Zr(Fe,Nb)₂.

Aucune modification de la teneur en oxygène n'est observée entre le précipité et la matrice environnante. Le précipité est donc à l'état oxydé. Le fer, dont les degrés d'oxydation connus sont +II et +III, présent à une teneur non-négligeable devant celle du niobium, pourrait suffire à contrebalancer le degré d'oxydation +V du niobium, expliquant l'absence d'augmentation de la teneur en oxygène observée à travers le précipité n°1. Bilan des analyses par sonde atomique tomographique :

Les analyses de pointes prélevées dans l'oxyde de Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb (M5_{Framatome}) ont montré que :

- Le deutérium diffuse plus rapidement aux joints de grains que dans les grains qui constituent des courts-circuits de diffusion dans l'oxyde.
- Moins un alliage Zr-Nb contient du niobium et plus la quantité de deutérium présent au niveau des joints de grains est importante.
- Les deux types de sites d'interactions de l'hydrogène dans la zircone identifiés par TDS n'ont pas de lien, a priori, avec la localisation du deutérium aux joints de grains ou dans les grains. Les sites de type 1 sont majoritairement présents dans la partie externe de l'oxyde ; les sites de type 2 sont distribués de manière relativement homogène dans toute l'épaisseur de l'oxyde.
- Le niobium est probablement présent au degré d'oxydation +V lorsqu'il se trouve dans un β-Nb oxydé.

3.2 Influence du niobium ségrégé en surface sur la corrosion

Dans ses travaux de thèse, Bossis [31] a mis en évidence la ségrégation de niobium en surface d'échantillons de $M5_{Framatome}$ corrodés en vapeur d'eau (415 °C ; 10 MPa). Cette surconcentration en niobium à la surface de l'oxyde a aussi été observée par Dali [8] sur des alliages Zr-Nb (les mêmes que ceux étudiés dans la première partie de ce chapitre) lors de la corrosion en vapeur d'eau et en milieu REP (360 °C ; 18,7 MPa ; [Li] = 2 ppm ; [B] = 650 ppm). Il a par ailleurs mesuré par XPS (Spectroscopie de Photoélectrons par rayons X) que la quantité de niobium en surface de l'oxyde est croissante avec la teneur en niobium de l'alliage. Bisor [36] postule que la faible absorption d'hydrogène du $M5_{Framatome}$ pourrait s'expliquer par cette ségrégation, qui agirait comme catalyseur de la réaction de réduction-désorption du proton en dihydrogène, le niobium réduirait par ce biais la quantité d'hydrogène absorbé.

Afin de tester cette hypothèse, une ségrégation superficielle de niobium a été simulée par implantation ionique à basse énergie en surface d'oxydes d'alliages de zirconium ne contenant pas de niobium (du Zircaloy-4 et du zirconium presque pur). L'impact de cette implantation de niobium sur les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène lors d'essais de corrosion en milieu REP a été étudié pour une durée totale de corrosion de 100 jours après l'implantation. Des analyses SIMS, précédées d'un échange isotopique en eau lourde de six heures, ont été réalisées en complément pour évaluer l'effet du niobium en surface sur la diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde.

3.2.1 Caractérisation du dépôt niobium

Comme présenté dans le chapitre 2, les implantations de niobium ont été faites sur des échantillons de Zircaloy-4 et de zirconium presque pur (contenant 120 ppm massique de fer) préalablement corrodés dix jours en solution REP (360 °C ; 18,7 MPa ; [Li] = 2 ppm ; [B] = 1000 ppm). Deux états de surface des échantillons ont été étudiés : poli miroir et brut de laminage. Pour chaque état de surface, trois doses d'implantation ont été testées (voir chapitre 2) : 5, 10 et 20 at% de niobium. Des analyses XPS, réalisées par le Département de Physico-Chimie du CEA, ont permis de quantifier les quantités de niobium implanté dans les échantillons bruts de laminage. La quantification du niobium s'est faite en s'intéressant aux doublets 3d du niobium et du zirconium. La Figure 3-23 présente ces doublets pour des échantillons de Zircaloy-4 référence (c'est-à-dire sans implantation niobium) et de Zircaloy-4 ayant

subi une implantation de niobium (20 at%). Les deux pics correspondant au niobium (au degré d'oxydation + V) sont présents entre 205 et 210 eV.



Figure 3-23 : Spectres XPS des doublets 3d du zirconium et du niobium (a) d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé référence et (b) d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé ayant subi une implantation de niobium (20 at%)

Le Tableau 3.10 présente les résultats de la quantification par XPS du niobium implanté dans les couches d'oxydes de Zircaloy-4 ainsi que les quantités de niobium attendues.

$\frac{[Nb]}{[Nb] + [Zr]} théorique (at\%)$	5	10	20
$\frac{[Nb]}{[Nb] + [Zr]} mesurée (at\%)$	6	9	14

Tableau 3.10: Quantités théoriques de niobium implanté et quantités de niobium réelles, mesurées par XPS

Les différences constatées entre les concentrations attendues et les concentrations mesurées par XPS peuvent avoir plusieurs origines :

• Les quantités de niobium à implanter ont été calculées à partir de simulations d'implantations faites sur le logiciel SRIM (code TRIM). Ce code n'est cependant pas prévu pour travailler à des énergies d'implantation aussi basses que celle utilisée (300 eV). Les résultats des simulations (en particulier la profondeur d'implantation) ne sont donc pas entièrement fiables.

• Le faisceau X utilisé pour l'analyse XPS ne sonde la matière que sur une profondeur d'environ sept nanomètres. Par ailleurs, la contribution au signal analysé dépend de la profondeur des atomes émetteurs. Autrement dit, les atomes présents dans les premiers nanomètres de matière contribuent bien plus au signal global que les atomes présents plus en profondeur.

Bien que les concentrations en niobium mesurées par XPS ne correspondent pas exactement à ce qui était attendu, les différences sont suffisamment significatives entre les trois conditions d'implantation pour pouvoir observer un éventuel effet de la concentration en niobium en surface sur les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène.

3.2.2 Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde en fonction du dépôt Nb

Afin d'étudier l'impact du dépôt niobium sur la diffusion de l'hydrogène dans la zircone, les échantillons ont été soumis à une exposition isotopique de six heures en eau lourde (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm; [Li] = 2 ppm) juste après l'implantation avant d'être analysés par SIMS. La Figure 3-24 présente les profils de diffusion du deutérium obtenus pour les échantillons de Zircaloy-4 poli ayant été implantés par des ions niobium ainsi que les profils dans un échantillon de Zircaloy-4 référence et dans un échantillon de M5_{Framatome} (pour comparaison).



Figure 3-24 : Effet de l'implantation de niobium sur la diffusion du deutérium mesurée par SIMS dans des couches d'oxyde de Zircaloy-4 poli miroir, après 6h d'exposition isotopique en D₂O. Un échantillon de M5_{Framatome} a été analysé pour comparaison. Le trait pointillé noir représente l'interface oxyde-métal des échantillons de Zircaloy-4 et celui en violet l'interface oxyde-métal du M5_{Framatome}.

Il apparait sur la Figure 3-24 que sur les échantillons polis de Zircaloy-4, l'implantation de niobium induit une légère augmentation de la concentration superficielle en deutérium et de la teneur moyenne dans la couche. Cependant, pour l'implantation à 10 % de niobium, le profil de deutérium est très proche de la référence. Les profondeurs de pénétration du deutérium dans l'oxyde des échantillons implantés sont à peu près identiques à l'échantillon référence et ce quel que soit la dose. Pour l'échantillon de M5_{Framatome}, la diffusion s'étend sur une profondeur légèrement plus importante que les Zircaloy-4 implantés ou non. La concentration superficielle en deutérium est en revanche un peu plus faible que pour le Zircaloy-4.

Afin de s'assurer que le polissage miroir des échantillons avant corrosion n'ait pas modifié les propriétés de transport de la couche d'oxyde (pour rappel, le polissage a été effectué pour obtenir les meilleures conditions possibles pour l'analyse XPS), des analyses SIMS ont aussi été faites sur des échantillons bruts de laminage. Les profils SIMS obtenus sont présentés en Figure 3-25.



Figure 3-25 : Effet de l'implantation de niobium sur la diffusion du deutérium mesurée par SIMS dans des couches d'oxyde de Zircaloy-4 brut de laminage, après 6h d'exposition isotopique en D₂O. Un échantillon de M5_{Framatome} a été analysé pour comparaison. Le trait pointillé noir représente l'interface oxyde-métal des échantillons de Zirclaoy-4 et celui en violet l'interface oxyde-métal du M5_{Framatome}.

Sur les échantillons de Zircaloy-4 bruts de laminage, l'implantation de niobium en surface de l'oxyde n'a un effet que modéré sur la distribution du deutérium dans l'oxyde. Le dépôt niobium a certes provoqué une augmentation de la quantité de deutérium absorbé en surface des échantillons implantés, mais la profondeur de pénétration du deutérium dans l'oxyde n'est pas affectée par la présence de niobium en surface. La seconde conclusion qui peut être tirée de la Figure 3-25 est l'effet non négligeable du polissage avant oxydation. La concentration superficielle en deutérium est plus élevée (~ 50 %) sur l'ensemble des échantillons brut de laminage que sur les échantillons polis. Ceci est probablement dû au fait que sur les échantillons non-polis, la surface de l'oxyde est plus rugueuse ; l'aire réactionnelle d'absorption du deutérium est donc par conséquent plus importante. La profondeur de pénétration du deutérium dans l'oxyde est aussi proportionnellement (rapportée à l'épaisseur de la couche) plus importante dans les échantillons non-polis.

La Figure 3-26 représente les profils SIMS de diffusion du deutérium dans les couches d'oxydes formées sur du zirconium presque pur poli miroir référence et implanté à10 % en Nb. Comme pour le Zircaloy-4, l'implantation de niobium a eu lieu après 10 jours de corrosion en solution REP. Cependant, le zirconium pur s'oxydant plus vite que le Zircaloy-4 dans ces conditions, la couche d'oxyde formée est plus épaisse (Zr ref : $e_{ox} = 1,32 \ \mu m$; Zr implanté : $e_{ox} = 1,4 \ \mu m$).



Figure 3-26 : Effet de l'implantation de niobium sur la diffusion du deutérium mesurée par SIMS dans des couches d'oxyde formées sur zirconium pur poli miroir après six heures d'exposition isotopique en eau lourde. Le trait pointillé représente l'interface oxyde-métal.

Pour le zirconium presque pur, l'implantation de niobium dans la partie externe de l'oxyde ne semble pas avoir d'effet significatif sur la diffusion du deutérium. La concentration de surface et la profondeur de pénétration sont sensiblement identiques sur les deux échantillons et il n'y a guère que la concentration moyenne en deutérium dans l'oxyde qui semble être légèrement inférieure dans l'échantillon ayant subi une implantation de niobium.

3.2.3 Cinétiques de corrosion

Afin d'évaluer l'impact de l'implantation niobium sur la FHA des alliages de zirconium, les échantillons implantés ainsi que les références de Zircaloy-4 et de zirconium presque pur ont été corrodés cent jours supplémentaires en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm), accompagnés de l'alliage référence $M5_{Framatome}$. Les paragraphes suivants présentent les cinétiques d'oxydation et d'absorption d'hydrogène de l'ensemble des échantillons.

3.2.3.1 Cinétiques d'oxydation

La Figure 3-27 représente l'évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde des échantillons polis, lors de leur corrosion en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm).



Figure 3-27 : Évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde des échantillons polis de Zircaloy-4 référence, implantés avec des ions niobium et d'un échantillon M5_{Framatome} lors de la corrosion en solution REP (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm)

Comme attendu, l'échantillon de Zircaloy-4 référence s'oxyde moins vite en régime pré-transitoire que l'échantillon de $M5_{Framatome}$. Après un total de 110 jours de corrosion, l'épaisseur d'oxyde de ce dernier est 40 % plus élevée. La présence de niobium dès dix jours de corrosion sur les échantillons de Zircaloy-4 semble n'avoir qu'un effet limité sur la cinétique d'oxydation, les épaisseurs d'oxyde ne sont que très légèrement inférieures (< 10 %) à celle de l'échantillon référence. A noter que cet effet limité est indépendant de la quantité de niobium implanté.

L'évolution de l'épaisseur d'oxyde avec le temps de corrosion des échantillons non-polis est présentée Figure 3-28.



Figure 3-28 : Évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde des échantillons bruts de laminage de Zircaloy-4 référence, implantés avec des ions niobium et de M5_{Framatome} lors de la corrosion en solution REP (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm)

Contrairement au M5_{Framatome}, la cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 référence est influencée par l'état de surface initiale de l'échantillon. Un échantillon ayant une rugosité de surface plus élevée (échantillon brut de laminage) s'oxyde plus vite qu'un échantillon poli miroir. Cette différence s'explique probablement par une surface réactionnelle plus importante sur les échantillons non-polis. En conséquence, la différence de cinétique d'oxydation entre M5_{Framatome} et Zircaloy-4 est moins marquée entre les échantillons non-polis. Les échantillons de Zircaloy-4 ayant subi une implantation de niobium s'oxydent toujours légèrement moins vite que l'échantillon référence. A noter qu'entre 60 et 110 jours de corrosion, l'échantillon de Zircaloy-4 pour lequel la concentration en niobium est de 10 %, se démarque par une oxydation moins rapide. L'origine de ce phénomène est inexpliquée.

Le suivi de la cinétique d'oxydation des échantillons de zirconium quasi pur référence et ayant subi une implantation de niobium n'a pas pu être mené à terme. En effet, entre 10 et 30 jours de corrosion, une importante desquamation de l'oxyde a été observée pour l'ensemble des échantillons. Il n'a donc pas été possible d'évaluer l'effet de l'implantation niobium sur la cinétique d'oxydation du zirconium quasi pur.

3.2.3.2 Cinétiques de prises d'hydrogène en fonction du dépôt Nb

L'évolution de l'absorption d'hydrogène par unité de surface en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour les échantillons polis est représentée Figure 3-29. Seules l'absorption d'hydrogène et l'épaisseur d'oxyde formé après l'implantation ont été prises en compte. Étant donné que les échantillons absorbent relativement peu d'hydrogène, l'incertitude sur les mesures est de l'ordre de 30 % (50 % pour le M5_{Framatome}). En conséquence, il est très difficile de conclure quant à l'effet de l'implantation niobium sur l'absorption d'hydrogène du Zircaloy-4. Conformément aux données de la littérature, l'alliage M5_{Framatome} absorbe moins d'hydrogène que le Zircaloy-4.



Figure 3-29 : Évolution de l'absorption d'hydrogène par unité de surface avec l'épaisseur d'oxyde post-implantation des échantillons polis de Zircaloy-4 référence, implantés avec des ions niobium et de l'échantillon M5_{Framatome} lors de la corrosion en solution REP (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm)

Lorsque les échantillons n'ont pas été préalablement polis avant l'oxydation, l'effet de l'implantation de niobium sur l'absorption d'hydrogène est encore moins marqué. En effet, sur la Figure 3-30 (représentant l'évolution de l'absorption d'hydrogène en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour les échantillons bruts après l'implantation de niobium), il n'existe plus aucune différence significative de prise d'hydrogène entre les échantillons de Zircaloy-4, qu'ils aient subi une implantation de niobium ou non.



Figure 3-30 : Évolution de l'absorption d'hydrogène par unité de surface avec l'épaisseur d'oxyde post-implantation des échantillons bruts de laminage de Zircaloy-4 référence, implantés avec des ions niobium et de M5_{Framatome} lors de la corrosion en qolution REP (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm)

En revanche, la Figure 3-30 permet d'observer que l'état de surface des échantillons avant corrosion modifie de manière significative la quantité d'hydrogène absorbé par le Zirclaloy-4. Ici encore, la réduction de la surface réactionnelle liée au polissage, est probablement à l'origine d'une absorption d'hydrogène plus faible observée sur les échantillons polis. Le Tableau 3.11 présente la FHA de l'ensemble des alliages de cette étude (à l'exception du zirconium presque pur pour lequel elle n'est pas calculable) après 110 jours de corrosion en autoclave et ne prenant en compte que l'épaisseur d'oxyde et la prise d'hydrogène post-implantation.

FHA post-implantation de niobium (%)					
	Zy-4 référence	Zy-4 5 %	Zy-4 10 %	Zy-4 20 %	$M5_{Framatome}$
Échantillons polis	6,8 ± 0,9	9,0±0,6	7,3 ± 0,9	10,4 ± 0,8	5,8 ± 0,9
Échantillons non-polis	13,5 ± 0,8	14,0 ± 0,9	13,8 ± 1,0	14,5 ± 0,9	6,1 ± 1,1

 Tableau 3.11 : Fraction d'hydrogène absorbé après 110 jours de corrosion pour les échantillons de Zircaloy-4 référence, ayant subi une implantation de niobium en surface, de M5_{Framatome}, polis et non-polis

L'implantation de niobium à la surface de l'oxyde du Zircaloy-4 poli semble modifier la FHA de manière erratique. Celle de l'échantillon ayant une concentration en niobium de 10 % est presque inchangée, alors que la FHA des échantillons ayant une teneur en niobium superficielle de 5 et 20 % est légèrement augmentée par rapport au Zircaloy-4 référence (respectivement + 2,2 et +3,6 points). Dans le cas des échantillons non-polis, l'implantation de niobium n'a aucun effet significatif sur la FHA du Zircaloy-4.

Concernant l'état de surface, le polissage des échantillons avant corrosion semble modifier de manière importante la FHA du Zircaloy-4. Cette observation présage que la FHA du Zircaloy-4 est dépendante d'une réaction superficielle en pré-transition. Pour le $M5_{Framatome}$, la FHA est quasiment identique pour les échantillons polis et non-polis. En revanche, il semblerait que le polissage tende à hâter la transition cinétique de prise d'hydrogène. Alors que celle-ci intervient pour une épaisseur d'environ 3 µm pour des échantillons non-polis, elle apparaît après la formation de seulement 2,5 µm d'oxyde lorsque les échantillons de $M5_{Framatome}$ sont polis avant corrosion.

Cette étude a montré que la présence de niobium en surface de l'oxyde de Zircaloy-4 ne favorise pas la désorption de l'hydrogène et pourrait au contraire avoir tendance à l'augmenter très légèrement.

3.3 Bilan

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1 a mis en évidence que les alliages Zr-Nb s'oxydent moins vite et absorbent moins d'hydrogène que les alliages de la série des Zircaloy en situation de corrosion en conditions normales. L'objectif de cet axe d'étude de la thèse est de comprendre le rôle du niobium dans la faible prise d'hydrogène du M5_{Framatome}. Le niobium est présent sous trois formes dans l'oxyde de cet alliage : en solution solide, sous forme de précipités (principalement Zr(Nb,Fe)₂ et β -Nb) et ségrégé à la surface de l'oxyde. Deux études différentes ont été menées afin de comprendre d'une part le rôle du niobium en solution solide et d'autre part celui du niobium ségrégé en surface de l'oxyde.

3.3.1 Effet du niobium présent en volume

Pour étudier l'effet du niobium en solution solide sur la prise d'hydrogène, trois alliages, Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb et Zr-1Nb ($M5_{Framatome}$) ont été corrodés en autoclave pour une durée de 249 jours. L'alliage modèle Zr-0,2Nb a une teneur inférieure à la limite de solubilité du niobium (0,4%) dans la phase α du zirconium. L'alliage industriel, le $M5_{Framatome}$, a théoriquement autant de niobium en solution solide que l'alliage Zr-0,4Nb, mais un taux de précipités riches en Nb plus conséquent.

Après 249 jours de corrosion, il apparaît que la vitesse d'oxydation croît avec la teneur en niobium de l'alliage et non pas avec la teneur en niobium en solution solide. Alors que l'alliage Zr-0,4Nb semble toujours être dans la phase pré-transitoire du régime d'oxydation, les deux autres alliages semblent être passés en régime post-transitoire entre 203 et 249 jours de corrosion. En ce qui concerne la prise d'hydrogène, les deux alliages modèles étudiés en absorbent très peu pendant toute la durée de l'étude. Il semblerait que pour le Zr-0,2Nb et le Zr-0,4Nb, l'absorption d'hydrogène soit invariablement liée à l'oxydation ; ce qui se traduit par une fraction d'hydrogène absorbé très faible et très similaire (approximativement égale à 4%) pour les deux alliages indépendamment de la durée d'oxydation. La quantité de niobium en solution solide n'aurait, au vu des résultats de cette étude, donc pas d'impact sur la FHA des alliages Zr-Nb (pour [Nb] < 1 %).

L'évolution de la prise d'hydrogène du M5_{Framatome} est non monotone. Jusqu'à peu près 3 µm d'oxyde formé (96 jours de corrosion), l'absorption d'hydrogène est quasi-nulle et inférieure à celle des deux autres alliages. Passé cette épaisseur, une accélération de la prise d'hydrogène est observée. Celle-ci se traduit par une augmentation significative de l'absorption d'hydrogène et par une augmentation de la FHA globale atteignant 10% en fin d'expérience. Il a été montré dans cette étude, que passée cette accélération, la prise d'hydrogène est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde formée après cette accélération. Par conséquent, la FHA post-accélération (c'est-à-dire ne prenant en compte que l'absorption d'hydrogène et l'oxyde formé après l'accélération) est à peu près constante et égale à 20 %. Cette proportionnalité entre absorption d'hydrogène et formation d'oxyde ne semble pas modifiée par la transition cinétique d'oxydation observée pour une couche d'oxyde d'épaisseur supérieure à 4 μ m. A partir des résultats disponibles dans cette étude, il est difficile de savoir si les raisons de l'accélération de la prise d'hydrogène sont les mêmes que celles qui provoquent la transition cinétique en oxydation. Il se pourrait en effet, que dans les cas du M5_{Framatome}, l'accélération de prise d'hydrogène et la transition cinétique aient lieu de manière concomitante mais que les conséquences en terme de prise de masse et de teneur en hydrogène soient décalées dans le temps.

Afin d'étudier l'effet du niobium sur la diffusion de l'hydrogène, des analyses SIMS ont été réalisées sur l'oxyde des trois alliages ayant subi une exposition isotopique en eau lourde avant et après l'accélération en prise d'hydrogène constatée sur le M5_{Framatome}. Il a été observé que, quel que soit la durée de corrosion préalable à l'exposition en D₂O, la profondeur de pénétration du deutérium dans la zircone est croissante avec la teneur en niobium de l'alliage oxydé. Pour le M5_{Framatome}, passée l'accélération de prise d'hydrogène, la quantité de deutérium absorbé dans l'oxyde est bien supérieure à celle mesurée avant l'accélération (à temps d'exposition isotopique égal). L'hypothèse d'un contrôle cinétique par la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde sur la FHA du Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb a été invalidée et définitivement écartée. En effet, les mêmes modifications de profils de distribution du deutérium absorbé dans la zircone) pour les trois alliages étudiés entre 10 et 203 jours de corrosion. Et pourtant, l'accélération de prise d'hydrogène n'a été observée que pour le M5_{Framatome}. Si FHA et diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde était liées, alors cette accélération aurait dû être observée pour les trois alliages. Pour le M5_{Framatome}, de nouveaux éléments présentés dans le chapitre 4 permettront d'éclaircir ce point.

Une étude multi-échelle faisant appel à trois techniques d'analyse différentes (SIMS, TDS et SAT) a mis en évidence que, dans les alliages Zr-Nb étudiés, la diffusion de l'hydrogène (deutérium) dans l'oxyde est plus rapide au niveau des joints de grains. Les analyses TDS ont montré l'existence de deux types de sites d'interaction de H dans la couche d'oxyde. Toutefois, il a été montré qu'il n'existe pas de lien entre ces sites d'interaction et la présence de deutérium dans les grains et les joints de grains. Les sites d'interaction seraient plutôt répartis dans la zircone selon une distribution oxyde externe/oxyde interne.

Le rôle des précipités β -Nb et Zr(Fe,Nb)₂ dans la prise d'hydrogène des alliages Zr-Nb n'a pu être étudié qu'à travers les deux précédentes études. Le M5_{Framatome}, seul alliage à contenir une quantité nonnégligeable de précipités, est aussi le seul à avoir subi à la fois l'accélération de prise d'hydrogène et la transition cinétique. La prise d'hydrogène du M5_{Framatome} pourrait donc être liée à la présence de précipités.

3.3.2 Effet du niobium ségrégé en surface de l'oxyde

La surface d'échantillons de Zircaloy-4 et de zirconium pur pré-oxydés a été implantée avec des ions niobium afin de simuler la ségrégation de niobium observée sur les alliages Zr-Nb par Bossis [31] et Dali [8] et tester l'impact sur l'absorption de l'hydrogène. L'implantation de niobium a induit une légère augmentation de la concentration superficielle et de la teneur totale en deutérium dans l'oxyde.

Après implantation de niobium, les échantillons ont été corrodés en autoclave cent jours supplémentaires. Un suivi régulier de la cinétique d'oxydation et de l'absorption d'hydrogène a montré que l'implantation de niobium en surface des échantillons de Zircaloy-4 n'a un effet que marginal sur la corrosion de cet alliage. La FHA du Zircaloy-4 est légèrement plus élevée pour les échantillons polis ayant subi une implantation de niobium mais n'est pas modifié lorsque les échantillons de Zircaloy-4 n'ont pas été polis avant d'être corrodés.

A noter qu'un effet de l'état de surface initial des échantillons sur les cinétiques de corrosion (oxydation et prise d'hydrogène) a été mis en évidence pour le régime pré-transitoire d'oxydation.

En définitive, si le $M5_{Framatome}$ absorbe moins d'hydrogène et s'oxyde moins vite que le Zircaloy-4, ce n'est pas le niobium ségrégé en surface de l'oxyde qui en est responsable.

4 Chapitre 4 – Influence de l'irradiation aux ions sur la FHA du M5_{Framatome} Avant de présenter les résultats obtenus pour cet axe d'étude, les résultats de la littérature (présentés dans le chapitre 1) ainsi que les objectifs de ce chapitre, sont rappelés.

Il existe très peu de données dans la littérature concernant l'effet de l'irradiation aux ions sur la prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$. La seule étude publiée existante est la thèse de Verlet [62] dans laquelle est étudié l'effet de l'irradiation aux ions sur la cinétique d'oxydation en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm) du Zircaloy-4 et du $M5_{Framatome}$. Il a montré en régime pré-transitoire que, contrairement au Zircaloy-4, la vitesse d'oxydation du $M5_{Framatome}$ diminue après une irradiation aux ions hélium, d'échantillons pré-oxydés 20 jours. Ce ralentissement de la vitesse d'oxydation semble s'accompagner d'une diminution de la vitesse de prise d'hydrogène. La FHA de l'échantillon est, 110 jours après l'irradiation, de seulement 2% quand celle d'un échantillon non irradié est de 10%. Des expositions isotopiques en eau lourde suivies d'analyses SIMS ont montré que la profondeur de pénétration de l'hydrogène dans l'oxyde est plus faible sur échantillons irradiés.

A noter que la diminution de la vitesse de prise d'hydrogène sous-irradiation n'a pu être constatée qu'à partir d'un seul point de mesure. A l'issue des travaux de Verlet, il est donc difficile de conclure de manière certaine quant à l'effet de l'irradiation aux ions sur la FHA du M5_{Framatome} en régime de corrosion pré-transitoire. Par ailleurs, il n'existe aucune donnée publiée sur l'effet de l'irradiation aux ions en régime d'oxydation post-transitoire.

Les objectifs de ce chapitre sont donc doubles :

- Confirmer ou infirmer la diminution de la prise d'hydrogène et de la FHA du M5_{Framatome} en régime pré-transitoire lorsque celui-ci est irradié aux ions.
- Étudier l'effet de l'irradiation aux ions du M5_{Framatome} en régime d'oxydation post-transitoire sur sa prise d'hydrogène, sa cinétique d'oxydation et *in fine* sa FHA.

4.1 Effet de l'irradiation aux ions en régime pré-transitoire

En réacteur, les gaines sont soumises à une irradiation continue de neutrons. Ces irradiations affectent à la fois les couches d'oxyde développées sur les gaines et le cœur métallique de celles-ci, induisant la création de défauts d'irradiation dans chacun des matériaux. Ces défauts d'irradiation, qu'ils soient situés dans l'oxyde et/ou dans l'alliage, peuvent jouer un rôle dans les mécanismes et les cinétiques d'oxydation ou/et de prise d'hydrogène de la gaine. Compte tenu des contraintes induites par l'étude des matériaux actifs, il a été choisi de simuler l'irradiation continue aux neutrons par des irradiations ioniques séquentielles, à des niveaux d'endommagement nucléaires du même ordre de grandeur que ceux obtenus en REP pour de faibles épaisseurs d'oxyde. De plus, afin de décorréler l'effet des défauts d'irradiation

dans la couche d'oxyde de ceux dans l'alliage sur les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène, deux conditions d'irradiation aux ions ont été réalisées (cf. chapitre 2 paragraphe 2.1.2). Dans un cas, pour créer des défauts d'irradiation uniquement dans la couche d'oxyde et dans l'autre cas, pour créer des défauts dans toute la couche d'oxyde et une partie de l'alliage sous-jacent. En comparant les cinétiques de corrosion de ces deux séries d'échantillons à des échantillons de référence (non irradiés), l'objectif est de distinguer les effets de l'irradiation de l'oxyde d'une part, et du métal sous-jacent d'autre part sur les vitesses d'oxydation et de prise d'hydrogène. Les énergies choisies ainsi que l'ensemble des conditions de l'étude, conditions de corrosion et analyses, sont détaillées dans le paragraphe 2.1.2 du chapitre 2.

Les échantillons étudiés dans ce travail ont été irradiés périodiquement tous les cinquante jours de corrosion afin d'entretenir la présence de défauts d'irradiation. La première série d'irradiations a été réalisée sur des échantillons corrodés 11 jours en autoclave, les deux suivantes ont été effectuées après 64 puis 111 jours de corrosion. L'énergie et la fluence des ions ont dû être adaptées pour prendre en compte l'évolution de l'épaisseur des couches d'oxydes formées et endommager l'oxyde à hauteur de 0,3 dpa. La nature des ions utilisés est la même pour chaque étude : zirconium pour irradier uniquement l'oxyde, hélium pour irradier l'oxyde et le métal sous-jacent. A chaque fois, les deux faces des échantillons ont été irradiées afin de s'affranchir de la difficulté d'analyse des données liées à l'inhomogénéité du matériau. A noter que jusqu'à la fin de ce chapitre, chaque étude sera nommée selon la nature de l'ion ayant servi à l'irradiation.

4.1.1 Cinétiques de corrosion

L'étude de l'effet de l'irradiation aux ions sur les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène a été réalisée grâce à des essais de corrosion en autoclave statique dans un milieu régulièrement renouvelé, représentatif du cœur des REP (eau liquide ; $360 \degree C$; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm).

4.1.1.1 Cinétiques d'oxydation

L'évolution temporelle de l'épaisseur de la couche d'oxyde développée sur les échantillons a été déduite de mesures de prise de masse régulières pour les trois séries d'échantillons étudiées (irradié zirconium, irradié hélium, non-irradié), comme défini dans le paragraphe 3.3 du chapitre 2. Les cinétiques d'oxydation de ces trois séries d'échantillons sont représentées Figure 4-1.


Figure 4-1: Évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde pour les échantillons irradiés Zr (vert), irradié hélium (rouge) et non irradié (bleu) lors de la corrosion en milieu REP. Les traits pointillés verticaux représentent les moments où ont eu lieu les trois séries d'irradiations

L'irradiation de la couche d'oxyde et du métal sous-jacent diminue la vitesse d'oxydation moyenne du M5_{Framatome}. Cette diminution est observée dès la première série d'irradiation (à 11 jours) et est maintenue tout au long de cette étude. Verlet [62] avait observé la même tendance pour des échantillons irradiés une seule fois aux ions hélium après 20 jours d'oxydation. Lorsque seule la couche d'oxyde est irradiée (irradiation aux ions zirconium), une diminution de la vitesse d'oxydation d'amplitude comparable à celle des échantillons irradiés hélium est observée, ce qui signifie que l'irradiation de l'oxyde prévaut en terme d'impact cinétique par rapport à l'effet de l'irradiation du métal. En d'autres termes, les défauts d'irradiation dans l'oxyde perdurent dans le temps et provoquent la diminution de la vitesse d'oxydation. A noter qu'il est possible qu'ils soient rapidement recuits à 360°C, d'où l'absence d'impact.

Quelles que soient les conditions d'irradiations étudiées, les cinétiques d'oxydation semblent suivre une loi de type puissance $e_{ox} = kt^n$ et aucun des échantillons n'a subi de transition cinétique. Les coefficients k et n estimés à partir des courbes présentées Figure 4-1, ainsi que le coefficient de détermination R² sont présentés dans le Tableau 4.1.

	k	n	R²
Non-irradié	0,34	0,46	0,9972
Irradiation Zr	0,44	0,34	0,9987
Irradiation He	0,51	0,32	0,9996

Tableau 4.1 : Estimation des coefficients k et n pour les échantillons irradiés Zr, He et non-irradié pour des durées de corrosion inférieure ou égale à 160 jours. Le coefficient de détermination R² est présenté en dernière colonne

L'irradiation aux ions semble avoir pour effet d'écarter la cinétique d'oxydation du $M5_{Framatome}$ de la loi parabolique (diminution de l'exposant *n*). Par ailleurs, il est à noter que les paramètres de la loi subparaboliques obtenus pour les échantillons non-irradiés dans cette étude sont très proches de ceux qui avaient été déterminés pour les échantillons de $M5_{Framatome}$ dans le cadre de l'étude du chapitre 3, ce qui témoigne d'une bonne reproductibilité des essais de corrosion.

Il n'aura pas échappé au lecteur, qu'aucune valeur d'épaisseur d'oxyde, pour une durée de corrosion de 160 jours, n'est donnée pour l'échantillon ayant été irradié aux ions hélium. Entre les mesures de prise de masse réalisées à 111 et 160 jours de corrosion, une desquamation partielle de la couche d'oxyde a été observée sur l'intégralité de la surface de cet échantillon. Par conséquent, il n'a pas été possible de calculer l'épaisseur d'oxyde formée en surface de cet échantillon en fin d'étude. La raison exacte de cette desquamation reste à déterminer. Les hypothèses sont une fragilisation par l'implantation d'hélium ou par un taux de dommage cumulé dans le métal localement élevé.

Les simulations réalisées avec le logiciel SRIM, montrent que les fluences nécessaires à l'obtention de l'endommagement cible (0,3 dpa dans l'oxyde), impliquent l'implantation d'une quantité importante d'hélium dans le métal. Un exemple de profils d'endommagement et de concentration d'ions hélium implantés sont présentés Figure 4-2 pour l'irradiation qui a eu lieu après 11 jours de corrosion.



Figure 4-2: Profil d'endommagement (rouge) et de concentration d'ions implantés (noir) dans la couche d'oxyde (d'épaisseur 1 μm) et dans le métal sous-jacent pour une irradiation aux ions He 1,5 MeV (3x10¹⁷ ions.cm⁻²). Le trait pointillé représente l'interface oxyde-métal

Au pic d'implantation, à environ 3,2 μ m de la surface de l'échantillon, la concentration atomique en hélium atteint 18 % selon les simulations SRIM. Des observations MET réalisées à l'emplacement de ce pic d'implantation montre l'existence de ce qui semble être des bulles d'hélium en concentration importante (voir Figure 4-3).



Figure 4-3 : Observation par microscopie électronique en transmission de bulles d'hélium (nanocavités claires entre les traits pointillés) au niveau du pic d'implantation (vers 3 µm de la surface) dans une lame mince de M5_{Framatome} préoxydé 11 jours en autoclave, puis implanté aux ions He. La flèche indique la direction vers la surface.

Même si l'énergie des ions hélium a été choisie suffisamment importante pour que le front d'oxydation n'atteigne jamais le pic d'implantation pendant toute la durée de l'étude, il n'est pas impossible que l'hélium ait migré vers l'interface oxyde-métal sous l'effet de la température lors des étapes de corrosion en autoclave, ou ait durci le métal [99,100], fragilisant ainsi l'interface oxyde/métal.

Concernant un effet potentiel du taux de dommage dans le métal, les simulations SRIM (Figure 4-2) montrent que l'endommagement atteint des valeurs très élevées (jusqu'à 19 dpa). Cependant, la partie du métal ayant été oxydée pendant les 160 jours de corrosion n'a été endommagée qu'à hauteur de 6,6 dpa (le pic de dommages à 19 dpa se situant plus profondément dans le métal). Cette valeur maximale d'endommagement étant comparable à ce que peuvent subir les gaines en réacteur, et étant donné qu'aucune desquamation de l'oxyde n'est observée sur celles-ci en REP, il est donc peu probable que ce soit le fort niveau d'endommagement qui ait provoqué la desquamation de l'échantillon. Il a été choisi de ne pas investiguer davantage les raisons de cette desquamation.

Bilan du suivi de la cinétique d'oxydation sous irradiation:

Les essais de corrosion en autoclave en solution REP ont montré que :

- L'irradiation aux ions induit une diminution de la vitesse d'oxydation du M5_{Framatome}.
- L'amplitude de cette diminution est la même que les échantillons aient subi une irradiation de l'oxyde et du métal ou de l'oxyde uniquement. C'est donc très certainement les dommages d'irradiation dans l'oxyde qui provoquent la diminution de la vitesse d'oxydation.
- Après 160 jours de corrosion, aucun des échantillons n'a changé de régime cinétique.

4.1.1.2 Cinétiques de prise d'hydrogène

La teneur en hydrogène des échantillons non-irradiés, irradié Zr et irradié He en fonction de la durée de corrosion en autoclave est présentée Figure 4-4. La méthode de mesure est définie dans le paragraphe 3.4 du chapitre 2.



Figure 4-4 : Évolution temporelle de la teneur en hydrogène pour les échantillons irradiés Zr (vert), He (rouge) et non-irradié (bleu) lors de la corrosion en autoclave. Les traits pointillés représentent les trois étapes d'irradiation.

Il apparait sur la figure ci-dessus que quelles que soient les conditions d'irradiations considérées, la teneur en hydrogène des échantillons varie peu jusqu'à 64 jours de corrosion (comme cela avait été le cas dans l'étude présentée dans le chapitre 3). Les variations mesurées avant 64 jours sont très certainement liées à la dispersion des concentrations résultant de l'hétérogénéité de la teneur initiale en

hydrogène des échantillons étudiés (voir chapitre 2). Après 64 jours de corrosion en autoclave, la teneur en hydrogène commence à augmenter de manière importante pour l'échantillon non-irradié et pour celui irradié hélium alors que celle de l'échantillon irradié zirconium n'augmente que très modérément. Précisons que la mesure de la teneur en hydrogène après 160 jours de corrosion pour l'échantillon irradié hélium a été réalisée sur un échantillon desquamé. Étant donné la quantité négligeable d'hydrogène dans l'oxyde (~ 5 %) [36] par rapport à celle absorbée par le métal, il est peu probable qu'une mesure obtenue sur un échantillon intègre aurait été différente de celle présentée Figure 4-4.

La FHA a été calculée après 111 jours de corrosion (dernière durée d'oxydation pour laquelle tous les échantillons sont intègres) et 160 jours de corrosion. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 4.2.

	Irradié Zr	Irradié He	Non-irradié
FHA après 111 jours (%)	< limite de détection	5,7 ± 1,3	2,7 ± 0,7
FHA après 160 jours (%)	2 ± 0,9	Non mesurable	4 ± 0,8

Tableau 4.2 : FHA calculée après 111 et 160 jours de corrosion en autoclave pour les échantillons irradiés Zr, He et non irradiés

Que l'on considère l'évolution de la teneur en hydrogène ou la FHA calculée à l'issue de cette étude, les différences observées entre échantillons irradiés et échantillon non-irradié sont trop faibles pour conclure quant à l'effet de l'irradiation aux ions sur la FHA du M5_{Framatome} en régime d'oxydation pré-transitoire. Le M5_{Framatome} absorbe en effet trop peu d'hydrogène en pré-transition pour que la technique de mesure de la teneur en hydrogène employée permette d'observer une baisse ou une hausse significative de l'absorption d'hydrogène consécutivement à l'irradiation aux ions de l'oxyde ou de l'oxyde et du métal.

Bilan du suivi de la cinétique de prise d'hydrogène :

Les dosages réguliers de la teneur en hydrogène au cours des essais de corrosion ont montré que :

- Jusqu'à 64 jours de corrosion, l'ensemble des échantillons absorbent très peu d'hydrogène
- A partir de 64 jours de corrosion, les échantillons non-irradiés et ceux ayant été irradiés aux ions hélium voient leurs teneurs en hydrogène augmenter alors que celle des échantillons irradiés aux ions zirconium augmente bien plus lentement.
- Après 160 jours de corrosion, la FHA des échantillons irradiés aux ions zirconium est deux fois plus faible (2 ± 0,9) que celle des échantillons non-irradiés (4 ± 0,8). La FHA des échantillons irradiés aux ions hélium n'a pas pu être calculée.
- Cependant, les quantités d'hydrogène absorbées par les échantillons sont trop faibles pour conclure de manière certaine à un effet de l'irradiation aux ions sur la prise d'hydrogène et la FHA du M5_{Framatome}.

Etant donné la difficulté à quantifier la faible teneur en hydrogène dans le M5_{Framatome} oxydé en phase pré-transitoire, l'effet de l'irradiation sur la prise de H sera étudiée dans le paragraphe 4.1.2 par le suivi des propriétés de transport de l'hydrogène dans la couche d'oxyde en fonction de l'irradiation.

4.1.2 Caractérisations des couches d'oxyde

4.1.2.1 Suivi des défauts d'irradiation par spectroscopie Raman

Dans la littérature [62,101–103] il a été mis en évidence qu'après irradiation aux ions de la couche de zircone, trois bandes supplémentaires (259, 570 et 712 cm⁻¹) sont observées en spectroscopie Raman. Les auteurs attribuent l'existence de ces bandes à la présence de défauts induits par l'irradiation. La nature exacte de ces défauts n'a pu être établie, même si certains auteurs suggèrent des défauts de type lacunaire dans le sous-réseau d'oxygène [103–105].

L'évolution de ces bandes Raman est utilisée dans le cadre de cette étude pour observer la formation des défauts d'irradiation dans la couche d'oxyde et leur stabilité sous recuit. Aucune quantification des défauts d'irradiation ne sera faite dans cette étude, ces analyses demeurent qualitatives.

Des analyses Raman ont été réalisées avant et après chaque irradiation à la fois sur les échantillons irradiés hélium et sur les échantillons irradiés zirconium. La Figure 4-5 présente un exemple de spectres Raman réalisés après la troisième irradiation aux ions à 111 jours de corrosion. A noter que pour chaque

échantillon analysé, cinq spectres Raman sont acquis afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des analyses.



Figure 4-5 : Spectres Raman des échantillons irradiés Zr (vert), He (rouge) et de l'échantillon non-irradié (bleu), corrodés 111 jours en autoclave ; correspondance des bandes Raman avec les phases de la zircone. Les spectres ont été réalisés immédiatement après la troisième irradiation. Les flèches bleues indiquent les bandes Raman associées aux défauts d'irradiation (259, 570 et 712 cm⁻¹)

L'irradiation aux ions d'échantillons de M5_{Framatome} oxydés s'accompagne de l'apparition de bandes Raman supplémentaires à 259, 570 et 712 cm⁻¹, comme rapporté dans la littérature [62,101–103]. En comparant les spectres Raman des échantillons irradiés Zr et irradiés He, il apparaît que l'intensité relative des bandes de défauts est bien plus importante pour les échantillons irradiés aux ions hélium bien que le niveau d'endommagement dans l'oxyde soit théoriquement similaire et de l'ordre de 0,3 dpa. Les métaux n'émettant aucun signal Raman, les différences observées entre les deux types d'irradiations ne peuvent être expliquées par la présence de défauts d'irradiation dans le métal sous-jacent.

Comme mentionné précédemment, la nature exacte des défauts associés à la présence de ces bandes Raman supplémentaires n'a pas été identifiée. Cependant, une hypothèse permettant d'expliquer la différence observée entre les spectres Raman des échantillons irradiés Zr et irradiés He pourrait provenir de la nature des interactions entre l'ion incident et la zircone. Alors qu'un ion léger comme l'hélium va principalement transmettre son énergie par interactions électroniques, un ion lourd comme le zirconium va majoritairement transmettre son énergie à la zircone par interactions nucléaires. La compréhension des différences observées sur les spectres Raman entre les deux types d'irradiation n'a pas été davantage investiguée dans la suite de la thèse.

Évolution des spectres Raman des échantillons irradiés zirconium

L'évolution des spectres Raman en fonction du temps de corrosion et du nombre d'irradiation pour les échantillons irradiés Zr est présentée Figure 4-6.



Figure 4-6 : Évolution des spectres Raman pour les échantillons irradiés aux ions zirconium en fonction de la durée de corrosion et du nombre d'irradiations subies. Les traits pointillés verticaux représentent l'emplacement des bandes de défauts

L'évolution des spectres Raman au cours du temps de corrosion et des irradiations successives montrent plusieurs choses :

- L'irradiation aux ions zirconium a tendance à élargir certaines bandes Raman associées à la phase monoclinique de la zircone (178, 188, 619 et 636 cm⁻¹). Cet élargissement a été interprété par Verlet [62] et Miro *et al.* [106] comme un témoin du désordre provoqué par l'irradiation aux ions.
- Après chaque période de corrosion en autoclave suivant une irradiation (courbes orange et violette sur la Figure 4-6), l'intensité des bandes associées aux défauts d'irradiation diminue, voire devient nulle (courbe violette). Cette diminution, déjà observé par Verlet [62], peut être interprétée comme un possible recuit thermique des défauts d'irradiation (justifiant la nécessité de ré-irradier régulièrement les échantillons).

Évolution des spectres Raman des échantillons irradiés hélium

L'évolution des spectres Raman en fonction du temps de corrosion et du nombre d'irradiation pour les échantillons irradiés He est présenté Figure 4-7.



Figure 4-7 : Évolution des spectres Raman pour les échantillons irradiés aux ions hélium en fonction de la durée de corrosion et du nombre d'irradiations subies. Les traits pointillés verticaux représentent l'emplacement des bandes de défauts

Les observations faites sur l'évolution des spectres Raman sur les échantillons irradiés He sont très semblables à celles faites auparavant sur les échantillons irradiés Zr. Il est néanmoins possible de distinguer quelques différences. Pour les échantillons irradiés He, la restauration des défauts d'irradiations sous l'effet de la température semble beaucoup moins rapide : l'intensité des bandes Raman associées aux défauts d'irradiation diminue en effet de manière moins importante lorsque les échantillons irradiés sont corrodés en autoclave (courbes orange et violettes) comparativement aux irradiations Zr. L'élargissement des bandes Raman associées à la zircone monoclinique est bien plus marqué sur les échantillons irradiés He (voir Figure 4-5). Cet élargissement des bandes est si important, qu'après 111 jours de corrosion et trois irradiations, seuls trois « massifs » de bandes Raman (hors bandes associées aux défauts) persistent dans les spectres correspondant.

Afin de s'assurer que les évolutions observées sur les deux figures précédentes soient provoquées par l'irradiation et le recuit thermique des défauts d'irradiations, et non par une évolution « normale » de la microstructure de la couche d'oxyde avec le temps de corrosion, des analyses Raman ont été réalisés sur des échantillons non-irradiés pour différentes épaisseurs d'oxyde. Les spectres obtenus, réalisés après

11, 64 et 111 jours de corrosion (soit des épaisseurs d'oxyde respectivement égales à 1 ; 2,5 et 3,2 μ m) sont présentés sur la Figure 4-8.



Figure 4-8 : Évolution des spectres Raman avec le temps de corrosion pour des échantillons de M5_{Framatome} non-irradiés

Il apparait sur la figure ci-dessus que les spectres Raman réalisés sur matériau non-irradié n'évoluent que de manière très marginale avec l'épaisseur d'oxyde ; tous les pics correspondant à la zircone monoclinique sont présents quelle que soit l'épaisseur d'oxyde. Les légères différences d'intensités observées entre les profils sont dues à une variabilité liée à l'analyse plutôt qu'aux échantillons. En effet, les analyses ont été réalisées à plusieurs mois d'intervalles et la puissance du laser utilisé peut varier dans le temps. Néanmoins, l'intensité relative des pics (les uns par rapport aux autres), ne semble pas évoluer avec l'épaisseur d'oxyde. Les variations sur les spectres Raman observées sur les Figure 4-6 et Figure 4-7, sont donc très certainement dues à l'irradiation aux ions (et au recuit thermique des défauts) plutôt qu'à l'évolution naturelle de la microstructure de l'oxyde.

Bilan des analyses Raman :

Des analyses Raman effectuées pour différents temps de corrosion ont montrées que :

- L'irradiation aux ions (He et Zr) provoque l'apparition de bandes Raman associées aux défauts d'irradiation.
- Lorsque les échantillons irradiés sont corrodés en autoclave, l'intensité des bandes associées aux défauts d'irradiation diminuent significativement. Ce phénomène a été interprété comme un recuit thermique partiel (irradiation He) ou total (irradiation Zr) des défauts d'irradiation détectés par Raman.

4.1.2.2 Diffusion de l'hydrogène dans la zircone

Dans l'étude présentée dans le chapitre 3, les hypothèses selon lesquelles la prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$ est limitée soit par la diffusion de celui-ci dans la couche d'oxyde, soit par son absorption dans la zircone à la surface de l'oxyde n'ont pu être ni confirmées, ni infirmées. Afin d'étudier si la prise d'hydrogène légèrement plus faible sur matériau irradié peut s'expliquer par des modifications des propriétés de transport ou d'absorption de la couche d'oxyde, des analyses SIMS précédées d'expositions isotopiques en eau lourde (D₂O liquide ; 360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm) d'une durée de 6 heures ont été réalisées. Les conditions d'exposition isotopique (chimie, température, pression et durée) sont identiques pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre. Ces analyses ont été réalisées : (i) immédiatement après irradiation, et (ii) après 50 jours de corrosion en autoclave après irradiation.

Effet du type d'irradiation

La Figure 4-9 présente les profils SIMS obtenus après corrosion en autoclave de 64 jours pour l'échantillon non-irradié et 111 jours pour les échantillons irradiés Zr et He. Les durées de corrosion entre matériaux irradié et matériau non-irradié ont été choisies afin de réaliser les analyses SIMS sur des couches d'oxyde d'épaisseurs comparables (2,5 μ m pour non-irradié ; 2,3 μ m pour irradié Zr et 2,4 μ m pour irradié He).



Figure 4-9 : Profils de distribution du deutérium, introduit au cours d'une exposition isotopique en eau lourde de 6 heures, dans la couche d'oxyde formée sur des échantillons en M5_{Framatome} non-irradié et corrodé 64 jours (courbe bleue), et irradié Zr (courbe verte) et He (courbe rouge) corrodé 111 jours. Les traits pointillés représentent les interfaces oxyde-métal

Il apparait clairement que l'irradiation aux ions a un effet important sur la diffusion du deutérium dans l'oxyde. Quel que soit le type d'ions utilisés pour l'irradiation, la concentration en deutérium dans l'oxyde est plus élevée en surface après irradiation, elle l'est d'autant plus après irradiation aux ions Zr. A l'inverse, le deutérium diffuse moins profondément dans une zircone irradiée que dans une zircone non-irradiée, cet effet est d'autant plus marqué après irradiation He. Au vu de ces résultats, il semblerait que le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans la zircone (proportionnel au carré de la profondeur de pénétration) est plus faible sur matériau irradié. Cette observation est compatible avec une limitation de la prise d'hydrogène du M5_{Framatome} par la diffusion dans l'oxyde.

La quantité de deutérium absorbé dans la couche d'oxyde pendant les six heures d'exposition isotopique a été estimée par calcul de l'aire sous les profils. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.3.

Type d'irradiation	Non-irradié	Irradié Zr	Irradié He
Quantité de deutérium dans la couche d'oxyde (u.a.)	58,5	154,6	42,7

 Tableau 4.3 : Quantité de deutérium absorbé dans la couche d'oxyde en fonction du type d'irradiation pour une exposition isotopique en eau lourde de six heures.

L'irradiation aux ions a un effet nettement différent selon le type d'ion utilisé sur la quantité de deutérium ayant pénétré dans la couche d'oxyde pendant les six heures d'exposition isotopique. Alors que pour l'irradiation aux ions hélium, cette quantité diminue par rapport au non-irradié, l'irradiation aux ions zirconium augmente de manière importante la quantité de deutérium pénétrant dans la couche d'oxyde. L'irradiation aux ions diminuant la vitesse d'oxydation du M5_{Framatome} avec la même amplitude pour l'irradiation Zr et pour l'irradiation He, la quantité de deutérium produite par la dissociation de la molécule d'eau est la même pour les deux types d'irradiation. Par conséquent, les résultats présentés dans le Tableau 4.3 montrent que l'irradiation aux ions hélium diminue la vitesse d'absorption d'hydrogène moyenne dans l'oxyde alors que l'irradiation aux ions zirconium l'augmente.

Effet de la température sur la stabilité des défauts d'irradiation

Afin de déterminer si la possible restauration thermique des défauts identifiés plus haut par spectroscopie Raman modifie la diffusion de l'hydrogène dans la zircone, des analyses SIMS (précédées d'un échange isotopique en eau lourde de six heures) ont été réalisées après 111 jours de corrosion avant et après la troisième irradiation aux ions Zr (Figure 1-10) et la troisième irradiation aux ions He (Figure 1-11). Elles sont comparées au profil SIMS réalisé dans une couche d'oxyde non-irradiée formée après 64 jours de corrosion, d'épaisseur similaire aux échantillons irradiés.



Figure 4-10 : Profils SIMS de distribution du deutérium dans l'oxyde présentant l'effet de 47 jours de corrosion en autoclave après irradiation Zr. Exposition isotopique de six heures. Les traits pointillés représentent l'interface oxyde-métal

La Figure 4-10 met en évidence une différence importante de profils de diffusion du deutérium entre un échantillon fraichement irradié aux ions zirconium (courbe verte) et un échantillon réoxydé 47 jours après irradiation (courbe noire). Le profil obtenu après « recuit thermique » est en effet semblable à celui obtenu sur matériau non-irradié. Les 47 jours de corrosion en autoclave ont donc suffi à restaurer les défauts d'irradiation régissant la diffusion du deutérium. Ce résultat est cohérent avec la disparition des bandes Raman associées aux défauts d'irradiation observées entre 64 et 111 jours de corrosion (Figure 4-6).



Figure 4-11: Profils SIMS de distribution du deutérium dans l'oxyde présentant l'effet de 47 jours de corrosion en autoclave après irradiation He. Exposition isotopique de six heures. Les traits pointillés représentent l'interface oxyde-métal

Comme pour les irradiations aux ions Zr, la Figure 1-11 montre que le profil du deutérium obtenu sur l'échantillon irradié aux ions hélium et réoxydé 47 jours est confondu avec celui du matériau non-irradié. Les défauts d'irradiation interagissant avec l'absorption de D semblent avoir été annihilés après 47 jours de réoxydation sans pour autant que les bandes Raman associées aux défauts d'irradiation aient disparues (Figure 4-7). Par conséquent, il est difficile de trouver un lien direct entre les défauts d'irradiation identifiés par Raman et les propriétés de transport de l'hydrogène dans l'oxyde.

Effet de la dose cumulée

Bien qu'il semblerait qu'une cinquantaine de jours de corrosion suffise à annihiler tout effet de l'irradiation aux ions sur les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde, l'impact de l'accumulation de dose d'irradiation a été étudié par SIMS. Un échantillon de M5_{Framatome} n'ayant jamais été irradié auparavant a été irradié aux ions hélium après 111 jours de corrosion dans les mêmes conditions (énergie et dose) que les échantillons ayant subi *in fine* trois irradiations (à 11, 64 et 111 jours de corrosion). Après cette irradiation, l'échantillon a subi une exposition isotopique de six heures en eau lourde. Le profil de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde de cet échantillon ainsi que celui de l'échantillon ayant été irradié trois fois sont présentés Figure 4-12.



Figure 4-12 : Effet de la dose d'irradiation (aux ions hélium) cumulée sur les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde formé après 111 jours de corrosion en solution REP. Exposition isotopique en eau lourde de six heures. Les interfaces oxydemétal sont hors-échelle

Les profils présentés Figure 4-12 semblent montrer que la dose cumulée d'irradiation a un léger impact sur l'absorption du deutérium dans la couche d'oxyde. L'échantillon ayant subi une dose cumulée de 0,9 dpa dans l'oxyde (3 irradiations de 0,3 dpa) absorbe plus de deutérium dans sa couche de zircone que l'échantillon n'ayant été irradié qu'une fois. Pour rappel, l'oxydation du zirconium se faisant par croissance interne (diffusion des anions), la partie de l'oxyde dans laquelle a diffusé le deutérium est celle ayant cumulé les trois doses d'irradiation (au contraire de la partie interne de la couche).

Le deutérium est présent en quantité plus importante en surface de l'oxyde et il pénètre plus profondément dans l'échantillon ayant été irradié trois fois. Les épaisseurs d'oxyde des deux échantillons étant différentes (3,15 µm pour l'échantillon irradié une fois ; 2,3 µm pour l'échantillon irradié une fois), il n'est pas impossible que les différences observées sur les profils de diffusion s'expliquent par un degré d'avancement de l'oxydation du métal différent (oxyde plus épais). Pour s'en assurer, des expositions isotopiques en eau lourde suivies d'analyses SIMS ont été réalisées sur des échantillons de M5_{Framatome} non-irradiés d'épaisseurs d'oxyde différentes.

La Figure 4-13 présente les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde d'échantillons de M5_{Framatome} non-irradié pour des durées de corrosion, et donc des épaisseurs d'oxyde, différentes. La durée d'exposition isotopique en eau lourde est de six heures.



Figure 4-13 : Effet de l'épaisseur d'oxyde sur les profils de diffusion du deutérium dans la zircone. Exposition isotopique en eau lourde de six heures. Les traits pointillés représentent les interfaces oxyde-métal.

La principale différence qui apparait entre les deux profils présentés ci-dessus est la profondeur de pénétration du deutérium. Plus la couche d'oxyde est épaisse, plus le deutérium est détecté en profondeur. Cependant, dans un cas comme dans l'autre, le signal semble s'annuler environ 200 nm avant l'interface oxyde-métal, ce qui pourrait s'expliquer par une diffusion du deutérium dans cette partie interne de la couche beaucoup plus lente que dans la partie externe de l'oxyde. Par ailleurs, la quantité de deutérium absorbé dans l'oxyde pendant les six heures d'exposition isotopique augmente avec l'épaisseur d'oxyde alors que la quantité de deutérium présent en surface de la couche de zircone n'est pas modifiée. Par conséquent, les différences observées sur les profils du deutérium entre un

échantillon irradié une fois et un échantillon irradié trois fois ne peut s'expliquer par des différences d'épaisseur d'oxyde mais bien par un effet « dose cumulée ».

Bilan des analyses sur l'étude de l'influence de l'irradiation sur la diffusion de l'hydrogène dans la zircone :

Les analyses SIMS réalisées à différents moments des essais de corrosion ont montré que :

- L'irradiation aux ions hélium induit une augmentation de la concentration en deutérium en surface de l'oxyde et une diminution de la profondeur de pénétration et de la quantité de deutérium absorbé dans la couche d'oxyde pendant les six heures d'exposition isotopique par rapport au matériau non-irradié.
- L'irradiation aux ions zirconium induit une diminution de la profondeur de pénétration du deutérium dans l'oxyde et une forte augmentation de la concentration superficielle en deutérium dans l'oxyde ainsi que de la quantité de deutérium absorbé dans la couche d'oxyde pendant les six heures d'exposition isotopique par rapport au matériau non-irradié.
- Les modifications des profils de distribution du deutérium dans l'oxyde induites par l'irradiation disparaissent lorsque les échantillons sont corrodés une cinquantaine de jours en autoclave.
- Les défauts à l'origine des bandes Raman caractéristiques de l'irradiation (259, 570 et 712 cm⁻¹) ne semblent pas être directement responsables de la modification d'absorption de l'hydrogène dans les couches d'oxyde.

4.1.2.3 Localisation de l'hydrogène dans la zircone

Afin de comprendre quel est l'effet de l'irradiation sur la localisation de l'hydrogène dans la zircone et ainsi pouvoir interpréter les modifications des profils de distribution du deutérium dans l'oxyde observé par SIMS, des analyses par sonde atomique tomographique ont été réalisées. Après la troisième série d'irradiations aux ions à 111 jours de corrosion, des échantillons irradiés Zr et irradiés He ont subi une exposition isotopique en eau lourde de six heures. Des pointes SAT ont ensuite été prélevées sous la surface de l'oxyde avant d'être évaporées et analysées selon la même méthode que celle décrite dans le chapitre 3 paragraphe 3.1.2. Seulement une pointe pour l'échantillon irradié He (44 millions d'ions évaporés) et deux pointes pour l'échantillon irradié Zr (112 millions d'ions évaporés au total) ont pu être analysées avec succès. Pour le M5_{Franatome} non-irradié, les mêmes pointes analysées et présentées

dans le chapitre 3 ont servies de référence, l'échantillon avait subi 64 jours de corrosion en solution REP suivis de six heures d'exposition isotopique.

La zone de prélèvement des pointes par rapport aux profils de distribution du deutérium dans l'oxyde (déterminés par SIMS) est représentée Figure 4-14.



Figure 4-14 : Zones estimées des prélèvements des pointes analysées en SAT rapportés aux profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde obtenus par SIMS. Les traits pointillés verticaux à droite de la figure représentent l'interface oxyde-métal

La Figure 4-15 présente les projections dans les plans XZ de la reconstruction des pointes SAT mentionnées ci-dessus. Z représente l'axe de chaque pointe, normale au plan de surface de la couche d'oxyde.



Figure 4-15 : Projection des ions OD⁺ dans les pointes SAT prélevées sous la surface de l'oxyde d'échantillons de M5_{Framatome} (a) irradié Zr, (b) irradié He et (c) non-irradié. L'échantillon nonirradié a été corrodé 64 jours et les échantillons irradiés ont été corrodés 111 jours en autoclave statique. Pour les trois pointes, l'échange isotopique en eau lourde est de six heures.

Pour rappel, dans le chapitre 3 il a été montré que dans l'oxyde de $M5_{Framatome}$ non-irradié, une surconcentration d'ions OD⁺ est observé au niveau des joints de grains. Dans le cas des échantillons irradiés (pointes (b) et (c) sur la Figure 4-15), la surconcentration en ions OD⁺ au niveau des joints de grains de la zircone semble moins marquée que dans le cas des pointes provenant d'oxyde non-irradié. Pour s'en assurer, des mesures de concentration en ions OD⁺ au niveau des joints de grains et dans les grains ont été réalisées pour chaque pointe. A partir de ces mesures, la fraction de deutérium présent aux joints de grains R_D a été calculée selon l'équation 3.4 (voir chapitre 3) en faisant l'hypothèse que l'irradiation aux ions ne modifie pas le diamètre des colonnes de zircone. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.4. L'incertitude indiquée est l'écart-type pour l'ensemble des mesures faites pour chaque condition d'irradiation.

	0D ⁺ _{grain} (% ionique)	<i>OD</i> ⁺ _{joint de grain} (%ionique)	<i>R_D</i> (%)
Non-irradié	$0,\!28\pm0,\!16$	$2,36 \pm 0,53$	69,9
Irradié Zr	$0,95 \pm 0,22$	3,90 ± 1,29	52,3
Irradié He	$0,80 \pm 0.26$	2,99 ± 0,39	50,8

 Tableau 4.4 : Concentration en ion OD⁺ dans les grains et aux joints de grains et fraction de deutérium présent aux joints de grains R_D pour les échantillons non-irradié, irradié Zr et irradié He, extraites des analyses SAT

Bien que l'incertitude soit non négligeable, les mesures révèlent que l'irradiation aux ions augmente la quantité de deutérium présent à la fois au niveau des joints de grains et à l'intérieur des grains de la zircone. Ce résultat est cohérent avec les analyses SIMS présentées Figure 4-14 pour lesquelles il est observé après irradiation une augmentation significative de la quantité de deutérium sous la surface de l'oxyde, là où ont été prélevées les pointes SAT. A noter que l'augmentation de la quantité de deutérium est en proportion plus importante dans les grains que dans les joints de grains d'oxyde, aboutissant à une quantité de deutérium présent aux joints de grains proche de celle dans les grains.

Dans le cas de l'oxyde irradiés aux ions hélium, deux zones distinctes apparaissent nettement le long de la pointe SAT vu en Figure 4-15-b. En haut de pointe ($z \le 240$ nm), la quantité d'ions OD⁺ est relativement importante ; alors qu'en bas de pointe ($z \ge 240$ nm), les ions OD⁺ ne sont présents qu'en faible concentration. Ce fort gradient de concentration en deutérium dans l'épaisseur de l'oxyde peut être relié au profil SIMS de la Figure 4-14 qui indique une profondeur limite de pénétration du deutérium à 700-800 nm.

En ce qui concerne la pointe prélevée dans l'oxyde irradié aux ions zirconium, bien que l'analyse a été faite à travers une épaisseur d'oxyde plus importante (environ 700 nm), aucune variation de distribution

du deutérium comparable à celle observée à travers la pointe issue d'oxyde irradié aux ions hélium n'est visible. Les analyses SIMS montrent que le deutérium diffuse jusqu'à une profondeur d'environ 1,5 μ m dans l'oxyde. Il est donc fort probable que la pointe SAT ait été prélevée dans une zone où le deutérium a diffusé pendant l'exposition isotopique, ce qui explique que la pointe SAT semble homogène vis-àvis de l'ion OD⁺.

Bilan des analyses :

L'analyse de la distribution du deutérium dans des pointes SAT prélevées sous la surface de l'oxyde montre que :

- L'augmentation de la teneur en D constatée par SIMS sous la surface est confirmée par l'analyse SAT.
- L'irradiation aux ions (He et Zr) induit une augmentation de la quantité de deutérium présent à la fois dans les grains d'oxyde et aux joints de grains par rapport à un oxyde non-irradié, ceci uniquement dans la partie externe de la couche d'oxyde. Dans les pointes provenant d'oxydes irradiés, le deutérium est présent en proportion autant dans les grains que dans les joints de grains alors qu'il est davantage présent au niveau des joints de grains dans l'oxyde non-irradié.

4.1.3 Bilan de l'étude en pré-transition

L'effet de l'irradiation aux ions sur la fraction d'hydrogène absorbé par le $M5_{Framatome}$ a été étudié en irradiant régulièrement et de manière sélective l'oxyde ou l'oxyde et le métal d'échantillons corrodés en autoclave en milieu représentatif des REP.

Les échantillons irradiés aux ions se sont oxydés moins vite que les échantillons non-irradiés, et ce indistinctement des conditions d'irradiation.

Les propriétés de transport de l'hydrogène, étudiées à travers des expositions isotopiques en eau lourde (six heures) suivie d'analyses SIMS, sont nettement affectées par l'irradiation aux ions. Les profils de distribution du deutérium dans la couche d'oxyde montrent que l'irradiation aux ions diminue la profondeur de pénétration du deutérium, et augmente la concentration en deutérium en surface de la zircone et la profondeur de pénétration du deutérium comparativement à des échantillons non-irradiés. Ce constat suppose qu'une teneur plus faible d'hydrogène est absorbée par le métal après irradiation. Après une cinquantaine de jours de corrosion post-irradiation, suivie d'une exposition isotopique en eau lourde, les profils de distribution du deutérium dans les couches d'oxyde irradiées sont similaires à ceux obtenus dans des échantillons non-irradiés ; ce qui témoignerait d'un recuit total des défauts d'irradiation à l'origine des modifications des propriétés de transport de l'hydrogène dans la couche d'oxyde.

La spectroscopie Raman a été utilisée pour suivre la présence de défauts d'irradiations. Après chaque série d'irradiations aux ions, des bandes supplémentaires attribuées à des défauts d'irradiation sont apparues. L'intensité de ces bandes a diminué après chaque nouvelle période de corrosion en autoclave, ce qui pourrait être interprété comme une restauration thermique partiel (irradiation He) ou total (irradiation Zr) des défauts d'irradiation.

Des analyses en sonde atomique tomographique ont permis de préciser les résultats obtenus par SIMS. La quantité de deutérium présent à la fois aux joints de grains et dans les grains est plus importante sur les pointes issues de la partie externe d'oxydes irradiés (quelle que soit la nature de l'irradiation), et la proportion de deutérium à l'intérieur des grains augmente davantage que celle présente aux joints de grains après irradiation. Ceci pourrait témoigner d'une interaction entre le deutérium et les défauts ponctuels induits par l'irradiation dans les grains. Il est possible, que le deutérium diffuse depuis les joints de grains vers les grains où il serait piégé dans les lacunes crées par irradiation aux ions. Alors, une autre interprétation de la diminution de l'intensité des bandes Raman associées aux défauts d'irradiations peut être avancée. La présence d'hydrogène dans les lacunes pourrait masquer partiellement la présence de celles-ci en spectroscopie Raman. Ainsi, la diminution plus rapide des intensités Raman observée sur échantillons irradié Zr que sur échantillons irradiés He pourrait s'expliquer par un plus fort taux d'occupation des lacunes par de l'hydrogène. L'hypothèse d'un piégeage de l'hydrogène par les lacunes dans les grains de zircone sera discuté davantage dans le chapitre cinq.

A l'échelle macroscopique (cinétique d'oxydation), il n'a pas été possible de mettre en évidence de manière indiscutable un effet de l'irradiation aux ions sur la cinétique de prise d'hydrogène ou sur la FHA du M5_{Framatome}. L'absorption d'hydrogène semble légèrement plus faible dans les échantillons dont l'oxyde a été irradié mais l'écart avec les échantillons non-irradiés est très faible. Toutefois, l'étude réalisée à l'échelle locale montre que l'absorption du deutérium à travers l'oxyde est modifiée et que sa vitesse de pénétration est ralentie sous irradiation. Le M5_{Framatome} absorbant très peu d'hydrogène à l'état non-irradié en régime pré-transitoire d'oxydation, il est nécessaire de prolonger l'étude en post-transition afin de voir s'il existe un effet de l'irradiation aux ions sur sa FHA.

4.2 Effet de l'irradiation aux ions en régime post-transitoire

La démarche mise en œuvre pour étudier l'effet de l'irradiation aux ions sur la corrosion du M5_{Framatome} en régime post-transitoire d'oxydation est très similaire à celle employée pour l'étude en pré-transition. Une irradiation aux ions argon a été réalisée après 205 jours de corrosion pour simuler l'endommagement provoqué par les neutrons dans l'oxyde (voir chapitre 2 paragraphe 2.1.2). Cette irradiation a été faite sur des échantillons qui n'avaient encore jamais été irradiés (ce ne sont donc pas les mêmes que ceux utilisés en pré-transition). En parallèle, une irradiation aux ions krypton de l'oxyde et du métal sous-jacent était initialement prévue au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) de Caen afin d'étudier de manière indirecte l'effet de l'endommagement du métal sur la cinétique de prise d'hydrogène, mais un retard dans le calendrier d'irradiations de cette plateforme a rendu impossible cette étude dans la durée impartie à cette thèse. Contrairement à l'étude en pré-transition, les échantillons n'ont été irradiés qu'une seule fois, pour des raisons d'accès aux plateformes d'irradiations.

Les objectifs de cette étude sont d'étudier les effets de l'endommagement de l'oxyde par irradiation aux ions sur les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène, sur la FHA et sur les propriétés de transport de l'hydrogène dans l'oxyde du M5_{Framatome}.

Après l'irradiation, les essais de corrosion ont permis d'atteindre une durée totale d'oxydation de 299 jours (soit 94 jours post-irradiation). Les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène ont été étudiées respectivement par suivi de prise de masse et par dosages réguliers de l'hydrogène. Les propriétés de transport de l'hydrogène dans la couche ont été étudiées par analyses SIMS précédées d'expositions isotopiques en eau lourde.

4.2.1 Cinétiques de corrosion

L'effet de l'irradiation aux ions sur les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène a été étudié grâce à des essais de corrosion en autoclave statique dans un milieu représentatif du circuit primaire des REP (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm).

4.2.1.1 Cinétiques d'oxydation

L'évolution de l'épaisseur d'oxyde en surface des échantillons a été déduite par des mesures de prise de masse régulières. L'évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde pour les échantillons irradiés et non irradiés est présentée Figure 4-16.



Figure 4-16 : Évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde déduite de la prise de masse pour des échantillons irradiés (orange) et non-irradiés (bleu) lors de la corrosion en autoclave statique (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm)

Jusqu'à 160 jours de corrosion, la cinétique d'oxydation du $M5_{Framatome}$ suit une loi sub-parabolique (voir paragraphe 4.1.1.1) typique des alliages de zirconium. Entre 160 et 205 jours de corrosion, l'ensemble des échantillons subit une transition cinétique qui se traduit par une accélération de la vitesse d'oxydation. Après 205 jours de corrosion et jusqu'à la fin de l'étude, la vitesse d'oxydation semble constante et l'épaisseur d'oxyde atteint 6,7 µm après 299 jours passés en autoclave.

Après l'irradiation aux ions argon, la vitesse d'oxydation chute de manière importante. Durant les cinquante premiers jours, la couche d'oxyde ne croît que d'environ 0,2 µm alors qu'elle augmente d'environ 1 µm sur la même durée pour les échantillons non-irradiés. Après 53 jours, entre 258 et 299 jours de corrosion, la vitesse d'oxydation des échantillons irradiés semble retrouver la même vitesse que les échantillons non irradiés. Pendant cette durée, 0,7 µm d'oxyde s'est typiquement formé sur l'échantillon irradié contre 0,9 µm pour l'échantillon non-irradié.

4.2.1.2 Cinétiques de prise d'hydrogène

Les évolutions de la teneur en hydrogène du $M5_{Framatome}$ irradié aux ions et non-irradié ont été suivies par des dosages réguliers d'une partie des échantillons. Ces évolutions sont présentées sur la Figure 4-17.



Figure 4-17 : Évolution temporelle de la teneur en hydrogène du M5_{Framatome} pour des échantillons irradiés (orange) et nonirradiés (bleu) lors de la corrosion en autoclave statique (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm)

Les teneurs en hydrogène pour des durées de corrosion inférieures ou égales à 160 jours sont celles présentées dans la première partie de ce chapitre. Jusqu'à 64 jours de corrosion en autoclave, la teneur en hydrogène du M5_{Framatome} évolue très peu. A partir de 111 jours de corrosion, la teneur en hydrogène augmente de manière constante jusqu'à atteindre 120 ppm massique pour les échantillons non-irradiés corrodés 299 jours. L'irradiation aux ions argon à 205 jours de corrosion diminue de manière significative la vitesse d'absorption de l'hydrogène puisque 94 jours après l'irradiation, la différence de teneur en hydrogène entre échantillon irradié et non-irradié atteint 21 ppm massique, soit une réduction de 47 % (rapporté aux 44 ppm de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} non-irradié entre 205 et 299 jours). Alors que pour la cinétique d'oxydation, les effets de l'irradiation aux ions s'estompent entre 258 et 299 jours de corrosion, cela n'est pas le cas pour la vitesse de prise d'hydrogène puisque l'écart de teneur en hydrogène entre matériau irradié et non-irradié se creuse entre ces deux durées de corrosion.

La Figure 4-18 présente l'évolution de l'absorption d'hydrogène par unité de surface calculé à partir de l'équation 3.1 (voir chapitre 3) en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour les matériaux irradié et non-irradié.



Figure 4-18 : Influence de l'irradiation aux ions sur l'évolution de la prise d'hydrogène par unité de surface en fonction de l'épaisseur d'oxyde du M5_{Framatome} lors de sa corrosion en milieu REP

L'évolution de la prise d'hydrogène par unité de surface du M5_{Framatome} non-irradié obéit à deux régimes cinétiques différents selon l'épaisseur d'oxyde considérée. Lorsque l'épaisseur d'oxyde est inférieure à 2,5 μ m, l'absorption d'hydrogène est quasi-nulle. Au-delà de cette épaisseur, une accélération significative de la prise d'hydrogène est observée pour le M5_{Framatome} non-irradié, et la quantité d'hydrogène absorbé est proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde formé après cette accélération : ~ 2,6 μ mol/ μ m/cm². Cette relation de proportionnalité ne semble pas être affectée par la transition cinétique en oxydation qui a lieu pour des épaisseurs d'oxyde comprise entre 3,5 et 4,8 μ m.

Etonnamment, au regard de la Figure 2-3, l'irradiation aux ions qui a eu lieu en post-transition après 205 jours de corrosion ne semble pas modifier la relation entre absorption d'hydrogène et épaisseur d'oxyde formée post-accélération (*i.e.* après le déclenchement de l'absorption d'hydrogène). Ainsi, la diminution de la vitesse d'absorption d'hydrogène post-irradiation observée Figure 2-2 serait liée à la diminution de la vitesse d'oxydation.

Pour le vérifier, l'évolution de la FHA post-accélération a été étudiée. Celle-ci est définie par la relation suivante :

$$FHA_{post-accélération} = 100 \frac{M_{ZrO_2}}{2M_{H_2}} \frac{\rho_{Zr}}{\rho_{ZrO_2}} 10^{-6} \frac{(H_t - H_{ai})}{2} \frac{e_i}{(e_{ox} - e_a)}$$
(Éq 4.1)

Où :

- M_{ZrO_2} est la masse molaire de la zircone (123 g.mol⁻¹)
- M_{H_2} est la masse molaire du dihydrogène (2 g.mol⁻¹)
- ρ_{Zr} est la densité du zirconium (6,52)
- ρ_{ZrO_2} est la densité de la zircone (5,68)
- H_t est la teneur en hydrogène mesurée à l'instant t (en mg.kg⁻¹ ou en ppm massique)
- *H_i* est la teneur en hydrogène au moment de l'accélération de prise d'hydrogène (en mg.kg⁻¹ ou en ppm massique)
- e_{ox} est l'épaisseur d'oxyde à l'instant t (en μ m)
- e_a est l'épaisseur d'oxyde au moment de l'accélération de prise d'hydrogène (en μ m)
- e_i est l'épaisseur initiale de l'échantillon (en μ m)

La FHA post-accélération a été calculée pour les échantillons irradiés et non-irradiés en considérant pour cette étude une épaisseur d'oxyde au moment de l'accélération de la prise de H de 2,5 µm. L'évolution de la FHA post-accélération en fonction de l'épaisseur d'oxyde est présentée Figure 4-19 pour les matériaux irradié et non-irradié.



Figure 4-19 : Influence de l'irradiation aux ions sur l'évolution de la FHA post-accélération de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} avec l'épaisseur d'oxyde lors de la corrosion en milieu REP

La FHA post-accélération évolue relativement peu pour le M5_{Framatome} non-irradié. Étant inversement proportionnelle à l'augmentation d'épaisseur d'oxyde post-accélération (qui est très faible avant que la transition cinétique n'ait lieu) et proportionnelle à l'absorption d'hydrogène, les incertitudes élevées sur cette FHA avant la transition cinétique s'expliquent par une augmentation de l'épaisseur d'oxyde très faible et par une absorption d'hydrogène importante.

L'irradiation aux ions argon ne modifie la FHA post-accélération que de manière marginale, et étant donnée l'incertitude sur la FHA post-accélération, il peut être conclu que l'irradiation aux ions n'a pas d'effet sensible sur la FHA.

Le Tableau 4.5 regroupe à la fois la FHA après 299 jours de corrosion et la FHA post-accélération.

	FHA après 299 jours de	FHA moyenne après accélération
	corrosion (%)	de prise d'hydrogène (%)
Non-irradié	$8,9\pm0,4$	$14,2 \pm 2,8$
Irradié	$7,2 \pm 0,5$	14,1 ± 2,9

 Tableau 4.5 : Influence de l'irradiation sur la FHA totale et sur la FHA post accélération de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} corrodé 299 jours en autoclave

Selon que l'on considère l'une ou l'autre des FHA mentionnées ci-dessus, les conclusions pouvant être tirées de cette étude sont différentes. La FHA post-accélération est relativement constante et très faiblement affectée par l'irradiation aux ions. La FHA globale quant à elle (prenant en compte l'intégralité de l'absorption d'hydrogène et l'intégralité de la couche d'oxyde), augmente avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette augmentation s'explique par la diminution de la contribution de la couche d'oxyde formée avant l'accélération de prise d'hydrogène pour laquelle la prise de H est nulle. Si la FHA post-accélération reste constante, alors pour des épaisseurs d'oxyde importantes, la FHA globale tend vers une valeur asymptotique égale à la FHA post-accélération. La différence observée pour la FHA après 299 jours entre oxyde irradié et oxyde non-irradié s'explique par une plus faible contribution (en proportion) de la couche pré-accélération pour le matériau irradié aux ions.

Bilan du suivi des cinétiques de corrosion:

Les essais de corrosion en autoclave en solution REP ont montré que :

- Entre 160 et 205 jours de corrosion, les échantillons ont changé de régime cinétique. Une augmentation de la vitesse d'oxydation a été constatée.
- L'irradiation aux ions argon de l'oxyde après 205 jours en autoclave a provoqué une diminution sensible de la vitesse d'oxydation.
- Après 53 jours de corrosion, la vitesse d'oxydation des échantillons irradiés augmente et semble comparable à celle des échantillons non-irradiés.
- Tant que l'épaisseur d'oxyde formé en surface d'échantillons de M5_{Framatome} est inférieure à 2,5 µm, l'absorption d'hydrogène est quasi-nulle. Au-delà de cette épaisseur, la vitesse de prise d'hydrogène augmente sensiblement.
- Passée l'accélération de prise d'hydrogène, l'absorption d'hydrogène est proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde formée post-accélération et vaut 2,6 µmol.µm⁻¹.cm⁻².
- Ni le changement de régime cinétique d'oxydation, ni l'irradiation aux ions ne modifient la proportionnalité entre quantité d'hydrogène absorbé et épaisseur d'oxyde formé après l'accélération, aboutissant à une FHA post-accélération constante de ~14 %.
- La FHA à 299 jours est de 8,9 % sur le non-irradié et 7,2 % sur l'irradié. La FHA postaccélération étant équivalente, la FHA totale tend à se confondre avec le temps de corrosion croissant.

4.2.2 Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde

Comme pour l'étude en pré-transition, les effets de l'irradiation aux ions sur les propriétés de transport de l'hydrogène dans la couche d'oxyde en régime cinétique post-transitoire ont été étudiés par analyses SIMS précédées d'exposition isotopique en eau lourde de six heures. Les analyses SIMS (et les expositions isotopiques préalables) ont été réalisées immédiatement après l'irradiation ainsi qu'après trente jours de corrosion en autoclave après irradiation.

La Figure 4-20 présente les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde de $M5_{Framatome}$ après 205 jours de corrosion en autoclave et six heures d'exposition isotopique en eau lourde (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm) avant et après irradiation.



Figure 4-20 : Profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde de M5_{Framatome} corrodé 205 jours en autoclave avant (bleu) et après (orange) irradiation aux ions argon. Les traits pointillés verticaux représentent l'interface oxyde-métal

L'effet de l'irradiation aux ions de l'oxyde sur le profil de diffusion du deutérium dans la zircone est similaire à ce qui a été observé en régime pré-transitoire. L'irradiation aux ions diminue la profondeur de pénétration dans l'oxyde et augmente à la fois la concentration en deutérium en surface de la zircone et la quantité totale de deutérium ayant pénétré dans l'oxyde pendant les six heures d'exposition isotopique. Il est à noter, qu'en post-transition, six heures d'exposition isotopique ne sont pas suffisantes pour que le deutérium pénètre dans le métal pour l'échantillon irradié.

Effet de la température sur la stabilité des défauts d'irradiation

Des expositions isotopiques en eau lourde suivies d'analyses SIMS ont été réalisées après 32 jours de corrosion en autoclave post-irradiation. La Figure 4-21 présente les profils de distribution du deutérium après 237 jours de corrosion en autoclave (soit trente jours après l'irradiation) suivis de six heures d'exposition en eau lourde.



Figure 4-21 : Profils de diffusion du deutérium à 237 jours de corrosion, dans les couches d'oxyde de M5_{Framatome} irradié à 205 jours (orange) et non irradié (bleu). Les traits pointillés verticaux représentent les interfaces oxyde-métal.

En régime d'oxydation pré-transitoire, il a été observé qu'après une cinquantaine de jours de corrosion post-irradiation en autoclave, les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde sont similaires à ceux d'échantillons n'ayant jamais été irradiés. Le même phénomène est observé en post-transition sur la Figure 2-6, la corrosion en autoclave à 360 °C conduit les échantillons irradiés aux ions à un retour à une distribution du deutérium dans la couche d'oxyde équivalent à celle de l'état non-irradié.

Comparaison entre régimes d'oxydation pré- et post-transitoire

Étant donné les grandes similitudes observées entre régime pré- et post-transitoire vis-à-vis de la diffusion du deutérium dans l'oxyde, les profils SIMS obtenus dans ces deux régimes cinétiques ont été tracés sur la même figure (Figure 4-22) pour les échantillons non-irradiés et les échantillons dont uniquement l'oxyde a été irradié (irradiation Zr en pré-transition, Ar en post-transition). Les épaisseurs d'oxyde étudiées étant très différentes, l'axe des abscisses a été normalisé (100 % correspond à l'interface oxyde-métal).



Figure 4-22 : Comparaison des profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde irradié (orange) et non irradié (bleu) en pré (traits pointillés) et post (traits pleins) transition. La profondeur dans l'oxyde est normalisée

La principale observation pouvant être faite à partir de ces comparaisons de profils SIMS, est que le régime cinétique d'oxydation (pré ou post-transition) semble principalement modifier la quantité de deutérium présent dans la couche. Que ce soit pour le matériau irradié ou non, cette différence provient principalement de la concentration sub-surfacique et de la concentration moyenne qui augmentent significativement après le passage de la transition cinétique. La profondeur de pénétration relative du deutérium est quant à elle peu affectée par le régime cinétique (en particulier pour l'oxyde irradié). Ce dernier point témoigne du fait que la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde n'est à priori pas le paramètre clé du changement de régime cinétique de prise d'hydrogène du M5_{Framatome}.

Bilan des analyses SIMS en post-transition :

Des analyses SIMS réalisées post-irradiation et 32 jours après irradiation montrent que :

- L'irradiation aux ions argon de l'oxyde augmente significativement la concentration superficielle de deutérium mais diminue fortement la profondeur de pénétration du deutérium dans l'oxyde et absorbé dans l'oxyde par rapport à un oxyde non-irradié.
- Trente jour de corrosion après l'irradiation, le profil de distribution du deutérium dans la couche d'oxyde irradié est similaire à celui dans l'oxyde non-irradié.
- Les profondeurs de pénétration relatives du deutérium dans l'oxyde sont similaires pour les régimes d'oxydation pré-transitoire et post-transitoire à la fois pour le M5_{Frantome} irradié et non-irradié.

4.3 Bilan et discussion

L'objectif de cette étude était d'étudier l'effet de l'irradiation aux ions sur la vitesse d'absorption de l'hydrogène et sur la FHA en pré et en post-transition. Pour cela, des échantillons de M5_{Framatome} préoxydés ont été irradiés de manière à endommager soit uniquement la couche d'oxyde, soit à la fois l'oxyde et le métal sous-jacent. En régime pré-transitoire, les échantillons étudiés ont été irradiés tous les cinquante jours de corrosion afin d'entretenir les défauts d'irradiation. En régime post-transitoire, une seule irradiation a eu lieu (irradiation de l'oxyde uniquement).

Les cinétiques d'oxydation et de prise d'hydrogène ont été suivies respectivement par mesures de gain de masse et par dosage de l'hydrogène par fusion. En régime pré-transitoire il a été observé, conformément aux résultats de Verlet [62], que l'irradiation aux ions du M5_{Franatome} diminue sa vitesse d'oxydation. Les cinétiques d'oxydation sont quasiment confondues pour les échantillons dont uniquement l'oxyde a été irradié et pour ceux dont l'oxyde et le métal sous-jacent sont irradiés. Par conséquent, il en a été déduit que l'endommagement du métal par irradiation aux ions, ne contribue pas à la diminution de la vitesse d'oxydation du M5_{Framatome} pré-oxydé en régime pré-transitoire lorsque l'oxyde est irradié. Par ailleurs, il a pour la première fois été montré qu'en régime post-transitoire, l'irradiation aux ions de toute la couche d'oxyde induit également une diminution significative de la vitesse d'oxydation. Durant la dernière phase de corrosion (entre 248 et 299 jours d'oxydation), la vitesse d'oxydation de l'échantillon irradié semble retourner à un niveau similaire à celle du non-irradié ce qui pourrait traduire un recuit thermique des défauts induits par l'irradiation aux ions à l'origine de la diminution de la vitesse d'oxydation.

En régime pré-transitoire, l'absorption d'hydrogène du M5_{Framatome} est faible. L'irradiation aux ions zirconium de l'oxyde uniquement semble diminuer l'absorption d'hydrogène tandis que lorsque l'oxyde et le métal sous-jacent sont irradiés (irradiation aux ions hélium), la vitesse de prise d'hydrogène ne semble pas modifiée. Seule l'irradiation de l'oxyde semble diminuer la FHA du M5_{Framatome} en pré-transition. Cependant, les différences de teneur en hydrogène entre matériau irradié et matériau non-irradié sont trop faibles pour conclure définitivement que l'irradiation aux ions du M5_{Framatome} diminue sa prise d'hydrogène ou sa FHA. Lorsque l'épaisseur d'oxyde atteint environ 2,5 µm, le M5_{Framatome} commence à absorber de l'hydrogène de manière significative. A partir de cette épaisseur, l'absorption d'hydrogène est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. La transition cinétique qui apparait environ 1 µm après l'accélération de prise d'hydrogène. La FHA postaccélération est relativement constante et égale à 14% pour les épaisseurs d'oxyde étudiées tandis que la FHA globale (proche de 8 % après 299 jours de corrosion) augmente avec l'épaisseur d'oxyde. L'irradiation aux ions argon de la couche d'oxyde, qui a été réalisée à la fois après l'accélération de

prise d'hydrogène et après la transition cinétique, a entrainé une baisse de la vitesse de prise d'hydrogène. Cependant, aucune modification de la relation entre vitesse de prise d'hydrogène et vitesse d'oxydation induite par irradiation aux ions n'a été constatée. La FHA post-accélération, n'est pas non plus modifiée par l'irradiation aux ions. La diminution de la vitesse de prise d'hydrogène post-irradiation semble n'être due qu'à la diminution de la vitesse d'oxydation.

L'effet de l'irradiation aux ions sur les propriétés de transport de l'hydrogène dans la couche d'oxyde a été étudié par analyses SIMS précédées d'échanges isotopiques en eau lourde. En régime pré-transitoire, l'irradiation aux ions provoque une diminution de la profondeur de pénétration du deutérium dans la zircone en lien avec une diminution de la vitesse d'oxydation et une augmentation de la concentration sub-surfacique en deutérium dans l'oxyde. Alors que l'irradiation de l'oxyde uniquement, augmente la quantité totale de deutérium absorbé dans la zircone, l'irradiation de l'oxyde et du métal sous-jacent diminue cette quantité par rapport à un matériau non-irradié. Après cinquante jours de corrosion en autoclave post-irradiation, les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde sont redevenus semblables à ceux observés sur M5_{Framatome} non-irradié, quelle que soit la condition d'irradiation. En régime posttransitoire, les effets de l'irradiation aux ions sur les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde sont très similaires au régime pré-transitoire : l'irradiation aux ions diminue la profondeur de pénétration et augmente à la fois la concentration sub-surfacique et la quantité globale de deutérium absorbé dans l'oxyde. Un retour à l'état non-irradié est observé sur les profils de distribution du deutérium dans la couche d'oxyde trente jour après l'irradiation. A noter que la quantité de deutérium absorbé dans l'oxyde est toutefois bien supérieure en post-transition qu'en pré-transition à la fois sur matériau irradié et sur matériau non-irradié, ceci pour un même temps d'exposition sous D2O.

En régime pré-transitoire, des analyses en sonde atomique tomographique de la partie externe de la couche d'oxyde ont montré en cohérence avec les profils SIMS de deutérium que l'irradiation aux ions de l'oxyde augmente la quantité globale de deutérium présent dans les pointes analysées, mais que cette augmentation est en proportion plus importante dans les grains que dans les joints de grains, et ce quel que soit les conditions d'irradiations (irradiation Zr ou He).

Au vue de l'ensemble de ces résultats, il semblerait que la vitesse de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} dépende uniquement de la vitesse d'oxydation et donc de la vitesse de production d'hydrogène en surface de l'oxyde. En effet, bien que l'irradiation aux ions de l'oxyde diminue la vitesse de prise d'hydrogène, la FHA du M5_{Framatome} est la même pour l'échantillon irradié aux ions que pour les échantillons références. Par ailleurs, il a été observé aussi bien en pré-transition qu'en post-transition que les propriétés de transport du deutérium dans l'oxyde sont modifiées par l'irradiation aux ions sans que la FHA n'en soit affectée. Par conséquent, la FHA et donc la compétition entre absorption et réduction/désorption de l'hydrogène en surface de l'oxyde, dépend non pas de la diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde mais plus probablement d'un phénomène interfacial.
L'ensemble des modifications du comportement en corrosion et des propriétés de l'oxyde vis-à-vis du transport et du piégeage de l'hydrogène par l'irradiation aux ions, ainsi que leurs implications sur les différentes étapes du mécanisme de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} seront discutées dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

5 Chapitre 5 – Vers un mécanisme de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} L'objectif de ce chapitre est de proposer un mécanisme de prise d'hydrogène sous corrosion en milieu REP équivalent pour le M5_{Framatome} prenant en compte les effets d'irradiation et l'influence du niobium.

Pour cela, les principaux résultats obtenus dans cette thèse seront rappelés dans un premier temps et des interprétations des différents phénomènes observés seront proposées.

Ensuite, les différentes étapes réactionnelles du mécanisme seront détaillées et les étapes susceptibles d'intervenir dans le contrôle de la vitesse de prise d'hydrogène seront discutées, l'objectif étant de déterminer dans quelle mesure le mécanisme proposé et l'étape limitante ciblée permettent d'expliquer les effets relevés expérimentalement de l'irradiation et de la concentration en niobium sur la prise d'hydrogène et la FHA.

Enfin, deux lois empiriques basées sur les cinétiques de prise d'hydrogène obtenues dans cette thèse seront élaborées pour prédire l'évolution de la teneur en hydrogène et la FHA des gaines en M5_{Framatome} lors de leur utilisation en réacteur. Ces lois seront confrontées à des données réacteur issues de la littérature ouverte.

5.1 Rappel des résultats expérimentaux

Le Tableau 5.1 rassemble de manière synthétique les résultats utiles pour comprendre l'évolution de la prise d'hydrogène et de la FHA du $M5_{Framatome}$.

	Effet du niobium	Effet de l'irradiation aux ions			
	 L'oxydation du M5_{Framatome} se fait en deux phases : En régime pré-transitoire, l'oxydation suit une cinétique de type sub-parabolique Entre 160 et 205 jours de corrosion, une transition cinétique apparaît Après cette transition, la vitesse d'oxydation est plus élevée et semble constante 				
Oxydation	La vitesse d'oxydation en régime pré-transitoire est croissante avec la teneur en niobium dans l'alliage.	Quel que soit le régime, l'irradiation aux ions provoque une diminution de la vitesse d'oxydation. En régime pré-transitoire, l'irradiation du métal sous l'oxyde d'échantillons de M5 _{Framatome} préoxydés n'a pas d'effet significatif sur la vitesse d'oxydation. L'endommagement de la couche d'oxyde par irradiation semble être le paramètre influencant la vitesse d'oxydation.			
Absorption d'hydrogène	 Tant que l'épaisseur d'oxyde est inférieure à 2,5-3 μm l'absorption d'hydrogène du M5_{Framatome} et la FHA sont quasi-nulles. Passée cette épaisseur seuil, l'absorption d'hydrogène est proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde formée post-accélération et la FHA post-accélération est constante. La transition cinétique ne modifie ni cette relation de proportionnalité ni la FHA post-accélération. Pour Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb, la vitesse d'absorption de l'hydrogène est très faible et constante. En pré-transition, l'irradiation aux ions de l'oxyde semble diminuer légèrement l'absorption d'hydrogène et la FHA du 				
	La FHA moyenne de ces deux alliages vaut respectivement 3,6 et 4,7 % après 249 jours de corrosion. Le niobium en surface de l'oxyde n'a au mieux aucun effet sur la prise d'hydrogène et la FHA et au pire un effet délétère.	M5 _{Framatome} . En post-transition, l'irradiation aux ions de l'oxyde dimin l'absorption d'hydrogène au travers de son impact sur la vite d'oxydation mais n'a pas d'effet sur la FHA post-accélération			

	La quantité de deutérium, marqueur de l'hydrogène, pénétrant dans l'oxyde augmente nettement (x 6,1) entre avant et après l'accélération de prise d'hydrogène. La profondeur de pénétration du deutérium augmente avec l'épaisseur d'oxyde pour une durée d'exposition isotopique de six heures.				
Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde (SIMS)	Pour Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb une augmentation importante de la quantité de deutérium pénétrant dans l'oxyde ne se traduit pas par une augmentation de la FHA. Le niobium présent en surface de l'oxyde augmente très	L'irradiation aux ions de l'oxyde induit une diminution de la profondeur de pénétration du deutérium et une augmentation à la fois de la concentration superficielle et de la quantité totale de deutérium pénétrant dans l'oxyde (pré et post-transition).			
	légèrement la concentration surfacique en deutérium ainsi que la quantité de deutérium pénétrant dans l'oxyde.				
Localisation de l'hydrogène dans l'oxyde (SAT)	Le deutérium diffuse plus vite au niveau des joints de grains de l'oxyde que dans les grains. Le deutérium contenu dans l'oxyde est principalement localisé dans les joints de grains.				
		Dans la partie externe de l'oxyde, l'irradiation aux ions en régime pré-transitoire augmente la quantité de deutérium dans les grains de zircone ainsi que dans les joints de grains mais dans une moindre mesure.			

Tableau 5.1 : Récapitulatif des principaux résultats utilisés pour l'élaboration d'un mécanisme de prise d'hydrogène du M5_{Framatome}

5.2 Identification de l'étape régissant la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal

Avant de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de prise d'hydrogène pour le $M5_{Framatome}$, il est nécessaire d'identifier quelles sont la ou les étape(s) régissant la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal. Comme évoqué dans le chapitre 1, plusieurs possibilités ont été proposées dans la littérature pour les alliages de zirconium en général :

- L'absorption d'hydrogène dans l'oxyde à sa surface est l'étape déterminante [36,107,108].
- La diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde limite l'absorption dans le métal [109].

A celles-ci, il faut ajouter la possibilité que ce soit le passage de l'hydrogène depuis l'oxyde vers le métal qui contrôle la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}. A l'aune des résultats obtenus dans cette thèse, la plausibilité de ces différentes hypothèses sera discutée.

5.2.1 Étape d'absorption en surface

Dans une part importante des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium proposés dans la littérature [36,62,107], la dissociation de la molécule d'eau suivie d'une réduction-désorption de l'hydrogène a lieu à la surface de l'oxyde. Si l'hypothèse, que la FHA du $M5_{Framatome}$ est directement égale à la proportion d'hydrogène produit par la dissociation de la molécule d'eau qui pénètre dans l'oxyde est vérifiée, alors la vitesse d'absorption d'hydrogène par le métal $v_{abs-métal}$ devrait être égale à la vitesse d'absorption d'hydrogène dans l'oxyde $v_{abs-oxyde}$. Le corollaire de cette hypothèse est l'absence d'accumulation d'hydrogène dans l'oxyde. Les analyses SIMS et les dosages réalisés dans le cadre de cette thèse sont particulièrement utiles pour étudier le lien entre ces deux vitesses d'absorption (dans l'oxyde et dans le métal). Pour chaque analyse SIMS réalisée sur le $M5_{Framatome}$ après une exposition isotopique en D₂O de six heures, la quantité de deutérium ayant pénétré dans l'oxyde a été calculée en intégrant l'aire sous les profils SIMS et en faisant l'hypothèse que le deutérium n'a pas pénétré dans le métal. La Figure 5-1 présente l'évolution de ces quantités de deutérium en fonction de l'épaisseur d'oxyde.



Figure 5-1 : Évolution de la quantité de deutérium absorbé dans l'oxyde en fonction de l'épaisseur de zircone pour des expositions isotopique en D₂O de six heures

La durée d'exposition isotopique en eau lourde étant strictement identique entre chaque mesure, la quantité de deutérium mesurée dans la couche d'oxyde est proportionnelle à la vitesse d'absorption moyenne dans l'oxyde pendant 6 heures. La Figure 5-1 montre donc que la vitesse d'absorption moyenne de l'hydrogène dans l'oxyde croit avec l'épaisseur d'oxyde. En parallèle, les dosages hydrogène ont montré qu'avant l'accélération, la vitesse d'absorption de l'hydrogène dans le métal est quasi nulle (FHA proche de zéro) et qu'après l'accélération cette vitesse est constante et vaut environ 2,6 µmol.cm⁻².µm⁻¹. Par conséquent, si l'on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas d'accumulation d'hydrogène dans l'oxyde limite la quantité d'hydrogène pénétrant dans le métal.

Cette conclusion est confirmée par les résultats obtenus sur matériau irradié aux ions : il a été calculé à partir des profils SIMS qu'en post-transition (205 jours de corrosion), il y a environ 2,5 fois plus de deutérium qui a pénétré dans l'oxyde irradié que dans le non-irradié alors que la quantité d'hydrogène dosée dans le métal est plus faible pour les échantillons irradiés. Il faut donc envisager une autre étape réactionnelle contrôlant l'absorption d'hydrogène dans le métal.

5.2.2 Diffusion de l'hydrogène dans la couche

La seconde hypothèse envisageable comme étape limitant l'absorption d'hydrogène dans le métal est la diffusion de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde. Cependant, une fois encore, les résultats obtenus

dans cette thèse contredisent cette hypothèse. En effet, les analyses réalisées par SIMS montrent que la diffusion du deutérium dans l'oxyde est relativement rapide. La Figure 5-2 présente la distribution du deutérium à travers la couche d'oxyde pour différentes durées de corrosion.



Figure 5-2 : Distribution du deutérium dans la couche d'oxyde après six heures d'exposition isotopique sous D₂O à 10 jours (courbe bleue), 64 jours (courbe rouge), 111 jours (courbe verte), 205 jours (courbe noire) et 237 jours (courbe violette) de corrosion en autoclave sous H₂O en fonction de la profondeur normalisée dans l'oxyde.

La Figure 5-2 illustre le fait que quelle que soit l'épaisseur d'oxyde et donc le régime cinétique de prise d'hydrogène (avant ou après l'accélération), six heures d'exposition isotopique en eau lourde suffisent pour que le deutérium atteigne l'interface oxyde-métal (100 % sur le graphique ci-dessus). Les couches d'oxyde formées sur M5_{Framatome} semblent donc relativement perméables vis-à-vis de la diffusion de l'hydrogène. Si par ailleurs, on estime les coefficients apparents minimum de diffusion du deutérium dans l'oxyde à partir de ces profils SIMS ($D \approx \frac{e_{pénétration deutérium}}{4t_{exposition}}$), on obtient des valeurs comprises entre 5×10^{-13} et 3×10^{-12} cm².s⁻¹. A partir de la première loi de Fick et en supposant une concentration superficielle en deutérium de C_{surf} = 2×10^{-3} mol.cm⁻³ [36] et une concentration négligeable à l'interface oxyde-métal par rapport à celle en surface, le flux de deutérium ($J \approx D \frac{C_{surf}}{e_{ox}}$) à travers la couche d'oxyde varie entre 2×10^{-12} et 1×10^{-11} mol.cm⁻².s⁻¹ à 10 et 237 jours d'oxydation, respectivement. Dès lors, en faisant l'hypothèse que la diffusion de l'hydrogène dans la zircone limite l'absorption dans le métal, il est possible d'estimer quelle devrait être la quantité (hydrogène absorbé dans le métal ($n_{métal} = \int_0^t (J \times dt)$). La Figure 5-3 présente ces quantités (en noir) ainsi que celles mesurées par dosage (en rouge) pour différentes durées de corrosion. La teneur équivalente en hydrogène a été calculée pour un feuillard de 400 μ m d'épaisseur dont la teneur initiale en hydrogène est de 21,5 ppm massique (symboles vides).



Figure 5-3 : Quantités théoriques d'hydrogène absorbées si la diffusion dans l'oxyde est limitante (en noir) et les quantités dosées (en rouge) en fonction de l'épaisseur d'oxyde. Les teneurs équivalentes en hydrogène dans un feuillard de 400 µm d'épaisseur sont représentées par des symboles vides (échelle logarithmique).

Bien que les valeurs calculées avec les hypothèses précédentes soient approximatives, elles sont toutes, à l'exception de celle à 10 jours ($e_{oxyde} = 1,2 \mu m$), d'au moins un ordre de grandeur supérieures aux valeurs mesurées expérimentalement dans le M5_{Framatome}. Il n'est donc pas possible que la diffusion de l'hydrogène dans la zircone soit l'étape limitant l'absorption d'hydrogène du M5_{Framatome}.

5.2.3 Étape de transfert de l'oxyde au métal

L'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde à sa surface et la diffusion de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde ayant été écartées comme possibles étapes déterminant la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}, nous ferons l'hypothèse dans ce manuscrit, que c'est l'étape d'absorption de l'hydrogène dans le métal depuis l'oxyde qui est limitante.

Cette hypothèse pourrait être étayée par l'étude des profils SIMS acquis à différents temps de corrosion. La Figure 5-4 présente les mêmes profils SIMS de distribution du deutérium que ceux présentés Figure 5-2 mais cette fois en fonction de la distance à l'interface oxyde-métal.



Figure 5-4 Distribution du deutérium dans la couche d'oxyde après six heures d'exposition isotopique sous D₂O à 10 jours (courbe bleue), 64 jours (courbe rouge), 111 jours (courbe verte), 205 jours (courbe noire) et 237 jours (courbe violette) de corrosion en autoclave sous H₂O en fonction de la distance à l'interface oxyde-métal.

Il apparaît sur la Figure 5-4 que dans l'oxyde, dans les 1,2 micromètres qui précédent l'interface oxydemétal, la distribution du deutérium est la même pour des temps de corrosion supérieurs à 60 jours. Rappelons-le, la localisation de l'interface oxyde-métal est déterminée en SIMS comme le moment où le signal de ¹⁶O a diminué de moitié par rapport à sa valeur en surface de l'oxyde. Cependant, le signal de l'oxygène commence à diminuer environ 0,3 à 1 μ m avant l'interface oxyde-métal supposée, cette diminution correspondant au moment où les ions primaires du SIMS commencent à abraser localement du métal. La zone où les profils du deutérium se superposent sur la Figure 5-4 pourrait donc correspondre au début de l'abrasion de l'interface oxyde-métal, donc la diminution du signal du deutérium observé pour l'ensemble des profils entre -1 μ m et 0 μ m résulte vraisemblablement d'une part croissante de métal dans la zone abrasée et analysée. Plus cette part augmente et plus la quantité de deutérium dans la matière analysée diminue. Cette observation pourrait s'expliquer par une accumulation du deutérium dans la partie interne de l'oxyde due à un passage difficile du deuton (D⁺) dans le métal.

Dès lors, quelle évolution au niveau de l'interface oxyde-métal permettrait d'expliquer l'accélération de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} observée lorsque la couche d'oxyde atteint une épaisseur d'environ 2,5 μ m? Une piste d'explication a été apportée par les travaux de Hudson [110] et Wei *et al.* [111]. Des analyses sur des pointes SAT prélevées à l'interface oxyde-métal de ZIRLO

(Zr-0,1%Fe-0,9%Sn-0,9%Nb) corrodé 32 jours en autoclave (360 °C ; 18,7 MPa ; [B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm) ont montré que la concentration en niobium dans l'oxyde (~ 0,05 at%) est bien inférieure à celle dans le métal (~ 0,6 at%).

5.2.4 Répartition et distribution du niobium dans l'oxyde et le métal

Afin d'étudier si cet appauvrissement en niobium dans l'oxyde existe aussi sur le M5_{Framatome}, des analyses par SIMS ont été réalisées sur des échantillons de M5_{Framatome} à différents stades de corrosion (96 jours : début de l'accélération de prise d'hydrogène ; 203 jours : avant la transition cinétique ; 248 jours : après la transition cinétique) et sur les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb après 203 jours de corrosion. Les Figure 5-5-a à Figure 5-5-e présentent l'évolution du rapport $\frac{I_{Nb}}{I_{Nb}+I_{Zr}}$ en fonction de la profondeur pour les échantillons mentionnées précédemment où I_{Nb} et I_{Zr} représentent respectivement l'intensité du signal SIMS du niobium et du zirconium. La Figure 5-5-f indique par des cercles les épaisseurs d'oxyde et l'absorption d'hydrogène des échantillons au moment où ils ont été analysés. A noter que contrairement au reste du manuscrit, il a été choisi de représenter sur la Figure 5-5 l'interface oxyde-métal par la zone dans laquelle le signal de ¹⁶O diminue afin de montrer que la diminution du rapport $\frac{I_{Nb}}{I_{Nb}+I_{Zr}}$ n'est pas due au début de passage de l'interface oxyde-métal lors des analyses SIMS mais à une diminution de la teneur en niobium dans l'oxyde.



Figure 5-5 : Évolution du signal SIMS $\frac{I_{Nb}}{I_{Nb}+I_{Zr}}$ dans des échantillons de M5_{Framatome} corrodés (a) 96 jours, (b) 203 jours, (c) 248 jours et dans (d) Zr-0,2Nb et (e) Zr-0,4Nb corrodés 203 jours en solution REP. Les cercles sur la figure (f) représentent les moments où les analyses ont été réalisées sur le graphique représentant la quantité d'hydrogène absorbé par unité de surface en fonction de l'épaisseur d'oxyde.

Au vu des profils présentés Figure 5-5-a à Figure 5-5-c, il semble que la quantité de niobium dans l'oxyde du $M5_{Framatome}$ ne soit pas homogène. Une teneur à peu près constante en niobium est observée dans les 2,3 à 2,5 µm d'oxyde de surface pour les échantillons oxydés 96 et 203 jours. Entre 2,5 µm de profondeur et l'interface oxyde-métal, un gradient de concentration de niobium est observé. Pour l'échantillon de $M5_{Framatome}$ en post-transition (248 jours de corrosion), une diminution de la teneur en niobium depuis la surface de l'oxyde jusqu'au métal est observée sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Ces évolutions de la teneur en niobium dans l'oxyde pourraient témoigner d'une évolution de la teneur en niobium dans le métal avec le temps de corrosion au niveau du front d'oxydation. Ces analyses ayant été réalisées durant les dernières semaines de cette thèse, il n'a pas été possible d'investiguer davantage la cause de cette variation de distribution du niobium dans l'oxyde. Des hypothèses seront néanmoins discutées dans ce manuscrit.

Il n'existe pas dans la littérature ouverte de diagramme ternaire Zr-Nb-O pour des températures proches de 360 °C. Cependant, Caroline Toffolon du Service de Recherche en Métallurgie Appliquée (SRMA) du CEA a calculé la solubilité du niobium dans α -Zr en fonction de la teneur en oxygène et de la température en utilisant Thermo-Calc et la base de données Zircobase (résultats non publiés). Ces différentes valeurs sont rassemblées dans le Tableau 5.2.

	Teneur en oxygène dans α-Zr (at %)								
Température (°C)	0,5	1	5	10	15	20	25	30	
	Solubilité du niobium dans α-Zr (at %)								
300	0,04	0,03	0,004	0	0	0	0	0	
325	0,05	0,04	0,006	0	0	0	0	0	
350	0,07	0,06	0,009	0	0	0	0	0	
375	0,1	0,08	0,01	0,001	0	0	0	0	

Tableau 5.2 : Solubilité du niobium dans α-Zr, en fonction de la teneur en oxygène et de la température calculée, par Thermo-Calc (base de données : Zircobase)

Les simulations thermodynamiques montrent que la présence d'oxygène dans la phase α du zirconium diminue la solubilité du niobium. Il est alors possible qu'en amont du front d'oxydation, une démixtion du niobium en solution solide induite par le gradient de concentration en oxygène sous l'interface s'opère dans le métal. En d'autres termes, la présence d'oxygène dans le métal (sous l'interface

oxyde-métal [112–114]) pourrait entrainer pour des raisons thermodynamiques le rejet du niobium en solution solide des zones les plus riches en oxygène (l'interface oxyde-métal) vers une zone du métal où la teneur en oxygène est plus faible.

Les différences entre les profils de distribution du niobium dans l'oxyde du $M5_{Framatome}$ et des alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb s'expliqueraient par des différences de vitesse d'oxydation. Il a en effet été montré un lien entre vitesse d'oxydation et existence d'une zone enrichie en oxygène sous l'interface oxydemétal : l'enrichissement en oxygène est absent lorsque l'oxydation est rapide (au début du régime prétransitoire et en régime post-transitoire [115]). L'oxydation des alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb étant moins rapides que celle du $M5_{Framatome}$, il est possible que l'apparition d'une sous-couche enrichie en oxygène sous l'interface et l'appauvrissement en niobium qui en résulte ait lieu plus tôt dans les deux alliages modèles alors qu'il faut attendre qu'environ 2,3 µm d'oxyde se soit formé en surface du $M5_{Framatome}$ pour que ce phénomène apparaisse. Lorsque la transition cinétique intervient, la vitesse d'oxydation devient à nouveau plus importante provoquant la disparition de la sous-couche riche en oxygène. Le gradient de teneur en niobium dans l'oxyde n'est alors plus observé (voir Figure 5-5-c). Il est cependant envisageable que l'absence de gradient de teneur en niobium avant la zone d'interface métal/oxyde s'explique par une forte rugosité de l'interface oxyde-métal qui lisserait le profil SIMS de niobium et que l'appauvrissement en niobium de l'oxyde et du métal persiste néanmoins après la transition cinétique. Bilan :

Les différentes étapes réactionnelles susceptibles d'intervenir dans le contrôle de la vitesse d'absorption d'hydrogène dans l'alliage ont été discutées :

- La vitesse d'absorption d'hydrogène dans l'oxyde n'évoluant pas de la même manière que la vitesse d'absorption dans le métal, l'étape d'absorption en surface de l'oxyde ne régit pas la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}.
- La diffusion de l'hydrogène jusqu'à l'interface oxyde-métal est très rapide. Elle ne peut donc pas contrôler l'absorption d'hydrogène dans le métal, sinon les quantités absorbées seraient très supérieures à celles mesurées par dosage.
- Il est proposé que le passage de l'hydrogène de l'oxyde au métal soit l'étape déterminant la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}, aucune observation expérimentale ne contredisant cette hypothèse.
- Une diminution de la teneur en niobium dans l'oxyde au contact de l'interface est observée lorsque l'épaisseur de la couche est supérieure à 2,3 μm. La faible solubilité du niobium dans α-Zr lorsque la teneur en oxygène augmente sous l'interface provoquerait son rejet vers le cœur du métal et pourrait expliquer l'appauvrissement progressif en niobium de la zircone.
- L'appauvrissement en niobium de l'oxyde et l'accélération de prise d'hydrogène étant simultanés, il est proposé qu'il existe un lien de cause à effet entre ces deux phénomènes.

L'appauvrissement en niobium de l'oxyde et l'accélération de prise d'hydrogène étant simultanés, il est proposé qu'il existe un lien de cause à effet entre ces deux phénomènes. Cette théorie sera discutée dans le paragraphe suivant après qu'un modèle de prise d'hydrogène aura été proposé.

5.3 Proposition de mécanisme de prise d'hydrogène

A partir des résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse, ainsi que des mécanismes proposés par Choo et al. [107], Tupin [116], Bisor [36] et Verlet [62], un mécanisme couplé d'oxydation et de prise d'hydrogène lors de la corrosion en eau liquide à 360 °C (illustré Figure 5-6) compatible avec les résultats expérimentaux est proposé.



Figure 5-6 : Illustration de la localisation des étapes réactionnelles du mécanisme couplé d'oxydation et de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} proposé dans cette thèse

En surface de l'oxyde :

• Adsorption et dissociation de la molécule d'eau selon la réaction :

$$H_2 0 + Zr_{Zr-s1}^X + s2 \leftrightarrow (Zr_{Zr}, H0)_{s1}^- + H_{s2}^+$$
 (R5.1)

Où s1 et s2 réprésentent respectivement des sites d'adsorption anionique et cationique.

• Intégration de l'oxygène à la couche d'oxyde et réduction du proton selon la réaction :

$$(Zr_{Zr}, HO)_{s1}^{-} + V_0^{\bullet\bullet} + e' + s2 \leftrightarrow Zr_{Zr-s1}^X + O_0 + H_{s2}$$
(R5.2)

Où $V_0^{\bullet\bullet}$ représente une lacune d'oxygène selon la notation de Kröger-Vink

- L'hydrogène adsorbé en surface de l'oxyde peut soit :
 - o être réduit et désorbé selon la réaction (étape de Volmer-Heyrovský) :

$$H_{s2} + H_{s2}^{+} + e' \leftrightarrow H_2 + 2 s2 \tag{R5.3}$$

o être absorbé dans l'oxyde selon la réaction :

$$H_{s2}^+ \leftrightarrow H_i^\bullet + s2 \tag{R5.4}$$

• Ségrégation du niobium en surface de l'oxyde selon la réaction :

$$(Zr_{Zr}, HO)_{s1}^{-} + Nb_{Zr}^{\bullet} \leftrightarrow (Nb_{Zr}, HO)_{s1} + Zr_{Zr}^{X}$$
(R5.5)

Cette étape traduit une plus grande affinité thermodynamique du niobium pour les ions hydroxyles comparativement au zirconium comme proposé par Dali [8].

Une fois absorbé dans l'oxyde, les protons diffusent très majoritairement jusqu'au métal par les joints de grains de la zircone (voir chapitre 3 paragraphe 3.1.2.4).

A l'interface oxyde-métal :

• Oxydation du zirconium et du niobium en solution solide selon les réactions¹ :

$$Zr (métal) \leftrightarrow Zr_{Zr}^{X} + 2V_{0}^{\bullet\bullet} + 4e'_{métal}$$
(R5.6)

$$Nb (m\acute{e}tal) \leftrightarrow Nb^{\bullet}_{Zr} + 2V^{\bullet\bullet}_{O} + 5e'_{m\acute{e}tal}$$
(R5.7)

Les lacunes d'oxygène produites par les réactions 5.6 et 5.7 diffusent ensuite vers la surface de l'oxyde.

• Transfert des électrons depuis le métal vers l'oxyde :

$$e'_{m\acute{e}tal} \rightarrow e'_{oxyde}$$
 (R5.8)

Une fois dans l'oxyde, les électrons diffusent jusqu'à la surface de l'oxyde.

• Réduction du proton et absorption dans le métal :

$$H_i^{\bullet} + e'_{metal} \rightarrow H_i(m\acute{e}tal)$$
 (R5.9)

¹ Il est supposé que le niobium est au degré d'oxydation +V dans la zircone comme en témoigne l'analyse d'un précipité par SAT (voir chapitre 3 paragraphe 1.2) et les analyses par XPS de Bossis [117] et Dali [8]

On pourrait être surpris que dans le mécanisme proposé, cette dernière réaction 5.9 (la réduction du proton) n'ait lieu qu'à l'interface oxyde-métal. En effet, la diffusion de protons et d'électrons en sens inverse à travers l'oxyde devrait conduire à une réduction en hydrogène neutre dans la zircone. La raison pour laquelle cette réaction n'est pas envisagée en dehors de l'interface oxyde-métal dans ce mécanisme est qu'il a été montré par Malki *et al.* [118] que l'hydrogène neutre n'est pas stable dans la zircone monoclinique. Par conséquent, il est fort peu probable que le proton puisse être réduit ailleurs qu'à l'interface entre la zircone et l'alliage. C'est pour cette même raison que l'étape d'absorption de l'hydrogène neutre H_{s2} dans l'oxyde n'est pas envisagée dans ce mécanisme.

5.3.1 Effets potentiels de l'évolution de la quantité de niobium en solution solide au niveau de l'interface oxyde-métal sur l'absorption d'hydrogène

Il a été montré au paragraphe 5.1, d'une part que l'étape d'absorption-réduction du proton dans le métal est très certainement l'étape limitant la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}. Il a par ailleurs été observé une quasi-simultanéité de l'accélération de prise d'hydrogène (e_{ox} = 2,5 µm) et de la diminution de la teneur en niobium en solution solide dans l'oxyde au niveau de l'interface avec le métal (e_{ox} = 2,3 µm). Une plus faible teneur en niobium en solution solide au niveau de l'interface peut-elle modifier l'absorption d'hydrogène dans le M5_{Framatome}?

5.3.1.1 Effet sur la quantité d'hydrogène pénétrant dans l'oxyde

L'évolution de la teneur en niobium en solution solide dans le métal au niveau du front d'oxydation pourrait avoir un impact sur l'absorption d'hydrogène du M5_{Framatome} dans l'oxyde. A travers les analyses SIMS, il a été observé que la vitesse moyenne d'absorption de deutérium dans la couche d'oxyde augmente de manière significative au moment de l'accélération (Figure 5-1). Dans la zircone, le niobium, en tant qu'atome donneur d'électrons (le niobium serait à l'état d'oxydation +V dans l'oxyde selon [8,117]), alimente la bande de conduction de l'oxyde. Il est aussi envisageable que la diffusion des électrons se fasse par saut sur les Nb_{Zr}^{\bullet} . Dans les deux cas, lorsque la teneur en niobium dans l'oxyde chute pour une épaisseur supérieure à 2,5 µm, la conductivité électrique de l'oxyde diminue elle aussi. Cela aurait pour conséquence de diminuer le flux d'électrons depuis l'interface oxyde-métal vers la surface de l'oxyde. La vitesse de désorption de l'hydrogène sous forme H₂ étant à la fois indirectement proportionnelle (réaction 5.2) et proportionnelle (réaction 5.3) à la quantité d'électrons en surface de l'oxyde, la diminution de la quantité de niobium en solution solide dans l'oxyde lorsque l'épaisseur de la couche dépasse 2,5 µm impliquerait une diminution de la vitesse de désorption de l'hydrogène et par conséquent une augmentation de sa vitesse d'absorption dans l'oxyde.

5.3.1.2 Effet sur la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal

Il n'aura probablement pas échappé au lecteur, que l'épaisseur d'oxyde pour laquelle la teneur en niobium commence à diminuer, coïncide avec l'épaisseur pour laquelle l'accélération de prise d'hydrogène apparaît.

Pour étudier si le lien entre ces deux phénomènes existe, il faut considérer l'effet de la teneur en niobium en solution solide sur la concentration en électrons dans le métal au niveau de l'interface (ceux-ci étant impliqués dans la réaction de réduction-absorption du proton dans le métal) avec l'oxyde. Bataillon *et al.* [119] ont montré que dans le cas de l'oxydation d'alliages de fer, la vitesse de transfert des électrons du métal à l'oxyde au niveau de l'interface, $v_{transfert}$, peut être exprimée par l'équation 5.1 :

$$v_{transfert} = k_{transfert} * k_B * T * n_{DOS} * \ln\left(1 + e^{-\frac{F}{RT}(V_{libre} - \varphi(e_{OX}))}\right)$$
 (Éq 5.1)

Où :

- $k_{transfert}$ est la constante cinétique de transfert (en s⁻¹)
- k_B est la constante de Boltzmann (1,38 x 10⁻²³ m².kg.s⁻².K⁻¹)
- *T* est la température (en K)
- n_{DOS} est la densité d'état (en mol.m⁻³.J⁻¹)
- *F* est la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)
- *R* est la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- *V_{libre}* est le potentiel libre du métal (en V)
- $\varphi(e_{ox})$ est le potentiel dans l'oxyde au niveau de l'interface avec le métal (en V)

Cette équation peut *a priori* être transposée au cas de l'oxydation des alliages de zirconium puisque pour être établie, il est uniquement nécessaire que l'oxyde soit un semi-conducteur de type n ce qui est le cas de la zircone), que la couche d'oxyde ait une épaisseur supérieure à 2 nm (pour négliger l'effet tunnel) et que la densité d'état des électrons varie peu avec l'énergie (ce qui a été montré pour la zircone par Crocombette *et al.* [120]). Selon l'équation 5.1, la quantité d'électrons transférés du métal à l'oxyde ne dépend donc (pour une température donnée) que de la différence de potentiel entre l'oxyde et le métal $\Delta \varphi = V_{libre} - \varphi(e_{ox})$ (voir Figure 5-7). Plus celle-ci est faible, et plus le transfert en électrons est important.



Figure 5-7 : Diagramme de bande des interfaces milieu oxydant-oxyde-métal. E_F est le niveau de Fermi de l'électron dans le métal et n_M(E) est la densité d'électrons dans le métal en fonction de l'énergie (d'après [119]).

Par ailleurs, d'après les lois de Butler-Volmer, la vitesse d'absorption des protons dans le métal $v_{abs-métal}$ s'écrit, en ne tenant compte que du sens de la réaction de réduction du proton dans la réaction 5.9, comme suit (5.2) :

$$v_{abs-m\acute{e}tal} = k_{abs} * [H_i^{\bullet}] * e^{-\beta \frac{F}{RT}(V_{libre} - \varphi(e_{ox}))}$$
 (Éq 5.2)

Où :

- k_{abs} est la constante cinétique d'absorption (en s⁻¹)
- $[H_i^{\bullet}]$ est la concentration en protons dans l'oxyde au niveau de l'interface (en mol.m⁻³)
- β est une constante sans dimension (comprise entre zéro et un) traduisant l'équilibre entre une réaction électrochimique dans le sens direct et la réaction dans le sens indirect.

Quel est alors l'impact d'une évolution de la teneur en niobium en solution solide dans l'oxyde et dans le métal au niveau de l'interface sur $v_{transfert}$ et $v_{abs-métal}$ et *in fine* sur la part d'hydrogène pénétrant dans le métal ?

Comme évoqué précédemment, la zircone étant un semi-conducteur de type n, et le niobium oxydé au degré d'oxydation +V étant un atome donneur d'électrons ; plus la quantité de niobium en solution solide est faible et plus le potentiel de l'électron dans l'oxyde φ est élevé. Dans le métal, une étude interne CEA a montré que le potentiel de corrosion libre du M5_{Framatome} est plus élevé que celui du zirconium pur. Il est possible que la présence de niobium en solution solide contribue à augmenter le potentiel du métal. La diminution de la quantité de niobium en solution solide dans l'oxyde (observée

par SIMS) et dans le métal (hypothèse) au niveau de l'interface aurait donc tendance à diminuer la différence de potentiel entre l'oxyde et le métal $\Delta \varphi$.

Selon les équations 5.1 et 5.2, une diminution de la différence de potentiel entre l'oxyde et le métal aurait pour conséquence d'augmenter à la fois la vitesse de transfert des électrons du métal à l'oxyde et la vitesse d'absorption-réduction des protons dans le métal. Quel impact l'augmentation de ces deux vitesses aurait sur la fraction d'hydrogène dans le métal ? Comme précisé dans le métanisme de prise d'hydrogène, les électrons produits par l'oxydation du métal (réactions 5.6 et 5.7) peuvent soit être transférés dans l'oxyde (R5.8) et réduire le proton à la surface de l'oxyde (R5.2 et R5.3) soit réduire le proton dans le métal à l'interface avec l'oxyde (R5.9). La vitesse d'oxydation est donc proportionnelle à $v_{abs-métal} + v_{transfert}$. La FHA, définie comme la quantité d'hydrogène absorbé dans le métal rapporté à la quantité totale d'hydrogène produit par l'oxydation, évolue donc comme $\frac{v_{abs-métal}+v_{transfert}}{v_{abs-métal}+v_{transfert}}$. Donc à partir des équations 5.1 et 5.2, ce rapport peut s'écrire :

$$\frac{v_{abs-m\acute{e}tal}}{v_{abs-m\acute{e}tal} + v_{transfert}} = \frac{e^{-\beta \frac{F}{RT} \Delta \varphi}}{e^{-\beta \frac{F}{RT} \Delta \varphi} + \alpha * \ln\left(1 + e^{-\frac{F}{RT} \Delta \varphi}\right)}$$
(Éq 5.3)

Avec :

$$\alpha = \frac{k_{transfert} * k_B * T * n_{DOS}}{k_{abs} * [H_i^{\bullet}]}$$

Bien que les valeurs des constantes cinétiques, de la concentration en protons à l'interface oxyde-métal et β ne soient pas connues, il est néanmoins possible d'étudier comment évolue le rapport des vitesses, et donc la FHA, quand $\Delta \varphi$ varie. Les évolutions du rapport des vitesses avec $\Delta \varphi$ pour différentes valeurs de α (10⁻⁴; 1 et 10⁴) et de β (variant entre zéro et un) ont été tracées Figure 5-8.



Figure 5-8: Évolution de $\frac{v_{abs-métal}}{v_{abs-métal+v_{trashfert}}}$ en fonction de $\Delta \varphi$ pour différentes valeurs de β (faisceau de courbes) et pour (a) $\alpha = 10^{-4}$, (b) $\alpha = 1$ et (c) $\alpha = 10^{4}$

Il apparait que quelles que soient les valeurs de α et β considérées, une diminution de $\Delta \varphi$ entraine une augmentation rapide du rapport des vitesses $\frac{v_{abs-métal}}{v_{abs-métal+v_{trasnfert}}}$. Donc la diminution de la teneur en niobium en solution solide dans l'oxyde et le métal au niveau de l'interface, observée lorsque l'épaisseur de la couche de zircone atteint 2,5 µm, provoque une diminution du potentiel entre l'oxyde et le métal ayant pour conséquence l'accélération de prise d'hydrogène et *in fine* l'augmentation de la FHA du M5_{Framatome}.

Dans les alliages Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb, la teneur en niobium étant plus faible que dans le $M5_{Framatome}$, la différence de potentiel entre l'oxyde et le métal est potentiellement suffisamment faible pour que la réaction d'absorption-réduction du proton dans le métal ait lieu dès le début de l'oxydation. C'est ce qui peut expliquer que contrairement au $M5_{Framatome}$, leur FHA n'est pas quasi-nulle pour de faibles épaisseurs d'oxyde.

5.3.2 Compréhension de l'effet de l'irradiation sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}

5.3.2.1 Effet sur la vitesse d'absorption d'hydrogène dans l'oxyde

L'irradiation aux ions de la zircone formée en surface du M5_{Framatome} affecte l'absorption d'hydrogène de multiples manières. Il a été montré dans cette thèse que lorsque l'oxyde est irradié avec des ions zirconium (en régime pré-transitoire) ou argon (en régime post-transitoire), la vitesse d'oxydation diminue de manière significative. L'oxydation étant à l'origine de la production de protons adsorbés en surface de l'oxyde, une diminution de la cinétique d'oxydation implique une plus faible vitesse de production de protons à la surface de ZrO2. Cependant, les analyses SIMS ont montré que les échantillons dont l'oxyde a été irradié aux ions absorbent plus de deutérium dans leur couche d'oxyde que les échantillons non-irradiés. Cela implique donc une augmentation de la vitesse d'absorption d'hydrogène dans l'oxyde. Dans le paragraphe précédent, il a été proposé qu'une conductivité électrique importante de l'oxyde, accrue par la présence de niobium en solution solide, permet aux électrons de diffuser depuis l'interface oxyde-métal vers la surface de l'oxyde pour y réduire le proton sous forme de dihydrogène avant que celui-ci ne désorbe selon la réaction 5.3. Pour l'heure, il n'y a pas unanimité dans la littérature sur l'effet de l'irradiation sur le niobium en solution solide dans la zircone. Dans un oxyde de M5_{Framatome} irradié aux ions hélium puis réoxydé 24h en autoclave, Verlet [62] a observé des zones fortement enrichies en niobium en MET. Si l'irradiation aux ions de l'oxyde diminue effectivement la quantité de niobium en solution solide dans la zircone, alors sa conductivité électrique devrait diminuer (comme observé par Tupin *et al.* sur du M5_{Framatome} irradié aux protons en régime d'oxydation pré-transitoire [121]). Par conséquent, le flux d'électrons parvenant à la surface de l'oxyde doit être plus faible dans les échantillons dont la zircone a été irradiée, entrainant une plus faible réduction-désorption du proton en dihydrogène et par conséquent une plus grande absorption de protons dans la zircone. Ceci pourrait alors expliquer les résultats obtenus en SIMS mentionnés précédemment.

Selon le paragraphe 5.3.1, une diminution de la quantité de niobium en solution solide dans l'oxyde induite par l'irradiation devrait entrainer une augmentation de la vitesse d'absorption de l'hydrogène dans le métal. Dès lors, comment peut-on expliquer que les échantillons de $M5_{Framatome}$ dont l'oxyde est irradié absorbent moins d'hydrogène dans le métal que les échantillons non-irradiés ?

5.3.2.2 Effet sur la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal

En plus de potentiellement diminuer la conductivité électrique de l'oxyde, l'irradiation aux ions crée des défauts de type Frenkel (lacunes et interstitiels) à la fois sur le sous-réseau de l'oxygène et sur celui du zirconium selon les réactions :

$$O_0 \to V_0^{\bullet\bullet} + O_i \tag{R5.10}$$

$$Zr_{Zr} \to V_{Zr}^{\prime\prime\prime\prime} + Zr_i \tag{R5.11}$$

Pour comprendre pourquoi l'augmentation de la quantité d'hydrogène absorbé dans l'oxyde irradié n'entraine pas une augmentation de la quantité d'hydrogène absorbé dans le métal sous-jacent, il faut envisager la réaction suivante entre un proton et une lacune de zirconium :

$$H_i^{\bullet} + V_{Zr}^{\prime\prime\prime\prime} \to H_{Zr}^{\prime\prime\prime} \tag{R5.12}$$

Les lacunes créées par l'irradiation agiraient comme des pièges du proton dans l'oxyde. Une fois piégé, le proton ne diffuserait plus (ou plus lentement) vers le métal ce qui diminuerait de manière significative le flux de protons arrivant à l'interface oxyde-métal. Par sonde atomique tomographique, nous avons observé que la quantité de deutérium présent dans les grains et les joints de grains de l'oxyde de surface est plus importante dans un oxyde irradié (cohérent avec une plus grande absorption du deutérium dans l'oxyde) avec par ailleurs une augmentation plus conséquente dans le volume des grains. Cette observation pourrait s'expliquer par une diffusion depuis les joints de grains vers les grains où le deutérium se trouverait piégé par les lacunes de zirconium.

Par ailleurs, SRIM permet de simuler la densité de lacunes de zirconium produites par l'irradiation. Par exemple, dans le cas de l'irradiation aux ions argon qui a été réalisée en post-transition (voir chapitre 4), la densité de lacunes de zirconium dans l'oxyde est estimée à environ $7x10^{21}$ lacunes.cm⁻³. Cela

signifie donc qu'une couche d'oxyde de cinq micromètres d'épaisseur (ce qui correspond à l'épaisseur de zircone au moment de l'irradiation) est capable de piéger jusqu'à 6 µmol.cm⁻² de protons. Cette valeur est bien entendu une valeur surestimée puisqu'elle suppose que chaque lacune piège un proton et qu'elle ne prend pas en compte des recombinaisons lacune-interstitiel au cours de l'irradiation. Comparé aux quantités d'hydrogène dosé au cours de l'expérience (voir Figure 5-3), elle montre cependant que le piégeage des protons par les lacunes permettrait en effet de diminuer de manière significative le flux de protons diffusant jusqu'à l'interface oxyde-métal et donc limiterait la prise d'hydrogène du M5_{Framatome} irradié. Une fois que l'ensemble des lacunes créées par l'irradiation aux ions ont piégé un proton ou qu'elles se sont recombinées avec un atome interstitiel (recuit des défauts), alors la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal devrait être comparable à celle d'échantillons non-irradiés. En réacteur, l'irradiation étant continue, de nouvelles lacunes capables de piéger des protons sont créées en permanence, ce qui en théorie doit limiter le flux de protons arrivant à l'interface oxyde-métal et donc la vitesse d'absorption d'hydrogène dans le métal.

Cette interaction entre protons et lacunes dans la zircone pourrait aussi expliquer en partie les observations faites par spectroscopie Raman. Les bandes Raman apparaissant après irradiation aux ions n'ont pas pu être associées de manière certaine à un type de défaut en particulier. L'hypothèse selon laquelle ce sont les lacunes d'oxygène créées par irradiation qui sont mises en évidence par spectroscopie Raman est peu plausible. En effet, la zircone non-irradiée est naturellement sous stœchiométrique et la densité de lacunes d'oxygène est d'environ $8x10^{20}$ lacunes.cm⁻³ [68]. Les irradiations aux ions hélium réalisées dans cette thèse ont selon les simulations SRIM créées environ $5x10^{21}$ lacunes d'oxygène par cm³, soit une augmentation de la quantité de lacunes d'oxygène naturellement présentes dans la zircone d'un facteur six au maximum, si on exclut les recombinaisons de défauts ponctuels. Si les bandes Raman apparaissant après irradiation étaient effectivement associables aux lacunes d'oxygène, alors ces mêmes bandes devraient apparaître lors d'analyse de zircone non-irradié mais avec une intensité plus faible que sur un oxyde irradié. Les bandes Raman à 259, 570 et 712 cm⁻¹ n'apparaissant pas dans la zircone non-irradiée, il est donc peu probable que ces bandes de défauts proviennent de la présence de lacunes d'oxygène.

Cependant, si l'on suppose que la création de lacunes de zirconium par irradiation correspond aux bandes de défauts mises en évidence par la spectroscopie Raman, alors, la diminution d'intensité de ces bandes au cours de l'oxydation après irradiation peut s'expliquer par le fait qu'une part importante de ces lacunes cationiques est occupée par des protons. En régime d'oxydation pré-transitoire, les échantillons irradiés aux ions zirconium étaient à la fois ceux qui absorbaient le plus de deutérium dans leur oxyde et ceux dont les bandes Raman associées aux défauts d'irradiation voyaient leur intensité diminuer plus rapidement par rapport aux échantillons irradiés aux ions hélium (Chapitre 4 paragraphe 1.2). Si dans les échantillons irradiés zirconium, un plus grand nombre de lacunes de zirconium est occupé par des protons (l'oxyde irradié aux ions zirconium absorbant plus d'hydrogène que l'oxyde

irradié aux ions hélium), il est donc logique que l'intensité des bandes Raman potentiellement associée aux lacunes de zirconium diminue plus rapidement comme observé en pré-transition dans cette thèse.

Bilan :

A partir des différents résultats expérimentaux et des mécanismes proposés dans la littérature, un mécanisme de prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$ prenant en compte les effets d'irradiation et de la concentration en niobium a été proposé :

- La réaction de réduction-absorption du proton dans le métal à l'interface métal/oxyde est l'étape qui contrôle la prise d'hydrogène de l'alliage M5_{Framatome}.
- L'accélération de prise d'hydrogène observée lorsque l'épaisseur d'oxyde atteint 2,5 µm résulte potentiellement de la diminution de la teneur en niobium en solution solide de part et d'autre de l'interface oxyde-métal. Celle-ci a pour conséquence de réduire la différence de potentiel entre l'oxyde et le métal ce qui augmenterait principalement la vitesse de transfert de l'hydrogène dans le métal au détriment de la vitesse de transfert des électrons du métal à l'oxyde.
- Une diminution de la quantité de niobium en solution solide dans l'oxyde diminue la conductivité électrique de l'oxyde réduisant ainsi le flux électronique dans la couche et la quantité d'électrons en surface de l'oxyde. La vitesse de réduction-désorption des protons en dihydrogène diminuerait alors ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la vitesse d'absorption des protons dans la zircone. C'est ainsi que pourrait s'expliquer l'augmentation de la quantité d'hydrogène absorbé dans l'oxyde au-delà de 2.5 µm et lorsque l'oxyde est irradié aux ions.
- La diminution de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} dont l'oxyde est irradié s'explique par le piégeage d'une part significative des protons par les lacunes de zirconium créées sous irradiation. La diffusion de protons jusqu'à l'interface oxyde-métal et leur réduction-absorption dans le métal serait ainsi réduite par ce mécanisme.

5.4 Lois empiriques de prise d'hydrogène et d'évolution de la FHA du M5_{Framatome}

A partir des données expérimentales obtenues dans cette thèse, deux lois empiriques ont été établies permettant de connaitre l'évolution pour l'une de la teneur en hydrogène et pour l'autre de la FHA en fonction de l'épaisseur d'oxyde formée en surface d'une gaine de $M5_{Framatome}$ lorsque celle-ci est corrodée en milieu représentatif du cœur d'un REP. Pour cela, il a été nécessaire de déterminer quelle est la quantité d'hydrogène absorbé par micromètre d'oxyde formé et par unité de surface de gaine. Cette quantité a été estimée à 2,6 µmol.µm⁻¹.cm⁻² après le déclenchement de la prise d'hydrogène (voir chapitre 4). Une fois cette quantité déterminée, il est possible de calculer la teneur en hydrogène [H] ainsi que la FHA d'une gaine corrodée uniquement sur une face (pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 2,5 µm) à partir des équations suivantes :

$$[H](ppm massique) = H_i + \frac{2.6 \times e_{ox} - 6.7}{\rho_{Zr} \times e_i \times 10^{-4}} \text{ si } e_{ox} \ge 2.5 \ \mu m \qquad (Éq \ 5.4)$$

$$FHA (\%) = \frac{(2,6 \times e_{ox} - 6,7) \times 10^{-6}}{\frac{2M_H}{M_O} \times \frac{2M_O}{M_{ZrO_2}} \times e_{ox} \times 10^{-4} \times \rho_{ZrO_2}} \times 100$$
 (Éq 5.5)

Où :

- H_i est la teneur initiale en hydrogène de la gaine (en ppm massique)
- e_{ox} est l'épaisseur d'oxyde formée en surface de la gaine (en μ m)
- ρ_{Zr} est la masse volumique du zirconium (6,52 g.cm⁻³)
- e_i est l'épaisseur initiale de la gaine (580 µm)
- M_H est la masse molaire de l'hydrogène (1 g.mol⁻¹)
- M_0 est la masse molaire de l'oxygène (16 g.mol⁻¹)
- M_{ZrO_2} est la masse molaire de la zircone (123 g.mol⁻¹)
- ρ_{ZrO_2} est la masse volumique de la zircone (5,68 g.cm⁻³)

A partir de ces deux lois empiriques, la teneur en hydrogène et la FHA de gaines de $M5_{Framatome}$ corrodées jusqu'à obtenir une épaisseur d'oxyde de 18 µm ont été estimées. Ces valeurs ont été comparées aux rares données publiées pour des gaines d'alliage $M5_{Framatome}$ irradiées en REP [20,122].

La Figure 5-9 présente une comparaison entre l'évolution de la teneur en hydrogène en fonction de l'épaisseur d'oxyde, telle qu'établit selon l'équation 5.4, et des données provenant de réacteur.



Figure 5-9 : Comparaison de l'évolution de la teneur en hydrogène du M5_{Framatome} en fonction de l'épaisseur d'oxyde entre des données provenant de réacteur (Bossis et al. [122] ; Thomazet et al. [20]) et la loi empirique établie dans cette thèse

La loi empirique obtenue dans cette thèse permet de prédire de manière satisfaisante l'évolution de la teneur en hydrogène d'une gaine en fonction de l'épaisseur d'oxyde en réacteur. L'écart entre la loi empirique et les données réacteur peut avoir plusieurs origines :

- Température de corrosion : La température de corrosion ayant un impact à la fois sur les constantes cinétiques des réactions et sur les coefficients de diffusion, l'absorption d'hydrogène est possiblement dépendante de la température. La loi empirique a été obtenue pour des échantillons de M5_{Framatome} corrodés à 360 °C. En réacteur, la température du milieu primaire est comprise entre 300 et 330 °C.
- Chimie du milieu : Comme présenté dans le chapitre 1, la teneur en lithium et en bore du milieu corrosif a un effet sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}. Dans cette thèse, la chimie du milieu est restée la même durant la totalité de l'étude ([B] = 1000 ppm ; [Li] = 2 ppm). En réacteur, la teneur en lithium et en bore est ajustée tout au long de la durée de vie des gaines pour accompagner l'évolution de la réactivité du combustible.
- Radiolyse de l'eau : En réacteur, les rayons gamma produits par les réactions nucléaires provoquent la radiolyse de l'eau. Bien qu'il n'existe pas de données publiées sur l'effet de la présence d'espèces radiolytiques dans le milieu corrosif sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}, cette influence sur la prise d'hydrogène n'est pas à exclure.

Endommagement : Pour de fortes épaisseurs d'oxyde, la loi empirique tend à surestimer la teneur en hydrogène dans la gaine. L'irradiation qui a été réalisée en post-transition a simulé un endommagement de 0,3 dpa en moyenne. Or en réacteur, l'endommagement dans l'oxyde pour des épaisseurs importantes (> 12 µm) est très probablement de l'ordre de quelques dpa. Il est possible qu'en réacteur, pour des forts niveaux d'endommagement, un phénomène non-observé dans cette thèse apparaisse, provoquant une diminution de la vitesse de prise d'hydrogène comme observé par Bossis *et al.* [122] et Thomazet *et al.* [20].

La Figure 5-10 présente une comparaison entre l'évolution de la FHA en fonction de l'épaisseur d'oxyde telle qu'établie dans l'équation 5.5 et des données provenant de réacteur [20,122].



Figure 5-10 : Comparaison de l'évolution de la FHA du M5_{Framatome} en fonction de l'épaisseur d'oxyde entre des données provenant de réacteur (Bossis et al. [122] ; Thomazet et al. [20]) et la loi empirique établie dans cette thèse

La loi empirique définit selon l'équation 5.5 ne décrit pas de manière parfaite l'évolution de la FHA en réacteur. Les raisons permettant d'expliquer l'écart entre cette loi et les données réacteurs sont les mêmes que celles citées plus haut pour l'évolution de la teneur en hydrogène. Il est néanmoins possible de remarquer que selon cette loi empirique, la FHA est croissante avec l'épaisseur d'oxyde et tend vers une asymptote égale à la FHA post-accélération (~ 14 %) telle que définies dans les chapitres 3 et 4.

5.5 Bilan et conclusion générale de la discussion

Dans ce chapitre, les principaux résultats expérimentaux ont été rappelés et utilisés pour essayer de déterminer quelle pouvait être l'étape intervenant dans le contrôle de l'absorption d'hydrogène par le $M5_{Framatome}$ en conditions de corrosion. Les résultats obtenus par SIMS ont permis d'exclure que ce soit l'absorption d'hydrogène dans l'oxyde à la surface de l'échantillon ou la diffusion de l'hydrogène dans la zircone qui limite la quantité d'hydrogène pénétrant dans le métal. Par élimination, il a donc été supposé que c'est l'étape d'absorption-réduction du proton dans le métal à l'interface avec l'oxyde qui détermine la prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$. De nouvelles analyses SIMS ont montré que concomitamment à l'accélération de prise d'hydrogène au-delà d'une épaisseur d'environ 2,5 µm, une diminution de la teneur en niobium dans l'oxyde au niveau de l'interface apparaît. Il a alors été proposé que ce soit cette modification de la composition chimique du métal au niveau de l'interface qui provoque l'accélération de la prise d'hydrogène. La cohérence de cette hypothèse a été vérifiée. A partir des observations expérimentales et des mécanismes existants dans la littérature, un nouveau mécanisme de prise d'hydrogène a été proposé permettant d'expliquer les effets du niobium et de l'irradiation aux ions sur les variations de prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$ observées expérimentalement.

Enfin, une loi empirique, permettant de déduire de l'épaisseur d'oxyde formée en surface d'une gaine la quantité d'hydrogène pénétrant dans le métal ou la FHA, a été proposée. Cette loi a été confrontée aux rares données de prise d'hydrogène du M5_{Framatome} en réacteur présentes dans la littérature. Bien que de légères différences soient observées entre ces lois et les données expérimentales, elles restent néanmoins minimes étant donné les différences d'environnement corrosif (température, irradiation, chimie de l'eau, etc.) entre un REP et les autoclaves qui ont servi à obtenir les données nécessaires à l'élaboration de ces lois.

Conclusion

En REP, une partie de l'hydrogène produit par la dissociation de la molécule d'eau en surface de la zircone lors de l'oxydation pénètre dans l'oxyde et diffuse jusqu'au métal. Lorsque la teneur en hydrogène dans le métal dépasse la limite de solubilité, des hydrures se forment et fragilisent la gaine. C'est pourquoi durant des décennies, l'oxydation des gaines en alliage de zirconium a été le facteur limitant la durée de vie des assemblages combustibles dans les réacteurs à eau pressurisée. Le développement de nouveaux alliages contenant comme élément d'addition principal du niobium, notamment le M5_{Framatome}, a permis de réduire de manière significative la vitesse d'oxydation des gaines. Toutefois, l'étude bibliographique menée en début de thèse a mis en évidence d'une part que l'évolution de l'absorption d'hydrogène avec l'épaisseur d'oxyde est mal connue, et que l'influence de deux paramètres potentiellement clefs comme la teneur en niobium et l'irradiation sur la vitesse d'absorption de l'hydrogène dans le métal n'avait pas été investiguée de manière approfondie.

L'objectif de cette thèse était donc triple. Il a consisté d'une part à étudier l'évolution de la prise d'hydrogène et de la fraction d'hydrogène absorbé du M5_{Framatome} avec l'épaisseur d'oxyde et d'autre part l'impact de l'irradiation et l'impact de la teneur en niobium sur l'absorption d'hydrogène dans ce matériau afin d'élaborer un mécanisme et un modèle de prise d'hydrogène et de FHA.

Évolution de la prise d'hydrogène et de la FHA du M5_{Framatome} avec l'épaisseur d'oxyde

Des essais de corrosion en autoclave statique pendant 299 jours ont permis d'observer que la prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$ se fait en deux phases. Tant que l'épaisseur d'oxyde formée en surface des échantillons est inférieure à 2,5 µm, la prise d'hydrogène est quasi nulle et par conséquent la FHA aussi. Lorsque la couche de zircone dépasse 2,5 µm d'épaisseur, une accélération de la prise d'hydrogène est observée : l'absorption d'hydrogène est proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde formé selon une vitesse d'absorption estimée à environ 2,6 µmol. µm⁻¹ cm⁻². La FHA post-accélération est donc constante et égale à environ 14 % tandis que la FHA totale augmente avec l'épaisseur d'oxyde pour atteindre 9 % après 299 jours de corrosion. Le passage de la transition cinétique (en oxydation) ne modifie pas la proportionnalité entre prise d'hydrogène et épaisseur d'oxyde et par conséquent la FHA.

Effet de la teneur en niobium sur la prise d'hydrogène des alliages Zr-Nb

L'étude des cinétiques de corrosion d'alliages modèles Zr-Nb contenant 0,2 et 0,4 % de niobium en sus du $M5_{Framatome}$ a permis de montrer que la vitesse d'oxydation est croissante avec la teneur globale en niobium de ces alliages. À la différence du $M5_{Framatome}$, la vitesse de prise d'hydrogène et la FHA des deux alliages modèles sont restées constantes pendant les 249 jours de corrosion de l'étude, sans accélération après la formation de 2,5 µm d'oxyde. L'étude a par ailleurs montré une absorption d'hydrogène et une FHA croissantes avec la teneur en niobium. Typiquement, les FHA valent 3.6 % et 4.7 % pour l'alliage à 0,2 % et celui à 0,4 % de niobium, respectivement.

En parallèle, l'étude de l'influence du niobium ségrégé en surface de l'oxyde formé sur $M5_{Framatome}$ a été menée. Des essais de corrosion sur des échantillons de Zircaloy-4 ayant subi une implantation ionique de niobium en surface ont montré que la ségrégation de cet élément en surface de l'oxyde de zirconium n'a au mieux aucun effet sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de cet alliage.

Effet de l'irradiation aux ions sur la prise d'hydrogène du M5_{Framatome}

En régime pré-transitoire, l'irradiation aux ions de la couche d'oxyde seule ou de la couche d'oxyde et du métal sous-jacent, sur M5_{Framatome} pré-oxydé, a résulté en une diminution marquée de la vitesse d'oxydation. La prise d'hydrogène étant très faible en pré-transition, il n'a pas pu être mis en évidence un effet marqué de l'irradiation sur la vitesse de prise d'hydrogène et la FHA, même si l'irradiation de l'oxyde seul semble diminuer la FHA. En régime post-transitoire, l'irradiation aux ions de l'oxyde a provoqué à la fois une diminution de la vitesse d'oxydation et de prise d'hydrogène sans pour autant que la FHA ne soit affectée.

D'un point de vue microscopique, l'irradiation aux ions de l'oxyde s'accompagne d'une modification des propriétés de transport et de distribution de l'hydrogène de l'oxyde. Ces évolutions, en termes de transport et de distribution, pourraient être, respectivement, induites par une diminution de la conductivité électrique de la couche d'oxyde et par un piégeage de l'hydrogène par les lacunes de zirconium formées sous irradiation.

Mécanisme de prise d'hydrogène du M5_{Framatome}

Au niveau du mécanisme réactionnel, des caractérisations multi échelles, par SAT et par SIMS, ont respectivement permis de montrer que la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde se faisait principalement par les joints de grains et que les étapes d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde en surface et de diffusion à travers la zircone ne déterminent pas la vitesse d'absorption d'hydrogène du M5_{Framatome}. Des profils SIMS, il a été déduit que l'étape de réduction-absorption du proton dans le métal au niveau de l'interface avec l'oxyde est la seule étape limitante compatible avec les résultats expérimentaux.

L'accélération de prise d'hydrogène observé après la formation de 2,5 µm d'oxyde trouve probablement sa source dans la diminution de la teneur en niobium en solution solide à l'interface métal/oxyde. Bien que l'origine de cette évolution de la teneur en niobium ne soit pas établie avec certitude, elle pourrait s'expliquer par une diminution de la solubilité du niobium lorsque la teneur en oxygène augmente dans le métal sous l'interface.

D'après le scénario et le mécanisme proposés dans cette thèse, la variation de la concentration de niobium en solution solide à l'interface métal/oxyde est susceptible d'induire d'une part, en supposant que le niobium joue le rôle d'atome donneur d'électrons dans l'oxyde, une réduction de la conductivité de l'oxyde et d'autre part une diminution de la différence de potentiel entre l'oxyde et le métal à cette interface. Ces évolutions, que ce soient de la conductivité ou de la différence de potentiel à l'interface

vont dans le sens d'un accroissement de la fraction d'hydrogène absorbé par le métal et pourraient justifier et expliquer le changement de comportement observé en termes de prise d'hydrogène au-delà de 2,5 µm.

Enfin, deux lois empiriques établies à partir des résultats expérimentaux décrivent globalement l'évolution de la prise d'hydrogène et de la FHA de cet alliage de gaines M5_{Framatome} en réacteur.

Perspectives

Les travaux menés pendant cette thèse ont permis de mettre en évidence l'importance de l'interface oxyde-métal dans la prise d'hydrogène du $M5_{Framatome}$. Il a en effet été suggéré que c'est la modification de la teneur locale en niobium de l'oxyde et du métal qui régit l'évolution de la prise d'hydrogène. Il serait intéressant de confirmer cette évolution par d'autres méthodes d'analyses que celle utilisée dans ce travail. Des analyses de pointes SAT prélevées à travers l'interface permettraient par exemple de confirmer l'appauvrissement en niobium du métal sous l'interface lorsque la teneur en oxygène augmente et de quantifier cet appauvrissement.

Par ailleurs, il a été suggéré que la diminution de la teneur en niobium de la zircone (par irradiation ou lorsque l'accélération apparaît) entraine une augmentation de sa résistivité électrique qui se traduit par un accroissement de la quantité d'hydrogène pénétrant dans l'oxyde. Des mesures de conductivité électrique de la couche pour différentes épaisseur d'oxyde (avant et après l'accélération) permettraient de vérifier et valider cette hypothèse.

Enfin, l'étude sur les alliages modèles a mis en évidence des différences de comportement en corrosion importantes entre le Zr-0,4Nb et le $M5_{Framatome}$. Ces deux alliages contenant supposément la même quantité de niobium en solution solide, ce qui les distingue est la présence de précipités β -Nb dans l'alliage industriel. Il semble donc très probable que ces précipités jouent un rôle important à la fois sur l'oxydation puisque le $M5_{Framatome}$ s'oxyde plus vite que le Zr-0,4Nb, et sur la prise d'hydrogène notamment en retardant l'absorption dans le métal (pas d'accélération observée sur Zr-0,4Nb) et en augmentant la FHA du $M5_{Framatome}$ une fois que la prise d'hydrogène est enclenchée. Il serait donc intéressant d'étudier comment ces précipités influent sur les cinétiques de corrosion des alliages Zr-Nb par exemple en analysant à l'échelle nanoscopique (nano-SIMS, SAT) l'interaction entre l'hydrogène et les β -Nb à la fois dans l'oxyde et au niveau de l'interface avec le métal.

Bibliographie

- [1] Autorité de Sureté Nucléaire. « Le plutonium ». Contrôle. janvier 2001. n°138,.
- [2] Garner G. L., Hilton B. A., Mader E. « Performance of Alloy M5^R Cladding and Structure ». *Proceedings of the 2007 LWR Fuel Performance Meeting / TopFuel 2007 « Zero by 2010 ».* 2007.
- [3] IRSN. « Fonctionnement d'un réacteur nucléaire ».
- [4] « Encyclopédie Larousse en ligne Combustible nucléaire ».
- [5] Bossis P. et al. « In PWR Comprehensive Study of High Burn-Up Corrosion and Growth Behavior of M5[®] and Recrystallized Low-Tin Zircaloy-4 ». *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium.* janvier 2009.
- [6] Abriata J. P., Bolcich J. C. « The Nb–Zr (Niobium–Zirconium) system ». *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1 juin 1982. Vol. 3, n°1, p. 34-44.
- [7] Barberis P., Charquet D., 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*. 15 mars 2004. Vol. 326, n°2, p. 163-174.
- [8] 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. Saint-Etienne, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2007.
- [9] Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants. Vienna : INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1998. (TECDOC Series, 996)
- [10] Trolliard G., Mercurio D., Perez-Mato J. M. « Martensitic Phase Transition in Pure Zirconia: A Crystal Chemistry Viewpoint ». Zeitschrift für Kristallographie. 2011. p. 264-290.
- [11] Bouvier P., Djurado E., Lucazeau G. « High-Pressure Structural Evolution of Undoped Tetragonal Nanocrystalline Zirconia ». *Physical Review B*. octobre 2000. Vol. 62, n°13,.
- [12] Idarraga Trujillo I. *Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium*. Thèse de Doctorat. Grenoble, 2011.
- [13] Pecheur D., Desré P., Institut national polytechnique (Grenoble). *Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliages de zirconium: impact sur la cinétique d'oxydation d'alliages de zirconium.* Thèse de Doctorat. 1993.
- [14] Miro S. et al. « Monitoring of the microstructure of ion-irradiated nuclear ceramics by in situ Raman spectroscopy ». *Journal of Raman Spectroscopy*. 2016. Vol. 47, n°4, p. 476-485.
- [15] Verlet R. et al. « Influence of light ion irradiation of the oxide layer on the oxidation rate of Zircaloy-4 ». Corrosion Science. 1 septembre 2015. Vol. 98, n°Supplement C, p. 327-338.
- [16] Levin E., McMurdie H. « Phase Diagrams for Ceramists ». American Ceramic Society. 1975. Vol. 3, p. 76-77.
- [17] Godlewski J. et al. « Raman Spectroscopy Study of the Tetragonal-to-monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O¹⁸ ». Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium. janvier 1991.

- [18] Methivier A. Étude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale de poudres *de zircone pures et dopées.* Thèse de Doctorat. 1992.
- [19] Couet A. et al. « In-situ electrochemical impedance spectroscopy measurements of zirconium alloy oxide conductivity: Relationship to hydrogen pickup ». *Corrosion Science*. 1 mai 2017. Vol. 119, p. 1-13.
- [20] Thomazet J. et al. « The corrosion of the alloy M5 : an overview ». In : *AIEA Technical Committee Meeting on behavior of high corrosion Zr-based alloys*. 2005.
- [21] Motta A. T. et al. « 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. janvier 2005.
- [22] Cox B. « Processes occurring during the breakdown of oxide films on zirconium alloys ». *Journal* of Nuclear Materials. 1 janvier 1969. Vol. 29, n°1, p. 50-66.
- [23] Kubo T., Uno M. « Precipitate Behavior in Zircaloy-2 Oxide Films and Its Relevance to Corrosion Resistance ». In : Eucken C, Garde A (éd.). Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959 : ASTM International, 1991. p. 476-476-21.ISBN : 978-0-8031-1463-0.
- [24] Ni N. et al. « Porosity in oxides on zirconium fuel cladding alloys, and its importance in controlling oxidation rates ». *Scripta Materialia*. 1 avril 2010. Vol. 62, n°8, p. 564-567.
- [25] Korobkov I. In: Transactions of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Atomizdat : 1959. p. 474.
- [26] Yilmazbayhan A. et al. « Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 janvier 2004. Vol. 324, n°1, p. 6-22.
- [27] Platt P. et al. « Critical assessment of finite element analysis applied to metal-oxide interface roughness in oxidising zirconium alloys ». *Journal of Nuclear Materials*. septembre 2015. Vol. 464, p. 313-319.
- [28] Eichler J., Eisele U., Rödel J. « Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia ». *Journal of the American Ceramic Society*. juillet 2004. Vol. 87, n°7, p. 1401-1403.
- [29] Noguchi K. et al. « Tensile Strength of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals ». J American Ceramic Society. juillet 1989. Vol. 72, n°7, p. 1305-1307.
- [30] Eichler J. et al. « Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation ». *J American Ceramic Society*. septembre 2007. Vol. 90, n°9, p. 2830-2836.
- [31] 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. Doctorat. CEA, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [32] Platt P. et al. « A study into the impact of interface roughness development on mechanical degradation of oxides formed on zirconium alloys ». *Journal of Nuclear Materials*. avril 2015. Vol. 459, p. 166-174.
- [33] Grandjean A., Serruys Y. « Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 juin 1999. Vol. 273, n°1, p. 111-115.
- [34] Wallwork G. R., Smeltzer W. W., Rosa C. J. « The parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium at 850°C ». *Acta Metallurgica*. 1 avril 1964. Vol. 12, n°4, p. 409-415.
- [35] Cox B., Roy C. Transport of Oxygen in Oxide Films on Zirconium determined by the nuclear reaction 17O (3H,α)16O. Rapport, AECL-2350, 1965.
- [36] Bisor C. 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. Thèse de Doctorat. Evry-Val d'Essonne, 2010.
- [37] Bossis P. et al. « Comparison of the High Burn-Up Corrosion on M5 and Low Tin Zircaloy-4 ». *JAI*. janvier 2006. Vol. 3, n°1, p. 1-32.
- [38] Berry W. E., Vaughan D. A., White E. L. « Hydrogen Pickup During Aqueous Corrosion Of Zirconium Alloys ». CORROSION. mars 1961. Vol. 17, n°3, p. 109t-117t.
- [39] Baur K. et al. « Electrochemical examination in 350 °C water with respect to the mechanism of corrosion-hydrogen pickup ». In : Zirconium in the Nuclear Industry : Twelfth International Symposium, ASTM. Toronto : 1998. p. 836-852.
- [40] Muta H. et al. « Ab initio study of hydrogen diffusion in zirconium oxide ». Journal of Nuclear Science and Technology. mai 2012. Vol. 49, n°5, p. 544-550.
- [41] Kaczorowski D. et al. « Impact of Iron in M5^{TM6} ». *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume*. janvier 2015.
- [42] Charquet D. et al. « Hydrogen absorption kinetics during zircaloy oxidation in steam ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : Tenth International Symposium, ASTM.* Philadelphia : 1994. p. 80-97.
- [43] Harada M., Kimpara M., Abe K. « Effect of Alloying Elements on Uniform Corrosion Resistance of Zirconium-Based Alloys in 360 °C Water and 400 °C Steam ». In : Ziconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium, ASTM. Philadelphia : 1991. p. 368-391.
- [44] Harada M., Kimpara M., Abe K. « Effect of Alloying Elements on Uniform Corrosion Resistance of Zirconium-Based Alloys in 360 °C Water and 400 °C Steam ». In : Ziconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium, ASTM. Philadelphia : 1991. p. 368-391.
- [45] Klepfer H. H. « Hydrogen Uptake of Zirconium Alloys During Water and Steam Corrosion ». 2013.
- [46] Couet A. *Hydrogen pickup mechanism of zirconium alloys*. Thèse de Doctorat. The Pennsylvania State University, 2014. 322 p.
- [47] Sabol G. P. et al. « In-Reactor Corrosion Performance of ZIRLOTM and Zircaloy-4 ». *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*. janvier 1994.
- [48] Choo K.-N., Pyun S.-I., Kim Y.-S. « Oxidation and hydrogen uptake of Zr based Nb alloys at 400°C under 10 MPa H2O steam atmosphere ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 octobre 1995. Vol. 226, n°1, p. 9-14.
- [49] Couet A. *Hydrogen pick-up behavior in zirconium alloy*. Rapport, The Pennsylvania State University, 2011.

- [51] Couet A., Motta A. T., Comstock R. J. « Effect of alloying elements on hydrogen pickup in zirconium alloys ». In: *Zirconium in the Nuclear Industry : Seventeenth International Symposium, ASTM.* Hyderabad : 2013. p. 479-514.
- [52] Yao M. Y. et al. « Study on the role of second phase particles in hydrogen uptake behavior of zirconium alloys ». In : Zirconium in the Nuclear Industry :Sixteenth International Symposium, ASTM. Chengdu : 2010. p. 466-493.
- [53] Tupin M., Cloute-Cazaala V., Desserouer C. Effet du grossissement des précipités β-Nb sur la vitesse de prise d'hydrogène des alliages de zirconium. Rapport, DEN/DANS/DMN/SEMI/LM2E/INT/16/10/A, CEA,
- [54] Pêcheur D. Synthèse alliage 5 : Aspects corrosion. Rapport, DEC/S3C/03-141-Ind. 0, CEA, 2003.
- [55] Kammenzind B. F. et al. « Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4 ». In : 11. international symposium on zirconium in the nuclear industry, Garmisch-Partenkirchen (Germany), 11-14 Sep 1995. 1996.
- [56] Doriot S. et al. « Microstructural Evolution of M5^{TM7} Alloy Irradiated in PWRs up to High Fluences—Comparison With Other Zr-Based Alloys ». *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume.* janvier 2015.
- [57] Hu J. et al. « Effect of neutron and ion irradiation on the metal matrix and oxide corrosion layer on Zr-1.0Nb cladding alloys ». *Acta Materialia*. 1 juillet 2019. Vol. 173, p. 313-326.
- [58] Zu X. T. et al. « Effect of proton and Ne irradiation on the microstructure of Zircaloy 4 ». *Philosophical Magazine*. 1 février 2005. Vol. 85, n°4-7, p. 649-659.
- [59] Tournadre L. et al. « Toward a better understanding of the hydrogen impact on the radiation induced growth of zirconium alloys ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 octobre 2013. Vol. 441, n°1, p. 222-231.
- [60] Doriot S. et al. « Microstructural Stability of M5TM Alloy Irradiated up to High Neutron Fluences ». *Journal of ASTM International*. 2005. Vol. 2, n°7, p. 12332.
- [61] Ribis J., Doriot S., Onimus F. « Shape, orientation relationships and interface structure of beta-Nb nano-particles in neutron irradiated zirconium alloy ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 décembre 2018. Vol. 511, p. 18-29.
- [62] Verlet R. *Influence de l'irradiation et de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium*. Thèse de Doctorat. Saint-Etienne, EMSE, 2015.
- [63] Tupin M. et al. « Understanding of Corrosion Mechanisms after Irradiation : Effect of Ion Irradiation of the Oxide Layers on the Corrosion Rate of M5 ». In : Zirconium in the Nuclear Industry : 18th International Symposium, ASTM. R. J. Comstock and A. T. Motta, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. p. 414-447.
- [64] Bhat V. V. et al. « High surface area niobium oxides as catalysts for improved hydrogen sorption properties of ball milled MgH2 ». *Journal of Alloys and Compounds*. 28 juillet 2008. Vol. 460, n°1, p. 507-512.
- [65] Cox B. « Mécanismes d'adsorption de l'hydrogène par les alliages de zirconium ». In : *Réunion d'automne de la Materials Researsh Society*. Boston : 1984.
- [66] McIntyre N. S. et al. « Migration of hydrogen through thin films of ZrO2 on Zr–Nb alloy ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1 mai 1991. Vol. 9, n°3, p. 1402-1405.

- [67] Couet A. et al. « Hydrogen Pickup Mechanism in Zirconium Alloys ». Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium. janvier 2018.
- [68] Couet A., Motta A. T., Ambard A. « The coupled current charge compensation model for zirconium alloy fuel cladding oxidation: I. Parabolic oxidation of zirconium alloys ». *Corrosion Science*. 1 novembre 2015. Vol. 100, p. 73-84.
- [69] 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 zircone et le zircaloy-4. Thèse de Doctorat. 1997. 1 vol. (278 f.) p.
- [70] Khatamian D., Manchester F. D. « An ion beam study of hydrogen diffusion in oxides of Zr and Zr-Nb (2.5 wt%) ». *Journal of Nuclear Materials*. août 1989. Vol. 166, n°3, p. 300-306.
- [71] Khatamian D. « Diffusion of Hydrogen in the Oxides of Zr—1Nb, Zr—2.5Nb and Zr—20Nb Alloys* ». Zeitschrift für Physikalische Chemie. janvier 1993. Vol. 181, n°Part_1_2, p. 435-440.
- [72] Khatamian D. « Hydrogen diffusion in oxides formed on surfaces of zirconium alloys ». *Journal* of Alloys and Compounds. 20 mai 1997. Vol. 253–254, p. 471-474.
- [73] Khatamian D., Shaddick A., Urbanic V. F. « Influence of neutron irradiation on H diffusion in Zr– 2.5Nb alloy ». *Journal of Alloys and Compounds*. 20 décembre 1999. Vol. 293–295, p. 324-328.
- [74] Malki B., Le Bacq O., Pasturel A. « Ab initio study of hydrogen related defect in ZrO2: Consequences on dry and aqueous oxidation ». *Journal of Nuclear Materials*. 30 septembre 2011. Vol. 416, n°3, p. 362-368.
- [75] Sundell G. et al. « Direct observation of hydrogen and deuterium in oxide grain boundaries in corroded Zirconium alloys ». *Corrosion Science*. janvier 2015. Vol. 90, p. 1-4.
- [76] Hatano Y. et al. « Role of Intermetallic Precipitates in Hydrogen Uptake of Zircaloy-2 ». Journal of Nuclear Science and Technology. 1 décembre 1996. Vol. 33, n°12, p. 944-949.
- [77] Bossis P. et al. « Multi-Scale Characterization of the Metal-Oxide Interface of Zirconium Alloys ». *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium.* janvier 2000.
- [78] Sundell G., Thuvander M., Andrén H.-O. « Barrier oxide chemistry and hydrogen pick-up mechanisms in zirconium alloys ». *Corrosion Science*. janvier 2016. Vol. 102, p. 490-502.
- [79] Kearns J. J. « Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 juin 1972. Vol. 43, n°3, p. 330-338.
- [80] Sawatzky A. « The diffusion and solubility of hydrogen in the alpha phase of zircaloy-2 ». *Journal* of Nuclear Materials. 1 mars 1960. Vol. 2, n°1, p. 62-68.
- [81] Kearns J. J. « Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 juin 1967. Vol. 22, n°3, p. 292-303.
- [82] Yamanaka S., Tanaka T., Miyake M. « Effect of Oxygen on Hydrogen solubility in Zirconium ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 septembre 1989. Vol. 167, p. 231-237.
- [83] Setoyama D., Yamanaka S. « Phase diagram of Zr–O–H ternary system ». Journal of Alloys and Compounds. 12 mai 2004. Vol. 370, n°1, p. 144-148.
- [84] Tupin M. et al. « Oxidation kinetics of ZrNbO in steam: Differences between the pre- and post-transition stages ». *Journal of Nuclear Materials*. 30 juin 2005. Vol. 342, n°1, p. 108-118.

- [85] Fayette L., Godlewski J., Tupin M. Vers un programme d'étude sur la compréhension des mécanismes d'hydruration des alliages de zirconium. Rapport, SA3C/L2EC 2006-24 ind 0, CEA, 2006.
- [86] Tupin M. et al. « Understanding of Corrosion Mechanisms of Zirconium Alloys after Irradiation: Effect of Ion Irradiation of the Oxide Layers on the Corrosion Rate ». Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume. janvier 2015.
- [87] Hatano Y. et al. « Transport mechanism of hydrogen through oxide film formed on zircaloy-4 ». *J Radioanal Nucl Chem.* 1 mars 1999. Vol. 239, n°3, p. 445-448.
- [88] Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. « SRIM The stopping and range of ions in matter (2010) ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1 juin 2010. Vol. 268, n°11, p. 1818-1823.
- [89] Simeone D. et al. « Analysis of the monoclinic-tetragonal phase transition of zirconia under irradiation ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 janvier 2002. Vol. 300, n°1, p. 27-38.
- [90] « Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM) SCALP ».
- [91] D. FONTANA M. et al. « Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux ». In : *Ref* : *TIP520WEB - « Optique Photonique »*. 2017.
- [92] Une K. « Kinetics of reaction of Zirconium alloy with hydrogen ». Journal of the Less Common Metals. 1 janvier 1978. Vol. 57, n°1, p. 93-101.
- [93] Garvie R. C., Nicholson P. S. « Phase Analysis in Zirconia Systems ». Journal of the American Ceramic Society. 1972. Vol. 55, n°6, p. 303-305.
- [94] Yilmazbayhan A. et al. « Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 janvier 2004. Vol. 324, n°1, p. 6-22.
- [95] Tupin M. et al. « Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions ». *Corrosion Science*. 15 février 2017. Vol. 116, p. 1-13.
- [96] Bossis P., Thomazet J., Lefebvre F. « Study of the Mechanisms Controlling the Oxide Growth Under Irradiation: Characterization of Irradiated Zircaloy-4 and Zr-1Nb-O Oxide Scales ». *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium.* janvier 2002.
- [97] Yan F. et al. « Atomic-scale investigation of hydrogen distribution in a Ti Mo alloy ». *Scripta Materialia*. mars 2019. Vol. 162, p. 321-325.
- [98] Jublot M. Diffusion path comparison of hydrogen in the oxide layers formed on Zircaloy-4 and M5Framatome in PWR conditions. mai 2019.
- [99] Liu S.-M., Li S.-H., Han W.-Z. « Effect of ordered helium bubbles on deformation and fracture behavior of α-Zr ». *Journal of Materials Science & Technology*. 1 juillet 2019. Vol. 35, n°7, p. 1466-1472.
- [100] Li S.-H., Li J.-T., Han W.-Z. « Radiation-Induced Helium Bubbles in Metals ». Materials. janvier 2019. Vol. 12, n°7, p. 1036.
- [101] Tupin M. et al. « Understanding of Corrosion Mechanisms after Irradiation : Effect of Ion Irradiation of the Oxide Layers on the Corrosion Rate of M5 ». In : Zirconium in the Nuclear

Industry : 18th International Symposium, ASTM. R. J. Comstock and A. T. Motta, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. p. 414-447.

- [102] Lamperti A. et al. « Structural modifications induced by swift heavy ions in thin films of yttria fully stabilized zirconia ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. octobre 2010. Vol. 268, n°19, p. 3132-3136.
- [103] Ciszak C. et al. « Micro-Raman analysis of the fuel-cladding interface in a high burnup PWR fuel rod ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 novembre 2017. Vol. 495, p. 392-404.
- [104] Verlet R. et al. « Influence of light ion irradiation of the oxide layer on the oxidation rate of Zircaloy-4 ». Corrosion Science. 1 septembre 2015. Vol. 98, n°Supplement C, p. 327-338.
- [105] Singh F. et al. « Micro-Raman investigations on zirconium oxide film during swift heavy ion irradiation to study crystalline-to-crystalline phase transformation kinetics by cascade overlap model ». *Journal of Applied Physics*. 9 juillet 2019. Vol. 126, n°2, p. 025901.
- [106] Miro S. et al. « Monitoring of the microstructure of ion-irradiated nuclear ceramics by in situ Raman spectroscopy ». *Journal of Raman Spectroscopy*. 2016. Vol. 47, n°4, p. 476-485.
- [107] Choo K.-N., Pyun S.-I., Kim Y.-S. « Oxidation and hydrogen uptake of Zr based Nb alloys at 400°C under 10 MPa H2O steam atmosphere ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 octobre 1995. Vol. 226, n°1, p. 9-14.
- [108] Couet A. et al. « Hydrogen Pickup Mechanism in Zirconium Alloys ». Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium. janvier 2018.
- [109] Fayette L., Godlewski J., Tupin M. Vers un programme d'étude sur la compréhension des mécanismes d'hydruration des alliages de zirconium. Rapport, CEA, 2006.
- [110] Hudson D. Zirconium oxidation on the atomic scale. Thèse de Doctorat. Oxford University, UK, 2011.
- [111] Wei J. et al. « The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr–Sn–Nb alloys ». *Acta Materialia*. 1 juin 2013. Vol. 61, n°11, p. 4200-4214.
- [112] De Gabory B. et al. « EELS and atom probe tomography study of the evolution of the metal/oxide interface during zirconium alloy oxidation ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 juillet 2015. Vol. 462, p. 304-309.
- [113] Sayers J. et al. « A high-resolution characterization of the oxide-metal interface in Zircaloy-4 and its relation to the oxidation and hydrogen pickup mechanisms ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 novembre 2019. Vol. 525, p. 72-82.
- [114] Annand K. J., MacLaren I., Gass M. « Utilising DualEELS to probe the nanoscale mechanisms of the corrosion of Zircaloy-4 in 350 °C pressurised water ». *Journal of Nuclear Materials*. 1 octobre 2015. Vol. 465, p. 390-399.
- [115] Ni N. et al. « How the crystallography and nanoscale chemistry of the metal/oxide interface develops during the aqueous oxidation of zirconium cladding alloys ». Acta Materialia. décembre 2012. Vol. 60, n°20, p. 7132-7149.
- [116] 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. Saint-Étienne : Institut National Polytechnique de Grenoble et École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2002. 296 p.

- [117] 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. Doctorat. CEA, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [118] Malki B., Le Bacq O., Pasturel A. « Ab initio study of hydrogen related defect in ZrO2: Consequences on dry and aqueous oxidation ». *Journal of Nuclear Materials*. 30 septembre 2011. Vol. 416, n°3, p. 362-368.
- [119] Bataillon C. et al. « Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository ». *Electrochimica Acta*. 1 juin 2010. Vol. 55, n°15, p. 4451-4467.
- [120] Crocombette J.-P., Notargiacomo P., Marinica M.-C. « Effect of the variation of the electronic density of states of zirconium and tungsten on their respective thermal conductivity evolution with temperature. » Journal of Physics : Condensed Matter. 2015. Vol. 27, p. 165501.
- [121] Tupin M. et al. « Understanding of Corrosion Mechanisms of Zirconium Alloys after Irradiation: Effect of Ion Irradiation of the Oxide Layers on the Corrosion Rate ». Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume. janvier 2015.
- [122] Bossis P. et al. « Comparison of the High Burn-Up Corrosion on M5 and Low Tin Zircaloy-4 ». *JAI*. janvier 2006. Vol. 3, n°1, p. 1-32.

[123] CEA. CAST3M.

Annexe 1 – Protocole de polissage

Afin d'obtenir un état de surface adapté à des caractérisations de surface, certains échantillons ont été polis selon le protocole suivant :

- Polissage au papier SiC 600, puis 1200 puis 2400 : Les échantillons sont polis jusqu'à ce que toutes les rayures soient orientées dans le sens du polissage. Les échantillons sont ensuite tournés de 90° et polis jusqu'à disparition des rayures induites par le polissage précédent.
- Polissage à la suspension diamantée de tailles de grains décroissantes (de 6 à 0,1 µm). Les tailles de grains, les draps de polissage et la durée de polissage sont indiqués dans le Tableau 0.1.

Taille de grains	6 µ m	3 µm	1 µm	0,25 µm	0,1 µm	
Drap	D1	D1	D1	ALD	ALD	
Durée de polissage		2 minutes				

Tableau 0.1: Protocole de polissage à la suspension diamantée

Annexe 2 – Conception d'un porte-échantillon pour limiter l'échauffement sous irradiations aux ions

Étant donné les énergies et les courants utilisés pour les irradiations aux ions hélium, une forte élévation de température (environ 300 °C) a été mesurée lors d'études préalables à cette thèse. Pour pallier ce problème, un porte-échantillon spécifique a été conçu.

La conception du porte échantillon devait répondre au cahier des charges suivant :

- Bonne évacuation de la chaleur des échantillons vers le support du porte-échantillon
- Bon maintien des échantillons en position verticale
- Minimisation de la surface cachée par le système de maintien (et donc la surface non irradiée)

Une vue en 3-dimensions du porte-échantillon conçu pour répondre à ces exigences est présentée en Figure 0-1.



Figure 0-1: Vue en 3-dimensions du porte-échantillon

En plus de répondre aux besoins énumérés ci-dessus, ce concept présente les avantages de :

- Permettre une mesure de la température sur l'échantillon grâce au trou percé dans le serrage haut (en bleu sur la Figure 0-1) permettant de plaquer un thermocouple sur l'échantillon.
- S'adapter à la taille des échantillons. Les serrages haut et bas (en bleu et en rouge sur la Figure 0-1) peuvent coulisser dans les glissières du support en aluminium.
- Très peu masquer les échantillons du faisceau d'ions hélium. La surface non-irradiée est limitée à environ 20 mm² par échantillon (soit 10% de la surface totale des échantillons étudiées).

Pour minimiser l'élévation de température, les pièces assurant l'évacuation de la chaleur ont été usinées dans des matériaux ayant une bonne conduction thermique (cuivre et aluminium) et le bâti sur lequel est fixé le support en aluminium est parcouru par une circulation d'eau constamment refroidie à 5 °C.

Les plans de l'ensemble des pièces composant le porte-échantillon sont présentés de la Figure 0-3 à la Figure 0-7.

L'efficacité du porte-échantillon a été testée par simulation par éléments finis à l'aide du code Cast3M [123] développé par le CEA. Les paramètres retenus pour la simulation sont les suivants :

- Échantillons en zirconium pur recouverts d'une couche de zircone épaisse de 10 μm sur ses deux faces,
- Support en cuivre pur,
- Porte-échantillon en aluminium pur,
- Température de l'eau du circuit de refroidissement constante et égale à 5 °C,
- Contact thermique imparfait entre l'échantillon et le support en cuivre (10% de la surface est effectivement en contact),
- Contact thermique parfait entre toutes les pièces du porte-échantillon et entre le porte-échantillon et le bâti d'irradiation,
- L'intégralité de l'énergie des ions incidents (He 1,5 MeV ; 10 µA) est transformée en chaleur,
- Seule la conduction est prise en compte dans le modèle thermique. La convection thermique et le rayonnement sont considérés respectivement absent et négligeable,
- La simulation se fait en régime permanent.

Le champ d'élévation de température simulé par Cast3M pour l'ensemble bâti, porte-échantillon et échantillon, est représenté en Figure 0-2. A noter qu'étant donné les épaisseurs respectives des échantillons et des différents éléments du porte-échantillon, <u>les échantillons ne sont pas visibles sur cette</u> figure. Selon cette simulation, le porte-échantillon conçu devrait permettre de limiter l'échauffement sous faisceau à 3 °C maximum.



Figure 0-2 : Champ de l'élévation de température sous faisceau pour l'ensemble échantillon et porte-échantillon

Dans les faits, le porte-échantillon n'a pas été aussi efficace qu'attendu. Sous faisceau, l'élévation de température a été mesurée à une moyenne de 100 °C. Cependant, cette valeur a été obtenue pour des flux d'ions supérieurs à ceux utilisés auparavant. L'utilisation de ce porte-échantillon a donc permis de diminuer l'élévation de température sous faisceau de plus de 200 °C, tout en irradiant à flux plus élevé et donc réduire la durée des irradiations.

Les différences observées entre les élévations de température simulées et celles observées lors des irradiations peuvent très probablement s'expliquer par une mauvaise prise en compte des contacts thermiques entre les différentes pièces constituant le porte-échantillon. Ce dernier pourrait voir son efficacité évoluer en réduisant le nombre d'interfaces, ou en améliorant la conductivité thermique de ces interfaces (par exemple avec l'utilisation de pates thermiques).



Figure 0-3: Plan du support en aluminium



Figure 0-4 : Plan du support en cuivre



Figure 0-5: Plan du serrage haut



Figure 0-6 : Plan du serrage bas



Figure 0-7 : Plan des contre-écrous

Annexe 3 – Choix de l'énergie des ions niobium pour l'implantation en surface

Afin de déterminer l'énergie adaptée à l'implantation du niobium en surface, plusieurs tests avec différentes énergies d'implantation ont été réalisés. Trois échantillons de Zircaloy-4 ont été poli miroir selon le protocole détaillé en Annexe 1 avant d'être corrodés dix jours en solution REP (360 °C; 18,7 MPa; [Li] = 2 ppm; [B] = 1000 ppm) afin d'obtenir des couches d'oxyde d'environ 1 μ m d'épaisseur.

Les trois échantillons ont ensuite été implantés avec des ions niobium avec des énergies de 75, 150 et 1000 eV et une fluence de 3.10^{15} ions/cm² sur la plateforme d'implantation SIDONIE du CSNSM d'Orsay.

Le dépôt niobium a ensuite été caractérisé par XPS par le Département de Physico-Chimie (DPC) du CEA Saclay. Les échantillons présentant des traces de carbone visible sur les spectres XPS, ils ont été nettoyés au bac à ultra-son dans un mélange éthanol-acétone. Une deuxième série d'analyses XPS a alors été réalisé afin de s'assurer d'une part de l'élimination de la pollution carbone en surface et d'autre part de l'adhérence des dépôts niobium. Les résultats de la quantification par XPS de la quantité de niobium en surface des échantillons avant et après nettoyage sont présentés dans le Tableau 0.1 et les spectres XPS correspondants sont présentés Figure 0-1.

	$\frac{[Nb]}{[Nb] + [Zr]} (\%)$		
Énergie des ions implantés	75 eV	150 eV	1 keV
Avant nettoyage	39,1	13,2	17,7
Après nettoyage	33,0	13,2	17,8

Tableau 0.1 : Quantification par XPS de la quantité de niobium implanté en surface des échantillons de Zircaloy-4 avant et après un nettoyage au bac à ultra-son dans un mélange éthanol-acétone

Les résultats présentés dans le tableau ci-dessus montrent que le dépôt réalisé avec une énergie de 75 eV n'est pas adhérent tandis que les deux autres énergies d'implantation semblent avoir permis d'obtenir un dépôt adhérent.

Par conséquent, il a été choisi de réaliser les dépôts niobium avec une énergie de 300 eV pour l'étude présentée dans le chapitre 3. Cette énergie permet d'être certain d'avoir implanté suffisamment profondément pour ne pas perdre le dépôt pendant les phases de corrosion en autoclave, tout en limitant la profondeur d'implantation et donc l'épaisseur de zircone irradiée.



Figure 0-1 : Spectres XPS obtenus sur les échantillons de Zircaloy-4 ayant subi une implantation de niobium avec une énergie de 75 eV (a) avant et (b) après nettoyage ; 150 eV (c) avant et (d) après nettoyage et 1keV (e) avant et (f) après nettoyage.

Annexe 4 – Méthode de reconstruction 3D d'une pointe SAT

Le logiciel utilisé pour la visualisation des pointes en 3D et des mesures de concentration est IVAS version 3.6.12. La reconstruction d'une pointe SAT se déroule en quatre étapes :

- Sélection des données. L'ensemble des données enregistrées par le détecteur ne sont pas utilisables. Le détecteur installé sur la SAT du CEA n'étant pas efficace pour des tensions d'accélération inférieure à 2 kV, toutes les données enregistrées pour des tensions inférieures à cette limite doivent être retirées lors de la reconstruction.
- Calibration des données. La calibration des données se fait en deux étapes. La première consiste à corriger le temps de vol mesuré pour chaque ion en prenant en compte la distance à parcourir (qui dépend de la position en x et y où l'ion a impacté le détecteur) et la vitesse de chaque ion (qui dépend de la tension d'accélération variable au cours de l'analyse). La deuxième étape consiste à ajuster la position des pics du spectrogramme de masse en utilisant des pics de référence dont la position est connue. Dans le cas de pointes de zircone, les pics de l'hydrogène (1 Da = Dalton), de l'oxygène (16 Da), du dioxygène (32 Da) et de ZrO (54 Da) ont été utilisés comme références.
- Attribution des pics du spectrogramme. Une espèce ionique doit être attribuée à chaque pic du spectre de masse. Pour cela, l'expérimentateur doit prendre en compte l'ensemble des ions pouvant avoir un rapport masse-sur-charge donné. Les ions peuvent être mono ou polyatomique, chargé une, deux ou trois fois, et l'ensemble des isotopes de chaque élément composant la pointe SAT doivent être considéré. Un pic peut donc correspondre à plusieurs ions. Par exemple, le pic à 32 Da peut correspondre à ¹⁶O₂⁺, ⁹⁶Zr³⁺, ²H⁹⁴Zr³⁺, ¹H₂⁹⁴Zr³⁺, ¹H²H⁹³Nb³⁺ ou ²H₂⁹²Zr³⁺. L'expérimentateur peut alors, pour choisir quel ion attribuer à chaque pic, utiliser les abondances isotopiques de chaque élément. L'exemple d'un spectre de masse dont les pics ont été identifiés est présenté Figure 0-1.
- Reconstruction de la pointe. Le logiciel reconstruit la pointe en trois dimensions. Lorsque la pointe est constituée d'un monocristal, il est possible d'utiliser des figures de pôles pour obtenir une reconstruction plus fidèle à la réalité (en terme de dimensions). Cette possibilité n'a pas pu être utilisée dans le cadre de cette thèse étant donné la taille des colonnes de zircones (35 nm de diamètre en moyenne [5]) comparativement à celle des pointes SAT. Par conséquent, la forme de la pointe reconstruite est définie par le logiciel, ce qui peut introduire des incertitudes sur les dimensions.



Figure 0-1 : Spectre de masse indexé d'une pointe d'oxyde de M5_{Framatome}



ÉCOLE DOCTORALE Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : Compréhension de l'évolution de la fraction d'hydrogène absorbé par les gaines en alliages de zirconium

Mots clés : Hydrogène, M5_{Framatome}, Corrosion, Irradiation, Zirconium, Niobium

Résumé : Dans les Réacteurs nucléaires à Eau Pressurisée, le combustible est contenu dans des gaines en alliages de zirconium. Sous les effets combinés des température et pression élevées ainsi que de l'irradiation neutronique continue, les gaines s'oxydent et s'hydrurent au contact de l'eau du circuit primaire. Le développement de nouveaux alliages, comme le M5_{Framatome}, contenant du niobium comme élément d'addition principal, a permis de diminuer de manière importante la prise d'hydrogène. Les objectifs de cette thèse sont multiples : étudier l'évolution de la prise d'hydrogène du M5_{Framatome} en situation de corrosion et comprendre à la fois l'effet de la présence de niobium et de l'irradiation sur l'absorption d'hydrogène de cet alliage.

Il a été montré que la prise d'hydrogène est quasinulle tant que l'épaisseur d'oxyde ne dépasse pas 2,5 µm ; au-delà elle est proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde formée alors que lorsque la teneur en niobium est inférieure ou égale à la limite de solubilité dans α -Zr, la prise d'hydrogène est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il a aussi été mis en évidence que la prise d'hydrogène est limitée par le passage de celui-ci de l'oxyde au métal. Enfin, il a été observé que l'irradiation aux ions de la couche d'oxyde diminue les vitesses d'oxydation et de prise d'hydrogène en régime de corrosion post-transitoire mais ne modifie pas leur relation de proportionnalité.

A partir des différents résultats, un mécanisme de prise d'hydrogène sous corrosion du M5_{Framatome} prenant en compte l'effet de la présence de niobium ainsi que les effets de l'irradiation, a été proposé.

Title: Understanding the evolution of the hydrogen pick-up fraction of zirconium alloys claddings

Keywords: Hydrogen, M5_{Framatome}, Corrosion, Irradiation, Zirconium, Niobium

Abstract: In nuclear Pressurized Water Reactor, nuclear fuel is contained in zirconium alloy cladding tubes. Under harsh environment (high temperature and pressure, neutron irradiation), claddings undergo oxidation and hydriding processes. For the last decades, development of new zirconium-niobium alloys, as M5_{Framatome}, allowed a large decrease of the hydrogen uptake by claddings. This PhD thesis follows multiple aims: Study the hydrogen pickup evolution of the M5_{Framatome} under simulated PWR conditions; understanding niobium's role and irradiation effects on hydrogen pickup.

It has been shown that as long as the oxide layer thickness stays below 2.5 μ m, the hydrogen pickup by the metal underneath is close to zero. Above that limit, the hydrogen pickup is proportional to the

oxide layer thickness. Moreover, it has been observed that when the niobium content is below or equal to the solubility limit in α -Zr, the hydrogen pickup is proportional to the oxide thickness. In addition, it has been shown that hydrogen pickup in the metal is limited by its transition from the oxide layer into the metal. Finally, it has been highlighted that ion irradiation in post-transition corrosion state decreases the oxidation and hydrogen pickup rates but has no effect on the hydrogen pickup fraction.

Based on these various results, a hydrogen pickup mechanism in corrosion conditions has been suggested for the M5_{Framatome}. It attempts to consider the role of both the niobium inclusion and the irradiation effects observed in this work.