



**HAL**  
open science

# Mécanismes et cinétiques de perméation de l'hydrogène dans les alliages de zirconium oxydés

Clara Juillet

► **To cite this version:**

Clara Juillet. Mécanismes et cinétiques de perméation de l'hydrogène dans les alliages de zirconium oxydés. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPAST060 . tel-03051662

**HAL Id: tel-03051662**

**<https://theses.hal.science/tel-03051662>**

Submitted on 10 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.

# Mécanismes et cinétiques de perméation de l'hydrogène dans les alliages de zirconium oxydés

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 579, sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)  
Spécialité de doctorat: Sciences des Matériaux  
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA,  
Service d'Études des Matériaux Irradiés, 91191, Gif-sur-Yvette, France.  
Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale,  
le 26 novembre 2020, par

**Clara JUILLET**

### Composition du Jury

<b>Eric ANDRIEU</b> Professeur, Université de Toulouse	Président
<b>Loïc FAVERGEON</b> Professeur, Mines de Saint-Etienne	Rapporteur & Examineur
<b>Xavier FEAUGAS</b> Professeur, Université de La Rochelle	Rapporteur & Examineur
<b>Laurence LATU-ROMAIN</b> Professeur associée, Université Grenoble-Alpes	Examinatrice
<b>Dominique MANGELINCK</b> Professeur, Aix-Marseille Université	Examineur
<b>Caroline TOFFOLON</b> Ingénieur chercheur, CEA Saclay	Examinatrice
<b>Marc TUPIN</b> Ingénieur chercheur, CEA Saclay	Directeur de thèse
<b>Frantz MARTIN</b> Ingénieur chercheur, CEA Saclay	Co-Encadrant & Examineur
<b>Quentin AUZOUX</b> Ingénieur chercheur, CEA Saclay	Invité



*« Il est difficile, et peut-être inutile, de définir ce qu'est exactement la science. Elle n'est évidemment pas la recherche de la Vérité. De la Vérité « majuscule » de la vérité unique et absolue. La seule chose que l'on sache avec certitude d'une proposition scientifique est, précisément, qu'elle est fausse. »*

*Aurélien Barrau*



## **REMERCIEMENTS**

Cette thèse s'est déroulée conjointement au Service des Matériaux Irradiés (SEMI) et au Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME) au sein du Laboratoire de Microscopie et d'Etude de l'Endommagement (LM2E) et du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA). Je remercie la chef du LECA Marion LE FLEM, le chef du LM2E Olivier DOYEN, les chefs du SCCME Fabrice LEGENDRE et Fanny BALBAUD et le chef du SEMI Christophe BLANDIN pour leur accueil.

Je tiens tout d'abords à remercier Eric ANDRIEU d'avoir accepté de présider ma soutenance de thèse. Je remercie également Loïc FAVERGEON et Xavier FEAUGAS d'avoir pris le temps de rapporter mon travail. Je remercie Laurence LATU-ROMAIN, Caroline TOFFOLON et Dominique MANGELINCK d'avoir accepté d'examiner mon travail lors de ma soutenance. Ce fût un immense honneur de vous présenter mes travaux. Je vous remercie infiniment pour toutes vos remarques, discussion et d'avoir pu échanger avec vous.

Cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour sans l'implication de nombreuses personnes. Dans un premier temps, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Marc TUPIN, d'avoir été présent au quotidien, pour son soutien infailible, sa disponibilité à répondre à toutes mes questions et ses conseils. Nos nombreuses discussions ont sans cesse permis d'améliorer nos interprétations, de remettre en question nos modèles, de faire naître de nouvelles idées pour in fine réussir à étudier le phénomène complexe de la perméation de l'hydrogène. Je remercie également mes encadrants proches Frantz MARTIN et Quentin AUZOUX qui ont grandement contribué à l'aboutissement de mes travaux au cours de nos nombreuses réunions d'avancement parfois mouvementées. Grâce à vous trois, en plus d'évoluer professionnellement, j'ai énormément appris personnellement. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous qui êtes si différents mais totalement complémentaires. Une équipe de choc, de passionnés dans laquelle je me suis parfaitement retrouvée.

Dans un second temps, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à mes travaux que ce soit d'un point de vue expérimental ou de simulation. Je tiens à remercier sincèrement Clément BERTHINIER et Fabrice GAUDIER qui m'ont permis de développer un modèle numérique couplant le code Cast3M et la plateforme d'optimisation URANIE et qui ont pris le temps de m'aider pour tous mes problèmes de divergence et de me faire découvrir leurs univers. Pour l'aspect expérimental, je remercie Frédéric DATCHARRY pour son aide dans le développement du banc de perméation gazeuse et sa patience à toute épreuve face aux multiples fuites que nous avons rencontrées. Merci à Frédéric MISERQUE pour les analyses XPS, Sophie BOSONNET pour les essais en thermobalance, Arnaud COURCELLE pour la partie EBSD, Pierre BILLAUD pour l'utilisation des autoclaves, Thomas GUILBERT pour les essais de calorimétrie. Un immense merci à François JOMARD pour toutes les analyses SIMS au GEMaC de l'Université de Versailles et pour nos discussions. Je tiens également à remercier Fabien ROUILLARD pour m'avoir partagé sa passion de la recherche, pour tous nos essais « DRAGONS » qui nous ont donné du fil à retordre et nos conversations à refaire le monde.

J'ai eu la chance de côtoyer au quotidien de nombreuses personnes au sein de mes différents laboratoires qui m'ont aidée personnellement et professionnellement à décrocher ce diplôme de docteur : Eric, Anaïs, Philippe, Aurore, Marie F., Anne, Matthias, Catherine, Christian, Brice, Edmond, Jacques, Françoise, Mylène, Maria,

Marc R., Laure, Kévin, Michaël, Hawa, Coraline, Laurent, Luc, Marie A., Véronique... (Veuillez m'excuser si j'ai oublié certaines personnes.)

La thèse est loin d'être un long fleuve tranquille. Partager ces trois années avec d'autres thésards rend cette aventure encore plus extraordinaire. C'est avec beaucoup d'émotion que je remercie : Léa, Marie R., Quentin, Anne-Cécile, Anitha, Marc M., Adrien, Simone, Julien, Meriem, Sabrina, Inès, Vinicius, Sami, Thalita, Benoit et Victor.

Il est de plus important pour moi de remercier les personnes qui m'ont fait découvrir la recherche, qui m'ont transmis cette passion et qui ont cru en moi bien avant la thèse. Un immense merci à Abdelali OUDRISS et Xavier FEAUGAS pour m'avoir fait rencontrer ce tout minuscule atome d'hydrogène qui me trotte dans la tête et à Fernando PEDRAZA et Gilles BONNET pour m'avoir immergé dans le monde de la corrosion haute température.

Une dernière pensée va à ma famille et mes amis, qui ont toujours été derrière moi malgré la distance. Vous avez été mon bol d'air durant cette dernière ligne droite de ma vie étudiante.

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction .....</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre 1 : revue bibliographique .....</b>	<b>16</b>
1.1 Matériaux étudiés et interactions de l'hydrogène avec ces matériaux .....	17
1.1.1 Le zirconium .....	17
1.1.2 Les alliages de zirconium .....	18
1.1.2.1 Introduction .....	18
1.1.2.2 Les éléments d'alliage .....	19
1.1.2.3 L'oxygène en solution solide .....	20
1.1.2.4 La transformation allotropique .....	21
1.1.3 Les interactions de l'hydrogène avec ces alliages .....	22
1.1.3.1 L'hydrogène en solution solide.....	22
1.1.3.2 Hydrures de zirconium .....	25
1.1.4 La zircone .....	26
1.1.5 Les états de l'hydrogène dans la zircone.....	27
1.1.6 Bilan de ces généralités .....	29
1.2 Oxydation des alliages de zirconium .....	30
1.2.1 Description générale de la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium.....	31
1.2.2 Différences de comportement entre les alliages Zircaloy-4 et M5 <sub>Framatome</sub> .....	32
1.2.2.1 Cinétiques d'oxydation .....	32
1.2.2.2 Structure cristallographique et microstructure des couches d'oxyde .....	33
1.2.3 Diffusion de l'oxygène dans la zircone .....	37
1.2.4 Dissolution des couches d'oxydes et diffusion de l'oxygène dans le métal .....	40
1.2.5 Bilan sur l'oxydation des alliages de zirconium .....	41
1.3 Phénomènes de transport de l'hydrogène au travers des gaines en alliages de zirconium oxydés .....	41
1.3.1 Phénomène d'absorption de l'hydrogène.....	42
1.3.1.1 Dans les alliages de zirconium oxydés .....	42
1.3.1.2 Dans les alliages de zirconium non oxydés.....	48



1.3.2	Diffusion de l'hydrogène .....	54
1.3.2.1	Dans l'oxyde .....	54
1.3.2.2	Dans le métal .....	57
1.3.3	Phénomène de désorption de l'hydrogène.....	58
1.3.3.1	Depuis les alliages de zirconium oxydés.....	58
1.3.3.2	Depuis les alliages de zirconium non oxydés.....	62
1.3.4	Bilan sur les phénomènes de transport de l'hydrogène .....	65
1.4	Conclusion .....	66
<b>Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales .....</b>		<b>70</b>
2.1	Matériaux .....	71
2.1.1	Composition des alliages.....	71
2.1.2	Microstructures.....	71
2.1.3	Transformations de phases .....	73
2.2	Techniques expérimentales .....	74
2.2.1	Procédure de préparation des échantillons .....	74
2.2.2	Procédure de chargement en deutérium.....	74
2.2.2.1	Chargement cathodique.....	74
2.2.2.2	Traitement thermique .....	75
2.2.2.3	Chargement gazeux.....	75
2.2.3	Suivi cinétique du transport des espèces hydrogénées .....	76
2.2.3.1	Spectrométrie de Désorption Thermique (TDS) .....	76
2.2.3.2	Perméation gazeuse .....	77
2.2.4	Techniques de quantification et de localisation de l'hydrogène et ses isotopes.....	79
2.2.4.1	Dosage par fusion .....	79
2.2.4.2	Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) .....	80
<b>Chapitre 3 : Désorption et perméation de l'hydrogène au travers des alliages de zirconium non oxydés .....</b>		<b>82</b>
3.1	Introduction .....	83
3.2	Désorption de l'hydrogène depuis les alliages de zirconium non oxydés : expériences et simulation.	86

3.2.1	Article 1 : Cinétique de désorption de l'hydrogène d'élaboration du Zircaloy-4 .....	86
3.2.2	Propagation d'incertitude sur la constante de désorption $k_{des}$ du Zircaloy-4 .....	114
3.2.3	Article 2 : Cinétique de désorption de l'hydrogène des alliages zirconium-niobium.....	119
3.3	Article 3 : Perméation de l'hydrogène à travers l'alliage Zircaloy-4 non oxydé entre 623 K et 773 K	138
3.4	Conclusion .....	156
<b>Chapitre 4 : Désorption des espèces hydrogénées dans les alliages de zirconium oxydés .....</b>		<b>158</b>
4.1	Introduction .....	159
4.2	Alliages de zirconium oxydés en atmosphère sèche Ar-20%O <sub>2</sub> : désorption de l'hydrogène d'élaboration au cours d'une rampe de température .....	160
4.2.1	Article 4 : Effet de l'oxydation sur la désorption de l'hydrogène du Zircaloy-4 .....	161
4.2.2	Effet de l'oxydation sur la désorption de l'hydrogène du M5 <sub>Framatome</sub> .....	178
4.3	Désorption en conditions isothermes du deutérium préchargé.....	180
4.3.1	Etude de la désorption du deutérium d'échantillons chargés cathodiquement puis oxydés en conditions REP.....	181
4.3.1.1	Descriptif du protocole expérimental de chargement et d'oxydation .....	181
4.3.1.2	Estimation de la quantité de deutérium désorbé après oxydation.....	181
4.3.1.3	Evolution de la distribution de deutérium dans la couche d'oxyde au cours des traitements thermiques de désorption.....	184
4.3.1.4	Modélisation et simulation de la désorption du deutérium .....	190
4.3.2	Etude de la désorption du deutérium d'échantillons chargés par voie gazeuse et oxydés en conditions REP.....	209
4.3.2.1	Descriptif du protocole expérimental de chargement et d'oxydation .....	209
4.3.2.2	Quantification de la concentration de deutérium désorbé.....	209
4.3.2.3	Evolution de la distribution de deutérium au cours de la désorption.....	210
4.3.2.4	Simulation numérique des profils de diffusion du deutérium .....	211
4.3.3	Alliage Zircaloy-4 oxydé en autoclave en vapeur d'eau après chargement cathodique: influence de l'environnement sur la cinétique de désorption des espèces hydrogénées.....	213
4.3.3.1	Démarche expérimentale de chargement et d'oxydation .....	213
4.3.3.2	Estimation de la quantité de deutérium désorbé .....	213

4.3.3.3	Simulation numérique des profils de diffusion du deutérium après oxydation en vapeur d'eau et désorption à 773 K pendant 7 jours.....	219
4.4	Conclusion .....	223
	<b>Conclusion.....</b>	<b>228</b>
	<b>Perspectives .....</b>	<b>234</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>238</b>

## INTRODUCTION

En France, 72% de l'électricité consommée est produite grâce à l'énergie nucléaire via le fonctionnement de 56 Réacteurs à Eau Pressurisée, également appelés REP. Dans ce type de réacteur, le combustible est sous forme de pastilles d'oxyde d'uranium ou d'oxyde mixte ( $UO_2/PuO_2$ ) confinées dans des gaines en alliages de zirconium. Les gaines sont regroupées sous forme d'assemblages<sup>1</sup>. Les réactions de fission dans le cœur du réacteur, où circule l'eau liquide du circuit primaire, produisent une grande quantité de chaleur. Cette chaleur augmente la température du circuit primaire de 300 à 330 °C environ puis est transmise à l'eau du circuit secondaire lors du passage de l'eau du circuit primaire dans le générateur de vapeur. L'eau du circuit secondaire se transforme en vapeur lors de cet échange de chaleur. La pression de cette vapeur fait tourner une turbine qui entraîne à son tour un alternateur. Grâce à l'énergie fournie par la turbine, l'alternateur produit un courant électrique alternatif. À la sortie de la turbine, la vapeur du circuit secondaire est refroidie et (re)transformée en eau liquide grâce à un condenseur dans lequel circule de l'eau froide en provenance de la mer ou d'un fleuve ou encore par l'air frais et humide qui s'engouffre dans les tours de refroidissement. La Figure 0.1 schématise le fonctionnement d'une centrale nucléaire de type REP.

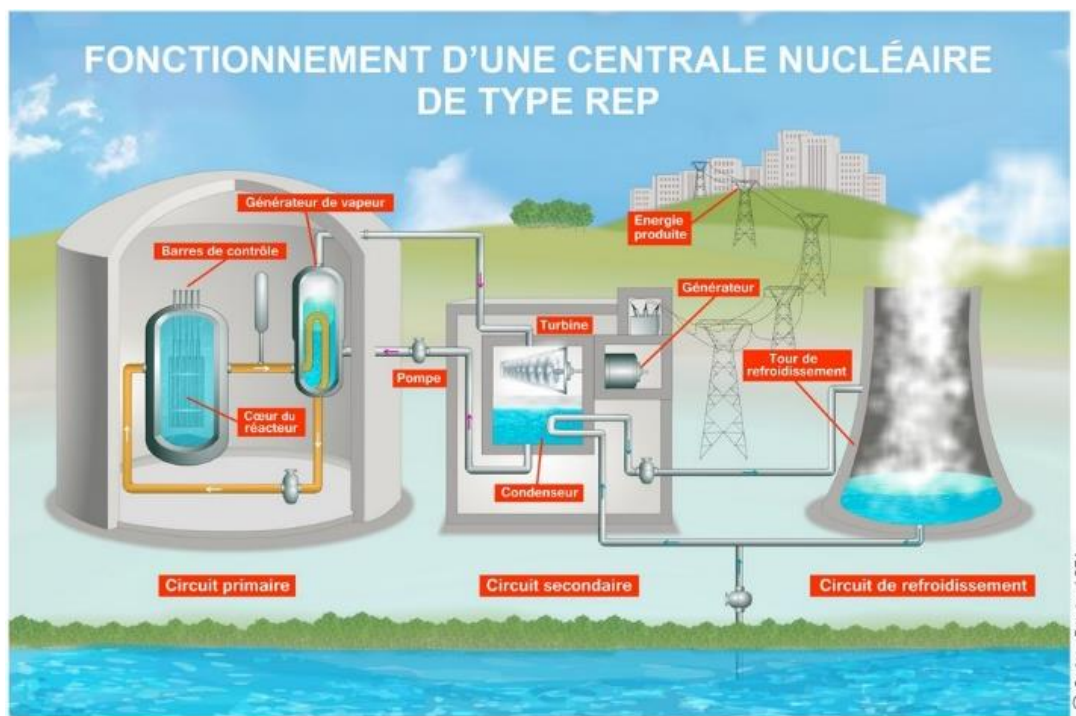


Figure 0.1. Schéma de fonctionnement d'une centrale nucléaire de type REP (Source : CEA).

La gaine des crayons combustibles joue un rôle très important en terme de sûreté puisqu'elle constitue la première barrière de confinement des produits de fission et des radioéléments. Dans les conditions nominales de fonctionnement des REP, la surface externe des gaines en alliage de zirconium est exposée à l'eau du circuit

<sup>1</sup> Dans un REP français, le cœur est constitué de 193 assemblages contenant chacun 264 crayons (gaine + combustible).

primaire et est de ce fait oxydée de manière continue. Au cours de l'oxydation, la gaine absorbe simultanément une fraction de l'hydrogène produit lors de la réduction de l'eau. Ces deux processus d'oxydation et de prise d'hydrogène vont progressivement affecter les propriétés mécaniques de la gaine.

D'autre part, du tritium (isotope radioactif de l'hydrogène) produit par réaction nucléaire à partir du lithium dissous dans l'eau du circuit primaire est aussi susceptible d'être absorbé par la gaine. Cependant la principale source de tritium provient du processus de fission ternaire au cœur des pastilles de combustible. La surface interne de la gaine est également oxydée par l'humidité résiduelle initiale des pastilles et par l'oxyde d'uranium lui-même [1]. Le tritium issu de la fission ternaire pénètre dans la gaine par la face interne, la traverse, puis désorbe *in fine* dans le milieu primaire. Le rejet de substances radioactives, telle que le tritium, dans le milieu primaire et plus généralement dans l'environnement est une problématique de sûreté majeure qui fait l'objet d'un contrôle strict par l'Autorité de Sûreté Nucléaire. En ce sens, les exploitants nucléaires se doivent d'estimer de manière enveloppe la quantité de tritium susceptible d'être relâchée des assemblages dans le milieu primaire, au cours de leur temps de séjour en réacteur.

Après plusieurs cycles en réacteur correspondant à environ 5 ans, les assemblages sont placés pendant plusieurs années dans des piscines de refroidissement sur le site de la centrale. Ces piscines ne peuvent cependant contenir qu'un nombre limité d'assemblages de combustible et, après un temps de refroidissement suffisant, le combustible usé doit être évacué vers le site de La Hague, où il sera retraité. Le combustible est très radioactif et représente donc des enjeux de sûreté et de radioprotection importants. Il est transporté dans des colis spécifiques dotés d'une forte protection radiologique et capables de résister à des accidents sévères. Lors de ce transport, une partie de l'hydrogène présent dans la gaine peut être relâchée dans le colis de transport. L'hydrogène ayant un domaine d'explosivité très large dans l'air à pression et température atmosphériques, entre 4 et 75 % volumique, les vitesses de désorption et les quantités cumulées d'hydrogène désorbé sous vide ou gaz neutre sont des données requises pour l'évaluation du risque.

Au-delà de cet aspect quantitatif, comprendre le mécanisme de perméation de l'hydrogène et de ses isotopes dans les gaines en alliage de zirconium est nécessaire si l'on veut maîtriser les rejets et plus généralement la sûreté.

Le processus de perméation du tritium à travers une gaine de combustible oxydée peut se décomposer en 9 étapes et est schématisé en Figure 0.2 :

1. Adsorption de tritium à la surface de l'oxyde formé sur la face interne ;
2. Passage des sites de surface aux sites de subsurface en tant qu'espèce absorbée ;
3. Diffusion de tritium dans l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/métal ;
4. Intégration de tritium dans le métal *i.e.* passage de l'interface oxyde/métal ;
5. Diffusion de tritium dans le métal, généralement via les sites interstitiels [2] ;
6. Intégration de tritium dans l'oxyde externe *i.e.* passage de l'interface métal/oxyde ;

7. Diffusion de tritium dans l'oxyde externe jusqu'à la subsurface ;
8. Passage des sites de subsurface aux sites de surface en tant qu'espèce adsorbée ;
9. Recombinaison et désorption sous forme gazeuse.

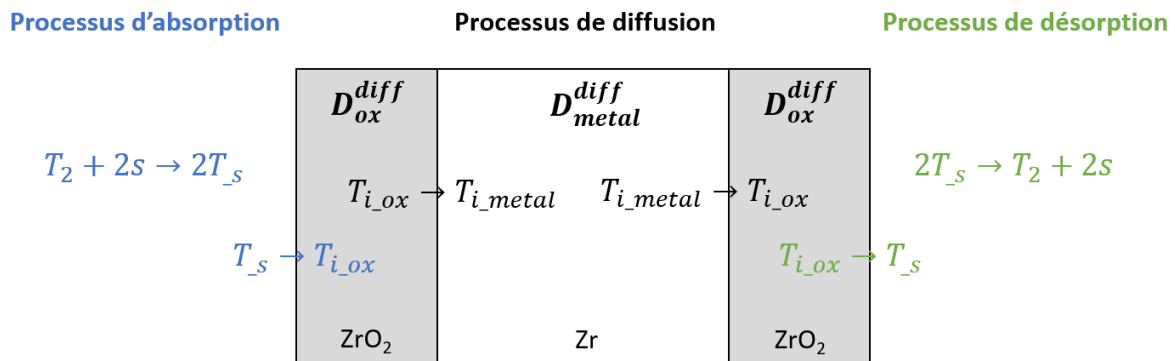


Figure 0.2. Représentation schématique des différentes étapes élémentaires de la perméation du tritium à travers une gaine de zirconium oxydé.

Nous ne travaillerons pas, pour des raisons évidentes de sûreté, avec du tritium mais avec du deutérium (isotope de l'hydrogène non radioactif).

Les objectifs de l'étude sont de déterminer, parmi ces 9 étapes, l'étape cinétiquement limitante du processus de perméation de l'hydrogène dans deux alliages de zirconium actuellement utilisés dans les centrales nucléaires françaises, les alliages Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub>, de quantifier les constantes cinétiques associées et de développer *in fine* un modèle numérique pouvant prédire les flux de désorption de l'hydrogène dans différentes conditions de température.

Le manuscrit est structuré en quatre parties.

Le Chapitre 1 fait l'objet d'une analyse de l'état de l'art sur les deux problématiques liées à l'hydrogène et au tritium dans les REP, à savoir l'hydruration des gaines de combustible lors de leur oxydation par le milieu primaire et le relâchement du tritium et de l'hydrogène en conditions nominales de fonctionnement et lors du transport de combustibles usés. Dans cette partie, des données bibliographiques utiles liées aux différentes étapes du processus de perméation sont répertoriées et discutées.

Le Chapitre 2 est consacré à la présentation des deux matériaux de l'étude ainsi que les techniques expérimentales choisies pour quantifier l'hydrogène et le deutérium absorbés, mesurer la vitesse de désorption

de ces deux isotopes, suivre le transport de l'hydrogène et du deutérium dans les couches d'oxyde et localiser le deutérium après désorption.

Dans les deux parties suivantes, les articles scientifiques publiés et soumis au cours de cette thèse sont intégrés directement dans le manuscrit. Ils sont accompagnés au préalable d'une longue introduction et suivis d'un bilan complet à la fin de chaque partie.

De par la complexité du processus de perméation du tritium à travers une gaine de combustible oxydé, le Chapitre 3 est dédié à l'étude d'un système simplifié sans couche d'oxyde, plus facile à appréhender et à modéliser. Le premier article est axé sur le processus de désorption de l'hydrogène d'élaboration du Zircaloy-4 en couplant les expérimentations par Spectrométrie de Désorption Thermique avec la simulation par éléments finis des cinétiques de désorption. Une étude similaire sur les alliages Zr-Nb est présentée dans un second article ayant pour vocation d'analyser l'influence des précipités sur la cinétique de désorption de l'hydrogène. Le troisième article traite des cinétiques de perméation du deutérium dans l'alliage Zircaloy-4.

Le Chapitre 4 a pour objet d'établir un mécanisme de désorption de l'hydrogène en présence d'une couche d'oxyde. Le quatrième article est axé sur la cinétique de désorption de l'hydrogène sous vide en rampe de température d'un Zircaloy-4 oxydé en atmosphère sèche Ar-20%O<sub>2</sub>. La deuxième partie du chapitre s'intéresse à la désorption du deutérium sous vide en conditions isothermes d'un Zircaloy-4 oxydé en vapeur d'eau et en milieu REP permettant a priori d'obtenir des couches représentatives de celles formées en réacteur. Pour quantifier les constantes cinétiques intervenant au cours de ce processus, des analyses par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires sont couplées à la simulation par éléments finis des profils de diffusion du deutérium dans la zircone.

Enfin, un bilan global sera tracé, dans le but de mettre en avant les avancées scientifiques réalisées au cours de cette thèse et de présenter les perspectives qui en découlent.

La structure de la thèse, résumée en Figure 0.3, montre l'intégration des articles dans les différents chapitres.



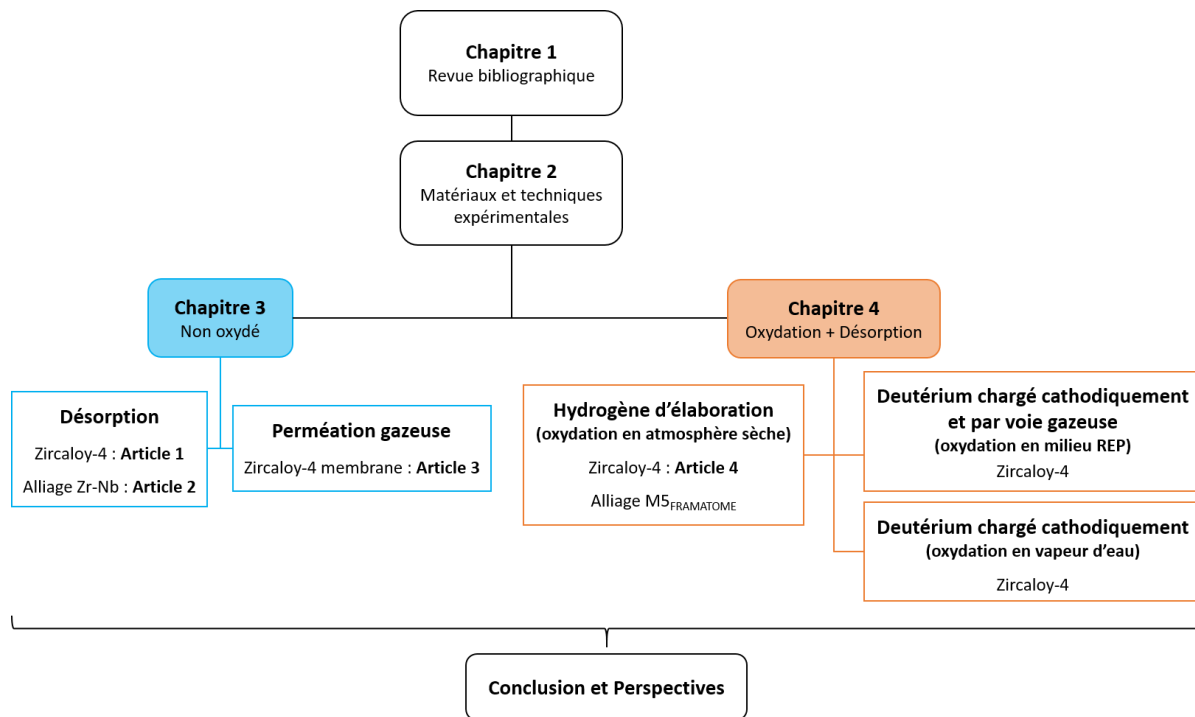


Figure 0.3. Résumé de la structure du manuscrit de thèse avec les articles scientifiques associés par chapitre.

### Liste des articles :

**Article 1** : C. Juillet, F. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, C. Berthnier, F. Miserque, F. Gaudier, “Kinetics of hydrogen desorption from Zircaloy-4: Experimental and modelling”, *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 39 (2019) 21264-21278.

**Article 2** : C. Juillet, M. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, C. Berthnier, F. Gaudier, T. Guilbert, C. Toffolon, “Kinetics of hydrogen desorption from zirconium-niobium alloys: effect of the precipitates”, *submitted to International Journal of Hydrogen Energy* (September 2020).

**Article 3** : C. Juillet, Q. Auzoux, F. Datcharry, F. Martin, M. Tupin, “Kinetics of deuterium permeation through Zircaloy-4 in the 623 – 773 K temperature range”, *submitted to International Journal of Hydrogen Energy* (September 2020).

**Article 4** : C. Juillet, M. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, S. Bosonnet, C. Berthnier, “Effect of a pre-oxidation on the hydrogen desorption from Zircaloy-4”, *Corrosion Science* 173, (2020) 108762.

## CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre introduit les notions élémentaires requises pour appréhender le sujet et fait le point sur les connaissances actuelles de la perméation de l'hydrogène dans les alliages de zirconium. L'objectif de ce chapitre est de déterminer dans quelle mesure les données de la littérature traitent de tout ou partie des différentes étapes du processus de perméation de l'hydrogène à travers les gaines de zirconium oxydées (*cf.* Introduction) et si leurs constantes cinétiques sont connues.

Cette revue bibliographique est structurée en trois parties afin de répondre aux questions suivantes : Quels sont les processus de transport des espèces oxygène et hydrogène à travers la couche d'oxyde et le métal, quelle est l'influence de la nature de l'espèce hydrogénée sur l'absorption de l'hydrogène et quelles sont les étapes limitantes des processus d'absorption, de désorption et de perméation. La première partie est consacrée aux généralités sur les alliages de zirconium et la zircone et aux interactions de l'hydrogène avec ces matériaux. La deuxième partie s'intéresse aux mécanismes et cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4 et du M5<sub>Framatome</sub>. La dernière partie présente les études portant sur le transport de l'hydrogène au sens large (absorption, diffusion et désorption) dans l'oxyde et dans le métal.

## **1.1 Matériaux étudiés et interactions de l'hydrogène avec ces matériaux**

Le zirconium a été choisi comme matériau de gainage des crayons combustibles car il possède une faible section efficace de capture des neutrons thermiques – paramètre clé en termes de rendement neutronique. En revanche, à l'état non allié, il présente une faible tenue à la corrosion. Le développement d'alliages de zirconium plus résistants a ainsi fait l'objet de recherches approfondies au cours des dernières décennies. Ce sujet de thèse et cet état de l'art portent majoritairement sur l'étude du Zircaloy-4 et du M5<sub>Framatome</sub>.

Cette partie de la revue bibliographique s'attache, dans un premier temps, à présenter le zirconium et l'influence des éléments d'alliages sur ses propriétés métallurgiques. Les différentes interactions de l'hydrogène avec le métal (qu'il se trouve en solution solide ou sous forme d'hydrure) sont détaillées dans un deuxième temps. Enfin, la zircone et les interactions de l'hydrogène avec cet oxyde sont décrites afin d'introduire l'oxydation des alliages de zirconium en milieu REP objet de la dernière partie.

### **1.1.1 Le zirconium**

A 865 °C, le zirconium pur subit une transformation allotropique. En dessous de cette température, la phase stable du zirconium métallique, notée  $\alpha$ -Zr, est de structure hexagonale compacte (HCP), avec pour paramètres de maille  $a = 0,323$  nm et  $c = 0,515$  nm (groupe d'espace P63/mmc). Au-delà de cette température, la phase stable est la phase cubique centrée  $\beta$ -Zr avec pour paramètre de maille  $a = 0,354$  nm jusqu'à la température de fusion ( $T_f = 1850$  °C) (Figure 1.1) [3] (groupe d'espace Im-3m).

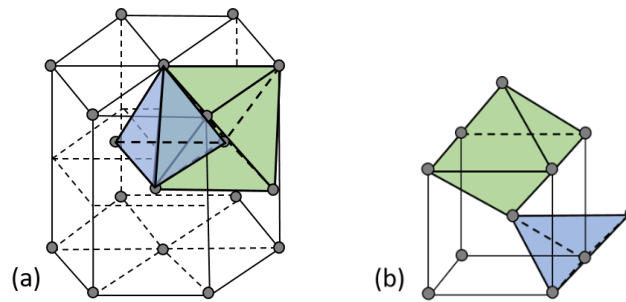


Figure 1.1. Mailles (a) hexagonale compacte du  $\alpha$ -Zr et (b) cubique centrée du  $\beta$ -Zr avec un exemple d'un site interstitiel octaédrique (vert) et d'un site interstitiel tétraédrique (bleu) pour chaque maille, d'après [3].

## 1.1.2 Les alliages de zirconium

### 1.1.2.1 Introduction

Au cours de ces travaux de thèse, deux alliages à base de zirconium actuellement utilisés dans les réacteurs ont été étudiés :

- Le Zircaloy-4 (Zy4) à l'état recristallisé produit par Framatome, dont les éléments d'addition principaux sont l'étain, le fer et le chrome.
- Le M5<sub>Framatome</sub> à l'état recristallisé, développé et produit par Framatome, qui contient environ 1 % massique de niobium.

Le Zircaloy-4, alliage historique encore présent dans certaines centrales, est progressivement remplacé par le M5<sub>Framatome</sub> en France pour ses bonnes propriétés mécaniques, sa bonne résistance à la corrosion et une prise d'hydrogène en réacteur très inférieure à celle du Zircaloy-4 notamment à forts taux de combustion [4].

Le Tableau 1.1 indique les compositions chimiques des matériaux étudiés [5]. À l'état brut de fabrication, ces alliages contiennent une dizaine de ppm massique d'hydrogène.

Tableau 1.1. Compositions chimiques des alliages de zirconium actuellement utilisés dans les réacteurs nucléaires (% massique) [5].

	Fe	Cr	Sn	Nb	O
Zircaloy-4	0,18 – 0,24	0,07 – 0,13	1,2 – 1,5	-	0,10 – 0,14
M5 <sub>Framatome</sub>	0,04	0,005	-	1	0,14

La sous-partie suivante indique l'influence de chaque élément d'alliage sur les propriétés des alliages, notamment sur la température de transformation de phases  $\alpha/\beta$ .

### 1.1.2.2 Les éléments d'alliage

Les éléments d'alliage ont un effet sur la température de transformation de phases  $\alpha/\beta$  : soit ils augmentent le domaine de stabilité en température de la phase  $\alpha$  et ils sont appelés alpha-gènes ; soit ils l'abaissent, et sont appelés bêta-gènes.

L'étain est un élément alpha-gène présent en solution solide substitutionnelle dans la phase  $\alpha$ -Zr. Sa quantité optimale repose sur un compromis entre l'amélioration des propriétés mécaniques telles que le fluage [6] et son influence délétère sur la corrosion [7]. Cet élément accroît en effet fortement la vitesse d'oxydation de l'alliage en autoclave et en réacteur.

Le fer et le chrome sont très peu solubles dans la phase  $\alpha$ -Zr et sont des éléments bêta-gènes. A 400 °C, ils précipitent sous forme de précipités intermétalliques  $Zr(Fe,Cr)_2$  appelés phases de Laves [8], de 150 nm de diamètre environ présentés sur la Figure 1.2 [1], situés en position intra ou intergranulaire [9,10]. Ces éléments jouent un rôle très bénéfique sur la tenue à la corrosion [11,12].



Figure 1.2. Image MET en champ clair de la microstructure des précipités  $Zr(Cr,Fe)_2$ , d'après [1].

Le niobium est un élément bêta-gène ayant une solubilité proche de 0,6 % massique dans la phase  $\alpha$ -Zr autour de 600 °C [13]. Il est ainsi réparti entre la solution solide et les 0,4 % massique restant de niobium forme une majorité de petits précipités  $\beta$ -Nb de structure cubique centrée de quelques dizaines de nanomètres de diamètre contenant environ 85 % massique en Nb. Le M5<sub>Framatome</sub> présente également des phases de Laves du type  $Zr(Nb,Fe)_2$  de structure hexagonale compacte de 120 nm de diamètre [14]. Les deux types de précipités sont illustrés sur la Figure 1.3 et la Figure 1.4.

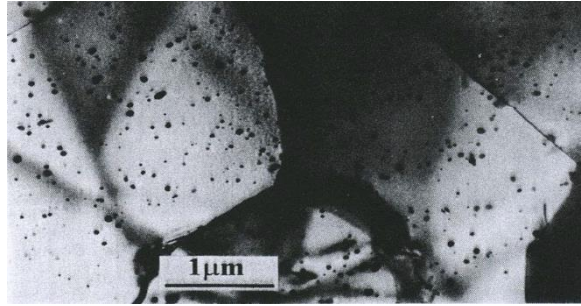


Figure 1.3. Image MET en champ clair de la microstructure et distribution uniforme des précipités  $\beta$ -Nb dans l'alliage Zr-1Nb recristallisé, d'après [1].

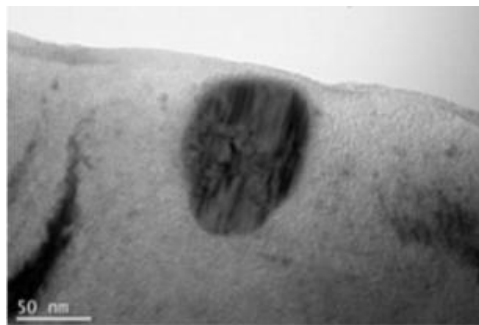


Figure 1.4. Image MET en champ clair de la microstructure des précipités  $Zr(Nb,Fe)_2$  de l'alliage Zr-1Nb recristallisé, d'après [15].

### 1.1.2.3 L'oxygène en solution solide

L'oxygène est un élément alpha-gène présent en solution solide en insertion sur les sites octaédriques [16]. Au-delà de 0,15 % massique, l'oxygène est considéré comme un élément durcissant engendrant une réduction de la ductilité [6] et de la ténacité du matériau [17]. Le diagramme de phases du système binaire zirconium-oxygène (Figure 1.5) permet notamment d'estimer les fractions de phases  $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr en fonction de la teneur en oxygène du système, ainsi que les limites de solubilité de l'oxygène dans ces phases [18].

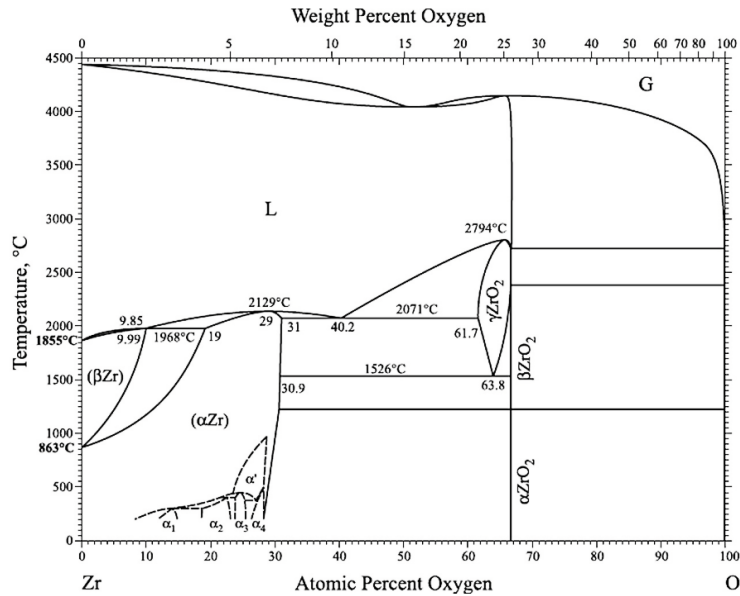


Figure 1.5. Diagramme de phases du système Zr-O à pression atmosphérique [18].

#### 1.1.2.4 La transformation allotropique

Des études de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) ont été réalisées par Toffolon *et al.* [19,20] afin de mesurer la cinétique de transformation de phases des deux alliages. Les mesures lors d'une rampe de température de  $5\text{ °C min}^{-1}$  ont révélé que la dissolution des précipités des alliages zirconium-niobium ( $\beta\text{-Nb}$  et  $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ ) se produit à une température plus basse (environ  $650 - 700\text{ °C}$  pour l'alliage M5<sub>Framatome</sub> [20] et entre  $600\text{ °C}$  et  $760\text{ °C}$  pour les alliages quaternaires Zr-Nb-Sn-Fe [21]) que celle des précipités de l'alliage Zy4 (située autour de  $800\text{ °C}$  [21]). En utilisant également des mesures par DSC, Forgeron *et al.* [22] a montré que la transformation de la phase  $\alpha\text{-Zr}$  (hcp) à la phase  $\beta\text{-Zr}$  (bcc) se produit respectivement à  $750\text{ °C}$  et  $810\text{ °C}$  pour M5<sub>Framatome</sub> et Zy4. Des outils de calculs thermodynamiques permettant de prévoir les domaines d'existence des phases tout en fixant différents paramètres (température, pression, composition chimique...) ont été développés en associant le logiciel « Thermocalc® » avec la base relative aux alliages de zirconium « Zircobase » [23]. Ainsi, Stern [24] détermine une dissolution des phases secondaires autour de  $600\text{ °C}$  dans le M5<sub>Framatome</sub> et à environ  $750\text{ °C}$  dans le Zircaloy-4 à l'équilibre thermodynamique.

L'hydrogène en solution solide modifie la température de transformation de phase, étant un élément fortement bêta-gène [25]. Brachet *et al.* [26] a étudié l'influence de la quantité d'hydrogène sur les températures  $T_{\alpha/\alpha+\beta}$  et  $T_{\alpha+\beta/\beta}$  pour le Zircaloy-4 (Figure 1.6).

La Figure 1.6 montre que la température du transus inférieur ( $T_{\alpha/\alpha+\beta}$ ) est particulièrement affectée par la présence d'hydrogène : une augmentation de l'hydrogène de  $0\text{ ppm mass.}$  jusqu'à  $1000\text{ ppm mass.}$  induit une diminution de  $T_{\alpha/\alpha+\beta}$  quasi-linéaire de près de  $160\text{ °C}$ . La température du transus supérieur ( $T_{\alpha+\beta/\beta}$ ) est moins affectée ( $\Delta T \sim 50\text{ °C}$ ). La plage de température biphasée  $\alpha + \beta$  tend aussi à augmenter avec la teneur en hydrogène.

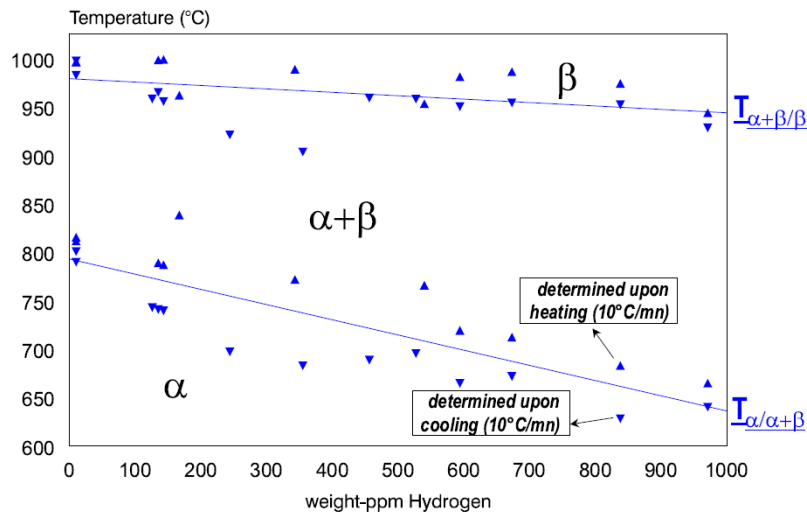


Figure 1.6. Températures  $T_{\alpha/\alpha+\beta}$  et  $T_{\alpha+\beta/\beta}$  estimées par calorimétrie différentielle à balayage lors du chauffage et du refroidissement à  $10^\circ \text{C min}^{-1}$  pour le Zircaloy-4 en fonction de la quantité d'hydrogène, d'après [26].

### 1.1.3 Les interactions de l'hydrogène avec ces alliages

#### 1.1.3.1 L'hydrogène en solution solide

L'hydrogène en solution solide sous forme atomique se place dans les sites tétraédriques de la maille HCP du zirconium, d'après les expériences de diffraction aux neutrons de Narang *et al.* [27] (cf. Figure 1.1a).

Le diagramme de phases Zr-H (Figure 1.7) montre que la limite de solubilité est faible à température ambiante (moins de 1 ppm mass.). Une fois cette limite de solubilité dépassée, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrures  $\delta$  et  $\epsilon$  de zirconium  $\text{ZrH}_x$ , hydrures dont les caractéristiques seront détaillées dans la section suivante (1.1.3.2).

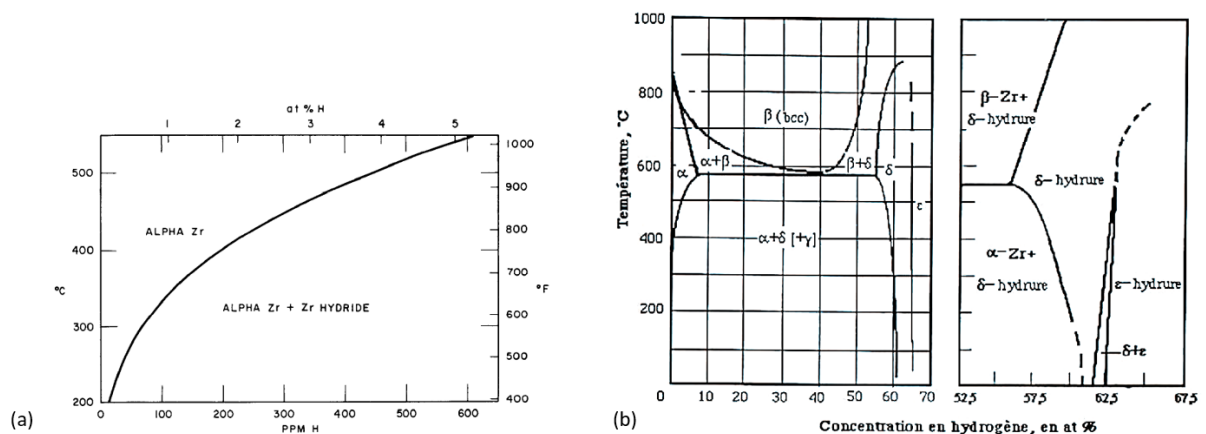


Figure 1.7. Diagramme de phases du système Zr-H [28,29] avec les domaines d'existence des hydrures  $\delta$  et  $\epsilon$ .

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages en phase  $\alpha$  peut s'exprimer par une relation de type Arrhenius (Eq.1.1) :



$$C_s = A \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (\text{Eq.1.1})$$

avec  $C_s$  la limite de solubilité,  $A$  la constante en lien avec l'entropie de dissolution,  $\Delta H_s$  l'enthalpie de dissolution de l'hydrogène dans le métal,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Pour des températures comprises entre 260 °C et 525 °C, Kearns [30] a déterminé les paramètres  $A$  et  $\Delta H_s$  de la loi d'Arrhenius pour le Zircaloy-4 décrite précédemment :  $A = 9,9 \cdot 10^4$  ppm mass. et  $\Delta H_s = 8250$  cal mol<sup>-1</sup>.

La Figure 1.8 synthétise les données bibliographiques sur la limite de solubilité de l'hydrogène dans les alliages de zirconium en fonction de la température. Un phénomène d'hystérésis est constaté : la limite de solubilité liée à la précipitation est différente de celle liée à la dissolution des hydrures [31–34]. La limite de solubilité en dissolution est appelée TSSD pour Terminal Solid Solubility in Dissolution (en ppm mass.) et la limite en précipitation est appelée TSSP pour Terminal Solid Solubility in Precipitation. La différence entre TSSD et TSSP est illustrée sur la Figure 1.9. Ce phénomène est également observé dans le cas des alliages binaires Zr-Nb [35]. Le Zircaloy-4 et le M5<sub>Framatome</sub> ont la même limite de solubilité de l'hydrogène en précipitation [26].

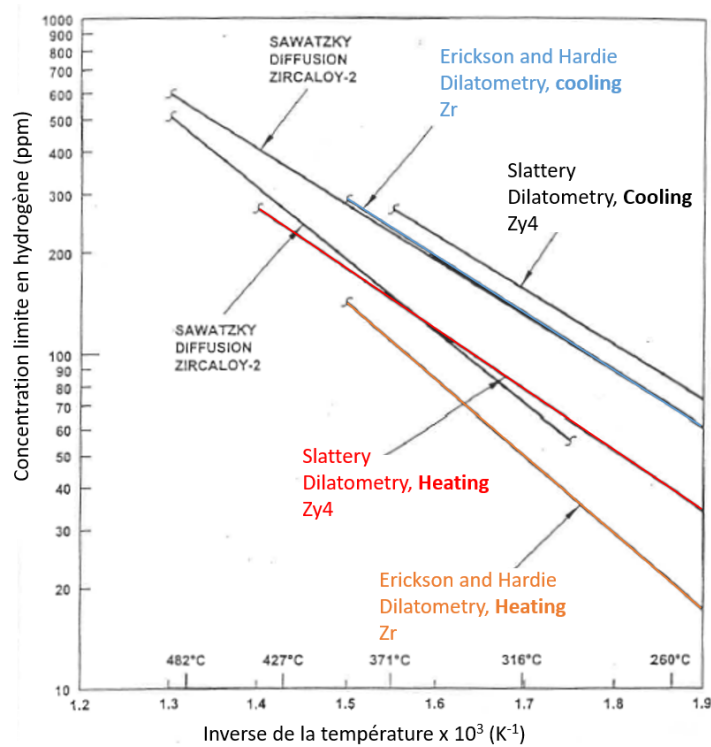


Figure 1.8. Récapitulatif des valeurs de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 en fonction de l'inverse de la température, d'après [31].

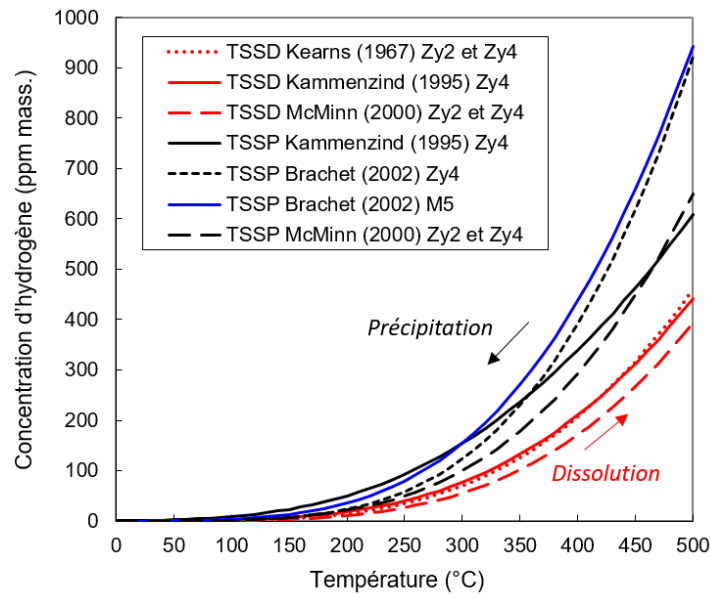


Figure 1.9. Hystérésis de la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium en dissolution (rouge) et précipitation (bleu et noir) des alliages de zirconium, d'après [26,30,31,34].

Ce phénomène d'hystérésis signifie qu'il peut y avoir davantage d'hydrogène en solution solide que ce qu'indique la limite de solubilité en dissolution à la température en question sans qu'il y ait précipitation d'hydrures pour autant. D'après Puls [36], cette hystérésis provient du travail supplémentaire à apporter pour que la matrice accommode la déformation induite par la précipitation des hydrures. La matrice est d'abord déformée élastiquement dans la phase de germination, puis de manière élastoplastique lors de la croissance des hydrures [37]. Plusieurs auteurs rapportent avoir observés des dislocations dites de "misfit" autour d'hydrures [38–41].

Kearns [29] a étudié la vitesse de dissolution des hydrures dans le Zircaloy-4. Il a notamment mesuré des vitesses de dissolution relativement rapides : une concentration d'hydrogène de 114 ppm mass. sous forme d'hydrures se dissout totalement en 100 secondes à 350 °C.

La solubilité de l'hydrogène dans le zirconium est aussi influencée par la quantité d'oxygène présente dans le substrat [42,43]. Cet effet a fait l'objet de nombreuses études sur la gamme de températures comprise entre 500 et 1450 °C. La Figure 1.10 présente le système ternaire Zr-O-H établi à 700 °C par Setoyama *et al.* [44]. A 700 °C, plus la concentration en oxygène dans la phase  $\alpha$  est élevée (> 10 – 15 % at.), plus la solubilité de l'hydrogène diminue [42,44].

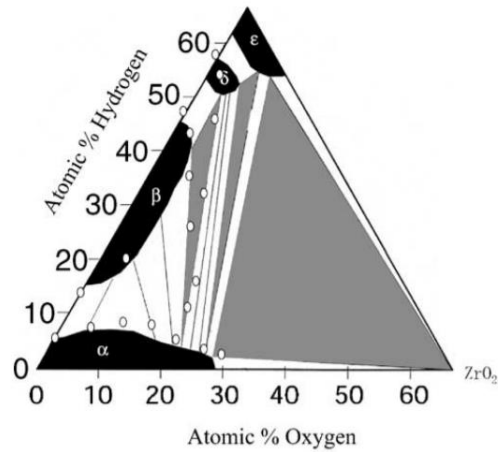


Figure 1.10. Diagramme ternaire Zr-O-H à 700 °C, d'après [44].

Zhang *et al.* [43] ont mis en évidence que l'hydrogène a tendance à ségréger en surface et aux interfaces (joints de grains, fissures et autres défauts) dans le zirconium en présence d'oxygène dissout.

#### 1.1.3.2 Hydrures de zirconium

Trois phases d'hydrures de zirconium ont été identifiées dans les alliages Zr. Chaque phase est définie par sa cristallographie et sa stœchiométrie ; sa stabilité est influencée par la vitesse de refroidissement.

- Phase  $\delta$  : Elle est de composition proche de  $ZrH_{1,66}$  [45] (Figure 1.7) et se forme à des vitesses de refroidissement relativement lentes ( $< 2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Elle cristallise dans la structure cubique à faces centrées (groupe d'espace Fm-3m). Dans cette structure, les atomes d'hydrogène se placent dans les sites tétraédriques [46]. D'un point de vue morphologique, les hydrures  $\delta$  mésoscopiques sont constitués d'empilements de petites plaquettes [47] (Figure 1.11) ;

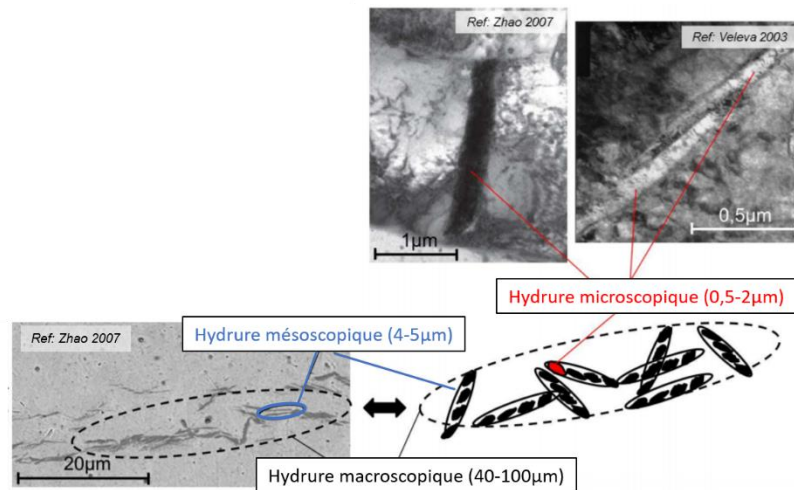


Figure 1.11. Cliché d'hydrures meso et macroscopique dans du Zircaloy-4 recristallisé hydruré à 300 ppm mass. en microscopie optique d'après Zhao [48] (à gauche) et clichés de plaquettes microscopiques  $\delta$  en microscopie électronique en transmission d'après Zhao [48] et Veleva *et al.* [49] (en haut), d'après [50].

- Phase  $\epsilon$  : Ces hydrures de formule  $ZrH_x$  (avec  $1,7 < x < 2$ ) cristallisent dans la maille tétragonale centrée [46] (groupe d'espace  $I4/mmm$ ) et résultent d'une transformation martensitique à basse température de l'hydrure  $\delta$ . Cette phase est stable et apparait seulement pour de fortes teneurs en hydrogène ( $\sim 50$  % H at. à  $700$  °C);
- Phase  $\gamma$  : Sa composition chimique est  $ZrH$ . Elle précipite pour des vitesses de refroidissement relativement élevées ( $> 2$  °C/min).  $ZrH$  cristallise dans la structure quadratique à faces centrées (groupe d'espace  $P42/n$ ), les atomes d'hydrogène se plaçant dans les sites tétraédriques [49].

Les zones riches en hydrogène (*cf.* 1.3.1.1) sont des sites de germination potentiels pour les hydrures [51,52]. Puisque les phases  $ZrH_x$  ont un volume relativement important par rapport à la phase  $Zr$  métallique (augmentation de 17%), la formation d'hydrures introduit des contraintes internes dans le matériau [53,54]. Les hydrures peuvent ainsi fragiliser le matériau et même conduire à la fissuration différée induite par les hydrures (delayed hydride cracking en anglais) [55–59]. À température ambiante, ils sont considérés comme une phase fragile mais peuvent accommoder toutefois des déformations du fait de la structure des plaquettes. En raison des gradients thermiques existants dans les gaines, ils ne sont généralement pas répartis de manière homogène au sein des gaines [50,55]. Par ailleurs, l'orientation des hydrures dépend de l'état métallurgique du matériau et de son histoire thermomécanique [60,61].

#### 1.1.4 La zircone

En réagissant avec l'oxygène, le zirconium s'oxyde en formant de la zircone selon l'équation :



La zirconite existe sous trois formes allotropiques stables de zirconite  $ZrO_2$  en fonction de la température (Figure 1.12) :

- Pour  $T < 1205\text{ °C}$ , la zirconite est sous forme monoclinique  $\alpha\text{-}ZrO_2$ , dont les paramètres de maille sont :  $a = 0,515\text{ nm}$ ,  $b = 0,520\text{ nm}$ ,  $c = 0,531\text{ nm}$  et  $\beta = 99,23\text{ °C}$  [fiche JCPDS 36-0420] (groupe d'espace  $P2_1/c$ ) (Figure 1.12a) ;
- Pour  $1205\text{ °C} < T < 1525\text{ °C}$ , la phase stable est la phase quadratique  $\beta\text{-}ZrO_2$ . Ses paramètres de maille sont :  $a = 0,512\text{ nm}$  et  $c = 0,525\text{ nm}$  [fiche JCPDS 17-0923] (groupe d'espace  $P\text{-}4m2$ ) (Figure 1.12b) ;
- Pour  $T > 1525\text{ °C}$ , on retrouve la structure cubique  $\gamma\text{-}ZrO_2$  dont le paramètre,  $a$  vaut  $0,509\text{ nm}$  [fiche JCPDS 49-1942] (groupe d'espace  $Fm\text{-}3m$ ) (Figure 1.12c).

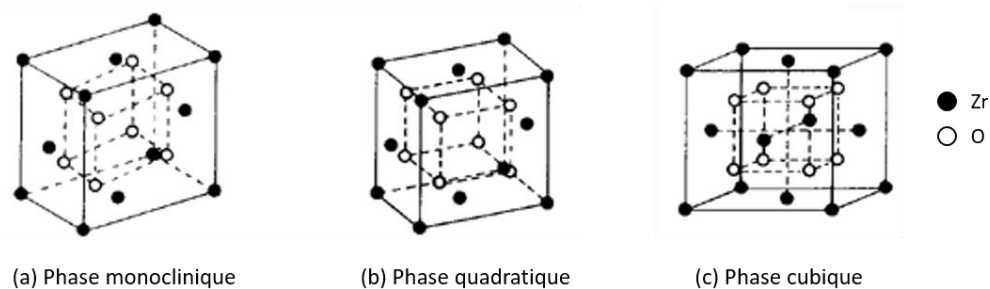


Figure 1.12. Phases cristallographiques de la zirconite.

Dans les conditions rencontrées en réacteur, la phase monoclinique  $\alpha\text{-}ZrO_2$  est thermodynamiquement stable. A température ambiante, la zirconite est un isolant électrique avec une large bande interdite (5,2 eV) [62]. À haute température, c'est un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques.

### 1.1.5 Les états de l'hydrogène dans la zirconite

Hillner suggère que l'hydrogène diffuse dans la zirconite sous sa forme atomique [63]. Dans le cas de la corrosion sous eau du Zircaloy-4 et du M5<sub>Framatome</sub>, Tupin [64] envisage plutôt la possibilité d'une diffusion de l'hydrogène sous la forme de groupes hydroxyles  $OH^-$ . La question relative à la charge de l'hydrogène dans la zirconite – et dans un oxyde de manière générale – étant controversée, quelques études récentes par calculs *ab initio* ont été réalisées.

Dans le cas d'une zirconite monoclinique sans défauts, en utilisant la méthode VASP (Vienna ab initio simulation package) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), Barbour *et al.* [65] ont montré que l'hydrogène n'est jamais neutre dans la zirconite pure. Les ions hydrides  $H^-$  sont thermodynamiquement stables mais quasiment immobiles à  $300\text{ °C}$  (coefficient de diffusion  $\sim 10^{-20}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ ). Dans la zirconite, l'hydrogène diffuse seulement sous forme protonique  $H^+$ . Cependant les coefficients de diffusion pour les protons calculés à  $285\text{ °C}$  ( $\sim 10^{-8}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ ) sont six ordres de grandeur supérieurs aux coefficients de diffusion de l'hydrogène obtenus

expérimentalement ( $\sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Cette différence peut s'expliquer par un ralentissement de la diffusion des protons par piégeage de l'hydrogène dans les défauts de la zirconie.

En appliquant la même méthode VASP, Malki *et al.* [66] ont étudié les défauts liés à l'hydrogène dans la zirconie obtenue par oxydation dans divers environnements. Ils ont constaté que, dans un environnement réducteur (interface métal/oxyde), un défaut complexe composé d'une lacune en oxygène et d'un atome d'hydrogène ( $V_{\text{O}}\text{-H}$ ) est plus stable que toute autre forme d'hydrogène dans la zirconie. En milieu oxydant, la stabilité des défauts est influencée par la nature du milieu oxydant. Leur étude montre que les ions  $\text{OH}^-$  sont stables à l'interface externe de la zirconie en contact avec un milieu sec ; et  $V_{\text{OH}}$  est stable avec un milieu non humide (atmosphère gazeuse  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ ) à son interface. La nature du milieu (gazeux ou aqueux, considéré à différents pH) apparaît donc comme un facteur déterminant le défaut prédominant à l'interface oxydante.

Egalement avec la méthode VASP, Youssef *et al.* [67] ont étudié les défauts d'hydrogène dans la zirconie quadratique ( $\beta\text{-ZrO}_2$ ). Les résultats montrent que, dans un milieu réducteur, le proton associé à une lacune d'oxygène est prédominant sur la quasi-totalité de la gamme d'énergie pour le niveau de Fermi. Dans un milieu oxydant, l'hydrogène interstitiel prédomine pour des niveaux de Fermi allant de 0 à 1 eV sous forme  $H_i^+$ . Pour le reste de la gamme, jusqu'à 3,5 eV, l'hydrogène sous forme d'un complexe  $(2H)''_{\text{Zr}}$  prédomine et au-delà il est sous forme  $(H_2)''''_{\text{Zr}}$ . Dans le complexe  $(2H)''_{\text{Zr}}$ , l'hydrogène existe en tant que groupe hydroxyle, tandis que dans le complexe  $(H_2)''''_{\text{Zr}}$ , l'hydrogène est sous forme de molécule d'hydrogène.

La solubilité de l'hydrogène dans la zirconie est importante. Miyake *et al.* [42] ont déterminé que la solubilité de l'hydrogène passe de 100 à 20 ppm at. par atome de zirconium dans la zirconie monoclinique lorsque la température augmente de 500 à 1000 °C en utilisant la technique de désorption thermique (chargement en hydrogène préalable de l'oxyde fritté en vapeur d'eau à 872 Pa). Une synthèse des données de la littérature sur la solubilité de l'hydrogène dans différents oxydes est présentée dans la Figure 1.13. La solubilité de l'hydrogène est plus importante dans la zirconie quadratique ( $\beta\text{-ZrO}_2$ ) que dans la zirconie monoclinique ( $\alpha\text{-ZrO}_2$ ) et diminue quand la température augmente, observations également faites par Park et Olander à hautes températures [68]. Cela laisse supposer que la quantité d'hydrogène dans la zirconie va dépendre de la fraction de  $\text{ZrO}_2$  quadratique présente dans la couche d'oxyde et de la température [69].

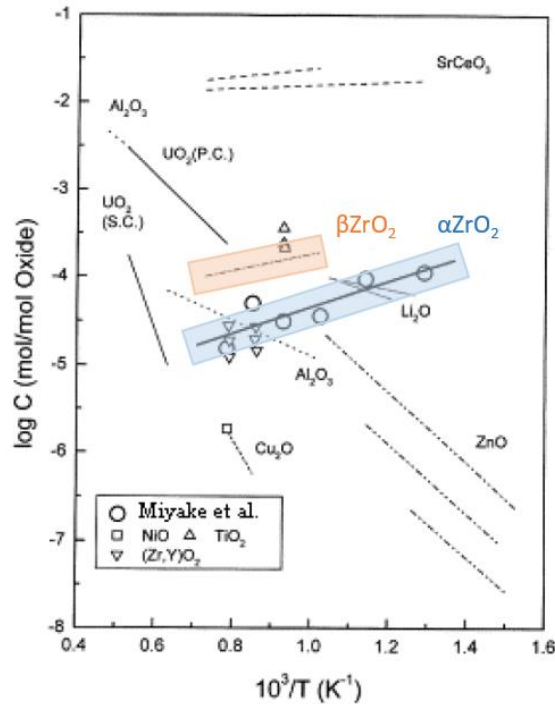


Figure 1.13. Solubilité de l'hydrogène dans différents oxydes en fonction de l'inverse de la température d'après Miyake *et al.* [42], dans  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> et  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>. Les droites représentent la théorie et les symboles, les points expérimentaux.

### 1.1.6 Bilan de ces généralités

Au cours de ces travaux de thèse, deux alliages de zirconium ont été étudiés : le Zircaloy-4 (riche en Fe, Cr et Sn) et le M5<sub>Framatome</sub> (Zr-1Nb). Le fer, le chrome et le niobium ont une solubilité très limitée dans la matrice  $\alpha$ -Zr. Des intermétalliques appelés phase de Laves précipitent dans le Zircaloy-4 sous la forme Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> et sous la forme Zr(Nb,Fe)<sub>2</sub> pour le M5<sub>Framatome</sub> possédant également des petits précipités  $\beta$ -Nb à environ 85 % massique en Nb. Lors d'une rampe de température de 5 °C min<sup>-1</sup>, les deux types de précipités riches en Nb du M5<sub>Framatome</sub> se dissolvent à plus basse température (650 – 700 °C) que les intermétalliques du Zircaloy-4 (800 °C). De plus, lors d'une montée en température une transformation allotropique de la phase  $\alpha$ -Zr à la phase  $\beta$ -Zr se produit respectivement à 750 °C et 810 °C pour le M5<sub>Framatome</sub> et le Zircaloy-4. L'hydrogène est bêta-gène, il diminue donc cette température de transformation de phase. A température ambiante, l'hydrogène possède une faible limite de solubilité (inférieure à 1 ppm mass.), l'hydrogène issu de l'élaboration des alliages est principalement sous forme d'hydrures. La limite de solubilité de l'hydrogène augmente avec la température – elle atteint environ 200 ppm mass. à 400 °C – et les hydrures se dissolvent rapidement. Dans la zircone, l'état de l'hydrogène est beaucoup plus discuté dans la littérature : en situation de corrosion, l'hydrogène diffuserait selon certains auteurs sous forme atomique et selon d'autres sous la forme de groupes hydroxyles OH<sup>-</sup>. Des calculs *ab initio* quant à eux suggèrent plutôt une diffusion de l'hydrogène dans la zircone monoclinique sous la forme protonique

H<sup>+</sup> avec un ralentissement de la diffusion des protons par piégeage de l'hydrogène dans les défauts de la zirconie ou sous la forme d'un défaut complexe V<sub>O</sub>-H.

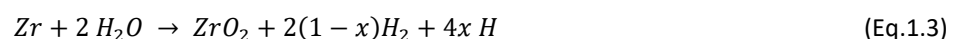
La partie suivante traite les résultats de la littérature portant sur l'oxydation des alliages de zirconium.

## 1.2 Oxydation des alliages de zirconium

Le zirconium présente une grande affinité pour l'oxygène, si bien qu'à l'air, il est impossible d'éviter qu'une fine couche d'oxyde ne se forme à la surface d'un alliage de zirconium, même à température ambiante [1]. Cette très grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène s'explique par une enthalpie de formation de l'oxyde de zirconium parmi les plus élevées pour les métaux (1093 kJ mol<sup>-1</sup>) signifiant une très grande stabilité de l'oxyde formé. Les premières réactions entre l'oxygène et le zirconium conduisent à la mise en solution solide de l'oxygène jusqu'à ce qu'une fine couche passive (ZrO<sub>2</sub>) se forme à la surface. L'établissement de cette couche d'oxyde va drastiquement limiter la vitesse d'oxydation à température ambiante. En d'autres termes, ce processus d'oxydation spontanée se poursuit jusqu'à ce que la diffusion à travers la couche des espèces oxydantes soit extrêmement lente. A ce stade, l'épaisseur de la couche d'oxyde atteint 2 à 5 nm à température ambiante [70,71]. A plus haute température, la diffusivité de l'oxygène augmente permettant la croissance de l'oxyde.

Dans les conditions nominales de fonctionnement des REP, la surface externe de la gaine des crayons combustibles en alliage de zirconium est exposée à l'eau du circuit primaire et oxydée en continu. Cette partie fait un état de l'art sur l'oxydation des alliages de zirconium avec dans un premier temps la description générale de la cinétique d'oxydation suivie d'une comparaison entre les alliages Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub>. Les caractérisations cristallographiques et microstructurales des couches d'oxyde formées sont présentées par la suite. Enfin, les propriétés de transport et de diffusion de l'oxygène dans la zirconie et le métal sont détaillées dans le but de mettre en évidence une possible évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Lorsqu'un alliage de zirconium se trouve en milieu oxydant (eau, vapeur d'eau, air), le mécanisme d'oxydation est un processus de croissance anionique [72]. La réaction globale de l'oxydation du zirconium par H<sub>2</sub>O, peut être simplement décrite par la réaction (Eq.1.3) [73] :



où une partie de l'hydrogène produit par la réduction de l'hydrogène de l'eau est dégagée sous la forme H<sub>2</sub> tandis que le reste (4x H) est absorbé par l'alliage. Cette réaction globale comprend plusieurs processus élémentaires qui interviennent au cours de l'oxydation (Figure 1.14).



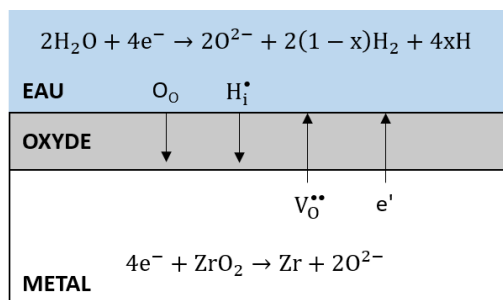


Figure 1.14. Schéma de principe du processus d'oxydation d'un alliage de zirconium en milieu aqueux.

À l'interface eau/oxyde la réduction de l'eau consomme des électrons et produit des espèces oxygénées et hydrogénées. L'interface métal/oxyde est le siège de la formation de l'oxyde, de la production d'électrons et de lacunes d'oxygène et du passage de l'hydrogène de l'oxyde au métal [74].

La corrosion en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée ou en vapeur d'eau comprend deux processus couplés, l'oxydation et l'absorption d'hydrogène par les gaines.

### 1.2.1 Description générale de la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium

La cinétique d'oxydation du zirconium et de ses alliages a été étudiée par de nombreux auteurs ces dernières décennies. Elle se caractérise par l'existence d'au moins deux régimes cinétiques séparés par une transition (trois régimes pour la corrosion des gaines en Zircaloy-4 en réacteur comme l'illustre la Figure 1.15 [75]).

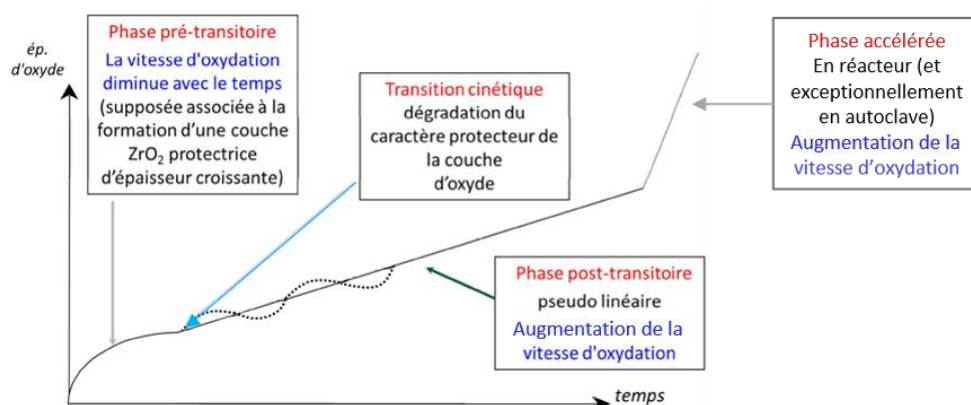


Figure 1.15. Evolution de l'épaisseur d'oxyde avec la durée d'exposition [64].

Au cours de l'oxydation, la croissance de la zircone se fait par diffusion des espèces oxydantes de l'interface externe eau/oxyde vers l'interface interne métal/oxyde. En début d'oxydation, la surface du métal va très

rapidement développer un film d'oxyde, ce qui se caractérise par une pente initiale élevée sur la courbe présentée en Figure 1.15. Avec le temps, cette couche d'oxyde va s'épaissir et ainsi ralentir de facto l'accès de l'oxygène vers l'interface interne métal/oxyde.

En phase pré-transitoire, à température donnée, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est généralement représentée par une loi puissance du type :

$$e = kt^n \text{ (avec } n : \text{ de } 0,3 \text{ à } 0,5) \quad (\text{Eq.1.4})$$

où  $e$  est l'épaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ ),  $t$  le temps (jours) et  $k$  et  $n$  des constantes.

Au-delà d'une certaine épaisseur critique, la couche d'oxyde perd partiellement son caractère protecteur et il se produit une transition cinétique qui dépend de plusieurs facteurs : la température, le milieu oxydant et les éléments d'alliage, entre autres. Cette altération de l'intégrité de la couche d'oxyde serait induite par le développement d'un réseau de pores ou de fissures lié aux contraintes de compression dans la couche ou par la transformation de phase quadratique – monoclinique [76–78].

Le régime cinétique post-transitoire est ensuite maintenu jusqu'à ce que la couche d'oxyde atteigne une épaisseur de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  en autoclave et en réacteur (suivi d'une accélération), au-delà de laquelle apparaissent des risques de desquamation [7,79]. Les comportements cinétiques relevés expérimentalement s'avèrent cependant plus complexes. En effet, la couche est nettement fissurée et poreuse en post-transition. Le milieu oxydant accède alors près de l'interface métal/oxyde et un nouveau cycle analogue au régime pré-transitoire commence avec notamment la formation d'une couche protectrice sous celle formée pendant le premier stade de l'oxydation. Ainsi la cinétique d'oxydation dans le régime post-transitoire est constituée d'une succession de régimes de croissance et de dégradation, devenant en moyenne, une vitesse d'oxydation relativement constante. En outre, soulignons que les oscillations liées au phénomène cyclique de corrosion sont à peine visibles expérimentalement car elles n'interviennent pas simultanément ni de façon homogène sur toute la surface de la gaine [80].

Au cours de cette étude, seules des couches d'oxyde formées en phase pré-transitoire seront étudiées pour leurs caractères dense et protecteur.

## 1.2.2 Différences de comportement entre les alliages Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub>

### 1.2.2.1 Cinétiques d'oxydation

Le Zircaloy-4 suit une loi cinétique cubique ( $n = 0,33$ ) et le M5<sub>Framatome</sub> une loi légèrement subparabolique ( $n = 0,45$ ). Ces lois cinétiques s'écartent du modèle parabolique de Wagner [81] qui repose sur plusieurs hypothèses :

- Couche d'oxyde dense et adhérente ;
- Oxydation limitée par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde ;
- Concentrations aux interfaces de la couche indépendantes du temps.

Cette écart avec la théorie de Wagner [81] a fait l'objet de nombreuses hypothèses. Entre autres, celle de Sabol et Dalgaard [82], qui attribuent le ralentissement plus important de la vitesse d'oxydation à une taille croissante des grains donc à une densité plus faible de joints de grains, alors que d'autres modélisations sont davantage liées à la présence de contraintes mécaniques croissantes au sein du film d'oxyde [83].

Contrairement au Zircaloy-4, l'alliage Zr-1Nb présente une transition cinétique beaucoup moins marquée et plus tardive, induisant une vitesse d'oxydation globalement plus faible. La Figure 1.16 rapporte les résultats obtenus par Sabol *et al.* [84], montrant une transition cinétique pour le Zircaloy-4 autour de 200 jours à 316 °C et non encore atteinte après 980 jours à 316 °C pour Zr-1Nb.

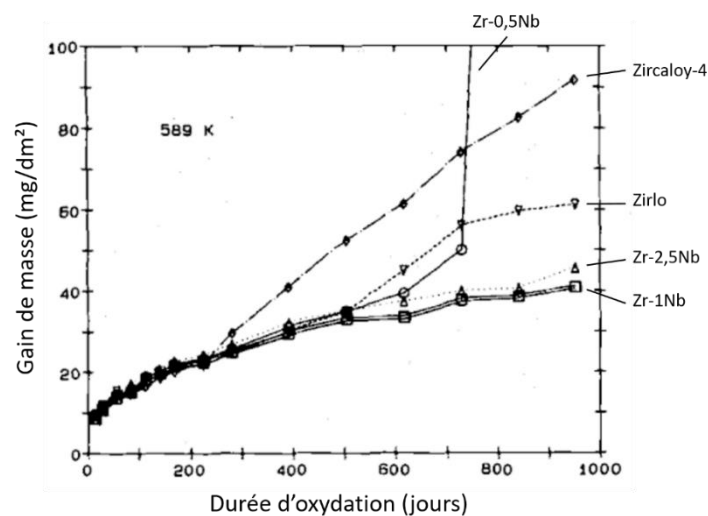


Figure 1.16. Comparaison des cinétiques d'oxydation de différents alliages de zirconium en eau pressurisée à 316 °C en autoclave [84].

A l'instar de ceux de Sabol *et al.*, les travaux de Thomazet *et al.* [85] mettent en évidence une épaisseur de l'oxyde au moment de la transition plus élevée sur du Zr-1Nb comparativement à celle du Zircaloy-4, lorsque ces alliages sont oxydés en autoclave à 360 °C dans une chimie proche des conditions REP. D'après les auteurs, la transition semble se produire pour une épaisseur de 1,7 µm au bout de 70 jours environ pour le Zircaloy-4 et pour une épaisseur de 3 – 4 µm après 300 jours d'oxydation pour l'alliage Zr-1Nb.

### 1.2.2.2 Structure cristallographique et microstructure des couches d'oxyde

#### a. Structure cristallographique

Au cours de cette étape pré-transitoire, des contraintes de compression apparaissent dans l'oxyde à l'interface métal/oxyde du fait des différences de volumes molaires entre les deux matériaux [86] (coefficient de Pilling et Bedworth proche de 1,56). Ces contraintes plus élevées à l'interface métal/oxyde qu'à l'interface oxyde/eau expliquent la stabilisation d'une certaine proportion de zircone quadratique à l'interface oxyde/métal [7,76]. De ce fait, au fur et à mesure de la croissance, les contraintes s'accumulent dans l'oxyde et elles vont se relaxer au-

delà d'une épaisseur critique appelée épaisseur de transition, par fissuration au cours de la transition cinétique. Cette fissuration de l'oxyde proche de l'interface oxyde/métal va se traduire par une diminution sensible du caractère protecteur et un accroissement de la vitesse d'oxydation [77].

Petigny a montré par diffraction des rayons X, en comparant la composition des couches d'oxyde formées à 470 °C sous vapeur d'eau et sous oxygène sur M5<sub>Framatome</sub> et Zircaloy-4, une proportion de zircone quadratique nettement inférieure sur le M5<sub>Framatome</sub> (8 %) que sur le Zircaloy-4 (15 %). Pour le M5<sub>Framatome</sub> sa répartition est pratiquement homogène sur l'épaisseur des couches (une dizaine de  $\mu\text{m}$  pour cette étude) [87] alors qu'elle est localisée au voisinage de l'interface oxyde/métal pour le Zircaloy-4 [88]. La proportion de zircone non quadratique dans la couche d'oxyde est de la zircone monoclinique.

#### *b. Microstructure des couches*

D'un point de vue microstructural, Motta *et al.* proposent un mécanisme de croissance de la zircone lors de la corrosion en eau liquide à 360 °C à partir d'analyses en microscopie électronique en transmission et de micro-DRX par rayonnement synchrotron [78] (Figure 1.17).

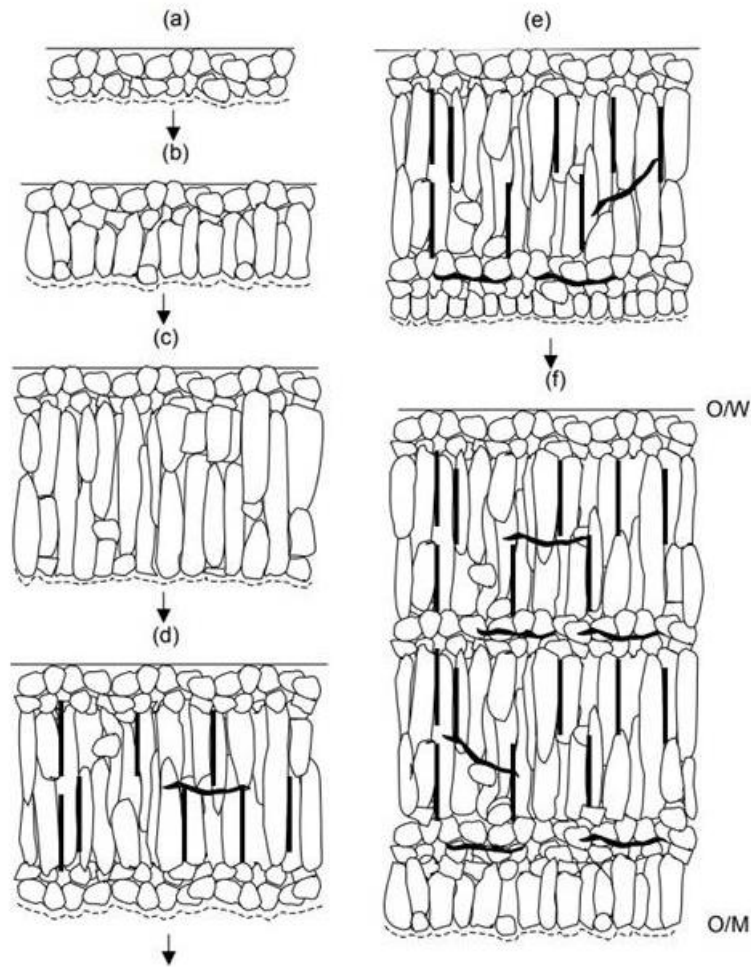


Figure 1.17. Description de la croissance de la couche de zircone lors de la corrosion du zirconium en eau liquide à 360 °C, d'après [78].

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

- Figure 1.17a : Pour des couches très fines en début d'oxydation, les grains de zircone sont petits, équiaxes et quadratiques (cette phase est stabilisée par la petite taille des grains [76]).
- Figure 1.17b : Les grains dont l'orientation cristalline favorise la croissance forment des colonnes orientées perpendiculairement à l'interface métal/oxyde. Au-delà de la taille critique de stabilité de la zircone quadratique, la phase monoclinique devient stable. L'orientation cristalline des colonnes est conservée durant la transformation de phase. En extrême surface sur une très faible épaisseur (inférieure à 200 nm), des grains équiaxes de quelques dizaines de nanomètres de diamètre ayant une faible cohésion intergranulaire [89,90] restent présents.
- Figure 1.17c : Lorsque les colonnes de zircone monoclinique atteignent une largeur et une longueur respectivement comprises entre 20 et 40 nm et entre 100 et 300 nm, la croissance des grains n'est plus possible due aux incohérences cristallines et aux contraintes d'expansion volumique liées à la transition

de phase. Une nouvelle germination de petits grains de zircon quadratique (stabilisée par les contraintes de compression [76]) survient alors à l'interface oxyde-métal.

- Figure 1.17d : Au cours de la croissance de la couche, les contraintes s'accumulent créant des fissures qui vont engendrer une dégradation du caractère protecteur de l'oxyde. La transition cinétique intervient.
- Figure 1.17e : Le processus de croissance de l'oxyde commence un nouveau cycle similaire à celui décrit par les étapes (a) à (d). La Figure 1.17f présente la structure de la couche d'oxyde en post-transition (après la deuxième transition cinétique).

Dans le cadre de ses travaux de thèse, Aufore [91] a étudié les mécanismes de transport de l'hydrogène dans l'alliage Zircaloy-4 lors de sa corrosion en eau pure à 360 °C. Au moyen d'essais d'exposition isotopique en eau lourde suivis d'analyses SIMS, le suivi du profil du rapport hydrogène sur deutérium (H/D) a permis de distinguer deux sous-couches : une couche externe dont les pores sont interconnectés (sous-couche dite « poreuse »), et l'autre, au plus près de l'interface métal/oxyde, qui constitue la sous-couche dense et protectrice, et qui présente donc une porosité non connectée.

Afin d'étudier l'influence de l'étain sur la microstructure de la couche d'oxyde formée, Garner *et al.* [92] ont comparé un alliage ZIRLO™ (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) et un alliage Zr-1Nb-0,1Fe par diffraction de Kikuchi par transmission (TKD). La Figure 1.18 présente les images en contraste de bande obtenues par TKD. D'après cette figure, la longueur et la largeur des grains colonnaires semblent être plus grandes pour l'oxyde formé sur Zr-1Nb-0,1Fe (Figure 1.18b) par rapport au ZIRLO™ (Figure 1.18a). Par ailleurs, une fraction de phase quadratique inférieure est observée dans l'alliage sans étain. Cela se traduit par une proportion de phase monoclinique stable plus élevée pendant la croissance des oxydes, engendrant une réduction des contraintes de compression à l'interface métal/oxyde. Le développement d'un réseau de pores ou de fissures est réduit, expliquant ainsi une transition plus tardive.

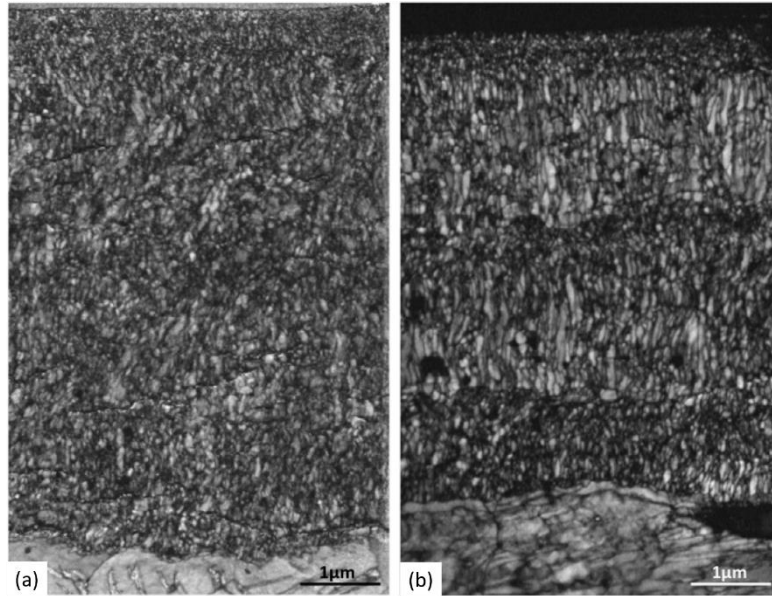


Figure 1.18. Images en contraste de bande obtenues par diffraction de Kikuchi par transmission (TKD) montrant la microstructure en coupe, d'un oxyde formé en milieu REP à 360 °C sur : (a) ZIRLO™ pendant 360 jours et (b) Zr-1Nb-0.1Fe pendant 585 jours, d'après [92].

#### c. Etat des précipités et distribution des éléments d'addition

Le Zircaloy-4 présente des précipités intermétalliques (phase de Laves) qui vont, lors de l'oxydation de l'alliage, d'abord s'incorporer à l'état métallique dans la zircone, puis s'oxyder et former de la zircone cubique nanocristallisée à partir d'une distance de l'ordre de 200 nm de l'interface métal/oxyde [93].

Notons que la présence de précipités intermétalliques non oxydés à l'interface externe de l'oxyde pourrait jouer, selon certains auteurs, un rôle dans l'absorption en hydrogène par le métal [94] comme :

- Celui de site cathodique ;
- Inhibiteur de la réaction de recombinaison de l'hydrogène ;
- Court-circuit de diffusion de l'hydrogène par rapport à la couche d'oxyde dense.

Pour des températures comprises entre 300 °C et 415 °C, les précipités  $\beta$ -Nb sont présents dans la couche d'oxyde et vont s'oxyder progressivement et plus lentement que la matrice [88,95]. Lors d'oxydations en eau pressurisée ou sous vapeur d'eau, le niobium ségrége, à l'état d'oxydation +V, à l'interface externe de la couche d'oxyde d'après Bossis et Dali [88,95].

### 1.2.3 Diffusion de l'oxygène dans la zircone

Dans leurs travaux, Bakradze *et al.* [96] et Tupin *et al.* [97] se sont intéressés aux mécanismes de transport de l'oxygène dans la zircone pendant la croissance de l'oxyde sur du zirconium pur à 177 °C sous atmosphère  $O_2$  ( $P_{O_2}$

=  $10^{-4}$  Pa) pendant 2 h et sur un alliage Zircaloy-4 à 500 – 500 °C sous vapeur d'eau ( $P_{H_2O}$  comprise entre 13 et 80 hPa) pendant 11 jours. Ils proposent le mécanisme de diffusion suivant, dit lacunaire : la diffusion des anions oxygènes à travers la couche d'oxyde vers le métal est possible grâce à la diffusion en sens inverse des lacunes anioniques engendrées par la sous-stœchiométrie de la zircone, elle-même due à la diffusion de l'oxygène dans la matrice  $\alpha$ -Zr. Ainsi, à la surface de l'oxyde, la sous-stœchiométrie est très faible et est maximale à l'interface oxyde/métal. Il y a donc un gradient de lacunes anioniques dans l'oxyde qui permet la diffusion de l'oxygène. Ils concluent que le début du processus d'oxydation est régi par le transport de l'oxygène jusqu'à l'interface métal/oxyde à travers le réseau et le long des joints de grains de l'oxyde nanométriques.

Concernant l'alliage M5<sub>Framatome</sub> en pré-transitoire, Tupin *et al.* [98] proposent dans la couche externe microporeuse de l'oxyde une diffusion de l'oxygène sous forme  $OH^-$ . Dans la couche interne dense, le groupement  $OH^-$  interagirait avec les lacunes anioniques. Le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde du M5<sub>Framatome</sub> en pré-transitoire serait ainsi comparable à celui dans l'oxyde du Zircaloy-4 en post-transitoire.

La diffusion de l'oxygène à travers la zircone se fait préférentiellement le long des joints de grains à la température de fonctionnement des REP [82,99]. A plus haute température, on suppose un régime mixte, c'est-à-dire une diffusion en volume et aux joints de grains. Cox et Pemsler ont réalisé des mesures de coefficients de diffusion à travers la zircone sur des échantillons de zirconium oxydés à 400 – 500 °C en  $^{17}O$  [100] : la valeur du coefficient de diffusion aux joints de grains est environ  $10^4$  fois plus grande que celle en volume des grains . Cox et Pemsler en ont donc conclu que la diffusion était essentiellement de nature surfacique via les joints de grains.

Godlewski a également observé pour le Zircaloy-4 que la diffusion de l'hydrogène dans la zircone à 400 °C et sous 10,3 MPa de vapeur d'eau se faisait à la fois en volume et aux joints de grains mais en proportions différentes [7] :

- La diffusion volumique, dont la vitesse est relativement faible n'est observée que sur une faible épaisseur (de l'ordre de quelques centaines de nanomètre) sous la surface externe de l'oxyde ;
- La diffusion aux joints de grains est conformément aux observations de Cox, beaucoup plus rapide.

Depuis plusieurs décennies, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone a été mesuré en utilisant plusieurs techniques expérimentales (suivi gravimétrique, mesures à l'aide d'isotopes radioactifs de l'oxygène, spectromètre de masse à microsonde ionique...) [100–109]. Les valeurs obtenues par ces différents auteurs sont relativement dispersées, comme l'illustre la Figure 1.19 et s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeur ( $\sim 8$ ).

Le Tableau 1.2 présente les coefficients de diffusion de l'oxygène aux joints de grains et en volume de la zircone déduits de profils SIMS à l'aide du code par éléments finis Cast3M par Tupin [110] pour le Zircaloy-4 et le M5<sub>Framatome</sub> à 415 °C, présentés sur la Figure 1.19. La diffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grains dans la couche d'oxyde est beaucoup plus rapide dans celle développée sur le M5<sub>Framatome</sub> que pour le Zircaloy-4 (2 à 3 ordres de grandeur).



Tableau 1.2. Coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircono déduits des profils SIMS et calculés à l'aide du code Cast3M à 415 °C pour le Zircaloy-4 et le M5<sub>Framatome</sub>, d'après [110].

	D <sub>joints de grains</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	D <sub>volume</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Zircaloy-4	3,5 10 <sup>-14</sup>	3 10 <sup>-19</sup>
M5 <sub>Framatome</sub>	2,8 10 <sup>-12</sup>	5 10 <sup>-16</sup>

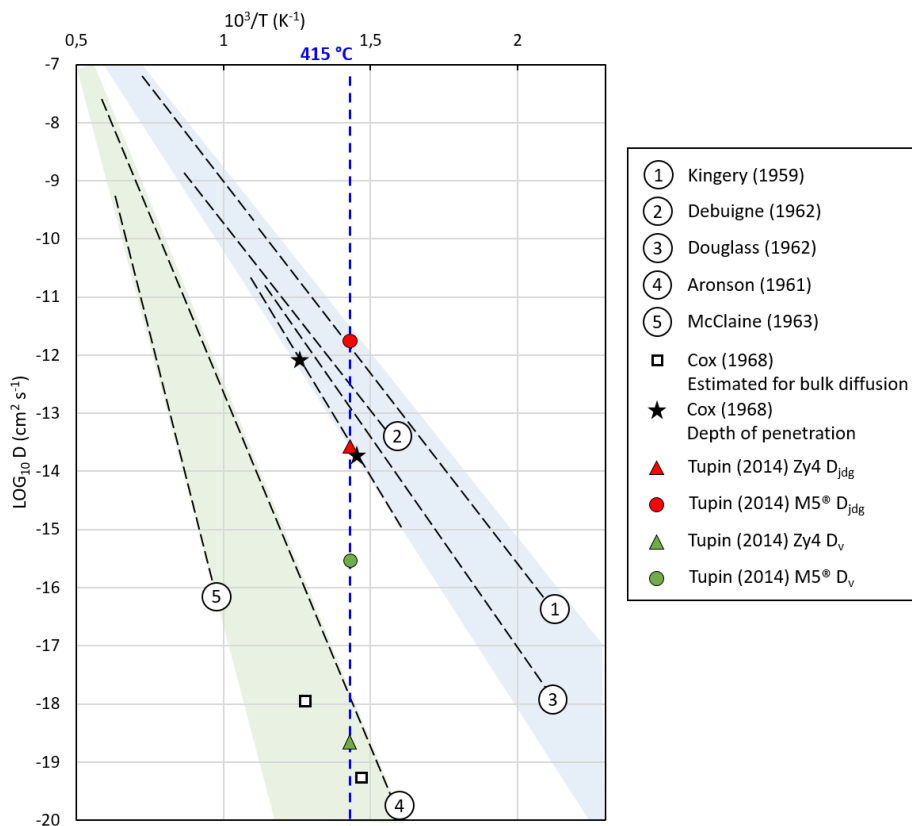


Figure 1.19. Coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircono d'après [100,101,106–110].

Sur la Figure 1.19, deux domaines semblent se distinguer au travers de deux faisceaux de courbes disjointes, le premier compris entre 10<sup>-12</sup> et 10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> à 415 °C pourrait correspondre à des valeurs de coefficient de diffusion aux joints de grains. Les valeurs les plus basses sont probablement relatives à une diffusion volumique de l'oxygène, dont le coefficient se situe entre 10<sup>-18</sup> et 10<sup>-19</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> à 415 °C.

## 1.2.4 Dissolution des couches d'oxydes et diffusion de l'oxygène dans le métal

Au phénomène de formation et de croissance de la zircone s'ajoute un processus de dissolution et diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent. En d'autres termes, la croissance de la couche d'oxyde est en compétition avec la dissolution/diffusion de l'oxygène dans le métal.

A  $T < 1060$  K, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal est faible par rapport à celui dans l'oxyde mais cette hiérarchie s'inverse quand la température augmente ( $T > 1060$  K) pouvant conduire à des épaisseurs semblables pour la couche d'oxyde et la zone enrichie en oxygène dans le métal sous-jacent.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase  $\alpha$ -Zr a été étudié par de nombreux auteurs. Les valeurs obtenues par ces différents auteurs sont relativement cohérentes, comme l'illustre la Figure 1.20. Cependant, selon la température (inférieure ou supérieure à  $650$  °C), l'énergie d'activation du coefficient de diffusion n'est pas la même. D'après les travaux de Ritchie et Atrens [111] sur le zirconium pur, pour les températures comprises entre  $290$  et  $650$  °C le coefficient de diffusion en volume est attribué aux sauts des atomes interstitiels d'oxygène dans le plan de base. Pour les températures comprises entre  $650$  et  $1500$  °C, les sauts des atomes interstitiels d'oxygène parallèlement à l'axe c contrôleraient la vitesse de diffusion. En accord avec Ritchie et Atrens, Bisor [112] trouve un coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase  $\alpha$  du Zircaloy-4 à  $500$  °C de  $2 \cdot 10^{-14}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Les coefficients de diffusion déterminés par Parise [113] entre  $300$  et  $400$  °C et ceux de Ma *et al.* [114] pour du Zircaloy-4 entre  $700$  et  $850$  °C sont également représentés sur la Figure 1.20. Il n'y a pas d'effet d'alliage sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal comme le montre l'étude de Zhang et Norton [115] sur l'alliage M5Framatome.

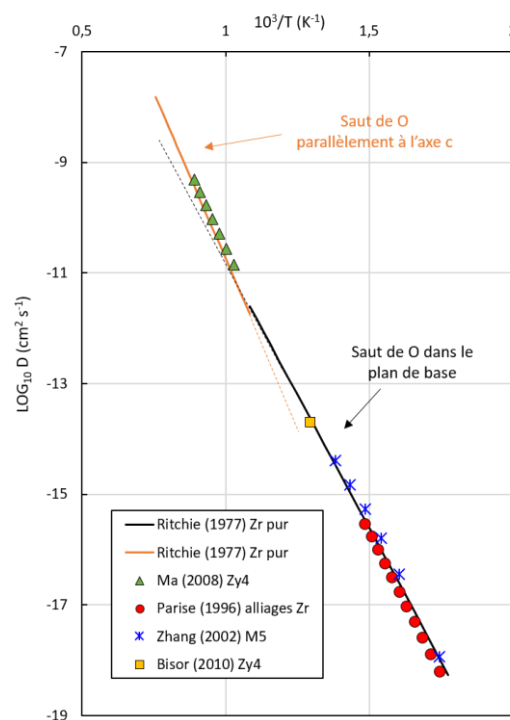


Figure 1.20. Coefficients de diffusion de l'oxygène dans le métal d'après [111–115].

Parise [113] a déduit par régression des données de plusieurs auteurs une loi d'Arrhénius du coefficient de diffusion de l'oxygène en volume du zirconium pour des températures entre 300 °C et 400 °C, représentée en ronds rouges sur la Figure 1.20, et dont l'équation est la suivante (l'énergie d'activation en J mol<sup>-1</sup>) :

$$D_{O_{Zr}} = 0,6 \exp\left(-\frac{197237}{RT}\right) \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.1.5})$$

Cette expression de  $D_{O_{Zr}}$ , faisant consensus, sera utilisée dans la présente étude.

### 1.2.5 Bilan sur l'oxydation des alliages de zirconium

Le transport des espèces à travers la couche d'oxyde formée dépend de la microstructure de la zircone et en particulier du développement de pores. La cinétique d'oxydation des alliages de zirconium en milieu REP se caractérise par l'existence d'au moins deux régimes séparés par une transition. La croissance de la zircone se fait par diffusion des espèces oxydantes de l'interface externe eau/oxyde vers l'interface interne métal/oxyde. Contrairement au Zircaloy-4, le M5<sub>Framatome</sub>, bien qu'il semble s'oxyder plus vite dans le domaine pré-transitoire, présente une transition cinétique beaucoup moins marquée et plus tardive, ce qui induit une vitesse d'oxydation globalement plus faible. En phase pré-transitoire, la couche d'oxyde présente deux sous-couches : une couche externe dont les pores sont interconnectés et une couche dense et protectrice au plus près de l'interface métal/oxyde. Tout comme la cinétique d'oxydation, la diffusion de l'oxygène dans la zircone a largement été étudiée. Les coefficients de diffusion se répartissent dans deux domaines distincts : le premier compris entre 10<sup>-12</sup> et 10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> à 415 °C correspondant à la diffusion aux joints de grains et le deuxième domaine relatif à la diffusion volumique plus lente comprise entre 10<sup>-18</sup> et 10<sup>-19</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> à 415 °C. Au phénomène de croissance de la zircone se superpose un processus de diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal est de l'ordre de 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> à 400 °C. En condition nominale de fonctionnement des REP à 300 °C, la dissolution de l'oxyde est très lente, de l'ordre de 5 nm en 24 h. Cependant, à partir d'une certaine température et d'un certain temps d'exposition, la dissolution de la couche d'oxyde n'est plus négligeable. L'épaisseur d'oxyde peut donc évoluer et impacter l'étape de diffusion de l'hydrogène dans la zircone lors du processus de perméation.

## 1.3 Phénomènes de transport de l'hydrogène au travers des gaines en alliages de zirconium oxydés

Le cœur de cette thèse porte sur les phénomènes de transport de l'hydrogène au travers des gaines en alliages de zirconium oxydés. Le mécanisme mixte d'oxydation et de prise d'hydrogène en REP nécessite une revue détaillée sur l'absorption de l'hydrogène par les alliages en situation de corrosion ainsi que l'effet de la nature de l'espèce hydrogénée sur ce processus d'absorption. Une seconde sous-partie abordera les phénomènes de diffusion de l'hydrogène et de ses isotopes dans l'oxyde et le métal. Une dernière sous-partie présentera une

revue bibliographique du processus de désorption de l'hydrogène avec une discussion orientée sur l'étape cinétiquement limitante.

### 1.3.1 Phénomène d'absorption de l'hydrogène

#### 1.3.1.1 Dans les alliages de zirconium oxydés

##### a. Prise d'hydrogène par les alliages en situation de corrosion

On définit classiquement une grandeur appelée Fraction d'Hydrogène Absorbé (FHA ou HPUF pour « Hydrogen Pick-Up Fraction ») qui est le rapport entre la quantité d'hydrogène absorbé dans le matériau et la quantité globale d'hydrogène impliquée dans le processus de réduction de la molécule d'eau.

La Figure 1.21 présente les cinétiques de corrosion et l'évolution en réacteur des concentrations d'hydrogène dans les gaines en Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub> en réacteur.

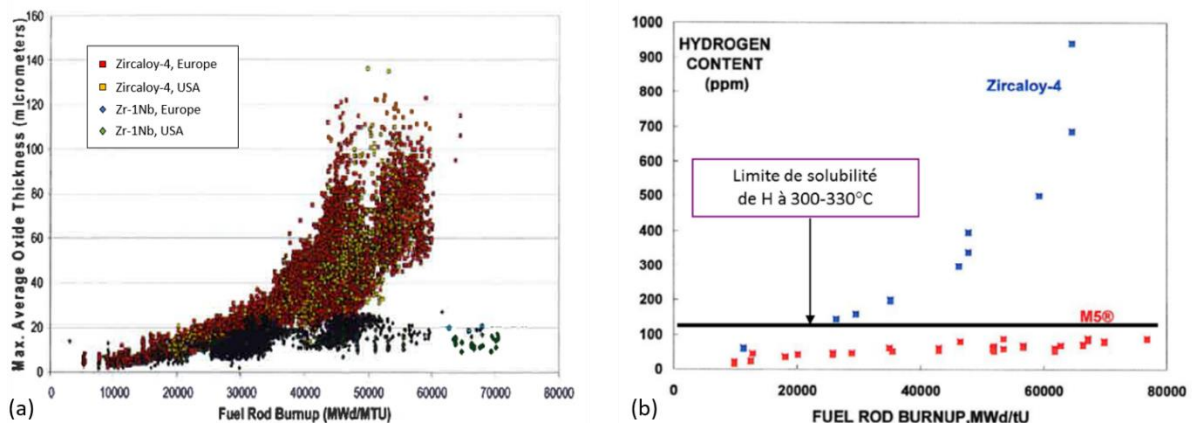


Figure 1.21. Comparaison pour les alliages Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub> : (a) des cinétiques de corrosion dans différents REP [116] et (b) de l'évolution de la teneur en H en fonction du taux de combustion [117].

En réacteur REP, la différence du comportement à l'oxydation entre le Zircaloy-4 et le M5<sub>Framatome</sub> est conséquente (Figure 1.21a), notamment à fort taux de combustion (« burnup » en anglais). Au-delà de 35 GWj/tU, le Zircaloy-4 subit une accélération de l'oxydation (phénomène évoqué en Figure 1.16) d'un facteur 10 environ, tandis que la cinétique d'oxydation du M5<sub>Framatome</sub> reste constante et faible, même jusqu'à des taux de combustion élevés (70 GWj/tU). Cette propriété du M5<sub>Framatome</sub> est l'une des raisons pour lesquelles il est aujourd'hui utilisé en réacteur.

La concentration d'hydrogène dans le Zircaloy-4 (Figure 1.21b) dépasse la limite de solubilité à partir d'une trentaine de GWj tU<sup>-1</sup> puis augmente fortement à peu près au même moment que l'accélération de la cinétique d'oxydation (Figure 1.21a). A contrario, le M5<sub>Framatome</sub> absorbe peu d'hydrogène et ne forme théoriquement pas d'hydrures à la température de fonctionnement nominale. L'évolution de la prise d'hydrogène suit sensiblement la croissance de l'oxyde ce qui atteste de la relation entre oxydation et hydruration.

Couet *et al.* [118] ont étudié la prise d'hydrogène suivant le stade d'oxydation des alliages Zircaloy-4 et du zirconium pur. Les matériaux sont recristallisés et oxydés en eau pure à 360 °C et 18,7 MPa. La quantité d'hydrogène absorbé est déterminée par la technique d'extraction sous-vide. Comme l'illustre la Figure 1.22a, ils ont constaté que la fraction d'hydrogène absorbé n'est pas constante et varie en fonction de la durée d'oxydation. Elle est par ailleurs dépendante du matériau. Queylat [119] a quant à lui étudié la prise d'hydrogène suivant le stade d'oxydation du M5<sub>Framatome</sub> oxydé dans les mêmes conditions que Couet. Il constate (Figure 1.22b) une FHA quasi-nulle en régime pré-transitoire ( $e_{ZrO_2} < 2,5 \mu\text{m}$ ) suivie d'une accélération significative. La quantité d'hydrogène absorbée est alors proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde formé après cette accélération. Cependant cette relation linéaire ne semble pas être affectée par la transition cinétique ( $3,5 < e_{ZrO_2} < 4,8 \mu\text{m}$ ). A noter que la FHA post-accélération ne prend pas en considération l'épaisseur d'oxyde formé en pré-transitoire.

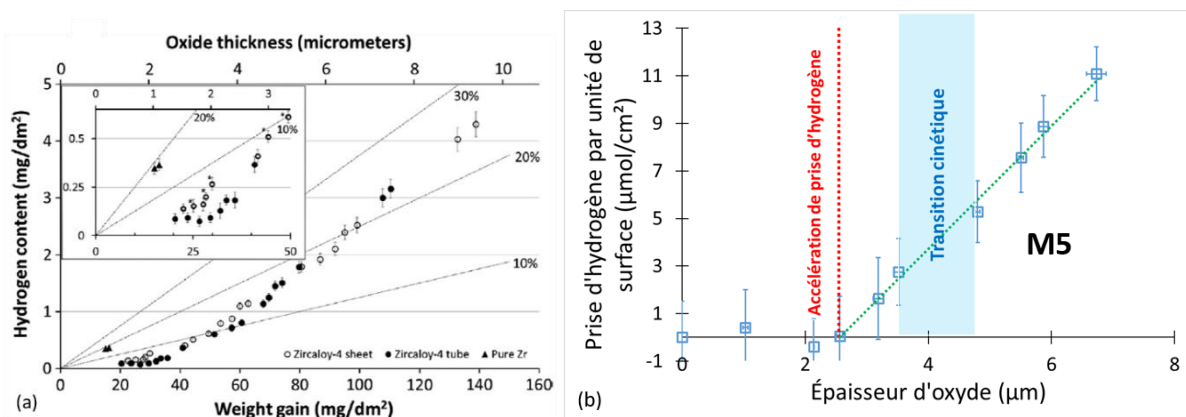


Figure 1.22. Quantité d'hydrogène en fonction de la prise de masse et de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour : (a) Zr / Zircaloy-4 d'après [118]; (b) M5<sub>Framatome</sub> d'après [119].

La prise d'hydrogène en situation de corrosion a également été investiguée par Choo *et al.* [120] en fonction de la teneur en niobium (1 à 20 % massique) pour les alliages Zr-Nb oxydés à 400 °C sous atmosphère de vapeur d'eau de 100 bars pendant 58 jours. Le pourcentage d'absorption d'hydrogène dans le métal est dépendant de la teneur en niobium et variait de 10 à 40 %.

*b. Propriétés de transport de l'hydrogène dans les couches d'oxyde par les alliages en situation de corrosion*

Des essais en eau lourde réalisés sur du Zircaloy-4 à 360 °C par Aufore [91] ont permis d'analyser simultanément des profils de répartition du deutérium et de l'hydrogène dans l'oxyde par SIMS (Figure 1.23). L'évolution du rapport du signal du deutérium en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour les différents temps d'immersion met en évidence deux zones en accord avec les mécanismes proposés précédemment :

- Une couche externe poreuse : l'échange isotopique avec H est rapide et total.
- Une couche interne dense : diffusion de D plus lente.

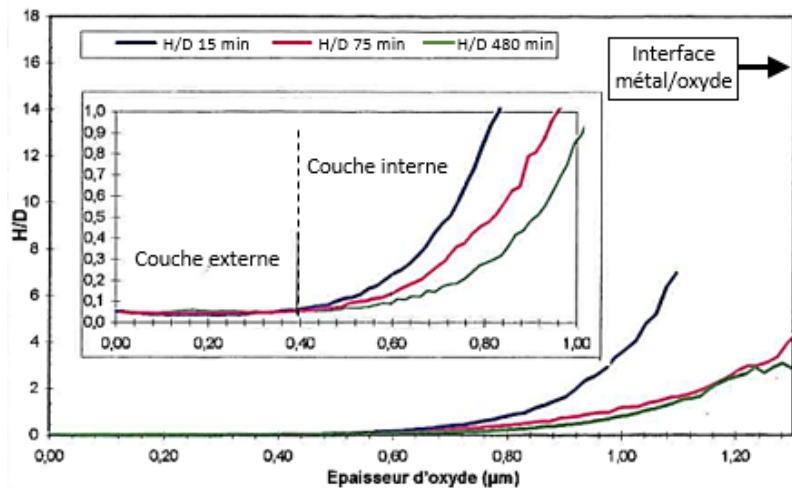


Figure 1.23. Suivi du rapport H/D par SIMS après 15, 75 et 480 minutes d'exposition en eau lourde de couches d'oxyde pré-transitoires formées sur du Zircaloy-4 corrodé en eau pure à 360 °C, d'après [91].

Cette observation de la structure bi-couche de l'oxyde a été confirmée au cours des travaux de Bisor [112]. Elle a aussi montré par analyses ERDA que la concentration en hydrogène est significativement plus faible dans l'oxyde formé sur M5<sub>Framatome</sub> par rapport au Zircaloy-4 (facteur 3).

Pour étayer cette hypothèse de structure bi-couche en pré-transitoire quant à la perméabilité vis-à-vis de l'hydrogène, Tupin *et al.* [121] se sont intéressés à la localisation du deutérium dans les oxydes formés sur l'alliage Zircaloy-4 à 360 °C pendant 50 jours en milieu REP H<sub>2</sub>O (1,6 µm) suivi d'une oxydation à 360 °C en D<sub>2</sub>O sur différentes durées. Les profils du deutérium dans les couches d'oxyde obtenus par des analyses SIMS (Figure 1.24a) ont été comparés à des essais de thermodésorption réalisés à 5 °C min<sup>-1</sup> sur les mêmes échantillons oxydés (Figure 1.24b). Le deutérium étant principalement localisé dans l'oxyde selon les profils SIMS (Figure 1.24a), deux sites d'interaction du deutérium dans la couche d'oxyde ont été mis en évidence par les résultats de thermodésorption de la Figure 1.24b avec deux pics de désorption centrés autour de 467 °C (site 1) et 567 °C (site 2). Indépendamment du temps d'exposition au D<sub>2</sub>O, tous les sites 1 sont occupés et probablement saturés. En cohérence avec les profils de concentration SIMS, cette invariance permet de localiser les sites 1 dans la sous-couche externe de l'oxyde. Par ailleurs, lorsque le temps d'exposition isotopique augmente, la quantité de deutérium occupant les sites 2 croît. En comparant l'augmentation de la quantité de deutérium dans le deuxième site d'interaction avec la profondeur de pénétration du deutérium, ces sites sont situés dans la partie interne de l'oxyde proche de l'interface métal/oxyde. Le transport du deutérium dans la couche interne semble plus lent que dans la couche externe et serait cinétiquement limitant dans le processus d'absorption.

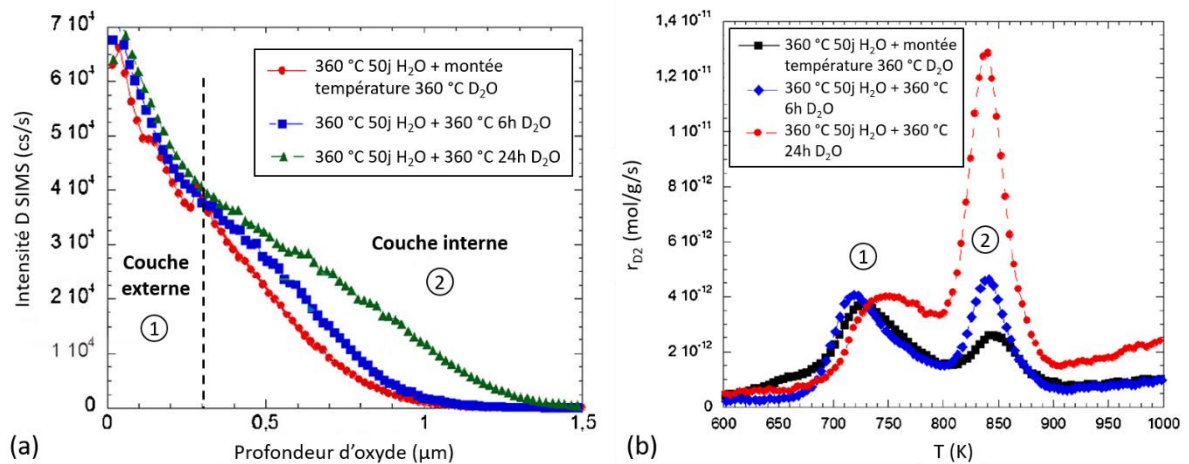


Figure 1.24. (a) Profils SIMS de diffusion du deutérium obtenus sur des échantillons de Zircaloy-4 oxydé 50 jours à 360 °C en milieu REP H<sub>2</sub>O + différents temps d'oxydation à 360 °C en D<sub>2</sub>O ; (b) Essais de thermodesorption correspondant aux trois échantillons à 5 °C min<sup>-1</sup> après oxydation en D<sub>2</sub>O, d'après [121].

c. Effet de la nature de l'espèce hydrogénée sur l'absorption de l'hydrogène

Zeng *et al.* [122] se sont intéressés à l'absorption de l'hydrogène gazeux (H<sub>2</sub>) à travers des oxydes d'épaisseur nanométrique. Des couches d'oxyde nanométriques ont été formées pendant 24 h à 200 °C dans de l'eau pure sur les alliages Zircaloy-4 et Zr-1Nb puis exposées pendant 4h à 300 °C à une pression partielle d'hydrogène de 0,05 bar. La structure de la couche d'oxyde avant et après pénétration d'hydrogène est majoritairement monoclinique. L'oxyde est globalement constitué de deux couches, une couche externe poreuse et la couche interne dense. Des analyses de photoluminescence indiquent que la concentration en lacunes d'oxygène augmente après l'exposition à l'hydrogène. Le caractère protecteur varie suivant l'alliage. Pour le Zircaloy-4, la compacité de la couche interne diminue après la pénétration de l'hydrogène, contrairement au Zr-1Nb dont l'oxyde semble être plus dense.

McIntyre *et al.* [123,124] se sont intéressés aux différences de profils de pénétration du deutérium (utilisé comme marqueur de l'hydrogène) obtenus sous D<sub>2</sub> (Figure 1.25) et eau lourde D<sub>2</sub>O (Figure 1.26) sur des échantillons préalablement oxydés en vapeur d'eau.

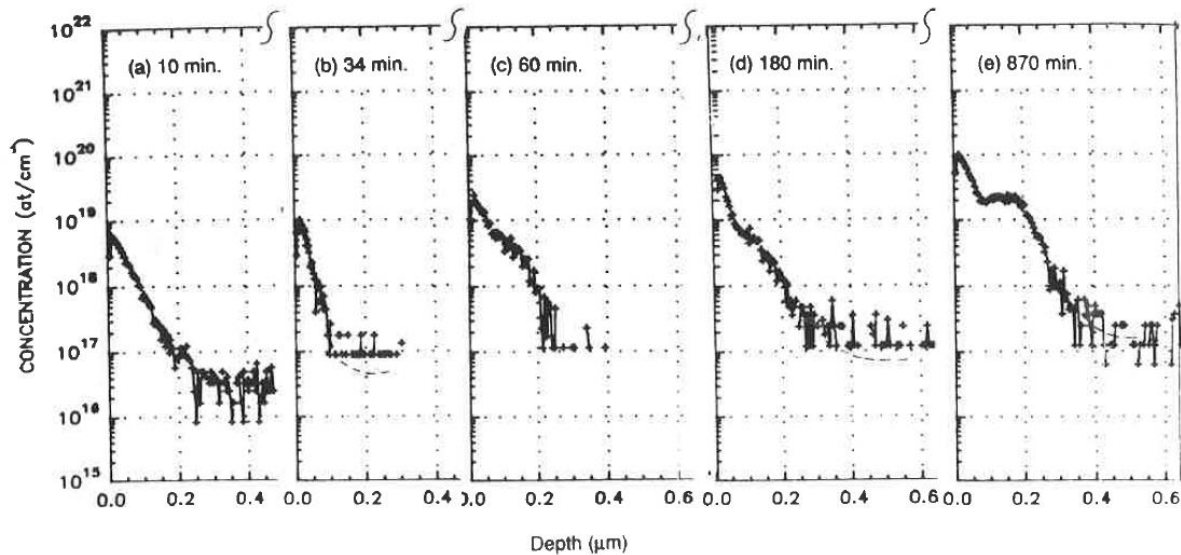


Figure 1.25. Profils en deutérium mesurés par SIMS dans des couches d'oxyde de  $1\ \mu\text{m}$  sur du Zr-2,5Nb oxydé 48h sous vapeur d'eau à  $400\ ^\circ\text{C}$  puis exposées à différents temps à  $350\ ^\circ\text{C}$  à du  $\text{D}_2\ 6.10^{-3}\ \text{Pa}$  : (a) 10 min, (b) 34 min, (c) 60 min, (d) 180 min, (e) 870 min, d'après [123].

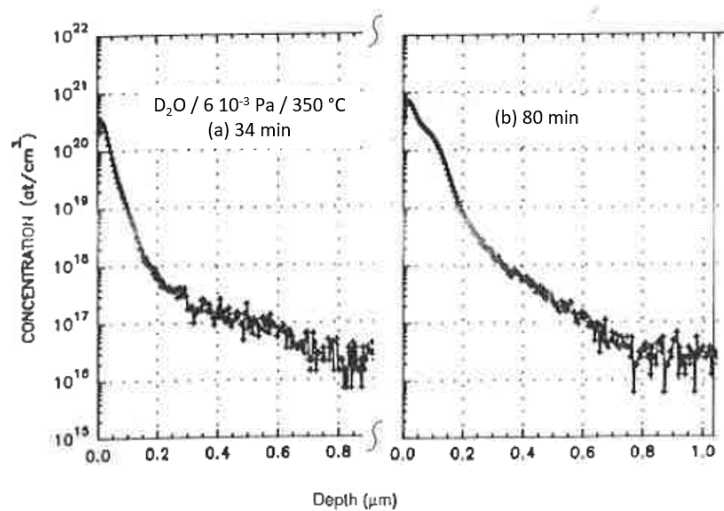


Figure 1.26. Profils en deutérium mesurés par SIMS dans des couches d'oxyde de  $1\ \mu\text{m}$  sur du Zr-2,5Nb oxydé 48h sous vapeur d'eau à  $400\ ^\circ\text{C}$  puis exposées à différents temps à  $350\ ^\circ\text{C}$  à du  $\text{D}_2\text{O}\ 6.10^{-3}\ \text{Pa}$  : (a) 34 min, (b) 80 min, d'après [124].

D'après les Figure 1.25 et Figure 1.26, une différence de cinétique d'absorption selon la nature de l'espèce deutérée est observée tout comme dans les travaux de Laursen *et al.* [125]. La concentration de deutérium à l'interface externe est considérablement plus élevée (1 – 2 ordres de grandeur) sous atmosphère  $\text{D}_2\text{O}$  (Figure 1.26) que sous  $\text{D}_2$  (Figure 1.25) pour une pression équivalente. La dissociation de la molécule  $\text{D}_2\text{O}$  semblerait être plus facile par rapport à celle de la molécule  $\text{D}_2$ . McIntyre *et al.* supposent ainsi que l'étape de dissociation est limitante lors du processus d'absorption de  $\text{D}_2$  dans une couche d'oxyde. Toutefois, la réaction qui se produit en présence de  $\text{D}_2$  pur peut résulter de la réaction préalable de  $\text{D}_2$  avec de l'eau adsorbée dans le réacteur ou de sa réaction éventuelle avec des groupes hydroxyle adsorbés sur la zircone. Cependant, Kondo *et al.* [126] ont



démontré la décomposition de  $H_2$  sur  $ZrO_2$  sans présence de  $H_2O$ . Pour un temps d'exposition de 34 min, les gradients de concentration sous  $D_2O$  et sous  $D_2$  suggèrent des mécanismes de diffusion similaires. Par ajustement des profils avec la solution de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick, ils déterminent les coefficients de diffusion du deutérium dans la zirconie issus de  $D_2O$  et de  $D_2$  et sont de  $1,7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  respectivement à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Au vu des différences de pénétration de l'hydrogène sous  $D_2$  et  $D_2O$ , les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zirconie déterminés par McIntyre semblent incohérents, puisque pour une même durée, la profondeur de pénétration de l'hydrogène est quatre fois plus importante sous  $D_2O$ . En supposant une pénétration de l'hydrogène jusqu'à  $0,8 \text{ }\mu\text{m}$  dans la zirconie au bout de 34 min à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $D_2O$ , le coefficient de diffusion serait plutôt de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Par ailleurs, compte tenu des différences d'absorption de l'espèce hydrogénée obtenue sous hydrogène et sous vapeur d'eau [127], Wagner [128] suppose que l'espèce diffusante est protonique ( $H_i$ ) dans le cas de la vapeur d'eau alors qu'il s'agirait de l'hydrogène neutre ( $H_0$ ) dans le cas du dihydrogène selon Park *et al.* [68].

Wagner a également mesuré la cinétique de prise d'hydrogène par la zirconie stabilisée à l'yttrium sous vapeur d'eau [128]. La diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde s'est avérée être plutôt rapide ( $8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $890 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $990 \text{ }^\circ\text{C}$ ) comparativement aux résultats de Park *et al.* [68] dans lesquels une mobilité extrêmement faible de l'hydrogène due à un fort piégeage a été détectée. Pour conserver la neutralité électronique locale, la diffusion de l'hydrogène sous forme protonique doit être égale à la diffusion des ions oxygènes chargés négativement. Ceci permet ainsi d'expliquer la diffusion très rapide des protons par rapport aux atomes d'hydrogène neutres. Sous atmosphère  $D_2$ , le processus d'absorption de l'hydrogène dans la zirconie est probablement limité par un régime mixte : dissociation à la surface (*cf.* travaux de McIntyre [123]) et mobilité de l'hydrogène dans l'oxyde (*cf.* travaux de Park [68]).

Dans le cas de la corrosion du Zircaloy-4 sous eau, Hillner [63] avance l'hypothèse d'une dissociation de l'eau et une recombinaison sous la forme de dihydrogène gazeux à l'interface externe eau/oxyde. Pour l'alliage Zr-1Nb, en revanche, Fayette *et al.* [129] suggèrent plutôt une dissociation de l'eau et un dégagement d'hydrogène qui serait assisté par la présence du niobium ségrégué en surface [88], ce qui justifierait une prise d'hydrogène plus faible que pour le Zircaloy-4. D'après les résultats récents de la thèse de Queylat [119], l'absorption d'hydrogène en milieu REP à  $366 \text{ }^\circ\text{C}$  188 bar serait limitée par le passage de l'interface oxyde/métal.

#### *d. Bilan*

La prise d'hydrogène en conditions nominales de fonctionnement des REP est plus faible pour l'alliage M5<sub>Framatome</sub> que pour le Zircaloy-4. Pour le Zircaloy-4, la FHA varie en fonction de la durée d'oxydation alors que pour le M5<sub>Framatome</sub>, elle est quasi-nulle en pré-transitoire et croît linéairement en post-transition.

En régime pré-transitoire, la couche d'oxyde est divisée en deux sous-couches. La diffusion du deutérium dans la couche interne est lente comparativement à la couche externe et serait cinétiquement limitante dans le processus d'absorption.

L'étape d'absorption de l'hydrogène est dépendante de la nature de l'espèce hydrogénée. La littérature met en évidence une absorption et une pénétration dans la zircone plus importantes d'hydrogène sous D<sub>2</sub>O que sous D<sub>2</sub> pur avec une diffusion de l'hydrogène potentiellement sous forme protonique dans le cas de la vapeur d'eau et sous forme d'hydrogène neutre dans le cas de D<sub>2</sub>.

### 1.3.1.2 Dans les alliages de zirconium non oxydés

Cette sous-partie détaille pour un système « simple » le processus d'absorption de l'hydrogène dans les alliages de zirconium non oxydés.

#### a. Equilibre absorption - désorption

La réaction d'adsorption – désorption de l'hydrogène peut s'écrire selon la réaction suivante (Eq.1.6) :



avec  $k_{ads}$  et  $k_{des}$  les constantes d'adsorption et de désorption respectives.

La vitesse de cette réaction en mol s<sup>-1</sup> s'écrit comme suit (Eq.1.7) :

$$v = k_{des} [\text{H}]^2 - k_{ads} P_{\text{H}_2} \quad (\text{Eq.1.7})$$

où  $[\text{H}]$  est la concentration en H et  $P_{\text{H}_2}$  la pression partielle d'hydrogène en Pa.

En considérant la réaction  $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$  à l'équilibre, c'est-à-dire pour une vitesse d'absorption égale à la vitesse de désorption, la loi de Sievert s'exprime alors selon l'équation (Eq.1.8) :

$$[\text{H}] = \sqrt{\frac{k_{ads}}{k_{des}}} \times \sqrt{P_{\text{H}_2}} = K_S \sqrt{P_{\text{H}_2}} \quad (\text{Eq.1.8})$$

avec  $K_S$  la constante de Sievert suivant une loi de type Arrhénius (Eq.1.9).

$$K_S = \exp\left(\frac{\Delta S_s}{R} - \frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (\text{Eq.1.9})$$

avec  $\Delta S_s$  qui correspond à l'entropie de solution de H dans l'alliage en J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_s$  l'enthalpie de la réaction de la mise en solution dans l'alliage en J mol<sup>-1</sup>,  $T$  la température en K et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Ce modèle est critiquable dans le sens qu'il ne prend pas en considération l'évolution du nombre de sites disponibles. En d'autres termes, il est valable uniquement quand le taux de recouvrement en hydrogène est faible.

De nombreux auteurs [32,130–134] ont déterminé l'enthalpie de la réaction de la mise en solution de l'hydrogène dans les alliages de zirconium en phase  $\alpha$  (Tableau 1.3). Les résultats montrent que l'influence des éléments d'alliage est négligeable.

Tableau 1.3. Enthalpie de la réaction de la mise en solution  $\Delta H_s$  dans les alliages de zirconium non oxydés.

<i>Gamme de température</i>	<i>Alliage</i>	$\Delta H_s$ en $\text{kJ mol}^{-1}$	<i>Réf.</i>
400 – 750 °C	Zr	- 52,5	[130]
450 – 600 °C	Zr	- 59,2	[32]
480 – 950 °C	Zr	- 45,3	[132]
450 – 750 °C	Zr	- 52,1	[133]
480 – 760 °C	Zr	- 54,6	[134]
500 – 850 °C	Zr	- 54,7	[131]
600 – 850 °C	Zircaloy-2	- 48,5	[131]
600 – 850 °C	Zircaloy-4	- 44,0	[131]
600 – 850 °C	Zr-1Nb	- 54,2	[131]

#### *b. Cinétique de perméation et d'absorption de l'hydrogène*

L'influence de la pression d'hydrogène entre 6 et 113 mbar sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène par du Zircaloy-2 non oxydé a été investiguée par Marshall [135] à 300 °C, 350 °C et 400 °C lors de la première minute d'absorption. L'absorption d'hydrogène était extrêmement rapide (une couche d'hydrure se forme en moins d'une minute à une pression d'hydrogène de 33 mbar) et très sensible à la pression d'hydrogène. La Figure 1.27 compare les vitesses d'absorption pendant la première minute à 300 °C, 350 °C et 400 °C en fonction de  $P_{H_2}$ . Les points expérimentaux correspondent à la formation d'une couche d'hydrure en moins d'une minute. Les lignes rouges indiquent les vitesses d'absorption et les pressions d'hydrogène correspondantes qui satureraient la surface du Zircaloy-2 en une minute d'après la théorie de la diffusion et de la solubilité. La cohérence entre la théorie et les données expérimentales indique qu'une couche d'hydrure de zirconium se forme sur les surfaces du Zircaloy-2 lorsque la surface absorbante est saturée d'hydrogène en solution solide. Les pressions d'hydrogène pour provoquer la formation d'une couche d'hydrure après seulement une minute d'absorption sont de 33 mbar (25 mm Hg) à 400 °C, 67 mbar (50 mm Hg) à 350 °C et 113 mbar (85 mm Hg) à 300 °C. La saturation en hydrogène de la surface contrôle la formation de la couche d'hydrure.

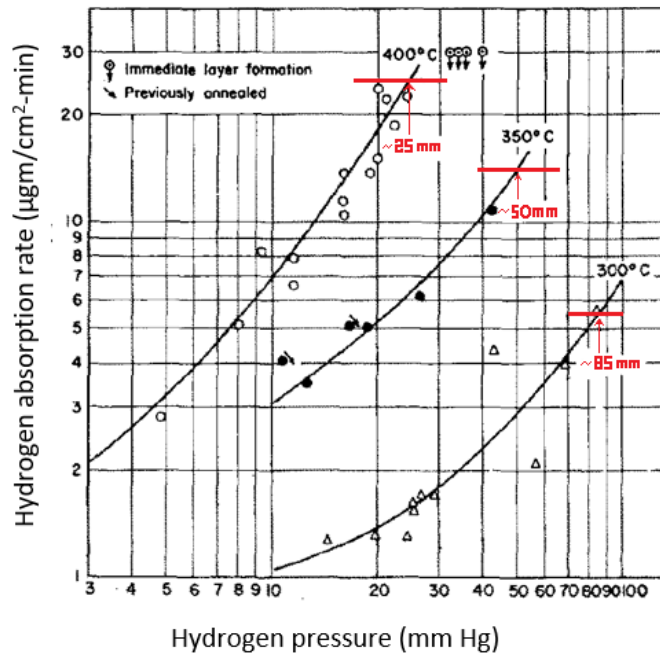


Figure 1.27. Effet de la pression et de la température sur la vitesse d'absorption de l'hydrogène dans le Zircaloy-2 pendant la première minute, d'après [135].

Dupim *et al.* [136] ont également investigué la dépendance de la cinétique d'absorption de l'hydrogène à la pression d'hydrogène pour le Zircaloy-4 à 350 °C, 400 °C et 450 °C. Les pressions étudiées sont plus élevées que dans les travaux de Marshall [135] et varient entre 5 et 15 bars pour former directement un hydrure en surface. Il constate une dépendance de la cinétique d'absorption à la température ainsi qu'une augmentation de la cinétique réactionnelle à mesure que la pression augmente. Cependant, pour des pressions de 15 bars la cinétique d'absorption est modifiée à partir d'une concentration en hydrogène absorbé dans le métal de 1,25 %mass. Cette observation s'explique par un changement de structure des hydrures formés : transformation des hydrures  $\delta\text{-ZrH}_x$  en hydrures  $\epsilon\text{-ZrH}_x$  (cf. partie 1.1.3.2). À 350 °C, toutes les courbes présentent un retard à l'absorption. Dupim *et al.* supposent un changement des mécanismes de nucléation de la phase hydrure et de croissance ou la formation d'hydrures de stœchiométrie inférieure pour une pression d'hydrogénation plus élevée.

Torres [137] s'est intéressée à la dépendance de la cinétique d'absorption à la microstructure d'un alliage Zircaloy-4. L'absorption de l'hydrogène a été effectuée par chargement gazeux à 420 °C pendant 7 h pour des barres à bouchons et jusqu'à atteindre une pression partielle en hydrogène constante pour les tubes. L'injection d'une pression initiale dans le réacteur est effectuée une fois l'isotherme atteint. Un capteur de pression suit la chute de pression représentative de l'absorption d'hydrogène au cours du temps. Dans ces conditions 200 ppm mass. d'hydrogène sont absorbés. A 420 °C, la limite de solubilité n'est pas dépassée, l'hydrogène étudié est uniquement en solution solide. Il semblerait que la taille des grains influence la cinétique de chargement comme le suggèrent la Figure 1.28a (absorption de l'hydrogène plus lente après traitement thermique de grossissement de grain) et la Figure 1.28b. Cette différence de cinétique n'est pas très significative. De plus la Figure 1.28b

montre une dispersion dans le comportement à l'absorption pour les échantillons ayant subi un traitement thermique. Un ralentissement de la vitesse de chargement est observé après le premier traitement thermique. Un traitement plus long, donc des grains plus gros, ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de chargement en hydrogène. Cependant, la pression résiduelle en fin de chargement montre qu'un équilibre entre les échanges solide-gaz est atteint. Après les chargements en hydrogène, des observations métallographiques ont révélé une localisation préférentielle de l'hydrogène sous forme d'hydrures aux joints de grains. Après traitement thermique, les grains étant plus gros, la quantité de joints de grains est moindre réduisant ainsi la diffusion de l'hydrogène. Cette constatation pourrait expliquer le ralentissement de la cinétique d'absorption après traitement thermique.

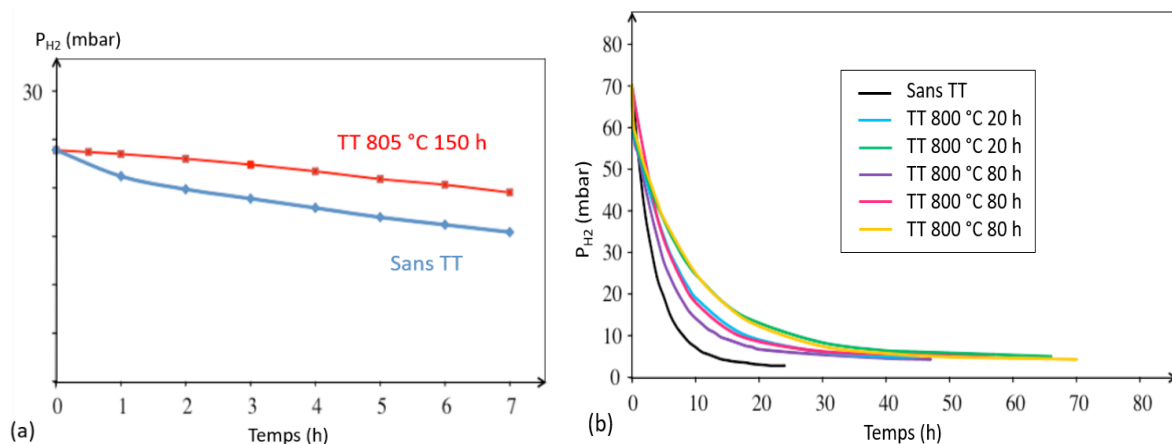


Figure 1.28. Comparaison des cinétiques de chargement en hydrogène à 420 °C après traitement thermique ou non : (a) des barres de Zircaloy-4 recristallisées ; (b) des tubes de Zircaloy-4 pour l'absorption de 200 ppm mass. d'hydrogène, d'après [137].

Dans sa thèse, Torres [137] a également développé un modèle cinétique du chargement en hydrogène par voie gazeuse en considérant une réaction de surface représentative de l'échange solide/gaz et l'équation de la diffusion. La simulation de l'évolution des pressions partielles de chargements en hydrogène à 420 °C a mis en évidence une loi régie par l'adsorption de l'hydrogène. La cinétique de chargement en hydrogène suivrait donc une loi de type Langmuir. La vitesse d'adsorption étant proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène, le phénomène limitant serait ainsi l'adsorption des molécules d'hydrogène à la surface et non la dissociation de la molécule  $H_2$  contrairement aux alliages de zirconium oxydés (cf. 1.3.1.1).

Des études cinétiques d'absorption de l'hydrogène ont également été réalisées sur un Zircaloy-2 non oxydé au contact d'une atmosphère  $H_2$  (1 bar) par Une [138]. La courbe de prise de masse en l'absence de pré-oxydation est clairement linéaire après un temps d'incubation pour des températures inférieures à 400 °C (Figure 1.29a) [138]. Ce temps d'incubation, soit le retard à l'absorption, est attribué à la formation d'une très fine couche d'oxyde en surface.

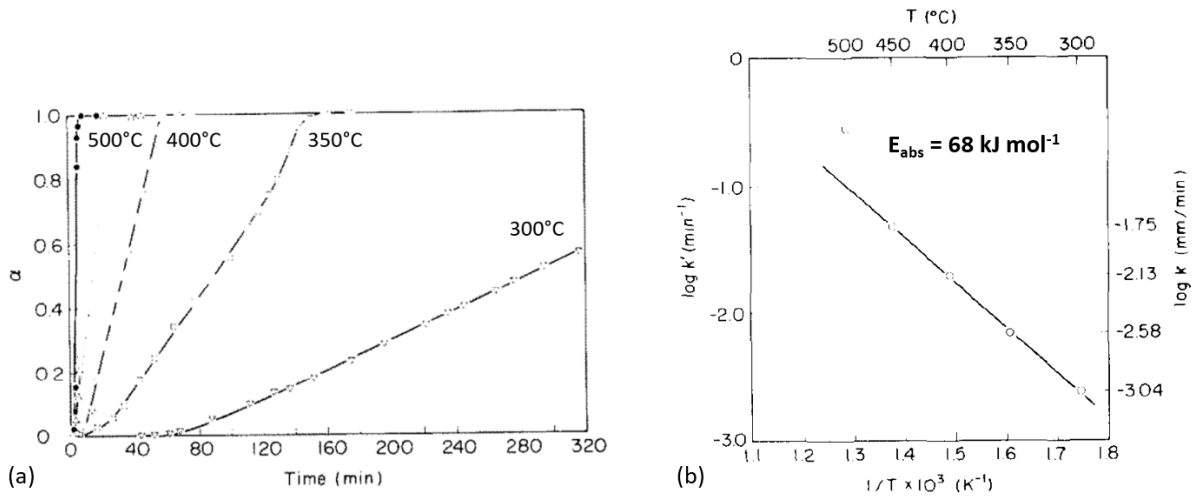


Figure 1.1. (a) Taux d'avancement  $\alpha$  de la réaction  $Zr + (1 - x/2)H_2 \rightarrow ZrH_{2-x}$  déduit des prises de masse en l'absence de pré-oxydation de l'alliage Zircaloy-2 avec  $x = 0,09$  en fin d'essai ; (b) Représentation d'Arrhenius pour une  $P_{H_2} = 1$  bar de la constante apparente d'absorption  $k'$  en fonction de la température, d'après [138].

Le taux d'avancement de la réaction  $\alpha$  peut s'exprimer par l'équation (Eq.1.10) en considérant la géométrie de l'échantillon.

$$\alpha = \frac{2kt}{b-a} \sim k't \quad (\text{Eq.1.10})$$

où  $k$  est la vitesse de formation de la couche d'hydrures,  $a$  et  $b$  sont les rayons interne et externe du tube et  $k'$  la constante de la vitesse de réaction apparente obtenue à partir de la pente  $d\alpha/dt$  dans les régions linéaires des courbes de réaction. Une suggère ainsi un contrôle de la vitesse par une réaction d'interface tout comme le supposait le modèle de Torres [137]. Si la cinétique d'absorption était contrôlée par un phénomène de diffusion, les courbes de prise de masse auraient été paraboliques [139]. Une ne précise cependant pas quelle est l'étape limitante dans le cas de l'hydruration : réaction d'adsorption-dissociation de  $H_2$  ou passage de l'hydrogène de l'état adsorbé aux sites de subsurface. À partir de la représentation d'Arrhenius sur la Figure 1.29b, une énergie d'activation apparente d'absorption de 68 kJ mol<sup>-1</sup> est obtenue en accord avec celle déterminée par Belle *et al.* [139] à partir des taux de réaction parabolique sur du zirconium pur (72 kJ mol<sup>-1</sup>) entre 250 °C et 400 °C.

En réalisant une étude similaire sur les cinétiques d'absorption de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 à celle de Une dans le Zircaloy-2 au contact d'une atmosphère  $H_2$  (0,25 – 1 bar) et pour des températures variant de 430 °C à 500 °C, Aufore [91] en vient aux conclusions suivantes : le temps d'établissement du régime permanent est d'autant plus court que la pression est élevée ; il existe un retard à l'absorption qui augmente quand la pression diminue pour une température donnée. Cependant n'ayant pas observé la formation d'une fine couche d'oxyde, le retard à l'absorption correspond d'après elle au temps nécessaire pour que le premier atome d'hydrogène traverse le métal et soit détecté.

Des études de perméation de l'hydrogène dans des gaines de Zircaloy-4 non oxydées ont aussi été menées par Aufore [91] pour identifier l'étape limitante de ce processus de perméation. Ces essais ont été effectués entre

400 °C et 500 °C sous pression partielle d'hydrogène comprise entre 0,25 et 1 bar. Pour étudier le processus de perméation dans sa globalité, Aurore suppose que la diffusion de l'hydrogène dans le métal est l'étape limitante, impliquant l'étape d'adsorption rapide et l'établissement rapide de l'équilibre atome adsorbé/atome dissout. En régime permanent, les flux en hydrogène dans le métal sont de  $10^{-10}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> et  $10^{-8}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> à 400 °C et 500 °C. Ces flux sont mesurés par un spectromètre de masse dont la limite de détection ne permettait pas de mesure pour des températures inférieures à 400 °C. En supposant une diffusion de l'hydrogène dans le métal cinétiquement limitante, les coefficients de diffusion sont inférieurs à ceux de la littérature (détaillés dans le paragraphe 1.3.2) avec une énergie d'activation apparente de 150 kJ mol<sup>-1</sup> bien supérieure à celles correspondant à la diffusion d'hydrogène dans la littérature (environ  $38 \pm 5$  kJ mol<sup>-1</sup> [2,140–147]). Par conséquent, les résultats d'Aurore tendent à indiquer qu'une étape d'interface plus lente que la diffusion pourrait limiter la cinétique de perméation de l'hydrogène à travers un alliage de Zircaloy-4 non oxydé.

#### c. Piégeage de l'hydrogène par les précipités

À l'aide de calculs DFT, Burr *et al.* [148,149] ont étudié la capacité des précipités à piéger de l'hydrogène dans les alliages Zircaloy-4 et Zr-Nb. Ils ont démontré que les phases de Laves Zr(Cr,Fe)<sub>2</sub> présents dans le Zircaloy-4 ont des enthalpies de solubilisation très défavorables pour l'hydrogène, traduisant une incapacité de ces précipités à piéger l'hydrogène. Cependant, l'affinité pour l'hydrogène des phases de Laves Zr(Nb,Fe)<sub>2</sub>, présents dans le M5<sub>Framatome</sub>, varie fortement avec le rapport Nb/Fe. Les précipités à haute teneur en Nb pourraient piéger l'hydrogène, tandis que les précipités à haute teneur en Fe le rejettent. De plus, les précipités β-(Zr,Nb) présentent une affinité pour l'hydrogène similaire à celle de la matrice α-Zr. Les précipités riches en niobium pourraient ainsi modifier la cinétique de perméation de l'hydrogène en piégeant l'hydrogène.

#### d. Bilan

La cinétique d'absorption de l'hydrogène est dépendante de la pression et de la température. Lorsque la surface est saturée en hydrogène, une couche d'hydrure de zirconium se forme. Dans le métal, l'hydrogène a tendance à ségréger aux joints de grains. Le processus d'absorption est limité par l'étape d'adsorption des molécules d'hydrogène à la surface. L'énergie d'activation apparente de l'absorption est de l'ordre de 70 kJ mol<sup>-1</sup>. Un retard à l'absorption, représentatif du temps nécessaire pour que le premier atome d'hydrogène traverse le métal, est observé. Concernant le processus de perméation de l'hydrogène, une étape interfaciale plus lente que la diffusion de l'hydrogène dans le métal serait cinétiquement limitante. Que ce soit en conditions d'absorption ou de perméation, la mise en solution solide de l'hydrogène dans le métal peut être impactée par la présence de précipités, tels que les précipités riches en niobium du M5<sub>Framatome</sub> qui tendent à piéger l'hydrogène contrairement aux phases de Laves du Zircaloy-4.

Après absorption de l'hydrogène dans l'oxyde ou le métal, l'hydrogène va diffuser dans la zirconite ou le métal sous forme interstitiel. La partie suivante référence l'ensemble des études axées sur la détermination des coefficients de diffusion de l'hydrogène.

### 1.3.2 Diffusion de l'hydrogène

#### 1.3.2.1 Dans l'oxyde

Les données de la littérature mettent en évidence un fort effet du milieu hydrogéné ( $H_2$  ou  $H_2O$ ) sur la valeur des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde, comme l'ont montré McIntyre *et al.* [123].

Cette section présente les différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la zirconite dense déterminées dans la littérature durant les dernières décennies selon la méthode d'exposition en hydrogène choisie par les auteurs : diffusion de l'hydrogène suite à une exposition à  $H_2/D_2$ , diffusion de l'hydrogène suite à une implantation de protons ou diffusion suite à l'absorption d'hydrogène en situation de corrosion en vapeur d'eau ou en milieu REP avec ou sans recours à la simulation. Afin de comprendre ces différences, les données sont exposées en précisant la technique d'analyse, le protocole et les conditions expérimentales.

Dans un premier temps, le Tableau 1.4 regroupe les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les couches d'oxyde exposées au dihydrogène. Warr et Elmoselhi [150] ont comparé la diffusion du deutérium au travers de la zirconite formée à la surface des tubes de force en Zr-2,5Nb en réacteur CANDU ou en vapeur d'eau.

Tableau 1.4. Coefficients de diffusion de deutérium dans la zirconite exposée à une atmosphère deutérée.

Alliage	Oxyde préformé	Chargement ou exposition isotopique	Technique d'analyse	$D$ à 300°C ( $cm^2 s^{-1}$ )	Réf.
Zr-2,5Nb	Sous vapeur d'eau 24h 400 °C (1 $\mu m$ )	Chargement gazeux $D_2$ 300 °C – 1 bar – 9 jours	SIMS	$\sim 10^{-17}$	[150]
	En réacteur CANDU 24h 300 °C (1-2 $\mu m$ )	Chargement gazeux $N_2 + 1\%vol. D_2$ 1 bar (au point de rosée entre -20 et 50 °C)	SIMS	$\sim 10^{-18}$	[150]

La diffusion du deutérium dans les couches d'oxyde formées sur du Zr-2,5%Nb suggère que les expositions en réacteur ne diminuent pas, voire améliorent les propriétés barrières de la couche d'oxyde.

Le Tableau 1.5 présente les coefficients de diffusion obtenus par Khatamian et Manchester [151], qui ont opté pour l'implantation ionique de protons dans le volume des couches de zirconite formées par oxydation à l'air de Zr, Zr-1Nb et Zr-2,5Nb et sous eau à 360 °C pour du Zircaloy-2. Ils ont ensuite effectué des traitements thermiques à différentes températures. Le profil d'hydrogène après traitement thermique est mesuré par analyse de réaction



nucléaire (NRA). On constate une diffusion plus rapide de l'hydrogène dans la zircone formée à la surface des alliages que dans celle formée à la surface du zirconium pur (3 à 4 ordres de grandeur). Ceci peut être attribué à une microstructure et/ou une cristallographie différentes selon les couches d'oxyde formées (cf. section 1.2.3). La concentration de niobium dans l'alliage n'influence pas la diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde formée. Les auteurs ne précisent cependant pas s'il s'agit d'une diffusion dans le volume ou aux joints de grains.

Tableau 1.5. Coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zircone obtenus par implantation d'hydrogène.

Alliage	Oxyde préformé	Chargement ou exposition isotopique	Technique d'analyse	$D_0$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$E_0$ ( $J mol^{-1}$ )	$D$ à 360 °C ( $cm^2 s^{-1}$ )	$D$ à 300 °C ( $cm^2 s^{-1}$ )	Réf.
Zr	Sous air à 450 °C	Implantation TT sous air (500 – 700 °C)	NRA	$1 \cdot 10^{-12}$	100100	$6 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{-18}$	[151]
Zircaloy-2	Sous eau à 360 °C	Implantation TT sous air (400 °C)	NRA	$3 \cdot 10^{-9}$	114841	$9 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-15}$	[152]
Zr-2,5Nb	Sous air à 400 °C	Implantation TT sous air (300 – 500 °C)	NRA	$3 \cdot 10^{-13}$	53700	$1 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-14}$	[151]
Zr-1Nb	Sous air à 300 °C	Implantation TT sous air (300 – 500 °C)	NRA	$7 \cdot 10^{-11}$	83500	$9 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$	[153]

La diffusion de l'hydrogène est plus rapide pour les essais par implantation de protons que lors d'une exposition à une atmosphère deutérée (4 ordres de grandeur de différence).

Plusieurs auteurs ont réalisé des expériences d'oxydation en vapeur d'eau [154,155] ou en milieu primaire suivies d'exposition isotopique en eau lourde [121] puis d'analyses par SIMS ou NRA des profils de concentrations. Les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde ainsi déterminés sont donnés dans le Tableau 1.6. Quel que soit l'alliage (Zircaloy-4 ou GNF-Ziron l'équivalent d'un alliage Zircaloy-2 à haute teneur en fer), les coefficients de diffusion du deutérium sont du même ordre de grandeur  $\sim 10^{-14} - 10^{-15} cm^2 s^{-1}$  à 400 °C pour des oxydations réalisées en vapeur d'eau. La couche d'oxyde externe est plus perméable à l'hydrogène que la couche d'oxyde interne comme le montre les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zircone formée sur du Zircaloy-4 (2 ordres de grandeurs). Cette différence de perméabilité est en accord avec la microstructure poreuse de la couche externe discutée dans le paragraphe 1.2.3.2.

Tableau 1.6. Coefficients de diffusion du deutérium dans la zircone obtenus par oxydation alternée (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O).

Alliage	Oxyde préformé	Chargement ou exposition isotopique	Technique d'analyse	$D_0$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$E_0$ ( $J mol^{-1}$ )	$D$ ( $cm^2 s^{-1}$ )	Réf.
Zircaloy-4	Sous vapeur d'eau 400°C - 1bar (1,2 µm)	Exposition sous vapeur D <sub>2</sub> O 400°C - 1bar	SIMS	-	-	400 °C $6 \cdot 10^{-15}$	[154]
	En eau H <sub>2</sub> O (+ B/Li) 360 °C - 187 bar Couche externe	Exposition en eau D <sub>2</sub> O (+ B/Li) 360 °C 187 bar	SIMS	$2 \cdot 10^{-14}$	33430	300 °C $2 \cdot 10^{-13}$ 400 °C $5 \cdot 10^{-13}$	[121]
GNF-Ziron	Sous vapeur d'eau 400 °C (1,5 µm)	Exposition à un plasma de D	NRA	$5 \cdot 10^{-17}$	17000	300 °C $1 \cdot 10^{-14}$ 400 °C $2 \cdot 10^{-14}$	[155]

Bisor et Tupin [112,121] ont utilisé deux méthodes pour quantifier les coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans l'oxyde (Tableau 1.7) :

- Par simulation avec le code de calcul Cast3M des profils SIMS de pénétration du deutérium après différents temps d'exposition isotopique en eau lourde.
- Par méthode indirecte utilisant comme techniques l'ERDA (pour connaître la teneur moyenne en hydrogène dans les couches) et le SIMS (pour les profils d'hydrogène) ainsi que les dosages par fusion pour déterminer la teneur en hydrogène dans l'alliage.

Tableau 1.7. Coefficients de diffusion apparents du deutérium dans la couche interne de zircone formée à 360 °C estimés via les deux méthodes.

Alliage	Oxyde préformé	$D$ Cast3M ( $cm^2 s^{-1}$ ) 360 °C	$D$ ERDA ( $cm^2 s^{-1}$ ) 360 °C
Zircaloy-4	En eau à 360 °C (+ B/Li) Pré-transitoire	$2 \cdot 10^{-14} - 6 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Zr-1Nb	En eau à 360 °C (+ B/Li)	$8 \cdot 10^{-14} - 5 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-14}$

Pour le Zr-1Nb, le coefficient de diffusion déterminé par simulation avec le code de calcul Cast3M est très proche de celui obtenu par implantation d'hydrogène par Khatamian [153] (Tableau 1.5). En revanche, la méthode indirecte aboutit à un coefficient de diffusion nettement plus faible comparativement à celui déduit de la simulation. Pour l'alliage Zircaloy-4, les coefficients évalués par les deux méthodes sont relativement cohérents.

En résumé, la sous-couche d'oxyde externe « poreuse » est plus perméable à l'hydrogène que la sous-couche interne dense. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la sous-couche externe de la zircone formée en surface du M5<sub>Framatome</sub> est légèrement plus élevé que dans la zircone du Zircaloy-4 (1 ordre de grandeur).

### 1.3.2.2 Dans le métal

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal a été largement étudié au cours des dernières décennies [2,140–147]. Le Tableau 1.8 présente les valeurs issues de la littérature de coefficients de diffusion de l'hydrogène ou de ses isotopes dans différents alliages de zirconium.

Tableau 1.8. Coefficients de diffusion de l'hydrogène ou de ses isotopes dans le métal Zr ou ses alliages estimées par diffusion isotherme.

Alliage	T (°C)	H / D / T	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	E <sub>0</sub> (J mol <sup>-1</sup> )	Coef. de diffusion à 360 °C (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Réf.
α-Zr	300 – 600	H	7 10 <sup>-4</sup>	29511	2,6 10 <sup>-6</sup>	[2]
	150 – 240	T	2,6 10 <sup>-3</sup>	37913	1,9 10 <sup>-6</sup>	[140]
	275 – 450	H	7,7 10 <sup>-3</sup>	45269	1,4 10 <sup>-6</sup>	[141]
	300 – 650	H	6,9 10 <sup>-3</sup>	44500	1,5 10 <sup>-6</sup>	[142]
	300 – 650	T	5,4 10 <sup>-3</sup>	43900	1,3 10 <sup>-6</sup>	[142]
Zircaloy-2	200 – 750	T	1,0 10 <sup>-3</sup>	42092	3,4 10 <sup>-7</sup>	[143]
	260 – 560	H	2,1 10 <sup>-3</sup>	35028	2,7 10 <sup>-6</sup>	[144]
	275 – 450	H	5,8 10 <sup>-3</sup>	43012	1,6 10 <sup>-6</sup>	[141]
Zircaloy-4	260 – 482	H	8,0 10 <sup>-4</sup>	33252	1,4 10 <sup>-6</sup>	[141]
	275 – 450	H	7,9 10 <sup>-3</sup>	44851	1,6 10 <sup>-6</sup>	[141]
Zr-2,5Nb	247 – 307	D	1,4 10 <sup>-4</sup>	22700	1,9 10 <sup>-6</sup>	[145]
	250 – 400	H	1,4 10 <sup>-3</sup>	36000	1,5 10 <sup>-6</sup>	[146]
		D	6,2 10 <sup>-4</sup>	35262	7,6 10 <sup>-7</sup>	[146]
M5 <sub>Framatome</sub>	250 – 400	H	1,9 10 <sup>-3</sup>	38100	1,4 10 <sup>-6</sup>	[147]

L'analyse du Tableau 1.8 montre que les éléments d'alliage n'ont pas une influence marquée sur la diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium. Une très faible dispersion est constatée comparativement aux coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zircone.

Greger *et al.* [143] et Kunz *et al.* [156] ont étudié l'influence de l'oxygène dissous sur la diffusion du tritium dans le Zircaloy 2. Ils n'ont observé aucune déviation significative du coefficient de diffusion du tritium dans le Zircaloy-2 pour des concentrations d'oxygène comprises entre 1000 et 11300 ppm mass. [143] et jusqu'à 10 %at.

d'oxygène dissous [156]. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde due à sa dissolution dans le métal n'aura ainsi pas d'influence sur la diffusion de l'hydrogène dans le métal.

### 1.3.3 Phénomène de désorption de l'hydrogène

L'objectif de ce paragraphe est de faire une revue bibliographique sur le phénomène de désorption de l'hydrogène depuis les alliages de zirconium oxydés ou non afin d'explicitier la dernière étape du processus de perméation de l'hydrogène.

#### 1.3.3.1 Depuis les alliages de zirconium oxydés

##### a. Dans un milieu gazeux

Plusieurs auteurs ont observé une diminution de la vitesse de désorption de l'hydrogène en raison de la présence d'une couche d'oxyde en surface [143,156–159]. Chen et Wang [157] ont étudié les cinétiques de désorption de l'hydrogène par spectrométrie de désorption thermique (TDS) sur des hydrures de zirconium. Ces études de désorption ont été réalisées dans deux atmosphères He et He-5%O<sub>2</sub> en rampe de température afin d'évaluer l'impact de l'oxygène sur le processus de désorption. Sous He, la désorption de l'hydrogène débute à partir de 500 °C, tandis que sous He-5%O<sub>2</sub> la désorption est décalée vers de plus hautes températures, à partir de 525 °C. Après analyse de la couche d'oxyde formée sous He-5%O<sub>2</sub>, les auteurs en ont conclu qu'une couche d'oxyde composée de ZrO<sub>2</sub> monoclinique et d'une petite quantité de ZrO<sub>1.88</sub> tétragonale agissait comme barrière de diffusion très efficace à la désorption de l'hydrogène.

Wongsawaeng et Jaiyen [159] ont analysé la désorption de l'hydrogène d'un hydrure de zirconium oxydé (épaisseur d'oxyde de 1 – 2 μm) issu d'un tube de Zircaloy-4 par perte de masse pour des isothermes variant entre 750 °C et 812 °C. La Figure 1.30 présente l'ensemble des courbes de perte de masse pour quatre températures de désorption globalement linéaires supposant une vitesse de désorption de l'hydrogène indépendante du rapport H/Zr. Wongsawaeng et Jaiyen mettent en évidence une dépendance de la cinétique de désorption à la température. Plus la température est élevée, plus la vitesse de désorption de l'hydrogène est rapide. A partir de la Figure 1.30, une énergie d'activation de la désorption de l'hydrogène égale à 313 kJ mol<sup>-1</sup> a pu être déduite.

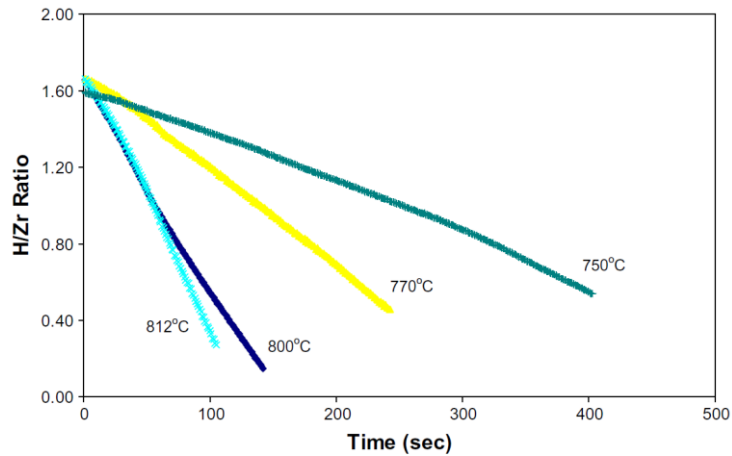


Figure 1.30. Evolution du rapport H/Zr en fonction du temps pour des isothermes entre 750 °C et 812 °C, d'après [159].

Kunz *et al.* [158] ont également cherché à appréhender l'influence d'une couche d'oxyde à la surface d'un Zircaloy-2 sur le processus de désorption de l'hydrogène. Après chargement gazeux en  $^1\text{H}^3\text{H}$  à 800 °C pendant 10 min suivi d'une traitement d'homogénéisation à 600 °C de deux semaines, les échantillons ont été oxydés sous  $\text{O}_2$  entre 400 °C et 600 °C pour former des couches d'oxydes d'épaisseur comprise entre 0,1 et 2,6  $\mu\text{m}$ . La désorption des échantillons, ayant différentes épaisseurs d'oxyde, a été mesurée à 250 °C et 500 °C (Figure 1.31). Pour interpréter la cinétique de désorption du tritium ou de l'hydrogène du zirconium, ils ont postulé dans la littérature que la diffusion à travers la couche d'oxyde est limitante. Les coefficients de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans  $\text{ZrO}_2$ , calculés selon cette hypothèse à partir des résultats expérimentaux, sont inférieurs aux coefficients de diffusion de l'hydrogène dans le métal (cf. section 1.3.2). Kunz *et al.* font l'hypothèse forte d'une concentration initiale de tritium équivalente dans l'oxyde et le métal. La distribution  $^3\text{H}$  dans le zirconium devrait être à tout moment homogène en raison de la mobilité relativement élevée de l'hydrogène dans la phase métallique, alors que le gradient de concentration en tritium dans la couche d'oxyde diminue dans la première partie de l'expérience avec le temps dû à la libération de tritium. Sur la Figure 1.31a, la fraction totale de tritium désorbée est très faible. Par conséquent, la concentration de tritium à l'interface métal/oxyde peut être considérée constante. À l'interface oxyde/gaz, le tritium désorbé étant emporté par le gaz vecteur, la concentration en tritium est nulle. Dès lors, après un certain temps, un état quasi-stationnaire avec un gradient de concentration constant sera établi dans toute la couche d'oxyde. Un flux de désorption constant doit ainsi être attendu comme observé à 250 °C (Figure 1.31a). A 250 °C, la vitesse de désorption diminue fortement avec l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde. À 500 °C, la diffusion de l'oxygène dans le métal n'étant plus négligeable, l'épaisseur de la zircone va évoluer au cours de l'essai de désorption. La dépendance temporelle des vitesses de désorption du tritium devrait être modifiée par rapport aux essais à 250 °C. Effectivement une augmentation de la fraction totale de tritium désorbée est constatée en fonction du temps (Figure 1.31b).

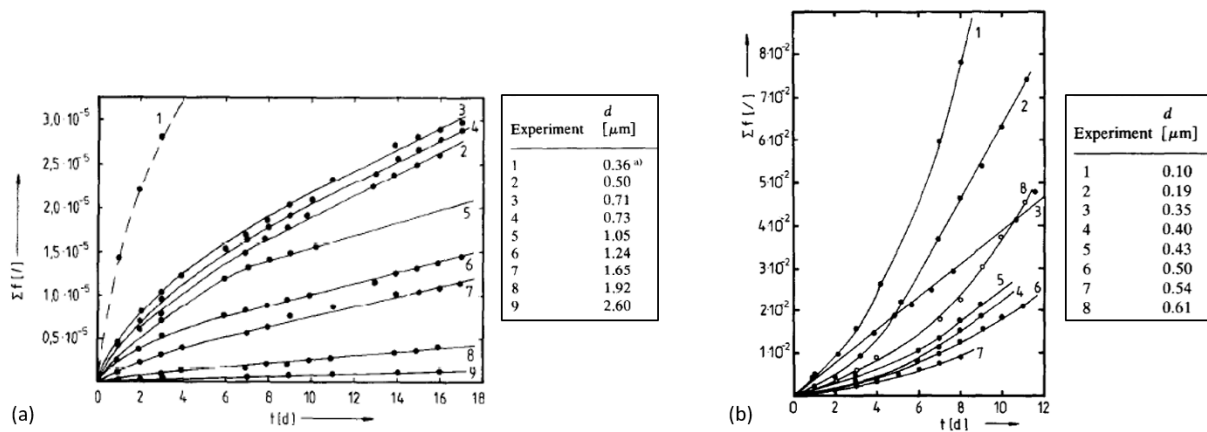


Figure 1.31. Fraction totale de tritium désorbée des échantillons oxydés à : (a) 250 ° C et (b) 500 ° C pour différentes épaisseurs de zircone (épaisseurs déterminées avant essai de désorption) [158].

Austin *et al.* [160] ont utilisé la réaction de  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$  pour implanter du tritium dans des échantillons de Zircaloy-2 et obtenir une concentration initiale de tritium comprise entre 0,0065 ppm et 0,013 ppm mass. de T pour étudier la diffusion du tritium dans la couche d'oxyde native formée à température ambiante. La désorption du tritium a été réalisée à des températures allant de 25 °C à 411 °C sous air avec une quantification du tritium relâché par comptage  $\beta$ . Le coefficient de diffusion du tritium dans l'oxyde natif a ainsi pu être déterminé.

Le Tableau 1.9 synthétise les coefficients de diffusion du tritium dans la zircone obtenus par relâchement en milieu gazeux par Kunz et Austin [158,160].

Tableau 1.9. Coefficients de diffusion du tritium dans la zircone obtenus par relâchement en milieu gazeux pour le Zircaloy-2.

Alliage	Oxyde préformé	Chargement ou exposition isotopique	Technique d'analyse	$D_0$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$E_0$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	$D$ à 360 °C ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	Réf.
Zircaloy-2	25 °C - 411 °C	Implantation de T par irradiation	Dosage du T par comptage $\beta$	$4,0 \cdot 10^{-14}$	30125	$1,3 \cdot 10^{-16}$	[160]
	Sous O <sub>2</sub> 400 °C – 600 °C (0,1 à 2,5 μm)	Chargement en T sous HT à 800 °C	Extraction sous flux gazeux	$1,3 \cdot 10^{-9}$	81100	$2,6 \cdot 10^{-16}$	[158]

#### b. Dans l'eau

Andrieu *et al.* [161,162] ont quant à eux étudié le relâchement du tritium du Zircaloy-4 dans l'eau. Ils ont déterminé les coefficients de diffusion du tritium à partir d'essais de relâchement modélisés avec le code de calcul DIMITRI [163,164] en supposant une continuité dans le comportement du tritium entre le métal et l'oxyde avec pour seule modification le coefficient de diffusion dans les deux phases (métal et oxyde). Dans leur calcul,

l'épaisseur limite de l'oxyde dense est prise égale à 3,1  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur correspond à celle de l'oxyde au moment où le flux de relâchement est le plus élevé. La modélisation est basée sur des résultats expérimentaux où des capsules de Zircaloy-4 contenant de l'eau tritiée sont immergées dans de l'eau de type REP dans un autoclave. Le dosage de la concentration en tritium relâché se fait par prélèvement de l'eau de l'autoclave. Andrieu conclut que l'étape limitant la vitesse de perméation du tritium est le transport du tritium à travers la couche d'oxyde pour des expériences réalisées à 346 °C pendant 252 jours.

Les coefficients de diffusion en relâchement du tritium obtenus par Andrieu *et al.* dans la couche d'oxyde dense et la couche d'oxyde poreuse sont présentés dans le Tableau 1.10.

Tableau 1.10. Coefficients de diffusion du tritium dans la zircone obtenus par relâchement dans de l'eau tritiée pour le Zircaloy-4.

<i>Alliage</i>	<i>Oxyde préformé</i>	<i>Chargement ou exposition isotopique</i>	<i>Technique d'analyse</i>	<i>D à 360 °C (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</i>	<i>Réf.</i>
<i>Zircaloy-4</i>	En eau tritiée type REP (couche dense)		Analyse de l'eau autoclave	3,6 10 <sup>-17</sup>	[161]
	En eau tritiée type REP (couche poreuse)			2,6 10 <sup>-16</sup>	

Quelle que soit la technique utilisée, l'ensemble des résultats dans la littérature sont cohérents. Les coefficients de diffusion en relâchement sont plus faibles que ceux en absorption.

*c. Comparaison des coefficients de diffusion de l'hydrogène obtenus en absorption et en désorption*

La Figure 1.32 ci-dessous présente les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zircone issus de la littérature et indiqués dans les tableaux des sections 1.3.2 et 1.3.3.

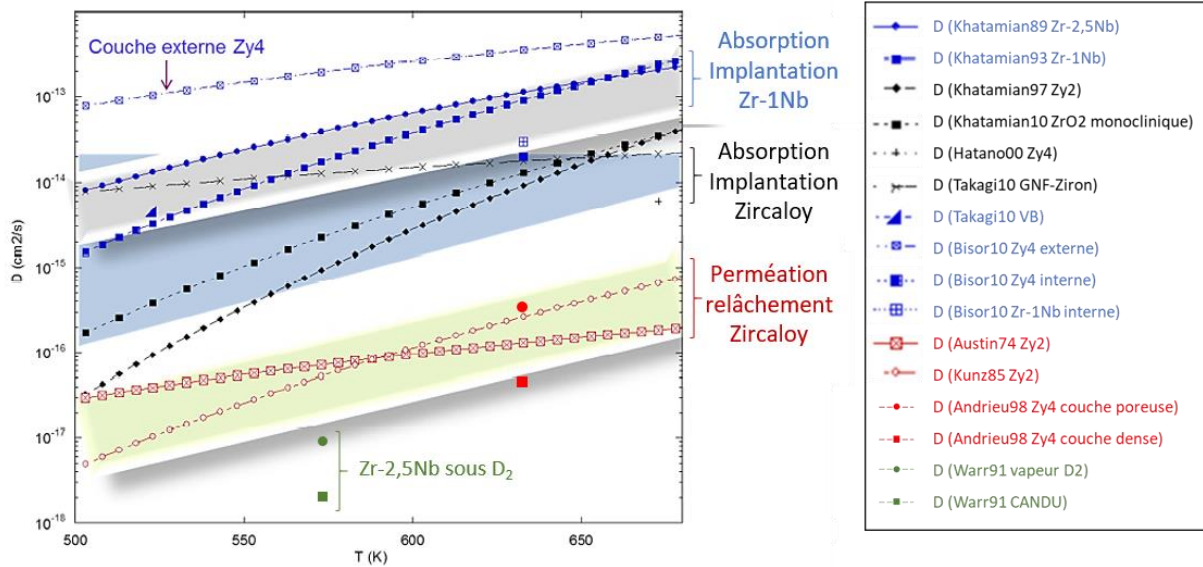


Figure 1.32. Coefficients de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans la zircone. Compilation des résultats fournis par la littérature.

Ce graphique met en évidence une forte dispersion des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde interne formé sur des alliages de type Zircaloy, obtenues par les méthodes d'implantation ou d'oxydations alternées, en particulier pour les températures inférieures à 300 °C (573 K). Pour les alliages au niobium, les valeurs sont moins dispersées (entre  $3 \cdot 10^{-14}$  et  $8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 360 °C – 633 K) et vraisemblablement supérieures à celles déterminées pour les Zircaloy ( $\sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 360 °C – 633 K). Les plus faibles valeurs de coefficient de diffusion dans la zircone sont obtenues lors d'une exposition sous  $D_2$ . Les vitesses de diffusion de l'hydrogène sont donc différentes selon le milieu d'exposition ce qui induit probablement des espèces diffusantes différentes ou une étape cinétiquement limitante diverse.

Concernant les coefficients de diffusion déduits des expériences de relâchement/perméation, les valeurs sont significativement plus faibles d'environ 1 à 2 ordres de grandeur à 360 °C qu'en absorption ou après implantation. Pour expliquer cette différence marquante, on peut supposer que les étapes limitantes dans les processus d'absorption et de relâchement ne sont pas les mêmes ou que les espèces mises en jeu dans le transport de l'hydrogène sont différentes et n'ont pas la même mobilité.

### 1.3.3.2 Depuis les alliages de zirconium non oxydés

De nombreux travaux rapportés dans la littérature traitent de la cinétique de désorption de l'hydrogène à partir d'hydrures de zirconium non oxydés [159,165–167]. Afin de déterminer les énergies d'activation de désorption d'un hydrure  $\delta$  de zirconium en atmosphère  $H_2$ , Terrani *et al.* [165] ont suivi la désorption de l'hydrogène en mesurant simultanément la perte de masse par analyse thermogravimétrique et la variation de pression dans



une enceinte fermée. À partir des flux d'hydrogène obtenus par variation de pression (Figure 1.33a), Terrani *et al.* ont pu calculer les constantes de désorption en fonction de la température (Figure 1.33b).

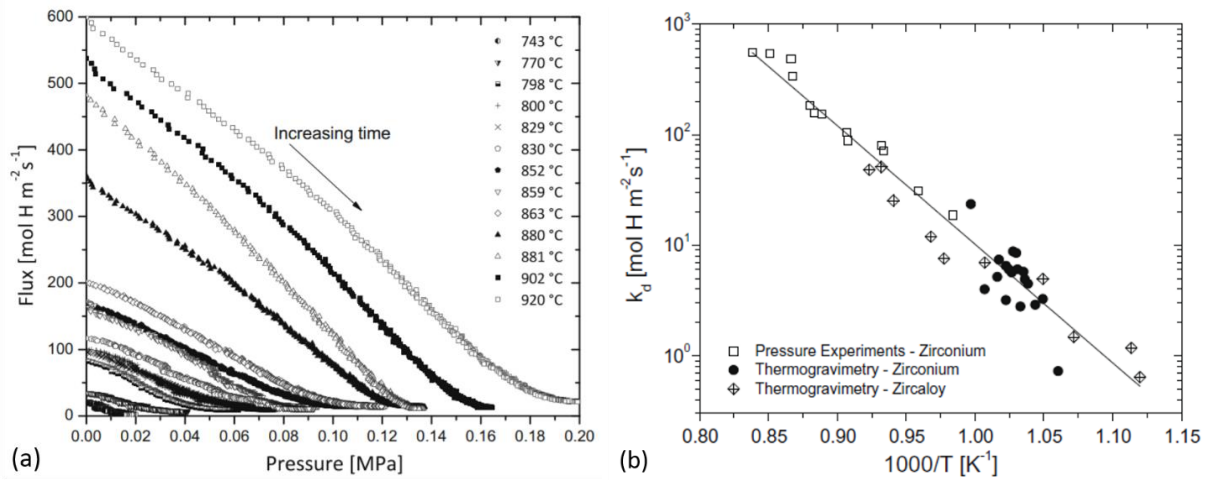


Figure 1.33. (a) Évolution du flux d'hydrogène en fonction de la pression lors du processus de désorption ; (b) Représentation d'Arrhenius de la constante de désorption, d'après [165].

L'énergie d'activation de désorption de l'hydrogène pour un hydrure de zirconium a été estimée, à partir de la pente de la droite d'Arrhenius de la Figure 1.33b, à une valeur de l'ordre de  $205 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pour Terrani *et al.*, la réaction de surface obéit à une cinétique d'ordre zéro, soit une constante, car ils n'observent pas d'influence de la concentration en surface sur les vitesses d'adsorption et de désorption. Au cours de la désorption, la concentration en hydrogène décroît continuellement tandis que le flux de désorption reste constant. Cependant, si l'hydrure est considéré comme stable et en supposant la diffusion de l'hydrogène dans le zirconium très rapide comme observée dans la littérature, la concentration d'hydrogène en surface ou subsurface devrait être en équilibre avec celle de l'hydrure. La concentration en surface ne devrait ainsi pas varier. D'après leur interprétation, pour que ce mécanisme présente une cinétique d'ordre zéro, les sites d'adsorption atomique à la surface doivent être saturés. La concentration élevée d'atomes d'hydrogène dans le volume, ainsi que leur mobilité importante à des températures élevées, permettent de supposer une saturation des sites de surface lors de la désorption de l'hydrogène. Par conséquent, cela impliquerait que le transfert à l'interface volume/surface est rapide. D'après eux, seule la recombinaison de surface de H en  $\text{H}_2$  peut être une étape limitante nécessitant la rupture des liaisons zirconium-hydrogène.

Au moyen de la spectrométrie de désorption thermique, Ichimura *et al.* [168] ont étudié les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène pour un alliage Zr-24,6V-5,4Fe (St 707) pour des températures comprises entre  $-196 \text{ °C}$  et  $200 \text{ °C}$ . Il a été observé que la vitesse de désorption était proportionnelle au carré de la quantité d'hydrogène absorbé. Ichimura *et al.* concluent sur un processus de désorption limité par la réaction de recombinaison de surface de l'hydrogène.

Hu *et al.* [166] ont étudié la cinétique du processus de désorption d'hydrogène en continu à partir d'hydrure de zirconium et de zirconium métallique sous vide par thermodésorption à 525 °C avec une rampe de 1 °C s<sup>-1</sup> (Figure 1.34).

A partir du diagramme de phase Zr – H, trois phases sont possibles dans l'échantillon pendant le processus de recuit : un hydrure  $\delta$  de zirconium pour  $t < 493$  s (pendant la rampe de température < 525 °C), une région biphasée ( $\delta + \alpha$ ) pour  $493 \text{ s} < t < 6539$  s (525 °C) et la phase  $\alpha$  du zirconium pour  $t > 6539$  s (525 °C). Un modèle unidimensionnel considérant les interfaces mobiles à deux phases est utilisé pour simuler la cinétique de désorption d'hydrogène en continu. Hu *et al.* ont établi leur modèle selon les différentes études de la littérature. Ils considèrent pour le domaine  $\delta$ -ZrH<sub>1,6</sub> une cinétique de désorption d'ordre zéro en accord avec Terrani *et al.* [165]. Lors de la dissolution des hydrures, la phase  $\alpha$ -Zr apparaît à la surface. L'hydrogène désorbant à partir de la phase  $\alpha$ -Zr plutôt que de la phase  $\delta$ -ZrH<sub>1,6</sub>, la cinétique d'ordre zéro n'est plus adaptée comme le suppose Ichimura *et al.* [168]. Ils imposent donc que la cinétique de désorption de l'hydrogène obéit à une cinétique de second ordre en ce qui concerne la concentration d'hydrogène. A partir d'un temps supérieur à 6539 s, la transformation de phase induite par la diffusion est terminée et seule la phase  $\alpha$ -Zr est présente. Leur simulation (courbe rouge) est réalisée avec une énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène dans  $\delta$ -ZrH<sub>1,6</sub> de 56,8 kJ mol<sup>-1</sup>. La bonne cohérence entre l'expérimental et leur modèle leur permet de conclure que la cinétique de désorption à partir d'hydrure de  $\delta$ -ZrH<sub>x</sub> est d'ordre zéro et dans la phase  $\alpha$ -Zr d'ordre deux.

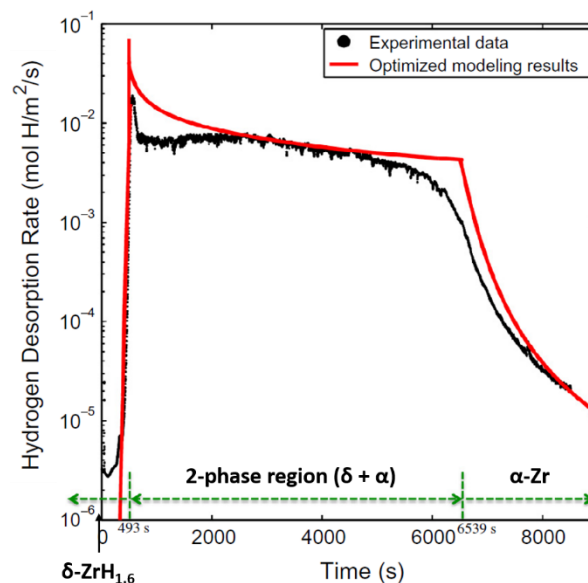


Figure 1.34. Comparaison des cinétiques du processus de désorption de l'hydrogène en continu à partir d'hydrure de zirconium et de zirconium métallique sous vide entre les résultats expérimentaux (points noirs) et de modélisation (courbe rouge), d'après [166].

Concernant l'étape de recombinaison de l'hydrogène en surface, le modèle théorique proposé par Baskes [169] détermine une énergie d'activation de l'ordre de 100 kJ mol<sup>-1</sup> pour le zirconium pur. Dans l'approche de Baskes, les chemins d'énergie de l'hydrogène pour passer du métal à l'état désorbé en tant que molécule diatomique ne

sont basés que sur des considérations thermodynamiques en termes d'enthalpie de dissolution dans le métal (du  $H_2$  libre au soluté  $H$  dans le métal) et d'enthalpie de diffusion dans le réseau métallique. Il suppose son modèle incomplet pour les métaux dans lesquels l'hydrogène se dissout de manière exothermique puisqu'il serait nécessaire d'envisager la recombinaison de surface.

Les travaux de Wilde et Fukutani [170], basés sur des mesures de thermodésorption et de NRA (Nuclear Reaction Analysis), montrent que la désorption du métal, par exemple le titane, est plus complexe et comprend des étapes supplémentaires favorisées sur le plan énergétique (conduisant les atomes  $H$  à des niveaux d'énergie métastable de plus en plus bas du métal à la surface) pour que l'hydrogène passe du réseau aux sites de subsurface, puis aux sites de surface. Dans une telle description, la barrière énergétique à surmonter lors de la désorption impliquant la recombinaison moléculaire de surface peut être beaucoup plus élevée que ce qui est habituellement proposé en se basant uniquement sur des considérations d'enthalpie de dissolution. Wilde et Fukutani proposent un diagramme d'énergie unidimensionnel schématique présentant les barrières cinétiques rencontrées par les atomes  $H$  chimisorbés sur une surface métallique pour les réactions concurrentes de désorption recombinante et d'absorption dans le métal (Figure 1.35). Par conséquent, des considérations cinétiques et thermodynamiques distinctes conduisent à un ensemble de deux critères qui permettent de prédire si la désorption ou l'absorption de l'hydrogène se produit: la hauteur de la barrière énergétique du passage de l'hydrogène en surface à la subsurface par rapport à celle de la désorption  $H_2$  et la solubilité de l'hydrogène dans le métal. Ils supposent que la désorption d'hydrogène est limitée par l'étape de recombinaison de surface.

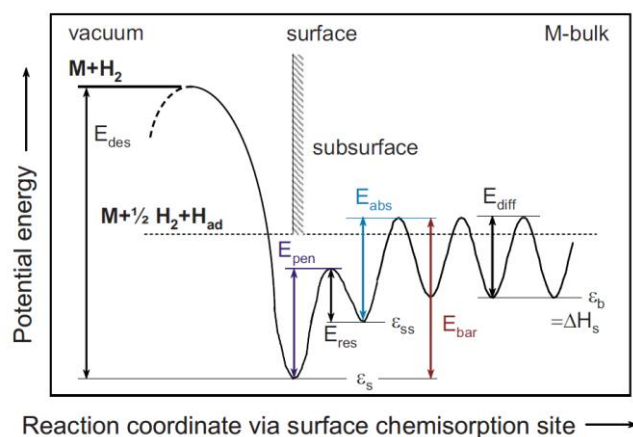


Figure 1.35. Diagramme d'énergie unidimensionnel schématisant les barrières cinétiques rencontrées par les atomes  $H$  chimisorbés sur une surface métallique pour les réactions concurrentes de désorption recombinante et d'absorption en masse, d'après [170].

#### 1.3.4 Bilan sur les phénomènes de transport de l'hydrogène

Cette partie a permis de présenter les résultats de littérature concernant les trois principales étapes du processus de perméation de l'hydrogène : absorption, diffusion et désorption pour deux cas de figure : alliages de zirconium non revêtus et pré-oxydés.

Dans le cas des alliages de zirconium non oxydés, la cinétique d'absorption d'hydrogène est limitée par la réaction d'interface. Peu de travaux ont été réalisés sur la phase d'absorption de l'hydrogène dans la zircone.

La littérature a mis en évidence une différence dans les coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène dans l'oxyde en fonction de l'atmosphère (en milieu D<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>) : la diffusion de l'hydrogène dans les couches de zircone exposées à de la vapeur d'eau est nettement plus rapide que la diffusion dans les couches de ZrO<sub>2</sub> exposées à une atmosphère D<sub>2</sub>. L'origine de cette différence peut être due au fait que les coefficients de diffusion sont déterminés en supposant une diffusion limitante de l'hydrogène dans la zircone. L'effet d'une limitation par la cinétique de dissociation de surface est peut-être à prendre en considération. De nombreux auteurs se sont attachés à déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium (et ses alliages) dont la valeur est très élevée par rapport à celui dans la zircone (environ 10 ordres de grandeur supérieur), et plutôt peu dépendant de la nature de l'alliage, de l'origine de l'hydrogène et de la méthode de mesure appliquée, contrairement aux valeurs déterminées dans la zircone, échelonnées sur environ 8 ordres de grandeur à 360 °C. D'après des calculs *ab initio*, les précipités Zr(Cr,Fe)<sub>2</sub> présents dans le Zircaloy-4 ont une incapacité à piéger l'hydrogène contrairement aux précipités Zr(Nb,Fe)<sub>2</sub> et β(Zr-Nb) du M5<sub>Framatome</sub>. En présence d'une couche d'oxyde, la diffusion de l'hydrogène dans le métal ne peut ainsi pas être limitante à la désorption depuis le métal. La présence d'une couche d'oxyde en surface joue le rôle de barrière sur la désorption de l'hydrogène depuis le métal.

Des études sur le relâchement de tritium ont montré que les coefficients de diffusion apparents obtenus sont plus faibles en désorption qu'en absorption. L'écart de vitesse en absorption et en désorption est expliqué par des espèces mises en jeu dans le transport de l'hydrogène différentes. Enfin, certains travaux ont montré, en l'absence de couche d'oxyde en surface, une dépendance de la cinétique de désorption au carré de la concentration en hydrogène dans l'alliage, suggérant ainsi un processus de désorption limité par la réaction de recombinaison de surface  $2H \rightarrow H_2$  sur les alliages de zirconium non oxydés.

## 1.4 Conclusion

Cette partie avait pour but de faire un bilan de l'état de l'art pour *in fine* aboutir à l'élaboration de la démarche mise en place au cours de cette étude. Comme présenté dans l'introduction du manuscrit, le phénomène de perméation de l'hydrogène et du tritium à travers une gaine de combustible oxydée se décompose en 9 étapes et est réduit à 5 étapes pour un système sans oxyde. Cette revue bibliographique apporte des éléments de réponse partiels d'un point de vue cinétique sur les différents processus mis en œuvre au cours du phénomène de perméation.

Lorsqu'un alliage de zirconium se trouve en milieu oxydant, le mécanisme d'oxydation est un processus de croissance anionique. La cinétique d'oxydation des alliages de zirconium en milieu REP se caractérise par l'existence d'au moins deux régimes séparés par une transition, avec une vitesse d'oxydation globalement plus lente pour le M5<sub>Framatome</sub> comparativement au Zircaloy-4. La phase pré-transitoire se caractérise par la formation

d'une couche d'oxyde composée d'une sous-couche interne dense et protectrice à l'interface métal/oxyde. Au-delà d'une certaine épaisseur critique, la couche d'oxyde perd partiellement son caractère protecteur. Cette altération de l'intégrité de la couche d'oxyde résulte probablement d'un réseau de pores ou de fissures.

La corrosion en milieu REP ou en vapeur d'eau se traduit par deux processus de dégradation, l'oxydation et la prise d'hydrogène conduisant à l'hydruration du matériau. Des oxydations en eau lourde ont mis en évidence un transport de l'hydrogène plus rapide dans la sous-couche d'oxyde externe poreuse par rapport à la sous-couche interne protectrice. La vitesse de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 serait contrôlée par la sous-couche interne alors que pour le M5<sub>Framatome</sub> elle pourrait être limitée par l'étape de transfert de l'hydrogène à l'interface métal/oxyde. Par ailleurs, des études ont montré l'influence de la nature de l'espèce hydrogénée dans le milieu sur l'absorption de l'hydrogène. La diffusion de l'hydrogène dans les couches de zirconium exposées à de la vapeur d'eau est nettement plus rapide comparée à la diffusion dans les couches de ZrO<sub>2</sub> exposées à une atmosphère D<sub>2</sub>. En situation de corrosion par la vapeur d'eau, l'hydrogène diffuserait dans l'oxyde sous la forme protonique. Cependant en atmosphère deutérée (D<sub>2</sub>), le deutérium diffuserait sous la forme neutre. Les calculs *ab initio* réfutent cette interprétation, l'hydrogène neutre n'étant pas stable dans la zirconium. La forme protonique est privilégiée.

D'après la simulation par DFT, les précipités Zr(Cr,Fe)<sub>2</sub> présents dans le Zircaloy-4 n'ont pas d'affinité particulière avec l'hydrogène contrairement aux précipités Zr(Nb,Fe)<sub>2</sub> et β(Zr-Nb) du M5<sub>Framatome</sub>.

La vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le zirconium s'avère être très rapide comparativement à celle dans la zirconium. Le coefficient de diffusion dans le métal est bien connu et est estimé avec une bonne précision compte tenu de la faible dispersion des valeurs dans la littérature. Cependant, pour les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zirconium, l'interprétation des résultats est plus complexe due aux 8 ordres de grandeurs de dispersion. La cinétique de perméation de l'hydrogène n'est donc pas limitée par l'étape de diffusion dans le métal.

Des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zirconium obtenus par des études à partir du relâchement de tritium sont plus faibles relativement aux coefficients de diffusion déterminés en absorption. A partir de ces observations, on suppose que la perméation de l'hydrogène est limitée soit par la diffusion de l'hydrogène dans la zirconium, soit par la réaction de recombinaison de surface ou par un régime mixte.

D'autre part suivant les conditions de traitement thermique subi par l'échantillon, il est nécessaire de prendre en considération la dissolution de la couche d'oxyde dans le processus de désorption de l'hydrogène.

Des études sur l'alliage Zr-V-Fe et le zirconium non oxydé montrent une vitesse de désorption proportionnelle au carré de la quantité d'hydrogène absorbé. Ceci implique un passage de l'hydrogène des sites de subsurface aux sites de surface rapide. Le processus de désorption de l'hydrogène serait alors limité par la réaction de recombinaison de surface  $2H \rightarrow H_2$ .

Cependant de nombreux points restent à éclaircir principalement sur les étapes cinétiquement limitantes de la perméation de l'hydrogène au travers des alliages de zirconium oxydés ou non. En effet, l'interprétation des

données suppose arbitrairement un contrôle cinétique par la diffusion que ce soit dans le métal ou l'oxyde. Or, pour le métal notamment, le coefficient de diffusion étant très élevé, il est peu probable que ce processus limite la vitesse de désorption et de perméation. Il reste à quantifier les constantes cinétiques des différentes étapes et le rôle des précipités sur la désorption de l'hydrogène.

Afin d'éclaircir les mécanismes de la perméation de l'hydrogène pour les deux alliages Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub> dans le cadre d'une exposition en milieu REP, donc oxydés, il a été choisi de procéder étape par étape partant d'un système simple, sans oxyde, puis de le complexifier en ajoutant un oxyde en surface pour s'approcher de la situation réelle.

Pour cela, la première étape de la démarche de l'étude sera la détermination de l'étape limitante de la cinétique de désorption de l'hydrogène depuis les alliages non oxydés. La quantification des paramètres de la constante cinétique sera effectuée à partir d'essais de thermodésorption en utilisant la simulation par éléments finis (Cast3M) suivi d'une optimisation à l'aide du code URANIE. L'influence des précipités, présents dans l'alliage M5<sub>Framatome</sub>, sera également investiguée.

Afin d'étudier les cinétiques de perméation, un banc d'essai de perméation gazeuse de l'hydrogène sera mis en place dans le but de comparer les cinétiques de perméation et de désorption et d'en déduire leurs étapes cinétiquement limitantes.

La quatrième partie est dédiée à l'étude de l'influence d'une couche d'oxyde sur le processus de désorption de l'hydrogène des alliages de zirconium.



## CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES



La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des matériaux de l'étude. Leurs caractéristiques chimiques et microstructurales seront dans un premier temps présentées.

La deuxième partie de ce chapitre aura pour but de décrire la procédure de préparation des échantillons et les différentes techniques expérimentales utilisées. Nous détaillerons notamment la procédure de chargement en deutérium, le suivi cinétique de la désorption et de la perméation des espèces hydrogénées ainsi que les techniques de quantification et de localisation de l'hydrogène et de ses isotopes.

## 2.1 Matériaux

### 2.1.1 Composition des alliages

Les matériaux associés à cette étude sont les alliages, Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub>, fournis par Framatome sous forme d'éprouvettes plates issues de tôles laminées à froid ayant pour l'ensemble des matériaux subi un traitement thermique final de recristallisation. Leur composition chimique est rappelée dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Compositions chimiques des alliages Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub> utilisées dans cette étude en pourcentage massique.

<i>Eléments d'alliage</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Sn</i>	<i>Nb</i>	<i>O</i>	<i>C ppm mass.</i>	<i>H ppm mass.</i>	<i>Zr</i>
<i>Zircaloy-4</i>	0,19 – 0,21	0,11	1,31 – 1,35	–	0,11 – 0,12	118 – 129	20 – 30	Bal.
<i>M5<sub>Framatome</sub></i>	0,04	0,0045	–	1	0,14	45	20 – 30	Bal.

Les feuillets utilisés ont des épaisseurs comprises entre 0,45 et 1 mm. L'utilisation de plaques aussi fines présente l'avantage d'une microstructure homogène et permet de faciliter la mise en œuvre des essais de perméation.

### 2.1.2 Microstructures

Pour révéler la microstructure de ces alliages, un polissage électrolytique de la surface a été réalisé avec un LectroPol-5 de la marque Struers. Cette technique consiste à plonger l'échantillon en tant qu'anode dans un bain d'électrolyte spécifique parcouru par un courant électrique continu. Pour les alliages de zirconium, la solution est composée de 90 % d'éthanol et de 10 % d'acide perchlorique. L'attaque chimique dure 15 secondes avec une tension appliquée de 20 V et est répétée au maximum quatre fois par face pour éviter une forte rugosité de

surface. Après électro-polissage, la surface des échantillons a été analysée par EBSD (*Electron Back Scattering Diffraction*) avec un détecteur NordlysMax3 Oxford installé sur un microscope électronique à balayage de type JEOL – IT300.

L'EBSB permet l'acquisition et la reconstruction de cartographies d'orientations cristallines. Plus précisément, cette technique consiste en un découpage de l'espace observé par un maillage de taille raisonnable par rapport à la taille de grain du matériau. Chaque point sera alors indexé à partir de son motif de diffraction électronique formé par les lignes de Kikuchi. On obtient ainsi une carte d'orientation des grains (et de facto de désorientation des joints de grains) sur toute la zone analysée, comme l'illustre la Figure 2.1 pour les deux alliages de l'étude.

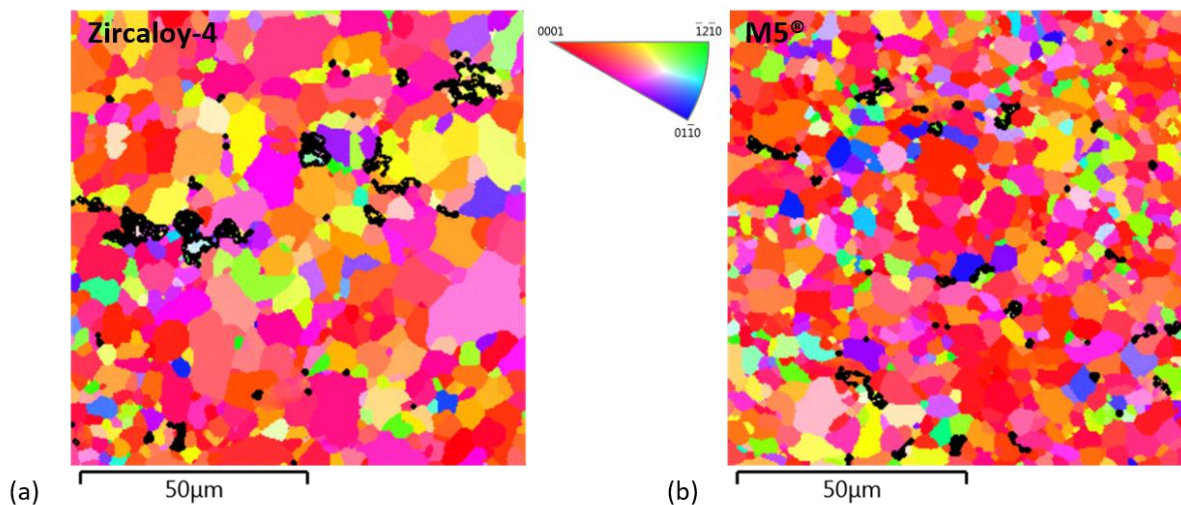


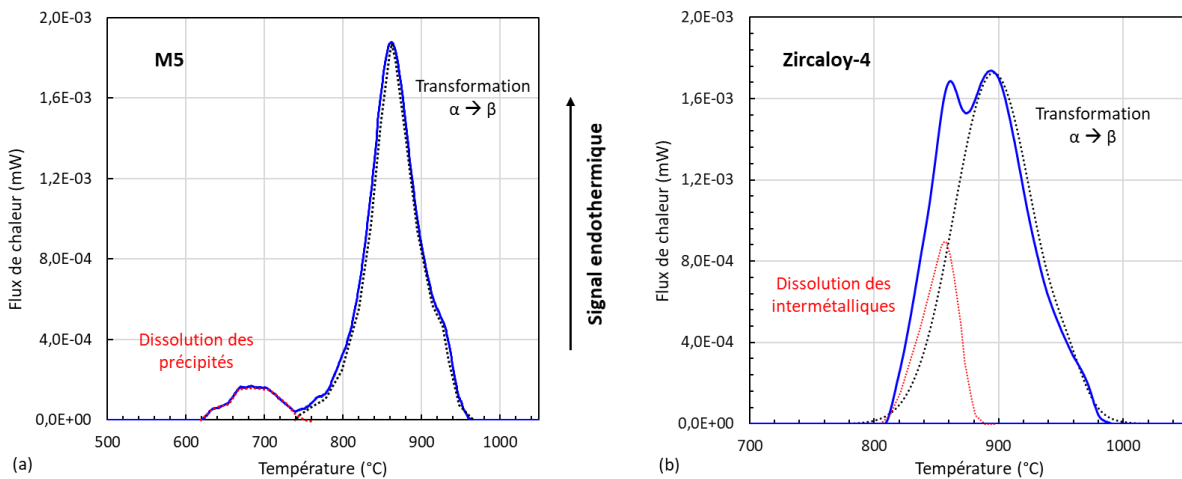
Figure 2.1. Cartographies EBSD représentant la taille des grains et les orientations cristallographiques définies avec la figure de pôle inverse des deux feuillards en alliages de zirconium étudiés : (a) Zircaloy-4 et (b) M5<sub>Framatome</sub>.

La microstructure des deux alliages de zirconium se caractérise par des grains équiaxes. Le diamètre moyen des grains du Zircaloy-4 est de  $5,4 \pm 3,9 \mu\text{m}$  et de  $4,0 \pm 2,3 \mu\text{m}$  pour le M5<sub>Framatome</sub>. Conformément à la littérature, les alliages Zr-Nb ont des tailles de grains significativement plus faibles que celles observées sur des alliages de type Zircaloy [95,119]. On constate également sur la Figure 2.1, une taille de grain plus homogène pour l'alliage M5<sub>Framatome</sub>. Les zones noires sur les cartographies correspondent à des zones où les grains n'ont pas été indexés par le logiciel. Les deux cartographies révèlent une légère texture avec une orientation préférentielle suivant la normale aux plans de base {0001}.

Cette caractérisation microstructurale a été complétée par une étude par calorimétrie différentielle à balayage afin d'identifier les températures de transformations de phases et de dissolution des précipités.

### 2.1.3 Transformations de phases

Les expériences de calorimétrie ont été réalisées en utilisant un calorimètre Setaram Multi HTC haute température haute sensibilité afin de suivre les changements microstructuraux tels que les transformations des phases ( $\alpha \rightarrow \beta$ ), et les phénomènes de précipitation/dissolution des phases secondaires (intermétalliques, précipités  $\beta$ -(Zr,Nb)) subis par l'échantillon au cours d'un cycle thermique complet. Les analyses réalisées dans cette étude ont été faites par Thomas Guilbert au Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux du CEA Saclay. Cette technique mesure un flux thermique entre un échantillon et une référence inerte. Les expériences sont menées sous gaz inerte (argon pur ou hélium) pour des vitesses de rampe de chauffage allant jusqu'à  $10\text{ °C min}^{-1}$ . Les thermogrammes obtenus pour les deux alliages à l'issue d'une analyse calorimétrique à  $10\text{ °C min}^{-1}$  représentent le flux de chaleur (mW) en fonction de la température (Figure 2.2).



Les températures de début et de fin de transformation de phases sont déterminées graphiquement à l'aide du logiciel CALISTO. Ce dernier permet de plus de calculer l'intégrale du pic et de déterminer les fractions de phase transformée en fonction de la température via un programme de calcul d'intégrales cumulées. Deux pics endothermiques sont observés sur la Figure 2.2 pour les deux alliages de zirconium. La Figure 2.2a, pour le M5<sub>Framatome</sub>, révèle une dissolution des précipités riches en niobium ( $\beta$ -(Zr,Nb) et  $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ ) entre  $630\text{ °C}$  et  $750\text{ °C}$  conformément aux observations de Toffolon [20,21]. L'expérience de calorimétrie montre également que la transformation allotropique de la phase  $\alpha$ -Zr (hcp) à la phase  $\beta$ -Zr (bcc) commence à  $750\text{ °C}$  comme indiqué par les travaux de Forgeron [22] pour le M5<sub>Framatome</sub>. Pour l'alliage Zircaloy-4, la Figure 2.2b indique une dissolution des intermétalliques  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  et une transformation allotropique à plus hautes températures, à  $800\text{ °C}$  et  $810\text{ °C}$  respectivement en cohérence avec la littérature [20–22]. Lors d'essais en température, il sera important de

tenir compte des changements microstructuraux afin d'en évaluer l'impact sur les cinétiques de désorption et de perméation de l'hydrogène.

## 2.2 Techniques expérimentales

### 2.2.1 Procédure de préparation des échantillons

Une étude préliminaire a permis de montrer que l'état de surface initial n'a pas d'influence sur les phénomènes de désorption et de perméation de l'hydrogène issu d'un alliage de zirconium non oxydé. Les plaquettes des deux alliages ont alors été polies grossièrement dans le cadre des essais de désorption et de perméation sur échantillons non oxydés. En revanche, elles ont été polies finement jusqu'à effet miroir avant les différents essais d'oxydation afin de minimiser les effets de rugosité de surface pour les analyses SIMS.

Les échantillons sont d'abord polis grossièrement sous eau à l'aide de papiers SiC de grades 1200 puis 2400 pendant deux minutes pour chaque grade. Pour les échantillons devant être oxydés, la procédure se poursuit par un polissage de finition à la pâte diamantée 9  $\mu\text{m}$  pendant 10 – 15 minutes (drap Struers MD-Dac), 3  $\mu\text{m}$  pendant 30 secondes (drap Struers MD-Mol), 1  $\mu\text{m}$  pendant 2 minutes (drap Struers MD-Nap) puis  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  pendant également 2 minutes (drap Struers MD-Nap). Toutes les étapes sont effectuées manuellement. Les échantillons sont rincés à l'eau claire entre chaque granulométrie et *in fine* nettoyés à l'eau claire, éthanol et acétone afin d'éliminer les éventuelles particules de SiC incrustées sur la surface et séchés à l'air comprimé.

### 2.2.2 Procédure de chargement en deutérium

La procédure de chargement des matériaux en deutérium a été choisie dans le but de différencier l'hydrogène introduit pendant le chargement de celui issu de l'oxydation. La procédure de chargement cathodique en deutérium se décompose en deux étapes : un chargement cathodique pour fixer la concentration en deutérium suivi d'un traitement thermique afin d'homogénéiser la distribution du deutérium (à l'issue du chargement cathodique, une couche d'hydrures de surface est formée). Des chargements gazeux en deutérium, à haute température, ont également été réalisés. Ces chargements gazeux ne nécessitent pas de recuit d'homogénéisation.

#### 2.2.2.1 Chargement cathodique

Le chargement cathodique permet de faire pénétrer le deutérium dans les métaux par voie électrochimique à basse température. Le montage de chargement cathodique se compose d'une contre-électrode en platine faisant

office d'anode et de l'échantillon à charger ayant le rôle de cathode. Pour favoriser la réduction des protons, une densité de courant cathodique de  $-7,5 \text{ mA cm}^{-2}$  est imposée au moyen d'un galvanostat entre l'électrode de travail et la contre-électrode pendant une durée variant de 11 h à 13 h à  $80 \text{ °C}$  dans une solution  $\text{D}_2\text{O}$  additionnée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jusqu'à une concentration de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Les conditions expérimentales sont issues du protocole utilisé dans la thèse de Caroline Bisor [112].

### 2.2.2.2 Traitement thermique

Les recuits d'homogénéisation des échantillons chargés cathodiquement ont été effectués dans une barquette en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  insérée dans l'enceinte en quartz du dispositif de thermodésorption (TDS) qui sera décrit dans le paragraphe 2.2.3.1. L'objectif du traitement thermique est de remettre en solution solide l'hydrogène ayant potentiellement précipité sous forme d'hydrures en subsurface des échantillons au cours du chargement cathodique et de le laisser diffuser à cœur des échantillons. La durée et la température du traitement thermique ont été fixées, compte tenu des valeurs des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans le métal et des températures de dissolution des hydrures issus de la littérature sans modification de la microstructure, à 5 h et  $400 \text{ °C}$ , à la pression de  $10^{-7} \text{ mbar}$ .

### 2.2.2.3 Chargement gazeux

Un dispositif d'analyse de réactions entre gaz et solide développé au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse (LECNA) au CEA de Saclay par Fabien Rouillard a été utilisé au cours de la thèse. Ce dispositif permet, entre autres, d'étudier les phénomènes d'absorption (chargement gazeux) et de désorption de l'hydrogène. Le schéma du dispositif est représenté sur la Figure 2.3. Cette technique est inspirée des travaux menés par Hultquist et son équipe à KTH Royal Institute of Technology depuis les années 2000 [171–175]. Seule la partie du dispositif permettant la réalisation de chargements gazeux a été utilisée.

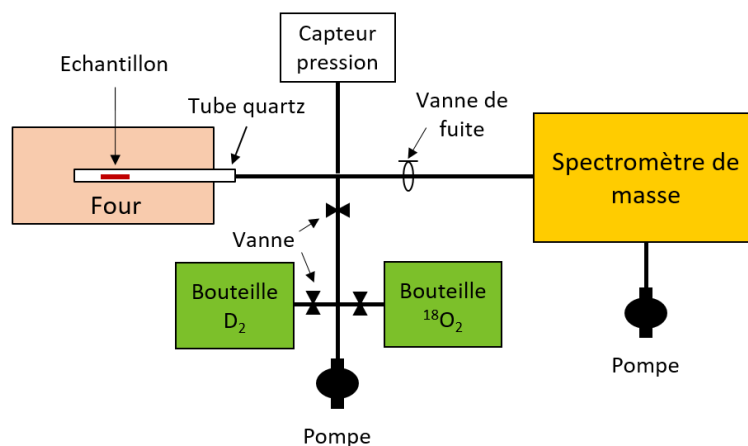


Figure 2.3. Schéma de principe du dispositif d'analyse de réaction entre gaz et échantillons métalliques.

Un échantillon de Zircaloy-4 sous forme de plaquette de 2 cm<sup>2</sup> est placé dans le réacteur en quartz (200 mL) sous vide secondaire (10<sup>-4</sup> mbar). Un traitement thermique sous vide à 600 °C pendant 1 h est réalisé afin de dissoudre l'oxyde natif et de désorber les impuretés adsorbées sur les parois du tube en quartz ainsi qu'une partie de l'hydrogène de fabrication. A l'issue de ce premier traitement thermique, la température revient à l'ambiante.

Une pression de D<sub>2</sub> de quelques mbars est injectée dans le réacteur à température ambiante pour obtenir différentes teneurs en deutérium absorbées dans l'alliage. Le chargement en deutérium est activé thermiquement à 600 °C pendant 1 h. Le suivi de l'absorption du deutérium en fonction du temps est effectué en mesurant la baisse de pression dans le réacteur. Connaissant le volume du réacteur et la pression injectée, la quantité de deutérium absorbé est connue.

## 2.2.3 Suivi cinétique du transport des espèces hydrogénées

### 2.2.3.1 Spectrométrie de Désorption Thermique (TDS)

Les cinétiques de désorption de l'hydrogène d'élaboration et du deutérium chargé, avant et après oxydation, sont mesurées par spectrométrie de désorption thermique (TDS). Le dispositif de TDS utilisé dans cette étude, développé au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) au CEA de Saclay, est composé d'un tube de quartz sous vide (10<sup>-6</sup> - 10<sup>-7</sup> mbar) dans lequel l'échantillon est inséré, entouré d'un four tubulaire couplé à un spectromètre de masse quadripolaire (Transpector 100-M INFICON™ remplacé en Juillet 2019 par un Transpector MPH INFICON™). L'équipement de TDS est représenté schématiquement sur la Figure 2.4.

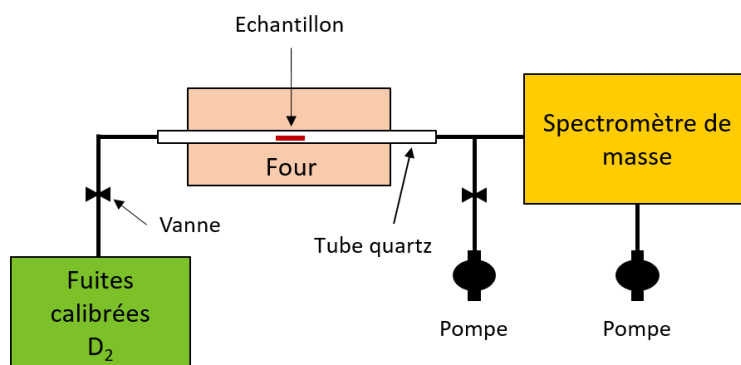


Figure 2.4. Schéma de principe du dispositif de thermodésorption couplé à un spectromètre de masse.

En imposant une rampe de température externe (au moyen du four tubulaire), l'échantillon est chauffé et les espèces absorbées vont désorber progressivement en fonction de leur énergie d'interaction dans la matière pendant le chauffage. Les espèces désorbées sont dirigées par pompage vers le spectromètre de masse, où elles sont ensuite ionisées, séparées, détectées et comptées (courant ionique en A). La plage de température étudiée se situe entre 20 °C et 1000 °C. Des rampes de températures variant de 1 à 10 °C min<sup>-1</sup>, ou des isothermes,

peuvent être appliquées. Les bruits de fond du spectromètre de masse de l'hydrogène et du deutérium étant relativement élevés dans ce dispositif, les isothermes sont réalisées pour des températures supérieures à 350 °C. Les espèces d'intérêt sont principalement le dihydrogène ( $^1\text{H}_2$ ), ainsi que les molécules deutérées ( $^2\text{H}_2$ ,  $^1\text{H}^2\text{H}$ ). L'enregistrement simultané du courant ionique et de la température au niveau de l'échantillon permet d'obtenir l'évolution du flux de désorption pour une espèce en fonction du temps et de la température. Des fuites calibrées de  $^2\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) ont été utilisées pour convertir le courant ionique correspondant aux espèces hydrogénées et deutérées en flux molaire ( $\text{mol}_{\text{H}_2} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). La quantité d'hydrogène désorbé de l'échantillon au cours de l'expérience TDS a ensuite été estimée par intégration de ce signal calibré en fonction du temps au cours de l'expérience.

### 2.2.3.2 Perméation gazeuse

Un dispositif de mesure des flux de perméation de l'hydrogène à travers des échantillons plans a été conçu et développé au Laboratoire LECA au CEA de Saclay au cours de la thèse pour des températures d'étude inférieures à 550 °C. Afin de s'affranchir de la pollution par l'humidité de l'air et de l'hydrogène initialement présent dans l'échantillon et le dispositif en acier inoxydable, le deutérium a été utilisé comme traceur isotopique de l'hydrogène.

Le dispositif de perméation gazeuse pour un échantillon de géométrie plane est représenté schématiquement sur la Figure 2.5.

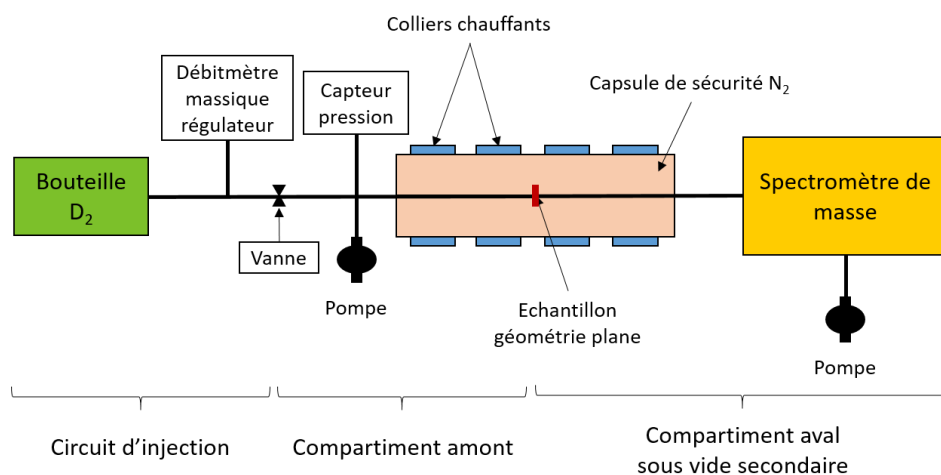


Figure 2.5. Schéma de principe du dispositif de perméation gazeuse pour un échantillon de géométrie plane.

L'échantillon sépare le compartiment amont du compartiment aval, tous deux initialement sous vide secondaire. Après coupure du pompage dans le compartiment amont, une certaine quantité de deutérium est introduite par l'intermédiaire du circuit d'injection et d'un débitmètre massique régulateur. Le suivi de l'absorption du deutérium en fonction du temps est effectué en mesurant la baisse de pression dans le compartiment amont. Connaissant la surface exposée de l'échantillon ( $S$ ), la pression initiale de  $\text{D}_2$  injectée ( $P_0$ ) et la quantité de matière

de D<sub>2</sub> correspondante ( $n_0$ ), la variation de pression est convertie en flux d'absorption en mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> par l'équation (Eq.2.1).

$$\varphi_{abs} = - \frac{n_0}{P_0 S} \frac{dP}{dt} \quad (\text{Eq.2.1})$$

Le débit d'espèce hydrogène qui désorbe dans le compartiment aval est quantifié par spectrométrie de masse (Transpector 2 INFICON™) en fonction du temps. Afin d'établir la correspondance entre le débit de désorption de D<sub>2</sub> et le courant ionique mesuré par le spectromètre de masse au rapport masse/charge égal à 4, une calibration a été réalisée avant la campagne de mesure à l'aide de deux fuites de deutérium calibrées à 3,9 10<sup>-13</sup> mol<sub>D<sub>2</sub></sub> s<sup>-1</sup> ± 9,6 % et 5,1 10<sup>-12</sup> mol<sub>D<sub>2</sub></sub> s<sup>-1</sup> ± 5,2 %.

Dans le cas des échantillons plans, l'étanchéité a été réalisée à l'aide d'un raccord VCR en acier inoxydable qui permet d'isoler les surfaces amont et aval (disques de diamètre 14,8 mm et d'aire 1,72 cm<sup>2</sup>) de l'atmosphère de la capsule de sécurité (azote sous quelques bars). Un schéma de ce montage est présenté sur la Figure 2.6 La température des colliers chauffants a été réglée à l'aide d'un thermocouple placé au niveau de l'orifice de détection de fuite (cf. Figure 2.6).

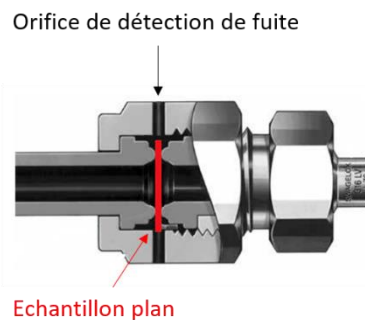


Figure 2.6. Schéma de montage d'un échantillon plan dans le raccord VCR assurant l'étanchéité des compartiments amont et aval vis-à-vis de l'atmosphère de la capsule de sécurité.

Afin d'estimer les effets de la concentration en deutérium et de la température sur le flux de perméation, le même protocole d'essai a été appliqué à l'ensemble des échantillons. Il est constitué de huit étapes successives décrites ci-dessous et visualisées sur la Figure 2.7 :

1. Chauffage avec une rampe de température de 10 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 500 °C puis palier de 2 h avec pompage dans les deux compartiments (l'isotherme de 2 h permet de dissoudre la couche d'oxyde native sur l'ensemble des faces de l'échantillon) ;
2. Coupure du pompage dans le compartiment amont ;
3. 1<sup>ère</sup> injection dans le compartiment amont d'une quantité de D<sub>2</sub> variant entre 0,5 et 0,6 mL<sub>TPN</sub> (TPN signifiant ici température et pression normales, *i. e.* 0 °C et 1013,25 hPa) ;
4. Remise en route du pompage dans le compartiment amont lorsqu'une quantité de deutérium correspondant à 93 ppm mass.D a été absorbée ;



5. Deux heures après la première injection, réalisation d'une 2ème injection dans le compartiment amont d'une quantité de D<sub>2</sub> variant entre 0,5 et 0,6 mL<sub>TPN</sub> ;
6. Remise en route du pompage dans le compartiment amont lorsqu'une deuxième quantité de deutérium correspondant à 93 ppm mass.D a été absorbée ;
7. Palier de 1 h à 500 °C ;
8. Succession de paliers de 2 h à 450 °C, 400 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C et 500 °C (pour des températures inférieures à 350 °C, le spectromètre de masse atteint sa limite de détection) ;
9. Refroidissement.

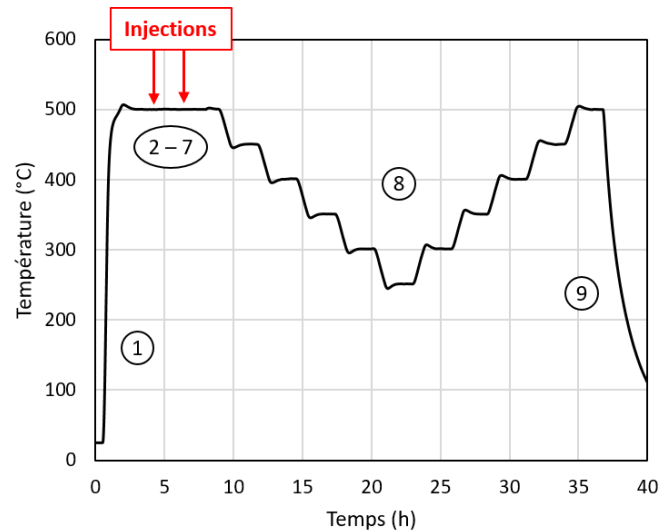


Figure 2.7. Cycle thermique appliqué aux échantillons au cours d'essais de perméation gazeuse.

Au moment de la succession de paliers (étape 8), la concentration en deutérium est de 186 ppm mass.D (soit 93 ppm mass. équivalent H) ajoutée à la teneur initiale en hydrogène estimée à 20 ppm mass.H. A 350 °C, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrures pour des teneurs supérieures à 225 ppm mass.H. Pendant les essais de perméation, l'ensemble de l'hydrogène et du deutérium se trouve donc bien en solution solide. La vitesse d'injection est de 1 mL<sub>TPN</sub> min<sup>-1</sup> pour des durées d'injection très rapides de 30 secondes – 1 minute (étapes 3 et 5).

## 2.2.4 Techniques de quantification et de localisation de l'hydrogène et ses isotopes

### 2.2.4.1 Dosage par fusion

Pour quantifier la teneur massique en hydrogène (<sup>1</sup>H) de fabrication contenue dans les différents alliages, la technique de dosage par fusion totale a été choisie. Les dosages d'hydrogène ont été réalisés avec un analyseur HORIBA 821 EMGA à détecteur catharométrique. Cet appareil nécessite au préalable une calibration grâce à des échantillons standards à concentration d'hydrogène connue.

Au préalable, l'échantillon est rincé à l'éthanol et acétone puis pesé avant son introduction dans un creuset en graphite. 1 g de petites pastilles de Sn est inséré dans le creuset afin d'abaisser la température de fusion de l'alliage de zirconium par la formation d'un eutectique. Le creuset est par la suite chauffé par induction entre deux électrodes dans la chambre de combustion. Les gaz formés sont purifiés des polluants classiques comme l'eau, le CO<sub>2</sub> et l'oxygène par passages successifs dans des filtres/pièges spécifiques. La cellule catharométrique mesure l'évolution de la différence de conductivité thermique entre le gaz à analyser et un gaz de référence (même gaz porteur), qui varie en fonction de la teneur en hydrogène, convertie en différence de potentiel via un pont de Wheatstone. Après calibration de ces variations est déduite la teneur en hydrogène en ppm massique dans le matériau.

#### 2.2.4.2 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Dans cette étude, la technique de Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires a été utilisée pour localiser l'hydrogène et le deutérium présents dans les échantillons après oxydation et désorption. Cette technique d'analyse élémentaire, destructrice localement, permet d'obtenir dans notre cas :

- Des profils de concentration, non quantitatifs, en fonction du temps d'abrasion depuis la surface de l'échantillon des éléments <sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H, <sup>16</sup>O et <sup>90</sup>Zr. La surface abrasée est de 125 x 125 μm<sup>2</sup>, pour une surface analysée limitée à un disque de diamètre de 33 μm située au centre de la zone abrasée. En régime de pulvérisation dynamique, un profil de distribution en profondeur de chaque espèce peut être déduit connaissant l'épaisseur d'oxyde. L'interface métal/oxyde est fixée à 50% de l'intensité maximale du signal <sup>16</sup>O dans la zircone. Les intensités des différents éléments sont corrigées par un facteur multiplicatif pour avoir la même valeur d'intensité du signal <sup>16</sup>O dans la couche d'oxyde pour chaque analyse. Cette correction appliquée à tous les signaux est nécessaire si l'on veut comparer de manière rigoureuse les profils ;
- Des images en fond de cratère de l'élément <sup>2</sup>H réalisées après l'arrêt de l'abrasion dynamique. Elles ont pour vocation de connaître la distribution de <sup>2</sup>H dans le métal et en particulier de localiser les hydrides ;
- Des cartographies de répartition des éléments <sup>1</sup>H et <sup>2</sup>H avant abrasion sur une surface de 400 x 400 μm<sup>2</sup>.

Cette technique consiste à bombarder la cible à analyser à l'aide d'un faisceau d'ions primaires dont l'énergie cinétique incidente est suffisante pour être transmise aux éléments de l'échantillon et permettre leur éjection du solide. Une fois pulvérisés, ces ions, dits secondaires, qu'ils soient sous forme monoatomique ou moléculaire, sont redirigés vers un spectromètre de masse afin d'être sélectionnés suivant leur rapport masse/charge. Ils sont enfin détectés par une cage de Faraday ou un multiplicateur d'électrons. On peut ainsi suivre en fonction du temps d'abrasion l'évolution du courant ionique de chaque espèce d'intérêt.

Les ions primaires choisis ici sont des ions Cs<sup>+</sup> (15 kV, 40 nA) qui favorisent la formation des ions négatifs de <sup>1</sup>H et <sup>2</sup>H. Les analyses SIMS s'effectuent dans des conditions d'ultravide (pression inférieure à 10<sup>-10</sup> mbar).

La Figure 2.8 schématise la localisation où les profils et les cartographies SIMS sont réalisés sur un échantillon en trois dimensions.

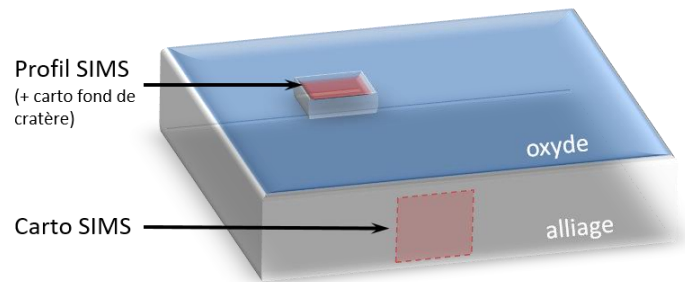


Figure 2.8. Schéma 3D d'un échantillon avec la localisation où les profils et les cartographies SIMS sont réalisés

Pour l'analyse d'échantillons oxydés, les signaux et les profils des ions au passage des interfaces sont délicats à traiter et à exploiter à cause du développement de la rugosité au cours de l'abrasion qui se traduit en particulier par une zone d'interface relativement large. A cela s'ajoute des écarts de vitesses d'abrasion entre les matrices et des différences de rendement d'ionisation des espèces en fonction des phases.

Les analyses SIMS réalisées dans cette étude ont été faites par François Jomard du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC), UMR CNRS et Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ) avec un appareil de type CAMECA IMS 7f (SIMS dynamique).

## CHAPITRE 3 : DESORPTION ET PERMEATION DE L'HYDROGENE AU TRAVERS DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM NON OXYDES

### 3.1 Introduction

Comme exposé dans la démarche proposée en introduction de ce manuscrit, cette thèse se concentre dans un premier temps sur l'étude des alliages de zirconium non oxydés afin de permettre une meilleure compréhension des mécanismes et cinétiques de désorption et de perméation de l'hydrogène dans un cas théoriquement plus simple que le cas général en présence d'une couche d'oxyde. Ce chapitre comprend trois articles et vise à faire la lumière sur les étapes cinétiquement limitantes de ces deux processus (désorption et perméation) en couplant expérimentation et simulation numérique.

Comme mentionné dans le chapitre bibliographique (*cf.* paragraphe 1.3), certaines études se sont concentrées sur les phénomènes de transport de l'hydrogène au travers des gaines en alliages de zirconium oxydés. Cependant, la plupart de ces études ne portaient que sur le processus d'absorption d'hydrogène en situation de corrosion ou lors de chargements gazeux. Dans la littérature, les expériences d'absorption et de désorption de l'hydrogène sont majoritairement traitées en considérant une étape de diffusion limitante de l'hydrogène dans la couche d'oxyde. Peu d'auteurs se sont intéressés à un système sans couche d'oxyde [165,166,168,169]. Dans le cas de l'alliage Zr-24,6V-5,4Fe Ichimura [168] montre par thermodésorption que la vitesse de désorption est proportionnelle au carré de la concentration d'hydrogène absorbé. Un modèle théorique a été développé par Baskes [169] pour le zirconium pur. Cependant dans son approche, il prend en compte l'enthalpie de dissolution de l'hydrogène dans le métal (grandeur thermodynamique) et l'enthalpie de migration dans le réseau métallique. Or, des étapes supplémentaires telles que le passage de l'hydrogène du réseau aux sites de subsurface puis aux sites de surface doivent être considérées. La barrière énergétique impliquant la recombinaison du dihydrogène en surface peut être beaucoup plus importante que celle estimée dans le modèle proposé par Baskes, comme le propose Wilde [170] dans ses travaux sur le titane. Une analogie entre le zirconium et le titane peut être pertinente de par leurs structures électroniques très proches.

Par conséquent, l'objectif du premier article est d'identifier l'étape cinétiquement limitante et de quantifier les constantes cinétiques de désorption de l'hydrogène d'élaboration d'un alliage de Zircaloy-4 en l'absence d'une couche d'oxyde en utilisant la technique de spectrométrie de désorption thermique (TDS). Cette technique d'analyse sous vide permet l'acquisition des flux de désorption de différentes espèces chimiques (telles que l'hydrogène, les molécules deutérées, l'eau...) en fonction du temps et de la température via un spectromètre de masse. Les cinétiques de désorption ont été simulées par éléments finis avec l'outil Cast3M développé au CEA de Saclay [176] en collaboration avec Clément Berthier du Laboratoire de Mécanique Systèmes et Simulation (LM2S) en implémentant dans le code une équation de diffusion de l'hydrogène dans le métal et une réaction de recombinaison surfacique de l'hydrogène en dihydrogène. L'optimisation des constantes cinétiques a pu être possible grâce la contribution de Fabrice Gaudier du Laboratoire de Génie Logiciel pour la Simulation (LGLS) qui a développé la plateforme URANIE [177].

D'autre part, parmi les alliages de zirconium utilisés en réacteur, l'alliage M5<sub>Framatome</sub> (Zr-1% Nb) développé par Framatome présente, pour des temps longs, une meilleure résistance à la corrosion et une absorption d'hydrogène beaucoup plus faible que les alliages Zircaloy dans des conditions normales de fonctionnement en REP [4,117]. Les principales différences entre le Zircaloy-4 et le M5<sub>Framatome</sub> résident dans leur composition chimique et leur microstructure. L'alliage M5<sub>Framatome</sub> contient principalement 1 % massique de niobium en substitution de l'étain présent dans les Zircaloy. Deux types de précipités dans le M5<sub>Framatome</sub> sont observés : les phases de Laves sous la forme  $Zr(Nb,Fe)_2$  et des précipités  $\beta$ -(Zr,Nb) contenant environ 85 % massique de niobium [14]. Le rôle potentiel de ces différents précipités dans le transport de l'hydrogène dans l'alliage sera discuté dans l'article sur le M5<sub>Framatome</sub> non oxydé. Rappelons qu'en utilisant la méthode VASP (Vienna ab initio simulation package) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Burr [148,149] a étudié la capacité des précipités à piéger de l'hydrogène dans les alliages Zircaloy-4 et Zr-Nb. Il a démontré que les phases de Laves  $Zr(Cr,Fe)_2$  présents dans le Zircaloy-4 ont une incapacité à piéger l'hydrogène. Inversement, les précipités contenant du niobium  $Zr(Nb,Fe)_2$  et  $\beta$ -(Zr,Nb) présentent une affinité pour l'hydrogène similaire à celle de la phase  $\alpha$ -Zr. Les précipités riches en niobium pourraient modifier la cinétique de distribution et la cinétique de transport et de désorption de l'hydrogène. Ainsi, les objectifs du deuxième article sont d'identifier l'étape cinétiquement limitante de la désorption de l'hydrogène à partir d'un échantillon M5<sub>Framatome</sub> non oxydé, de quantifier les constantes cinétiques de désorption de l'hydrogène d'élaboration et d'étudier l'influence des précipités sur la désorption d'hydrogène en fonction de la concentration en hydrogène. Cette étude suivra la même méthodologie que le premier article sur le Zircaloy-4. Le modèle de désorption de l'hydrogène implémenté dans l'outil Cast3M sera complété par l'ajout d'un terme correspondant au possible dépiégeage de l'hydrogène issu des précipités. Le modèle Cast3M sera également couplé à la plateforme d'optimisation URANIE.

La désorption de l'hydrogène est la dernière étape dans le processus de perméation à travers un alliage de zirconium. Le processus de perméation débute par l'étape d'adsorption dissociative du dihydrogène à la surface, suivie du passage de l'hydrogène des sites de surface aux sites de subsurface dans le réseau métallique. Un fois l'hydrogène absorbé, il diffuse à travers le métal généralement via des sites interstitiels [63] avant de désorber. Le transport de l'hydrogène implique ainsi de nombreuses étapes élémentaires. L'étude de chacune d'entre elles est nécessaire pour déterminer l'étape cinétiquement limitante du processus de perméation de l'hydrogène. Une étude antérieure sur des tubes en Zircaloy-4 menée par Aufore [91], pour des températures comprises entre 673 K et 773 K avec une pression partielle d'hydrogène entre 0,25 et 1 bar, met en évidence un régime transitoire du flux de perméation avant l'établissement d'un régime permanent. Elle suppose un processus de perméation de l'hydrogène limité par la diffusion de l'hydrogène dans le métal, en considérant implicitement l'étape d'adsorption dissociative rapide et l'établissement instantané d'un équilibre entre l'atome adsorbé et l'atome dissous. Dans ces conditions, une énergie d'activation de diffusion de 300 kJ mol<sup>-1</sup> en régime permanent et de 140 kJ mol<sup>-1</sup> en régime transitoire ont été déterminées. Cependant, ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles généralement quantifiées dans les différentes études de diffusion de l'hydrogène dans les alliages de zirconium, de l'ordre de 38 ± 5 kJ mol<sup>-1</sup> [2,140–147], ce qui pose question. Le troisième article a donc pour

objectifs de discuter l'étape limitante de la cinétique de perméation du deutérium (isotope de l'hydrogène) et de quantifier les constantes cinétiques associées pour des températures comprises entre 623 K et 773 K. Un banc d'essai de perméation gazeuse a ainsi été développé au sein du laboratoire (*cf.* description dans le paragraphe 2.2.3.2).

## 3.2 Désorption de l'hydrogène depuis les alliages de zirconium non oxydés : expériences et simulation

### 3.2.1 Article 1 : Cinétique de désorption de l'hydrogène d'élaboration du Zircaloy-4

#### **Kinetics of hydrogen desorption from Zircaloy-4: Experimental and Modelling**

C. Juillet<sup>(1)</sup>, M. Tupin<sup>(2)</sup>, F. Martin<sup>(1)</sup>, Q. Auzoux<sup>(1)</sup>, C. Berthinier<sup>(3)</sup>, F. Miserque<sup>(1)</sup>, F. Gaudier<sup>(4)</sup>

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

*(2) Den-Service d'Etude des Matériaux Irradiés (SEMI), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France*

*(3) Den-Service d'Etude Mécaniques et Thermiques (SEMT), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, FRANCE*

*(4) Den-Service de Thermohydraulique et de Mécanique des Fluides (STMF), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France*

**Keywords:** Hydrogen; Desorption kinetics; Zirconium alloys; Thermal desorption mass spectrometry; Numerical modelling

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.034>

#### I ABSTRACT

Under Pressurized Water Reactor normal operating conditions, the external surface of zirconium alloys cladding absorbs a fraction of the hydrogen produced by water reduction. During spent fuel transport, hydrogen may desorb from the cladding. The study aims to identify and quantify the rate-limiting step in the hydrogen desorption process initially present in the alloy. To better understand this process, the Thermal Desorption Spectrometry (TDS) was used in association with X-ray Photoelectron Spectroscopy analysis. TDS results were analyzed with finite elements simulations using the Cast3M code. The optimization of the kinetic constants of hydrogen desorption was performed with CEA (Alternative Energies and Atomic Energy Commission)-tool URANIE. Results showed that hydrogen desorption kinetics from the metal is limited by the surface molecular recombination. Arrhenius-type temperature dependence of kinetic constants allowed to simulate experimental



data with a good agreement. The optimized activation energy and the pre-exponential factor for desorption processes were in the range of  $290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $3 \times 10^7 \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectively.

## II INTRODUCTION

In nuclear pressurized water reactors, ternary fission occurring within the uranium oxide fuel leads to the formation of tritium. Part of this tritium can then potentially diffuse from the fuel rod through the cladding and be released in the primary water, contributing to its radioactive contamination. During drying, transport, reprocessing or storage of used nuclear fuels, part of this tritium may also be released. A closer understanding of tritium transport phenomena, the quantification of their kinetics and a robust modelling of it are key parameters for a better estimation of potential tritium release. Tritium transport through the cladding includes tritium molecular adsorption and dissociation at the inner surface of the cladding, made of zirconium alloys, diffusion through the cladding and desorption or dissolution at the outer side of the cladding. As tritium transport involves many elementary steps, the global kinetics of tritium release in primary water will be controlled by the rate-limiting step. The aim of the present study, in the long term, is to identify and quantify the rate-limiting step in the permeation process of tritium (or hydrogenated species) through usual cladding materials such as Zircaloy-4 (referred to as Zy4 thereafter). The complexity of the system relies on the fact that the cladding material exposed to primary water is continuously oxidized during its lifetime, promoting hydrogen entry in the zirconium alloy from the outer side, while it is also oxidized on its inner surface due to residual water interactions or uranium oxide/zirconium redox reactions, and exposed to the tritium source [1]. It was therefore decided to first simplify the problem by studying a less complex system: the present work focuses on the transport and desorption processes of hydrogen in and from a Zy4 sheet unexposed to primary water. Therefore, the only source of hydrogen considered here is internal hydrogen, coming from the elaboration process. However, this simple system is more complex than it seems. Even at room temperature, a native oxide layer (a few nanometers thick) forms instantaneously on the surface of zirconium alloys, due to the high affinity of zirconium for oxygen and its low redox potential [1,70,71]. This thin oxide layer may reduce hydrogen release from the alloy, due to different diffusion kinetics in the oxide [121] and to different surface features as compared to the alloy, impacting adsorption states of hydrogen [91,112]. The hydrogen release from the bulk alloy can be decomposed into five elementary steps:

1. Diffusion of hydrogen atoms through the metallic part towards the metal/oxide interface, generally via interstitial sites [63];
2. Integration within the oxide lattice by crossing the metal/oxide interface;
3. Diffusion through the oxide towards the subsurface;
4. Passing from subsurface sites to surface sites as adsorbed species;
5. Final recombination into dihydrogen molecules and desorption in gas form from the oxide surface.

The hydrogen diffusion process through the  $\alpha$ -Zr matrix has been widely investigated in the past [2,31,43,140,143,144,160,178] leading to a thorough estimation of the hydrogen diffusion coefficient in the zirconium alloys. The alloying elements do not seem to impact the diffusion coefficient of hydrogen. The diffusion coefficient is a function of temperature and follows an Arrhenius law. The average diffusion coefficient of hydrogen through the  $\alpha$ -Zr matrix, deduced from the references [2,31,43,140,143,144,160,178], is expressed as follows:

$$D_{H,Zr} = D_{H,Zr}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right) \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} \quad (\text{Eq.3.1})$$

Where  $D_{H,Zr}^0$  englobes diffusion entropy change and jump probability,  $E_a$  corresponds to the migration enthalpy (in J),  $T$  is the temperature (in K) and  $R$  the ideal gaz constant ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). The hydrogen diffusion coefficient in the zirconium alloys is equal to  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at 573 K. The values of  $D_{H,Zr}$  given in the literature [2,31,43,140,143,144,160,178] in the 400 – 900 K temperature range are rather well gathered, unlike the diffusion coefficient determined in the oxide layer grown on zirconium alloys for hydrogen species. Indeed, the latter is susceptible, for a given temperature, to vary of many orders of magnitude, for instance between  $10^{-17}$  and  $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at about 573 K [121,155]. Such variability is due to many factors. The measurement of the diffusion coefficient depends indeed on the experimental procedure (isotopic exposure followed by SIMS or NRA analyses, hydrogen implantation followed by NRA analyses...), the environment ( $\text{H}_2\text{O}$  liquid or vapour,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ) and the material (Zr, Zr<sub>4</sub> and Zr-2.5Nb...).

Furthermore the apparent hydrogen diffusion coefficient through the oxide layer deduced from permeation or release experiment [158,160] is also 1 or 2 orders lower than the ones measured by absorption during the corrosion process or diffusion after hydrogen implantation. The hydrogen diffusion in the oxide is lower compared to the hydrogen diffusion in the alloy.

Concerning the recombination step of hydrogen at the surface, the theoretical model proposed by Baskes [169] calculates the kinetics constants of this step from different metallic substrates. The value obtained from this model is basically equal to  $+10^{-24} \text{ at}^{1/2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at 773 K for zirconium. This value of the kinetic constant found in reference [169] will afterwards be compared with that measured during this study. This low value of kinetics constants suggest that surface recombination on zirconium could be slow enough not to be neglected in the global hydrogen release kinetics.

Based on thermal desorption spectrometry and nuclear reaction analysis on titanium, Wilde [170] proposes a schematic one-dimensional energy diagram visualizing the kinetic barriers encountered by H atoms chemisorbed on a metal surface for the competing reactions of recombinative desorption and bulk absorption. It assumes that the hydrogen desorption is limited by the surface recombination step.

As the kinetic constants for each transport step of hydrogen from bulk alloy to dihydrogen surface recombination and desorption (enumerated above from 1 to 5) are not all reported in literature nor sufficiently documented, one identifies a need for assessment of the rate limiting step for the global reaction and its kinetics, starting from

the simple case of an unoxidized specimen. The impact of the presence of significant oxide layer (pre-oxidized specimen) stands outside the limit of the present paper and will need further dedicated works.

To reach this goal, the Thermal Desorption Spectrometry (TDS) technique was extensively used to study hydrogen kinetics desorption [136,179] in association with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analyses. XPS analyzes enable to follow the evolution of the oxide layer during the desorption experiment. The TDS results were analysed thanks to simulations by finite elements (FE) using the Cast3M code [176,180] and the optimization of the kinetic constants has been performed with URANIE tool developed at CEA. This tool is based on the “root” platform developed in the European Organization for Nuclear Research Center [177].

### III EXPERIMENTAL PROCEDURE

#### III.1 Material and specimen preparation

0.45 mm sheets of recrystallized Zircaloy-4 (Zy4) supplied by FRAMATOME™ were used. The typical chemical composition of the alloy is given in Table 3.1. The specimens were cut from the sheet to 1 cm<sup>2</sup> specimens. For each specimen, both main sides were ground with SiC emery paper and submitted to a final polishing with ¼ µm diamond paste. The samples were then cleaned in acetone-ethanol solution and finally rinsed in deionized water and dried in air. The final thickness of the sample was around 350 µm.

Table 3.1. Typical chemical composition of the Zircaloy-4 alloy (wt.%).

<i>Alloying elements</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Sn</i>	<i>O</i>	<i>H wt. ppm</i>	<i>Zr</i>
<i>Zircaloy-4</i>	0.18 – 0.24	0.07 – 0.13	1.2 – 1.5	0.10 – 0.14	20 – 30	Bal.

#### III.2 Thermal Desorption Spectrometry

The desorption kinetics of hydrogen are determined by thermodesorption. The Thermal Desorption Spectrometry (TDS) set-up used in this study, developed at CEA, is made of a quartz tube under vacuum ( $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  mbar) wherein the specimen is inserted, surrounded by a cylindrical furnace coupled to a quadrupole mass spectrometer (Transpector 100-M INFICON™). By imposing an external temperature ramp (by means of the tubular furnace), the specimen is heated up and volatile solutes or adsorbates tend to desorb during heating. Desorbed species are then ionized, separated, detected and counted (ion current) by the mass spectrometer. Hydrogen for instance can therefore be detected and eventually quantified. The investigated temperature range is between 298 K to 1273 K. Calibrated <sup>2</sup>H<sub>2</sub> leaks were used to calibrate the ion current corresponding to hydrogen species and convert it into molar flux. TDS results regarding other desorbing species were not quantified. The amount of hydrogen desorbed from the specimen in the course of the TDS experiment was estimated by integration of this calibrated signal as function of the time during the experiment.

### III.3 X-Ray Photoelectron Spectroscopy

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were carried out with a ThermoFisher Scientific ESCALAB 250xi using a monochromatic X-ray Al-K $\alpha$  source ( $h\nu = 1486.6$  eV). The XPS analyses make it possible to follow the evolution of the oxide layer during the TDS temperature ramp. The analysis zone consisted in a 900  $\mu\text{m}$  diameter spot. The data processing was performed using the commercially available Avantage<sup>TM</sup> software, which permitted to estimate the oxide layer thickness.

## IV RESULTS AND DISCUSSION

### IV.1 Thermal desorption spectrometry experiments

Figure 3.1 shows the hydrogen desorption thermogram (red circles) obtained on an as-prepared Zircaloy-4 specimen. This TDS experiment was carried out with a 10 K  $\text{min}^{-1}$  temperature ramp from 293 K up to 1273 K. Focus was made on two  $m/z$  ratio, 2 and 18 corresponding to dihydrogen and water molecules respectively.

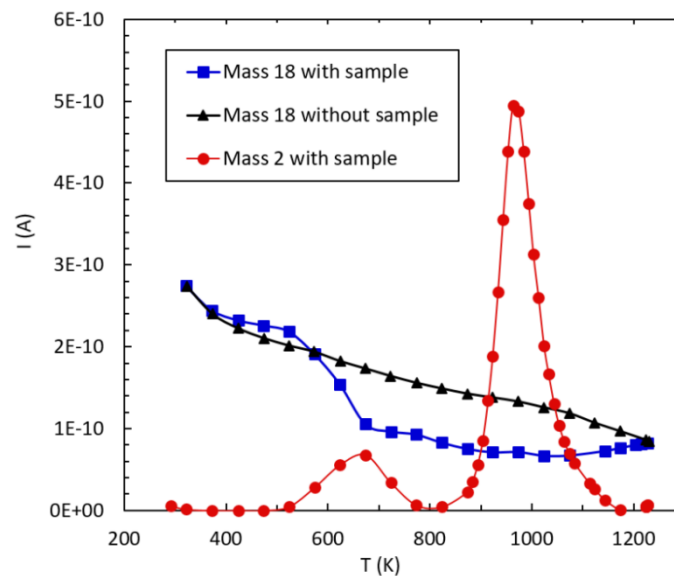


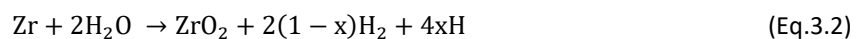
Figure 3.1. TDS spectra obtained for a temperature ramp of 10 K  $\text{min}^{-1}$ : the signals corresponding to  $m/z = 2$  ( $\text{H}_2$ ) and  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) with the specimen in the analysis chamber appear in blue and red, the signal of  $m/z = 18$  without any sample appears in black.

For hydrogen, two desorption peaks were observed: one centered around 673 K and the second one at higher temperature, located around 973 K. According to literature dealing with TDS thermograms analysis, each peak should theoretically be assigned to a type of interaction of hydrogen with the material (interstitial site, trapping

at defects etc.) [181–184]. The aim of the following sections is to determine to which kind of interaction the two peaks shown in Figure 3.1 do correspond.

Figure 3.1 also describe the evolution of the water molecule desorption flux for an experiment with a sample in the furnace and another one without any specimen, respectively. Both flux decrease during heating, showing the effect of continuous pumping of water desorbing from the set-up and vacuum quality improvement. The sharper decrease in the water molecules flux observed in the 573-673 K range in presence of the specimen, as compared to the blank (without specimen) suggests a consumption of water molecules during the course of temperature ramping. Knowing the high reactivity of zirconium and its alloys regarding water or oxygen, even at very low partial pressures [185,186], we suggest that this water consumption may result from zirconium oxidation by residual water within the set-up, thus forming an oxide layer on the specimen surface. Meanwhile, water reduction leads to the formation of dihydrogen molecules. The first peak observed on the H<sub>2</sub> (m/z = 2, red circles) signal in the thermogram shown in Figure 3.1, occurring in the same range of temperatures could therefore result from this reduction.

This interpretation was challenged thanks to the following TDS experiment: a Zy4 specimen was introduced in the set-up and first heated at 10 K min<sup>-1</sup> up to 773 K (below the temperature at which the second desorption peak occurs), cooled down to room temperature and then heated again at 10 K min<sup>-1</sup> up to 1273 K with continuous pumping during the whole experiment duration. Figure 3.2a and Figure 3.2b present, respectively, the evolutions of the hydrogen signal and of the H<sub>2</sub>O signal detected by the mass spectrometer during the first (black dots) and second (red squares) temperature ramps. Black curves (first temperature ramp) present similar features than in Figure 3.1, showing a good reproducibility of the results. Red curves (second temperature ramp) do not show any sharp decrease of the H<sub>2</sub>O signal, nor concomitant H<sub>2</sub> peak, in the 573-673 K range. These observations agree with the hypothesis of dihydrogen production resulting from Zy4 oxidation by residual water molecules present in the set-up (vacuum and/or adsorbed on the quartz tube walls) prior to temperature ramping: after the first ramp, most of the water molecules have desorbed and reacted; no oxidizing species are available any more during the second ramp. As a consequence, the first hydrogen desorption peak was assigned to the reaction of reduction of water associated with Zy4 oxidation, following global reaction (Eq.3.2) [73].



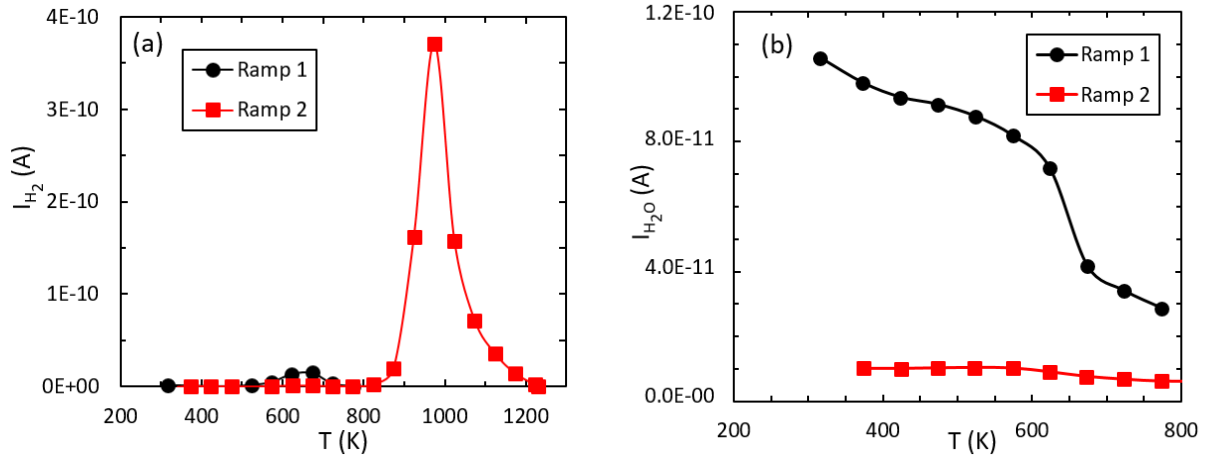


Figure 3.2. TDS spectra detected during the first (black) and the second (red) temperature ramps at 10 K min<sup>-1</sup>: (a) H<sub>2</sub> signal; (b) H<sub>2</sub>O signal.

Note that in (Eq.3.2), a part of the hydrogen produced by water reduction is absorbed by the alloy (“4xH”). The second hydrogen desorption peak was assigned to hydrogen desorption from the alloy itself. Discussions on this high temperature peak and more TDS results will be provided further away in the paper. Besides, a rough estimation of the oxide layer thickness ( $\delta$ ) formed during the temperature ramp up to 773 K can be obtained by integrating the first peak of the spectrum and assuming  $x$  is equal to zero in (Eq.3.2). One obtains an oxide thickness estimate around 40 nanometers due to the oxidation process. The native oxide layer, initially present on the as-prepared specimens, is also to be taken into account. Investigation conducted into this surface oxide layer and its evolution in the course of the TDS experiment are described in the next section.

## IV.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy study of the surface oxide

The surface oxide thickness ( $\delta$ ) was estimated by XPS, thanks to a method detailed elsewhere [187]. The Zr-3d oxide-to-metal peak ratio ( $I_{ox}/I_{met}$  where  $I$  stands for the peak intensity) of the XPS spectrum was used to determine  $\delta$  according to the relationship described in Eq.3.3.

$$\delta = \lambda_{ox} \cos(\theta) \ln \left( \frac{N_{met} \lambda_{met} I_{ox}}{N_{ox} \lambda_{ox} I_{met}} + 1 \right) \quad (\text{Eq.3.3})$$

Where  $\frac{N_{met}}{N_{ox}}$  is the ratio of the volume densities of Zr atoms in metal to oxide,  $\theta$  is the angle between the normal of the sample surface and the analyzer (set at 0 K in this work),  $\lambda_{met}$  and  $\lambda_{ox}$  are the inelastic mean free paths (corresponding to the average distance of an electron between two inelastic collisions) in the metal and in the oxide, respectively. The mean free path values in metallic Zr and ZrO<sub>2</sub> were evaluated according to the TPP-model [188]:  $\lambda_{met} = 2.6$  nm and  $\lambda_{ox} = 2.3$  nm.

Figure 3.3 shows the XPS Zr-3d core levels spectrum obtained on a Zy4 sample after the final polishing. The Zr-3d oxide-to-metal peak ratio was approximately 7, leading to a calculated native oxide film thickness of  $6.0 \pm 0.5$  nm.

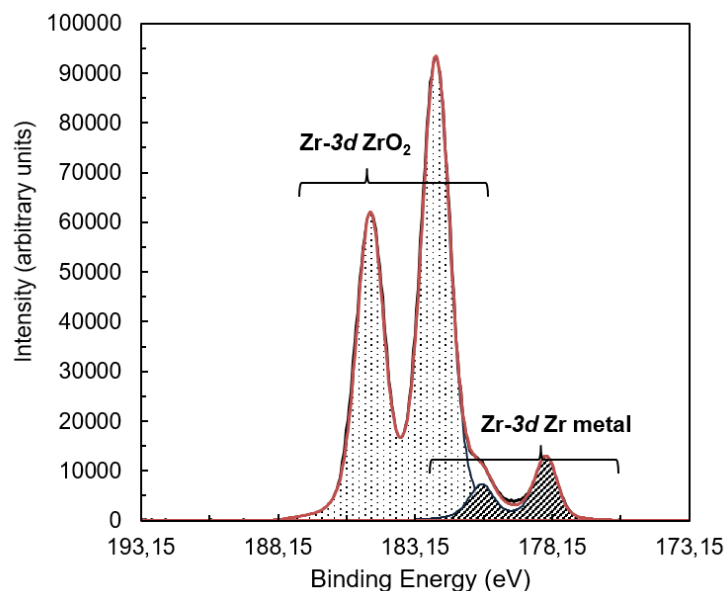


Figure 3.3. Zr-3d core levels spectrum obtained on a Zy4 sample with its native oxide layer. Zr-3d contributions assigned to  $ZrO_2$  (dotted area) and metallic Zr (hatched area) were obtained by the fitting procedure.

Attempts to quantify by XPS the oxide thickness that was formed during the TDS temperature ramp were also made. A first TDS experiment was carried out with a  $10 \text{ K min}^{-1}$  temperature ramp from 293 K up to 673 K, at the maximum of the first peak of hydrogen desorption. A second TDS experiment, with an identical heating rate, terminated at 773 K, after the first peak, was conducted to reveal a hypothetical evolution of the oxide thickness with temperature increase in the TDS set-up.

Figure 3.4a and Figure 3.4b present the XPS Zr-3d core levels spectra after TDS experiments terminated at 673 K and 773 K, respectively. In Figure 3.4a, only the Zr-3d peak relative to oxidized zirconium is observed (mostly in  $ZrO_2$ ): no metallic state (0 oxidation state) contribution was detected for the TDS terminated at 673 K. It means the oxide thickness is greater than the XPS analysis depth ( $\sim 10$  nm). After the interrupted TDS at 773 K, the Zr-3d peak relative to the metallic state contribution is detected (Figure 3.4b). The Zr-3d oxide-to-metal peak ratio ( $I_{ox}/I_{met}$ ) is much smaller (approximately 0.5) than the one found for the native oxide (approximately  $6.0 \pm 0.5$  nm), revealing a very thin remaining oxide layer and a significant dissolution of the oxide layer. In Figure 3.4b the low binding energy contribution was assigned to both Zr and ZrC. The binding energy chemical shift between these two compounds is relatively small ( $\sim 0.4$  eV) [189] making their separation difficult. The presence of ZrC is suggested by the C-1s core level spectrum (not shown): a contribution at  $281.9 \pm 0.3$  eV is noticed, which is characteristic of zirconium carbide compound [190].

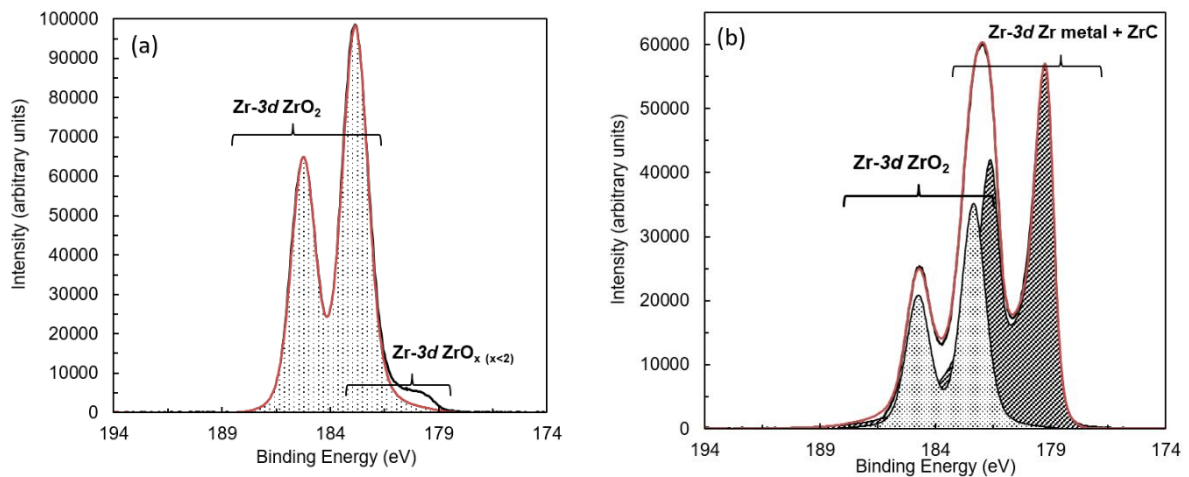


Figure 3.4. Zr-3d core levels spectra obtained on Zy4 samples after TDS experiments terminated at (a) 673 K and (b) 773 K. Zr-3d contributions assigned to ZrO<sub>2</sub> (dotted area) and metallic Zr or Zr carbide (hatched area) are used for fitting procedure.

These XPS results show that: (i) during the heating ramp up to 673 K, the oxide thickness on the Zy4 specimen in the TDS chamber increased, which is consistent with surface oxidation by residual water, and (ii) between 673 K and 773 K the oxide thickness decreased. The only possible explanation for the second point is ZrO<sub>2</sub> dissolution in the alloy [191]. Since some re-oxidation of the specimen surface by “in air” transition between TDS and XPS set-ups could have occurred, the following conclusion can be drawn regarding the effective presence of an oxide layer during the TDS experiment when temperature reached 773 K: either the oxide is absent or it is very thin.

A complementary XPS experiment was carried out on a Zy4 sample just after the final polishing. This sample was heated directly under vacuum ( $\sim 10^{-9}$  mbar) in the XPS chamber at  $3 \text{ K min}^{-1}$  from 293 K up to 973 K. A lower heating rate than in the previous experiments is chosen in order to enhance the oxide scale dissolution and ensure acquisition time and good integration of the XPS signals (the lower the heating rate, the greater oxide dissolution). Figure 3.5 presents the atomic relative concentration of Zr, C (only the carbide contribution is considered in the quantification) and O obtained during this experiment and suggests a dissolution of the native oxide from 400 K.



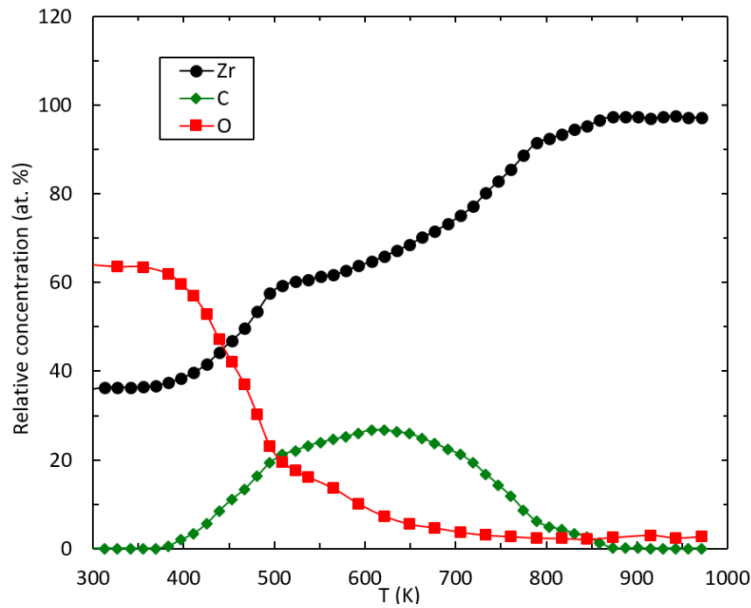


Figure 3.5. Relative concentration profiles of Zr (black circles), C (red diamonds) and O (green squares) in at.% during a temperature ramp at 3 K min<sup>-1</sup>.

Beyond 673 K, the concentration is very low meaning that there is no more oxide at the surface. From 850 K the relative concentrations of Zr and O are constant; the native oxide is completely dissolved. During the temperature ramp, a high carbon concentration (approximately 25 at.%) appears at the extreme surface. These zirconium carbides are probably due to the reaction between the carbon of contamination present on the surface and in contact with the atmosphere and the various manipulations in air. It is noted that in quantification, the aliphatic carbon (C-C, C-H) present at the sample surface was not taken into account.

It is therefore not possible to conclude definitely about the total or partial dissolution of the oxide layer before the emergence of the second hydrogen desorption peak during the TDS experiment. For this reason, some calculations based on literature data were made to evaluate the oxygen dissolution in the Zy4 and to determine the surface state of the specimen just before the second TDS desorption peak observed for hydrogen. This represents a key point for the rest of the study, since it defines the boundary conditions of the system considered for hydrogen desorption process from Zy4 bulk: with or without an oxide layer.

### IV.3 Simulation of the oxygen dissolution and comparison with XPS and TDS experimental results

Oxygen dissolution in the  $\alpha$ -Zr matrix has been extensively studied during the last decades [111,192,193], but mainly at high temperatures. During the dissolution of the oxide layer, the authors consider oxygen solubilization very easy. No barrier effect to the oxygen diffusion at the oxide/metal interface was noticed.

The dissolution of the oxide layer was modelled considering the oxide as an unlimited source of oxygen and that the oxygen concentration in the subsurface of the alloy was constant and equal to 30 at.%, which corresponds

to the saturation concentration of oxygen in the  $\alpha$ -Zr matrix. Based on these boundary conditions, Fick's second law was used to solve the oxygen transport in the alloy from its surface (subsurface). Due to the non-isothermal conditions of the TDS experiments, the analytical solution of Fick's second law could not be used. The dissolution process was solved numerically by finite elements (FE) using the Cast3M code [176,180]. The diffusion equation used in the Cast3M code is Fick's second law (Eq.3.4):

$$\frac{\partial C_{O\_Zr}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left( D_{O\_Zr} \overline{\nabla(C_{O\_Zr})} \right) \quad (\text{Eq.3.4})$$

According to literature data [113], the oxygen diffusion coefficient is quite well known and is expressed as follows (Eq.3.5):

$$D_{O\_Zr} \cong 6 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{197237}{RT}\right) \quad (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.5})$$

The actual temperature ramp obtained for a TDS experiment terminated at 773 K (corresponding to a theoretical ramp of 10 K min<sup>-1</sup>) and two others TDS experiments terminated respectively at 813 K and 853 K (based on the TDS experiment terminated at 773 K) were injected in the FE code and the Fick's second law was solved for each case. The corresponding calculated oxygen concentration profiles after the three above-mentioned ramps including the cooling down to room temperature (we considered the same cooling down for the three TDS experiments) are presented in Figure 3.6.

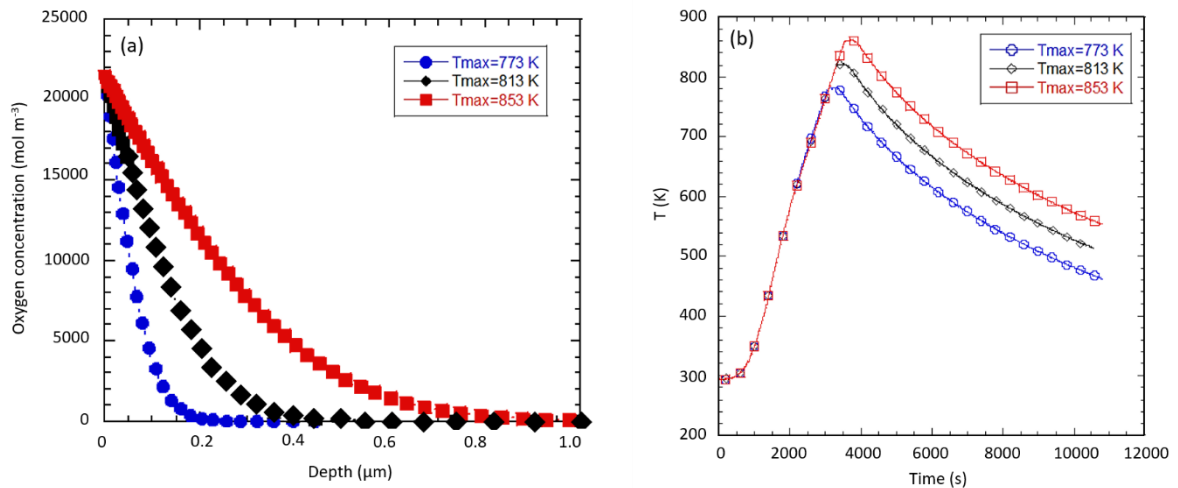


Figure 3.6. (a) Calculated oxygen concentration profiles (dots) in the alloy after a 10 K min<sup>-1</sup> temperature ramp up to 773 K (blue circles), 813 K (black diamonds) and 853 K (red squares), respectively; (b) corresponding temperature ramp.

Calculated oxygen penetration depth increases strongly with the maximum temperature. The amount of oxygen dissolved into the alloy during these thermal annealings,  $n_{O\_total}$ , was evaluated by integrating the simulated oxygen profiles. Results for 3 K min<sup>-1</sup> and 10 K min<sup>-1</sup> ramp rates are gathered in Table 3.2.

Table 3.2. Oxygen amount per unit area (mol cm<sup>-2</sup>) dissolved in the alloy during various temperature ramps up to 773, 813 and 853 K, respectively.

Ramp test	T <sub>max</sub> = 773 K	T <sub>max</sub> = 813 K	T <sub>max</sub> = 853 K
n <sub>O<sub>total</sub></sub> (mol cm <sup>-2</sup> ) (10 K min <sup>-1</sup> )	<b>1.28x10<sup>-7</sup></b>	<b>2.76x10<sup>-7</sup></b>	<b>5.59x10<sup>-7</sup></b>
n <sub>O<sub>total</sub></sub> (mol cm <sup>-2</sup> ) (3 K min <sup>-1</sup> )	<b>1.13x10<sup>-7</sup></b>	<b>2.50x10<sup>-7</sup></b>	<b>5.15x10<sup>-7</sup></b>

The dissolved oxygen amounts are relatively close whatever the ramp rate. The difference is due to the higher temperature overshoot for the highest ramp: the effective temperature maximum was around 10 K higher than that obtained for the lowest ramp.

The objective here is to estimate, with a 10 K min<sup>-1</sup> heating rate, whether at the temperature at which the second hydrogen desorption peak occurs the surface is still covered by an oxide layer, and estimate its thickness. In previous calculations, the source of oxygen supplied by the oxide layer was supposed infinite. As was estimated in previous section, the oxide layer thickness is finite and reaches 40 nm. This corresponds to an amount of available oxygen that can be calculated from following formula (Eq.3.6):

$$n_{O_{ZrO_2}} = 2 \times 40 \times 10^{-9} \times \frac{\rho_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2}} \quad (\text{Eq.3.6})$$

with  $\rho_{ZrO_2}$  the density of the monoclinic zirconia (5.6 g cm<sup>-3</sup>),  $M_{ZrO_2}$  the molar mass of zirconia (123 g mol<sup>-1</sup>) and  $n_{O_{ZrO_2}}$  the amount of oxygen in the zirconia layer per unit area, expressed in mol m<sup>-2</sup>. The corresponding oxygen amount is basically 3.64 x 10<sup>-7</sup> mol cm<sup>-2</sup> for a 40 nm thick oxide layer. Comparing this value with those in Table 3.2, one sees that at 853 K, the oxide layer has fully been dissolved but may remain at 773 K and 813 K.

In addition, one also has to take into account that part of the oxygen that was in the oxide layer that has dissolved remains in the newly formed "oxygen –saturated alloy" in place of the former oxide layer, representing 30 at.% of oxygen in this "new" matrix. Assuming a Pilling-Bedworth ratio (PBR) of 1.56 between ZrO<sub>2</sub> and Zr alloy, one can assume that 40 nm oxide corresponds to 26 nm alloy saturated with O. The oxygen amount in this part, which has not contributed to diffusion in the matrix towards the bulk, can be estimated by the following formula (Eq.3.7):

$$n_{O_{Zr}} = 26 \times 10^{-9} \times 0.3 \times \frac{\rho_{Zr}}{M_{Zr}} \quad (\text{Eq.3.7})$$

with  $\rho_{Zr}$  the density of  $\alpha$ -Zr (6.5 g cm<sup>-3</sup>) and  $M_{Zr}$  the atomic mass of zirconium. The oxygen quantity remaining in the metal in place of the formerly present oxide layer is 0.56 x 10<sup>-7</sup> mol cm<sup>-2</sup>. The corrected amount of oxygen inserted in the alloy during the dissolution of a 40 nm thick zirconia layer is thus 0.56 x 10<sup>-7</sup> mol cm<sup>-2</sup>.

By comparing the values given in Table 3.2 with the difference between the amounts given by the equations (Eq.3.6) and (Eq.3.7) equal to  $3.08 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ , we found that the oxide layer is almost completely dissolved with a  $10 \text{ K min}^{-1}$  or  $3 \text{ K min}^{-1}$  heating rate after the ramp stopped at 813 K and definitely dissolved for the ramp up to 853 K. However, at 773 K this calculation shows that the third of the oxide layer has approximately disappeared.

These first order calculations tend to show that at 853 K with a  $10 \text{ K min}^{-1}$  heating rate, *i.e.* at the very beginning of the second hydrogen desorption peak in the TDS experiments, the oxide layer formed during the first part of the experiment has completely disappeared by dissolution in the alloy matrix. Good agreement with XPS analysis on TDS is obtained. Beyond 853 K, the studied system becomes finally very simple as it can be considered as purely metallic and only hydrogen bulk diffusion in the alloy, hydrogen transition from subsurface to surface as adsorbate and surface adsorption/desorption reaction have to be taken into account, as illustrated by the sketch in Figure 3.7.

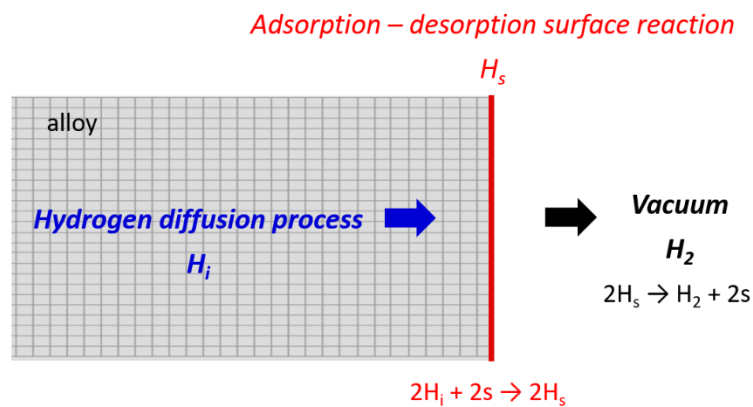


Figure 3.7. Sketch of the system considered for hydrogen release from the alloy at temperatures above 853 K.

#### IV.4 Modeling of the hydrogen desorption kinetics and identification of the desorption rate-limiting step

##### IV.4.1 Preface

As previously mentioned, in the experimental conditions of the present study, the hydrogen desorption mechanism can be reduced to three steps:

1. The hydrogen diffusion inside the Zy4 specimen;
2. Hydrogen transition from subsurface to surface as adsorbate;
3. The adsorption-desorption reaction occurring on the surface.

The objective here is to identify the rate-limiting step for global desorption from the alloy and to determine the associated rate constant and its dependence with temperature. The second step (subsurface to surface transport) was assumed to be rapid compared with the third one. In other words, it is considered to be in equilibrium. In this case, the hydrogen surface covering rate is assumed proportional to the interstitial hydrogen concentration near the surface. The system is hereby reduced to two possible rate-limiting steps, *i.e.* (1) or (3).

As recalled in the introduction, the hydrogen diffusion coefficient  $D_{Hi}$  in the  $\alpha$ -Zr matrix is well documented and relevantly described by equation (Eq.3.1). This expression of  $D_{Hi}$  was used as input data in the FE code (Cast3M) for all simulations. The diffusion equation used in the Cat3M code is Fick's second law:

$$\frac{\partial C_{Hi}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{Hi} \nabla (C_{Hi})) \quad (\text{Eq.3.8})$$

where  $C_{Hi}$  represents the concentration of hydrogen atom in interstitial positions inside the  $\alpha$ -Zr lattice and  $D_{Hi}$ , the hydrogen diffusion coefficient in the alloy (*i.e.* from an interstitial site to another).

The recombination process of hydrogen at the surface is described by the following elementary step (Eq.3.9):



with  $H_i$  an interstitial hydrogen atom in subsurface,  $V_i$  a free interstitial site in the hcp lattice, and  $H_2$  a dihydrogen molecule released in vacuum.

The hydrogen recombination rate at the surface is given by the following expression (Eq.3.10):

$$r_{H_2} = k'_{des} (C_{Hi})^2 - k'_{ad} \left( \frac{P_{H_2}}{P^0} \right) (C_{f_i})^2 \quad (\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.10})$$

where  $C_{f_i}$  and  $C_{Hi}$  are, respectively, the volume density of the free interstitial sites and the concentration of interstitial hydrogen at the surface ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $k'_{ad}$  and  $k'_{des}$  are the adsorption/desorption rate constants for each process ( $\text{m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and  $P_{H_2}$  the hydrogen pressure in contact with the metal (Pa), and  $P^0$  a reference pressure (Pa).

In the framework of this work,  $P_{H_2}$  was assumed very small due to continuous pumping and secondary high vacuum in the TDS chamber (below  $10^{-6}$  mbar) and taken as tending towards zero. In other words the second term is neglected during the desorption process.

However, the hydrogen desorption rate entered in Cast3M code is not exactly the same as (Eq.3.10). It is indeed expressed, for numerical commodity, as follows (Eq.3.11):

$$\varphi_{H_2} = \frac{k_{des}}{2C_{H_i}^{init}} (C_{Hi})^2 \quad (\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.11})$$

with  $C_H^{init}$ , the initial hydrogen concentration in the metal and  $k_{des}$ , a desorption rate constant expressed in  $m s^{-1}$ , and linked to the  $k'_{des}$  rate constant according to the following formula (Eq.3.12):

$$k_{des} = 2C_H^{init}k'_{des} \quad (\text{Eq.3.12})$$

Note that unlike  $k'_{des}$ ,  $k_{des}$  is function of the initial hydrogen concentration.

Two options were considered in order to reach our objective, which are the subject of next sections: (i) the desorption rate is limited by diffusion in the bulk and (ii) the desorption rate is limited by surface recombination.

#### IV.4.2 Hydrogen diffusion in the metal as desorption rate-limiting step

The present study was carried out without any hydrogen charging of the Zy4 samples, only the hydrogen resulting from the elaboration process, present as hydride in the as-received material was used (approximately 24 wt. ppm). Une and Ishimoto determined a terminal solid solubility during the dissolution of 20 wt.ppm at 473 K [194]. In the rest of the study, hydrogen will therefore be considered in solid solution.

In order to ensure a diffusion-limited desorption rate, one had to impose an infinitely high recombination kinetic constant whatever the temperature. A value for  $k_{des}$  was arbitrarily chosen as  $k_{des} = 1.63 \times 10^5 \exp\left(-\frac{110000}{RT}\right) m s^{-1}$  in this section. This constant is three orders of magnitude greater than the hydrogen desorption flux. All desorption flux calculations were made using an initial homogeneous and uniform distribution of hydrogen in the Zy4 with an average concentration of 24 wt. ppm (*i.e.*  $156 \text{ mol m}^{-3}$ ). Both experimental and simulated data of hydrogen desorption flux as function of temperature are shown in Figure 3.8. According to findings mentioned in section 3.1 to 3.3, the first experimental peak is not to be reproduced by the simulation since it was not assigned to desorption from the alloy. We always refer to the high temperature peak when comparing experimental data to simulation ones.

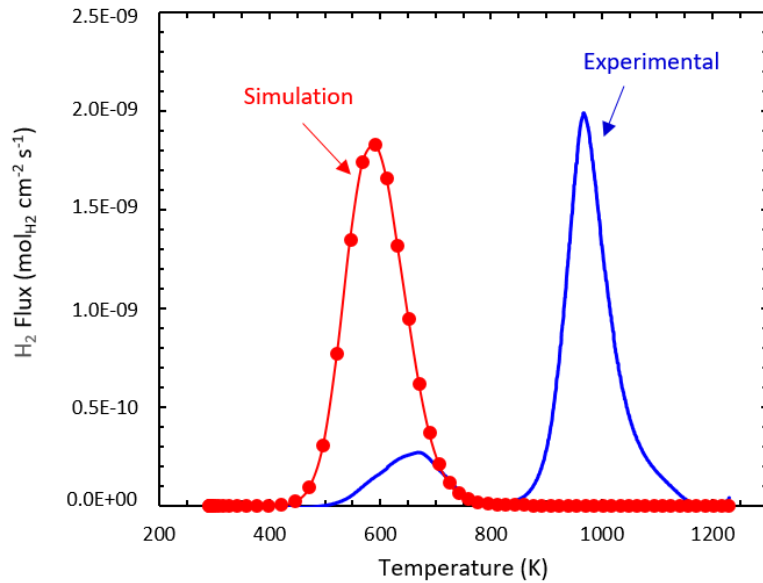


Figure 3.8. Comparison of the H<sub>2</sub> fluxes obtained experimentally by TDS (blue squares) and by FE simulation of a purely diffusion-controlled desorption rate (red circles).

The simulated hydrogen desorption flux (red circles in Figure 3.8) is undoubtedly far away from the experimental second peak of the TDS spectrum (blue dots in Figure 3.8). Clearly, the TDS thermogram cannot be correctly simulated by assuming only a diffusion-controlled desorption of hydrogen from the Zy4 specimens. It can be noted that the diffusion coefficient of hydrogen through the  $\alpha$ -Zr matrix [2,31,43,140,143,144,160,178] is independent of the microstructure, the alloying elements (pure zirconium, Zircalloys, Zr-Nb) and the precipitates (Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Nb). Therefore trapping phenomenon is assumed negligible. The option (ii), surface recombination, was therefore the only possibility to be a rate-controlling step.

#### IV.4.3 Surface hydrogen recombination step as desorption rate-limiting step

The desorption peaks (TDS experiments) depend on the temperature ramp rate. TDS experiments at different heating rates were carried out. Some experiments were repeated twice. Figure 3.9 represents the influence of the ramp rate on the hydrogen desorption flux as function of temperature. These tests were used to determine the activation energy of hydrogen desorption using the Choo-Lee plots [181].

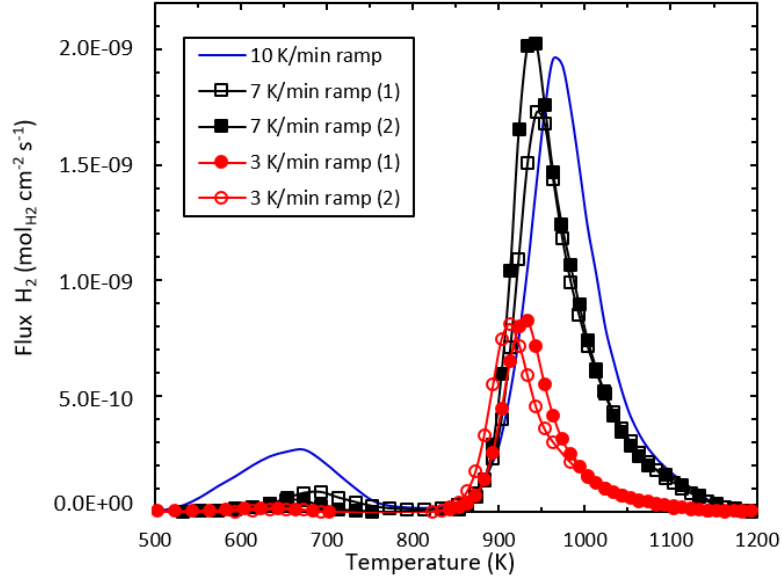


Figure 3.9. TDS spectra obtained for signals corresponding to mass 2 ( $H_2$ ) for a temperature ramp of:  $10\text{ K min}^{-1}$  (blue line),  $7\text{ K min}^{-1}$  (black squares),  $3\text{ K min}^{-1}$  (red circles).

By increasing the heating rate, the peaks are shifted towards high temperatures, as shown in Figure 3.9. Using the temperature  $T_m$  at which the maximum hydrogen release occurs, the Choo-Lee representation consists in plotting  $\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right)$  versus  $1/T_m$  with  $\Phi$ , the ramp rate. The activation energy is given by the following Kissinger's expression at the first order [195] (Eq.3.13):

$$Ea_{des} = -R \frac{\partial \ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T_m}\right)} \quad (\text{Eq.3.13})$$

where  $R$  is the ideal gas constant ( $8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ ) and  $\phi$  the heating rate ( $\text{K min}^{-1}$ ).

Figure 3.10 depicts the evolution of  $\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right)$  as a function of the inverse of  $T_m$ . The desorption activation energy is calculated from the slope of the linear curve.



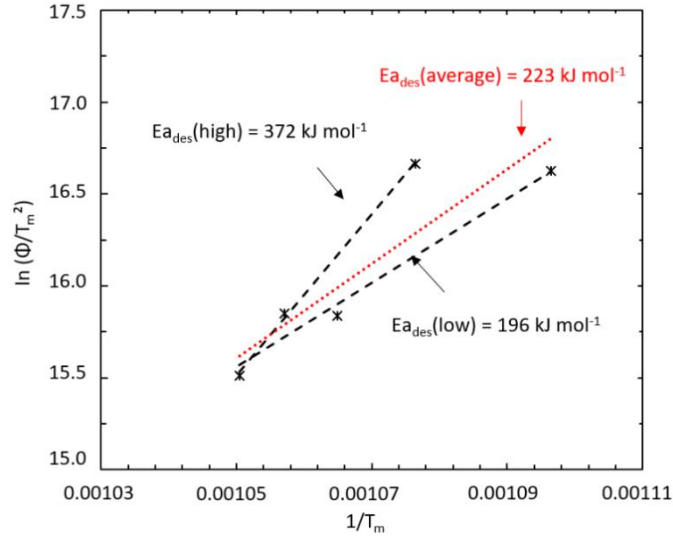


Figure 3.10. Choo-Lee representation:  $\ln(\Phi/T_m^2)$  versus  $1/T_m$ . Frame of the activation energy of the desorption step with high and low limits

The activation energy of hydrogen desorption calculated from Figure 3.10 is approximately  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$ . However, the dispersion range is between  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $370 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Figure 3.10 also shows that the dispersion between experiments conducted at the same heating rate increased when the heating rate decreased. Eq.3.13. results from the assumption that diffusion is very fast. However, diffusion may not be negligible for every heating rate. The use of a numerical model thus appeared as necessary. The hydrogen desorption process was therefore solved by FE using the Cast3M code.

In the present case, both diffusion of hydrogen in the bulk (using Eq.3.1 for  $D_{\text{Hi}}$  and Eq.3.8) and surface recombination reaction of hydrogen atoms into diatomic molecules (using Eq.3.11) were taken into account in the calculations. They were made using a 24 wt. ppm hydrogen mean concentration in the alloy. The desorption rate constant  $k_{des}$  dependence on the temperature follows an Arrhenius law, with the activation energy of desorption  $E_{des}$ , and a pre-exponential factor  $k_{des}^0$  (Eq.3.14):

$$k_{des} = k_{des}^0 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (\text{Eq.3.14})$$

At first approximation, the pre-exponential factor of the desorption rate constant was set equal to  $7.28 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ . Figure 3.11 represents the influence of the activation energy on the hydrogen desorption rate. The blue continuous curve corresponds to the TDS experiment, while others correspond to simulations with activations energies varying from  $220$  to  $260 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The experimental temperature ramp was set to  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

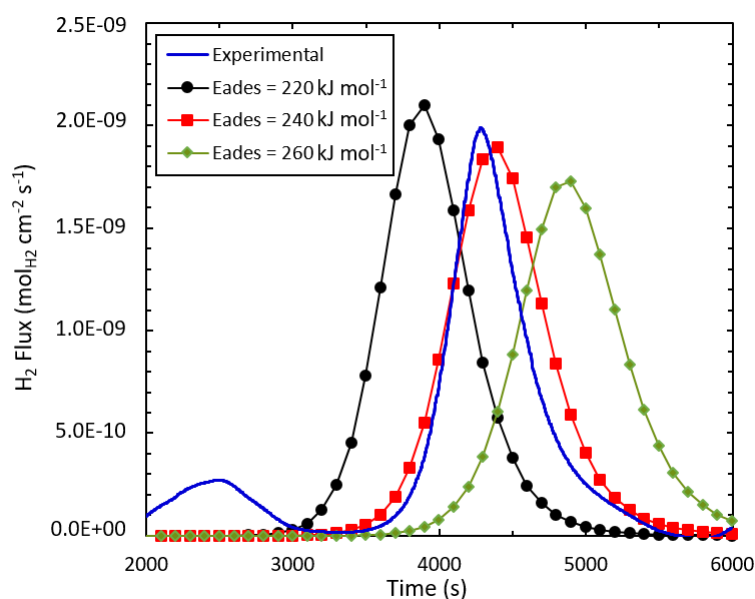


Figure 3.11. Comparison between simulated (dots) obtained by FE (Cast3M) and experimental (blue continuous line) H<sub>2</sub> desorption flux at 10 K min<sup>-1</sup> with different  $E_{ades}$  values: 220 kJ mol<sup>-1</sup> (black circles); 240 kJ mol<sup>-1</sup> (red squares); 260 kJ mol<sup>-1</sup> (green diamonds).

Figure 3.11 shows a strong influence of the activation energy on the hydrogen desorption kinetics. The red simulated curve with square markers well describes the experimental one in terms of maximum flux and peak position. For a pre-exponential factor,  $k^{\circ}_{des}$ , equal to  $7.28 \times 10^6$  m s<sup>-1</sup>, the best fit was obtained for an activation energy of about 240 kJ mol<sup>-1</sup>. However, the Full Width at Half Maximum (FWHM) is too large compared with the experimental curve. Some adjustments are therefore needed, in order to refine the values of the couple  $\{k^{\circ}_{des}, E_{ades}\}$  and to optimize the fitting of experimental data.

In terms of peak maximum temperature and FWHM of the desorption peaks, the simulations carried out using the recombination rate constants assessed previously were not able to describe properly the TDS under a 10 K min<sup>-1</sup> ramp, nor the other TDS performed at the two other different temperature ramps (not presented here). As a consequence, a numerical plan aiming at the optimization of both coupled parameters of the recombination rate constant  $\{k^{\circ}_{des}, E_{ades}\}$  was undertaken: the URANIE software was used in this aim.

#### IV.4.4 Seeking for the surface recombination kinetic constants

The "Uncertainty and Sensitivity" platform URANIE developed by the CEA aims to regroup methods and algorithms about Uncertainty and Sensitivity Analysis, Verification and Validation codes in the same framework

[177]. URANIE is based on the data analysis framework ROOT, an object-oriented and petaflop computing system developed by CERN. URANIE was used to assess the activation energy ( $E_{a_{des}}$ ) and the pre-exponential factor ( $k^{\circ}_{des}$ ) of the surface recombination rate constant.

Two URANIE tools were used in this study: the sampler and the optimizer libraries. The sampler library is developed to generate a design of experiment (deterministic/statistical) from  $E_{a_{des}}$  and  $k^{\circ}_{des}$  variables. In this study, the methodology LHS (Latin Hypercube Sampling) was employed. This tool generates a dot matrix with random paired values  $\{\ln(k^{\circ}_{des}), E_{a_{des}}\}$  as illustrated in Figure 3.12.

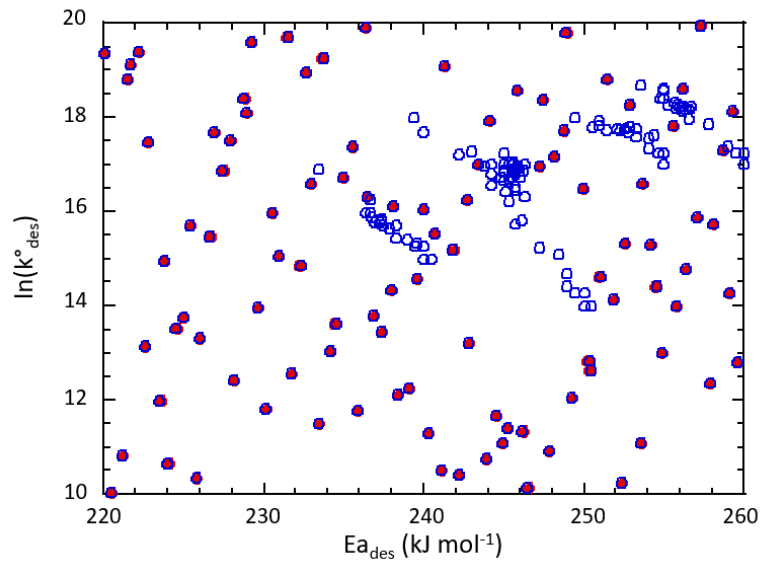


Figure 3.12. The initial dot matrix of random paired values of  $E_{a_{des}}$  and  $k^{\circ}_{des}$  (represented by  $\ln(k^{\circ}_{des})$  here) obtained by the methodology LHS. The random paired values are the red circles surrounded by blue and the “local” optimization are represented by the blue empty circles.

For each pair of values and each temperature ramp ( $3 \text{ K min}^{-1}$ ,  $7 \text{ K min}^{-1}$  and  $10 \text{ K min}^{-1}$ ), the FE code (Cast3M) simulates the associated hydrogen TDS thermogram. Then the normalized squared difference between the calculated data and experimental ones (indexed with the subscript “i”) is calculated by Cast3M using the following formula (Eq.3.15):

$$RR_i = \frac{\sum_j (F_{simu}(x_j) - F_{exp}(x_j))^2}{\max(\sum_k (F_{simu}(x_k))^2, \sum_l (F_{exp}(x_l))^2)} \quad (\text{Eq.3.15})$$

Where  $RR_i$  is called a partial “error” criterion for experiment “i”,  $F_{simu}(x_j)$  and  $F_{exp}(x_l)$  are the simulated flux at the abscissa  $x_j$  and the experimental one at abscissa  $x_l$ , respectively. Subscripts “i” ( $i \in \{1;2;3;4;5\}$ ) refer to following experiments: {1} for the  $10 \text{ K min}^{-1}$  TDS, {2} for the first

7 K min<sup>-1</sup> TDS, {3} for the second 7 K min<sup>-1</sup> TDS, {4} for the first 3 K min<sup>-1</sup> TDS and {5} for the second 3 K min<sup>-1</sup> TDS. A global error criterion called RESULTAT was defined and corresponds to the RR<sub>i</sub> sum (Eq.3.16):

$$\text{RESULTAT} = \sum_{i=1}^{i=5} RR_i \quad (\text{Eq.3.16})$$

The second tool, optimizer library, performs multi-criteria optimization with Genetic Algorithms allowing finding a local minimum of RESULTAT from a given initial value of the recombination rate constant pair (see the blue empty circles in Figure 3.12).

The first investigated domain of values ranged between 220 and 280 kJ mol<sup>-1</sup> for E<sub>a<sub>des</sub></sub> and between 10 and 22 for ln(k<sup>°<sub>des</sub></sup>). The initially investigated range does not allow to locate the global minimum at the first domain boundary. Therefore, the range for E<sub>a<sub>des</sub></sub> was extended up to 350 kJ mol<sup>-1</sup>; the range for ln(k<sup>°<sub>des</sub></sup>) was extended to 32. Figure 3.13 represents the 3D map of RESULTAT function of E<sub>a<sub>des</sub></sub> and ln(k<sup>°<sub>des</sub></sup>). A valley of local minima is evidenced, and a linear regression between E<sub>a<sub>des</sub></sub> and ln(k<sup>°<sub>des</sub></sup>) in the minima valley is highlighted (see thick red dots in Figure 3.14, showing only those for which RESULTAT < 0.5). This suggests that a projection of the 3D map of RESULTAT on the E<sub>a<sub>des</sub></sub> axis should be equivalent in terms of minimization of the error to a projection on the ln(k<sup>°<sub>des</sub></sup>) axis.

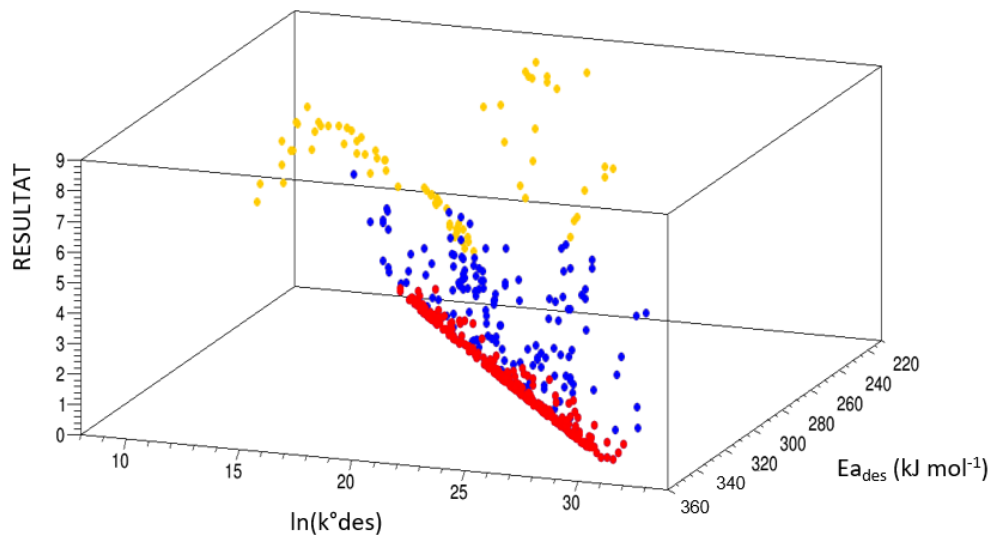


Figure 3.13. 3D map of RESULTAT versus ln(k<sup>°<sub>des</sub></sup>) and E<sub>a<sub>des</sub></sub> in the range of [10, 32] and [220, 350], respectively : thick red dots for RESULTAT < 0.5, blue dots for 0.5 < RESULTAT < 5 and yellow dots for 5 < RESULTAT < 9.

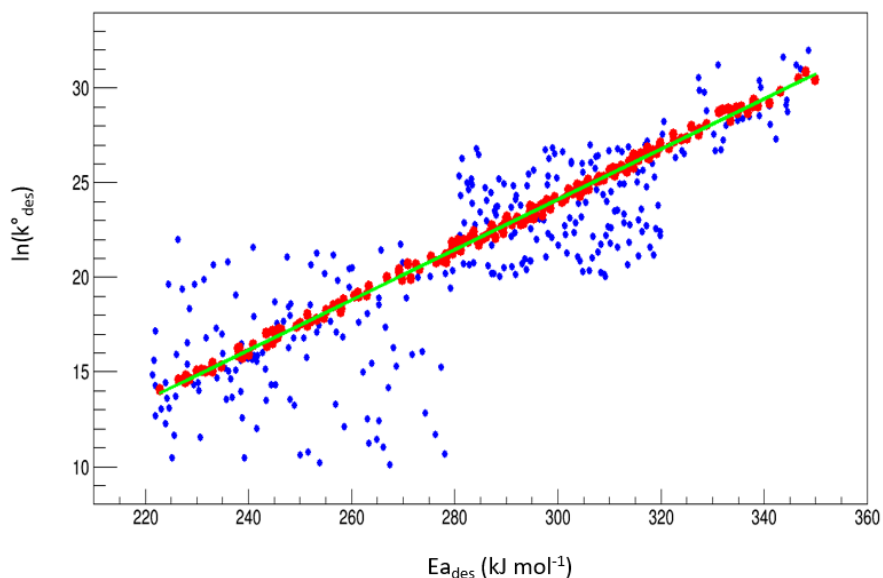


Figure 3.14.  $\ln(k^{\circ}_{des})$  and  $Ea_{des}$  dependence for  $RESULTAT < 0.5$  (thick red dots) and  $0.5 < RESULTAT < 5$  (bleu dots) with in continuous line the linear function between  $\ln(k^{\circ}_{des})$  and  $Ea_{des}$  and in dashed lines the uncertainties of these paired values.

The resulting projection of RESULTAT 3D map on the  $Ea_{des}$  axis is presented in Figure 3.15. It shows unambiguously a global minimum for an activation energy around  $290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , paired via the linear regression to a value for  $k^{\circ}_{des}$  of  $\exp(23 \pm 1) \text{ m s}^{-1}$  ( $k^{\circ}_{des} = 9.7 \times 10^9 \text{ m s}^{-1}$ ).

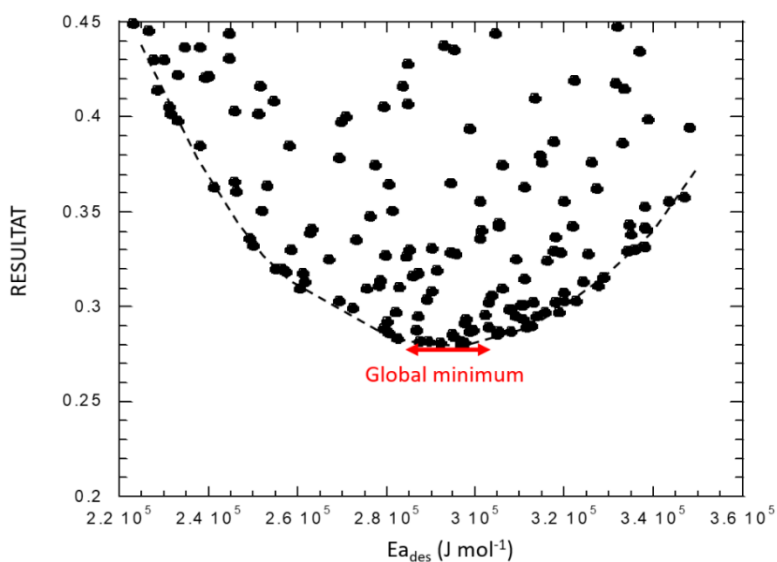


Figure 3.15. Projection of RESULTAT on  $Ea_{des}$  axis in the  $[220, 350] \text{ kJ mol}^{-1}$  range.

It is also possible using the URANIE tools to determine the global minimum of the error criterion for each experiment. Table 3.3 presents the paired values of  $E_{a_{des}}$  and  $\ln(k^{\circ}_{des})$  corresponding to the global minimum for each experiment.

Table 3.3. Paired values of  $E_{a_{des}}$  and  $\ln(k^{\circ}_{des})$  corresponding to the global minimum for each experiment.

	Temperature ramp rate (K min <sup>-1</sup> )	$E_{a_{des}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\ln(k^{\circ}_{des})$	$k^{\circ}_{des}$ (m s <sup>-1</sup> )
Experiment 1 (RR1)	10	240 ± 10	16.5 ± 1.5	1.5 × 10 <sup>7</sup>
Experiment 2 (RR2)	7	320 ± 5	25 ± 1.5	7.2 × 10 <sup>10</sup>
Experiment 3 (RR3)	7	285 ± 5	22.2 ± 1	4.4 × 10 <sup>9</sup>
Experiment 4 (RR4)	3	330 ± 5	25.9 ± 1	1.8 × 10 <sup>11</sup>
Experiment 5 (RR5)	3	300 ± 5	23.8 ± 1.5	2.2 × 10 <sup>10</sup>

It appears that there is a large difference of optimized values for the 10 K min<sup>-1</sup> ramp experiment and the first 3 K min<sup>-1</sup> ramp one.

This final set of optimized values ( $E_{a_{des}} = 290$  kJ mol<sup>-1</sup> and  $k^{\circ}_{des} = 9.7 \times 10^9$  m s<sup>-1</sup>) was then used to simulate the five TDS experiments and injected in the FE code. Figure 3.16 compares the TDS desorption curves, simulated with these recombination kinetic constants (in red dot line) with experimental data (in blue continuous line), for all the investigated ramp rates.

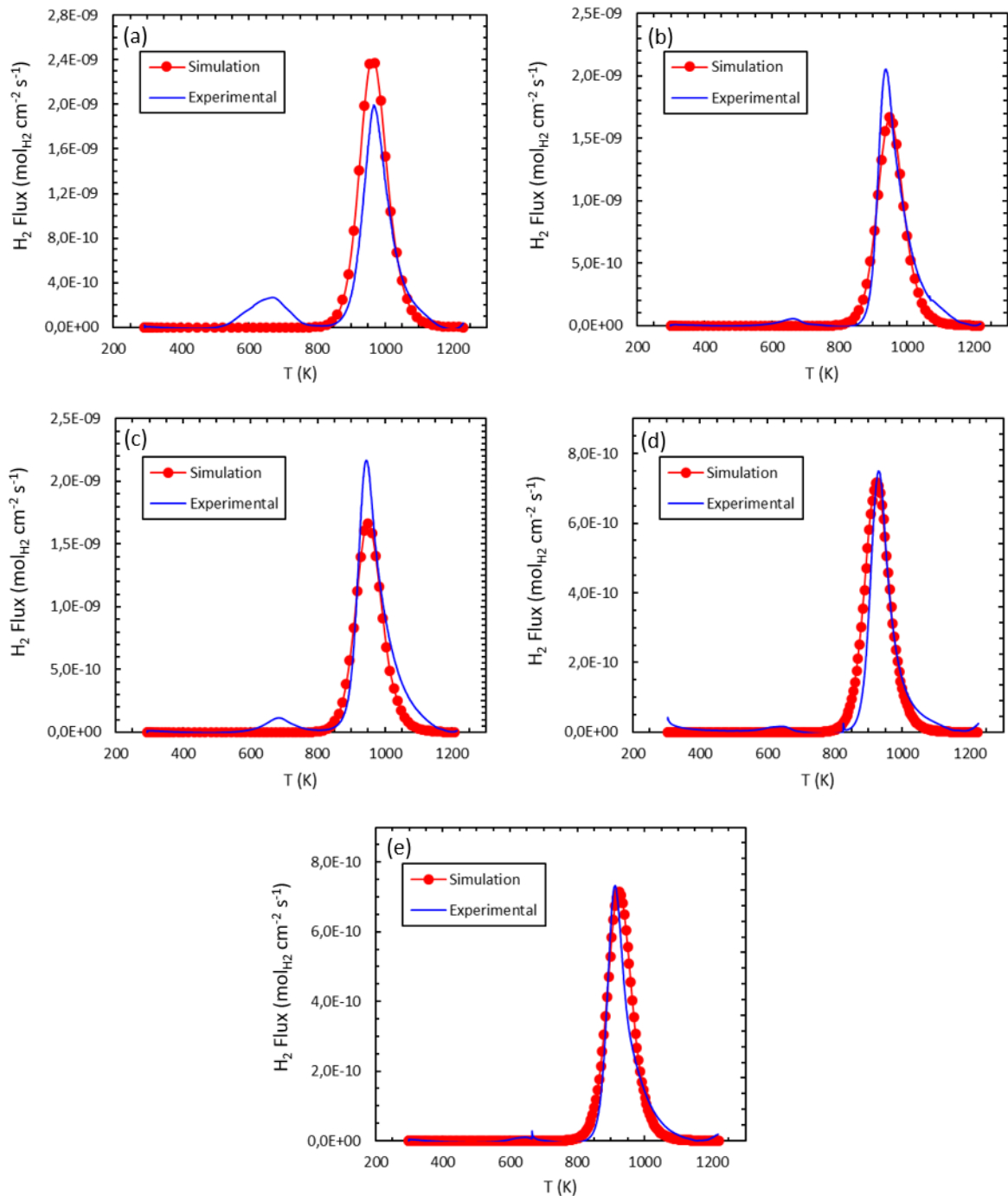


Figure 3.16. Comparison between simulated with the paired values  $E_{\text{des}} = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $k^{\circ}_{\text{des}} = 9.7 \times 10^9 \text{ m s}^{-1}$  (red dots) and experimental (blue line)  $\text{H}_2$  desorption flux obtained by FE calculations (Cast3M code) and TDS for different temperature ramps: (a)  $10 \text{ K min}^{-1}$ ; (b)  $7 \text{ K min}^{-1}$  - first experiment; (c)  $7 \text{ K min}^{-1}$  - second experiment; (d)  $3 \text{ K min}^{-1}$  - first experiment; (e)  $3 \text{ K min}^{-1}$  - second experiment.

The good agreement, in terms of shape, peak position and peak FWHM, between experimental data and simulation using this set of recombination kinetic constants, whatever the experiment or the temperature ramp chosen, shows the reliability of the determined  $\{E_{\text{des}}; \ln(k^{\circ}_{\text{des}})\}$  pair values and the robustness of the method used.

In the literature, Baskes studied the hydrogen desorption kinetics from pure zirconium [169]. Table 3.4 compares the desorption flux  $\varphi_{H_2}$  calculated in the present study with those determined by Baskes [169]. The desorption fluxes in this study are calculated with Eq.3.11. ( $E_{des} = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $k_{des}^0 = 9.74 \times 10^9 \text{ m s}^{-1}$ ). Table 3.4 shows the desorption flux at 773 K, 873 K and 973 K for  $C_H^{init} = 156 \text{ mol m}^{-3}$  and a Zy4 thickness equal to 180  $\mu\text{m}$ .

Table 3.4. Comparison with the literature of the hydrogen desorption flux  $\varphi_{H_2}$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

	Present study	Baskes [169]
773 K	$5.5 \times 10^{-9}$	$7.3 \times 10^{-6}$
873 K	$1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-4}$
973 K	$1.1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$

Values presented in Table 3.4 show that the hydrogen desorption fluxes from Baskes' modelling are very different from those of our study (1 to 3 orders of magnitude). This difference is however lower at high temperature (i. e. 973 K). It is mainly due to the fact that our apparent activation energy of desorption process ( $\sim 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) is much higher than the one used in Baskes' modelling ( $\sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). In Baskes's approach, the energy paths of hydrogen to pass from the bulk metal to the desorbed state as a diatomic molecule are only based on thermodynamic considerations in terms of dissolution enthalpy in the metal (from free  $H_2$  to solute H in the metal) and diffusion enthalpy in the metal lattice. Wilde's works [170], based on combined flash TDS and NRA measurements, show that desorption from the metal, e.g. Ti in [170], is by far more complex and includes additional energetically favored steps (leading the H atoms in metastable energy levels lower and lower from bulk to surface) for hydrogen to pass from the lattice to subsurface sites, then to surface sites. In such description proposed by Wilde et al., the energy barrier to overcome desorption (and surface molecular recombination) may be much higher than usually proposed based only on dissolution enthalpy considerations, modulated by diffusion enthalpy.

#### IV.4.5 Challenging the model

In order to challenge our hydrogen desorption model, two additional TDS experiments were conducted following a more complex thermal history. A specific TDS procedure was adopted, including several isothermal plateau. Between each isothermal plateau, a  $10 \text{ K min}^{-1}$  heating rate was applied. At the beginning of each experiment, an one-hour thermal treatment at 773 K was done in order to minimize the influence of the oxide scale formation due to the oxidation process involving chamber residual water described earlier in the paper; the specimen was then cooled down to room temperature in the vacuum chamber before pursuing the TDS experiment. The selected isothermal plateaus were: 773 K (15 min), 823 K (30 min), 853 K (1h) and 873 K (1h). The first quick step



at 773 K enabled to check the cleanliness of the chamber and the occurrence of possible oxidation phenomena due to still-remaining water.

Figure 3.17 shows the experimental hydrogen desorption thermograms (black squares) obtained on an as-prepared not pre-oxidized Zy4 sheet (see section 2.1) following this dedicated TDS procedure. Results of FE simulations using a 24 wt. ppm hydrogen concentration and the paired values  $E_{a_{des}} = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $k^{\circ}_{des} = 9.7 \times 10^9 \text{ m s}^{-1}$  and obtained by injecting directly in the code (Cast3M) the real temperature ramps applied to the specimen are shown in Figure 3.17 in red circles.

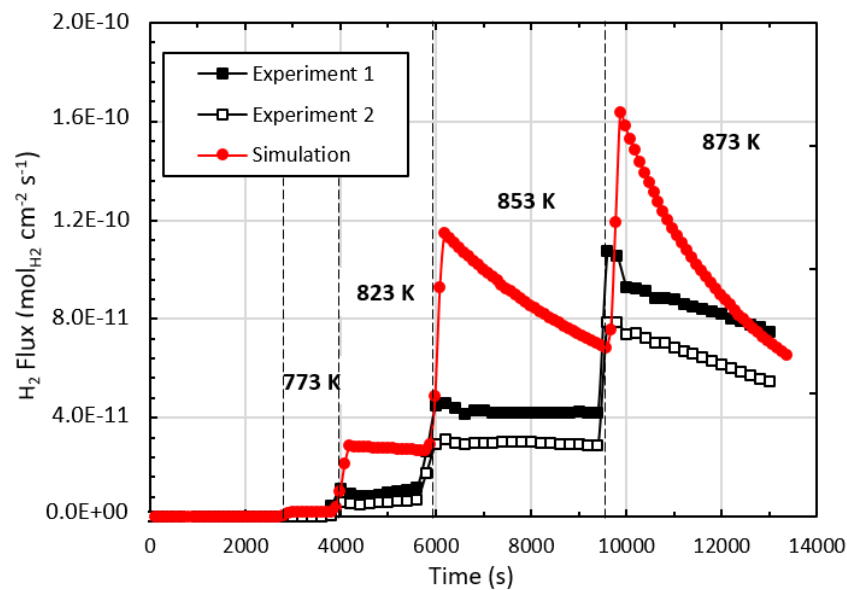


Figure 3.17. Comparison between simulated (red circles) and experimental (black squares)  $H_2$  flux obtained by FE (Cast3M model) with the paired values  $E_{a_{des}} = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $k^{\circ}_{des} = 9.7 \times 10^9 \text{ m s}^{-1}$  and TDS.

Simulation is very different from the experimental thermograms. This discrepancy can be due to either the uncertainties of the kinetic constant parameters ( $E_{a_{des}}$ ,  $k^{\circ}_{des}$ ) or the initial hydrogen concentration within the material.

The initial hydrogen concentration was thus determined by the inert-gas melting extraction technique (using thermal conductivity in a Galileo G8 from Bruker) on a set of 10 specimens: the average concentration measured was  $25 \pm 5 \text{ wt.ppm}$  (dispersion was attributed to sampling and not to error of the technique). The initial homogeneously distributed concentration of hydrogen in the Zy4 sheet was taken as an adjustment parameter (due to the potential variability of hydrogen distribution along the Zy4 sheet) and tested in the [20; 30] wt.ppm range. Since  $k^{\circ}_{des}$  is independent of the initial hydrogen concentration unlike  $k_{des}$ , the concentration variation causes a modification of the pre-exponential factor  $k^{\circ}_{des}$  (cf. Eq.3.12). We also noticed that, except for the  $10 \text{ K min}^{-1}$  ramp rate, the average activation energy is closer to  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Simulations were carried out with this higher value than the previous solve ( $290 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). As observed in Figure 3.18, better adjustments were obtained for 24 wt.ppm of hydrogen and  $k^{\circ}_{des} = \exp(23) \text{ m s}^{-1}$  (empty green circles) and for 30 wt.ppm of hydrogen and  $k^{\circ}_{des} = \exp(23.23) \text{ m s}^{-1}$  (full red circles).

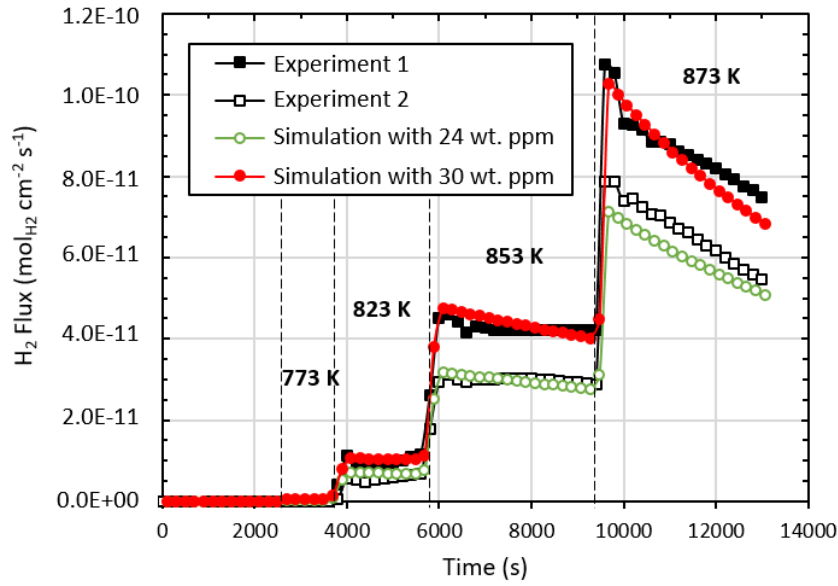


Figure 3.18. Comparison between simulated (red circles) and experimental (black squares) H<sub>2</sub> flux obtained by FE (Cast3M model) with the paired values  $E_{a_{des}} = 300 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $k'_{des} = \exp(23) \text{ m s}^{-1}$  for 24 wt. ppm and  $\exp(23.23) \text{ m s}^{-1}$  for 30 wt. ppm and TDS, respectively.

A global good agreement is found between simulation and experiments, giving more credit to the model proposed (bulk diffusion but surface recombination kinetically-controlled desorption rate), the values obtained – and thus the methodology to assess them – as well as the way to solve it by finite elements.

## V CONCLUSION

The hydrogen desorption process from an unoxidized Zircaloy-4 specimen has been evaluated through thermal desorption spectrometry tests and by using modelling programmed with Cast3M code and URANIE optimization tool. The results of these investigations are consistent with the following conclusions:

1. The hydrogen desorption kinetics from the metal is limited by the surface recombination  $2\text{H}_{ads} \rightarrow \text{H}_2$ . The surface reaction is a second-order equation (Eq.3.10).
2. By coupling the Cast3M code with URANIE optimization platform, it is possible to optimize the error between the experimental spectra and the simulated ones and finally get the best-fitted setting of the kinetic constant  $k'_{des}$ , of the surface recombination step, which is expressed as follows (Eq.3.17) :

$$k'_{des} = 3 \times 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{2.90 \times 10^5}{RT}\right) \quad (\text{m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.17})$$

The impact of the presence of a significant oxide scale (pre-oxidized specimen) on desorption kinetics (barrier effect, recombination kinetics, rate-limiting step, etc.) will be studied later in future works. The integration of the oxide scale effect is also planned in our hydrogen desorption model (Cast3M) to determine the new rate limiting step for the complete system, more representative to “reality”.

This study illustrates the fact that interfacial reactions may be rate limiting even in the absence of oxide layer. This is a positive statement for safety considerations. Another important outcome of the present work is that researchers dealing with hydrogen permeation or desorption under the form of gas phase, who generally consider *a priori* the system in the frame of a diffusion rate limited problem, should be very careful and verify that such assumption remains valid and applicable to the studied system.

## VI ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank CEA for funding this research and FRAMATOME for supplying the studied material.

### 3.2.2 Propagation d'incertitude sur la constante de désorption $k_{des}$ du Zircaloy-4

Les objectifs de cette partie complémentaire à l'article précédent sont d'évaluer l'influence de l'incertitude de l'énergie d'activation de la désorption sur la cinétique de désorption de l'hydrogène et d'estimer son impact sur la constante de désorption de l'hydrogène du Zircaloy-4 ( $k_{des}$ ). Le couplage Cast3M et URANIE a permis de déterminer la constante de désorption de l'hydrogène d'élaboration du Zircaloy-4 ( $k'_{des}$ ) en optimisant les valeurs des paramètres sur plusieurs essais de thermodésorption réalisés à différentes rampes de température. Comme présenté dans l'article précédemment, les valeurs de ces paramètres optimisés sont de  $3 \cdot 10^7 \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour le facteur pré-exponentiel ( $k'^0_{des}$ ) et  $290 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour l'énergie d'activation ( $Ea_{des}$ ). Concernant les essais en rampe de température, la Figure 3.16 montre une bonne cohérence entre les expériences et les simulations en termes de forme, de position et de largeur à mi-hauteur du pic de désorption. L'incertitude sur l'énergie d'activation a été évaluée graphiquement à  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  sur la Figure 3.15. La Figure 3.19 compare les flux expérimentaux de désorption de l'hydrogène obtenus par TDS et les flux simulés par éléments finis pour l'ensemble des rampes de température en faisant varier l'énergie d'activation dans sa gamme d'incertitude de  $280$  à  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$  à facteur pré-exponentiel constant égal à  $3 \cdot 10^7 \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Plus l'énergie d'activation sera faible, plus le pic de désorption de l'hydrogène sera décalé vers les basses températures et inversement pour des énergies d'activation plus importantes. D'après la Figure 3.19, la simulation pourrait être améliorée en considérant non plus une concentration en hydrogène initiale de  $156 \text{ mol m}^{-3}$  pour l'ensemble des échantillons mais la concentration réelle déduite des flux de désorption.

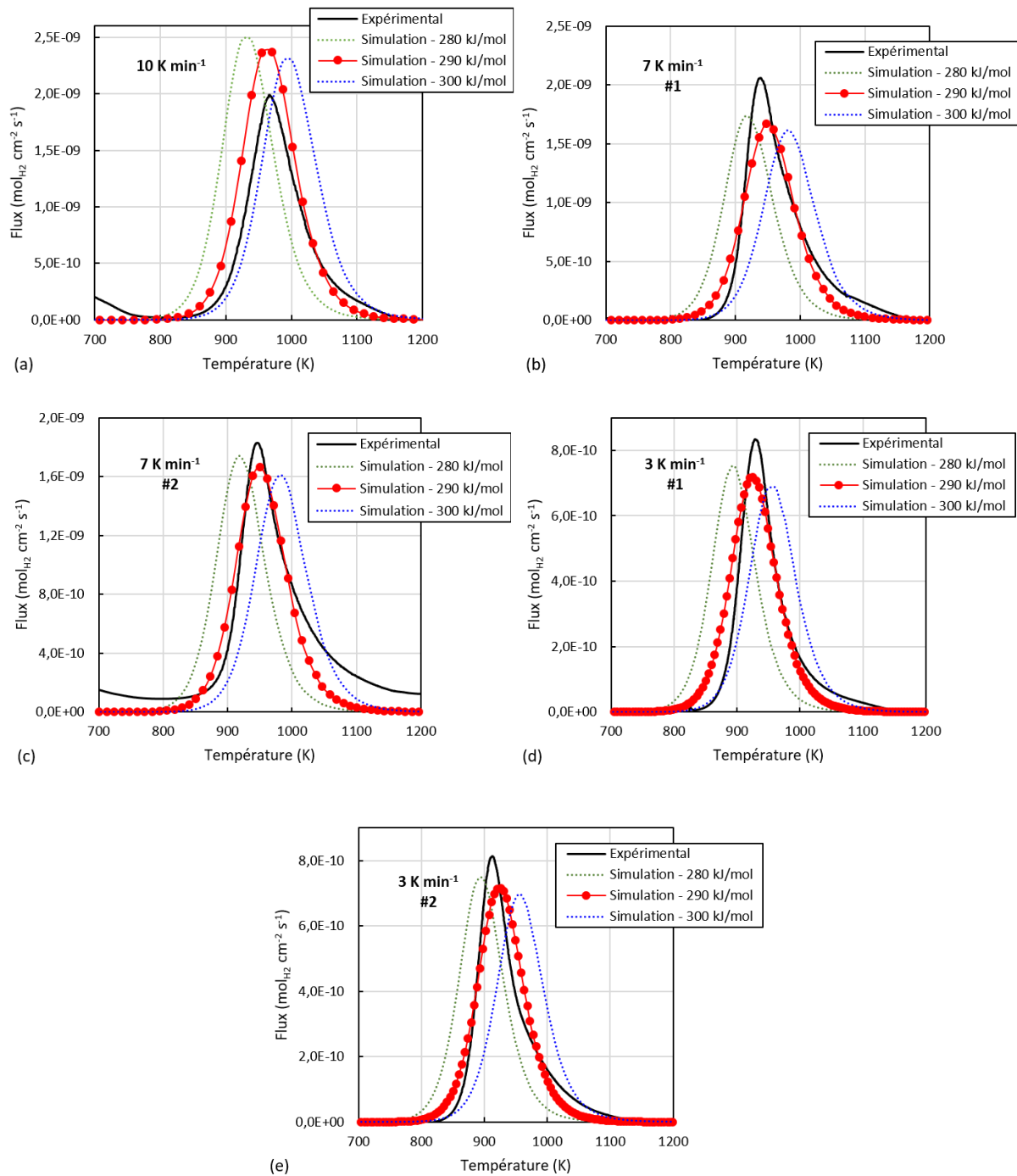


Figure 3.19. Comparaison entre des flux expérimentaux de désorption de l'hydrogène (courbes noires) obtenus par TDS sur des échantillons de Zircaloy-4 et les flux simulés avec  $E_{a_{\text{des}}}$  égal à 280  $\text{kJ mol}^{-1}$  (pointillés verts), 290  $\text{kJ mol}^{-1}$  (points rouges) et 300  $\text{kJ mol}^{-1}$  (pointillés bleus) et  $k_{\text{des}}^0 = 9,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour différentes températures rampes: (a)  $10 \text{ K min}^{-1}$ ; (b)  $7 \text{ K min}^{-1}$  - première expérience; (c)  $7 \text{ K min}^{-1}$  - deuxième expérience; (d)  $3 \text{ K min}^{-1}$  - première expérience; (e)  $3 \text{ K min}^{-1}$  - deuxième expérience.

On constate sur la Figure 3.19 qu'à facteur pré-exponentielle constant, qu'une variation de 10  $\text{kJ mol}^{-1}$  influe énormément sur la position de la courbe de désorption, quelles que soient l'expérience ou la rampe de température étudiée, suggérant que ces 10  $\text{kJ mol}^{-1}$  d'incertitude seraient trop élevés. Cependant, comme décrit

dans l'article, la recherche du critère d'erreur global RESULTAT a mis en évidence une vallée de minima qui a révélé une relation entre le facteur pré-exponentiel ( $k_{des}^0$ ) et l'énergie d'activation ( $Ea_{des}$ ) (cf. Figure 3.14). Le facteur pré-exponentiel s'exprime en effet comme une fonction de l'énergie d'activation selon l'Eq.3.18.

$$k_{des}^0 = \exp(1,32 \cdot 10^{-4} * Ea_{des} - 15,3) \quad (\text{m s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.18})$$

Ainsi, la Figure 3.20 compare les flux expérimentaux de désorption de l'hydrogène obtenus par TDS et les flux simulés par éléments finis en faisant varier l'énergie d'activation sur son domaine d'incertitude, le facteur pré-exponentiel n'étant dans ce cas plus constant. L'incertitude de  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  sur l'énergie d'activation n'engendre alors que des modifications marginales sur la cinétique de désorption calculée de l'hydrogène du Zircaloy-4.

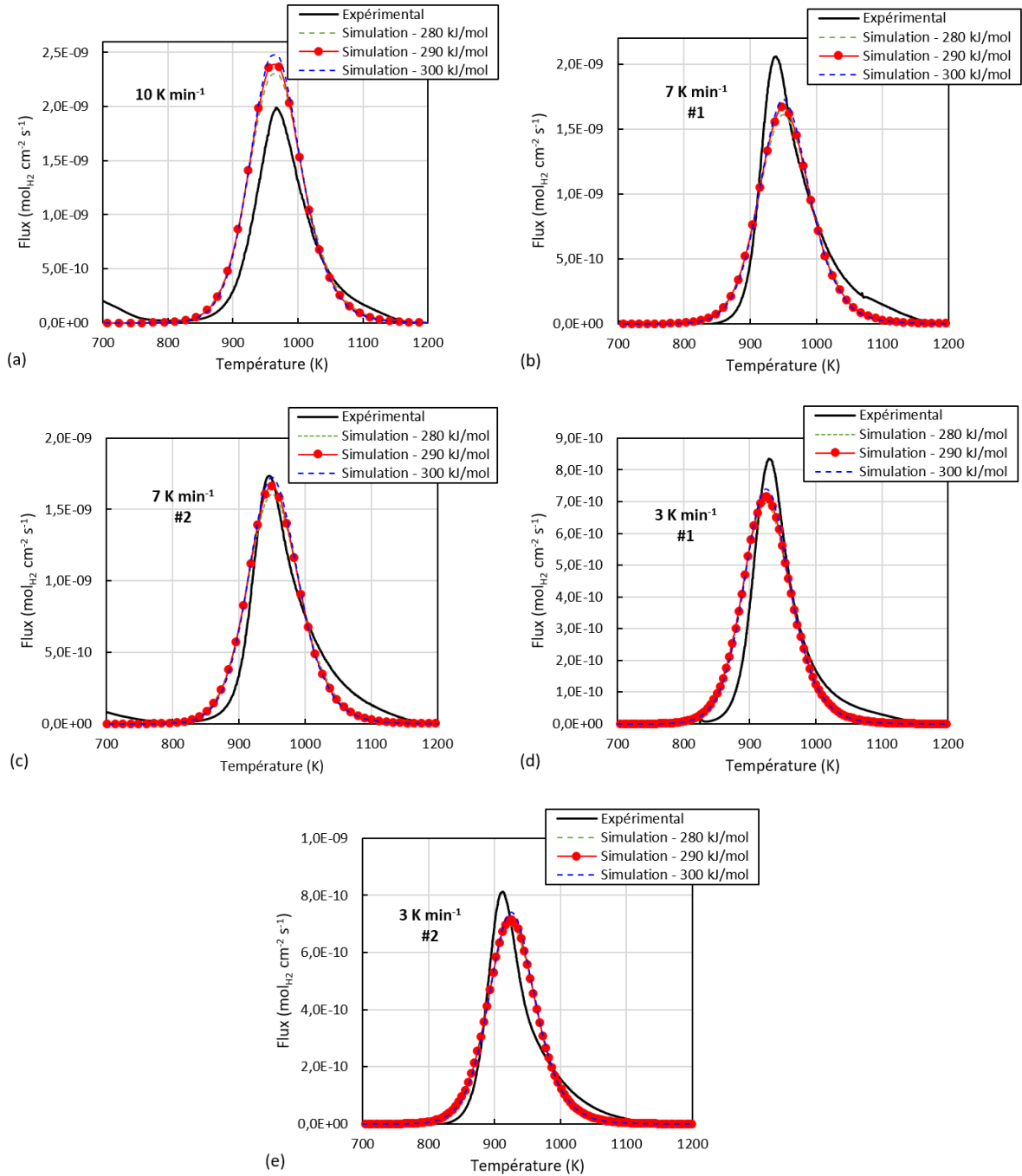


Figure 3.20. Comparaison entre des flux expérimentaux de désorption de l'hydrogène (courbes noires) obtenus par TDS sur des échantillons de Zircaloy-4 et les flux simulés avec  $Ea_{des}$  égal à 280 kJ mol<sup>-1</sup> (pointillés verts), 290 kJ mol<sup>-1</sup> (points rouges) et 300 kJ mol<sup>-1</sup> (pointillés bleus) et  $k_{des}^0 = \exp(1,32 \cdot 10^{-4} * Ea_{des} - 15,3)$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> pour différentes températures rampes: (a) 10 K min<sup>-1</sup>; (b) 7 K min<sup>-1</sup> - première expérience; (c) 7 K min<sup>-1</sup> - deuxième expérience; (d) 3 K min<sup>-1</sup> - première expérience; (e) 3 K min<sup>-1</sup> - deuxième expérience.

La constante de désorption  $k_{des}$  suit ainsi la loi de type Arrhenius suivante (Eq.3.19) :

$$k_{des} = k_{des}^0 \exp\left(-\frac{Ea_{des}}{RT}\right) = \exp(1,32 \cdot 10^{-4} * Ea_{des} - 15,3) \exp\left(-\frac{Ea_{des}}{RT}\right) \quad (\text{Eq.3.19})$$

L'incertitude  $\Delta k_{des}$  peut alors être calculée à partir des dérivées partielles de  $k_{des}$  par rapport à  $Ea_{des}$  et à la température comme exprimée en Eq.3.20.

$$\Delta k_{des} = \left(1,32 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{RT}\right) \exp\left(\left(1,32 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{RT}\right) Ea_{des} - 15,3\right) \Delta Ea_{des} + \frac{Ea_{des}}{RT^2} \exp\left(\left(1,32 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{RT}\right) Ea_{des} - 15,3\right) \Delta T \quad (\text{Eq.3.20})$$

En considérant une énergie d'activation de 290 000 J mol<sup>-1</sup> avec une incertitude de 10 000 J mol<sup>-1</sup> et d'une incertitude sur la température de 1 K et 5 K, la constante de désorption  $k_{des}$  est représentée en fonction de la température (croix noir) avec son incertitude (barre rouge ou bleue, pour 1 K ou 5 K d'incertitude sur la température, respectivement) sur la Figure 3.21.

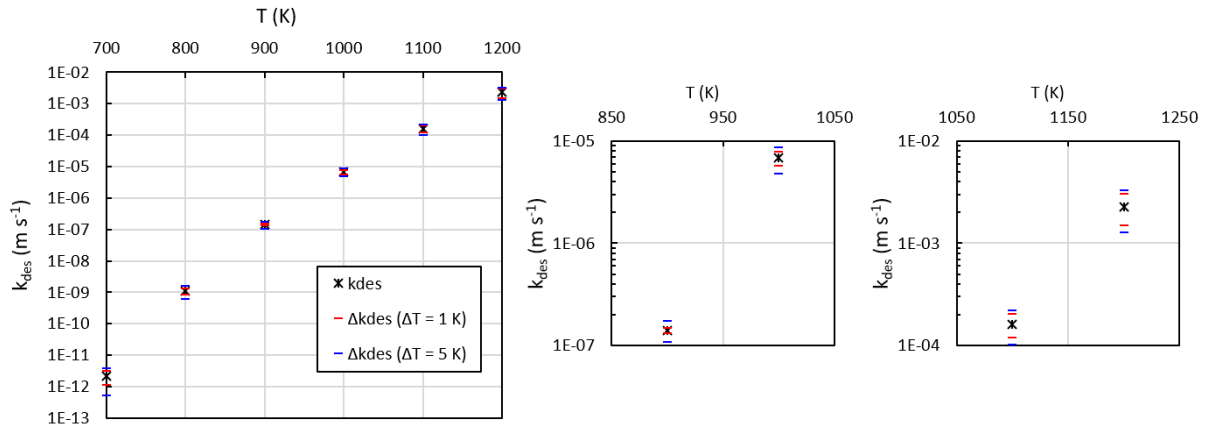


Figure 3.21. Evolution de la constante de désorption  $k_{des}$  et son incertitude, en fonction de la température avec une incertitude de mesure de 1 K (rouge) et 5 K (bleu) sur la température.

La Figure 3.21 révèle une faible incertitude de la constante de désorption à la température où le flux de désorption est maximum, *i.e.* autour de 900 K. Le rapport  $\Delta k_{des}/k_{des}$  est à 900 K de 6 % pour une incertitude de la température de 1 K et de 23 % pour une incertitude de la température de 5 K. Pour des températures où le flux de désorption est le plus faible, l'incertitude  $\Delta k_{des}$  devient de plus en plus importante. Par exemple pour une incertitude de la température de 1 K, à 700 K,  $\Delta k_{des}/k_{des}$  atteint 47 % et à 1200 K, 34 %.

Le flux de désorption de l'hydrogène d'élaboration du Zirclaoy-4 ( $\varphi_{H_2}$ ) s'exprime *in fine* selon Eq.3.21 avec une énergie d'activation  $Ea_{des} = 290 \pm 10$  kJ mol<sup>-1</sup> :

$$\varphi_{H_2} = 7,26 \cdot 10^{-10} \exp\left(Ea_{des} \left(1,32 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{RT}\right)\right) (C_{H_i})^2 \quad (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.21})$$



### 3.2.3 Article 2 : Cinétique de désorption de l'hydrogène des alliages zirconium-niobium

#### **Kinetics of hydrogen desorption from zirconium-niobium alloys: effect of the precipitates**

C. Juillet<sup>(1)</sup>, M. Tupin<sup>(2)</sup>, F. Martin<sup>(1)</sup>, Q. Auzoux<sup>(1)</sup>, C. Berthier<sup>(3)</sup>, F. Gaudier<sup>(4)</sup>, T. Guilbert<sup>(5)</sup>, C. Toffolon<sup>(5)</sup>

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

*(2) Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etude des Matériaux Irradiés, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

*(3) Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etude Mécaniques et Thermiques, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

*(4) Université Paris-Saclay, CEA, Service de Thermohydraulique et de Mécanique des Fluides, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

*(5) Université Paris-Saclay, CEA, Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

**Keywords:** Hydrogen; Desorption kinetics; Precipitates; Thermal desorption mass spectrometry; Zr-Nb alloys

#### I ABSTRACT

This study aims at identifying and quantifying the rate-limiting steps of the hydrogen desorption process from unoxidized M5<sub>Framatome</sub> alloy. Gaseous deuterium charging, Thermal Desorption Spectrometry (TDS), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and finite elements simulations of TDS results reveal that hydrogen desorption kinetics from the metal is limited by the surface molecular recombination (similarly to Zircaloy-4) and that part of the hydrogen originated from the elaboration process of M5<sub>Framatome</sub> and Zr-2.5%Nb is trapped by the Nb-rich precipitates. In the studied conditions and regarding M5<sub>Framatome</sub>, the desorption flux corresponding to this initially trapped hydrogen reaches its maximum after the total dissolution of the precipitates, which releases hydrogen into solid solution. The kinetic constant corresponding to surface recombination identified on M5<sub>Framatome</sub> was identical to the one previously determined on Zircaloy-4.

#### II INTRODUCTION

Zirconium-based alloys are widely used as nuclear fuel rod cladding material in pressurized water reactor (PWR) owing to their low capture cross section of thermal neutrons and good mechanical properties. Among them, M5<sub>Framatome</sub> alloy (Zr-1%Nb) developed and licensed by Framatome (so-called M5 here-after) proved to have a

better corrosion resistance and a much lower hydrogen uptake than Zircaloy alloys under normal operating conditions in PWRs [4,117].

The hydrogen contained within the claddings has three possible origins: (i) elaboration process, (ii) corrosion in primary water, both dealing with protium species, and finally (iii) ternary fission products as tritium species. During the elaboration process, a small hydrogen amount is absorbed into the metal leading to an initial hydrogen concentration of around 0.0025 wt.% [196]. Under normal operating conditions in PWRs, the external surface of zirconium alloy fuel cladding is exposed to primary water and continuously oxidized, process during which the cladding absorbs a fraction of the hydrogen atoms produced by water reduction. This fraction is itself partitioned between the metal and the oxide layer, in different proportions according to the affinity and transport properties of hydrogen in each solid phase (in terms of solubility and diffusivity). In the fuel rod, ternary fission occurring within the uranium oxide fuel leads to the formation of tritium, part of which can then be absorbed and potentially diffuse through the cladding. During drying, transport, reprocessing or storage of used nuclear fuels, hydrogen and tritium may desorb from the cladding, which implies safety concerns. A closer understanding of hydrogen/tritium transport phenomena is a keystone for a better estimation of hydrogen/tritium potential release.

As already exposed in reference [197], the hydrogen release from the alloy can be decomposed into five elementary steps:

1. Hydrogen diffusion via interstitial sites through the alloy towards the metal/oxide interface [2];
2. Integration into the oxide lattice by crossing the metal/oxide interface;
3. Diffusion through the oxide towards the subsurface;
4. Passing from subsurface sites to surface sites as adsorbed species;
5. Final recombination into dihydrogen molecules and desorption from the oxide surface.

In previous studies [197,198], we studied the hydrogen desorption from a Zircaloy-4 (referred to as Zy4 thereafter) sheet. The only source of hydrogen considered in that case was internal hydrogen coming from the material elaboration process. We showed that hydrogen desorption kinetics from the unoxidized alloy was limited by its molecular recombination reaction on the surface. By coupling modelling programmed by finite elements (FE) with Cast3M code [176] and URANIE optimization tool [177], we quantified the desorption rate constant  $k'_{des}$  with an activation energy and a pre-exponential factor equal to  $290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $3 \times 10^7 \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectively. The use of Zy4 in PWRs is decreasing as more advanced alloys are supplanting it. It is therefore crucial to study also the release process of hydrogen and tritium from more recent cladding materials such as M5 alloy.

Zy4 and M5 have both an  $\alpha$ -Zr hexagonal compact structure. The diffusion coefficients of hydrogen in these alloys are very close as for other pure  $\alpha$ -structured zirconium alloys [31,43,71,140,143–145,147,160,178]. The major differences between Zy4 and M5 lay in their global chemical composition and their Secondary Phase Particles (SPPs) nature and distribution. Most alloying elements included in zirconium alloys have indeed a low solubility

in  $\alpha$ -Zr (hcp) matrix [199]. Alloying elements in Zy4 are mainly tin, iron and chromium, the last two forming inter and intra-granular Laves phases,  $Zr(Fe,Cr)_2$  [8,9]. The M5 alloy contains mainly 1 wt.% of niobium instead of tin. Two types of precipitates in this alloy are observed Laves phases  $Zr(Nb,Fe)_2$  and  $\beta$ -(Zr,Nb) precipitates, the latter containing about 85 wt.% of niobium [14].

The potential role of such SPPs in hydrogen transport (diffusion and trapping) in the alloy may be questioned. Following Density Functional theory simulations by Burr *et al.* [148,149], the intermetallic precipitates  $ZrFe_2$  and  $ZrCr_2$  are not able to trap hydrogen whereas, niobium-containing precipitates such as  $ZrNb_2$  would. Calculated solution enthalpy for an interstitial hydrogen atom in  $\beta$ -Nb was similar to that in  $\alpha$ -Zr. The niobium-rich precipitates could thus modify the hydrogen distribution, transport or desorption kinetics. The main investigation technique used to monitor hydrogen desorption is Thermal Desorption Spectrometry (TDS) [136,179,197,198], for which a temperature ramp is applied to the specimen, typically between 293 and 1273 K. In this temperature range, many phase transformations may occur (starting with the  $\alpha/\beta$  phase transformation) that could interfere with hydrogen desorption and affect the signal analysis.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) studies were carried out by Toffolon [20,21] in order to investigate the phase transformation kinetics of SPPs for both alloys. The heating rate was  $5 \text{ K min}^{-1}$  and revealed that the SPPs dissolution occurred at lower temperature for the zirconium-niobium alloys (about 923 – 973 K for M5 alloy [20] and between 873 K and 1033 K for quaternary alloys Zr-Nb-Sn-Fe [21]) than for Zy4 alloy (around 1073 K [21]). Using also DSC experiments, Forgeron *et al.* [22] showed that the allotropic transformation from  $\alpha$ -Zr (hcp) to  $\beta$ -Zr (bcc) phase happened at higher temperature (1023 K and 1083 K for M5 and Zy4, respectively) at the thermodynamic equilibrium.

This study is aimed at identifying the rate limiting step of the hydrogen desorption kinetics from unoxidized M5 specimens, quantifying the desorption rate constant and studying the SPPs influence on the hydrogen desorption. To reach these goals, the TDS technique was extensively used to measure hydrogen desorption kinetics. It was associated with High Sensitivity Differential Scanning Calorimetry measures (HS-DSC). HS-DSC study enabled to determine the various microstructural evolutions during a temperature ramp typical of a TDS analysis. Finite elements using the Cast3M code [176,197] coupled with URANIE optimization tool [177] were used to analyze these data and extract the most probable values for the different kinetic constants involved in the hydrogen desorption rate-limiting step. Ultimately, the desorption processes between M5 and Zy4 are compared and discussed. In order to investigate the potential difference in the desorption process of the hydrogen originated from the elaboration process and the hydrogen absorbed after the elaboration, two different kinds of specimens were used: uncharged samples and deuterium charged samples. Please note that the results and discussion regarding the deuterium charged specimens are presented only in section 4.6. The other following sections refer to uncharged specimens containing hydrogen that originated from the elaboration process exclusively.

### III EXPERIMENTAL PROCEDURE

#### III.1 Material and specimen preparation

0.45 mm-thick sheets of recrystallized M5 and Zr-2.5Nb alloys were used. They were supplied by Framatome and ATI™, respectively. The chemical composition of the alloys used in this study is given in Table 3.5. For the M5 alloy, the hydrogen concentration was measured by the inert-gas melting extraction technique (using thermal conductivity in a Galileo G8, Bruker GmbH) on a set of 10 specimens. The average initial concentration was about  $104 \pm 20 \text{ mol m}^{-3}$ . Before TDS experiments, the specimens ( $1 \text{ cm}^2$ ) were ground with SiC paper and submitted to a final polishing with  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  diamond paste. The final sample thickness was around 0.35 mm. Specimens were rinsed in deionized water then cleaned in acetone-ethanol solution and dried in air.

Table 3.5. Chemical composition of the M5 and Zr-2.5Nb alloys used in the present study.

Alloying elements	Nb wt.%	O wtpm	Fe wtpm	H wtpm	Zr
M5	1	1400	400	13 – 19	Bal.
Zr-2.5Nb	2.5	1100	1200	10	Bal.

#### III.2 Thermal Desorption Spectrometry

The desorption kinetics of hydrogen was measured by Thermal Desorption Spectrometry (TDS). TDS set-up used in this study, developed at CEA, is made of a quartz tube under vacuum ( $10^{-6} - 10^{-7} \text{ mbar}$ ) wherein the specimen is inserted, surrounded by a cylindrical furnace and coupled to a quadrupole mass spectrometer (Transceptor 100-M INFICON™). By imposing a temperature ramp up to 1273 K, the specimen is heated up. Desorbed species are then ionized, separated, detected and counted by the mass spectrometer. Hydrogen species are quantified thanks to the  $\text{H}_2$  calibration previously realized. The hydrogen amount desorbed from the specimen during the TDS experiment was estimated by integrating the calibrated signal as a function of time during the experiment.

#### III.3 High sensitivity calorimetry

Calorimetry experiments were carried out using a Setaram Multi HTC high-temperature high-sensitivity calorimeter in order to follow the phase transition during the heating. This technique measures a heat flow between a sample and an inert reference during a thermal cycle. Experiments were conducted under inert gas (pure argon or helium) at a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Microstructural changes such as the allotropic phases transformations ( $\alpha \rightarrow \beta$ ), and the phenomena of secondary phases precipitation/dissolution (intermetallic,  $\beta$ -Nb precipitates) undergone by the sample during this cycle were deduced from the obtained data.

### III.4 Gaseous deuterium charging

For gaseous deuterium charging, each specimen was inserted in a quartz tube (200 mL). A heat treatment at 873 K during 1 h under vacuum ( $10^{-4}$  mbar) was first carried out in order to dissolve the native oxide layer. Deuterium gas was then injected into the tube at room temperature in amounts corresponding to – once absorbed – 50 wtppm equivalent hydrogen in the alloy (*i.e.* 100 wtppm of deuterium). Deuterium charging lasted 1 h at 873 K. During subsequent cooling, deuterium precipitates as zirconium hydrides (deuterides) [28,30,31,34]. According to Kearns' investigations on hydride dissolution in Zy4 [29], for such a hydrogen concentration, the formed hydrides will dissolve quickly and at relatively low temperature (below 573 K) during the TDS temperature ramp.

## IV RESULTS AND DISCUSSION

### IV.1 Thermal desorption spectrometry experiments

Figure 3.22 compares the hydrogen desorption flux obtained on M5 specimens and Zy4 samples [197,198] for two temperature ramp rates,  $10 \text{ K min}^{-1}$  and  $7 \text{ K min}^{-1}$ , respectively. The temperature for TDS experiments varies in the range from 293 K to 1273 K.

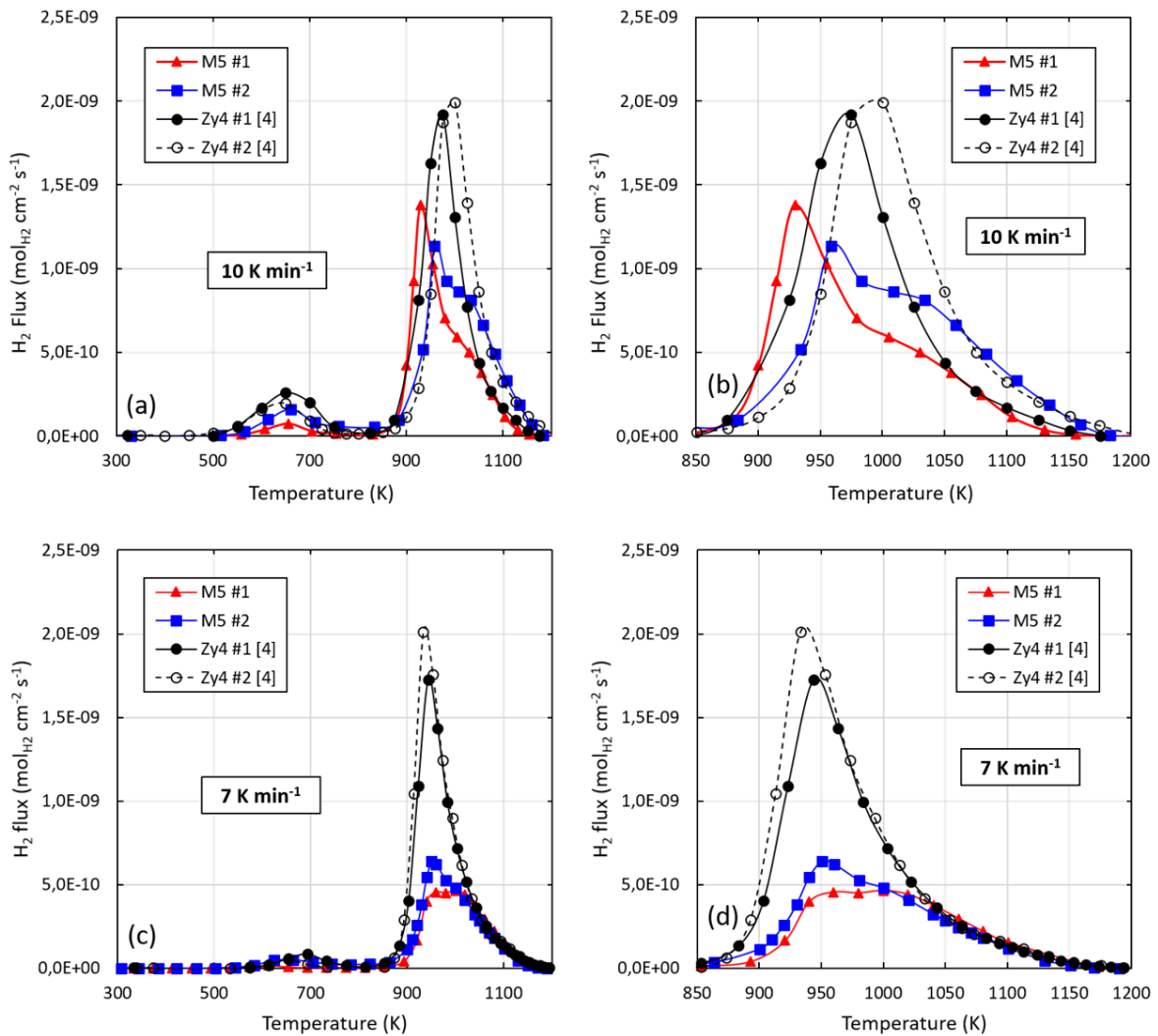


Figure 3.22. Comparison of the H<sub>2</sub> fluxes measured by TDS during a temperature ramp at: (a – b) 10 K min<sup>-1</sup> and (c – d) 7 K min<sup>-1</sup> on two as-prepared M5 samples (red triangles and blue squares) and Zy4 alloy [197] (full and empty black circles).

TDS curves corresponding to the experiments on M5 samples (red triangles and blue squares curves) show three hydrogen desorption peaks (one little peak around 650 K and a main peak around 950 K with a shoulder at higher temperature). Thermograms corresponding to Zy4 samples (black circles) only present two peaks (one little peak around 650 K and a main peak around 950 K without any shoulder). This likely suggests that the first two peaks (650 K and 950 K) would result from the same two desorption mechanisms for both M5 and Zy4.

Hydrogen released at around 650 K (first TDS peak) is a product of the residual water reduction present in the quartz device [197]. A rough estimation of the oxide layer thickness formed during the temperature ramp up to 773 K was obtained by integrating the first hydrogen desorption peak and neglecting the hydrogen absorption [197]: around  $10 \pm 5$  nanometers. At room temperature, a native oxide layer (a few nanometers) forms on the surface of zirconium alloys owing to the high affinity of zirconium for oxygen and its low redox potential [1,70,71]. This thin oxide layer may block or reduce hydrogen release from the alloy, by acting as a diffusion barrier [121].

During TDS experiments, at temperatures around 750 K the specimens are consequently covered by an oxide layer of approximately 20 nm (native oxide plus oxide formed during experiment), which eventually turns out to dissolve into the alloy when temperature rises [197]. This oxide layer dissolution during the TDS temperature ramp was evaluated by simulation of oxygen diffusion in the M5 alloy and is presented in section 4.2.

For Zy4 alloy, the second desorption peak was assigned to the desorption of the hydrogen contained in the alloy (solid solution hydrogen), the rate limiting step of this desorption being the surface recombination reaction [197]. This peak was shifted towards higher temperatures in the presence of an oxide layer [198]. For M5 alloy, this peak was accompanied by another one: a shoulder at slightly higher temperature. As mentioned earlier, the first high temperature peak may correspond to the desorption of hydrogen in interstitial sites positions as for Zy4 alloy, but the second one has to be assigned to desorption from other sites, generally referred to as traps. As pointed out in the introduction, the main difference between M5 and Zy4 alloys lies in their precipitates. SPPs may indeed impact the hydrogen desorption kinetics in different ways, acting either as traps for hydrogen, or as “hot/cold spots” for hydrogen surface recombination, for instance. Keeping abovementioned assumptions concerning the desorption peak around 950 K, an hypothesis concerning the peak at higher temperature for M5 alloy (around 1050 K) would be that it corresponds to the desorption of the hydrogen initially trapped in deep trapping sites (*i.e.* needing high thermal activation to untrapp). The niobium-containing precipitates encountered in M5 alloy are highly probable candidates for such traps, since no equivalent signal was observed during desorption from Zy4 alloy. Study of these high temperature peaks constitute the main body of the following sections.

#### **IV.2 Simulation of the oxygen dissolution**

The objective here is to estimate the temperature corresponding to the complete dissolution of the 20 nm-thick oxide layer and to compare it with the temperature corresponding to the onset of hydrogen desorption from the alloy (high temperature peaks) in order to determine the surface state (metallic or oxide) of the sample when hydrogen desorbs.

Following the methodology described in our previous works [197,198], *i.e.* solving numerically by finite elements the diffusion process of oxygen in the M5 alloy matrix, taken into consideration the actual TDS temperature ramp as input data, the 20 nm-thick oxide layer was found to be completely dissolved at 833 K. This result is based on the assumption of an uniform dissolution process (see discussion in [197,198]).

For M5 alloy, the two high temperature hydrogen desorption peaks appear above 900 K, after this theoretical total oxide layer dissolution. They are therefore both representative of hydrogen desorbing from the metal, without any oxide layer on the surface, which simplifies the studied system.

#### **IV.3 Modelling of the hydrogen desorption including a contribution from the hydrogen trapped by SPPs**

Since hydrogen desorption occurs after the full theoretical oxide layer dissolution, the system can be considered as purely metallic and steps (2) and (3) described in the introduction are not relevant anymore. Therefore, the

hydrogen that is already in interstitial solid solution follows steps (1), (4) and (5). According to our assumption, the hydrogen that is trapped in Nb-rich precipitates need first to detrapp from these sites into interstitial sites before following the same steps. The sketch in Figure 3.23 illustrates the new system in M5 alloy during TDS, for temperatures above 833 K.

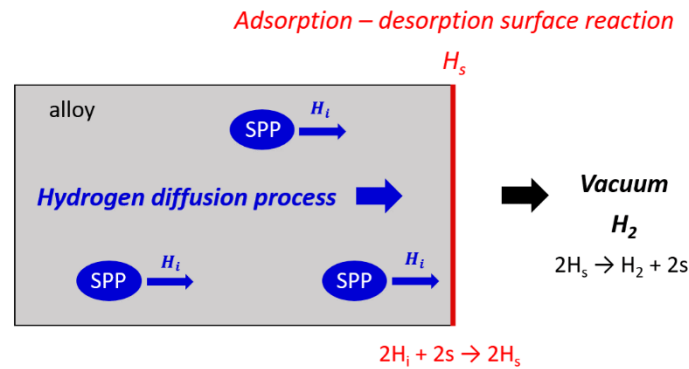


Figure 3.23. Sketch of the system considered for hydrogen desorption from the alloy at temperatures above 833 K, including release of hydrogen from Nb-rich precipitates into the matrix.

Based on the results obtained by Wilde on titanium [170] and our previous study on Zy4 [197], step (4) (transition from subsurface to surface) was assumed to be much faster than step (5) (recombination into molecules and desorption). Step (4) is thus considered to be at equilibrium. In this case, the hydrogen surface coverage is assumed to be proportional to the interstitial hydrogen concentration at the vicinity of the surface (subsurface). The system is hereby reduced to three possible rate-limiting steps, *i.e.* detrapping, diffusion or recombination.

The hydrogen desorption model presented in [197], which includes diffusion and surface recombination, was updated in order to take into account hydrogen detrapping from niobium-containing precipitates. Please note that this model is intended to represent hydrogen desorption kinetics but is not relevant for hydrogen absorption and particularly trapping phenomena.

Under these hypothesis, the diffusion equation must be solved with terms for sources and sinks for traps, as done by McNabb and Foster considering the chemical reaction (Eq.3.22) and associated coupled equations (Eq.23) and (Eq.24) for modified diffusion (modified Fick's second law) and trapping/detrapping [200]. McNabb and Foster's set of equations is commonly used in steels [201] and nickel [184,202].



In Eq.3.22, H represents a single hydrogen atom in an interstitial site,  $[ ]_{\text{trap}}$  a free trap site, and  $[H]_{\text{trap}}$  a trapped hydrogen atom, with  $k_p$  and  $k_l$  the respective trapping and detrapping kinetic constants. This reaction deems one H atom per trap site maximum and assumes that traps are not interconnected (dilute system hypothesis),



meaning that hydrogen in traps have to be released in the matrix before interacting further. Here only one type of trap site is assumed, and hypothesis is made that the trap sites are initially fully occupied, meaning that the trap site occupancy fraction at initial time  $\theta(t=0)$  equals 1.

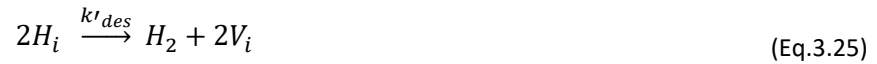
$$\frac{\partial C_{H_i}}{\partial t} + N \frac{\partial \theta}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left( D_{H_i} \overrightarrow{\nabla} (C_{H_i}) \right) \quad (\text{Eq.3.23})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_p (1 - \theta) C_{H_i} - k_l \theta \quad (\text{Eq.3.24})$$

In Eq.23 and Eq.24,  $C_{H_i}$  is the local interstitial hydrogen concentration ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $\theta$  the trap site occupancy fraction,  $N$  the trap site density ( $\text{mol}_{\text{trap}} \text{m}^{-3}$ ),  $D_{H_i}$  the hydrogen diffusion coefficient in the alloy equal to  $(3.2 \pm 2.5) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{38000 \pm 5000}{RT}\right) \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  [31,43,71,140,143–145,147,160,178],  $k_p$  and  $k_l$  the hydrogen trapping and detrapping kinetic constants, respectively in  $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$  and  $\text{s}^{-1}$ . Note that in the calculations performed in the present work,  $N$  is kept constant whatever the temperature, meaning that all possible modifications such as defects annealing or else during the temperature ramp are neglected.

It is assumed that each kinetic constant,  $k_p$  and  $k_l$ , follows an Arrhenius relationship, involving an activation energy ( $E_p$  and  $E_l$ , expressed in  $\text{J mol}^{-1}$ ) and a pre-exponential constant ( $k_p^0$  and  $k_l^0$ ).

The hydrogen recombination and desorption process at the surface is described by the following reaction (Eq.25):



with  $H_i$  an interstitial hydrogen atom in subsurface,  $V_i$  a free interstitial site in the hcp lattice, and  $H_2$  a dihydrogen molecule released in vacuum.

The hydrogen recombination and desorption rate at the surface is given by the following expression (Eq.26):

$$\varphi_{H_2} = k'_{des} (C_{H_i})^2 \quad (\text{mol}_{H_2} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.26})$$

where  $k'_{des}$  is the desorption rate constant ( $\text{m}^4 \text{mol}_{H_2}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

However, the hydrogen desorption rate computed in Cast3M code is not exactly equation (Eq.3.26). It is indeed expressed, for numerical commodity, as follows (Eq.3.27):

$$\varphi_{H_2} = \frac{k_{des}}{2C_{H_i}^{init}} (C_{H_i})^2 \quad (\text{mol}_{H_2} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.27})$$

with  $C_{H_i}^{init}$  the initial interstitial hydrogen concentration in the metal ( $\text{mol m}^{-3}$ ) and  $k_{des}$  a desorption rate constant expressed in  $\text{m s}^{-1}$  and linked to the  $k'_{des}$  rate constant according to the following formula (Eq.3.28):

$$k_{des} = 2 \times C_{H_i}^{init} \times k'_{des} \quad (\text{Eq.3.28})$$

The initial interstitial hydrogen concentration in the metal  $C_{Hi}^{init}$  is also equal to the difference between the total initial hydrogen concentration in the metal  $C_H^{tot}$  (mol m<sup>-3</sup>) and the initial hydrogen concentration in the traps  $N$  (mol m<sup>-3</sup>).

The desorption rate constant depends on the temperature according to the following Arrhenius law (Eq.3.29):

$$k_{des} = k_{des}^0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{des}}{RT}\right) \quad (\text{Eq.3.29})$$

with  $Ea_{des}$  the activation energy for desorption (J mol<sup>-1</sup>) and  $k_{des}^0$  a pre-exponential factor (m s<sup>-1</sup>). As seen previously (section 4.1), the desorption peak from hydrogen in solid solution starts at the same temperature for both M5 and Zy4. The same value of the pre-exponential factor  $k_{des}^0$  determined for Zy4 ( $k_{des}^0 = 3.10^7 \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [197] was therefore used for M5. Nevertheless, a potential difference between the values of the activation energy of the surface recombination rate  $Ea_{des}$  of M5 and Zy4 was taken into account. Beyond determining the value of  $Ea_{des}$  for M5, our goal is to quantify the kinetic parameters  $E_l$ ,  $k_l^0$  and the trap site density  $N$  associated with the second high temperature peak for M5 alloy. Based on TDS experimental data, a numerical optimization plan for the quantification of these parameters was undertaken with help of the URANIE software [177,197]. The kinetic parameters corresponding to the trapping were not included in the optimisation plan of this study mainly dedicated to detrapping and desorption. Following section is dedicated to the description of this work.

#### IV.4 Determination of the kinetic constants by FE methods based on TDS experimental data

The desorption peaks positions and relative intensities obtained during TDS experiments depend on the temperature ramp rate. Such dependence on the temperature ramp have been widely used in TDS thermograms analysis [181,195,203,204], and provide a sufficiently large thermogram landscape to be used as reference data for code testing, quantification and optimization. For the present study, TDS experiments were carried out on M5 samples at different heating rates, varying between 1 and 10 K min<sup>-1</sup> (two samples were tested at 7 K min<sup>-1</sup> to check reproducibility). Figure 3.24 shows the influence of the ramp rate on the hydrogen desorption flux. The third desorption peak seems to disappear for the slowest ramp rate but is actually present in the form of the long tail at high temperatures. Desorption data corresponding to the two samples tested at 7 K min<sup>-1</sup> are relatively similar, excepted for the intensity of the first high temperature peak. In all thermograms presented here, the second peak is broader than the first one, suggesting a correspondence to a process with a lower activation energy.

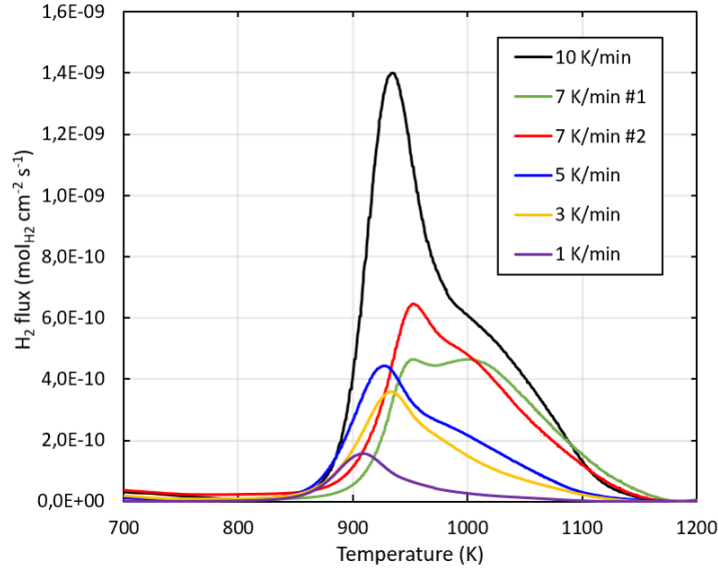


Figure. 3.24. TDS spectra obtained on M5 samples for signals corresponding to mass 2 ( $H_2$ ) during a temperature ramp of:  $10\text{ K min}^{-1}$  (black curve),  $7\text{ K min}^{-1}$  (green and red curves),  $5\text{ K min}^{-1}$  (blue curve),  $3\text{ K min}^{-1}$  (yellow curve) and  $1\text{ K min}^{-1}$  (purple curve). For full colour quality figure, the reader is invited to consult the online version of the paper.

These six TDS experiments were used to identify the optimized value of parameters  $Ea_{des}$ ,  $E_l$ ,  $k_l^0$  and  $N$ . The Cast3M-URANIE coupling procedure is detailed in our previous paper [197]. The URANIE sample tool generates a dot matrix with random quadruplet values with the LHS (Latin Hypercube Sampling) methodology. For each quadruplet of values and each temperature ramp ( $1\text{ K min}^{-1}$ ,  $3\text{ K min}^{-1}$ ,  $5\text{ K min}^{-1}$ ,  $7\text{ K min}^{-1}$  and  $10\text{ K min}^{-1}$ ), the FE code (Cast3M) simulates the associated hydrogen TDS thermogram. Then the normalized squared difference between the calculated data and the experimental ones is calculated by Cast3M using the following formula (Eq.3.30):

$$RR_i = \frac{\sum_j (F_{simu}(x_j) - F_{exp}(x_j))^2}{\max(\sum_k (F_{simu}(x_k))^2, \sum_l (F_{exp}(x_l))^2)} \quad (\text{Eq.3.30})$$

where  $RR_i$  is called a partial error criterion for experiment “ $i$ ”,  $F_{simu}(x_j)$  and  $F_{exp}(x_l)$  are the simulated flux at the abscissa  $x_j$  and the experimental one at abscissa  $x_l$ , respectively (temperature on the x-axis). Subscript “ $i$ ” ( $i \in \{1;2;3;4;5;6\}$ ) refers to following experiments: {1} for the one at  $10\text{ K min}^{-1}$ , {2} for the first one at  $7\text{ K min}^{-1}$ , {3} for the second one at  $7\text{ K min}^{-1}$ , {4} for the one at  $5\text{ K min}^{-1}$ , {5} for the one at  $3\text{ K min}^{-1}$  and {6} for the one at  $1\text{ K min}^{-1}$  TDS.

Manual simulations were first carried out to restrict the investigated domain for each parameter to be optimized. The ranges of investigation were thereafter set as indicated in Table 3.6.

Table 3.6. Parameters used in the numerical resolution with their ranges of investigation.

$\theta$	$D_{H_i}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$k_p$ ( $m^3 mol^{-1} s^{-1}$ )	$\ln(k_l^0)$	$E_l$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$N$ ( $mol m^{-3}$ )	$E_{a_{des}}$ ( $kJ mol^{-1}$ )
At $t = 0$ $\theta = 1$	$10^{-7} \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right)$	$0.06 \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right)$	18 – 30	225 – 305	1 – 30	278 – 294

URANIE sampling tool was then used to determine the minimum of the error criterion for each experiment. Table 3.7 presents the quadruplet values  $\{E_{a_{des}}, E_l, \ln(k_l^0), N\}$  corresponding to the minimum error criterion for each experiment.

Table 3.7. Optimized values of the kinetic constants parameters and the total hydrogen concentration obtained for the six tested temperature ramp rates.

	10 K $min^{-1}$ (RR1)	7 K $min^{-1}$ #1 (RR2)	7 K $min^{-1}$ #2 (RR3)	5 K $min^{-1}$ (RR4)	3 K $min^{-1}$ (RR5)	1 K $min^{-1}$ (RR6)	Average and range
$C_H^{tot}$ ( $mol m^{-3}$ )	103	76	85	75	92	95	$88 \pm 15$
$\ln(k_l^0)$	23.1	23.7	20.8	23.7	26.6	24.5	$24 \pm 3$
$E_l$ ( $kJ mol^{-1}$ )	246	240	229	252	280	274	$254 \pm 27$
$N$ ( $mol m^{-3}$ )	18.9	20.2	22.5	16.0	15.4	8.8	$17 \pm 8$
$E_{a_{des}}$ ( $kJ mol^{-1}$ )	282	291	291	280	289	290	$287 \pm 7$

For each TDS experiment, the amount of hydrogen desorbed from the specimen after reaching 850 K was quantified by integrating the hydrogen desorption flux as a function of time and converted into hydrogen homogeneous concentration  $C_H^{tot}$  according to specimen geometry.

The final optimized detrapping kinetic constant ( $k_l$ ) and the activation energy of desorption ( $E_{a_{des}}$ ) are equal to  $2.6 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{254 \pm 27 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) s^{-1}$  and  $287 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively. As expected, the  $E_{a_{des}}$  value for M5 alloy is identical to the one obtained on Zy4 alloy ( $290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [197].

The values of the kinetic constant parameters indicated in Table 3.7 were used to simulate the six TDS experiments with the FE code. For all the investigated ramp rates, Figure 3.25 compares the experimental TDS desorption data (blue continuous line) with the simulated ones (red dotted line). This figure shows that the upgraded model used, taking into account the hydrogen detrapping process, representing hydrogen release from the precipitates, is able to simulate the presence of two peaks in the hydrogen desorption from M5 alloy, although with some difficulties in terms of shapes and peak positions. In particular, the poor simulation of the last hydrogen desorption peak by our model, especially the decreasing slope of the second peak, suggests that the trapping/detrapping equation may not be perfectly adapted to the real physical phenomenon representative of the hydrogen desorption from the precipitates.

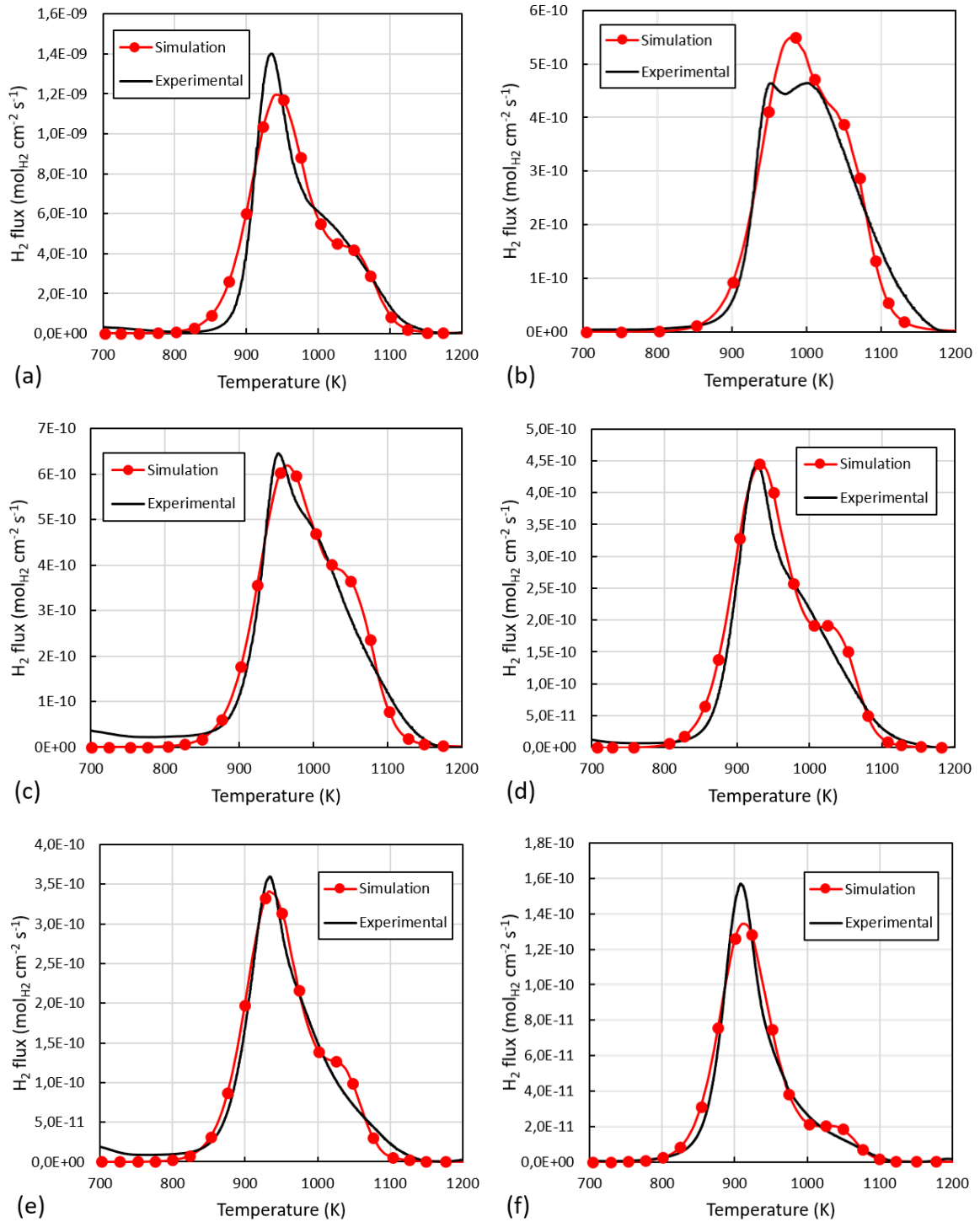


Figure 3.25. Comparison between simulated (red dots) and experimental (black line) H<sub>2</sub> desorption flux obtained by FE calculations (Cast3M code) and TDS for different temperature ramps: (a) 10 K min<sup>-1</sup>; (b) 7 K min<sup>-1</sup> - first experiment; (c) 7 K min<sup>-1</sup> - second experiment; (d) 5 K min<sup>-1</sup>; (e) 3 K min<sup>-1</sup> and (f) 1 K min<sup>-1</sup>. Parameters used for each ramp are those given in columns in Table 3.

A plot of the ratio of N to C<sub>H</sub><sup>tot</sup> obtained by the optimisation process is presented in Figure 3.26. It indicates that this supposedly constant ratio varies with the temperature ramp rate. This is in contradiction with the hypothesis

stating that the trap density  $N$  (related to the density of niobium-containing precipitates) is constant throughout the whole temperature ramp.

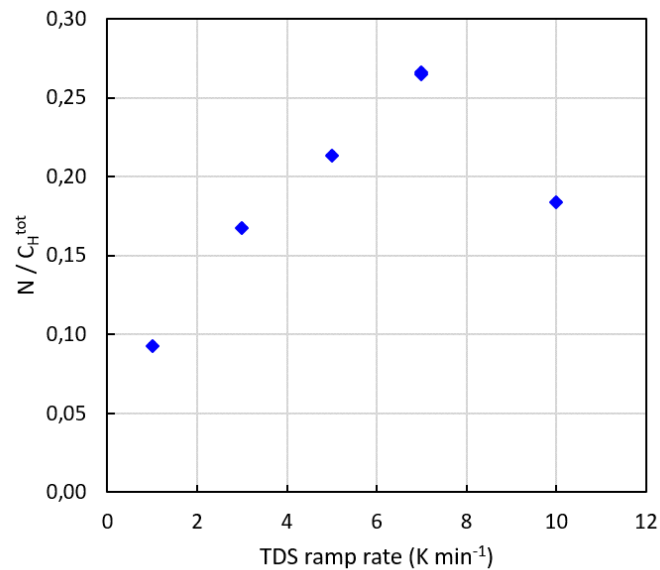


Figure 3.26. Evolution of the  $N / C_H^{\text{tot}}$  ratio as function as the temperature ramp rate.

These discrepancies between simulations and experimental results suggest some evolution of the niobium-containing precipitates density during the TDS experiment. According to literature [20–22], at high temperatures, niobium-containing precipitates undergo a phase transformation. During this phase transformation process (or dissolution), a release of hydrogen into the matrix could be expected. Therefore, the dissolution of the precipitates could be one of the hydrogen release rate-limiting steps. The next section is dedicated to investigating the dissolution of these precipitates and the  $\alpha/\beta$  allotropic phase transformation by HS-DSC.

#### IV.5 Phase transformations occurring during TDS temperature ramps

In link with the aforementioned precipitate-dissolution limited hydrogen desorption hypothesis, this section focuses on the phase transformations in M5 alloy during temperature ramps. Figure 3.27 shows the  $\alpha/\beta$  allotropic phase transformation and compares the transformed fraction from  $\beta\text{Nb}$  to  $\beta\text{Zr}$  deduced by calorimetry (HS-DSC) with the TDS desorption flux of hydrogen obtained at identical temperature ramp rates ( $10 \text{ K min}^{-1}$  and  $3 \text{ K min}^{-1}$ ) for both experiments.

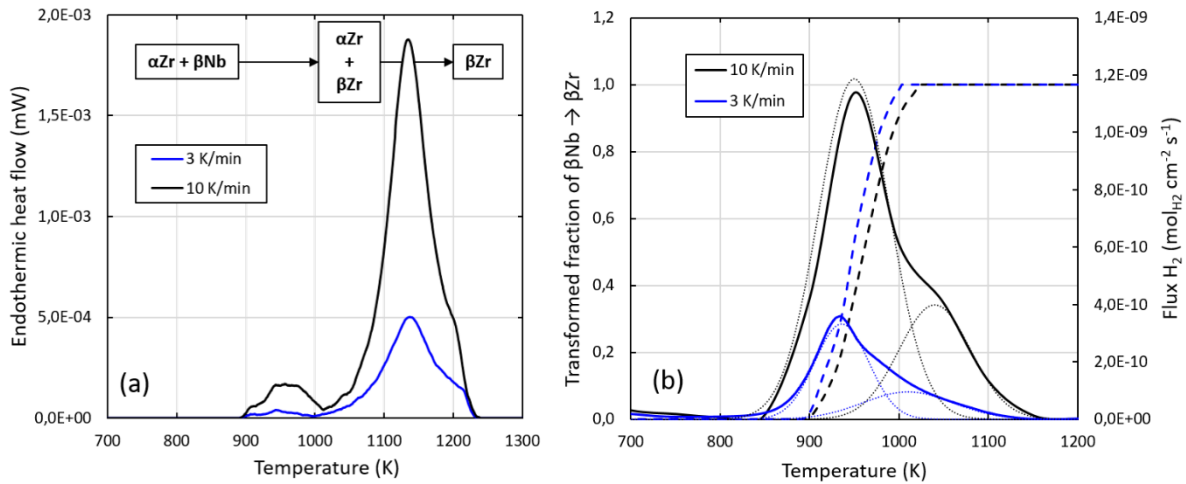


Figure 3.27. (a) Endothermic heat flow thermograms obtained by calorimetry on as-received M5 sample submitted to a 10 K min<sup>-1</sup> (black line) and 3 K min<sup>-1</sup> (blue line) temperature ramp. (b) Comparison between transformed fraction of  $\beta\text{Nb} \rightarrow \beta\text{Zr}$  obtained by calorimetry (dashed lines, the left ordinates) and hydrogen desorption flux (continuous lines, right ordinates) on as-received M5 samples submitted to a 10 K min<sup>-1</sup> (black lines) and 3 K min<sup>-1</sup> (blue lines) temperature ramp as function of temperature. Gaussian peak deconvolutions into 2 peaks of the TDS data are shown in dotted lines.

Figure 3.27a reveals the SPPs dissolution occurred between 900 and 1023 K in accordance with Toffolon's observations [20]. The DSC experiments also show that the allotropic transformation from  $\alpha\text{-Zr}$  (hcp) to  $\beta\text{-Zr}$  (bcc) phase begins at 1023 K as indicated by Forgeron's work [22]. In Figure 3.27b, the deconvolution of the TDS desorption curves into two peaks with a Gaussian shape is presented, in order to separate the contribution from the hydrogen initially in interstitial sites (first peak) and the contribution from the hydrogen initially trapped by the precipitates (second peak). The  $\alpha/\beta$  allotropic phase transformation occurs mainly after the second hydrogen desorption peak indicating that hydrogen desorption is not controlled by the  $\alpha/\beta$  allotropic phase transformation. It appears that the maximum dissolution rate lays in-between the two TDS peaks. In addition, as observed for the hydrogen desorption fluxes, the transformation  $\beta\text{Nb} \rightarrow \beta\text{Zr}$  is also slightly shifted towards lower temperatures for a slower ramp. Table 3.8 indicates that the temperature corresponding to the desorption peak related to hydrogen initially trapped by the precipitates and the temperature corresponding to full  $\beta\text{-Nb}$  precipitates dissolution are very close for both studied temperature ramp rates.

Table 3.8. Comparison between the maximum temperature of the third thermodesorption peak and the temperature when the transformed fraction of  $\beta\text{Nb} \rightarrow \beta\text{Zr}$  equal to one deduced from Figure 6.

	Maximum temperature of the third thermodesorption peak	Temperature at which the transformed fraction of $\beta\text{Nb} \rightarrow \beta\text{Zr}$ equals 1
10 K min <sup>-1</sup>	1040 K	1023 K
3 K min <sup>-1</sup>	1010 K	1003 K

To summarise, during the temperature ramp towards high temperatures, it seems that the hydrogen trapped by Nb-rich precipitates is released in solid solution only when these precipitates dissolve; hydrogen atoms are then free to diffuse in the  $\alpha\text{-Zr}$  matrix and to desorb from the specimen after surface recombination into molecules. It would therefore be more relevant to implement the hydrogen desorption model with a kinetic law representative of precipitate dissolution, instead of a hydrogen detrapping law with a constant trap density. This implementation and associated simulations will be the subject of further work.

#### IV.6 Desorption of the hydrogen absorbed after the elaboration

The results and discussion presented in the previous sections correspond to the study of uncharged M5 specimens, and address only desorption of the hydrogen that was taken up during the elaboration process. However, under normal operating conditions in PWRs, the global concentration of hydrogenated species increases owing to the hydrogen absorption process occurring during the corrosion of the cladding. The study of a potential hydrogen trapping by the precipitates after the elaboration as well as its impact on the hydrogen desorption kinetics is the subject of the present section.

Gaseous deuterium charging was used, followed by thermal desorption experiments, to trace and differentiate hydrogen species absorption and trapping induced by environmental exposure from hydrogen species issued from the elaboration process.

In addition to M5, a Zr-2.5%Nb alloy, which present higher volumic fraction of niobium-containing precipitates, was studied. These alloys contained initially a metastable phase enriched in niobium. To obtain an  $\alpha\text{-Zr}$  microstructure, a thermal aging of 5000 h in the  $\alpha$  phase temperature domain (at 843 K and 798 K for Zr-2.5%Nb and M5 alloys respectively) was carried out. The obtained microstructures were detailed in Toffolon's thesis [19]. During thermal aging, almost all of the hydrogen initially present in the alloys desorbed: the final hydrogen concentrations, measured by the inert-gas melting extraction technique, were around  $4 \pm 1$  wtppm for both alloys.

As described in section 3.4, gaseous deuterium charging was carried out at 873 K during 1 h on the two alloys in order to reach a deuterium concentration of around 50 wtppm equivalent H (*i.e.* 100 wtppm of D). Figure 3.28 compares the desorption flux of the different hydrogen species ( $\text{H}_2$ , HD and  $\text{D}_2$ ) obtained on M5 and Zr-2.5%Nb



samples (after thermal aging and gaseous deuterium charging). These TDS experiments were conducted from 293 K up to 1273 K with a 10 K min<sup>-1</sup> temperature ramp rate.

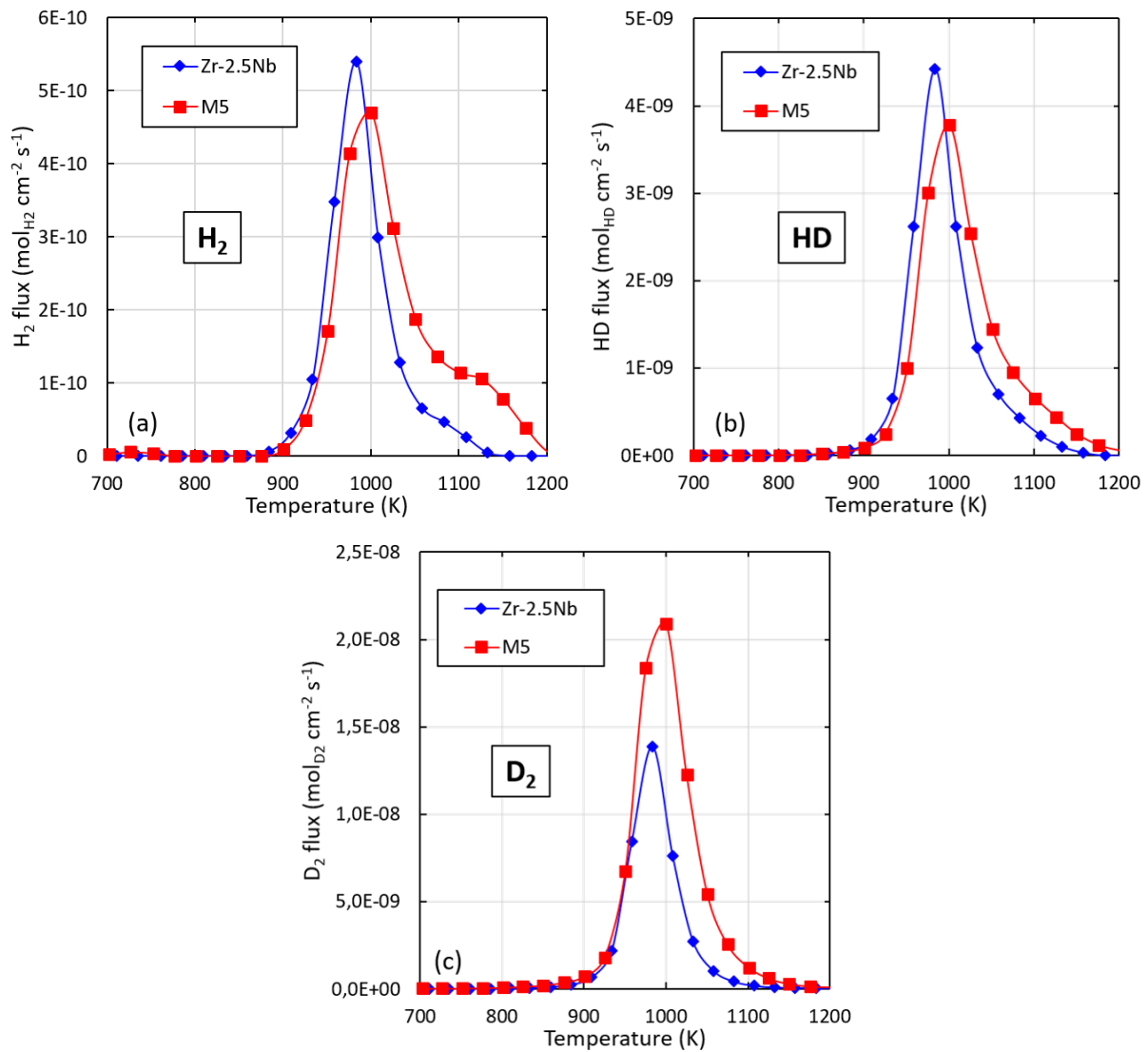


Figure 3.28. Hydrogen and deuterium desorption flux comparison between Zr-2.5Nb (blue diamonds) and M5 (red squares) after thermal aging followed by gaseous deuterium charging: (a) H<sub>2</sub> flux, (b) HD flux and (c) D<sub>2</sub> flux.

As expected, Figure 3.28 shows that, for both alloys, the main desorption flux corresponds to the D<sub>2</sub> form. The maximum D<sub>2</sub> desorption fluxes take place at the same temperature for M5 and Zr-2.5Nb, *i.e.* around 1000 K. Unlike deuterium atoms, voluntarily introduced by gaseous charging, the hydrogen (<sup>1</sup>H) atoms come from elaboration process. Basically, D<sub>2</sub> signal gives therefore indication on desorption of species introduced as tracer of environmental uptake, whereas H<sub>2</sub> signal provides information on hydrogen introduced in the alloy during its elaboration. HD signal is a mixture of both.

Two hydrogen desorption peaks in H<sub>2</sub> form are observed in Figure 3.28a, as found earlier: the first hydrogen desorption peak corresponds to the hydrogen in solid solution and the second peak to hydrogen trapped by the precipitates during elaboration. The HD desorption flux in Figure 3.28b shows one main peak with a slight

shoulder around 1100 K. Only one D<sub>2</sub> desorption peak is present in TDS thermogram shown in Figure 3.28c. These observations were the same for both alloys and suggest that during the gaseous charging at 873 K, the deuterium is barely trapped by the precipitates and remains almost exclusively in solid solution.

The trapping of hydrogen by the precipitates clearly takes place during the material elaboration process. No contribution associated with a potential deuterium trapping is observed although charging was performed at 873 K, which suggests a very difficult trapping (high energetic barrier for hydrogen in the  $\alpha$ -Zr matrix to enter the Nb-containing precipitates). This observation is consistent with some ab-initio calculations performed for steels containing carbides showing very difficult entry of hydrogen into secondary phases [205]. The trapping kinetic constant associated with the interaction of H and the Nb-containing precipitates in M5 was not determined in the present work. Hydrogen detrapping from the precipitates appears to require also a high energy since hydrogen is mainly released when the precipitates dissolve.

The hydrogen species contained in the nuclear fuel claddings mainly comes from the water reduction occurring during corrosion under normal operating conditions and for a very little part from the ternary fission within the uranium oxide fuel. The obtained results indicate that they should not be significantly trapped by the niobium-containing precipitates and should stay in solid solution in the matrix (in the laboratory time scales at least) or precipitate as hydrides. Consequently, the hydrogen trapping by the niobium-containing precipitates has not to be taken into account in the desorption process of the hydrogen absorbed during operation. In the unoxidized state, the desorption kinetics of the hydrogen absorbed by M5 during is identical to the Zy-4 one and is limited by the surface recombination step.

The modelling of the total trapping / detrapping process from the material elaboration to its use in a reactor will be the subject of future studies as well as the interpretations of this trapping /detrapping process during storage or transport of spent fuel.

## V CONCLUSION

The hydrogen desorption process from unoxidized M5 and Zr-2.5%Nb alloy has been investigated by thermal desorption spectrometry experiments, high sensitivity differential scanning calorimetry and by using FE modelling programmed with Cast3M code and URANIE optimization tool. The results of these researches are consistent with the following conclusions:

1. Similarly to Zy4, the desorption kinetics of the hydrogen in interstitial solid solution in unoxidized M5 is limited by the surface recombination reaction  $2H_{ads} \rightarrow H_2$ .
2. The kinetic constant  $k'_{des}$  of the surface recombination step is identical to the Zy4 one and is expressed as follows (Eq.3.31)

$$k'_{des} = 3 \times 10^7 \exp\left(-\frac{2.90 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.31})$$

3. During the elaboration process of M5 and Zr-2.5%Nb, the niobium-containing precipitates trap a part of the hydrogen contained in the alloys. In the studied conditions and regarding M5, the desorption flux corresponding to this initially trapped hydrogen reaches its maximum after the total dissolution of the precipitates, which releases hydrogen into solid solution, indicating a high activation energy for detrapping.
4. During a gaseous deuterium charging of M5 and Zr-2.5%Nb carried out at 873 K up to 100 wtppm, the precipitates did not trap the deuterium, indicating a high activation energy for trapping and suggesting that the hydrogen that is absorbed by the nuclear fuel cladding during normal operating conditions should not be trapped by the precipitates.

## VI ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank the Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) for funding this research. Framatome and ATI<sup>TM</sup> are gratefully acknowledged for providing the studied materials.

M5<sup>Framatome</sup> is a trademark or registered trademark of Framatome or its affiliates, in the USA or other countries.

### 3.3 Article 3 : Perméation de l'hydrogène à travers l'alliage Zircaloy-4 non oxydé entre 623 K et 773 K

#### Kinetics of deuterium permeation through Zircaloy-4 in the 623 – 773 K temperature range

C. Juillet<sup>(1)</sup>, Q. Auzoux<sup>(1)</sup>, F. Datcharry<sup>(1)</sup>, F. Martin<sup>(1)</sup>, M. Tupin<sup>(2)</sup>

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

*(2) Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etude des Matériaux Irradiés, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

**Keywords:** Deuterium; Permeation; Desorption; Kinetics; Thermal desorption mass spectrometry; Zirconium alloys

#### I ABSTRACT

Under normal operating conditions in nuclear pressurized water reactors, tritium produced by ternary fission occurring within the uranium fuel can cross the whole cladding in zirconium alloy before being released in primary water during operation, or in containers during transportation and storage. The study aims at identifying and quantifying the rate-limiting steps of this permeation process by using deuterium as isotopic tracer for tritium. A dedicated permeation device revealed that, at 773 K, deuterium permeation kinetics from the metal is limited by the surface recombination reaction. In association with gaseous deuterium charging and Thermal Desorption Spectrometry, the apparent activation energy of the deuterium desorption showed that the permeation device induced stress and strain in the specimens. A stress-free Zircaloy-4 exhibited an apparent activation energy around  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$  it dropped down to around  $140 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  when under stress, in the 623 K – 773 K temperature range.

#### II INTRODUCTION

The release of hydrogen and tritium from the cladding of nuclear fuel in pressurized water reactors (PWRs) during operation, transportation and storage is a safety and environmental issue. Tritium is produced by ternary fission occurring within the uranium oxide fuel. Before being released it has to cross the whole cladding corroded on its outer side by the water of the primary circuit and also oxidized on its inner surface by the initial residual water

of the fuel and by the uranium oxide itself [1]. Figure 3.29 shows a schematic representation of the elementary steps of the tritium permeation process through the oxidized cladding made of zirconium alloy.

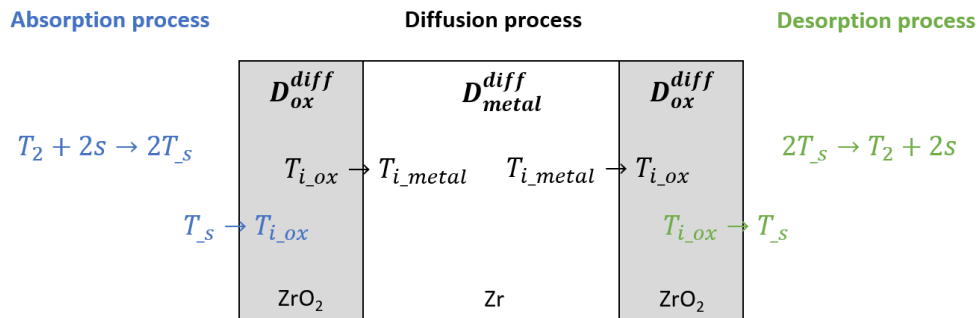


Figure 3.29. Schematic representation of the several elementary steps of the tritium permeation through the oxidized cladding in zirconium with  $s$  a free site on the surface,  $T_s$  a tritium atom adsorbed on the surface,  $T_i$  a tritium atom in an interstitial site,  $D^{diff}$  representing the tritium diffusion coefficient.

The aim of the present study is to contribute to the identification of the rate-limiting steps of this permeation process and to the quantification of the kinetics of the release of tritium (or hydrogenated species) through nuclear fuel cladding materials.

Hydrogen absorption and desorption kinetics into/from oxidized zirconium alloys has been widely studied in the literature [68,121,123,135,138,143,156–159,198]. A barrier effect of the oxide layer was evidenced irrespective of the process, absorption [68,119,121,123,135,138] or desorption [143,156–159,198]. Une [138] and Marshall [135] measured the delay of hydrogen absorption by the metal due to the presence of zirconia on the surface. This delay increases with the oxide thickness suggesting that hydrogen diffusion through zirconia is a rate-controlling step. According to the works of McIntyre *et al.* [123] on Zr-2.5Nb and Park and Olander [68] on monocrystalline zirconia, the hydrogen absorption process in zirconia under  $H_2$  atmosphere is probably limited by a mixed regime: dissociation at the surface and diffusion of hydrogen through the oxide. The recent study by Queylat [119] on the hydrogen absorption in M5<sub>Framatome</sub> alloy in primary water (633 K - 188 bar) showed from multi-scale characterizations that the absorption process is limited by the reduction-absorption step of the proton in the metal at the interface metal/oxide.

It was decided to first simplify the problem by studying a less complex system: the present work focuses on the hydrogen permeation process through a Zircaloy-4 sheet unoxidized.

In air, at room temperature, a thin ( $6 \pm 0.5$  nm [197]) native oxide layer forms instantaneously on the surface of zirconium alloys.

The difference of oxygen chemical potential between the oxide and the metal [1,70,71] and the high solubility of oxygen in zirconium [114] leads to the oxide layer dissolution into the alloy as observed by Andrieu *et al.* [161,162] and Juillet *et al.* [198] during a temperature ramp or a long isothermal treatment. For example, the atomic percentage of oxygen can achieve at around 700 K 29% into the bulk [16].

According to the oxygen diffusion coefficients in zirconium alloys measured in the literature [112–114], the native oxide under vacuum is dissolved in the metal at 773 K in about 15 min (maximum temperature applied in this present study). This rapid oxide dissolution spurred the present authors to study the different steps of the hydrogen permeation process in the case of an unoxidized Zircaloy-4 sheet, namely absorption, diffusion and desorption.

The hydrogen permeation mechanism begins with the absorption process. The hydrogen absorption kinetics is dependent on the temperature and on the imposed hydrogen gas pressure on the surface, according to the authors working on Zircaloy-2 and Zircaloy-4 alloys [135,136,138,206]. Marshall [135] showed that this pressure dependence is linear for low pressures which do not form a hydride layer. For much higher pressures, above 1 bar, Une [138] and Dupim *et al.* [136] observed a change of the absorption kinetics due to the hydride layer formation on the surface. By imposing a pressure of 1 bar at temperatures between 573 K and 773 K, Une [138] deduced an activation energy for the hydrogen absorption equal to 68 kJ mol<sup>-1</sup> in the presence of hydride.

Once the hydrogen atoms are absorbed by the metal, they diffuse via the interstitial sites through the  $\alpha$ -Zr matrix [63] provided the solubility limit is not reached (even locally). The hydrogen diffusion process has been widely investigated in the past [2,140–147] leading to an accurate estimation of the hydrogen diffusion coefficient in the zirconium alloys. The average diffusion coefficient of hydrogen in the  $\alpha$ -Zr matrix, deduced from the references [2,140–147], is expressed as follows :

$$D_{H,Zr} = D_{H,Zr}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = (3.2 \pm 2.5) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{38000 \pm 5000}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq.3.32})$$

where  $D_{H,Zr}^0$  englobes diffusion entropy change and jump probability,  $E_a$  corresponds to the migration enthalpy (in J mol<sup>-1</sup>),  $T$  is the temperature (in K) and  $R$  the ideal gas constant (8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>).

Before desorbing in the gas form, hydrogen needs first to pass from subsurface sites to surface sites as adsorbed species and then recombine into dihydrogen molecules. Ichimura *et al.* [168] studied by thermal desorption spectrometry (TDS) the kinetics of hydrogen desorption from a Zr-24.6V-5.4Fe (St 707) alloy. It was observed that the desorption rate was proportional to the square of the absorbed hydrogen amount for temperatures ranging between 77 K and 473 K. Ichimura also concluded on a hydrogen desorption process limited by the surface recombination reaction. A first study focusing on the hydrogen desorption kinetics from an unoxidized Zircaloy-4 was carried out using TDS experiments [197] under similar experimental conditions like Ichimura [168]. This study concluded as Ichimura that the surface recombination is the rate-limiting step. The activation energy and the pre-exponential factor of the global desorption rate constant (including both steps: hydrogen passing from subsurface sites to surface sites and recombination) identified were equal to 290 ± 10 kJ mol<sup>-1</sup> and 3 x 10<sup>7</sup> m<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, respectively.

To identify the rate-limiting step of the hydrogen permeation process through Zircaloy-4 unoxidized alloy, Aufore [91] developed a hydrogen permeation device operating at temperatures between 673 K and 773 K and with hydrogen partial pressure between 0.25 and 1 bar. In these ranges, the time to reach the steady state (constant

permeation flux) decreased when the temperature or the initial pressure increased. At 1 bar, the steady-state hydrogen desorption fluxes were equal to  $2.0 \cdot 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $5.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  at 673 K and 773 K, respectively. The corresponding apparent activation energy was estimated to  $250 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Based on the transient curves and assuming a limitation of the permeation flux by the diffusion only, she identified a diffusion coefficient value lower than the literature ones and an apparent activation energy of hydrogen diffusion of  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$ , much higher than those corresponding to hydrogen diffusion in the literature (around  $38 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [2,140–147]). Consequently, Aurore’s results tend to indicate that an interface step slower than diffusion might be rate-limiting.

In order to identify more clearly the rate-limiting steps of hydrogen permeation through a Zircaloy-4 specimen, the present study used deuterium ( $D=^2\text{H}$ ) as a non-radioactive hydrogen isotopic tracer and a dedicated permeation device. This device was operated in the 623 K – 773 K temperature range and permitted simultaneous recording of both absorption (entry side) and desorption (exit side) kinetics. The quantification of the corresponding kinetics constants was also carried out and compared with the ones obtained by thermal desorption of precharged specimens in both permeation and TDS devices [197,198].

### III EXPERIMENTAL PROCEDURE

#### III.1 Material and specimen preparation

Two sheets of recrystallized Zircaloy-4 alloy supplied by Framatome were used in this study: one 0.45-mm thick and one 1 mm-thick. The chemical composition of the ingot is given in Table 3.10. The initial hydrogen concentration was determined by the inert-gas melting extraction technique (using thermal conductivity in a Galileo G8 from Bruker) and was around  $25 \pm 5 \text{ wt.ppm}$ . Disc shape specimens with a diameter equal to 19 mm were cut from the sheet. The surfaces of the specimens were ground with SiC emery paper up to grade P2000 then cleaned in deionized water and finally rinsed in acetone-ethanol solution and dried in air. The final thickness of the specimens was around 0.40 mm for the initial 0.45-mm thick and 0.95 mm for the initial 1 mm-thick. Some of these as-prepared specimens were used directly in the deuterium permeation device presented in section III.3, some others were charged in hydrogen and deuterium as described in section III.2 and then used for the desorption study in the permeation device (see section III.3) or the TDS device (see section III.4).

**Table 3.10.** Chemical composition of the studied Zircaloy-4 ingot.

<i>Alloying elements</i>	<i>Fe (wt.%)</i>	<i>Cr (wt.%)</i>	<i>Sn (wt.%)</i>	<i>O (wt.%)</i>	<i>C wt.ppm</i>	<i>Zr</i>
<i>Zircaloy-4</i>	0.19 – 0.21	0.11	1.31 – 1.35	0.11 – 0.12	118 – 129	Bal.

### III.2 Hydrogen and deuterium cathodic charging

As described in the previous section, some specimens were hydrogen and deuterium charged before being used for the desorption study. The cathodic charging assembly consisted of a platinum counter electrode serving as an anode and the sample to be charged acting as a cathode. The solution used was sulphuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  in a mixture of  $\text{D}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . To facilitate the protons reduction, a cathodic current density of  $-7.5 \text{ mA cm}^{-2}$  was imposed by a galvanostat at the working electrode. Charging was performed at  $353 \text{ K}$  and lasted  $13 \text{ h}$ . In order to homogenize the distribution of hydrogen and deuterium in the samples (not achieved directly after charging due to the formation of a hydride layer) an annealing treatment was carried out in vacuum ( $10^{-7} \text{ mbar}$ ) at  $673 \text{ K}$  during  $5 \text{ hours}$ . The final hydrogen and deuterium concentrations, quantified by TDS, were  $[\text{H}] = 118 \text{ wt.ppm}$  ( $770 \text{ mol m}^{-3}$ ) and  $[\text{D}] = 114 \text{ wt.ppm}$  ( $372 \text{ mol m}^{-3}$ ), respectively.

### III.3 Deuterium permeation device

Figure 3.30 shows a schematic representation of the deuterium permeation device made of austenitic stainless steel developed at CEA for the present study. It is divided into three main parts: the injection system, the upstream compartment and the downstream compartment. The sample separates these two compartments.

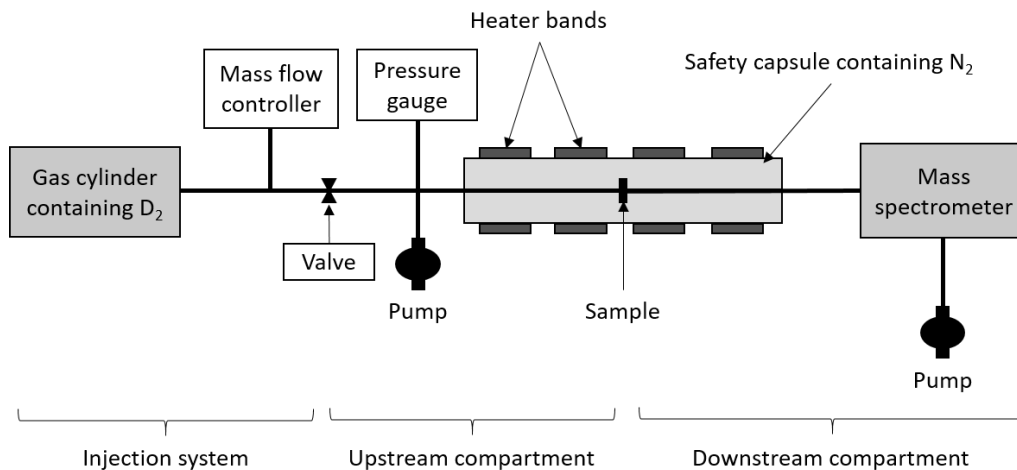


Figure 3.30. Schematic representation of the deuterium permeation device.

The tightness at the sample was ensured by a stainless steel VCR connector which isolates the upstream and downstream compartments from the atmosphere of the safety capsule containing  $1.5 \text{ bar}$  of  $\text{N}_2$  (see Figure 3.30). A cross-sectional view of this clamping assembly is presented in Figure 3.31.



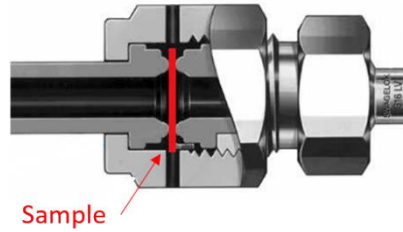


Figure 3.31. A cross-sectional view of the sample clamping assembly in the VCR connector ensuring the tightness of the upstream and downstream compartments.

The desorption flux of the deuterated molecules was measured by a Transpector 2 (INFICON™) mass spectrometer in the dynamic vacuum compartment ( $10^{-7}$  mbar) located downstream of the sample. Calibrated  $^2\text{H}_2$  leaks and the downstream surface area of the sample ( $S$  in  $\text{cm}^2$ ) were used to convert the ionic currents (in A) corresponding to HD and  $\text{D}_2$  species into molar flux of  $^2\text{H}$  (in  $\text{mol}_\text{D} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

Concerning initially uncharged specimens, once the desired temperature was reached and stable, a determined amount of deuterium gas  $\text{D}_2$  was injected in the upstream compartment through the mass flow controller. The injection valve was then closed and the progressive pressure drop in the upstream compartment was recorded in order to quantify the absorption of deuterium by the upstream surface of the specimen. Knowing this surface area ( $S$  in  $\text{cm}^2$ ), the pressure of  $\text{D}_2$  at the end of the injection stage ( $P_0$  in Pa) indicated by the pressure gauge and the corresponding D amount ( $n_0$  in  $\text{mol}_\text{D}$ ) indicated by the mass flow controller, the pressure ( $P$  in Pa) evolution with time ( $t$  in s) was converted into an absorption flux in  $\text{mol}_\text{D} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  by equation (3.33).

$$\varphi_{abs} = -\frac{n_0}{P_0 S} \frac{dP}{dt} \quad (3.33)$$

As the duration of the injection was short in comparison to the duration of the absorption (see below), the potential absorption of deuterium during the injection was neglected. Using a stainless steel disc in place of a Zircaloy-4 sample in the same testing conditions resulted in a 500 times lower absorption flux; consequently, the absorption of deuterium by the stainless steel device was also neglected with regards to absorption by the specimen.

Permeation tests were carried out on the uncharged specimens in this device according to the following protocol:

1. Heating at a  $10 \text{ K min}^{-1}$  rate up to 773 K followed by a 2-hours isothermal plateau while continuously pumping under secondary vacuum in the two compartments in order to dissolve the native oxide layer on both sides;
2. First injection into the upstream compartment of a  $\text{D}_2$  amount in the 0.5 – 0.6  $\text{mL}_{\text{NTP}}$  range (NTP meaning normal temperature and pressure, *i.e.* 273.15 K and 101.325 kPa) with an injection rate of  $1 \text{ mL}_{\text{NTP}} \text{ min}^{-1}$  ;
3. Restarting secondary pumping in the upstream compartment as the deuterium amount absorbed by the sample equalled to 93 wt.ppm ;

4. Two hours after the first injection, second injection in the upstream compartment of the same D<sub>2</sub> amount;
5. Restarting vacuum pumping in the upstream compartment as a second deuterium amount of 93 wt.ppm was absorbed by the sample;
6. Isothermal plateau during 1 h at 773 K ;
7. Succession of six temperature stages, each lasting 2 h, at 723 K, 673 K, 623 K, 673 K, 723 K and 773 K in this order.

The first part of this protocol (steps #1 to #6) was meant to determine the permeation rate-limiting steps and the relation between the desorption and the absorption flux at 773 K, whereas the second part (step #7) aimed at quantifying the temperature effect on the desorption flux.

As it addressed the desorption process only, the test protocol used for the hydrogen and deuterium precharged specimens was simpler than the one used for uncharged specimens. It consisted in a succession of four stages at 623 K, 673 K, 723 K and 773 K, each lasting 2 h and carried out under secondary vacuum on the both sides of the sample.

#### **III.4 Thermal Desorption Spectrometry (TDS)**

The Thermal Desorption Spectrometry technique was used to determine the hydrogen and deuterium desorption kinetics of the precharged samples. Each specimen was inserted in a quartz tube under secondary vacuum ( $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  mbar) surrounded by a cylindrical furnace. The tube was coupled to a Transpector 100-M (INFICON™) quadrupole mass spectrometer. During heating, desorbed species are ionized, separated, detected and counted by the mass spectrometer. The calibration procedure to convert the ionic currents into molar flux was the same as the one used for the permeation device (see previous section). The only differences were the value of the sample desorption surface area and the calibration factor. The desorbed hydrogen and deuterium amounts were estimated by integrating the calibrated signals as a function of time. The same succession of temperature stages as the ones chosen for the desorption study in the permeation device was applied: 623 K, 673 K, 723 K and 773 K, each lasting 2 h.

## IV RESULTS AND DISCUSSION

### IV.1 Deuterium permeation through uncharged specimens

#### IV.1.1 Identification of the permeation rate-limiting steps at 773 K

Figure 3.32 compares the deuterium absorption flux deduced from pressure variation in the upstream compartment (black line) at 773 K and the total deuterium desorption flux (HD + D<sub>2</sub>) obtained from the mass spectrometer in the downstream compartment (red crosses), during both D<sub>2</sub> injections and absorption stages.

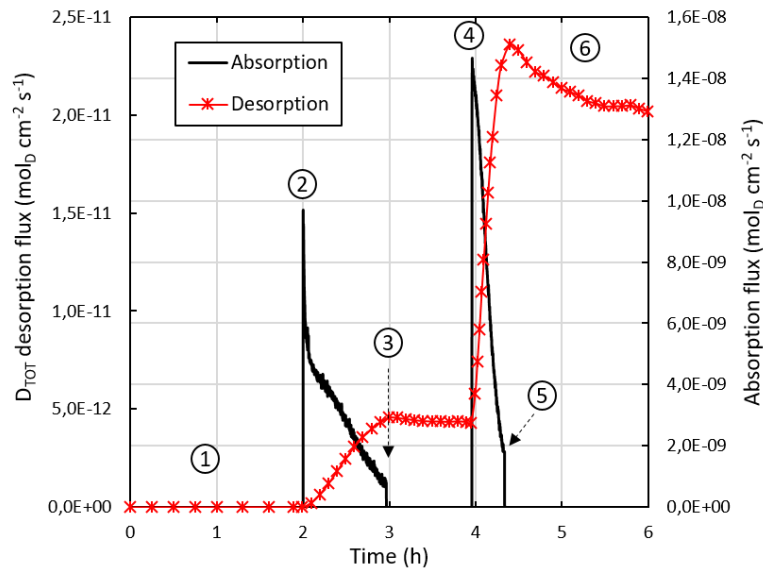


Figure 3.32. Comparison between the total deuterium desorption flux (D<sub>2</sub> and HD, red crosses, left ordinates) and the deuterium absorption flux (D<sub>2</sub>, black line, right ordinates) at 773 K during the first six stages of the permeation testing protocol (circled numbers).

A small delay between the start of absorption and the detection of desorption was observed. This delay will be analysed more precisely in the following paragraph. During the absorption phase, the desorption flux increased. By the time of the vacuum pumping (step 3 or 5) in the upstream side, the desorption flux was almost constant. At 773 K, the absorption flux was around  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ mol}_D \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (black line) and the desorption flux was near  $10^{-11} - 10^{-12} \text{ mol}_D \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (red crosses). The absorption was three orders of magnitude faster than the desorption process. The absorption step was therefore not rate limiting. The amount of deuterium desorbed during four hours was equal to  $39 \text{ mol m}^{-3}$ , whereas the amount of absorbed deuterium was equal to  $606 \text{ mol m}^{-3}$ . Figure 3.32 also indicates that, after the second injection, the desorption flux increased and was multiplied by four while the absorbed amount was only doubled. This is consistent with a rate-limitation of the permeation by the recombination step on the desorption surface. This point will be discussed in details below. The absorption was

faster during the second injection than during the first one, probably due to changes in the absorption-side surface state.

Figure 3.33 shows the delay between the start of the first D<sub>2</sub> injection and the onset of the desorption.

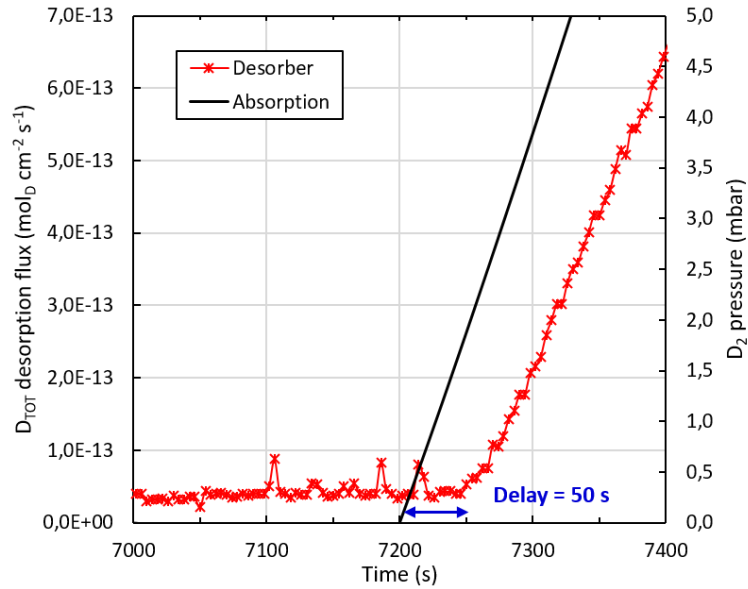


Figure 3.33. Comparison of the deuterium desorption flux (red crosses) and the deuterium pressure in the upstream side (black line) at 773 K at the beginning of the first deuterium injection showing a desorption delay of about 50 s.

This delay, estimated to 50 seconds, likely corresponded to the time needed by deuterium atoms to diffuse from the absorption surface to the desorption surface. To verify this hypothesis, similar deuterium permeation experiments were carried out on 1-mm thick Zircaloy-4 samples. The desorption delays, also called time to break through, obtained for the two investigated thicknesses (0.4 mm and 1 mm) are gathered in Table 3.11. Table 3.11 also indicates the order of magnitude of the deuterium diffusion coefficient in Zircaloy-4 deduced from equation (Eq.3.34) and from the desorption delay ( $d$  in s) and the sample thickness ( $x$  in m).

$$D = \frac{x^2}{4d} \quad (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.34})$$

Table 3.11. Desorption delay and corresponding deuterium diffusion coefficient  $D$  in the metal determined at 773 K for 0.4-mm and 1-mm thick Zircaloy-4 samples.

Thickness (mm)	Desorption delay (s)	$D$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
0.4	50 ± 30	(1.3 ± 1.0) 10 <sup>-9</sup>
1	250 ± 100	(1.2 ± 0.7) 10 <sup>-9</sup>

As expected, the delay increased with the sample thickness and similar values of the diffusion coefficient were obtained for both thicknesses. These values are quite close and even slightly higher to that found in the literature:  $5.7 \pm 4.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [2,140–147] (equation (Eq.3.32)) at 773 K. The desorption delay is thus undoubtedly due to the diffusion of deuterium across the sample. No additional delay due to a potential surface barrier was observed, in accordance with the absence of oxide.

As the diffusion delay was short in comparison to the absorption duration (especially the first absorption) and as the desorption flux was negligible in comparison to the absorption flux, the distribution of deuterium in the sample was assumed to be homogeneous. A good estimation of the concentration of deuterium in the sample during the experiment could therefore be obtained by the ratio of the difference between the absorbed and the desorbed amounts to the sample volume (in  $\text{mol m}^{-3}$ ) or to the sample mass (in wt.ppm). Please note that after the deuterium absorption phases, when the upstream compartment was under vacuum, desorption took place on both sample sides. Consequently, the actual amount of desorbed deuterium was twice the one detected by the mass spectrometer.

As shown in Figure 3.29, the deuterium desorption process consists of two steps: the deuterium passing from subsurface sites to surface sites as adsorbed species (reaction R.3.1) and the surface recombination into deuterium molecules (reaction R.3.2).



One of these two steps limited the deuterium permeation flux. Depending on the rate-limiting step, the desorption flux can be expressed differently. The desorption flux will be expressed in  $\text{mol}_D \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  unit.

In the case of a limitation by reaction R.3.1, the deuterium desorption rate would be given by the following expression considering a negligible reverse reaction and the surface recombination reaction R.3.2 at equilibrium (Eq.3.35):

$$\varphi_{D_2} = \frac{k_{sub}}{2} [D_{i\_metal}] \quad (\text{mol}_D \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.35})$$

where  $[D_{i\_metal}]$  represents the concentration of interstitial deuterium in the metal ( $\text{mol m}^{-3}$ ) and  $k_{sub}$  the reaction rate constant ( $\text{m s}^{-1}$ ).

In the case of a kinetic control by reaction R.3.2 and assuming a negligible reverse reaction (no contribution of adsorption from vacuum) and the reaction R.3.1 at equilibrium, the deuterium desorption rate would be expressed by the following formula (Eq.3.36):

$$\varphi_{D_2} = 2 k_{des} [D_{i\_metal}]^2 \quad (\text{mol}_D \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.36})$$

with  $k_{des}$  is the desorption rate constant expressed in  $\text{m}^4 \text{ mol}_D^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

When both hydrogen and deuterium are present in the metal, the HD desorption flux would then be given by equation in the case of a limitation by reaction R.3.2 (Eq.3.37):

$$\varphi_{HD} = k_{des} [D_{i\_metal}] [H_{i\_metal}] \quad (\text{mol}_D \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.37})$$

where  $[H_{i\_metal}]$  is the concentration of interstitial hydrogen in the metal ( $\text{mol m}^{-3}$ ).

Figure 3.34 compares the D<sub>2</sub> and HD desorption fluxes as a function of the deuterium concentration during the first absorption phase.

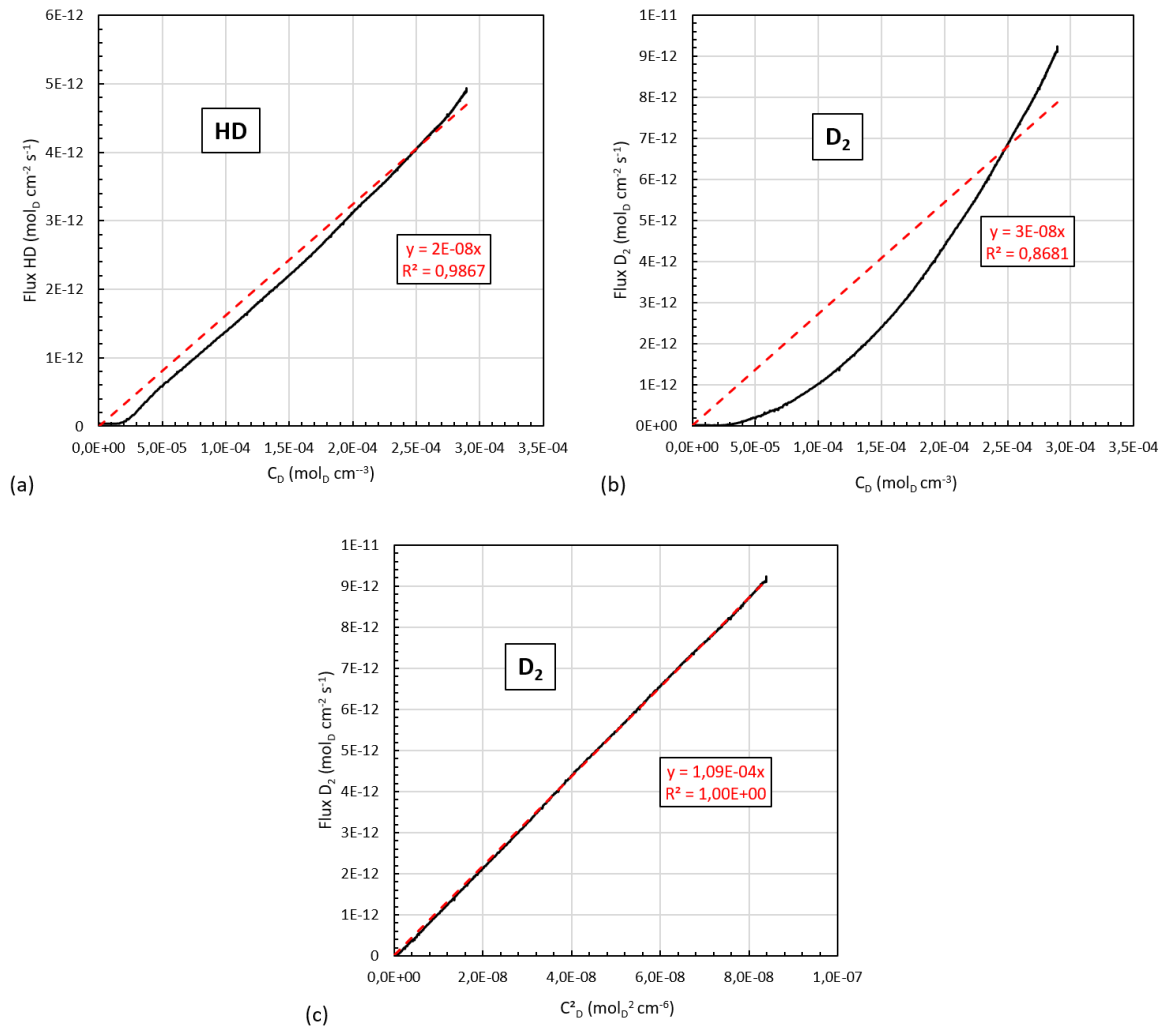


Figure 3.34. (a) HD desorption flux as a function of the deuterium concentration; (b) D<sub>2</sub> desorption flux as a function of the deuterium concentration; (c) D<sub>2</sub> desorption flux as a function of the square of the deuterium concentration during the first absorption phase.

Figure 3.34 reveals that the D<sub>2</sub> desorption flux was proportional to the square of the deuterium concentration, whereas the HD desorption was directly proportional to the deuterium concentration. These relations correspond to equations Eq.3.36 and Eq.3.37 and contradict equation Eq.3.35, which means that the surface recombination was clearly the rate-limiting step of the permeation process. From equation Eq.3.36 the desorption rate constant  $k_{des}$  was deduced and was equal to  $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^4 \text{ mol}_0^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 773 K.

After the second D<sub>2</sub> injection, a deviation from linearity is observed on the Figure 3.35. This deviation may be caused by the fact that the hypothesis of a homogeneous distribution of deuterium in the sample (used for the concentration estimation) was not valid anymore due to a quicker absorption (Figure 3.32).

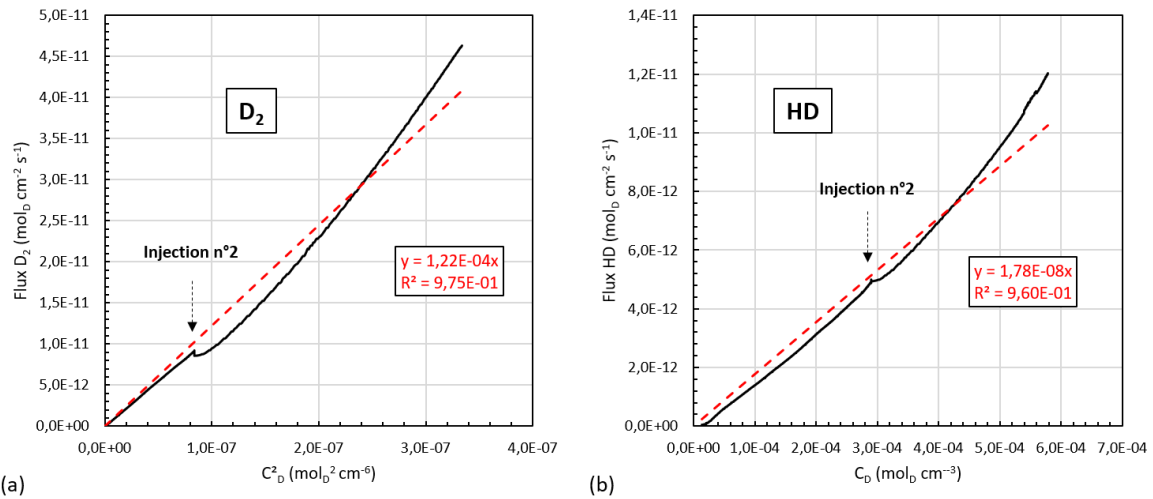


Figure 3.35. (a) D<sub>2</sub> desorption flux as a function of the deuterium concentration squared; (b) HD desorption flux as a function of the deuterium concentration during the two absorption phases.

Figure 3.36 presents the HD and the D<sub>2</sub> desorption flux as well as the total deuterium desorption flux (sum of the HD and D<sub>2</sub> desorption fluxes) and the deuterium concentration during the first absorption phase at 773 K.

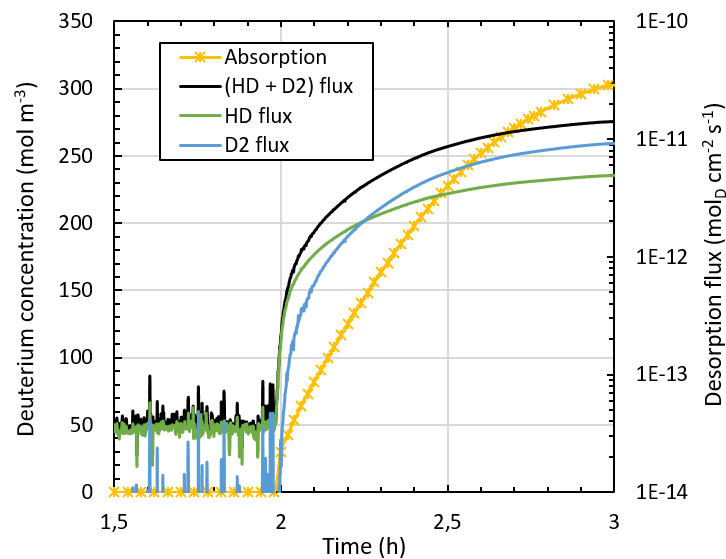


Figure 3.36. Comparison between the total deuterium (black curve), HD (green curve) and D<sub>2</sub> (blue curve) desorption flux and the deuterium concentration (yellow crosses).

During the elaboration process, a low hydrogen amount is absorbed by the metal leading to an initial hydrogen concentration ( $[H_{i\_metal}]$ ) of around  $25 \pm 5$  wt.ppm ( $163 \text{ mol m}^{-3}$ ). Figure 3.36 shows that deuterium mostly desorbed as HD molecules during the first quarter of an hour. Deuterium then mostly desorbed as D<sub>2</sub>. The ratio of deuterium flux between D<sub>2</sub> and HD was 1.8 after the first absorption phase and 3.3 after the second one.



The desorption rate constant was function of the temperature according to the following formula (Eq.3.38):

$$k_{des} = k_{des}^0 \exp\left(-\frac{Ea_{des}}{RT}\right) \quad (\text{Eq.3.38})$$

with  $Ea_{des}$  the activation energy of desorption ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $k_{des}^0$  the pre-exponential factor ( $\text{m}^4 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $T$  the temperature (K) and  $R$  the ideal gaz constant ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). The parameters of the recombination rate constant  $\{k_{des}^0, Ea_{des}\}$  will be determined during the succession of isotherms at 773 K, 673 K and 623 K.

#### IV.1.2 Identification of the permeation rate-limiting steps at 773 K

Figure 3.37 shows the deuterium desorption flux from a 0.4-mm thick Zircaloy-4 sample during the temperature decrease from 773 K down to 623 K with two-hour isothermal steps every 50 K. Same experiment was realized on 1-mm thick Zircaloy-4 but the results were not presented in this paper.

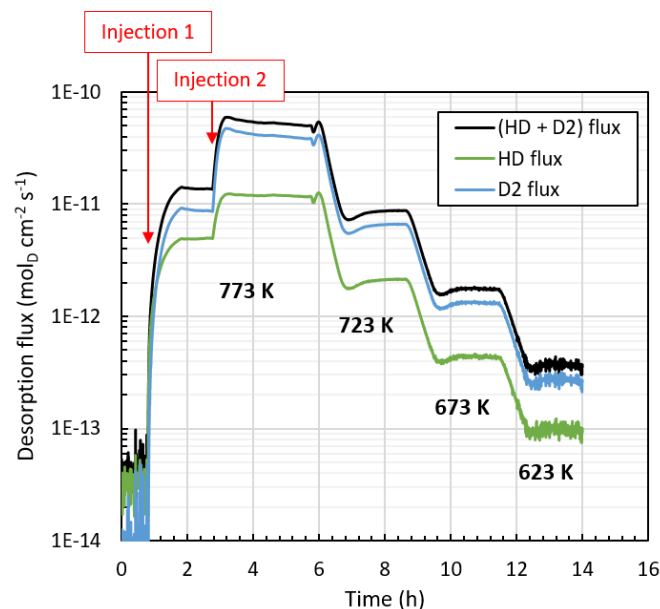


Figure 3.37. Desorption flux of total deuterium (black curve), HD (green curve) and D<sub>2</sub> (blue curve) as a function of time after two D<sub>2</sub> injections at 773 K, 2 h at 723 K, 2 h at 673 K and 2 h at 623 K from a 0.4-mm thick Zircaloy-4 sample.

A strong dependence of the desorption fluxes on the temperature is observed. At each temperature, the desorption fluxes stabilized around one hour after a transient regime. The value of the desorption kinetics constant  $k_{des}$  derived from these stabilized fluxes are reported in Figure 3.38 for both 0.4 and 1 mm-thick samples, considering equations (Eq.3.36) and (Eq.3.37) rule desorption. The desorption fluxes studied here are those obtained in temperature decrease (as in Figure 3.37) and in temperature increase (not shown). The concentration of interstitial deuterium in the metal is determined at all times by correcting the amount of deuterium desorbed.

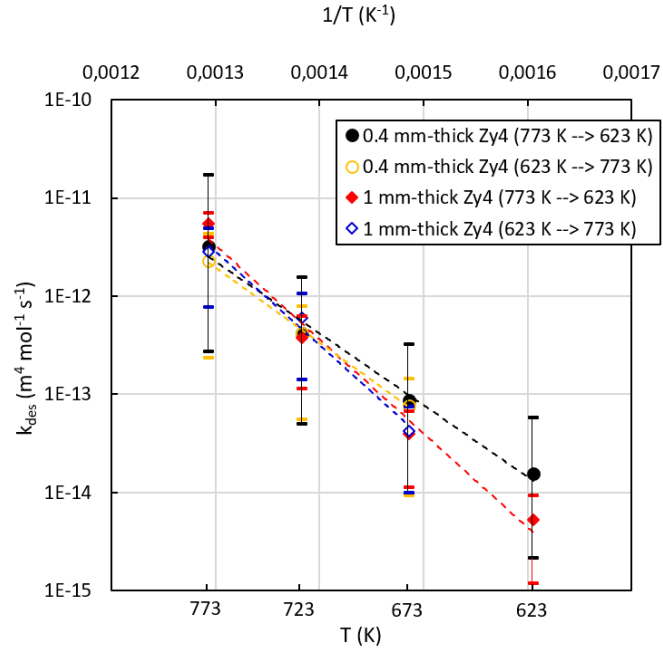


Figure 3.38. Arrhenius diagram of the desorption constant  $k_{des}$  as a function of  $1/T$  for thin (circles) and thick (diamonds) samples by lowering the temperature (773 K  $\rightarrow$  623 K) and increasing it (623 K  $\rightarrow$  773 K) with error bars corresponding to the dispersion of desorption fluxes obtained on several samples.

As expected, the desorption rate constant values associated to both thickness values were quite close. The apparent activation energy for desorption (Eq.3.38) was in the range of  $140 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  (circles) and  $180 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$  (diamonds) for the 0.4-mm and the 1-mm thick samples, respectively. Desorption fluxes obtained during the decreasing temperature plateaux (773 K  $\rightarrow$  623 K) were identical to the ones obtained during the increasing temperature plateaux (623 K  $\rightarrow$  773 K). This indicates that the potential modifications of the samples during the thermal cycle were reversible. A strong disparity in the  $k_{des}$  desorption constants was observed between different permeation experiments due to a high variability in the obtained desorption fluxes (around one order of magnitude). Moreover, these activation energy values are much lower than the one corresponding to the desorption of the hydrogen originated from the elaboration process determined by TDS in our previous work at temperatures above 823 K ( $290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [197]. In order to investigate the origin of these discrepancies, additional experiments were carried out on hydrogen and deuterium precharged 0.4 mm-thick samples in both the permeation device and the TDS device. The corresponding results and discussion are presented in the next section.

## IV.2 Hydrogen and deuterium desorption from precharged specimens

After cathodic charging, the hydrogen and deuterium concentrations in the samples were equal to  $770 \text{ mol m}^{-3}$  and  $372 \text{ mol m}^{-3}$ , respectively (see § 3.2). As the hydrogen concentration in the metal was higher than the

deuterium concentration, the deuterium desorption rate constant  $k_{des}$  was deduced from the obtained HD flux following equation (Eq.3.37) rather than from the D<sub>2</sub> flux. Two precharged samples were studied by thermal desorption and permeation under the same conditions: a succession of four steps, each lasting 2 h, at 623 K, 673 K, 723 K and 773 K. Consequently, the native oxide was present on the desorption surface at the beginning of these experiments contrarily to the case of the uncharged specimens tested in the permeation device presented in the section 4.1. To study the potential influence of the clamping assembly used in the permeation device (Figure 3.31) on the deuterium desorption, a precharged sample clamped in such an assembly was also tested in the TDS set-up. The desorption constant  $k_{des}$  values obtained during these experiments are plotted as a function of 1/T in Figure 3.39. Previous results obtained by hydrogen thermal desorption at higher temperatures [197] are also included in Figure 3.39. The slope of the  $k_{des}$  lines in Figure 3.39 gives the apparent activation energy of the deuterium desorption,  $Ea_{des}$ , which are reported in Table 3.12.

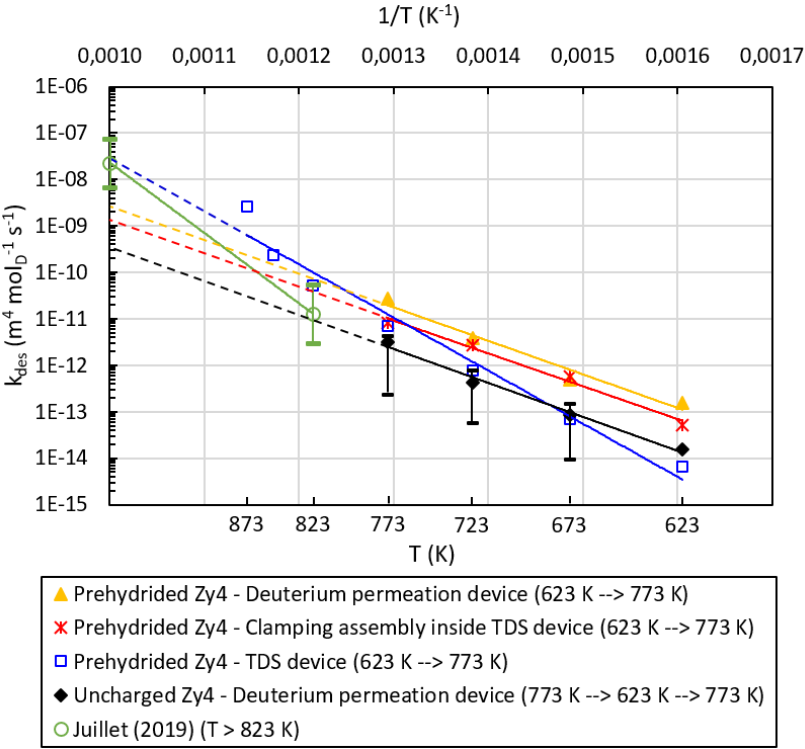


Figure 3.39. Arrhenius plot of the desorption constant  $k_{des}$  for all experiments and comparison with our previous work [197] (empty green circles).

Table 3.12. Activation energy of the deuterium desorption rate constant for uncharged and precharged 0.4 mm-thick samples for temperatures between 673 K and 773 K.

<b>Precharged / Uncharged</b>	Uncharged	Precharged	Precharged	Precharged
<b>Clamped / Unclamped</b>	Clamped	Clamped	Clamped	Unclamped
<b>Device</b>	Permeation	Permeation	TDS	TDS
<b>Symbol in Figure 11</b>	Black diamonds	Yellow triangles	Red crosses	Empty blue squares
<b><math>E_{des}</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	140 ± 10	150	150	240

Despite some discrepancies in the desorption flux values obtained from one sample to the other, similar apparent activation energy values were obtained in the 623 K - 773 K temperature range, for clamped specimens, in both the permeation device and in the TDS device, whatever the thermal cycle (increasing temperature plateaux or decreasing temperature plateaux first). Therefore, the presence or absence of native oxide did not seem to affect this apparent activation energy. A much higher  $E_{des}$  value was obtained for the unclamped specimen tested in the TDS device. The significant effect of clamping the specimen on the hydrogen desorption flux may be due to the induced stress and deformation in the sample. The thermal expansion coefficient of stainless steel is indeed different from the Zircaloy-4 one. Thermal expansion is anisotropic for the Zircaloy-4 alloy. The thermal expansion coefficient in the <a> and <c> direction of the hexagonal lattice of the  $\alpha$ -Zr matrix is equal to  $4.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  and  $12.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectively [207], while the isotropic thermal expansion coefficient of the stainless steel is much higher and about  $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [208]. Consequently, tensile deformations around a few  $10^{-3}$  and corresponding stress of a few hundreds of MPa could be induced by the clamping assembly to the sample during heating from ambient temperature up to desorption temperature. Such stress and strain (elastic and plastic) apparently increased the surface recombination rate, probably by modifying the surface state. A residual deformation of the samples after clamping and testing was noticed, which is consistent with this interpretation. In addition, the finding of a slightly lower activation energy for the 0.4 mm-thick sample ( $140 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) compared to the 1 mm-thick ( $180 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sample is consistent with the assumption of stress and strain imposed by the permeation device. The smaller the thickness of the sample, the more the surface state is modified, causing a desorption increase. Some modifications of the permeation device are under progress in order to control precisely the stress and strain imposed to the sample during the experiments and quantify this effect.

The results obtained in the TDS device on the unclamped precharged sample also suggest a slight decrease of the apparent activation energy towards the lower temperatures (empty blue squares in Figure 3.39). For temperatures above 773 K, the corresponding desorption rate constant value are similar to the one obtained in our previous study [197] (empty green circles in Figure 3.39) during which an activation energy in the range of  $290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  was identified.

## V CONCLUSION

The deuterium permeation through unoxidized Zircaloy-4 specimens was studied using deuterium permeation experiments in association with thermal desorption spectrometry of hydrogen and deuterium precharged specimens. The following conclusions have been drawn from the results of these investigations:

1. At 773 K, the permeation flux was proportional to the square of the deuterium concentration in the alloy indicating that the permeation through the unoxidized metal was rate-limited by the surface recombination reaction:  $2D_s \rightarrow D_2 + 2s$ .
2. At 773 K, the short delay between the beginning of deuterium molecules absorption and the onset of deuterium molecules desorption corresponded to the diffusion of deuterium atoms through the samples, which confirmed the absence of additional diffusion barrier during the permeation experiments.
3. The native oxide does not seem to limit the desorption rate in the 623 K- 773 K temperature range.
4. In the 623 K - 773 K temperature range, clamped specimens exhibited an apparent activation energy for the deuterium desorption of  $140 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , whereas unclamped stress-free specimens exhibited an apparent activation energy around  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The stress and strain induced in the specimens by the clamping and the thermal expansion discontinuity apparently increased the desorption rate around 600 – 700 K in comparison to stress-free specimens.

## VI ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Framatome for supplying the studied material and the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission for funding this research.

### 3.4 Conclusion

Ce chapitre, dédié aux alliages de zirconium non oxydés, a permis de déterminer l'étape cinétiquement limitante des processus de désorption et de perméation de l'hydrogène et de quantifier les constantes cinétiques associées.

Le processus de désorption de l'hydrogène du Zircaloy-4 est une succession de plusieurs étapes : diffusion de l'hydrogène dans le métal, passage de l'hydrogène des sites de subsurface aux sites de surface et recombinaison surfacique en molécule de H<sub>2</sub>.

Pour simuler les cinétiques de désorption de l'hydrogène en conditions non isothermes, un modèle numérique par éléments finis a été développé avec le code Cast3M. Il ne considère qu'une étape de surface et regroupe de facto les deux étapes interfaciales précédentes. La simulation a permis de démontrer que l'étape de recombinaison de surface est cinétiquement limitante. Le flux de désorption est donc proportionnel au carré de la concentration en hydrogène (C<sub>H<sub>i</sub></sub>) et dépend également d'une constante de désorption (k'<sub>des</sub>) selon l'Eq.3.39.

$$\varphi_{H_2} = k'_{des} (C_{H_i})^2 \quad (\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.39})$$

En couplant le modèle Cast3M avec la plateforme d'optimisation URANIE, la constante k'<sub>des</sub> a pu être quantifiée. Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'activation apparente E<sub>a<sub>des</sub></sub>, qui est en réalité la somme de la constante cinétique et de l'enthalpie de réaction de l'étape de passage des sites de subsurface aux sites de surface, comme suit (Eq. 3.40) :

$$k'_{des} = 7,26 \cdot 10^{-10} \exp\left(E_{a_{des}} \left(1,32 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{RT}\right)\right) \quad (\text{m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.3.40})$$

La valeur optimisée de l'énergie d'activation déterminée avec le couplage Cast3M – URANIE est de 290 ± 10 kJ mol<sup>-1</sup>.

L'étude de désorption de l'hydrogène de l'alliage M5<sub>Framatome</sub> a également montré en couplant données expérimentales et simulation numérique, un processus de désorption de l'hydrogène limité par l'étape de recombinaison surfacique avec la même valeur de constante de désorption k'<sub>des</sub> que celle du Zircaloy-4 (Eq.3.40). Toutefois, le suivi de la cinétique de désorption de l'hydrogène par spectrométrie de désorption thermique et celui de l'évolution microstructurale du M5<sub>Framatome</sub> par calorimétrie lors d'une rampe en température a révélé que, lors du processus d'élaboration de l'alliage, une partie de l'hydrogène initialement absorbé (hydrogène d'élaboration) était piégée par les précipités riches en niobium. Lors de la montée en température, la libération de l'hydrogène des précipités semble être pilotée par la dissolution de ces derniers. La vitesse de désorption de l'hydrogène devient en effet maximale lorsque la dissolution des précipités est totale.

L'alliage Zr-2.5%Nb, tout comme le M5<sub>Framatome</sub>, présente des précipités riches en niobium qui piègent l'hydrogène lors de son processus d'élaboration. La réalisation de chargement gazeux en deutérium de ces deux alliages à 873 K pendant 1 h permettant l'absorption de 100 ppm mass. D ne se traduit pas par un piégeage significatif du deutérium par ces précipités. Celui-ci reste uniquement en solution solide ce qui suggère une énergie d'activation de piégeage très élevée et une constante de vitesse de piégeage très faible à la température du traitement thermique réalisé.

Concernant le mécanisme de perméation de l'hydrogène à travers un alliage de Zircaloy-4 non oxydé, en plus des étapes de diffusion et de désorption, s'ajoute le processus d'absorption de l'hydrogène. Un banc d'essai de perméation gazeuse du deutérium, spécialement développé pour la thèse, a permis l'étude du processus complet de perméation pour des températures comprises entre 623 K et 773 K. Les étapes d'absorption et la diffusion du deutérium dans le métal se sont avérées très rapides par rapport à l'étape de désorption. A 773 K, le flux d'absorption est de l'ordre de  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ mol}_D \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et le flux de désorption de  $10^{-11} - 10^{-12} \text{ mol}_D \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Le coefficient de diffusion de l'espèce hydrogène dans l'alliage Zircaloy-4, déterminé dans nos conditions d'essai, est en accord avec les données de la littérature ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à 773 K). A 773 K il a été montré que le flux de perméation est proportionnel à la concentration en deutérium dans l'alliage au carré : la cinétique de perméation du deutérium est donc également limitée par l'étape de recombinaison de surface. La réalisation d'isothermes successives entre 623 K et 773 K en augmentant et en diminuant la température a mis en évidence l'absence d'influence de l'oxyde natif en surface sur la cinétique de désorption du deutérium.

En comparant les flux de désorption obtenus dans le dispositif de perméation gazeuse et le dispositif de TDS à partir d'échantillons préchargés cathodiquement en deutérium, l'énergie d'activation apparente de la désorption s'est avérée être dépendante du dispositif d'essai. La différence d'énergie d'activation entre les deux dispositifs a été interprétée par la mise sous contrainte de l'éprouvette lors de l'essai de perméation qui résulterait de la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'échantillon en Zircaloy-4 et le dispositif en acier inoxydable. Pour un échantillon contraint, l'énergie d'activation est de  $140 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  et en l'absence de contraintes extérieures de  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$ . L'application d'une contrainte et d'une déformation induit ainsi une augmentation du flux de désorption en particulier à basse température. L'origine de l'augmentation du flux est en cours d'investigation et pourrait être due soit à une augmentation de la probabilité de rencontre des atomes engendrant de ce fait une diminution de l'énergie d'activation de la désorption soit à une diminution de la barrière énergétique du passage de l'hydrogène de la subsurface à la surface.

## CHAPITRE 4 : DESORPTION DES ESPECES HYDROGENEES DANS LES ALLIAGES DE ZIRCONIUM OXYDES



## 4.1 Introduction

Après avoir étudié un système simplifié à savoir le métal « nu » sans oxyde, nous nous sommes intéressés à la désorption de l'hydrogène en présence d'une couche d'oxyde en surface des alliages de zirconium. Ce système réactionnel est clairement plus représentatif de la situation réelle des gaines en réacteur puisqu'en conditions nominales de fonctionnement des REP (milieu primaire à 598 K et 155 bars), l'interaction entre les gaines de combustible en alliage de zirconium et le milieu primaire entraîne la formation d'un film d'oxyde, processus au cours duquel la gaine absorbe également une fraction d'hydrogène produit par la réduction de l'eau. Comme détaillé dans le chapitre bibliographique (cf. paragraphe 1.2 du Chapitre 1), la cinétique d'oxydation des alliages de zirconium en milieu REP se décompose en deux phases : régime pré-transitoire et régime post-transitoire [75]. Le régime pré-transitoire se caractérise par la formation d'une couche d'oxyde dense et protectrice freinant l'accès de l'oxygène vers l'interface interne métal/oxyde. Au-delà d'une certaine épaisseur critique, la couche d'oxyde perd partiellement son caractère protecteur avec le développement d'un réseau de pores ou de fissures [76–78]. L'oxyde est alors subdivisé en deux sous-couches, l'une externe plus ou moins poreuse et une sous-couche interne théoriquement protectrice, celles-ci ayant des perméabilités différentes vis-à-vis de l'hydrogène. D'après la littérature, cette transition cinétique semble se produire en réacteur pour une épaisseur d'oxyde d'environ 1,7 – 1,8  $\mu\text{m}$  pour le Zircaloy-4 et pour une épaisseur de 3 – 4  $\mu\text{m}$  pour l'alliage Zr-1Nb [84,85]. **Seules des oxydations en régime pré-transitoire ont été réalisées durant cette thèse.**

Ce chapitre a pour objectifs d'établir un mécanisme de désorption de l'hydrogène en présence d'une couche d'oxyde et de quantifier les constantes cinétiques intervenant au cours de ce processus.

La démarche adoptée pour appréhender ce processus complexe de relâchement a été la suivante.

Dans un premier temps, dans la continuité de l'étude sur le métal non oxydé, la cinétique de désorption de l'hydrogène d'élaboration de l'alliage à travers une couche d'oxyde élaborée sous atmosphère sèche Ar-20%O<sub>2</sub> a été étudiée en rampe de température par Spectrométrie de Désorption Thermique. Cette étude, présentée dans la première partie de ce chapitre, a fait l'objet d'un article paru dans Corrosion Science portant spécifiquement sur l'alliage Zircaloy-4 et intégré tel quel dans cette section [198]. Une étude analogue mais moins approfondie sur l'alliage M5<sub>Framatome</sub> y est intégrée.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des cinétiques de désorption de l'hydrogène en présence d'oxydes de surface formés dans des conditions représentatives de celles des REP. Les cinétiques ont dans ce cas été obtenues en conditions isothermes sur :

1. Des échantillons chargés par **voie cathodique** puis oxydés en conditions représentatives de celles des **REP** ;
2. Des échantillons oxydés en conditions **REP après chargement gazeux** en D<sub>2</sub> ;
3. Des échantillons **chargés cathodiquement** puis oxydés en **vapeur d'eau**.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'influence du milieu de corrosion sur la perméabilité des couches vis-à-vis de la désorption de l'hydrogène.

#### **4.2 Alliages de zirconium oxydés en atmosphère sèche Ar-20%O<sub>2</sub> : désorption de l'hydrogène d'élaboration au cours d'une rampe de température**

De nombreux auteurs ont observé un effet barrière de la couche d'oxyde à la désorption de l'hydrogène [121,143,156–159,161,209]. L'article présenté par la suite avait de ce fait pour vocation, d'une part, de confirmer ou d'infirmer cette fonction « barrière » et, d'autre part, de déterminer l'étape cinétiquement limitante du processus de désorption de l'hydrogène de l'alliage en présence d'une couche d'oxyde d'épaisseur contrôlée au cours d'une rampe en température sous vide en utilisant la technique de TDS. Cependant, comme nous l'avons déjà montré dans le Chapitre 3, à haute température ou durant de longues isothermes, la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent se traduit par la dissolution progressive de l'oxyde dans l'alliage [161,162]. Cette dissolution est due à la différence de potentiel chimique de l'oxygène entre l'oxyde et le métal et est renforcée par la grande solubilité de l'oxygène dans le zirconium [114]. En conséquence, la dissolution de l'oxyde est un paramètre clé à prendre en considération lors de la désorption de l'hydrogène d'un alliage oxydé. Dans l'article exposé dans le paragraphe suivant, ce processus de dissolution de l'oxyde en rampe de température a été suivi par microscopie électronique à balayage et simulé par éléments finis avec l'outil Cast3M. Conformément à la littérature, la couche joue un rôle barrière sur la désorption de l'hydrogène. Cet article montre que le processus de relâchement ne se déclenche réellement qu'après dissolution de la couche.

A la suite de cet article, une étude complémentaire sur l'alliage M5<sub>Framatome</sub> a été menée dans les mêmes conditions d'oxydation en Ar-20%O<sub>2</sub> et de désorption en TDS afin d'étudier un potentiel effet des éléments d'addition sur la perméabilité des couches d'oxyde formées.

#### 4.2.1 Article 4 : Effet de l'oxydation sur la désorption de l'hydrogène du Zircaloy-4

### Effect of a pre-oxidation on the hydrogen desorption from Zircaloy-4

C. Juillet<sup>(1)</sup>, M. Tupin<sup>(2)</sup>, F. Martin<sup>(1)</sup>, Q. Auzoux<sup>(1)</sup>, S. Bosonnet<sup>(1)</sup>, C. Berthinier<sup>(3)</sup>

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

*(2) Den-Service d'Etude des Matériaux Irradiés (SEMI), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France*

*(3) Den-Service d'Etude Mécaniques et Thermiques (SEMT), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France*

**Keywords:** Hydrogen; Desorption kinetics; Zirconium alloys; Thermal desorption mass spectrometry; Oxidation kinetics

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108762>

#### I ABSTRACT

During the transport of nuclear spent fuel, part of the tritium formed by ternary fission in core of nuclear reactors is susceptible to desorb from the oxidized cladding. This study aimed at identifying the rate-limiting step in the hydrogen desorption process from pre-oxidized Zircaloy-4 specimens. Controlled-thickness oxide scales shifted the hydrogen desorption from the alloy towards higher temperatures during a temperature ramp under vacuum. Scanning electron microscopy observations and finite elements modelling of the oxide layer dissolution led to the conclusion that, in such conditions, hydrogen desorption from the alloy was controlled by the oxide dissolution kinetics.

#### II INTRODUCTION

Under normal operating conditions in nuclear pressurized water reactors (PWRs), the external surface of zirconium alloy fuel cladding is exposed to primary water and continuously oxidized, process during which the cladding absorbs a fraction of the hydrogen produced by water reduction. In the fuel rod, ternary fission occurring within the uranium oxide fuel leads to the formation of tritium. The inner surface of the cladding is also

oxidized by initial residual water and by the uranium oxide [1]. During the transport of spent fuel, part of this hydrogen and tritium may desorb from the cladding, which implies safety concerns. A closer understanding of the associated hydrogen species transport phenomena, especially the influence of an oxide layer on the tritium desorption from the cladding, is a keystone for a better estimation of potential tritium release. The aim of the present study, in the long term, is to identify and quantify the rate-limiting step in the desorption process of hydrogenated species from usual cladding materials such as Zircaloy-4 (referred to as Zy4 thereafter).

A first study was realized on an unoxidized Zy4 sheet, a less complex system [197]. We demonstrated that hydrogen desorption kinetics from the metal was limited by its molecular recombination reaction on the surface. It was then decided to study a more realistic system: the present work focuses on the influence of a pre-oxidation on hydrogen desorption from a Zy4 sheet. Pre-oxidations were performed in a thermogravimetric device in dry oxygen atmosphere to prevent hydrogen absorption during oxidation. The only source of hydrogen considered here was internal hydrogen, coming from the material elaboration process.

The hydrogen release from the bulk alloy can be decomposed into five elementary steps, inspired by literature-suggested physicochemical steps [170,210]:

6. Hydrogen diffusion through the alloy towards the metal/oxide interface, generally via interstitial sites [2];
7. Integration into the oxide lattice (or into the grain boundaries of the oxide) by crossing the metal/oxide interface;
8. Diffusion through the oxide towards the subsurface;
9. Passing from subsurface sites to surface sites as adsorbed species;
10. Final recombination into dihydrogen molecules and desorption from the oxide surface.

The hydrogen diffusion process through the  $\alpha$ -Zr matrix has been widely investigated in the past leading to a thorough estimation of the hydrogen diffusion coefficient in the zirconium alloys [31,43,71,140,143,144,160,178]. Average diffusion coefficient of hydrogen through the  $\alpha$ -Zr matrix deduced from the references [31,43,71,140,143,144,160,178] is basically expressed as follows (Eq.4.1),

$$D_{H\_Zr} = D_{H\_Zr}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right) \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} \quad (\text{Eq.4.1})$$

where  $D_{H,Zr}^0$  englobes diffusion entropy change and jump probability,  $E_a$  corresponds to the migration enthalpy (in  $\text{J mol}^{-1}$ ),  $T$  is the temperature (in K) and  $R$  the ideal gaz constant ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

Taking into account expression (Eq.4.1), our previous study [197] showed that the process of hydrogen desorption from a sheet of unoxidized Zy4 alloy, occurring in the 773 – 1073 K temperature range, was not rate-limited by the hydrogen diffusion step through the alloy.

Hydrogen diffusion mechanism in the oxide layer is widely discussed in the literature but the measured values of hydrogen diffusion coefficients are very scattered and dependent on the experimental procedures, the analysis techniques and the sources of hydrogen (absorption by water corrosion process, implantation, gaseous charging into the alloy ...) that were used. This coefficient basically varies by many orders of magnitude, for example

between  $10^{-17}$  and  $10^{-14}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  at 573 K [121,155,158,160]. In any case, the apparent hydrogen diffusion rate through the oxide scale is much lower than in the alloy.

Several authors observed a decrease of the hydrogen release rate due to the presence of an oxide layer on the surface [121,143,156–159,161,209]. Chen [157], Wongsawaeng [159] and Roustila [209] were interested in the hydrogen desorption from oxidized hydrides. Chen et al. [157] demonstrated, by comparing hydrogen thermal desorption spectra (TDS) obtained on zirconium hydrides in two atmospheres (He and He-5%O<sub>2</sub>), that an oxide layer composed of monoclinic ZrO<sub>2</sub> and small amount of tetragonal ZrO<sub>1.88</sub> acted as a very effective diffusion barrier. Andrieu [161,162], who was interested in tritium permeation through Zy4 in primary water, concluded that the tritium permeation rate-limiting step was the tritium transport through the oxide layer for experiences carried out at 619 K during 252 days.

In addition, Andrieu [161,162] observed an oxide scale dissolution into the alloy during a temperature ramp or a long isothermal treatment. This dissolution is due to the difference of oxygen chemical potential between the oxide and the metal and is enhanced by the high solubility of oxygen in zirconium [114]. For example at 1123 K, the atomic percentage of oxygen can reach 30%, and 29% around 670-770 K [16]. The concentration of dissolved oxygen in the alloy beneath the oxide layer is thus around a few tens percent.

Greger [143] and Kunz [156] investigated the influence of dissolved oxygen on the tritium diffusion in Zircaloy-2. They did not observe any significant deviation of the tritium diffusion coefficient in Zircaloy-2 for oxygen concentrations ranging between 1000 and 11300 wt.ppm [143] and up to 10 at.% of dissolved oxygen [156].

Based on available literature data mentioned above, it seems now obvious that diffusion in the alloy itself, containing oxygen or not, may clearly not be the rate limiting step in the desorption process of hydrogen from an oxide-covered Zy4. Nevertheless, among the five potential rate-limiting steps enumerated earlier, the four last points are still possible candidates and need to be investigated.

In the present study, the hydrogen desorption process through an oxide layer was studied during temperature ramps under vacuum, following the same approach of Hirohata on TA6V alloy [211]. The aim was to determine the rate-limiting step of the hydrogen desorption kinetics from an oxidized Zy4 specimen. To reach this goal, a thermogravimetric analysis device was used to carry out oxidation in dry atmosphere (Ar-20%O<sub>2</sub>), then the hydrogen desorption rate was quantified by TDS technique [136,179,197]. The oxide scale dissolution during TDS temperature ramp was computed using Cast3M, the finite elements (FE) code developed at CEA [176,180]. The oxide dissolution state was investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis and via FE simulations, which results were compared with TDS hydrogen desorption temperatures.

### III EXPERIMENTAL PROCEDURE

#### III.1 Material and specimen preparation

A 0.45-mm thick sheet of recrystallized Zy4 alloy supplied by FRAMATOME™ was used. The chemical composition of the alloy is given in Table 4.1. Rectangular specimens (1 x 1.5 cm) were cut from the sheet to get one side surface area of around 1.5 cm<sup>2</sup>. The surfaces were ground with SiC emery paper up to grade P2000. Additional final polishing was done with ¼ µm diamond paste. The final thickness of the sample was around 350 µm (0.35 mm).

Table 4.1. Chemical composition of the Zircaloy-4 alloy.

<i>Alloying elements</i>	<i>Fe (wt.%)</i>	<i>Cr (wt.%)</i>	<i>Sn (wt.%)</i>	<i>O (wt.%)</i>	<i>C wt.ppm</i>	<i>H wt. ppm</i>	<i>Zr</i>
<i>Zircaloy-4</i>	0.19 – 0.21	0.11	1.31 – 1.35	0.11 – 0.12	118 – 129	20 – 30	Bal.

#### III.2 SEM characterization

The characterization of the samples was carried out with an Ultra 55 Zeiss™ Field Emission Gun SEM using the secondary electrons detector. To prevent oxide scale degradation during preparation of the cross-sections, a gold deposition was first performed with a Quorum Q 150 R ES metallizer (with a current intensity of 40 mA during 1 min) on specimens. Afterwards, the samples were electrochemically nickel-coated using a Watts bath at 323 K with a cathodic current intensity equal to 10 mA during 5 min followed by 10 min at 100 mA.

#### III.3 Thermogravimetric analysis

Oxidation was performed in a symmetrical microbalance Setaram™ TGA 16 apparatus (with a 10<sup>-6</sup> g accuracy and a flow rate inside each furnace of 1.25 L h<sup>-1</sup>). Thermal cycle is composed of heating ramp at 50 K min<sup>-1</sup>, a dwell at the target temperature (623 K, 673 K and 773 K), the duration of the dwell depending on target oxide thickness and thus the measured weight gain during experiment. Heating was under He atmosphere to limit significant oxidation. Oxidation was performed under argon containing 20% O<sub>2</sub>, introduced at the beginning of the thermal dwell.

The TGA apparatus made it possible to accurately follow the oxide thickness evolution by monitoring the sample's weight gain using the CALISTO® software.

### III.4 Thermal Desorption Spectrometry

The kinetics of hydrogen desorption was determined by thermal desorption analyses. The thermal desorption spectrometry set-up developed at the CEA used in this study was made of a quartz tube under vacuum ( $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  mbar) surrounded by a cylindrical furnace coupled to a quadrupole mass spectrometer (Transpector 100-M INFICON™). By imposing an external temperature ramp (by means of the tubular furnace), the specimen was heated up, desorbed species were then ionized, separated, detected and counted by the mass spectrometer. Hydrogen species could therefore be detected and eventually quantified thanks to the deuterium ( $^2\text{H}_2$ ) calibration previously done. The investigated temperature ranged between 298 K and 1273 K. Data were processed by TWare32® or FabGuard® Explorer software.

## IV RESULTS AND DISCUSSION

### IV.1 Oxidation kinetics

In order to study the influence of the oxide layer on the hydrogen desorption process, Zy4 sheets were oxidized up to final oxide thicknesses varying in the 30 nm - 630 nm range.

For the lowest oxide thickness (some tens nanometers), thermogravimetric analysis in Ar-20%O<sub>2</sub> atmosphere was performed at low temperature, at 623 K, while other specimens were oxidized at 673 and 773 K to reach 300-nm and 630-nm thick oxide layers, respectively. The different temperatures were chosen to form the desired oxide thickness in reasonable time scales and minimize desorption of elaboration hydrogen from the alloy during this step. It was indeed shown in [197] that below 800 K on bare Zy4, no (or very few) hydrogen desorption occurred.

The mass variation with exposure time obtained in these conditions is shown in Figure 4.1.

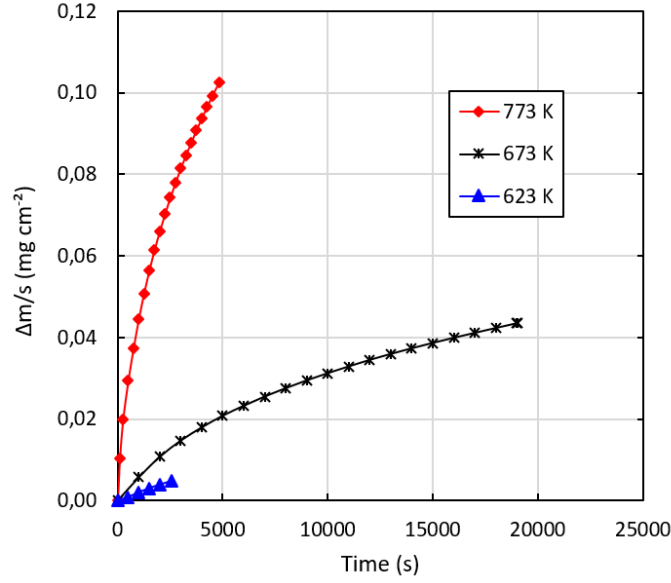


Figure 4.1. Specific mass variation of Zy4 specimens with oxidation time in Ar-20%O<sub>2</sub> at: 773 K (red curve), 673 K (black curve) and 623 K (blue curve).

For temperatures lower than 823 K, the oxide thickness ( $X$  in cm) can be deduced from the weight gain according to the following formula (Eq.4.2) [97]:

$$X = \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{\Delta m/s}{M_{O_2}} \quad (\text{Eq.4.2})$$

where  $M_{ZrO_2}$  and  $M_{O_2}$  are the molar masses of zirconia (123.2 g mol<sup>-1</sup>) and dioxygen gas (32 g mol<sup>-1</sup>) respectively,  $\rho_{ZrO_2}$  the density of zirconia (5.68 g cm<sup>-3</sup>) and  $\Delta m/s$  the mass variation per unit area (g cm<sup>-2</sup>). The ratio  $\frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}}$  corresponds actually to the molar volume,  $V_e$ , of zirconia (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>).

Since the target, oxide thicknesses were relatively low compared to what is generally achieved in high temperature oxidation studies, the reliability of the measurements was tested with respect with oxide growth kinetics and compared with literature data. Such validation would allow the use of rapid calculations for the dimensioning of the oxidation experiments to reach the desired oxide thicknesses in terms of temperature and duration under Ar-20%O<sub>2</sub> atmosphere.

To this aim, experimental data were fitted using the kinetics law (Eq.4.3) for a mixed regime (diffusion - interface reaction) suggested by Evans [212]:

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_l} + \frac{2e}{k_p}\right)} = \frac{k_p/2}{\left(\frac{k_p}{2k_l} + e\right)} \quad (\text{Eq.4.3})$$

with  $k_p$  the parabolic rate constant for a diffusion rate limiting step (RLS),  $k_l$  the rate constant for an interface reaction RLS and  $e$  the oxide thickness.



This law can be deduced from the so-called theorem of “the equality of rates” for a mixed regime [213]. This theorem states that the inverse of the oxidation rate for a mixed regime of interface reaction and diffusion step is the sum of the inverses of the rate of each pure regime (interface reaction and diffusion) considered separately. Assuming that vacancy diffusion process through the oxide layer formed on Zy4 alloy is the rate limiting step as shown in reference [97], the parabolic rate constant is given by the following formula (Eq.4.4):

$$k_p = 2V_e D_v C_v = 2V_e D_v x_v C_o = 4D_v x_v \quad (\text{Eq.4.4})$$

where  $V_e$  is the molar volume of zirconia ( $21.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ),  $D_v$  the vacancy diffusion coefficient,  $C_v$  and  $C_o$  the vacancy and oxygen concentrations at the metal/oxide interface, respectively ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) and  $x_v$  the molar fraction of oxygen vacancies (compared to anionic sub-lattice).

For a vacancy diffusion mechanism, the vacancy diffusion coefficient is linked to the oxygen diffusion one according to the following equation (Eq.4.5):

$$D_o x_o \cong D_o = D_v x_v \quad (\text{Eq.4.5})$$

with  $D_o$  the oxygen diffusion coefficient and  $x_o$  the molar fraction of oxygen ions (compared to anionic sub-lattice *i.e.*  $x_o$  is equal to  $1-x_v$ ), which is close to one in weakly sub-stoichiometric zirconia. The parabolic constant is thus expressed as follows (Eq.4.6):

$$k_p = 4D_v x_v = 4D_o \quad (\text{Eq.4.6})$$

and equation (Eq.4.3) becomes (Eq.4.7):

$$\frac{de}{dt} = \frac{2D_o}{\left(\frac{2D_o}{k_l} + e\right)} \quad (\text{Eq.4.7})$$

The oxidation kinetics at 673 and 773 K *i. e.* for the highest final oxide thicknesses were fitted with the law described by (Eq.4.7) in order to extract two parameters for each temperature:  $D_o$  and  $\frac{2D_o}{k_l}$ .

Figure 4.2 shows the fitted curves compared with experimental data.

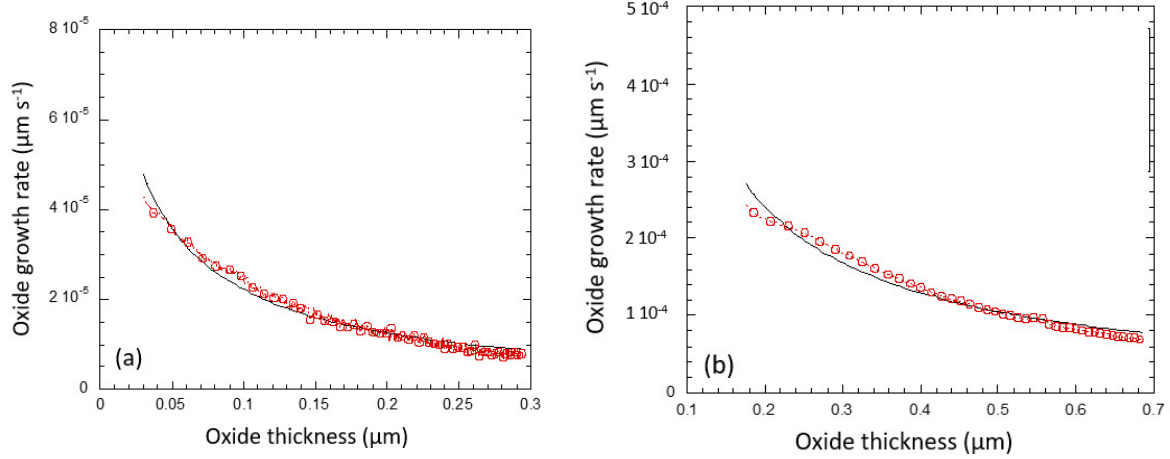


Figure 4.2. Oxide growth rate versus oxide thickness deduced from the measured mass variations at: (a) 673K and (b) 773 K. The black continuous curve corresponds to the fit of the experimental data (red empty dots) with (Eq.4.7) and  $D_o$  and  $(2D_o/k_l)$  values gathered in Table 4.2.

Table 4.2 sums up the values of the fitted parameters and the oxygen diffusion coefficient as well as the interface reaction rate constant.

Table 4.2. Values of the fitted parameters and oxygen diffusion coefficient at 673 and 773 K.

$T(K)$	$D_o (\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	$2D_o/k_l (\mu\text{m})$	$k_l (\text{cm s}^{-1})$	$D_o (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
673	$1.44 \times 10^{-6}$	$3.00 \times 10^{-2}$	$9.60 \times 10^{-9}$	<b><math>1.44 \times 10^{-14}</math></b>
773	$2.80 \times 10^{-5}$	$3.28 \times 10^{-2}$	$1.71 \times 10^{-7}$	<b><math>2.80 \times 10^{-13}</math></b>

The migration energy of oxygen was estimated from the oxygen diffusion coefficient ratio between these two temperatures according to the following formula (Eq.4.8), assuming an Arrhenius-type behaviour:

$$E_m = -R \left( \frac{1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right) \ln \left( \frac{D_o(T_2=773K)}{D_o(T_1=673K)} \right) \rightarrow E_m = 128 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{Eq.4.8})$$

Then the pre-exponential factor was deduced according to equation (Eq.4.9):

$$D_o^0 = D_o(T_2 = 773K) / \exp \left( -\frac{E_m}{R(T_2)} \right) \rightarrow D_o^0 = 1.32 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq.4.9})$$

The migration energy found is similar to the values mentioned in literature, in particular in Parise's work ( $\sim 131$  kJ mol<sup>-1</sup>) [113] or those of references [101,107,214]. The pre-exponential factor is also consistent with the value given in Parise's thesis ( $\sim 6.8 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

It is worth noting that the interface reaction rate constant is ten times higher than the ratio  $\frac{2D_o}{X}$  for  $X > 0.3$   $\mu\text{m}$ , meaning that beyond around 0.3  $\mu\text{m}$  oxide thicknesses, the rate-limiting step is the oxygen diffusion process only.

In brief, the oxidation kinetics measured by thermogravimetric analysis on Zy4 alloy and the kinetic parameters such as migration energy of oxygen in the oxide layer are consistent with literature data. This brief analysis validates the procedure adopted in the present work to obtain a controlled oxide thickness.

## IV.2 Thermal desorption spectrometry experiments

The Thermal Desorption Spectrometry (TDS) technique was used to study the hydrogen desorption kinetics. Figure 4.3 compares the hydrogen desorption flux obtained on various pre-oxidized Zircaloy-4 samples. These TDS experiments were carried out following a 10 K min<sup>-1</sup> temperature ramp from 293 K up to 1273 K.

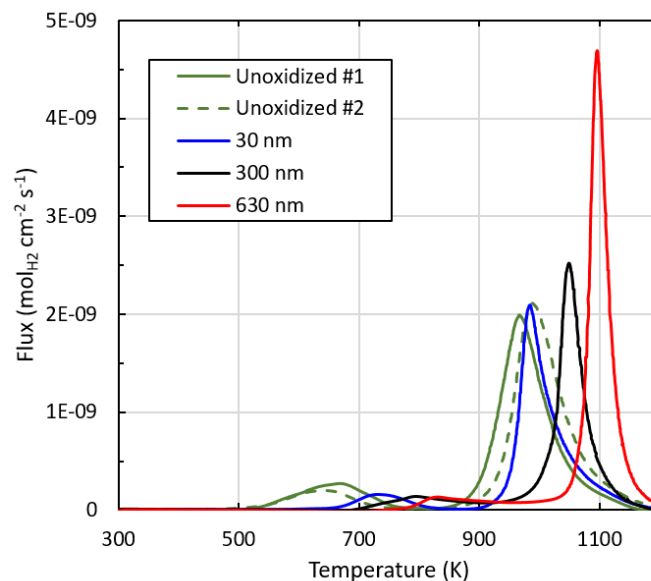


Figure 4.3. Experimental TDS H<sub>2</sub> desorption flux obtained during 10 K min<sup>-1</sup> temperature ramps on unoxidized Zy4 samples (green and green dashed curve) and pre-oxidized Zy4 samples with different initial zirconia thicknesses: 30 nm (blue curve), 300 nm (black curve) and 630 nm (red curve).

Figure 4.3 shows two hydrogen desorption peaks regardless of the oxide layer thickness on the surface sample. As discussed in our previous article [197], the first hydrogen desorption peak is representative of hydrogen release during the reduction on the sample of the residual water vapour present in the quartz device. Independently of the sample pre-oxidation, the oxide thickness formed during the TDS experiment is

approximately  $40 \pm 5$  nm [197]. Note that the initial oxide thicknesses become, after this first peak during the TDS temperature ramp, 70, 340 and 670 nm (referring to initial thicknesses of 30, 300 and 630 nm respectively). Only the second hydrogen desorption peak being representative of hydrogen desorption from the metal, particular attention was paid to this second peak. The amount of hydrogen desorbed from the specimens during the TDS experiment was estimated by integration of the flux as function of time, only during the second hydrogen desorption peak. For every sample, the amount found was about 20 wt. ppm, which corresponds well to the initial hydrogen concentration measured by total melting extraction method on samples extracted from the same sheet ( $25 \pm 5$  wt. ppm). Figure 4.3 reveals a shift of hydrogen desorption peaks towards higher temperatures while increasing the oxide thickness. In agreement with literature [121,143,156–159,161], these results show a strong barrier effect of the oxide layer on the hydrogen desorption process. Besides, as observed in Andrieu's work [161,162] and in our previous work [197], the oxide scale may partially dissolve into the alloy during the temperature ramp. The question arising here is as follows: what was the extent of the dissolution of the oxide scale when the hydrogen desorption occurred? In case of a negligible oxide dissolution, the increasing peak shift could be interpreted as resulting from the diffusion through a thicker oxide; in case of an important oxide dissolution, the increasing peak shift could be interpreted as resulting from the longer time needed for a thicker oxide to dissolve into the metal, then reducing the barrier to hydrogen desorption.

In our previous work on the hydrogen desorption from a Zircaloy-4 alloy [197], X-ray photoelectron spectroscopy analysis demonstrated the native oxide dissolution before hydrogen desorption (at around 873 K). This result shows the significant role of the oxide layer dissolution on the hydrogen desorption kinetics. The next paragraphs are therefore dedicated to the study of this dissolution process during the TDS experiments.

### **IV.3 Oxide scale dissolution**

#### **IV.3.1 SEM cross-section characterization after interrupted TDS experiments**

Complementary TDS experiments were carried out on specimens having the three oxide aforementioned thicknesses and were interrupted before the metal-corresponding hydrogen desorption peak, *i.e.* at 873 K for 70 nm-thick oxide specimen, 900 K for 340 nm-thick oxide specimen and 950 K for 670 nm-thick oxide specimen. The oxide layer morphologies were observed by SEM on cross-section at 5 – 10 kV voltage. Figure 4.4 (70 nm), Figure 4.5 (340 nm) and Figure 4.6 (670 nm) display the various full and interrupted TDS experiments and the respective SEM cross-sections.

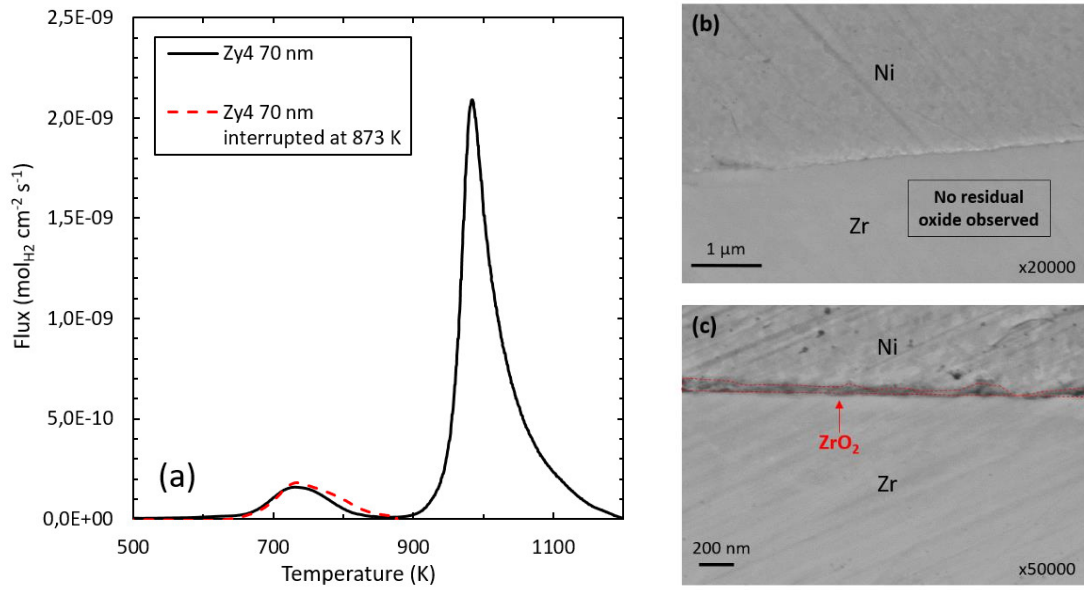


Figure 4.4. (a) Experimental TDS H<sub>2</sub> desorption fluxes obtained on oxidized Zy4 samples with 70 nm-thick oxide layer during 10 K min<sup>-1</sup> temperature ramps (the experiment interrupted at 873 K figures in dashed line). (b) and (c) SEM (secondary electrons) cross-section morphologies of the associated pre-oxidized Zy4 after the 873 K-interrupted TDS experiment.

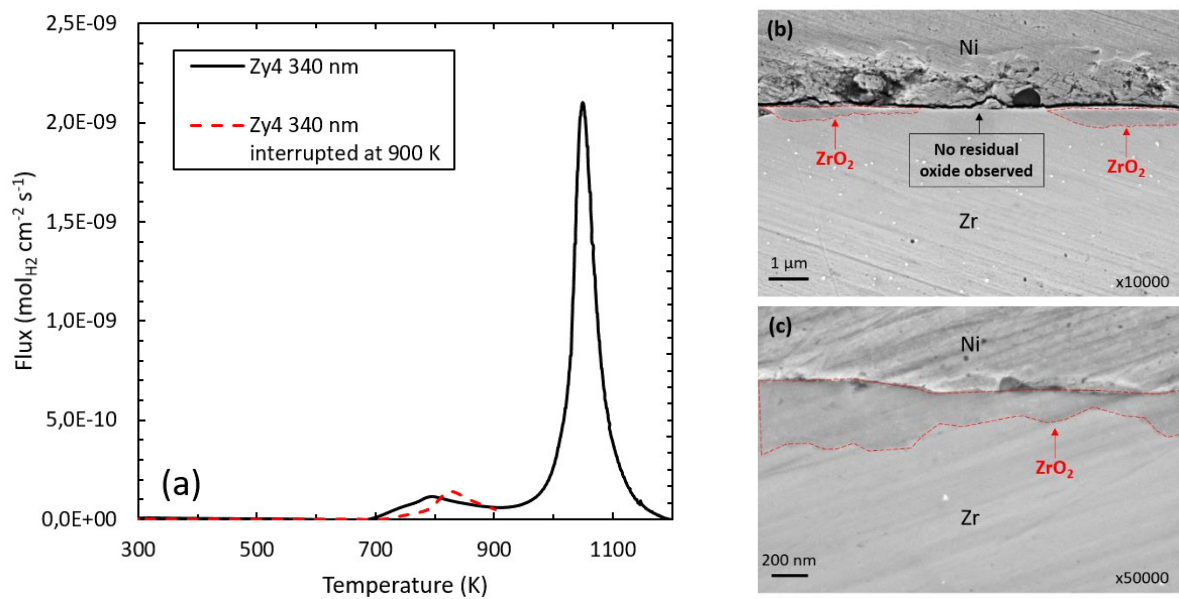


Figure 4.5. (a) Experimental TDS H<sub>2</sub> desorption fluxes obtained on oxidized Zy4 samples with 340 nm-thick oxide layer during 10 K min<sup>-1</sup> temperature ramps (the experiment that was interrupted at 900 K is shown in dashed line). (b) and (c) SEM (secondary electrons) cross-section morphologies of the associated pre-oxidized Zy4 after the 900 K-interrupted TDS experiment.

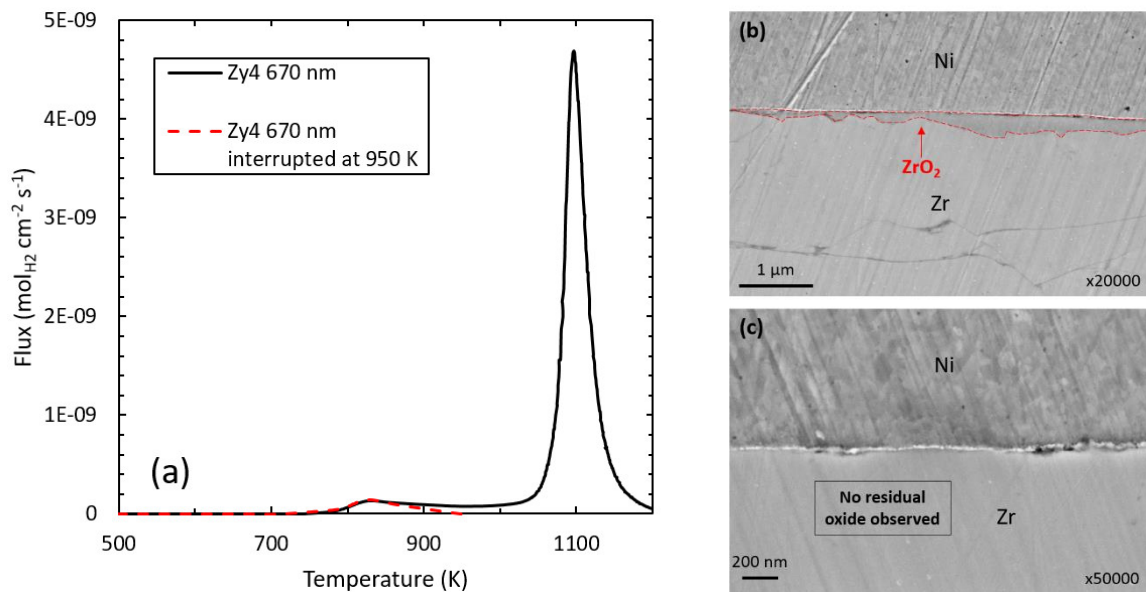


Figure 4.6. (a) Experimental TDS H<sub>2</sub> desorption fluxes obtained on oxidized Zy4 samples with 670 nm-thick oxide layer during 10 K min<sup>-1</sup> temperature ramps (the experiment that was interrupted at 950 K is shown in dashed line). (b) and (c) SEM (secondary electrons) cross-section morphologies of Zy4 oxidized after the 950 K-interrupted TDS experiment.

Independently of the initial oxide thickness present on the specimens, Figures 4.4, 4.5 and 4.6 show a heterogeneous oxide layer dissolution. It appears indeed that the oxide layer is still present in some areas while it seems to have completely disappeared from the surface of the metal elsewhere (SEM observation limit of around 10 nm). The areas without oxide observable by SEM will likely provide preferential paths for hydrogen desorption at the beginning of the release process. In order to obtain more insights into the dissolution kinetics of the oxide scale into the Zy4 alloy during the actual experimental temperature ramp, finite elements calculations were performed. They are described in the next section.

#### IV.3.2 Simulation of the oxide scale dissolution

The dissolution of the oxide layer was studied following the same methodology as in our previous article [197]. The objective here is to estimate the temperature corresponding to the complete dissolution of the oxide layer and to compare simulation results with TDS experiments.

The dissolution process during the temperature ramp was numerically solved by finite elements (FE) using the Cast3M code [176,180]. To solve this complex moving boundaries problem, two major simplifications were made: (i) the oxide layer was considered as an unlimited source of oxygen and (ii) the oxygen concentration in the alloy at the metal/oxide interface was assumed to be constant and equal to 30 at.%, which corresponds to the saturation concentration of oxygen in the α-Zr matrix (boundary condition).

The diffusion equation used in the Cast3M code was Fick's second law (Eq.4.10):

$$\frac{\partial C_{O\_Zr}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left( D_{O\_Zr} \vec{\nabla} (C_{O\_Zr}) \right) \quad (\text{Eq.4.10})$$

The oxygen diffusion coefficient in Zircaloy-4 alloy, extensively studied in literature [114], can be expressed as follows (Eq.4.11) [113]:

$$D_{O\_Zr} \cong 6 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{197237}{RT}\right) \quad (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq.4.11})$$

where  $T$  is the temperature (in K) and  $R$  the ideal gas constant ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

The effective available oxygen amount per unit area, for each oxide thickness, was quantified as follows: (i) the total amount of oxygen per unit area in the oxide,  $n_{O\_ZrO_2}$ , was calculated, (ii) among these oxygen atoms, some were assumed unavailable for diffusion in the alloy since they will finally be part of the newly formed "oxygen – saturated alloy" in place of the former oxide layer, representing 30 at.% of oxygen in this "new" matrix, giving the "immobile" oxygen atoms amount per unit area  $n_{O\_Zr}$ , and (iii) the difference between these two quantities gave the amount of oxygen atoms per unit area  $n_{O\_mobile}$  involved in the diffusion process in the alloy corresponding to oxide dissolution.

For each initial oxide thickness, this "mobile oxygen" amount per unit area  $n_{O\_mobile}$  was calculated thanks to following equations (Eq.4.12 – Eq.4.14):

$$n_{O\_ZrO_2} = 2 \times e_{ZrO_2} \times 10^{-9} \times \frac{\rho_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2}} \times 10^6 \quad (\text{Eq.4.12})$$

with  $e_{ZrO_2}$  the oxide thickness in nm,  $\rho_{ZrO_2}$  the density of the monoclinic zirconia ( $5.68 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $M_{ZrO_2}$  the molar mass of zirconia ( $123.2 \text{ g mol}^{-1}$ ) and  $n_{O\_ZrO_2}$  the amount of oxygen in the zirconia layer per unit area, expressed in  $\text{mol m}^{-2}$ . The corresponding oxygen amount per unit area for the three oxide thicknesses are summarized in Table 4.3.

$$n_{O\_Zr} = \frac{e_{ZrO_2}}{PBR} \times 10^{-9} \times 0.3 \times \frac{\rho_{Zr}}{M_{Zr}} \times 10^6 \quad (\text{Eq.4.13})$$

with  $\rho_{Zr}$  the density of  $\alpha$ -Zr ( $6.5 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $M_{Zr}$  the atomic mass of zirconium and  $PBR$  the Pilling Bedworth ratio between zirconia and the alloy, taken at 1.56.

$$n_{O\_mobile} = n_{O\_ZrO_2} - n_{O\_Zr} \quad (\text{Eq.4.14})$$

The as-calculated theoretical amounts of oxygen per unit area inserted in the alloy ( $n_{O\_mobile}$ ) during the dissolution of a 70 nm, 340 nm and 670 nm-thick zirconia layer are presented in Table 4.3.

Table 4.3. Available oxygen amount per unit area ( $\text{mol m}^{-2}$ ) and the residual oxygen quantities remaining in the metal in place of the oxide layer for 70 nm, 340 nm and 670 nm oxide thicknesses and the total dissolution temperature of these three oxide thicknesses obtained by FE simulation.

Oxide thickness (nm)	70	340	670
$n_{O\_ZrO_2}$ ( $\text{mol m}^{-2}$ )	<b>0.00645</b>	<b>0.03135</b>	<b>0.06178</b>
$n_{O\_Zr}$ ( $\text{mol m}^{-2}$ )	<b>0.00096</b>	<b>0.00467</b>	<b>0.00920</b>
$n_{O\_mobile}$ ( $\text{mol m}^{-2}$ )	<b>0.00549</b>	<b>0.02668</b>	<b>0.05258</b>
Temperature of total oxide dissolution obtained by FE calculations (K)	<b>908</b>	<b>1023</b>	<b>1073</b>

The FE calculations, using the experimental TDS temperature ramp as input data, give the temperatures at which the oxide layers are theoretically fully dissolved – under the hypothesis of uniform dissolution process – *i.e.* at which the corresponding “mobile” oxygen amount has crossed the oxide/metal interface. These temperatures, reported in Table 4.3, are compared to the experimental temperatures at which hydrogen desorption starts (second TDS peak), at which the hydrogen flux is maximal, and at which a heterogeneous oxide scale dissolution was observed by SEM, in Figure 4.7.

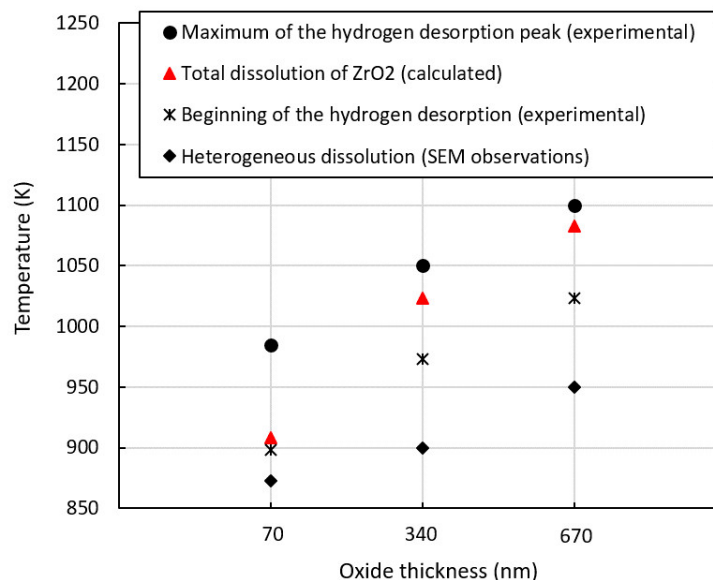


Figure 4.7. Comparison between experimental temperatures for which hydrogen desorption starts (black crosses), for which hydrogen desorption flux is maximum in the TDS ramp (black circles), and for which heterogeneous dissolution was observed by SEM (black diamonds) with the theoretical total oxide dissolution temperature (red triangles), for the three oxide thicknesses on the specimens before the second TDS peak.



Figure 4.7 highlights systematically a hydrogen starting desorption temperature (black crosses) below the theoretical temperature for total dissolution of the oxide scales. This analysis is consistent with SEM observations (black diamonds), which showed that oxide dissolution was not uniform: the start of the second hydrogen TDS peak occurring sooner than the complete uniform dissolution may be explained by the presence of areas where the oxide scale is almost fully dissolved, from where hydrogen may be easily released.

Figure 4.7 also shows that the hydrogen maximum desorption temperature is systematically higher than the theoretical total oxide layer dissolution temperature, which indicates that, at least at the peak temperature, the system consists in hydrogen desorption from the metal without any oxide layer at its surface.

All these observations are in good agreement with a hydrogen desorption process that is kinetically controlled (or conditioned) by the dissolution of the oxide layer.

#### **IV.4 Challenging the hypothesis**

In order to challenge our hypothesis that the zirconia oxide layer limits the hydrogen desorption during the temperature ramp, a last experiment was performed. Two Zy4 samples were oxidized: the first one at 673 K, the second one at 773 K in the thermogravimetric device in Ar-20%O<sub>2</sub> atmosphere until a 340-nm and a 670-nm thick oxide layer were formed respectively. After oxidation, the specimens were submitted to two specific heat treatments in the TDS device that consisted in 5h at 873 K followed by 10h at 853 K for the 340-nm thick oxide specimen and 10h at 923 K followed by 8h at 873 K for 670-nm thick oxide sample. These specific heat treatments, aimed at completely dissolving the oxide layer, were identified according to a series of simulations based on Cast3M calculations using the approach detailed earlier. Once the layer dissolved, another TDS experiment was performed (without venting in the meantime) applying a 10 K min<sup>-1</sup> temperature ramp from 293 K up to 1273 K to the specimen in order to observe the hydrogen desorption peak position and to measure the hydrogen amount remaining within the metal. Figure 4.8 compares the hydrogen thermal desorption thermograms obtained for specimens having undergone various conditions and heat treatments.

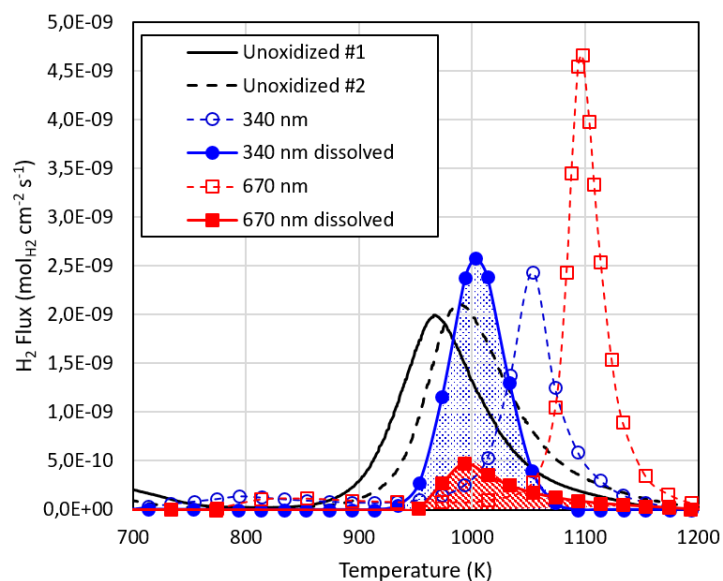


Figure 4.8. Experimental TDS  $H_2$  desorption fluxes ( $10\text{ K min}^{-1}$ ) obtained on unoxidized Zy4 samples (black continuous and dashed curves), pre-oxidized Zy4 with 340 nm oxide thickness (blue empty circles), 670 nm oxide thickness (red empty squares), 340 nm oxide thickness dissolved (blue full circles) and 670 nm oxide thickness dissolved (red full squares).

After the oxide layer dissolution, the hydrogen desorption peak of the specimens shifted to lower temperatures (blue full circles and red full squares) whatever the initial oxide layer thickness. The hydrogen desorbed at close temperatures to those observed for the unoxidized Zy4 alloy (black continuous and dashed curves). After the dissolution of the 670-nm thick oxide, the hydrogen concentration remaining in the specimen (*i.e.* that desorbed during TDS, full red squares) was lower than before oxide dissolution (empty red squares). This lower desorbed hydrogen amount suggests that a part of the initial hydrogen amount had desorbed during the isothermal heat treatment.

These results demonstrate that, under vacuum, the hydrogen desorption from an oxide-covered Zy4 during a temperature ramp at  $10\text{ K min}^{-1}$  is controlled by the oxide layer dissolution. We deduce that the hydrogen transport through the oxide is slower than the dissolution process during such temperature ramp. The oxide layer partially dissolves, which facilitates the hydrogen desorption from the alloy. Additional experiments would be needed to assess the rate-limiting step for hydrogen effusion in the case of a stable oxide layer covering the surface, *e.g.* during an isothermal treatment at medium-range temperature, and to thoroughly characterise the kinetic constants that are associated with this step. They will be the object of future works.

## V CONCLUSION

The effect of the presence of an oxide layer on the hydrogen desorption from Zircaloy-4 specimens was evaluated through thermogravimetric analyses and thermal desorption spectrometry. Zircaloy-4 samples were pre-oxidized to form different zirconia thicknesses on their surface, then hydrogen desorption in vacuum was monitored

during a temperature ramp at  $10 \text{ K min}^{-1}$ . The results of these investigations, coupled to an oxide layer dissolution model implemented with the Cast3M code, are consistent with the following conclusions:

1. The oxide scale shifted the hydrogen desorption towards higher temperatures. It acted as a barrier to the hydrogen release from the alloy.
2. Hydrogen desorption started after partial dissolution of the oxide layer, when the oxide layer was still present in certain places and seemed to have completely disappeared from the surface of the metal elsewhere.
3. During such temperature ramp, the hydrogen transport through the oxide is slower than the oxide dissolution process.

The rate-limiting step of the hydrogen desorption process during isothermal treatments at lower temperature without – or with limited – oxide dissolution will be studied in future works.

## VI DATA AVAILABILITY

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

## VII ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank the Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) for funding this research and FRAMATOME for supplying the studied material.

#### 4.2.2 Effet de l'oxydation sur la désorption de l'hydrogène du M5<sub>Framatome</sub>

L'effet d'une pré-oxydation du M5<sub>Framatome</sub> a également été étudié, en atmosphère sèche Ar-20%O<sub>2</sub>. Les échantillons de M5<sub>Framatome</sub> sont découpés en plaquettes rectangulaires de 1 x 1,5 cm<sup>2</sup> et percés afin d'être suspendus dans la thermobalance. Ils ont subi la même préparation de surface que les échantillons de Zircaloy-4 : polissage au papier SiC jusqu'au grade P2000 et polissage final à la pâte diamantée ¼ µm (cf. paragraphe 2.2.1). L'épaisseur finale des plaquettes est d'environ 350 µm.

Plusieurs épaisseurs d'oxyde ont été formées, variant entre 40 nm et 910 nm, dans le but d'étudier l'influence de la couche d'oxyde sur le processus de désorption de l'hydrogène depuis le M5<sub>Framatome</sub>. Pour former ces différentes épaisseurs d'oxyde dans des temps raisonnables et minimiser la désorption de l'hydrogène d'élaboration de l'alliage au cours de l'oxydation (cf. paragraphe 3.2.3), trois températures semblables aux oxydations du Zircaloy-4 ont été choisies : 623 K pour obtenir une épaisseur très faible de 40 nm, 673 K et 773 K pour atteindre 330 nm et 910 nm respectivement. Les variations de masse spécifique avec le temps d'exposition obtenues dans ces conditions sont illustrées sur la Figure 4.9 et comparées avec les cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4.

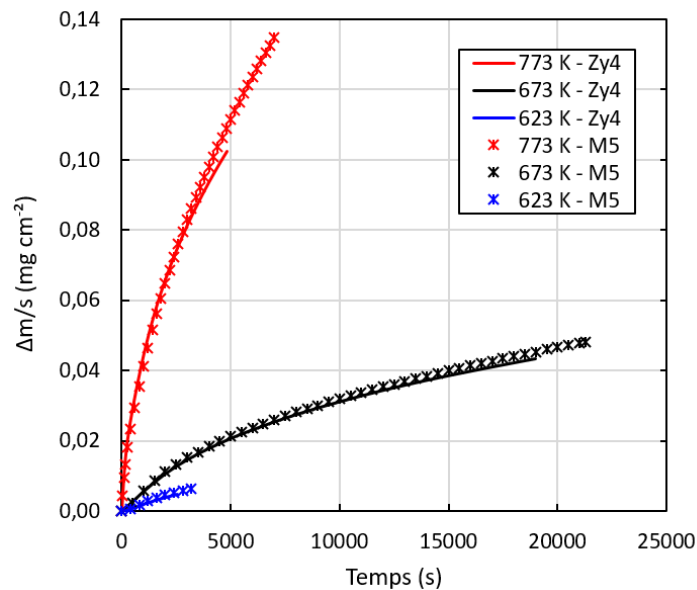


Figure 4.9. Variation de masse spécifique des échantillons de Zy4 (traits pleins) et M5<sub>Framatome</sub> (croix) en fonction du temps d'oxydation sous atmosphère Ar-20% O<sub>2</sub> à : 773 K (rouge), 673 K (noire) et 623 K (bleue).

Les épaisseurs d'oxyde ont pu être déduites à partir de l'équation (Eq.4.2) connaissant la prise de masse spécifique, les masses molaires de la zircone et de l'oxygène et de la masse volumique de la zircone. Comme observé dans la littérature [84], dans les premiers instants du régime pré-transitoire les cinétiques d'oxydation du Zircaloy-4 et du M5<sub>Framatome</sub> sont similaires quelle que soit la température d'oxydation en atmosphère sèche

Ar-20%O<sub>2</sub>. Après oxydation, l'hydrogène d'élaboration présent dans les échantillons est désorbé par spectrométrie de désorption thermique en appliquant une rampe de température de 10 K min<sup>-1</sup> de 293 K à 1273 K. La Figure 4.10 compare le flux de désorption d'hydrogène obtenu sur divers échantillons pré-oxydés de M5<sub>Framatome</sub> et de Zircaloy-4.

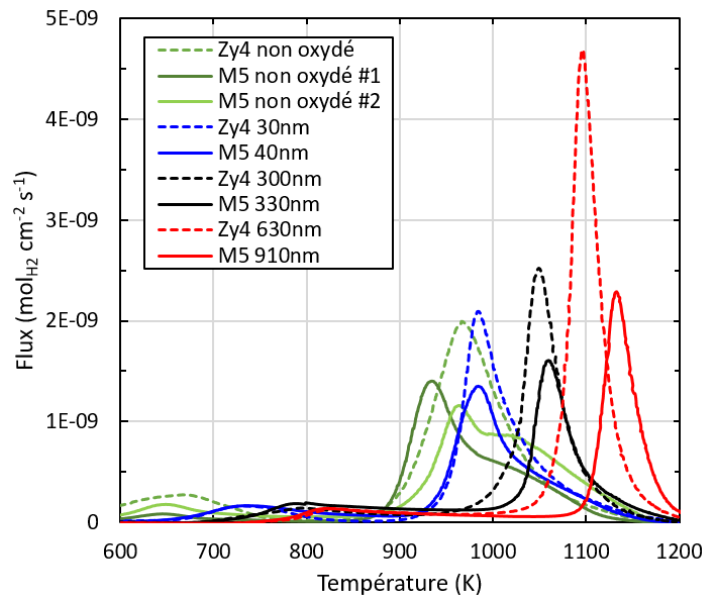


Figure 4.10. Comparaison des flux de désorption obtenus en TDS pendant des rampes de température de 10 K min<sup>-1</sup> sur des échantillons de M5<sub>Framatome</sub> (courbes en traits pleins) et de Zircaloy-4 (courbes en pointillés) avec différentes épaisseurs initiales de zircone.

Les courbes TDS correspondant aux expériences sur échantillons M5<sub>Framatome</sub> non oxydés (courbes vertes en traits pleins) montrent trois pics de désorption d'hydrogène : un petit pic autour de 650 K représentatif de la libération d'hydrogène lors de la réduction sur l'échantillon de la vapeur d'eau résiduelle présente dans le dispositif en quartz, un pic principal autour de 950 K caractéristique de l'hydrogène présent en solution solide et un épaulement à température plus élevée relatif à l'hydrogène piégé par les précipités riches en niobium lors de l'élaboration du matériau (cf. paragraphe 3.2.3). La Figure 4.10 révèle un fort effet barrière de la couche d'oxyde sur le processus de désorption d'hydrogène caractérisé par un déplacement des pics de désorption vers les hautes températures pour des épaisseurs d'oxyde de plus en plus importantes, ainsi qu'une disparition du pic de désorption de l'hydrogène piégé par les précipités. Pour une épaisseur d'oxyde équivalente formée sur du Zircaloy-4 ou du M5<sub>Framatome</sub>, l'hydrogène en solution solide (pic principal) désorbe sensiblement à la même température (cf. courbes vertes, bleus et noires Figure 4.10). Les propriétés de transport de l'hydrogène dans les couches de zircone formées en atmosphère Ar-20%O<sub>2</sub> des deux alliages sont ainsi apparemment similaires.

Dans le Chapitre 3 (cf. paragraphe 3.2.3) pour les échantillons M5<sub>Framatome</sub> non oxydés, nous avons montré que le pic de désorption à plus haute température correspond au dépiégeage de l'hydrogène des précipités β-(Zr,Nb) et/ou à la libération d'hydrogène en solution solide lors de la dissolution de ces précipités. La disparition de ce

pic de désorption pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 330 nm est cohérente avec la dissolution et *in fine* la disparition des précipités  $\beta$ -(Zr,Nb) à haute température (cf. Figure 3.26). Compte tenu de la similarité de comportement entre le Zircaloy-4 et le M5<sub>Framatome</sub> illustrée par la Figure 4.10, la cinétique de désorption de l'hydrogène est probablement contrôlée par la cinétique de dissolution de la couche d'oxyde (cf. article 4.2.1).

A partir des données de DSC présentées dans le paragraphe 2.1.3, la transformation de la phase  $\alpha$ -Zr (hcp) à la phase  $\beta$ -Zr (bcc) se produit respectivement à 1023 K et 1083 K pour M5<sub>Framatome</sub> et Zircaloy-4. Pour une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 300 nm (courbes noires), lors de la désorption de l'hydrogène, le Zircaloy-4 reste en phase  $\alpha$ -Zr tandis que le M5<sub>Framatome</sub> se transforme en phase  $\beta$ -Zr. Néanmoins, aucune différence marquée en termes de cinétique de désorption de l'hydrogène n'est observée. Il semblerait que la cinétique de désorption semble être *in fine* peu affectée par la structure cristalline de la matrice Zr dans ces conditions.

En outre, cette première étude en rampe de température par TDS ne permet pas de déterminer et de quantifier le caractère protecteur de la couche d'oxyde compte tenu de sa dissolution au cours de l'expérience. Dans les conditions réelles, celle-ci est bien toujours présente en surface de la gaine étant donné son immersion permanente dans l'environnement oxydant. La dissolution de la couche d'oxyde ne pouvant pas être cinétiquement limitante en conditions nominales de fonctionnement des REP, les étapes de diffusion de l'hydrogène dans la zircone et de recombinaison surfacique en dihydrogène devront être étudiées.

### 4.3 Désorption en conditions isothermes du deutérium préchargé

Pour être le plus représentatif possible des conditions nominales en REP, des oxydations en autoclave à 633 K correspondant d'après l'équilibre liquide/vapeur à une pression de 188 bars, ont été réalisées. 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 de limiter le temps de corrosion pour atteindre l'épaisseur d'oxyde visée. La chimie du milieu d'oxydation est composée d'eau déionisée, de 2 ppm de lithium et 1000 ppm massiques de bore, ces deux composés étant ajoutés sous la forme de lithine hydratée ((LiOH)H<sub>2</sub>O) et d'acide borique respectivement (H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>). Avant chaque essai de corrosion, la solution est désaérée par un barbotage à l'hélium.

D'autre part, des oxydations complémentaires en autoclave sous vapeur d'eau à 688 K et 100 bars ont été menées pour étudier l'effet du milieu oxydant sur la désorption et comparer la perméabilité des couches d'oxyde vis-à-vis de l'hydrogène en fonction du milieu.

Avant oxydation en milieu REP ou vapeur d'eau, les échantillons de Zircaloy-4 ont été préchargés en deutérium par voie cathodique ou voie gazeuse (cf. paragraphe 2.2.2). Le deutérium a été choisi comme traceur isotopique afin de différencier l'espèce hydrogène initialement présente dans l'alliage (deutérium) de celle absorbée durant l'étape d'oxydation (hydrogène). Contrairement à la section précédente, les cinétiques de désorption du deutérium obtenues lors des essais en TDS ont été acquises en conditions isothermes. Les objectifs sont d'identifier l'étape cinétiquement limitante et de quantifier les constantes cinétiques de diffusion et de

désorption du deutérium d'un alliage de Zircaloy-4 en présence de couches d'oxyde. La démarche adoptée pour atteindre ces objectifs a consisté à confronter les données expérimentales obtenues par dosage du deutérium et analyses SIMS des profils de distribution aux solutions numériques (code Cast3M et plateforme URANIE) et analytiques de différents modèles.

#### 4.3.1 Etude de la désorption du deutérium d'échantillons chargés cathodiquement puis oxydés en conditions REP

##### 4.3.1.1 *Descriptif du protocole expérimental de chargement et d'oxydation*

Afin d'étudier l'influence d'une couche d'oxyde formée en milieu REP sur la cinétique de désorption de l'hydrogène et de ses isotopes en conditions isothermes, une plaque de Zircaloy-4 de dimension 7 x 2 cm<sup>2</sup> a été préalablement chargée cathodiquement en deutérium (procédure détaillée dans le paragraphe 2.2.2) après polissage. A la suite du chargement, un essai de TDS en rampe de température jusqu'à 1273 K a permis par intégration des flux de désorption des molécules H<sub>2</sub>, HD et D<sub>2</sub> en fonction du temps de quantifier les concentrations d'hydrogène et de deutérium sur deux échantillons prélevés aléatoirement dans la plaque. Les concentrations d'hydrogène et de deutérium étaient égales à 56 ppm mass. H et 27 ppm mass. en équivalent H, respectivement. Après le chargement cathodique, la plaque de Zircaloy-4 deutérée a été découpée en plusieurs échantillons de 1 x 1 cm<sup>2</sup>, qui ont été oxydés 50 jours dans un autoclave de capacité 1 L à 633 K et 188 bars en solution REP. D'après les mesures de prise de masse, l'épaisseur d'oxyde formée sur les échantillons après 50 jours de corrosion est d'environ 1,5 μm (*cf.* Eq. 4.2).

##### 4.3.1.2 *Estimation de la quantité de deutérium désorbé après oxydation*

La désorption de l'hydrogène et du deutérium de ces échantillons oxydés a été réalisée sous vide en TDS durant 7 jours à 773 K ou 19 jours à 723 K. Ces conditions de désorption ont été choisies afin de trouver le meilleur compromis temps-température, entre un temps d'essais raisonnable (plusieurs jours) et des températures suffisamment élevées (mais pas trop) pour accélérer la désorption de l'hydrogène et détecter un signal tout en limitant la dissolution de la couche d'oxyde. Une pollution en deutérium dans le tube en quartz issue d'un problème d'étanchéité de la vanne reliant les fuites calibrées en deutérium et le dispositif de TDS (*cf.* Figure 2.4) a biaisé l'acquisition du flux réel de désorption de la molécule D<sub>2</sub>. De ce fait, les quantités de deutérium et d'hydrogène désorbées n'ont été déduites que des quantités restantes dans le matériau mesurées à partir d'un essai TDS en rampe de température réalisé à la suite des deux isothermes à 773 K et 723 K. Ces teneurs sont regroupées dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4. Quantités d'hydrogène et de deutérium dans le matériau après chargement (mesures réalisées avant oxydation) et désorption à 773 K et 723 K.

	Initial	Après 7 jours à 773 K	Après 19 jours à 723 K
<b>[H]</b> (ppm mass. H)	56	82	93
<b>[D]</b> (ppm mass. H)	27	31	30

Indépendamment du traitement thermique, le deutérium préalablement chargé n'a, semble-t-il, pas désorbé. L'augmentation de la concentration en hydrogène après désorption comparativement à la quantité d'hydrogène chargée s'explique par l'absorption d'hydrogène au cours de l'oxydation en milieu REP. Ces augmentations de l'ordre de 26 ppm mass. H pour la désorption à 773 K et de 37 ppm mass. H pour la désorption à 723 K sont cohérentes avec les travaux de Thomazet [85] qui quantifie une absorption de 20 ppm mass. d'hydrogène au bout de 50 jours d'oxydation à 633 K et 187 bars en solution REP ([B] = 1000 ppm mass. et [Li] 3,5 ppm mass.).

Afin de caractériser la localisation de l'hydrogène et du deutérium dans le métal et de déterminer la distribution de ces isotopes dans l'oxyde formé sur le Zircaloy-4, des analyses SIMS ont été effectuées avant et après désorption malgré la non désorption du deutérium au court des différents traitements thermiques.

Les trois échantillons (non désorbé, désorbé à 773 K pendant 7 jours et désorbé 723 K pendant 19 jours) ont été découpés en deux dont une partie a été enrobée dans un alliage de Wood en coupe transverse, puis analysés par SIMS : des profils de distribution ont été effectués en mode dynamique depuis la surface oxydée et les coupes transverses ont permis d'acquérir des cartographies élémentaires.

Dans un premier temps, des cartographies de répartition des éléments  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  dans le métal ont été réalisées sur les échantillons préparés en coupe transverse avant et après oxydation et sont présentées sur la Figure 4.11. Sur chaque cartographie, pour les éléments  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$ , le signal a été intégré dans une région d'intérêt (en pointillés rouges Figure 4.11) afin de déterminer une intensité moyenne en hydrogène ou deutérium en  $\text{cps s}^{-1}$  (valeur spécifiée sous chaque cartographie obtenue à partir de dix scans de la zone d'intérêt).



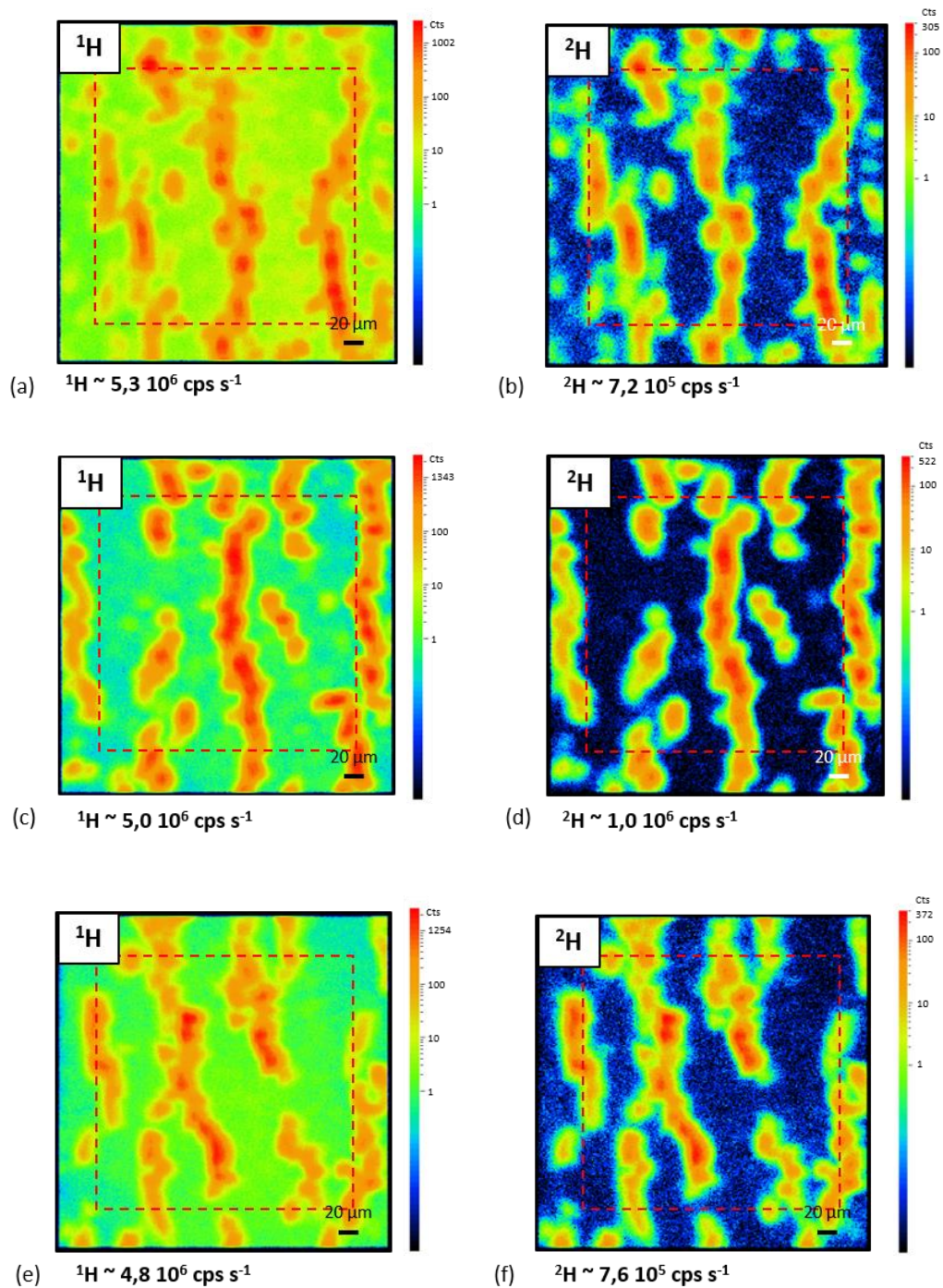


Figure 4.11. Cartographies de répartition des éléments  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  au cœur du métal des échantillons Zircaloy-4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 50 jours en solution REP : (a-b) avant désorption ; (c-d) après désorption à 773 K pendant 7 jours et (e-f) après désorption à 723 K pendant 19 jours.

Sur les cartographies de la Figure 4.11, la couleur rouge indique une concentration importante des éléments étudiés ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ). Ces cartographies révèlent la présence d'hydrures riches en hydrogène et deutérium pour les trois échantillons. Une concentration non nulle d'hydrogène dans la matrice (couleur verte) reflète l'hydrogène de pollution qui s'est (re)déposé à la surface de l'échantillon lors de l'analyse. **Avant et après désorption, en**

**cohérence avec les résultats de TDS, les concentrations en hydrogène et deutérium restent sensiblement équivalentes ( $^1\text{H} \sim 5 \cdot 10^6 \text{ cps s}^{-1}$  et  $^2\text{H} \sim 8 \cdot 10^5 \text{ cps s}^{-1}$ ).**

En résumé, pas ou peu de deutérium n'a désorbé au cours des traitements thermiques sous vide réalisés pendant 7 jours à 773K et 19 jours à 723K.

Des analyses SIMS en abrasion depuis la surface oxydée ont néanmoins été effectuées sur les trois échantillons pour apprécier la diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans la couche d'oxyde. Ces analyses permettront d'obtenir des informations sur l'étape cinétiquement limitante de la désorption. Par exemple, l'observation d'une accumulation de deutérium en subsurface reflètera une recombinaison de surface limitante, ou l'absence de deutérium dans la zircone traduira un passage dans l'oxyde limitant. Tandis qu'un profil de diffusion dans la zircone avec une concentration nulle en surface de deutérium sera plutôt caractéristique d'une diffusion limitante.

#### *4.3.1.3 Evolution de la distribution de deutérium dans la couche d'oxyde au cours des traitements thermiques de désorption*

Les profils SIMS obtenus avant et après désorption sont corrigés par un facteur multiplicatif comme explicité dans le paragraphe 2.2.4.2 du Chapitre 2. Le profil de deutérium est corrigé de l'abondance isotopique naturelle (3 atomes de  $^2\text{H}$  pour 20 000 atomes de  $^1\text{H}$ ), calculée à partir du signal SIMS de l'hydrogène  $^1\text{H}$ , dont la contribution est soustraite au profil de deutérium brut obtenu expérimentalement. Les analyses durent entre 1 h 30 et 2 h afin d'atteindre le métal et pénétrer pleinement dans la matrice. A la fin de chaque analyse, une image en fond de cratère de l'élément  $^2\text{H}$  permet d'observer la présence ou non d'hydrures dans la zone analysée.

##### *a. Analyses SIMS avant désorption : profil initial à l'issue de la phase d'oxydation*

La Figure 4.12 présente les profils SIMS traités de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur un échantillon Zy4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 50 jours en solution REP et l'image en fond de cratère de l'élément  $^2\text{H}$  après 5000 secondes d'abrasion. Le cercle noir sur la cartographie de la Figure 4.12b indique la zone analysée correspondant aux profils SIMS présentés dans deux échelles différentes, sur les Figure 4.12a et Figure 4.12c.

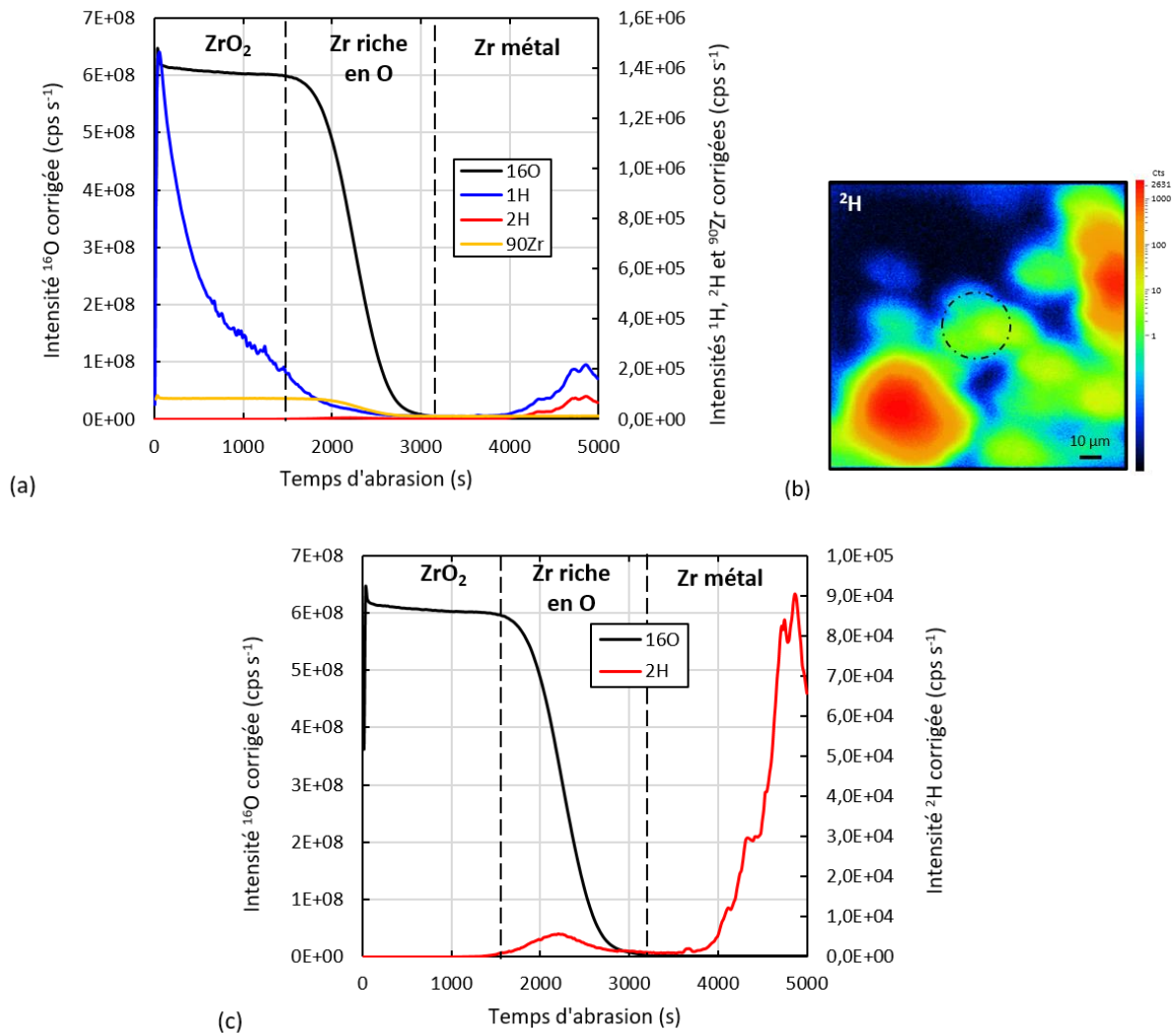


Figure 4.12. (a-c) Profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur un échantillon Zy4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 50 jours en solution REP ; (b) image en fond de cratère de l'élément  $^2\text{H}$  après 5000 secondes d'abrasion.

Les signaux de l'oxygène (noir) et du zirconium (jaune) permettent de distinguer l'oxyde (intensités constantes ;  $t < 1500$  s), l'interface diffuse oxyde/métal (diminution des signaux ;  $1500 \text{ s} < t < 3200$  s) et le métal ( $t > 3200$  s). Sur la Figure 4.12a, le profil de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde (bleu) résulte de l'absorption d'hydrogène dans le matériau lors de l'oxydation en solution REP. Il se caractérise, plus spécifiquement, par une forte intensité de l'hydrogène en surface associée à un fort gradient dans la couche. A contrario, l'intensité du signal du deutérium (rouge) est quasi-nulle dans l'oxyde, *i.e.* avant la décroissance de l'oxygène 16 ( $t < 1500$  s). Le deutérium n'a donc vraisemblablement pas migré dans la couche pendant l'oxydation. La forte augmentation des signaux d'hydrogène et de deutérium dans le métal ( $t > 4000$  s) résulte de la présence d'un hydrure riche en deutérium comme l'atteste la cartographie en fond de cratère (Figure 4.12b).

b. Analyses SIMS après désorption à 773 K pendant 7 jours

La Figure 4.13 présente les profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur un échantillon Zy4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 50 jours en solution REP et d'une désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours et l'image en fond de cratère de l'élément  $^2\text{H}$  après 7000 secondes d'abrasion.

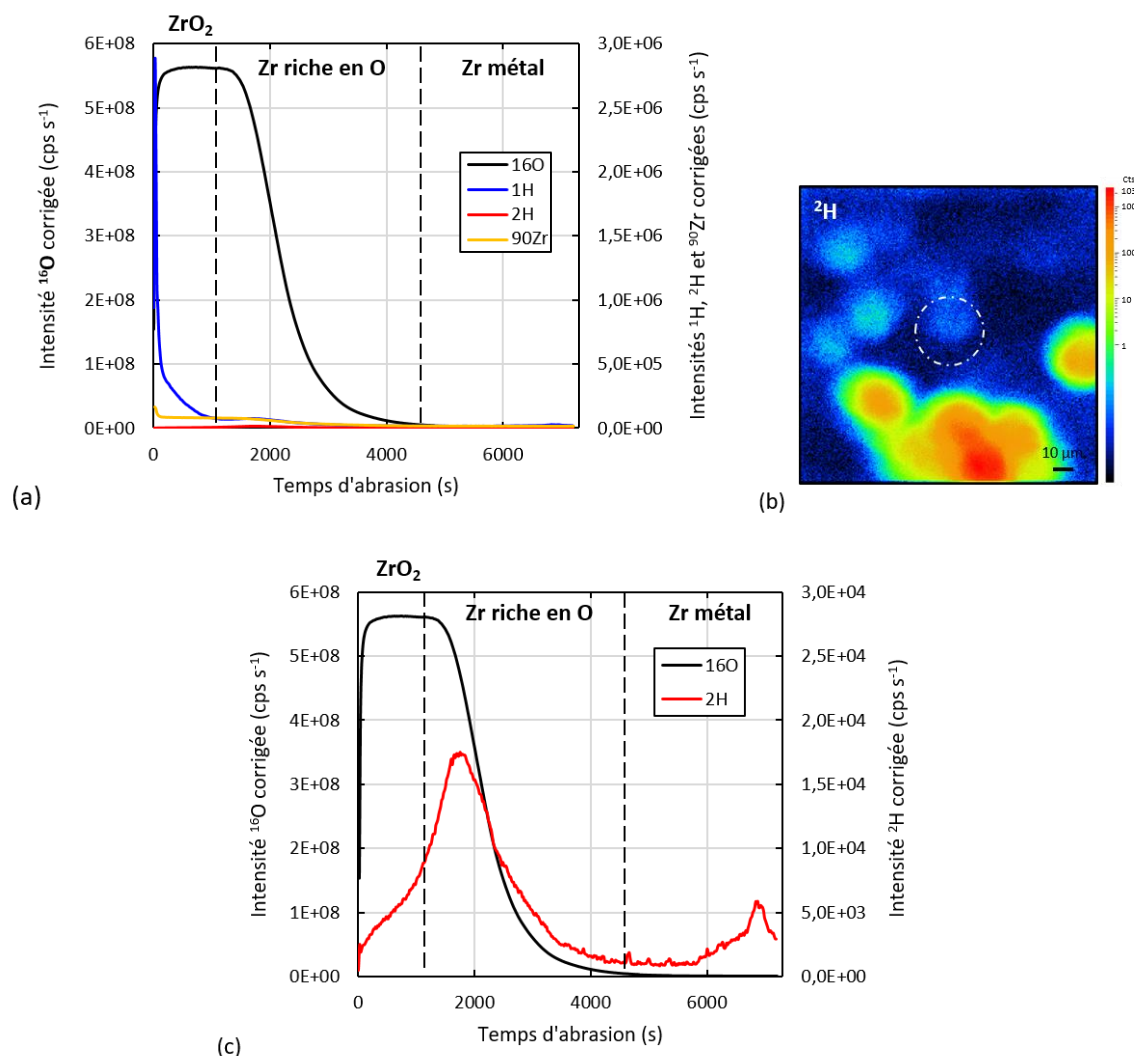


Figure 4.13. (a-c) Profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur un échantillon Zy4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 50 jours en solution REP et d'une désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours ; (b) image en fond de cratère de l'élément  $^2\text{H}$  après 7000 secondes d'abrasion.

Les profils SIMS de l'hydrogène et du deutérium dans la couche d'oxyde ont nettement évolué après désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours. L'augmentation de l'intensité de l'hydrogène à l'interface oxyde/métal suivie d'une diminution, reflète certainement le transfert de l'hydrogène du métal vers l'oxyde lors de la désorption. Il

est néanmoins impossible de dissocier l'hydrogène issu du métal de celui absorbé lors de l'oxydation. En revanche, un gradient de deutérium est présent dans la couche d'oxyde (Figure 4.13c). Au cours de la désorption, le deutérium du métal a ainsi traversé l'interface métal/oxyde et diffusé dans la zircone jusqu'à la surface comme l'atteste l'intensité non nulle du deutérium à l'interface externe. Le point d'inflexion du profil de deutérium dans la couche (situé pour un temps d'abrasion d'environ 1000 secondes sur le profil) pourrait éventuellement signer la présence de deux sous-couches dans l'oxyde avec des propriétés de transports différentes. Comme le montre l'image en fond de cratère, les faibles intensités de l'hydrogène et du deutérium sont principalement dues à la contribution majoritaire de l'hydrogène et du deutérium en solution solide devant celle des hydrures. Le deutérure observé sur la cartographie en orange (Figure 4.13b) est hors zone d'analyse et ne contribue pas au profil SIMS dans le métal (courbe rouge).

*c. Analyses SIMS après désorption à 723 K pendant 19 jours*

Après une désorption sous vide à 723 K pendant 19 jours, la Figure 4.14 compare les profils SIMS corrigés  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{90}\text{Zr}$  et l'image en fond de cratère associée à l'élément  $^2\text{H}$  après 6500 secondes d'abrasion.

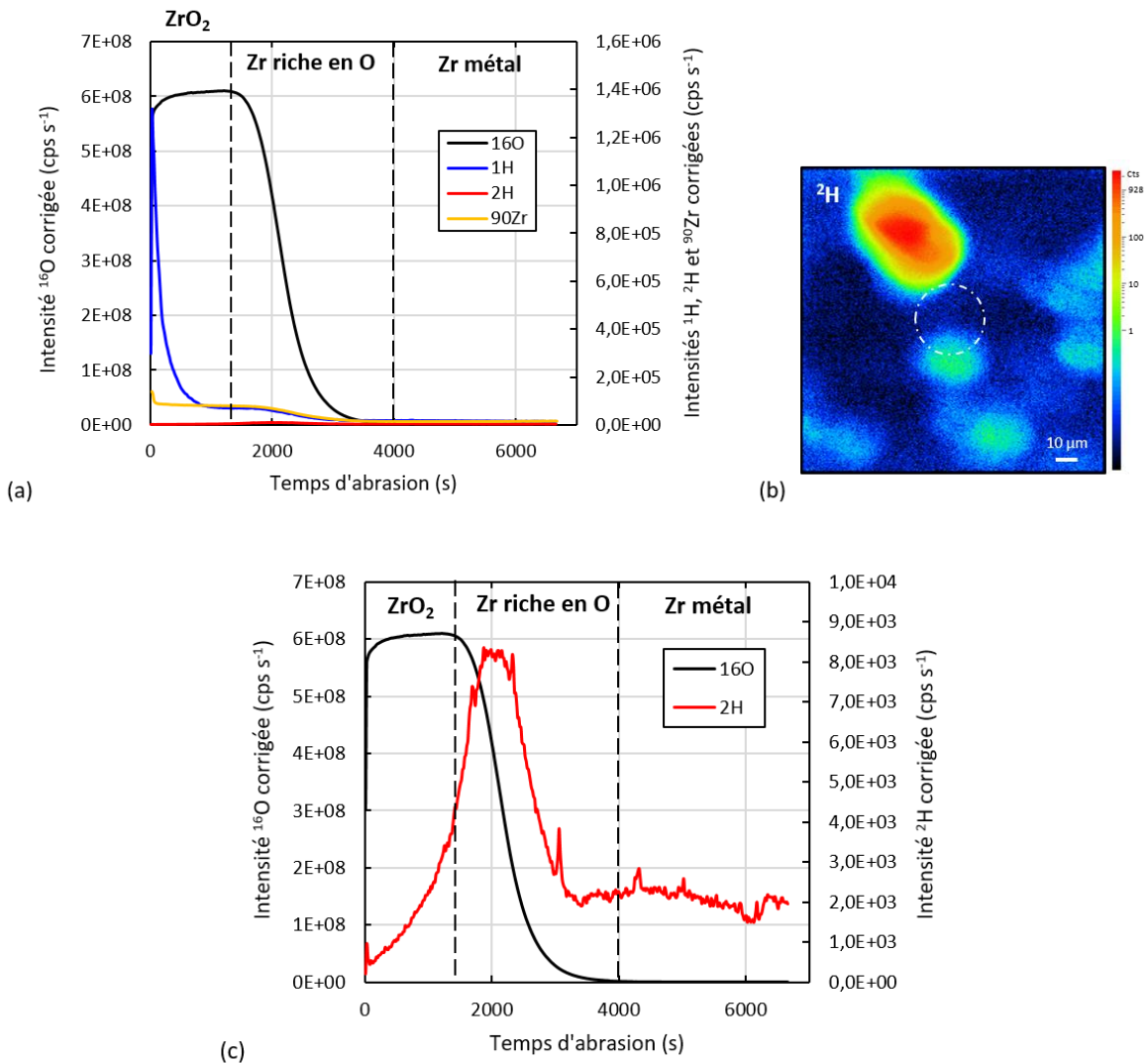


Figure 4.14 (a-c) Profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur un échantillon Zy4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 50 jours en solution REP et d'une désorption sous vide à 723 K pendant 19 jours ; (b) image en fond de cratère de l'élément  $^2\text{H}$  après 6500 secondes d'abrasion.

Tout comme l'échantillon désorbé à 773 K pendant 7 jours, une forte intensité de l'hydrogène est constatée dans l'oxyde avec la présence de deux profils de diffusion dans la zircone et à l'interface diffuse oxyde/métal. Quant au deutérium, après désorption à 723 K pendant 19 jours, un profil de diffusion du deutérium, analogue d'un point de vue morphologique au cas précédent, apparaît dans l'oxyde. L'intensité du signal est cependant significativement plus faible en surface ( $10^{-3}$  cps s $^{-1}$ ) comparativement à celle du profil à 773 K ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  cps s $^{-1}$ ). L'image en fond de cratère après abrasion révèle que la zone d'analyse effective ne présente pas en son sein de deutérum.

d. Bilan des analyses SIMS après oxydation en milieu REP et désorption sous vide

La Figure 4.15 synthétise les profils SIMS normalisés de l'oxygène et du deutérium pour l'ensemble des échantillons avant et après désorption.

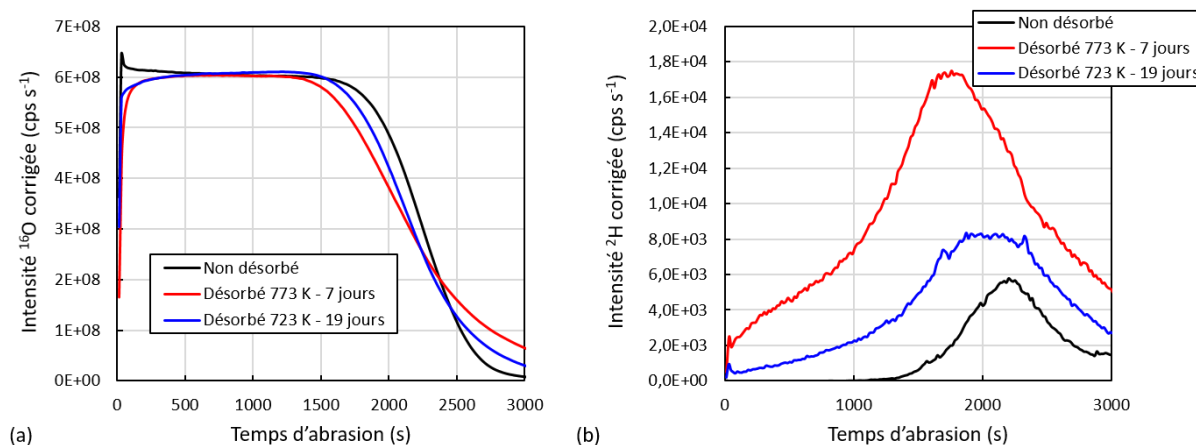


Figure 4.15. Profils SIMS corrigés après oxydation et avant désorption (courbes noires), après désorption à 773 K pendant 7 jours (courbes rouges) et après désorption à 723 K pendant 19 jours (courbes bleues) de : (a) l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et (b) le deutérium ( $^2\text{H}$ ).

L'étude précédente sur la désorption de l'hydrogène d'élaboration au cours d'une rampe en température d'un Zircaloy-4 oxydé en atmosphère sèche Ar-20%O<sub>2</sub> a montré une relation forte entre la cinétique de dissolution de la couche de zircone et la cinétique de désorption de l'hydrogène. Dans le cas présent d'un Zircaloy-4 oxydé en solution REP et désorbé en conditions isothermes à 773 K ou 723 K, la dissolution de la couche d'oxyde est peu marquée comme en attestent les intensités de l'oxygène avant et après désorption de la Figure 4.15a mais présentes tout de même un étalement de l'interface. La dissolution de l'oxyde dans le métal étant faible, la diffusion du deutérium dans l'oxyde a ainsi pu être étudiée. On constate d'après la Figure 4.15b l'absence de deutérium dans le cœur de la couche d'oxyde après oxydation et avant désorption. Indépendamment des conditions de désorption choisies, le deutérium présent dans le métal traverse l'interface oxyde/métal et diffuse jusqu'à la surface générant un gradient de concentration sans désorber significativement comme l'ont indiquées les quantifications par TDS. On peut noter que l'intensité du deutérium à l'interface oxyde/métal est nettement plus élevée après désorption à 773 K qu'après celle réalisée à 723 K. Il est très probable que la température modifie la constante d'équilibre interfacial et donc la concentration du deutérium dans l'oxyde à l'interface, en équilibre avec la concentration en deutérium dans l'alliage.

Ces profils SIMS de deutérium après oxydation et traitement thermique de désorption sont modélisés et simulés numériquement et analytiquement, afin d'extraire le mécanisme de désorption du deutérium d'un alliage de zirconium oxydé, de déterminer l'étape cinétiquement limitante et de quantifier les constantes cinétiques associées.

#### 4.3.1.4 Modélisation et simulation de la désorption du deutérium

Comme mentionné dans l'introduction de l'article précédent (cf. 4.2.1), le mécanisme de désorption du deutérium issu d'un alliage de zirconium oxydé se décompose en cinq étapes :

1. Diffusion du deutérium dans le métal ;
2. Passage du deutérium du métal à l'oxyde ;
3. Diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde ;
4. Passage du deutérium des sites de subsurface aux sites de surface ;
5. Recombinaison surfacique de D en D<sub>2</sub>.

##### a. Modélisation numérique par éléments finis

Les calculs par Eléments Finis divergent en règle générale lorsqu'une des grandeurs calculées présente des discontinuités locales. De ce fait le modèle numérique développé avec Cast3M suppose à tout instant l'égalité des concentrations de l'hydrogène dans le métal et dans l'oxyde. En d'autres termes, nous avons négligé l'équilibre à cette interface qui induit une discontinuité de la concentration d'hydrogène entre les deux phases. Ce modèle fusionne par ailleurs les étapes 4 et 5 en une seule étape. Ces hypothèses imposées par les contraintes du calcul numérique par éléments finis reviennent finalement à fixer à 1 les constantes d'équilibre des étapes 2 et 4 du mécanisme précédent. Le système d'étude est finalement simplifié et se réduit à trois étapes comme l'illustre la Figure 4.16.

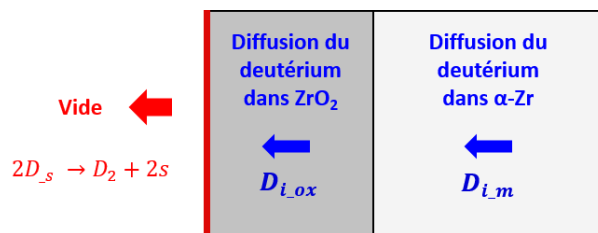


Figure 4.16. Schéma du système considéré pour la désorption du deutérium issu d'un alliage de zirconium oxydé.

La diffusion du deutérium dans le métal est très rapide par rapport à sa vitesse de transport dans l'oxyde. De nombreux travaux ont en effet mis en évidence plusieurs ordres de grandeurs d'écart entre les coefficients de diffusion de ces deux phases. Par exemple, à 573 K le coefficient de diffusion du deutérium est égal à  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  dans le métal [31,43,71,140,143,144,160,178] alors qu'il est compris entre  $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  dans l'oxyde [121,155,158,160].



Les équations de diffusion implémentées dans le modèle sont régies par la seconde loi de Fick.

$$\frac{\partial C_{D_{i,m}}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left( D_{i,m}^{diff} \vec{\nabla} (C_{D_{i,m}}) \right) \quad (\text{Eq.4.15})$$

$$\frac{\partial C_{D_{i,ox}}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left( D_{i,ox}^{diff} \vec{\nabla} (C_{D_{i,ox}}) \right) \quad (\text{Eq.4.16})$$

avec  $C_{D_{i,m}}$  la concentration d'atomes de deutérium en position interstitielle dans le métal ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $C_{D_{i,ox}}$  la concentration d'atomes de deutérium en position interstitielle dans l'oxyde ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $D_{i,m}^{diff}$  et  $D_{i,ox}^{diff}$  les coefficients de diffusion du deutérium dans le métal et dans l'oxyde respectivement ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

L'expression (Eq.4.1) du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal a été utilisée comme donnée d'entrée dans le code par éléments finis (Cast3M) pour toutes les simulations. Les coefficients de diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans la phase  $\alpha$ -Zr sont supposés équivalents.

Le processus de recombinaison surfacique et de désorption sous la forme de dideutérium est décrit par la réaction (R.4.1). Cette réaction est forcée dans le sens direct du fait du pompage sous vide, l'équilibre n'est donc pas possible.



où  $D_{_s}$  est un atome de deutérium adsorbé à la surface,  $s$  un site libre en surface et  $D_2$  la molécule désorbée dans le vide. Le flux de désorption du deutérium ( $\text{mol}_{D_2} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) s'exprime par l'équation suivante (Eq.4.17) :

$$\varphi_{D_2} = k'_{des} \left( C_{D_{i,ox}| \text{en } x=0} \right)^2 = \frac{k_{des}}{2C_{D_{i,ox}}^{sat}} \left( C_{D_{i,ox}| \text{en } x=0} \right)^2 \quad (\text{Eq.4.17})$$

avec  $k'_{des}$  la constante de désorption ( $\text{m}^4 \text{mol}_{D_2}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $k_{des}$  la constante de désorption introduite dans Cast3M ( $\text{m s}^{-1}$ ) et  $C_{D_{i,ox}}^{sat}$  la concentration à saturation de deutérium dans la couche d'oxyde ( $\text{mol m}^{-3}$ ).  $C_{D_{i,ox}| \text{en } x=0}$  correspond à la concentration en deutérium en subsurface, donc en surface selon l'hypothèse présentée plus haut.

La concentration  $C_{D_{i,ox}}^{sat}$  est un paramètre d'entrée dans Cast3M. Or aucune mesure de cette grandeur n'est disponible dans la littérature. Elle est donc fixée arbitrairement à la concentration imposée de deutérium dans le métal.

Comme la modélisation suppose une interface franche entre le métal et l'oxyde, nous avons considéré lors du traitement des profils SIMS de la Figure 4.15 que l'interface métal/oxyde est localisée à 50% de l'intensité maximale de l'oxygène dans  $\text{ZrO}_2$ . Les profils de deutérium en fonction du temps d'abrasion sont ensuite convertis en profondeur en situant cette interface à  $1,5 \mu\text{m}$  de la surface (d'après les mesures gravimétriques).

Afin de comparer et de calculer l'écart entre les profils simulés et ceux obtenus expérimentalement par SIMS, les profils « bruts » ont été linéairement extrapolés jusqu'à l'interface métal/oxyde. Cette linéarisation se justifie par la diminution de phase de zirconium quand l'intensité du signal de l'oxygène diminue. La valeur extrapolée de

l'intensité du deutérium à cette interface est convertie en concentration en supposant arbitrairement que pour l'essai à 773 K, la concentration de deutérium dans l'oxyde à l'interface interne est égale à la concentration initiale dans le métal ( $150 \text{ mol m}^{-3}$ ). En revanche, pour respecter la proportion entre les intensités extrapolées linéairement à l'interface obtenues sur les échantillons désorbés à 773 K pendant 7 jours et à 723 K pendant 19 jours, la concentration de deutérium dans l'oxyde (et dans le métal) à l'interface métal/oxyde a été fixée à  $80 \text{ mol m}^{-3}$  pour l'essai à 723 K.

Le profil initial de deutérium avant désorption est, pour sa part, prolongé linéairement dans le métal jusqu'à atteindre la même concentration de deutérium que pour les échantillons désorbés, *i. e.*  $80 \text{ mol m}^{-3}$  à 723 K et  $150 \text{ mol m}^{-3}$  à 773 K.

La Figure 4.17 décrit les profils SIMS bruts et extrapolés du deutérium en fonction de la profondeur dans l'oxyde formé sur les échantillons de Zircaloy-4 oxydés en milieu REP avant et après désorption. La Figure 4.18 présente le schéma du profil SIMS avant désorption du deutérium implémenté dans le modèle numérique en tant que conditions initiales.

Les paramètres cinétiques utilisés comme données d'entrée dans Cast3M seront par la suite optimisés en minimisant l'erreur entre les courbes simulées et les profils extrapolés. Le profil calculé sera également confronté au profil dit « brut ».

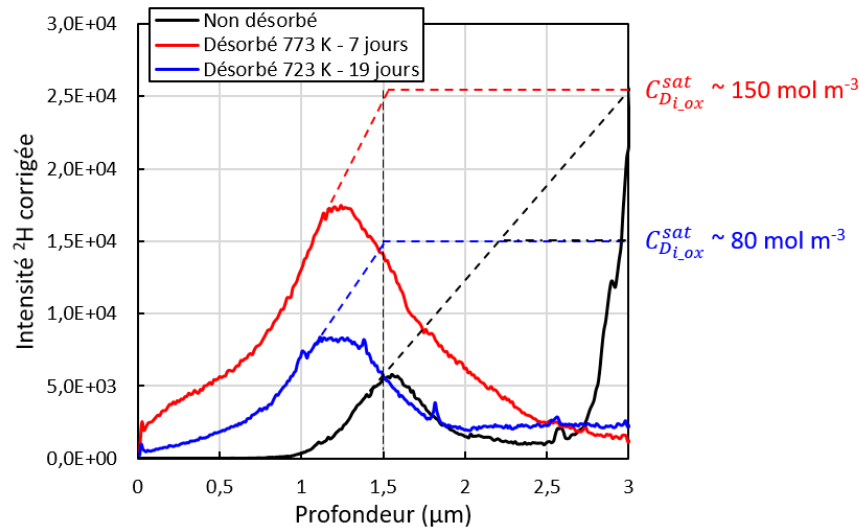


Figure 4.17. Profils SIMS corrigés en fonction de la profondeur après oxydation de 50 jours en milieu REP à 633 K et avant désorption (courbes noires), après désorption à 773 K pendant 7 jours (courbes rouges) et après désorption à 723 K pendant 19 jours (courbes bleues) du deutérium : profils SIMS bruts en traits pleins et profils SIMS extrapolés en pointillés.

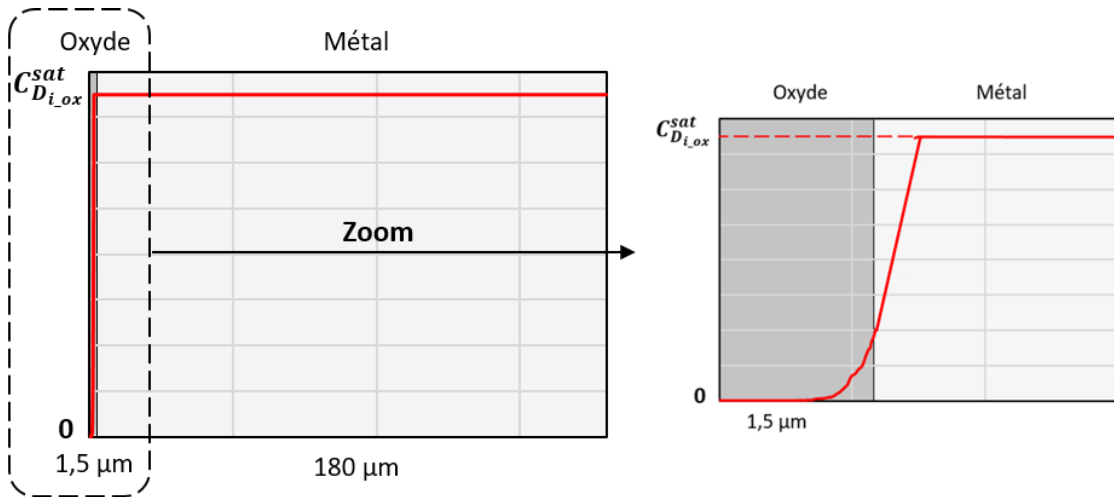


Figure 4.18. Schéma du profil SIMS avant désorption injecté dans le modèle numérique pour une épaisseur d'oxyde de 1,5 μm, une épaisseur de métal de 180 μm et une concentration en deutérium à saturation dépendante de l'essai simulé ( $C_{D_{i,ox}}^{sat} = 150 \text{ mol m}^{-3}$  ou  $80 \text{ mol m}^{-3}$ ).

Le coefficient de diffusion du deutérium dans l'oxyde ( $D_{i,ox}^{diff}$ ) et la constante de désorption ( $k_{des}$ ) dépendent de la température en suivant une loi de type Arrhenius.

$$k_{des} = k_{des}^0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{des}}{RT}\right) \quad (\text{Eq.4.18})$$

$$D_{i,ox}^{diff} = D_{i,ox}^{0\ diff} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{diff}}{RT}\right) \quad (\text{Eq.4.19})$$

avec  $k_{des}^0$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) et  $D_{i,ox}^{0\ diff}$  ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) les facteurs pré-exponentiels et  $Ea_{des}$  et  $Ea_{diff}$  les énergies d'activation de désorption et de migration dans l'oxyde ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

Le couplage de Cast3M avec la plateforme URANIE permet d'optimiser les valeurs de ces quatre paramètres cinétiques. La procédure de couplage Cast3M – URANIE est explicitée dans les deux premiers articles du Chapitre 3 sur l'étude des alliages non oxydés (cf. 3.2). L'outil d'échantillonnage URANIE génère une matrice de points avec des valeurs de quadruplets aléatoires avec la méthodologie LHS (Latin Hypercube Sampling) (Figure 4.19). Pour chaque quadruplet de valeurs et chaque essai de désorption (773 K pendant 7 jours et 723 K pendant 19 jours), le code FE simule le profil SIMS de concentration du deutérium en fonction de la profondeur. Ensuite, la différence quadratique normalisée entre les données calculées et les données expérimentales est calculée par Cast3M en utilisant la formule suivante (Eq.4.20) :

$$RR_i = \frac{\sum_j (F_{simu}(x_j) - F_{exp}(x_j))^2}{\max(\sum_k (F_{simu}(x_k))^2, \sum_l (F_{exp}(x_l))^2)} \quad (\text{Eq.4.20})$$

où  $RR_i$  est appelé critère d'erreur pour l'expérience « i »,  $F_{simu}(x_j)$  et  $F_{exp}(x_l)$  sont respectivement le flux simulé à l'abscisse  $x_j$  et le flux expérimental à l'abscisse  $x_l$  (profondeur sur l'axe des x). L'indice « i » ( $i \in \{1; 2\}$ ) fait référence aux expériences suivantes: {1} pour celle à 773 K pendant 7 jours, {2} pour celle à 723 K pendant 19 jours. Un critère d'erreur global appelé RESULTAT a été défini et correspond à la somme des  $RR_i$ .

Le domaine d'investigation pour chaque paramètre a été fixé comme indiqué dans le Tableau 4.5. Ces domaines ont été inspirés de précédents travaux réalisés au sein du CEA pour des alliages de zirconium hydrurés, oxydés en milieu REP et désorbés par thermodésorption en décrochements de température (stage de S. Geara [215]).

Tableau 4.5. Paramètres utilisés dans la résolution numérique avec leurs plages d'investigation.

$D_{im}^{diff}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\ln(k_{des}^0)$	$Ea_{des}$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$\ln(D_{iox}^{diff})$	$Ea_{diff}$ ( $kJ mol^{-1}$ )
$10^{-7} \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right)$	(-25) – (-20)	30 – 50	(-18) – (-13)	150 – 180

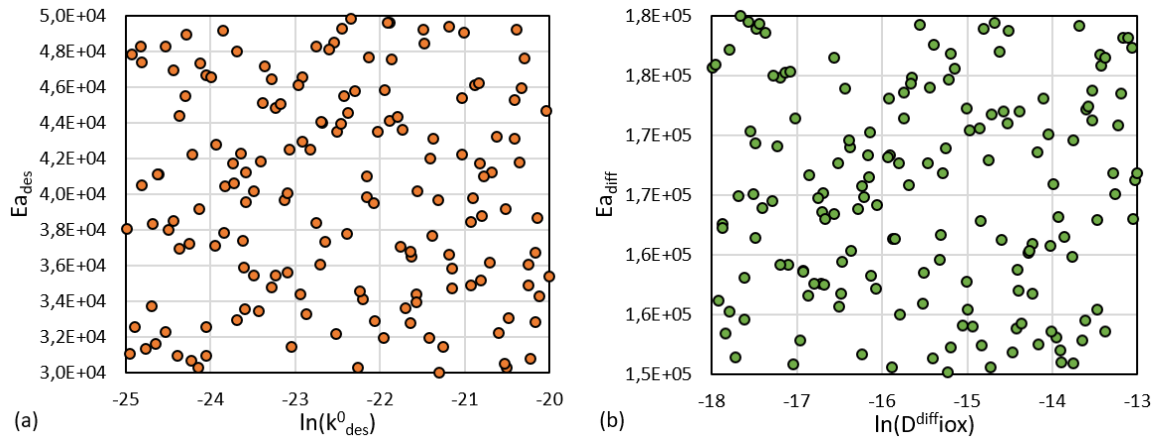


Figure 4.19. Projection de la matrice de points avec des valeurs de quadruplets aléatoires ( $k_{des}^0, D_{iox}^{diff}, Ea_{des}$  et  $Ea_{diff}$ ) obtenue avec la méthodologie LHS.

Le critère d'erreur global RESULTAT atteint un minimum pour les paramètres cinétiques présentés dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6. Valeurs de quadruplets ( $k_{des}^0, D_{iox}^{diff}, Ea_{des}$  et  $Ea_{diff}$ ) correspondant au critère d'erreur global minimum.

	$\ln(k_{des}^0)$	$Ea_{des}$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$\ln(D_{iox}^{diff})$	$Ea_{diff}$ ( $kJ mol^{-1}$ )
RESULTAT (RR1 + RR2)	-22,24	34,5	-17,92	156,1

La Figure 4.20 compare les profils SIMS simulés avec les constantes cinétiques optimisées du Tableau 4.6 et les profils SIMS expérimentaux bruts et extrapolés.

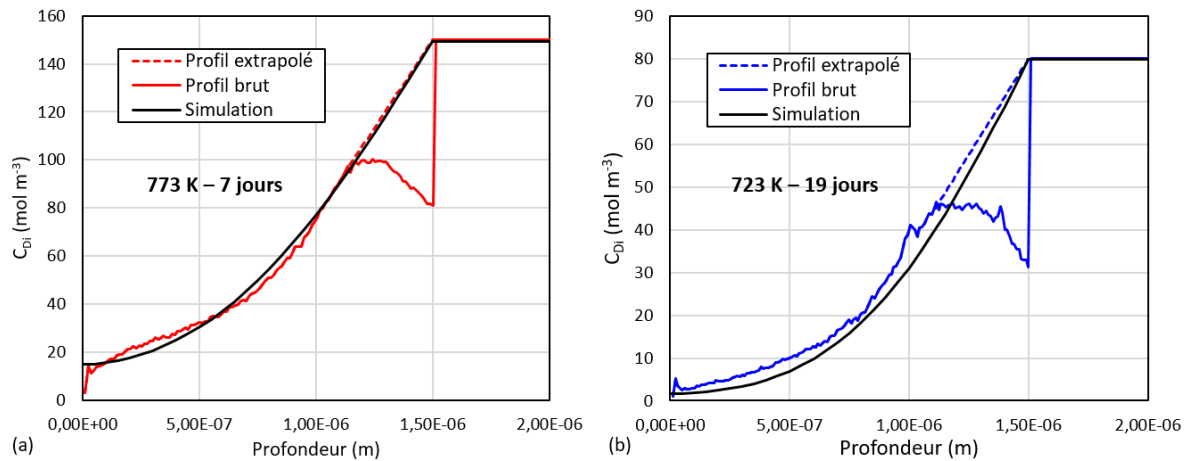


Figure 4.20. Profils SIMS de la concentration en deutérium en fonction de la profondeur, bruts (traits pleins), extrapolés (traits en pointillés) et simulés (courbes noires) avec les paramètres cinétiques du Tableau 4.6 (a) après désorption à 773 K pendant 7 jours et (b) après désorption à 723 K pendant 19 jours.

Avec une constante de désorption ( $k'_{des}$ ) de  $7.10^{-13} \exp\left(-\frac{34,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et un coefficient de diffusion ( $D_{i_{ox}}^{diff}$ ) de  $2.10^{-8} \exp\left(-\frac{156,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , les simulations (courbes noires sur la Figure 4.20) représentent parfaitement le profil SIMS après désorption à 773 K pendant 7 jours et sous-estime légèrement le profil SIMS après désorption à 723 K pendant 19 jours.

En comparant le coefficient de diffusion du deutérium dans la zircone avec les données de la littérature (Figure 4.21), on constate une bonne cohérence avec les données de Kunz [158] et Austin [160] obtenues lors d'expériences de relâchement du tritium d'un alliage de Zircaloy-2 oxydé et préalablement chargé en tritium plutôt qu'avec les données de la littérature obtenues à partir d'essais en absorption (cf. paragraphe 1.3 du Chapitre 1).

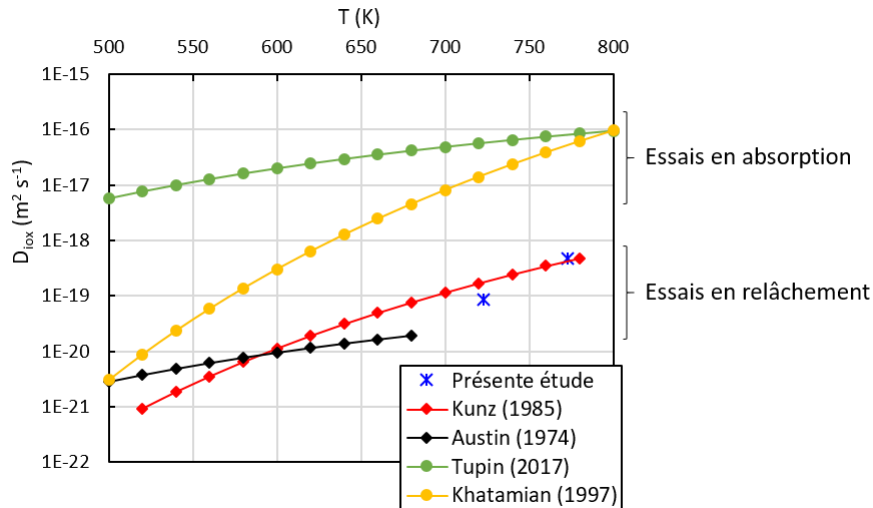


Figure 4.21. Comparaison de la valeur du coefficient de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde déterminée par simulation avec ceux de la littérature [121,152,158,160].

Le modèle numérique par éléments finis considérant une équation de diffusion et une équation de recombinaison de surface, il n'est pas possible à partir du code Cast3M de décorrélérer les deux phénomènes et donc de déterminer l'étape cinétiquement limitante. Cependant, à partir des constantes cinétiques de désorption et de diffusion, on peut estimer les flux associés en considérant soit un cas pur de désorption (Eq.4.21) soit un cas pur de diffusion (Eq.4.22) en supposant une concentration en deutérium à l'interface externe égale à  $10 \text{ mol m}^{-3}$  comme observée sur la Figure 4.20a.

$$\varphi_{D_2} = k'_{des} \left( C_{D_{i,ox}|_{en\ x=0}} \right)^2 \quad (\text{Eq.4.21})$$

$$\varphi_{D_2}^{diff} = \frac{D_{i,ox}^{diff}}{e_{ox}} \left( C_{D_{i,ox,int}} - C_{D_{i,ox,ext}} \right) \quad (\text{Eq.4.22})$$

avec  $C_{D_{i,ox}|_{en\ x=0}} (=C_{D_{i,ox,ext}})$ , égale à  $10 \text{ mol m}^{-3}$  et  $C_{D_{i,ox,int}}$  prise égale à  $150 \text{ mol m}^{-3}$ .

La Figure 4.22 met en évidence les domaines de température où le flux de désorption est limité soit par la diffusion du deutérium dans l'oxyde, soit par la recombinaison surfacique du deutérium en dideutérium d'après les expressions de  $k'_{des}$  et de  $D_{i,ox}^{diff}$  déterminées précédemment.

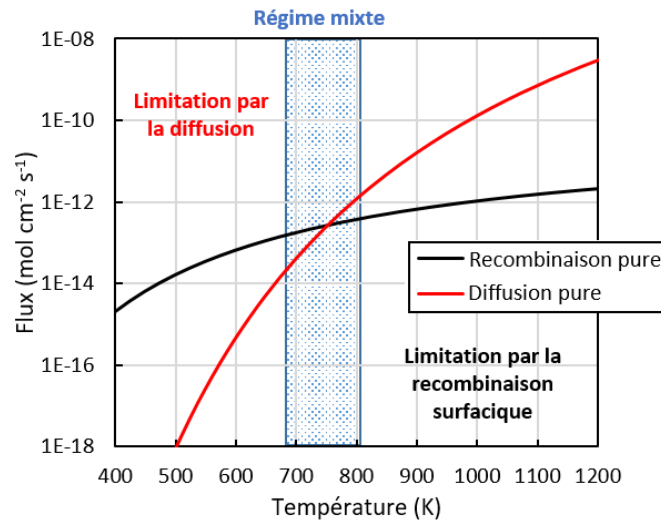


Figure 4.22. Evolution des flux de désorption en fonction de la température en considérant la diffusion comme étape limitante ou la réaction de recombinaison de surface, pris individuellement à partir des constantes cinétiques déterminées précédemment :

$$k'_{des} = 7.10^{-13} \exp\left(-\frac{34,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ et } D_{iox}^{diff} = 2.10^{-8} \exp\left(-\frac{156,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Pour des températures relativement faibles, inférieures à 700 K, la désorption du deutérium est contrôlée par la diffusion dans la zircone. En revanche, au-delà de 800 K, c'est la recombinaison de surface du deutérium qui devient limitante. Dans la gamme de température étudiée, *i.e.* entre 700 K et 800 K, un régime mixte est observé en cohérence avec les profils SIMS. Un modèle analytique a été développé pour « challenger » le modèle et la simulation numérique et étudier l'influence des constantes des réactions d'interface (interface métal/oxyde et interface externe) sur la désorption de l'hydrogène d'un alliage de zirconium oxydé. Le but final est d'utiliser le modèle analytique pour effectuer des calculs rapides (par exemple d'extrapolation).

#### b. Modèles analytiques

Le modèle analytique de désorption de l'hydrogène proposé considère, comme le code numérique, une épaisseur d'oxyde constante. Dans la présentation des modèles analytiques, on considèrera le deutérium comme une espèce H mais les flux et profils de concentration expérimentaux sont évidemment ceux du deutérium.

L'hydrogène présent dans le métal diffuse très rapidement vers l'interface oxyde/métal en suivant la première loi de Fick (Eq.4.23). Comme précédemment cette étape n'est pas considérée comme potentiellement limitante.

$$J_{H_m} = -D_{i_m}^{diff} \frac{\partial [H_{i_m}]}{\partial x} \quad (\text{Eq.4.23})$$

Avec  $[H_{i_m}]$  la concentration locale d'hydrogène dans le métal et  $D_{i_m}^{diff}$  le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal.

L'hydrogène passe du métal à l'oxyde selon la réaction de transfert suivante (R4.2).



avec  $k_2$  et  $k_{-2}$  les constantes de vitesse directe et inverse. La vitesse de cette réaction s'exprime comme suit avec  $[H_{i,ox_i}]$  la concentration en hydrogène dans l'oxyde à l'interface métal/oxyde (Eq.4.24) :

$$v_2 = k_2[H_{i,m}] - k_{-2}[H_{i,ox_i}] \quad (Eq.4.24)$$

Une fois l'hydrogène absorbé dans l'oxyde, il diffuse jusqu'à la surface selon l'équation (Eq.4.25) :

$$J_{H_{ox}} = -D_{i,ox}^{diff} \frac{\partial[H_{i,ox}]}{\partial x} \quad (Eq.4.25)$$

où  $J_{H_{ox}}$  et  $D_{i,ox}^{diff}$  sont le flux et le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde respectivement,  $[H_{i,ox}]$  la concentration en hydrogène dans l'oxyde.

La quatrième étape, relative à l'interface oxyde/milieu extérieur, s'écrit comme suit (R4.3) :



avec  $k_4$  et  $k_{-4}$  les constantes de vitesse dans le sens direct et inverse,  $s$  un site libre de surface et  $V_i$  un site libre dans l'oxyde. La vitesse de cette réaction est donnée par l'expression (Eq.4.26).

$$v_4 = k_4(1 - \theta_H) \frac{n_s}{e} [H_{i,ox_e}] - k_{-4} \left( \frac{\theta_H n_s}{e} \right) \quad (Eq.4.26)$$

Où  $[H_{i,ox_e}]$  la concentration en hydrogène dans l'oxyde à l'interface externe,  $\theta_H$  le taux de sites occupés par H en surface,  $n_s$  la concentration surfacique de sites d'adsorption et  $e$  le paramètre de maille moyen.

Le processus de recombinaison moléculaire en surface s'exprime par la réaction (R4.4) :



où  $k'_{des}$  et  $k_{ads}$  désignent les constantes de vitesse de désorption et d'adsorption. La vitesse de désorption est définie par l'expression (Eq.4.27) :

$$v_5 = k'_{des} \left( \frac{\theta_H n_s}{e} \right)^2 - k_{ads} \frac{P_{H_2}}{P^0} \left( \frac{n_s}{e} \right)^2 (1 - \theta_H)^2 \quad (Eq.4.27)$$

où  $P_{H_2}$  est la pression de  $H_2$  en contact avec l'oxyde et  $P^0$  la pression de référence (1 bar).

En cinétique hétérogène, l'hypothèse de pseudo-stationnarité du système est une approximation permettant de simplifier le système d'équations [216]. Sous cette hypothèse, les vitesses de réaction ainsi que les flux sont proportionnels. Ce théorème est connu sous le nom de théorème de l'égalité des vitesses (Eq.4.28).



$$J_{H_m} = v_2 = J_{H_{ox}} = v_4 = 2 v_5 \quad (\text{Eq.4.28})$$

A partir de ce mécanisme de désorption de l'hydrogène d'un alliage de zirconium oxydé, trois cas de désorption vont être étudiés : le cas d'une recombinaison de surface limitante, le cas d'une diffusion du deutérium dans l'oxyde limitante et le cas mixte d'une recombinaison – diffusion.

- Cas pur de recombinaison de surface

Dans le cas d'une désorption de l'hydrogène limitante, comme la vitesse de la réaction inverse d'adsorption (R4.4) est négligeable du fait d'une très faible pression partielle d'hydrogène, le flux de désorption  $\varphi_{H_2}$  est égal à l'équation (Eq.4.29).

$$\varphi_{H_2} = v_5 = k'_{des} \left( \frac{\theta_H n_s}{e} \right)^2 \quad (\text{Eq.4.29})$$

Pour un cas pur en régime stationnaire, une seule étape possède une constante de vitesse bien inférieure à celles de toutes les autres et impose sa vitesse au processus global de désorption. Les autres réactions représentatives du passage de l'interface métal/oxyde (R4.2) et le passage de l'hydrogène des sites de subsurface aux sites de surface (R4.3) sont considérées à l'équilibre. Par ailleurs, le gradient de concentration dans la couche d'oxyde est négligeable ( $[H_{i_{ox}_i}] = [H_{i_{ox}_e}]$ ).

$\frac{\theta_H n_s}{e}$  s'exprime ainsi en fonction des concentrations d'hydrogène dans l'oxyde et dans le métal (Eq.4.30).

$$\frac{\theta_H n_s}{e} = \frac{K_4 \frac{n_s}{e} [H_{i_{ox}_e}]}{1 + K_4 [H_{i_{ox}_e}]} = \frac{K_4 \frac{n_s}{e} [H_{i_{ox}_i}]}{1 + K_4 [H_{i_{ox}_i}]} = \frac{K_2 K_4 \frac{n_s}{e} [H_{i_m}]}{1 + K_2 K_4 [H_{i_m}]} \quad (\text{Eq.4.30})$$

avec  $K_2 = k_2/k_{-2}$  et  $K_4 = k_4/k_{-4}$  les constantes d'équilibre des réactions (R4.2) et (R4.3).

A partir du théorème de l'égalité des vitesses (Eq.4.27) et en remplaçant  $\frac{\theta_H n_s}{e}$  de l'expression (Eq.4.29) par l'équation (Eq.4.30), on obtient le flux de désorption régi par l'équation (Eq.4.31).

$$\varphi_{H_2} = k'_{des} K_4^2 K_2^2 \left( \frac{n_s}{e} \right)^2 \left( \frac{[H_{i_m}]}{1 + K_2 K_4 [H_{i_m}]} \right)^2 \quad (\text{Eq.4.31})$$

En négligeant l'accumulation d'hydrogène dans la couche d'oxyde par rapport à la quantité globale dans le métal, ce flux est proportionnel à la variation de la concentration d'hydrogène dans le métal en fonction du temps. D'où il vient la relation suivante (Eq.4.32) :

$$-\frac{e_m}{2} \frac{d[H_{i_m}]}{dt} = k'_{des} K_4^2 K_2^2 \left( \frac{n_s}{e} \right)^2 \left( \frac{[H_{i_m}]}{1 + K_2 K_4 [H_{i_m}]} \right)^2 \quad (\text{Eq.4.32})$$

Par intégration de l'équation précédente, les évolutions de la concentration dans le métal  $[H_{i_m}^{(t)}]$  et du flux de désorption de H<sub>2</sub> en fonction du temps peuvent être connues. Cette équation différentielle admettant

uniquement une solution graphique, une résolution sous Python avec l'interface Anaconda – Spyder a été réalisée pour obtenir le flux de désorption de deutérium. Pour sa résolution sous Python, elle peut se réécrire comme suit (Eq.4.33):

$$\frac{d[H_{i,m}]}{dt} = -\frac{2k'_{des} K_4^2 K_2^2}{e_m} \left(\frac{n_s}{e}\right)^2 \left(\frac{[H_{i,m}]}{1+K_2 K_4 [H_{i,m}]}\right)^2 \quad (\text{Eq.4.33})$$

On pose  $Y(t) = [H_{i,m}]$ ,  $a = -\frac{2k'_{des} K_4^2 K_2^2}{e_m} \left(\frac{n_s}{e}\right)^2$  et  $b = K_2 K_4$ .

Dans le programme de résolution Python présenté en Figure 4.23, l'équation différentielle est exprimée ainsi (Eq.4.34).

$$\frac{dY(t)}{dt} = a \left(\frac{Y(t)}{1+bY(t)}\right)^2 \quad (\text{Eq.4.34})$$

Les paramètres  $e_m$ ,  $k'_{des}$  et  $y_0$  (concentration initiale d'hydrogène dans le métal) correspondent aux valeurs définies dans le modèle numérique par éléments finis (Tableau 4.7). La section suivante 4.3.1.4.c présentera les applications numériques des différents modèles analytiques et comparera les flux déterminés analytiquement avec ceux obtenus par simulation numérique (Cast3M - URANIE).

```
#
# define function to integrate
#
em = 1.8e-2 ; # cm
kdes = 2.9e-6 ; # cm4 mol-1 s-1
K2 = 1
K4*ns/e = 1

def F(y,t):
    a = -2.0 / em * kdes * K2**2 * (K4*ns/e)**2
    b = K2 * K4

    return a * ( y / ( 1 + b*y ) )**2

#
# solve
#
time = np.linspace(0, 1e6, 10) # s
y0 = 1.46e-4 ; # mol cm-3
Y = odeint(F, y0, time)
Flux= kdes * K2**2 * (K4*ns/e)**2*(Y/(1+K2*K4*Y))**2 ; # mol cm-2 s-1
#
```

Figure 4.23. Programme Python permettant la résolution de l'équation différentielle pour le cas d'une recombinaison de surface limitante avec l'interface Anaconda – Spyder.

- Cas pur de diffusion dans l'oxyde

Dans le cas d'une diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde limitante, les réactions représentatives du passage de l'interface métal/oxyde (R4.2), le passage de l'hydrogène des sites de subsurface aux sites de surface (R4.3) et

de la désorption surfacique (R4.4) sont considérées à l'équilibre. Par modification des équations (Eq.4.24), (Eq.4.26) et (Eq.4.27) les concentrations  $[H_{i_{oxi}}]$  et  $[H_{i_{oxe}}]$  sont fonction de la concentration d'hydrogène dans le métal et de la pression d'hydrogène en surface de l'oxyde et s'expriment comme suit en supposant un taux de site occupé proche de zéro :

$$[H_{i_{oxi}}] = K_2 [H_{i_m}] \quad (\text{Eq.4.35})$$

$$[H_{i_{oxe}}] = \frac{\theta_H}{K_4(1-\theta_H)} \quad (\text{Eq.4.36})$$

$$\theta_H = \frac{\sqrt{\frac{P_{H_2}}{P^0 K_5}}}{1 + \sqrt{\frac{P_{H_2}}{P^0 K_5}}} \quad (\text{Eq.4.37})$$

avec  $K_5 = k'_{des}/k_{ads}$  la constante d'équilibre de la réaction (R4.4).

En remplaçant les concentrations  $[H_{i_{oxi}}]$  et  $[H_{i_{oxe}}]$  dans l'équation (Eq.4.25) et à partir de l'égalité des vitesses, le flux de diffusion s'écrit selon l'équation (Eq.4.38) à l'état stationnaire.

$$J_{H_{ox}} = -e_m \frac{d[H_{i_m}]}{dt} = D_{i_{ox}}^{diff} \times \frac{1}{e_{ox}} \times \left( K_2 [H_{i_m}] - \frac{\sqrt{P_{H_2}/P^0 K_5}}{K_4} \right) \quad (\text{Eq.4.38})$$

Après résolution de l'équation différentielle sur  $[H_{i_m}^{(t)}]$  et sachant que le flux de désorption d'hydrogène correspond à  $\frac{1}{2}$  du flux de diffusion dans la couche d'oxyde, la concentration dans le métal  $[H_{i_m}^{(t)}]$  et le flux de désorption de  $D_2$  en fonction du temps s'expriment selon les relations suivantes (Eq.4.39) et (Eq.4.40).

$$[H_{i_m}^{(t)}] = C + ([H_{i_m}^0] - C) \exp(-Et) \quad (\text{Eq.4.39})$$

$$\varphi_{H_2} = \frac{D_{i_{ox}}^{diff}}{2} \times \frac{\left( K_2 (C + ([H_{i_m}^0] - C) \exp(-Et)) - \frac{\sqrt{P_{H_2}/P^0 K_5}}{K_4} \right)}{e_{ox}} \quad (\text{Eq.4.40})$$

$$\text{avec } C = \frac{\sqrt{P_{H_2}/P^0 K_5}}{K_2 K_4} \text{ et } E = \frac{K_2 D_{i_{ox}}^{diff}}{e_m e_{ox}}.$$

- Cas mixte : diffusion du deutérium dans l'oxyde et recombinaison surfacique<sup>2</sup>

En considérant un régime mixte de diffusion – désorption, l'étape à l'interface métal/oxyde et celle du passage de l'hydrogène des sites de subsurface aux sites de surface sont supposées à l'équilibre (R4.2) et (R4.3). A partir des différentes expressions des flux pour chaque étape, les équations de conservation de la matière s'écrivent selon (Eq.4.41) et (Eq.4.42).

$$e \frac{d\left(\frac{\theta_H n_S}{e}\right)}{dt} = v_4 - 2v_5 \quad (\text{Eq.4.41})$$

$$e \frac{d[H_{i_{oxe}}]}{dt} = J_{D_{ox}} - v_4 \quad (\text{Eq.4.42})$$

Par substitution des équations (Eq.4.25), (Eq.4.26) et (Eq.4.27) dans les équations de conservation (Eq.4.41) et (Eq.4.42) et en supposant un flux uniforme dans l'oxyde *i. e.* un état stationnaire dans la couche, les deux équations différentielles précédentes s'écrivent comme suit (Eq.4.43) et (Eq.4.44) :

$$e \frac{d[H_{i_{oxe}}]}{dt} = D_{i_{ox}}^{diff} \frac{[H_{i_{oxi}}] - [H_{i_{oxe}}]}{e_{ox}} - \left( \frac{k_4 n_S}{e} (1 - \theta_H) [H_{i_{oxe}}] - k_{-4} \frac{\theta_H n_S}{e} \right) \quad (\text{Eq.4.43})$$

$$e \frac{d\left(\frac{\theta_H n_S}{e}\right)}{dt} = \frac{k_4 n_S}{e} (1 - \theta_H) [H_{i_{oxe}}] - k_{-4} \frac{\theta_H n_S}{e} - 2k'_{des} \left(\frac{\theta_H n_S}{e}\right)^2 \quad (\text{Eq.4.44})$$

En posant  $X(t) = \theta_H$  et  $Y(t) = [H_{i_{oxe}}]$  et en supposant l'équilibre à l'interface interne entre le métal et l'oxyde (soit  $[H_{i_{oxi}}] = K_2 [H_{i_{m}}]$ ), le système de deux équations différentielles devient :

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{k_4}{e} Y(t)(1 - X(t)) - \frac{k_{-4}}{e} X(t) - \frac{2k'_{des} n_S}{e^2} X^2(t) \quad (\text{Eq.4.45})$$

$$\frac{dY(t)}{dt} = \frac{D_{i_{ox}}^{diff}}{e e_{ox}} \left( K_2 [H_{i_{m}}] - Y(t) \right) - \left( \frac{k_4 n_S}{e^2} (1 - X(t)) Y(t) - \frac{k_{-4} n_S}{e^2} X(t) \right) \quad (\text{Eq.4.46})$$

Ce système de deux équations différentielles non linéaires à deux inconnues n'est pas intégrable analytiquement. Un modèle simplifié de recombinaison – diffusion analogue au modèle numérique a néanmoins été étudié. Dans ce modèle simplifié, le passage de l'hydrogène des sites de subsurface aux sites de surface n'est pas pris en compte. La nouvelle réaction de recombinaison de surface en molécule de H<sub>2</sub> est exprimée par (R.4.5).



En négligeant la réaction d'adsorption car la pression est nulle, l'évolution de la concentration à l'interface est régie par l'expression (Eq.4.46) avec  $Y(t) = [H_{i_{oxe}}]$ .

<sup>2</sup> Les cas purs de réaction d'interface externe et interne ne sont pas présentés puisqu'ils n'ont pas d'intérêt dans cette étude car le modèle numérique considère ces deux réactions d'interface à l'équilibre et donc non limitantes.

$$2e \frac{dY(t)}{dt} = \frac{D_{i,ox}^{diff}}{e_{ox}} (K_2 [H_{i,m}] - Y(t)) - 2k'_{des} Y^2(t) \quad (\text{Eq.4.47})$$

Pour résoudre cette équation différentielle, un programme Python a été écrit (Figure 4.24) et l'équation implémentée est exprimée selon (Eq.4.48).

$$\frac{dY(t)}{dt} = \frac{-k'_{des}}{e} (Y^2(t) + G Y(t) - F) \quad (\text{Eq.4.48})$$

avec  $G = \frac{D_{i,ox}^{diff}}{2 k'_{des} e_{ox}}$  et  $F = \frac{D_{i,ox}^{diff} K_2 [H_{i,m}]}{2 k'_{des} e_{ox}}$

```

from scipy.integrate import odeint
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#
# define function to integrate
#
eox = 1.5e-4 ; # cm
kdes = 3.41e-7 ; # cm4 mol-1 s-1
Diff = 4.66e-15 ; # cm2 s-1
Dim = 1.55e-4 ; # mol cm-3
e = 4e-5 ; # cm
K2 = 1;

def F(y,t):
    F = (Diff * K2 * Dim) / (eox * 2 * kdes)
    G = Diff / (eox * 2 * kdes)

    return (-kdes/e)*(y**2 + G*y - F)

#
# solve
#
time = np.linspace(0, 5e6, 20) # s
y0 = 0 ; # mol cm-3
Y = odeint(F, y0, time)
Flux= kdes * Y**2 ; # mol cm-2 s-1
#

```

Figure 4.24. Programme Python permettant la résolution de l'équation différentielle du système simplifié pour le cas d'un régime mixte de recombinaison – diffusion avec l'interface Anaconda – Spyder.

### c. Comparaisons entre les solutions analytiques et les solutions numériques

Afin de comparer les solutions analytiques et les solutions numériques, la démarche est la suivante :

1. Vérifier les solutions du modèle analytique des cas purs de recombinaison et de diffusion en utilisant des constantes de désorption et des coefficients de diffusion arbitraires ;
2. Tester les solutions du modèle analytique des deux cas purs et du cas mixte de recombinaison – diffusion avec les constantes cinétiques déterminées avec le modèle numérique à partir des profils SIMS

expérimentaux afin de mettre en évidence l'étape cinétiquement limitante de la désorption du deutérium.

- Cas purs de désorption et de diffusion dans l'oxyde

Dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier que les solutions au modèle analytique permettent de simuler correctement les flux de désorption calculés par voie numérique, dans le cas d'une recombinaison de surface ou une diffusion dans l'oxyde limitantes. Un essai de désorption à 773 K pendant 7 jours a ainsi été simulé. Les données d'entrées pour les solutions analytiques et numériques, dont les valeurs ont été choisies arbitrairement pour favoriser un régime ou l'autre préférentiellement, sont présentées dans le Tableau 4.7. Pour le cas pur de recombinaison surfacique, le coefficient de diffusion est fixé à une valeur très élevée par rapport à la constante de désorption. Inversement pour le cas pur de diffusion, la constante de désorption imposée est de plusieurs ordres de grandeur supérieure au coefficient de diffusion.

Tableau 4.7. Données d'entrée pour les solutions analytiques d'un cas pur de désorption et d'un cas pur de diffusion à 773 K.

	$[H_{i_m}^0]$ (mol m <sup>-3</sup> )	$e_{ox}$ (μm)	$e_m$ (μm)	$k'_{des}$ (cm <sup>4</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$D_{i_{ox}}^{diff}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\frac{D_{i_{ox}}^{diff}}{e_{ox}} \times \frac{1}{k'_{des} [H_{i_m}^0]}$
Recombinaison limitante (Figure 4.25.a)	146	1,5	180	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-12}$	$\sim 10^2$
Diffusion limitante (Figure 4.25.b)	150	1,5	180	9,7	$6,8 \cdot 10^{-14}$	$\sim 10^{-7}$

La Figure 4.25 compare les solutions analytiques et numériques obtenues pour les deux cas purs en supposant les constantes d'équilibre du passage de l'interface métal/oxyde ( $K_2$ ) et du passage de la subsurface à la surface du deutérium ( $\frac{K_4 n_s}{e}$ ) égales à 1 comme pour le code numérique dans Cast3M.

Pour le cas pur de recombinaison de surface, rappelons que le flux est déterminé après résolution de l'équation différentielle (Eq.4.33) à l'aide du programme Python décrit sur la Figure 4.23. Pour la diffusion, le flux est calculé avec l'expression (Eq. 4.40).

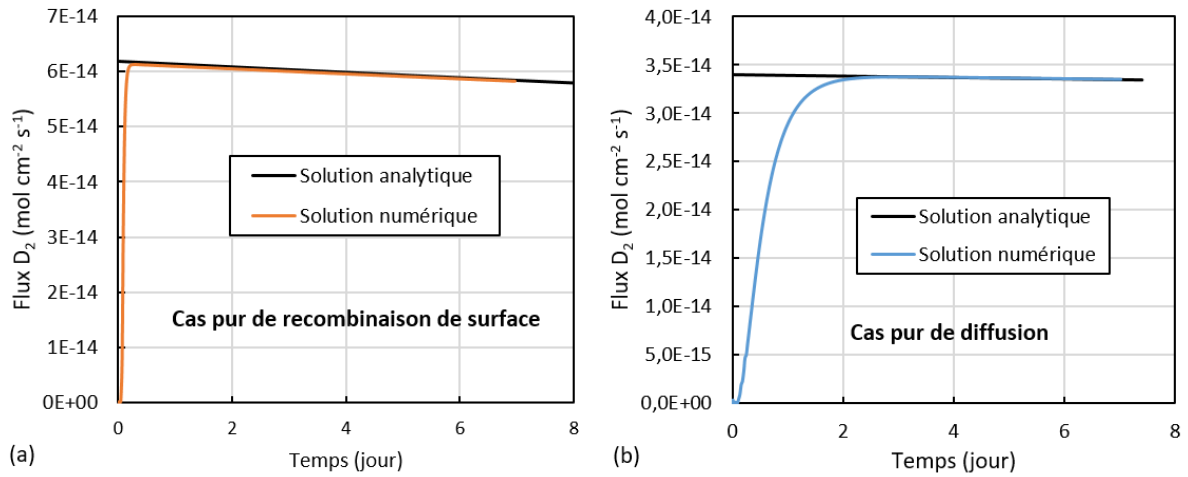


Figure 4.25. Comparaison des solutions analytiques et numériques de l'évolution du flux de désorption au cours d'une isotherme pour les cas de : (a) une désorption limitante et (b) une diffusion du deutérium dans l'oxyde limitante.

Les flux de désorption du deutérium sont identiques pour chaque cas pur (noir) et décrivent parfaitement le flux stationnaire de la résolution numérique (orange et bleu) dans les deux cas de figure.

Les solutions du modèle numérique et celles des modèles analytiques étant confondues pour les cas purs en régime stationnaire, nous avons dans un deuxième temps comparé la simulation numérique et les solutions analytiques des cas purs en prenant les constantes cinétiques déterminées avec le modèle numérique à partir des profils SIMS expérimentaux.

A partir des profils de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde obtenus par analyse SIMS après désorption à 773 K pendant 7 jours ou à 723 K pendant 19 jours, les simulations numériques ont permis d'estimer les différentes constantes cinétiques de diffusion et de désorption (Tableau 4.8).

Tableau 4.8. Constantes cinétiques de diffusion et désorption optimisées avec Cast3M et Uranie et données d'entrée pour les simulations analytiques.

	$[H_{im}^0]$ (mol m <sup>-3</sup> )	$e_{ox}$ ( $\mu$ m)	$e_m$ ( $\mu$ m)	$k'_{des}$ (cm <sup>4</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k'_{des}$ (cm <sup>4</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$D_{iox}^{diff}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
773 K 7 jours	150	1,5	180	$7,3 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{34500}{RT}\right)$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-15}$
723 K 19 jours	80	1,5	180	$7,3 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{34500}{RT}\right)$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$

A partir de ces paramètres d'entrée, l'essai de désorption à 773 K pendant 7 jours a été simulé analytiquement en considérant soit un cas pur de désorption (Figure 4.26a) avec la constante de désorption issue de la simulation numérique ( $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) soit un cas pur de diffusion (Figure 4.26b) avec le coefficient de diffusion obtenu lors de l'optimisation avec Cast3M et Uranie, égal à  $4,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

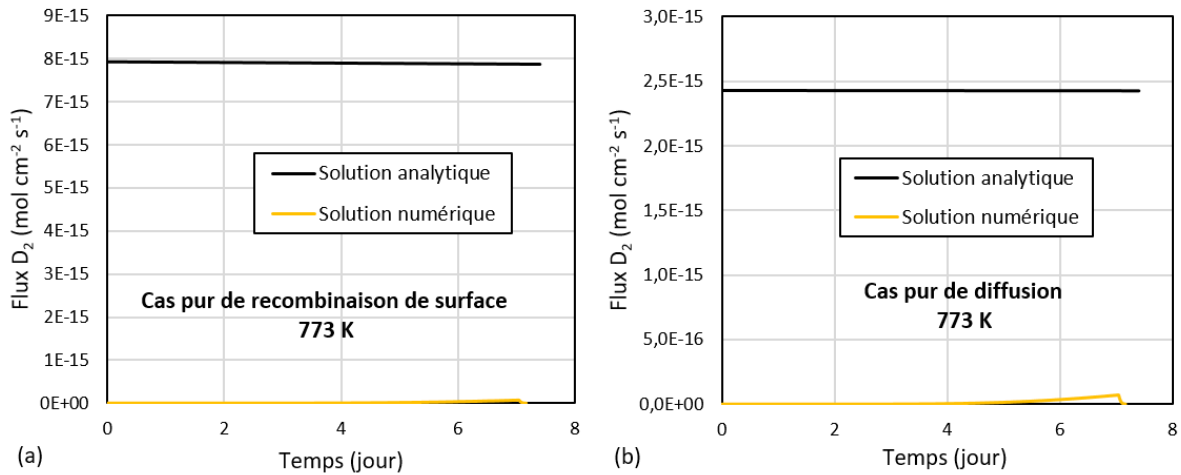


Figure 4.26. Simulations analytiques et numériques des cas purs de désorption (a) et de diffusion (b) du flux de désorption à 773 K pendant 7 jours.

Les simulations analytiques en noir sur la Figure 4.26 ne coïncident pas du tout avec la solution numérique en jaune obtenue avec les constantes cinétiques du Tableau 4.8. Il est par ailleurs possible de simuler numériquement les profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde en considérant des cas purs de diffusion et de désorption. La Figure 4.27 compare les profils simulés pour ces deux cas purs avec le profil expérimental extrapolé.



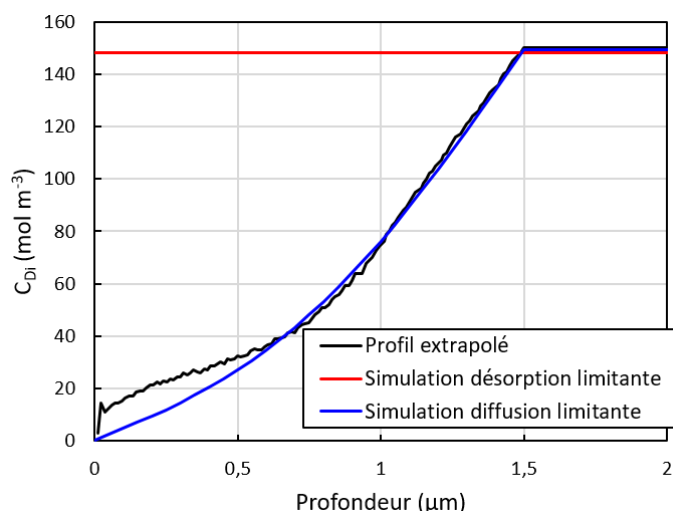


Figure 4.26. Profils SIMS de la concentration en deutérium en fonction de la profondeur extrapolés (courbe noire) et simulés en supposant un cas pur de désorption (courbe rouge) et un cas pur de diffusion (courbe bleue) avec les paramètres cinétiques correspondant au Tableau 4.8 ( $k'_{des} = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $D_{iox}^{diff} = 4,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) après désorption à 773 K pendant 7 jours.

Le profil simulé du cas pur de désorption – recombinaison de surface est comme attendu uniforme dans la couche et ne peut évidemment décrire l'évolution de la concentration de l'hydrogène dans la couche donnée par le profil extrapolé. Celui obtenu pour un cas pur de diffusion est quasiment confondu avec le profil extrapolé dans la partie interne de l'oxyde puis s'en écarte logiquement près de la surface. En effet, dans le cas d'un contrôle cinétique par la diffusion, la concentration à l'interface externe est par construction nulle contrairement à celle observée sur le profil expérimental.

Ces écarts entre les profils simulés et expérimental suggère une nouvelle fois un contrôle cinétique par un régime mixte de réaction d'interface – diffusion de la vitesse de désorption.

- Cas mixte : diffusion du deutérium dans l'oxyde et recombinaison surfacique

La Figure 4.28 compare les simulations numériques aux solutions analytiques simplifiées (*i.e.* en omettant le passage du deutérium des sites de subsurface aux sites de surface) dans le cas d'un régime mixte pour les essais de désorption à 773 K et 723 K. Le modèle analytique ne considérant pas le temps nécessaire au deutérium pour diffuser de l'interface métal/oxyde vers l'interface externe contrairement au modèle numérique qui prend en compte le transitoire pour que l'hydrogène atteigne la surface, un décalage temporel a été appliqué aux flux issus du modèle analytique. Comme pour les deux cas purs, on suppose la constante d'équilibre du passage de l'interface métal/oxyde ( $K_2$ ) égale à 1.

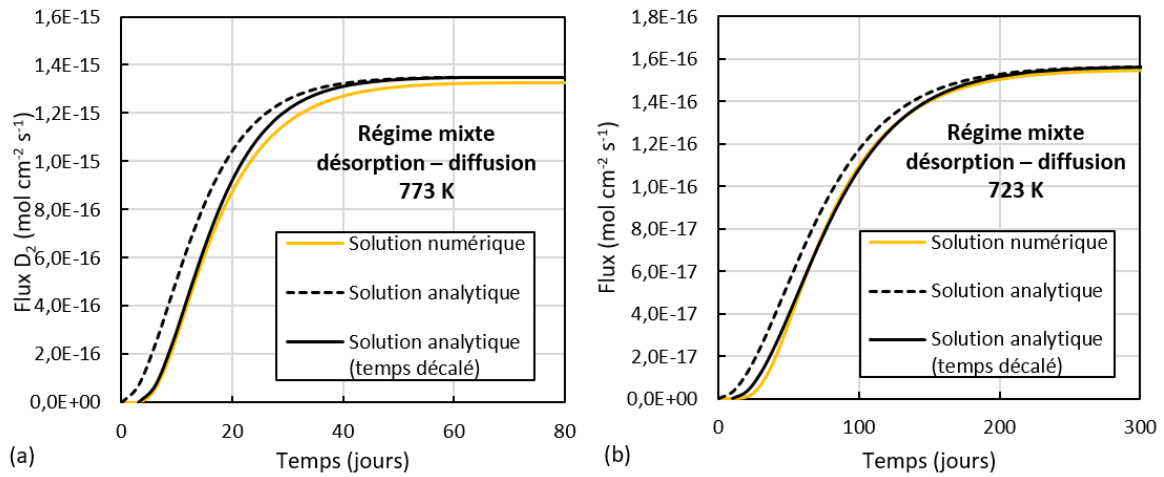


Figure 4.28. Simulations du flux de désorption de deutérium par résolutions analytiques et numériques dans le cas d'un régime mixte désorption – diffusion : (a) à 773 K et (b) à 723 K.

Pour faire coïncider les simulations numérique et analytique pendant le transitoire, le paramètre de maille moyen a dû être ajusté dans les solutions analytiques. Pour l'essai de désorption à 773 K, le paramètre de maille est de  $4 \cdot 10^{-5}$  cm et à 723 K de  $4,9 \cdot 10^{-5}$  cm. Des questions subsistent concernant la valeur absolue de ce paramètre. En l'état nous n'avons pas d'explication convaincante sur ce point.

Cependant, conformément à nos attentes, les flux en régime stationnaire sont quasi-identiques pour les deux simulations numérique et analytique. A 723 K, les flux stationnaires des solutions analytique et numérique correspondent parfaitement. A 773 K, le flux stationnaire issu de la solution analytique atteint une valeur légèrement supérieure ( $\sim 1,5$  % d'écart) à celle obtenue avec la solution numérique. Cette différence est uniquement due au fait que la solution analytique suppose une concentration de deutérium dans le métal fixe contrairement à la solution numérique qui décroît la quantité de deutérium ayant déjà désorbé du matériau.

Ces comparaisons entre les solutions du modèle numérique et celles des modèles analytiques consolident le modèle de résolution analytique. On peut ainsi estimer la quantité de deutérium désorbé pendant un cycle en réacteur soit 500 jours (cf. Tableau 4.9). A noter toutefois que la diminution de la teneur en deutérium dans le métal n'étant pas prise en compte, la quantité de deutérium désorbée sera surestimée.

Tableau 4.9. Quantité de deutérium désorbé pendant 1 cycle en réacteur à 723 K et 773 K.

	500 jours – 723 K	500 jours – 773 K
[D] désorbé (mol cm <sup>-2</sup> )	$6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Les quantités de deutérium désorbées sont très faibles à 723 K et 773 K au bout de 500 jours, de l'ordre de 0,7 mole de deutérium à 773 K et de 0,1 mole à 723 K dans le cœur des réacteurs, comprenant 193 assemblages de 264 gaines de combustible chacun.

Sous réserve que l'irradiation n'ait pas d'effet significatif sur la vitesse de désorption, le relâchement du tritium en réacteur ou en transport sera vraisemblablement très faible et ne devrait pas représenter un problème réel de sûreté et de contamination.

La validation de cette approche analytique montre que la désorption du deutérium d'un alliage de zirconium oxydé est limitée cinétiquement par un régime mixte de recombinaison de surface et de diffusion dans l'oxyde pour les températures de l'étude (723 K et 773 K).

#### 4.3.2 Etude de la désorption du deutérium d'échantillons chargés par voie gazeuse et oxydés en conditions REP

Afin de tester les paramètres cinétiques optimisés précédemment, des échantillons ont été chargés en deutérium, non pas par voie cathodique mais par voie gazeuse. Ils ont ensuite été oxydés, désorbés et caractérisés par analyses SIMS. Le chargement par voie gazeuse permet d'être représentatif du tritium issu de la réaction de fission ternaire dans les pastilles de combustible absorbé par la paroi interne de la gaine. Le chargement gazeux permet également une absorption d'hydrogène plus rapide qu'en chargement cathodiquement et contrôle précisément la quantité absorbée.

##### 4.3.2.1 *Descriptif du protocole expérimental de chargement et d'oxydation*

Pour évaluer l'influence du mode de chargement en deutérium sur sa cinétique de désorption, des échantillons de Zircaloy-4 ont été chargés en D<sub>2</sub> pur dans le dispositif présenté dans la section 2.2.2.3 du Chapitre 2, avant d'être oxydés 50 jours en milieu REP à 633 K et 188 bar pour former une couche de zircone de 1,5 μm. Une pression comprise entre 4 et 5 mbar de D<sub>2</sub> est appliquée à température ambiante sur l'échantillon. Le chargement gazeux s'effectue à 873 K pendant 1 h. Connaissant le volume du réacteur en quartz et le volume de l'échantillon, la concentration en deutérium est déduite. Cette pression de D<sub>2</sub> a été choisie afin d'obtenir une concentration finale de 100 ppm mass. équivalent H.

##### 4.3.2.2 *Quantification de la concentration de deutérium désorbé*

Un échantillon a été désorbé sous vide à 773 K pendant 7 jours. Après cette isotherme, la concentration de deutérium restant dans l'échantillon a été quantifiée par une rampe de 10 K min<sup>-1</sup> en TDS. Après 7 jours la concentration de deutérium dans l'échantillon était inchangée. Des analyses SIMS depuis la surface oxydée ont été réalisées sur deux zones de l'échantillon afin que les profils de deutérium dans la zircone soient simulés par éléments finis et ainsi valider ou non les constantes cinétiques de désorption et de diffusion obtenues sur des échantillons préchargés cathodiquement.

#### 4.3.2.3 *Evolution de la distribution de deutérium au cours de la désorption*

Les profils SIMS de l'hydrogène, du deutérium, de l'oxygène et du zirconium après 7 jours à 773 K sont présentés en Figure 4.29. Les mêmes observations sont faites pour les deux zones d'analyse de l'échantillon :

- Une forte concentration d'hydrogène en surface suivie d'une décroissance de cette concentration dans l'oxyde reflétant un profil de diffusion dû à l'absorption d'hydrogène lors du processus d'oxydation ;
- Un profil de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde qui démontre le passage du deutérium du métal à l'oxyde au cours de l'isotherme sous vide à 773 K ;
- Une concentration relativement faible de deutérium en surface.

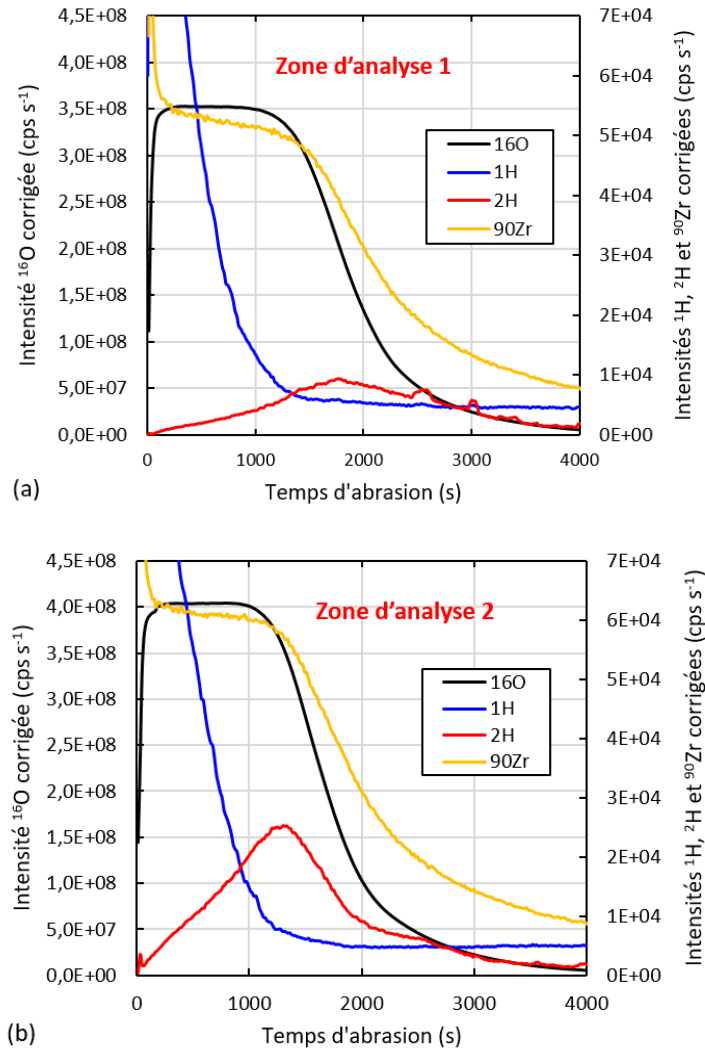


Figure 4.29. Profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur l'échantillon de Zy4 après chargement gazeux oxydé 50 jours en solution REP et après désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours.

#### 4.3.2.4 Simulation numérique des profils de diffusion du deutérium

Les profils SIMS de la Figure 4.29 sont convertis en profils de concentration en fonction de la profondeur. L'interface franche métal/oxyde est fixée à  $1,5 \mu\text{m}$  pour 50 % de la valeur maximale de l'intensité de l'oxygène dans la zircone. Les profils de deutérium sont linéairement extrapolés selon la même méthodologie que présentée en Figure 4.17b. On considère pour cette série de simulation,  $C_{D_{i,m}}$  et  $C_{D_{i,ox}}^{sat}$  égales à  $650 \text{ mol m}^{-3}$ , *i.e.* la concentration initiale en deutérium dans le métal. Le profil SIMS dans la couche d'oxyde avant désorption implémenté dans le modèle FE est le même que celui obtenu sur l'échantillon préchargé cathodiquement et oxydé 50 jours en milieu REP extrapolé dans le métal à  $650 \text{ mol m}^{-3}$  (*cf.* Figure 4.18).

Les paramètres cinétiques de la désorption et de la diffusion du deutérium dans la zircone présentés dans le Tableau 4.6 sont injectés dans le modèle FE pour simuler les deux profils de deutérium dans l'oxyde après désorption sous vide de 7 jours à 773 K. La Figure 4.30 compare les profils SIMS expérimentaux et simulés du deutérium dans la zircone obtenus sur deux zones d'analyse.

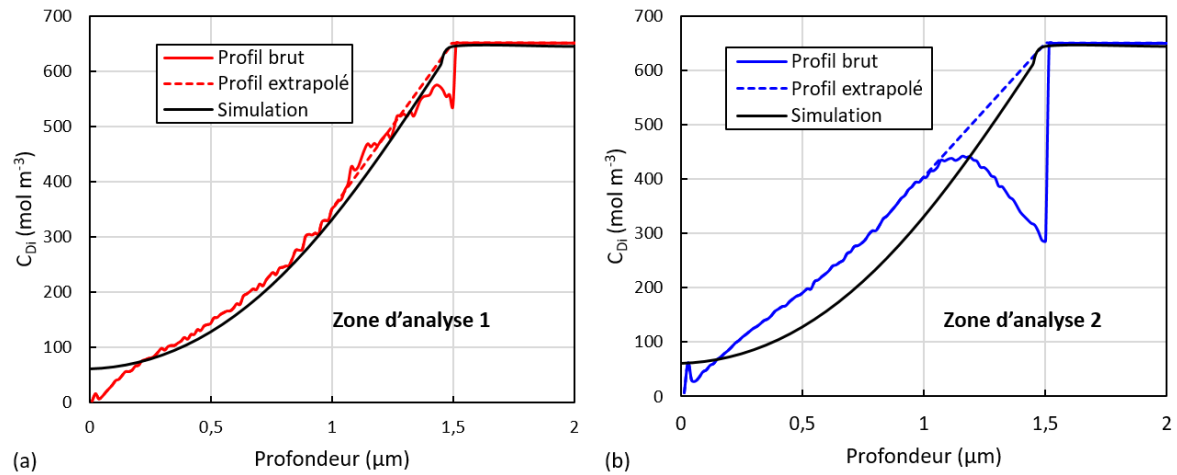


Figure 4.30. Profils SIMS de la concentration en deutérium bruts (traits pleins), extrapolés (traits en pointillés) et simulés (courbes noires) avec les paramètres cinétiques correspondant au Tableau 4.6 après désorption à 773 K pendant 7 jours.

En appliquant les paramètres cinétiques du Tableau 4.6, le profil SIMS du deutérium dans l'oxyde de la première zone d'analyse (Figure 4.30a) est correctement simulé avec une concentration en surface surestimée. Le profil SIMS de la seconde zone d'analyse (Figure 4.30b) est quant à lui légèrement sous-estimé dans la zircone avec une concentration de deutérium en surface analogue à celle donnée par les profils SIMS. Ces deux profils SIMS révèlent une diffusion du deutérium relativement hétérogène et variable suivant la zone analysée sur l'échantillon. Cependant, la simulation pour les deux zones d'analyses est assez représentative des profils SIMS expérimentaux. Le mode de chargement en deutérium ne semble pas avoir d'influence sur les constantes cinétiques de désorption et de diffusion du deutérium dans l'oxyde.

### 4.3.3 Alliage Zircaloy-4 oxydé en autoclave en vapeur d'eau après chargement cathodique: influence de l'environnement sur la cinétique de désorption des espèces hydrogénées

#### 4.3.3.1 Démarche expérimentale de chargement et d'oxydation

Pour évaluer l'impact de l'environnement d'oxydation sur la cinétique de désorption de l'hydrogène et de ses isotopes, une nouvelle plaque de Zircaloy-4 a été chargée cathodiquement pendant 11 h (cf. 2.2.2). Après un traitement d'homogénéisation sous vide secondaire de 5 h à 673 K, les concentrations d'hydrogène et de deutérium étaient de 81 ppm mass. H et 48 ppm mass. équivalent H respectivement. Après réalisation de la procédure de chargement cathodique, la plaque deutérée de Zircaloy-4 a été découpée en plusieurs échantillons de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  pour être oxydés 2 jours dans un autoclave de 4 L à 688 K et 100 bars en vapeur d'eau légère ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Cette durée d'oxydation a été choisie afin de former une couche d'oxyde de 1,4 – 1,5  $\mu\text{m}$  (épaisseur vérifiée par prise de masse). Un échantillon oxydé a par la suite été désorbé sous vide secondaire en TDS à 773 K pendant 7 jours et analysé par SIMS dans l'objectif de comparer les profils de diffusion du deutérium obtenus à ceux des échantillons oxydés en milieu REP préchargés cathodiquement (cf. 4.3.1).

#### 4.3.3.2 Estimation de la quantité de deutérium désorbé

Après l'isotherme de désorption, une rampe de température de  $10 \text{ K min}^{-1}$  jusqu'à 1273 K a été appliquée sur une partie de l'échantillon pour quantifier l'hydrogène et le deutérium restants. La concentration d'hydrogène était de 46 ppm mass. H et de 27 ppm mass. H pour le deutérium. Une désorption d'environ 50% de H et de D a été constatée contrairement aux échantillons oxydés en milieu REP où aucune désorption n'avait été observée jusqu'à 7 jours. Des analyses SIMS dans les mêmes conditions que pour les échantillons de Zircaloy-4 oxydés en milieu REP ont été effectuées ainsi que la quantification des constantes cinétiques de désorption et de diffusion par simulation numérique.

Des cartographies SIMS de répartition des éléments  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  avant abrasion ont été réalisées dans le métal avant et après désorption dans le but d'observer une évolution de la morphologie des hydrures et estimer une concentration moyenne en hydrogène et en deutérium en  $\text{cps s}^{-1}$ . La région d'intérêt utilisée pour l'extraction des données quantitatives est représentée sur les cartographies par un carré rouge sur la Figure 4.31. La valeur spécifiée correspond à la moyenne déterminée sur trois zones de l'échantillon.

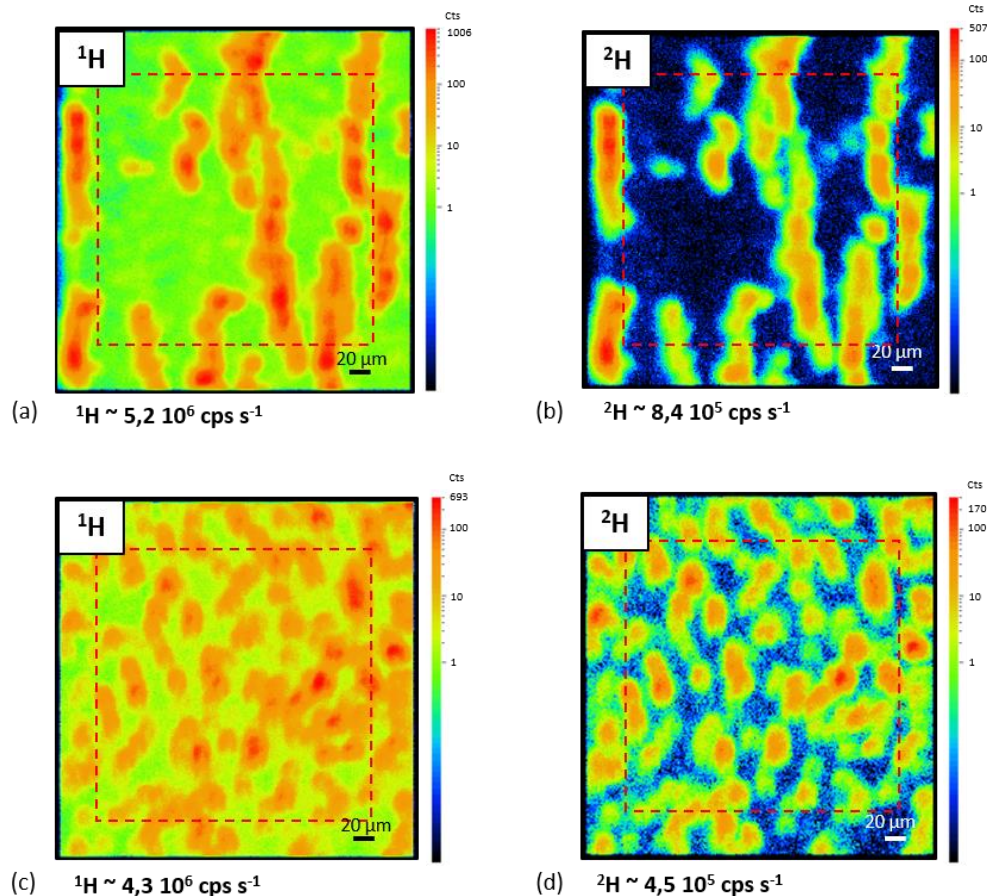


Figure 4.31. Cartographies ioniques (SIMS) de répartition des éléments  ${}^1\text{H}$  et  ${}^2\text{H}$  au cœur du métal des échantillons Zy4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 2 jours en vapeur d'eau : (a-b) avant désorption et (c-d) après désorption à 773 K pendant 7 jours.

La Figure 4.31 révèle la présence d'hydrures riches en deutérium pour les deux échantillons avec des morphologies différentes. Avant le traitement thermique de désorption, les hydrures formés au refroidissement font environ 20  $\mu\text{m}$  de large et peuvent atteindre quelques centaines de micromètres de long alors que les hydrures précipités au refroidissement après le traitement thermique de désorption à 773 K pendant 7 jours ont une forme globulaire d'une trentaine de microns de diamètre. En accord avec les quantifications réalisées en TDS après désorption, la concentration en deutérium est environ deux fois plus faible. Concernant l'hydrogène, la concentration après désorption est légèrement plus faible qu'initialement mais la diminution ne représente que 20% environ de la valeur initiale. Cette différence entre l'hydrogène et le deutérium s'explique par une absorption significative d'hydrogène au cours de l'oxydation en vapeur d'eau légère ( $\sim 15$  ppm mass. d'hydrogène absorbé lors d'une oxydation de 2 jours en vapeur d'eau) et une possible redéposition de l'hydrogène résiduel dans la chambre sur la surface de la zone analysée.

Des analyses SIMS en abrasion depuis la surface oxydée ont été réalisées pour étudier le profil de diffusion du deutérium dans la couche d'oxyde après une désorption de 7 jours à 773 K.



a. Analyses SIMS avant désorption

La Figure 4.32 présente les profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur un échantillon de Zircaloy-4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 2 jours en vapeur d'eau.

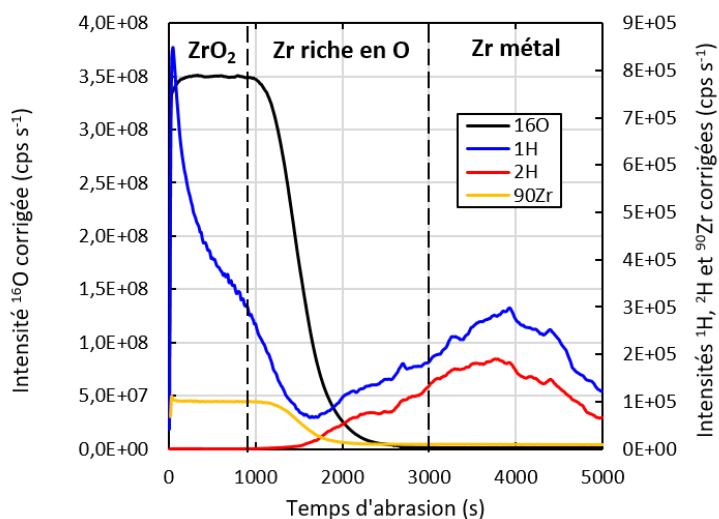


Figure 4.32. Profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur un échantillon Zy4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 2 jours en vapeur d'eau.

Les signaux de l'oxygène (noir) et du zirconium (jaune) permettent de distinguer l'oxyde (intensités constantes ;  $t < 1000$  s), l'interface diffuse oxyde/métal (diminution des signaux ;  $1000 \text{ s} < t < 3000$  s) et le métal (intensités nulles ;  $t > 3000$  s). Sur la Figure 4.32, un profil de diffusion de l'hydrogène (bleu) dans l'oxyde est observé avec une forte concentration en surface, dû à l'absorption d'hydrogène lors de l'oxydation en vapeur d'eau. Comme précédemment il n'y a pas de deutérium dans l'oxyde après oxydation. Le deutérium présent initialement dans le métal ne diffuse finalement que très faiblement dans l'oxyde en situation de corrosion en vapeur d'eau à 688 K pendant 2 jours. La forte augmentation des signaux d'hydrogène et de deutérium dans le métal révèle la présence d'un hydrure riche en hydrogène et deutérium.

b. Analyses SIMS après désorption à 773 K pendant 7 jours

La Figure 4.33 présente les profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du zirconium ( $^{90}\text{Zr}$ ) obtenus sur un échantillon de Zircaloy-4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 2 jours en vapeur d'eau et d'une désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours.

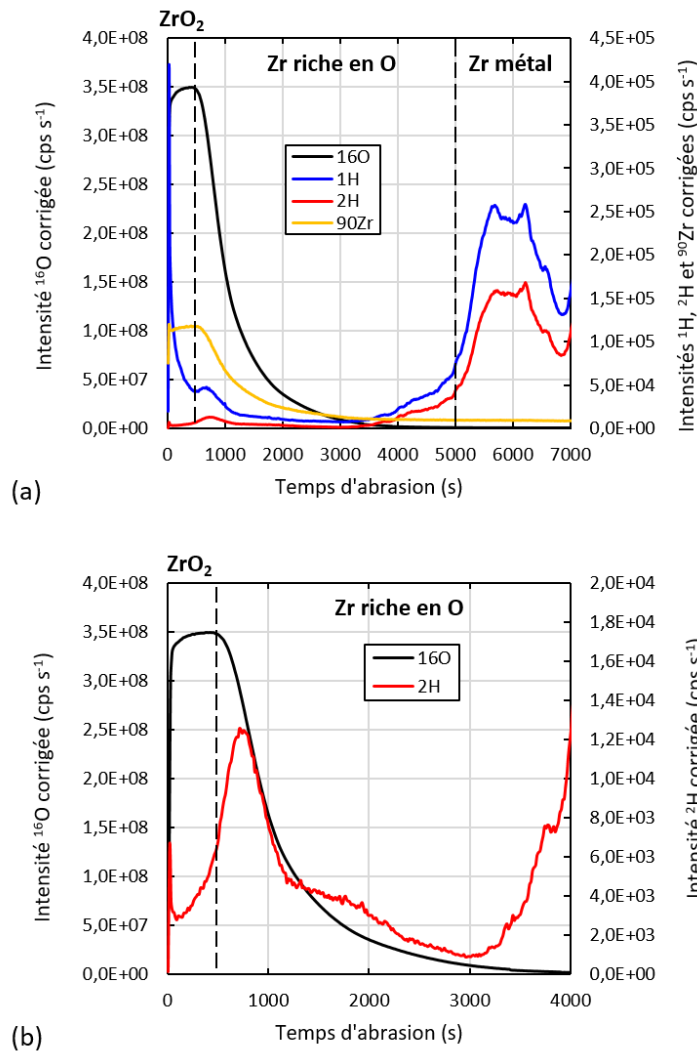


Figure 4.33. Profils SIMS corrigés de l'hydrogène ( $^1H$ ), du deutérium ( $^2H$ ), de l'oxygène ( $^{16}O$ ) et du zirconium ( $^{90}Zr$ ) obtenus sur un échantillon Zy4 après chargement cathodique suivi d'une oxydation de 2 jours en vapeur d'eau et d'une désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours.

Sur la Figure 4.33a, un profil de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde représentatif de l'absorption lors de l'oxydation est également constaté comme avant désorption, suivi d'une légère augmentation de l'intensité de l'hydrogène près de l'interface oxyde/métal révélant une potentielle diffusion de l'hydrogène du métal vers l'oxyde lors de la désorption. Le gradient de concentration en deutérium dans la couche d'oxyde (Figure 4.33b) est dû à la diffusion du deutérium du métal vers l'oxyde. Une forte intensité du deutérium à l'interface externe met probablement en évidence une surconcentration en subsurface de deutérium. Tout comme l'analyse SIMS avant désorption, la surconcentration (pics) d'hydrogène et de deutérium dans le métal suggère la présence d'un hydrure dans la zone d'analyse.

c. Bilan des analyses SIMS des échantillons oxydés en vapeur d'eau

La Figure 4.34 compare les profils SIMS, convertis en profondeur d'abrasion et corrigés, de l'oxygène et du deutérium pour les échantillons préchargés en deutérium puis oxydés en vapeur d'eau, avant et après désorption sous vide pendant 7 jours à 773 K.

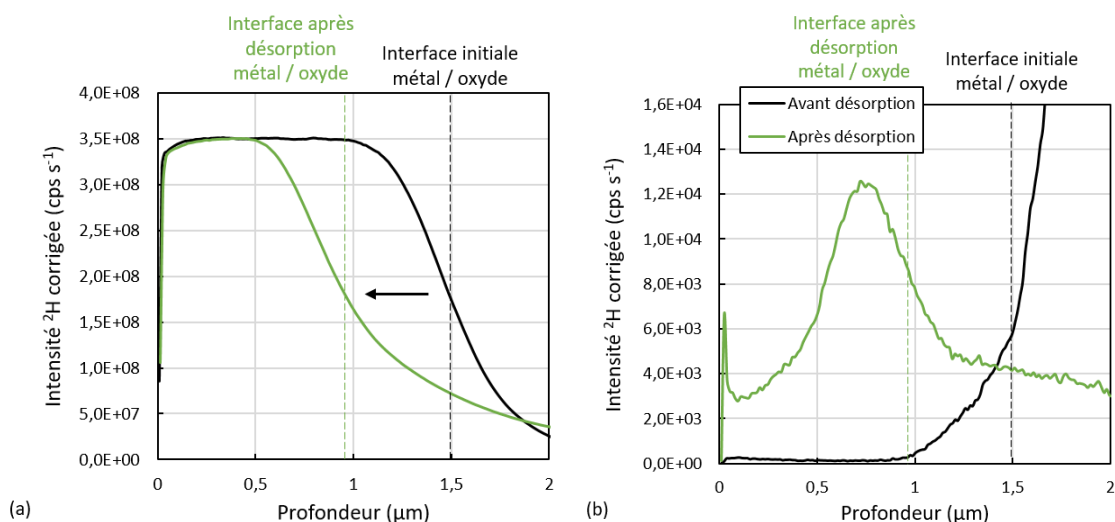


Figure 4.34. Comparaison des profils SIMS en profondeur de l'oxygène (a) et du deutérium (b) avant et après désorption à 773 K pendant 7 jours.

La Figure 4.34a montre une évolution du profil de l'oxygène après le traitement thermique de désorption. L'intensité de l'oxygène après désorption décroît à partir de 0,5 μm et en considérant l'interface franche métal/oxyde située à 50% de l'intensité maximale de l'oxygène dans l'oxyde, l'épaisseur d'oxyde n'est plus que de 0,97 μm approximativement au lieu de 1,5 μm initialement. Lors de la désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours, la couche d'oxyde s'est dissoute dans le métal. D'après la Figure 4.34b, lors de l'essai de désorption, le deutérium présent dans le métal traverse l'interface oxyde/métal et diffuse jusqu'à la surface en créant un gradient de concentration.

d. Comparaison avec les résultats obtenus sur les échantillons préchargés cathodiquement et oxydés en milieu REP

Pour évaluer l'influence du milieu oxydant sur la désorption du deutérium deux plaques de Zircaloy-4 ont été préchargées cathodiquement en deutérium puis oxydées soit en milieu REP soit en vapeur d'eau pendant des temps définis pour obtenir des épaisseurs d'oxyde similaires (~ 1,5 μm). La Figure 4.35 compare les profils SIMS

de l'oxygène et du deutérium avant et après traitement thermique de désorption à 773 K pendant 7 jours sous vide.

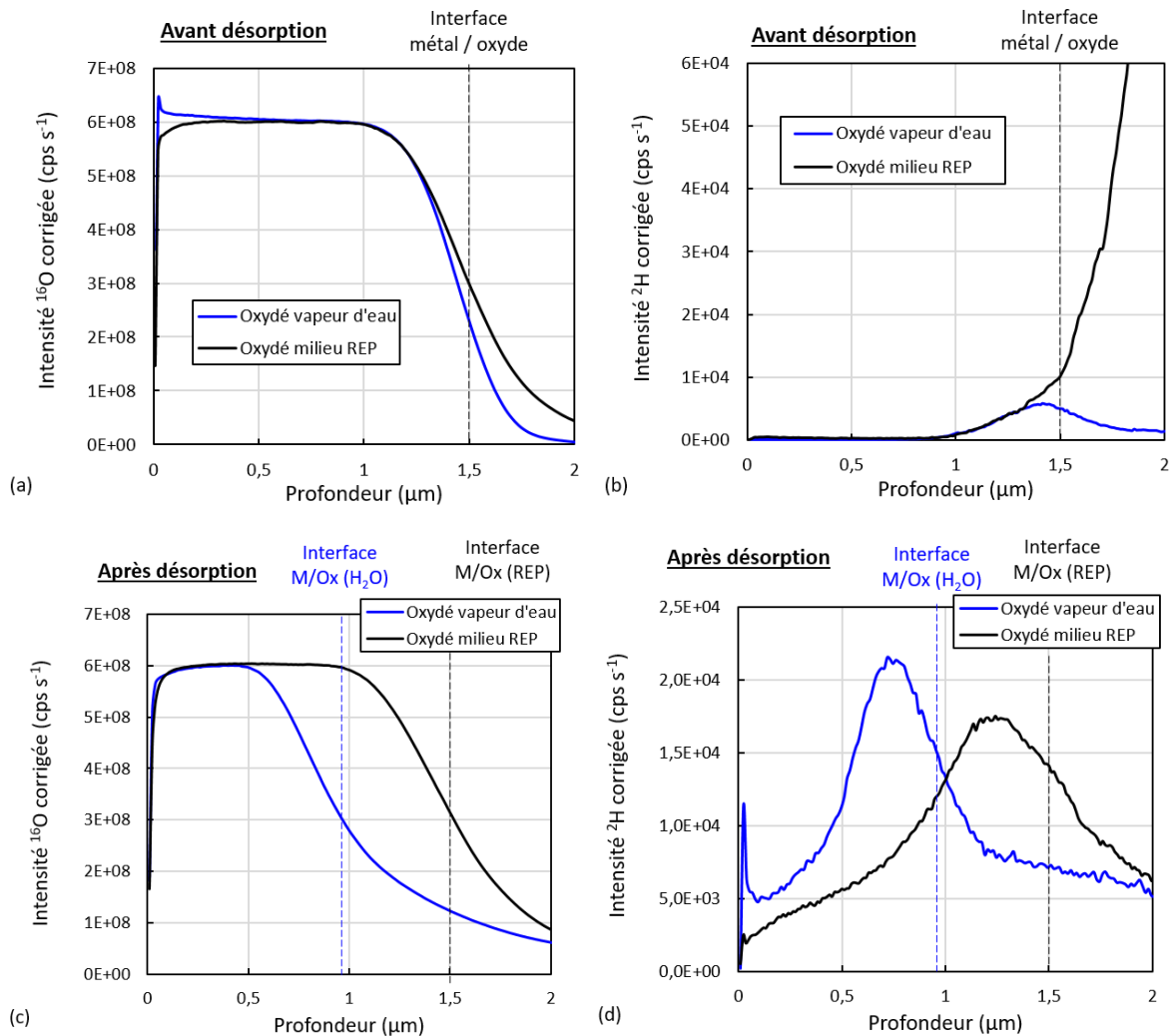


Figure 4.35. Comparaison des profils SIMS en profondeur de l'oxygène (a-c) et du deutérium (b-d) d'un Zircaloy-4 oxydé en vapeur et oxydé en milieu REP : (a-b) avant désorption et (c-d) après désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours.

Avant désorption, les profils SIMS de l'oxygène et du deutérium dans la couche d'oxyde sont très proches quel que soit le milieu d'oxydation (*cf.* Figure 4.35a et Figure 4.35b). En revanche, après désorption sous vide, une dissolution importante de la couche d'oxyde est observée pour l'échantillon oxydé en vapeur d'eau contrairement à la couche d'oxyde formée en milieu primaire. Cette différence marquée entre les deux matériaux et plus spécifiquement cet accroissement sensible de la vitesse de dissolution de la couche formée en vapeur d'eau suggère un état de la couche résiduelle fortement dégradée, ce qui pourrait potentiellement expliquer l'écart de quantité de deutérium désorbé. Nous n'avons néanmoins pas de piste de compréhension convaincante concernant la différence de vitesse de dissolution entre ces couches d'oxyde. Les données de la

littérature ne montrent pas de différence significative de coefficients de diffusion de l'oxygène dans la phase  $\alpha$ -Zr suivant l'environnement de formation des couches.

D'autre part, le profil de distribution du deutérium dans la couche formée en vapeur d'eau montre un gradient de concentration plus marqué dû à la réduction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il est cependant assez similaire d'un point de vue morphologique au profil de diffusion obtenu en conditions REP. En revanche, une différence notable entre les deux profils est le pic de concentration observé en surface de l'oxyde formé en vapeur d'eau qui n'apparaît pas dans l'oxyde formé sous eau.

Dans l'objectif de comparer la constante cinétique de désorption et le coefficient de diffusion du deutérium dans la zircone formée en vapeur d'eau et en milieu REP, le profil SIMS après désorption est simulé numériquement en couplant le modèle développé précédemment sous Cast3M avec la plateforme d'optimisation URANIE (cf. 4.3.1.4).

#### *4.3.3.3 Simulation numérique des profils de diffusion du deutérium après oxydation en vapeur d'eau et désorption à 773 K pendant 7 jours*

A partir des profils SIMS de la Figure 4.34b et connaissant la concentration initiale en deutérium dans le métal ( $C_{D_{i,m}} = C_{D_{i,ox}}^{sat} \sim 313 \text{ mol m}^{-3}$ ), il est possible de transformer les intensités du deutérium en concentration en imposant une couche d'oxyde avant désorption de  $1,5 \mu\text{m}$  et après désorption de  $0,97 \mu\text{m}$ . Afin de simuler par éléments finis le profil de diffusion du deutérium dans l'oxyde après désorption, le profil avant désorption présenté en Figure 4.36a est injecté dans le modèle FE comme condition initiale. La simulation est réalisée sur une couche d'oxyde de  $0,97 \mu\text{m}$ . La Figure 4.36b représente les profils du deutérium brut et extrapolé à simuler après désorption à 773 K pendant 7 jours sous vide. L'extrapolation du profil est réalisée selon la même méthodologie que pour les échantillons oxydés en milieu REP (cf. Figure 4.17b).

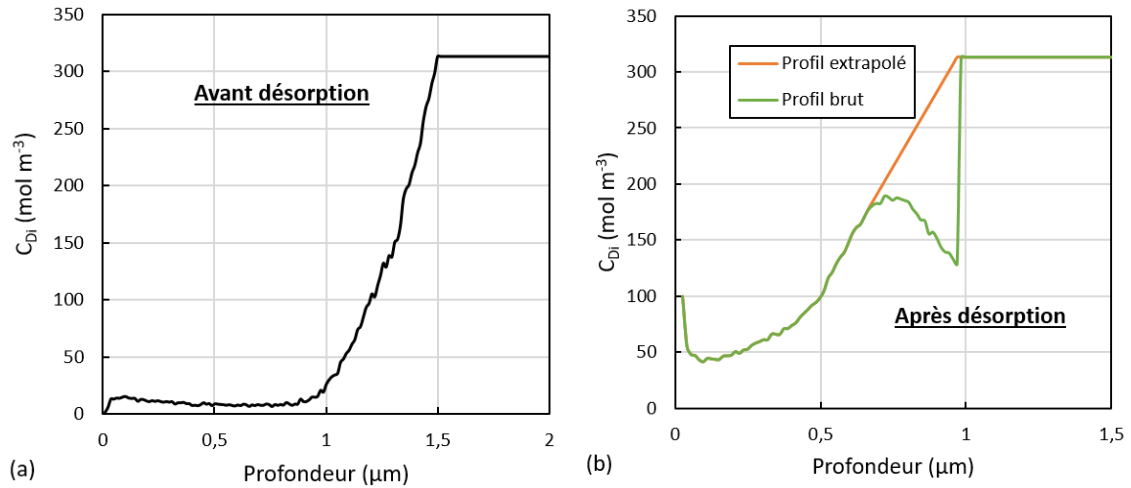


Figure 4.36. (a) Profil de deutérium implémenté dans le modèle FE avant désorption et (b) profils SIMS brut et extrapolé du deutérium après désorption.

Dans un premier temps, les constantes cinétiques optimisées de désorption et de diffusion du deutérium déterminées à partir de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé en milieu REP et désorbé 7 jours à 773 K (cf. Tableau 4.6) sont injectées dans le modèle FE. La Figure 4.37 compare le profil SIMS ainsi simulé avec les profils SIMS expérimentaux (brut et extrapolé).

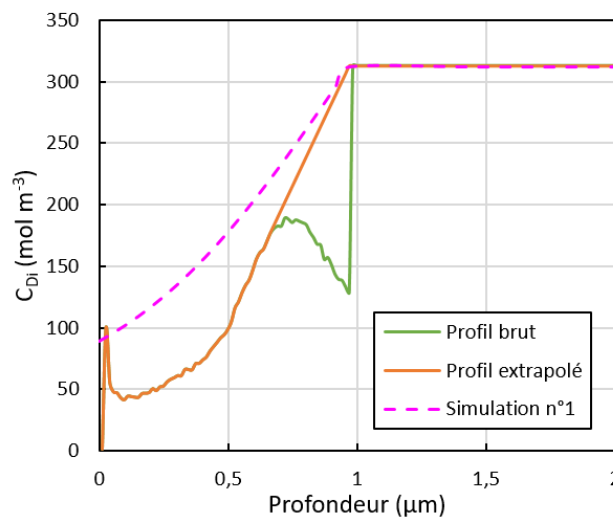


Figure 4.37. Profils SIMS de la concentration en deutérium après désorption à 773 K pendant 7 jours en fonction de la profondeur brut, extrapolé et simulé avec les paramètres cinétiques déterminés pour les échantillons oxydés en milieu REP correspondant au Tableau 4.6.

En appliquant une constante de désorption ( $k'_{des}$ ) de  $7 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{34,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et un coefficient de diffusion ( $D_{i_{ox}}^{diff}$ ) de  $2 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{156,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , le profil simulé est nettement au-dessus du profil

expérimental. La concentration surfacique coïncide en revanche avec le pic de concentration en surface observé sur le profil SIMS.

L'optimisation des constantes cinétiques,  $k_{des}$  et  $D_{iox}^{diff}$ , avec la plateforme URANIE, a été réalisée sur les mêmes domaines d'investigation que ceux indiqués dans le Tableau 4.5. Le critère d'erreur RR atteint un minimum pour les paramètres cinétiques synthétisés dans le Tableau 4.10. A noter que le pic de concentration en surface ne pèse pas lourd dans le processus d'optimisation.

Tableau 4.10. Valeurs de quadruplets ( $k_{des}^0$ ,  $D_{iox}^{diff}$ ,  $Ea_{des}$  et  $Ea_{diff}$ ) correspondant au critère d'erreur minimal.

	$\ln(k_{des}^0)$	$Ea_{des}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\ln(D_{iox}^{diff})$	$Ea_{diff}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
RR (simulation n°2)	-23,47	42,6	-17,61	163,9

La Figure 4.38a compare le profil SIMS expérimental avec les profils simulés avec les paramètres cinétiques optimisés du Tableau 4.10 et ceux déterminés pour les échantillons oxydés en milieu REP (Tableau 4.6). Les flux simulés de désorption du deutérium au cours du traitement thermique de 7 jours à 773 K associés à deux différents sets paramétriques sont présentés en Figure 4.38b.

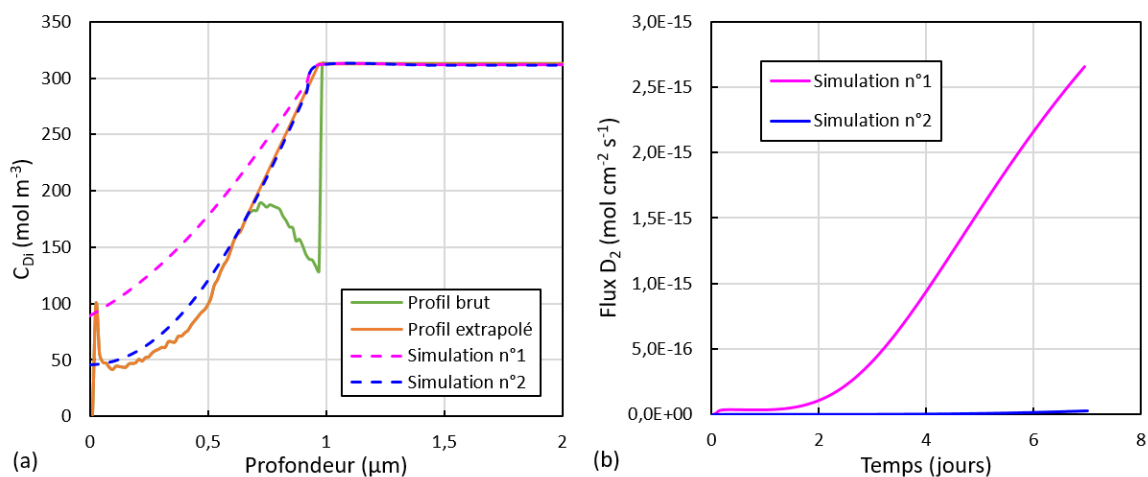


Figure 4.38. (a) Profils SIMS de la concentration en deutérium après désorption à 773 K pendant 7 jours en fonction de la profondeur brut, extrapolé et simulés avec les paramètres cinétiques correspondant au Tableau 4.6 (simulation n°1) et au Tableau 4.10 (simulation n°2). (b) Flux de désorption du deutérium obtenus par simulation avec ces mêmes constantes cinétiques.

Avec  $k'_{des} = 1.10^{-13} \exp\left(-\frac{42,6 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $D_{i_{ox}}^{diff} = 2.10^{-8} \exp\left(-\frac{163,9 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , la simulation représente correctement le profil de diffusion du deutérium dans la zircone avec cependant une concentration sous-évaluée en surface de  $\sim 50 \text{ mol m}^{-3}$  au lieu de  $\sim 100 \text{ mol m}^{-3}$  après désorption. Le coefficient de diffusion du deutérium dans la zircone est environ trois fois plus faible ( $1,7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à 773 K) à celui déterminé pour les échantillons oxydés en milieu REP ( $5,7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à 773 K). La constante de désorption est quant à elle un ordre de grandeur plus faible en vapeur d'eau (à 773 K,  $\sim 9 \cdot 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$  pour le Zircaloy-4 oxydé en milieu REP et  $\sim 9 \cdot 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$  pour le Zircaloy-4 oxydé en vapeur d'eau). A partir de ces constantes cinétiques, les flux de désorption simulés de la Figure 4.38b supposent par intégration des courbes une désorption de deutérium de  $6 \text{ mol m}^{-3}$  pour la simulation n°1 et de seulement  $0,04 \text{ mol m}^{-3}$  pour la simulation n°2. Ces quantités désorbées ne sont pas du tout cohérentes avec les 50% de deutérium désorbé à 773 K pendant 7 jours estimés par TDS et analyses SIMS.

En admettant une concentration initiale de deutérium de  $313 \text{ mol m}^{-3}$ , pour désorber 50% de cette concentration au bout d'un essai de désorption de 7 jours à travers un oxyde de  $0,97 \mu\text{m}$ , le flux de désorption aurait dû être de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Dans ces conditions, la constante de désorption  $k'_{des}$  et le coefficient de diffusion du deutérium dans l'oxyde devrait être de  $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour des cas purs de réaction de recombinaison et de diffusion respectivement.

Pour expliquer cette différence de flux de désorption, plusieurs hypothèses peuvent être émises.

1. Les mesures des quantités de deutérium désorbées sont-elles fiables ? La cohérence des mesures réalisées en TDS et en cartographies SIMS nous laissent penser que oui. Et quid de la reproductibilité ?
2. La modélisation numérique est incomplète puisqu'elle ne tient pas compte de la dissolution de la couche d'oxyde. La dissolution de la zircone génère des lacunes à l'interface métal/oxyde qui migrent vers la surface. Cette émission de lacunes pourrait éventuellement induire une accélération de la diffusion de deutérium dans l'oxyde et ainsi augmenter la désorption.
3. Existe-t-il un système de double couche dans l'oxyde avec une sous-couche externe très perméable au deutérium pouvant expliquer une forte concentration en surface de deutérium après désorption ou générer un flux de désorption nettement plus élevé que celui obtenu par simulation avec un système monocouche ? Si ce système de double-couche dans l'oxyde est avéré, on pourrait supposer que lors du traitement thermique de désorption à 773 K pendant 7 jours, la couche d'oxyde interne protectrice formée en vapeur d'eau se dissout rapidement et que seule la couche externe poreuse subsiste. La cinétique de désorption serait ainsi limitée par la recombinaison de surface. En considérant la constante de désorption  $k'_{des}$  déterminée à partir des essais en milieu REP de  $3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , on retrouverait un flux permettant d'obtenir une désorption de 50% de la concentration initiale de deutérium. L'hypothèse serait donc plutôt une évolution de l'étape cinétiquement limitante avec au départ une cinétique de désorption contrôlée par un régime mixte de recombinaison – diffusion tendant vers une cinétique uniquement pilotée par la recombinaison surfacique.



4. L'état de surface et/ou la constante de désorption peuvent-ils évoluer au cours du temps ? On peut en effet envisager une évolution de l'état de surface de l'oxyde au cours du temps du traitement thermique sous vide secondaire.

Les deux dernières hypothèses sont plausibles. La réalisation d'essais complémentaires en vapeur d'eau serait nécessaire pour permettre une meilleure compréhension de l'impact de l'atmosphère oxydante sur la désorption du deutérium, tels que des essais de reproductibilité, des essais de désorption à différents temps et températures ainsi que des observations au microscope électronique à transmission des différentes couches d'oxyde formées.

#### 4.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'appréhender le mécanisme de désorption de l'hydrogène en présence d'une couche d'oxyde formée en régime pré-transitoire en surface d'un alliage de Zircaloy-4 ou de M5<sub>Framatome</sub> afin de quantifier les différentes constantes cinétiques mises en jeu et d'identifier l'étape cinétiquement limitante. Ce mécanisme étant relativement complexe, deux types d'essais ont été réalisés.

L'étude de la désorption de l'hydrogène d'élaboration en rampe de température des deux alliages de zirconium après oxydation en atmosphère sèche Ar-20%O<sub>2</sub> a mis en évidence le caractère barrière de la couche d'oxyde. En effet, un décalage des pics de désorption vers les hautes températures a été observé en présence de couches d'oxyde. Ce décalage est d'autant plus prononcé que la couche est épaisse. Nous avons montré que la désorption d'hydrogène ne se déclenchait qu'après dissolution locale de la couche d'oxyde. Ceci signifie qu'en rampe de température, la vitesse de dissolution est telle que l'hydrogène n'a pas le temps de désorber par diffusion dans la couche d'oxyde. En d'autres termes, la vitesse de dissolution pilote le processus de désorption. Des conclusions similaires ont été tirées pour l'alliage M5<sub>Framatome</sub>.

Pour se rapprocher des conditions réelles en réacteur et limiter le processus de dissolution de l'oxyde, des essais de désorption en isothermes ont été réalisés après chargement cathodique ou gazeux en deutérium suivis d'oxydations en milieu REP à 633 K et 188 bars ou en vapeur d'eau à 688 K et 100 bars. Le deutérium a été choisi comme traceur isotopique lors du chargement préalable pour le dissocier de la prise d'hydrogène au cours du processus d'oxydation. Pour chacune des conditions d'oxydation, une épaisseur de 1,5 μm de zircone a été formée en surface d'un échantillon de Zircaloy-4.

Après chargement cathodique et oxydation en milieu REP pendant 50 jours, deux échantillons ont été désorbés sous vide à 773 K pendant 7 jours et à 723 K pendant 19 jours. Au cours de ces deux isothermes, le deutérium n'a pas désorbé de manière significative et mesurable. Pour obtenir des informations sur la diffusion du deutérium dans l'oxyde, des profils SIMS en abrasion depuis la surface ont été effectués. La première constatation fut l'absence de deutérium dans la zircone après oxydation. La croissance anionique de l'oxyde « repousse » le deutérium dans le métal. Indépendamment du traitement thermique réalisé en TDS, un gradient de concentration de deutérium dans l'oxyde apparaît après le traitement thermique de désorption, révélant ainsi

le transport du deutérium depuis le métal dans l'oxyde et son processus de diffusion dans l'oxyde vers l'interface externe. Aucune dissolution marquée de la couche d'oxyde n'est constatée au cours de ce traitement thermique. Pour quantifier les constantes cinétiques de désorption et de diffusion du deutérium dans la zircone, un modèle numérique par éléments finis a été développé. Il considère les étapes de diffusion dans la couche et de recombinaison-désorption de surface de l'hydrogène. Le programme Cast3M implémenté sur ce modèle a été couplé à l'outil d'échantillonnage de la plateforme URANIE afin d'obtenir les constantes cinétiques optimisées. Finalement, pour un Zircaloy-4 chargé cathodiquement en deutérium et oxydé en milieu REP, la constante de désorption est de  $7 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{34,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et le coefficient de diffusion de  $2 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{156,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . A partir de ces constantes cinétiques, la quantité de deutérium désorbé peut être calculée au bout d'un cycle en réacteur, *i.e.* 500 jours, à 773 K et 723 K. On peut également faire une extrapolation à 573 K (température nominale de fonctionnement des REP) en supposant les paramètres des constantes cinétiques indépendants de la température. La Figure 4.39 présente les quantités de deutérium désorbé en fonction du temps de désorption sous vide pour diverses températures.

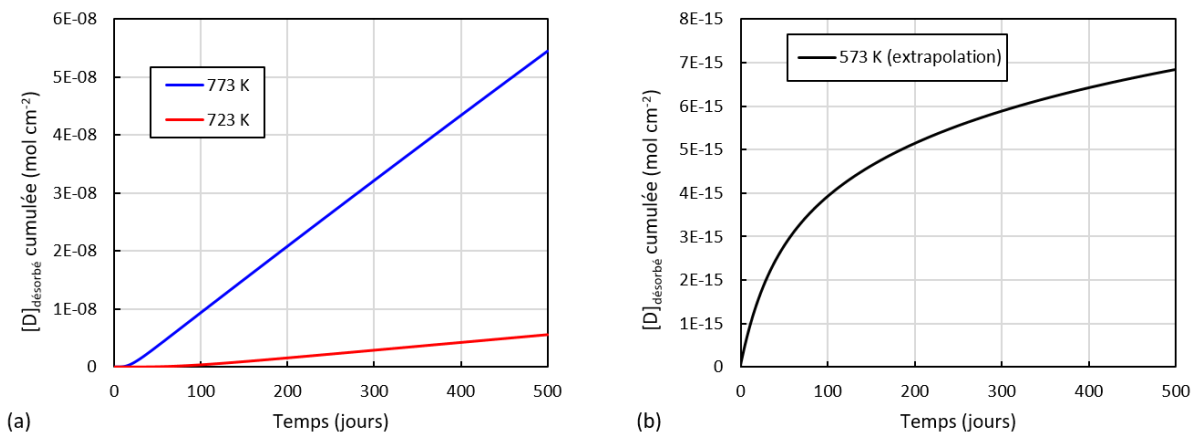


Figure 4.39. Quantité de deutérium désorbé cumulée sous vide pendant 500 jours à 773 K, 723 K et 573 K obtenue à partir du modèle numérique et calculée à partir des constantes cinétiques de désorption et de diffusion déterminées pour les échantillons de Zircaloy-4 oxydés en milieu REP.

A 573 K, les quantités de deutérium désorbé sont extrêmement faibles. En considérant une gaine de combustible de 4 m de hauteur et de diamètre de 0,95 cm, on estime au bout d'un cycle en REP, en supposant une désorption similaire sous vide et en eau, la désorption de  $8 \cdot 10^{-12}$  mole d'hydrogène ce qui représenterait une diminution de  $10^{-5}$  ppm mass. dans la gaine d'épaisseur 0,45 mm. Pour un assemblage de combustible comprenant 264 gaines de combustible,  $2 \cdot 10^{-9}$  mole d'hydrogène sont relâchés. Ces calculs représentent une enveloppe des quantités de deutérium désorbé du fait du milieu de désorption d'étude. La question d'une enveloppe basse ou d'une enveloppe haute reste en suspens.

Pour mettre en évidence l'étape cinétiquement limitante dans ce processus de désorption du deutérium d'un alliage de zirconium oxydé, trois modèles analytiques ont été élaborées, cas pur de recombinaison de surface,

cas pur de diffusion et cas mixte de réaction de surface – diffusion et comparés au modèle numérique. La pertinence de cette approche analytique a permis de vérifier que la désorption du deutérium d'un alliage de zirconium oxydé est limitée cinétiquement par un régime mixte de recombinaison de surface et de diffusion dans l'oxyde pour une gamme de température comprise entre 700 K et 800 K. A plus basse température, la désorption est pilotée par la diffusion du deutérium dans l'oxyde. Inversement, à haute température la recombinaison surfacique devient limitante. Ces modèles analytiques permettent également d'obtenir rapidement des valeurs de flux de désorption et d'extrapoler les constantes cinétiques à basses températures proche de la température d'intérêt pour le côté industriel.

Une étude similaire avec la réalisation d'un chargement gazeux en deutérium en substitution du chargement cathodique a révélé, comme attendu, des résultats similaires indépendamment du mode de chargement en deutérium sur les constantes cinétiques de désorption et de diffusion du deutérium dans la zircone.

L'influence de l'atmosphère d'oxydation, donc potentiellement de la qualité / microstructure de la couche d'oxyde formée, sur la désorption du deutérium a également été étudiée en réalisant un chargement cathodique suivi d'une oxydation en vapeur d'eau pendant 2 jours et d'un essai de désorption sous vide à 773 K pendant 7 jours. L'atmosphère oxydante s'est avéré être un paramètre important, puisque plusieurs observations à partir des profils SIMS dans ces conditions se sont révélées différentes par rapport aux résultats obtenus sur les échantillons de Zircaloy-4 oxydés en milieu REP :

- Désorption de 50% de la concentration initiale de deutérium dans le métal ;
- Dissolution de la couche d'oxyde dans le métal.

La simulation du profil SIMS après désorption a permis de déterminer une constante de désorption de  $1.10^{-13} \exp\left(-\frac{42,6 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et un coefficient de diffusion dans la zircone de  $2.10^{-8} \exp\left(-\frac{163,9 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ces valeurs de constantes cinétiques ont néanmoins une fiabilité toute relative au vu de la non représentativité de la désorption de 50% de la concentration initiale en deutérium et également de la non prise en compte de la dissolution de la zircone dans le modèle numérique.

La Figure 4.40 et la Figure 4.41 comparent ces constantes avec celles quantifiées sur les échantillons de Zircaloy-4 oxydés en milieu REP.

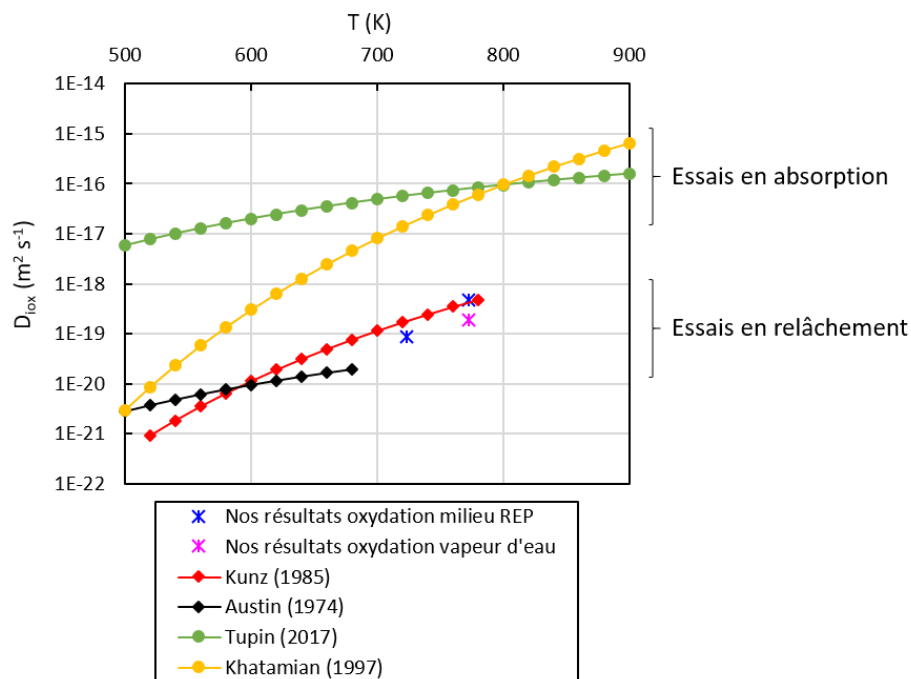


Figure 4.40. Comparaison des coefficients de diffusion du deutérium dans la zircone formée sur des échantillons de Zircaloy-4 en milieu ou en vapeur d'eau avec les données de la littérature en situation d'absorption et de désorption [121,152,158,160].

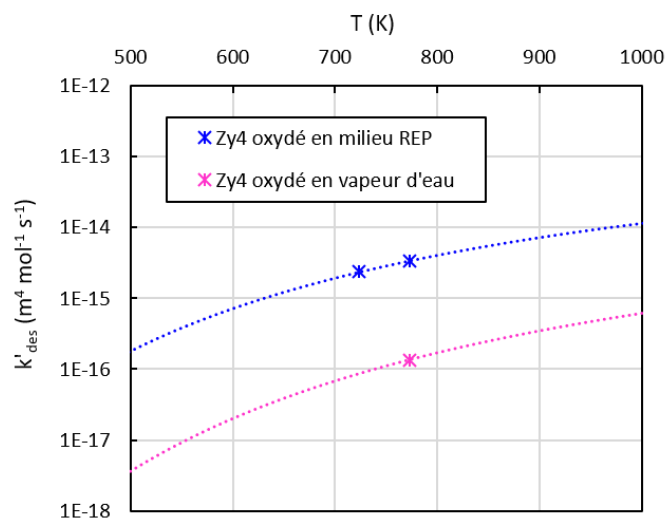


Figure 4.41. Comparaison de la constante de désorption (recombinaison de surface) pour des échantillons de Zircaloy-4 oxydés en milieu REP ou en vapeur d'eau, en fonction de la température : les courbes pointillées illustrent les droites d'Arrhénius correspondant aux valeurs optimisées.

Les coefficients de diffusion du deutérium dans l'oxyde sont cohérents avec les données de la littérature obtenues lors d'essais de relâchement d'hydrogène. Concernant la constante de désorption, elle est paradoxalement un ordre de grandeur plus faible que celle du Zircaloy-4 oxydé en milieu REP. En effet, les

constantes cinétiques obtenues n'expliquent pas la différence de quantité d'hydrogène désorbé entre les milieux oxydants. La considération d'une microstructure à deux sous-couches dans l'oxyde ou d'une évolution de la constante de désorption avec le temps sont les deux pistes d'investigation à tester dans le futur pour expliquer cette incohérence.

## CONCLUSION

Dans les réacteurs à eau pressurisée, les gaines de combustible en alliage de zirconium constituent la première barrière de confinement des radionucléides. En conditions nominales de fonctionnement des REP, l'interaction entre ces gaines et le milieu primaire entraîne la croissance d'une couche d'oxyde et l'absorption d'hydrogène par l'alliage. En parallèle, la surface interne de la gaine est également oxydée par l'humidité résiduelle initiale des pastilles de combustible et par l'oxyde d'uranium lui-même. La réaction de fission ternaire au sein des pastilles de combustible provoque la formation de tritium pouvant s'absorber dans les gaines et désorber dans le milieu primaire. Lors du transport de combustibles usés, l'hydrogène et le tritium présents dans la gaine peuvent être relâchés dans le colis de transport créant un potentiel risque de sûreté.

Appréhender le mécanisme de perméation de l'hydrogène et de ses isotopes à travers les gaines de combustible en alliage de zirconium est primordial pour maîtriser le rejet de substances radioactives et la sûreté.

Le phénomène de perméation de l'hydrogène est une succession de neuf étapes comprenant des processus d'absorption, de diffusion, de désorption et des étapes interfaciales.

Dans ce cadre, les objectifs de l'étude étaient de :

- Déterminer l'étape cinétiquement limitante du processus de perméation de l'hydrogène dans les alliages Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub> ;
- Quantifier les constantes cinétiques associées ;
- Développer un modèle numérique pouvant prédire les flux de désorption de l'hydrogène.

Pour atteindre ces objectifs, l'étude de la perméation de l'hydrogène à travers un alliage de zirconium oxydé a été décomposée en trois études distinctes : (i) cinétiques de désorption de l'hydrogène d'un alliage de zirconium non oxydé, (ii) cinétiques de perméation de l'hydrogène à travers un Zircaloy-4 non oxydé et (iii) influence d'une couche d'oxyde sur la cinétique de désorption de l'hydrogène d'un alliage de zirconium.

Indépendamment de l'étude menée, la démarche a consisté à coupler acquisition expérimentale des données cinétiques et simulation numérique.

#### Cinétiques de désorption de l'hydrogène des alliages de zirconium non oxydés

Les cinétiques de désorption de l'hydrogène d'élaboration des alliages de zirconium non oxydés ont été obtenues expérimentalement par thermodésorption sous vide secondaire en appliquant une rampe de température à l'échantillon. La modélisation et la simulation numérique avec le code éléments finis Cast3M des cinétiques de désorption ont montré que la vitesse de désorption est contrôlée par la réaction de recombinaison surfacique de l'hydrogène en molécule de dihydrogène, pour les deux alliages étudiés (Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub>). Le couplage du code éléments finis avec la plateforme d'optimisation URANIE a permis de quantifier la constante cinétique de désorption. L'énergie d'activation apparente quel que soit l'alliage est de  $290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Il a par ailleurs été montré que pendant le procédé d'élaboration des alliages zirconium-niobium, de l'hydrogène est partiellement piégé par les précipités riches en niobium. L'hydrogène piégé désorbe cependant à plus hautes

températures que celui en solution solide dans la matrice. La libération de l'hydrogène des précipités semble apparemment assujettie à leur dissolution. Il n'a pas été possible de piéger de l'hydrogène au niveau de ces précipités dans les conditions de chargement explorées dans ce travail, suggérant une forte barrière énergétique au piégeage.

#### Cinétiques de perméation du deutérium à travers un Zircaloy-4 non oxydé

En parallèle, un banc de perméation gazeuse de deutérium a été développé afin d'étudier dans sa globalité le processus de perméation du deutérium à travers une membrane de Zircaloy-4 non oxydé entre 623 K et 773 K. Le suivi des cinétiques d'absorption par variation de pression d'une part ainsi que celles de désorption en aval de la membrane de perméation au moyen d'un spectromètre de masse d'autre part, ont mis en évidence :

- Une cinétique d'absorption très rapide ;
- Une diffusivité du deutérium très grande dans l'alliage de zirconium ;
- Un flux de désorption du deutérium proportionnel au carré de la concentration de deutérium en subsurface.

La cinétique de perméation du deutérium est donc également limitée par l'étape de recombinaison de surface. Cependant, aux températures d'intérêt, il semblerait que la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'acier inoxydable du dispositif et le Zircaloy-4 génère des contraintes et une déformation plastique résiduelle à l'échantillon. Cet état de contrainte modifie la constante cinétique de désorption : pour un échantillon contraint, l'énergie d'activation de la désorption est de  $140 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  tandis qu'elle est évaluée à  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$  en l'absence de contraintes extérieures. L'origine de cette différence reste à déterminer.

#### Influence d'une couche d'oxyde sur la cinétique de désorption du deutérium d'un alliage de zirconium

Pour étudier le système complet et ainsi évaluer l'impact d'une couche d'oxyde sur la cinétique de désorption de l'hydrogène d'élaboration d'un alliage de zirconium oxydé (Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub>), des oxydations en atmosphère sèche Ar-20%O<sub>2</sub> ont été réalisées, suivies d'essais par spectrométrie de désorption thermique en rampe de température. La désorption de l'hydrogène est après oxydation décalée vers les hautes températures et ce d'autant plus que l'épaisseur d'oxyde est importante. La couche d'oxyde joue donc un rôle de barrière à la désorption de l'hydrogène. De plus, en couplant observations au microscope électronique à balayage et simulation numérique de la dissolution de l'oxyde dans le métal, il a été montré que la désorption de l'hydrogène ne débute à minima qu'après une dissolution partielle de la couche d'oxyde. Il est cependant très probable que le processus n'ait lieu qu'après dissolution localement quasi-totale de l'oxyde. Quoi qu'il en soit, pour les deux alliages étudiés, la vitesse de dissolution de l'oxyde de surface pilote le processus de désorption d'hydrogène.

Pour se rapprocher des conditions réelles en réacteur et limiter le processus de dissolution de l'oxyde, des essais de désorption en TDS en conditions isothermes ont été réalisés après chargement cathodique ou gazeux en



deutérium et oxydation en milieu REP à 633 K et 188 bars ou en vapeur d'eau à 688 K et 100 bars. Après traitements thermiques de désorption sous vide, des analyses SIMS des couches d'oxyde ont été effectuées pour observer la distribution de l'hydrogène et de son isotope. La simulation par éléments finis avec le code Cast3M des profils de diffusion du deutérium dans l'oxyde, montre que le processus de désorption du deutérium est vraisemblablement contrôlé par un régime mixte de diffusion dans la zircone et de recombinaison surfacique entre 700 K et 800 K. L'optimisation des paramètres cinétiques avec la plateforme URANIE aboutit à des valeurs de coefficient de diffusion du deutérium dans la zircone parfaitement cohérentes avec la littérature dont les expériences ont été réalisées en relâchement ( $2 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{156,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) et une constante de désorption dont l'énergie d'activation apparente est de l'ordre de  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$ . L'étape de recombinaison de surface est beaucoup plus facile sur la zircone que sur le métal nu (énergie d'activation apparente sur l'oxyde huit fois plus faible). Par ailleurs, comme attendu, le mode de chargement en deutérium ne s'est pas avéré avoir d'influence sur la cinétique de désorption par la suite. Il a été montré que l'atmosphère oxydante dans laquelle la couche d'oxyde de surface a été élaborée impacte directement les propriétés de transport de l'oxygène et du deutérium dans la zircone formée : en effet, pour un même temps et une même durée de traitement thermique de désorption, la zircone formée en vapeur se dissout plus rapidement dans le métal que celle formée en milieu REP et la quantité globale de deutérium désorbé est de l'ordre de 50%. Le traitement des profils SIMS de concentration en deutérium pour le cas de l'oxyde formé en vapeur d'eau s'est avéré difficile et est probablement biaisé par ce phénomène de dissolution, les valeurs des constantes cinétiques déduites n'étant pas cohérentes avec la quantité effective de deutérium désorbé au cours du traitement thermique. Ce point montre que le modèle demande encore à être amélioré, notamment pour prendre en compte les interfaces mobiles (dissolution de l'oxyde) et éventuellement traiter une couche d'oxyde bi-couche. Néanmoins, ce phénomène de dissolution important est peu probable en conditions nominales REP (croissance permanente de l'oxyde) ni en conditions de stockage ou transport, compte tenu de la gamme de température cible.

L'ensemble des phénomènes observés et quantifiés pendant la thèse pour des températures supérieures à 623 K est synthétisé sur la figure 5.1.

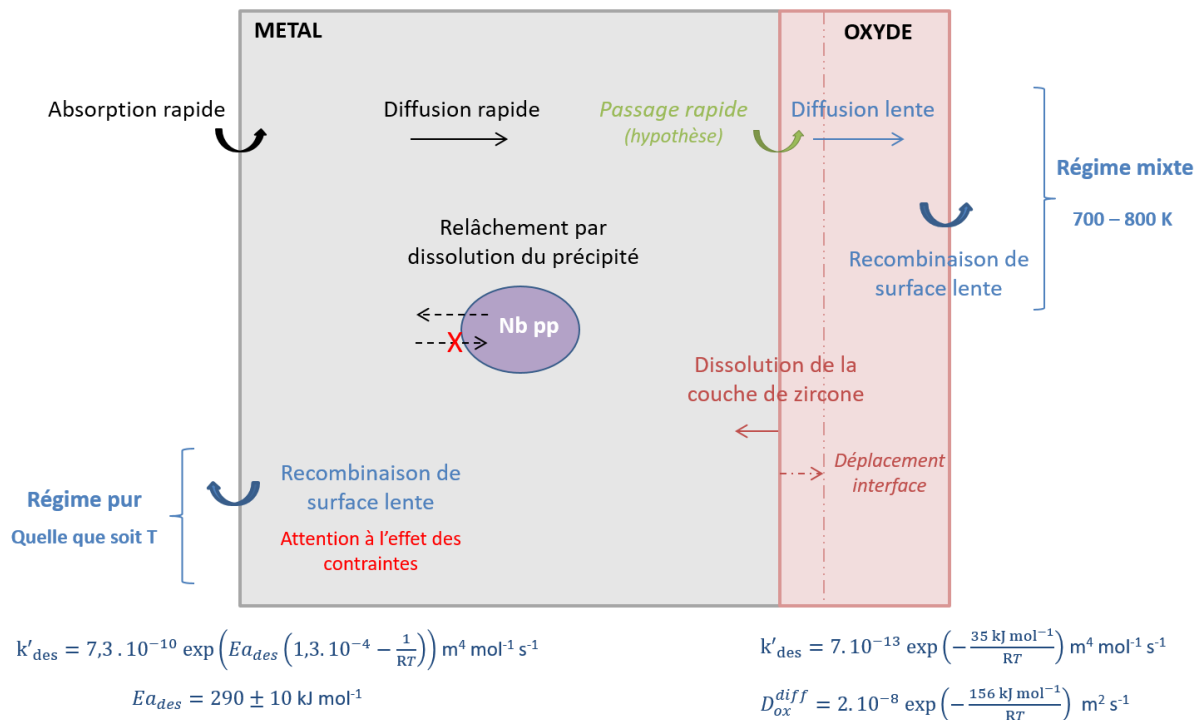


Figure 5.1. Phénomènes observés et quantifiés pendant la thèse, pour des  $T > 623 \text{ K}$ .

L'ensemble des données acquises au cours de cette étude ont permis d'identifier, via leur extrapolation à 573 K, que :

- La désorption de l'hydrogène présent (ou injecté) dans l'alliage de zirconium (Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub>) via une surface métallique nue est cinétiquement bloquée à cette température ;
- Le piégeage / dépiégeage de l'hydrogène par les précipités riches en Nb est également cinétiquement bloqué à ces températures ;
- En présence d'une couche d'oxyde, le flux de désorption depuis les alliages de zirconium est limité par la diffusion de l'hydrogène dans la couche de zircone qui joue un rôle barrière ;
- Etant donné les constantes cinétiques de diffusion et de désorption quantifiées, on estime que pendant un cycle de 500 jours en REP (conditions nominales) à 573 K, la quantité globale d'hydrogène désorbé est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-9}$  mole pour un assemblage de gaines de combustible. Cette estimation, basée sur les données acquises pourrait être remise en question en situation de corrosion en milieu aqueux, difficilement accessibles avec les méthodes développées et utilisées dans ce travail. Ce point fera l'objet de développements et études futurs.

L'ensemble de ces phénomènes actifs en conditions représentatives de température de fonctionnement des REP à 573 K est représenté sur la figure 5.2.

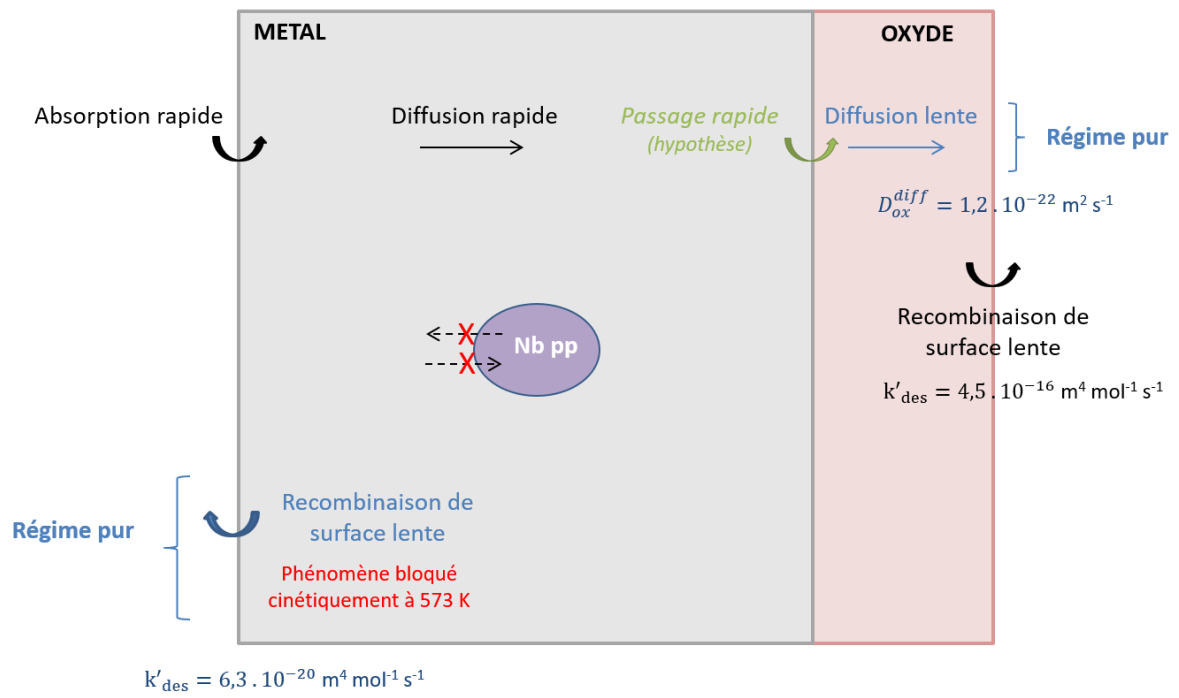


Figure 5.2. Phénomènes actifs en conditions représentatives de température de fonctionnement des REP de 573 K.

## PERSPECTIVES

Les travaux menés pendant cette thèse ont permis de répondre à de nombreuses questions concernant les mécanismes de désorption et de perméation de l'hydrogène. Les étapes cinétiquement limitantes ont notamment été identifiées conformément aux objectifs fixés et les valeurs des constantes cinétiques associées ont été quantifiées en couplant résultats expérimentaux et simulation numérique.

Cependant de nouvelles interrogations apparaissent et méritent d'être approfondies par la suite.

Au bout d'un ou deux cycles en réacteur, le jeu initial entre pastille et gaine se ferme du fait du gonflement de la pastille et du fluage de la gaine sous l'effet de la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur. De ce fait, la gaine de combustible se retrouve sous contrainte en tension. Notre étude de perméation a mis en évidence, pour un alliage dépourvu de couche d'oxyde, un effet de la contrainte et de la déformation sur la cinétique de perméation du deutérium. Une étude plus approfondie sur cet effet des contraintes serait nécessaire. Notre banc de perméation gazeuse a été adapté pour étudier des géométries tubulaires et ainsi injecter de fortes pressions de deutérium dans les gaines pour simuler ces contraintes orthoradiales. De plus, cette géométrie tubulaire permettrait d'étudier la cinétique de perméation du deutérium à travers une gaine oxydée sans détérioration de la zircone par le dispositif de serrage utilisé dans le cas d'un échantillon – membrane.

Notre étude sur la cinétique de désorption du deutérium du Zircaloy-4 oxydé a permis à partir des simulations des profils SIMS du deutérium de simuler les flux de désorption à 723 K et 773 K et de les extrapoler à 573 K (température de fonctionnement des REP). Pour pouvoir valider cette extrapolation de flux, des essais de désorption de très longues durées en milieu primaire seraient nécessaires. L'utilisation du tritium, grâce à la sensibilité des techniques de détection par scintillation liquide, permettrait la détection et la mesure de flux beaucoup plus faibles que pour l'hydrogène et le deutérium, pour lesquels les techniques actuelles de spectrométrie de masse sont très dépendantes du bruit de fond dans les appareils.

La mise en évidence d'une différence de propriétés de transport du deutérium et de l'oxygène dans la zircone selon l'atmosphère oxydante est doublement intéressante : (i) la littérature considère que la zircone obtenue en vapeur d'eau ou en milieu REP est équivalente, et (ii) cette équivalence est souvent utilisée pour former des couches d'oxyde 'représentatives' de manière accélérée : notre étude remettrait ces points en question. Une caractérisation microstructurale fine (par MET haute résolution par exemple) des couches d'oxyde formées serait dans un premier temps nécessaire afin de déterminer l'origine de ces comportements différents en température selon le mode d'élaboration des couches d'oxyde en surface des alliages de zirconium étudiés.

Par ailleurs, il est souvent dans la littérature fait mention d'une structure en double couche de la zircone formée en milieu REP (couche externe peu protectrice, couche interne protectrice) : l'amélioration de notre modèle numérique par éléments finis, en rajoutant des propriétés de diffusion du deutérium différentes dans la zircone interne et externe devrait permettre d'affiner les constantes cinétiques déterminées dans ce travail. Il serait

également intéressant d'implémenter une loi de dissolution de l'oxyde dans le métal et donc inclure une frontière mobile au niveau de l'interface oxyde/alliage, pour obtenir des constantes cinétiques plus justes et comprendre les différences observées suivant le milieu oxydant.

Enfin, l'intégralité de ces travaux de thèse a traité de la désorption de l'hydrogène et de ses isotopes dans le vide. Plusieurs questions se posent quant à leur représentativité en milieu primaire REP, en particulier :

- (i) Quelle serait l'influence d'un contre-flux d'hydrogène depuis la surface sur les cinétiques de diffusion et recombinaison de surface ?
- (ii) Quelles seraient les réactions de surface possibles en milieu aqueux et leurs constantes cinétiques ? L'hydrogène aurait-il plutôt tendance à basse température à désorber sous forme de molécule d'eau ?

Enfin, pour se rapprocher au mieux des conditions réelles de fonctionnement, il pourra également être intéressant d'évaluer l'impact de l'irradiation sur les propriétés de transport des couches d'oxyde vis-à-vis de l'hydrogène, ou les cinétiques des réactions de recombinaison de surface (radiolyse, activation de la surface par irradiation, modification des barrières énergétiques des réactions de surface et d'interface etc.).



## BIBLIOGRAPHIE



- [1] IAEA, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, Int. At. Energy Agency. TECDOC-996 (1998).
- [2] M.W. Mallet, W.M. Albrecht, Low-Pressure Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 142.
- [3] J.-L. Béchade, *DANS Métallurgie Alliages Zircon. Pour Nucl.* (2010).
- [4] P. Bossis, D. Pêcheur, K. Hanifi, J. Thomazet, M. Blat, Comparison of the high burn up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4, *J. ASTM Int.* 3 (2006) 494–525.
- [5] J. Decours, Le zirconium, vertus et défauts, *Rev. Metall. Cah. Inf. Tech.* 87 (1990) 1137–1143.
- [6] S. Kass, The development of the Zircaloys, OSTI ID 4749323 Rep. Numbers WAPD-T-1549 Westinghouse Electr. Corp Beltis At. Power Lab. (1962).
- [7] J. Godlewski, Oxydation d’alliages de zirconium en vapeur d’eau : Influence de la Zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l’oxyde, Université de Technologie de Compiègne, 1990.
- [8] J.B. Vander Sande, A.L. Bement, An investigation of second phase particles in Zircaloy-4 alloys, *J. Nucl. Mater.* 52 (1974) 115–118.
- [9] X.Y. Meng, D.O. Northwood, Intermetallic precipitates in zircaloy-4, *J. Nucl. Mater.* 132 (1985) 80–87.
- [10] A. Serres, Corrosion sous contrainte par l’iode du Zircaloy-4 : cinétiques de fissuration et influence de l’irradiation sur l’amorçage, Institut des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [11] N. Mozzani, Amorçage des fissures de corrosion sous contrainte du Zircaloy-4 recristallisé en milieu méthanol iodé, Université de Toulouse, 2013.
- [12] I. Turque, Effet de fortes teneurs en hydrogène sur les propriétés métallurgiques et mécaniques des gaines en alliage de zirconium après incursion à haute température, PSL Research University, 2016.
- [13] H. Okamoto, Nb-Zr (Niobium-Zirconium), *J. Phase Equilibria.* 13 (1992) 577.
- [14] A. Harte, M. Griffiths, M. Preuss, The characterisation of second phases in the Zr-Nb and Zr-Nb-Sn-Fe alloys: A critical review, *J. Nucl. Mater.* 505 (2018) 227–239.
- [15] S. Doriot, B. Verhaeghe, A. Soniak, P. Bossis, D. Gilbon, V. Chabretou, J.P. Mardon, M. Ton-That, A. Ambard, Microstructural evolution of Q12™ alloy irradiated in PWR and comparison with other Zr base alloys, in: Hilton Head S.C. US, 2016. <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02500848/document> (accessed September 8, 2020).
- [16] J.P. Abriata, J. Garcés, R. Versaci, The O–Zr (Oxygen-Zirconium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 7 (1986) 116–124.
- [17] NEA, *Nucl. Fuel Behav. React.-Initiat. Accid. RIA Cond. OCDE.* (2010).

- [18] H. Okamoto, O-Zr (Oxygen-Zirconium), *J. Phase Equilibria Diffus.* 28 (2007) 498–498.
- [19] C. Toffolon, Etude métallurgique et calculs des diagrammes de phases des alliages base zirconium du système : Zr-Nb-Fe-(O,Sn), Université Paris 6, 2000.
- [20] C. Toffolon, J.C. Brachet, T. Guilbert, D. Hamon, S. Urvoy, C. Servant, D. Charquet, L. Legras, J.P. Mardon, Vieillessement thermique des alliages de zirconium-niobium en phase  $\alpha$  (570 °C), *J. Phys. IV.* 11 (2001) 99–108.
- [21] C. Toffolon-Masclat, T. Guilbert, J.C. Brachet, Study of secondary intermetallic phase precipitation/dissolution in Zr alloys by high temperature–high sensitivity calorimetry, *J. Nucl. Mater.* 372 (2008) 367–378.
- [22] T. Forgeron, J. Brachet, F. Barcelo, A. Castaing, J. Hivroz, J. Mardon, C. Bernaudat, Experiment and Modeling of Advanced Fuel Rod Cladding Behavior Under LOCA Conditions: Alpha-Beta Phase Transformation Kinetics and EDGAR Methodology, in: G. Sabol, G. Moan (Eds.), *Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp.*, 2000: pp. 256–278.
- [23] C. Toffolon-Masclat, J. Brachet, C. Servant, J. Joubert, P. Barberis, N. Dupin, P. Zeller, Contribution of thermodynamic calculations to metallurgical studies of multi-component zirconium based alloys, in: *Zircon. Nucl. Ind. 15th Int. Symp.*, ASTM International, 2009.
- [24] A. Stern, Comportements métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [25] K.E. Moore, W.A. Young, Phase studies of the Zr-H system at high hydrogen concentrations, *J. Nucl. Mater.* 27 (1968) 316–324.
- [26] J.C. Brachet, L. Portier, T. Forgeron, J. Hivroz, D. Haman, T. Guilbert, T. Bredel, P. Yvon, J.P. Mardon, P. Jacques, Influence of hydrogen content on the alpha/bêta transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 (ZrSnFeV) and M5® (ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient, in: *Annecy, 2002*: pp. 673–701.
- [27] P.P. Narang, G.L. Paul, K.N.R. Taylor, Location of hydrogen in  $\alpha$ -zirconium, *J. -Common Met.* 56 (1977) 125–128.
- [28] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, F.D. Manchester, The H-Zr (hydrogen-zirconium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 11 (1990) 385–395.
- [29] J.J. Kearns, Dissolution kinetics of hydride platelets in Zircaloy-4, *J. Nucl. Mater.* 27 (1968) 64–72.
- [30] J.J. Kearns, Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4, *J. Nucl. Mater.* 22 (1967) 292–303.
- [31] B.F. Kammenzind, D.G. Franklin, H.R. Peters, W.J. Duffin, Hydrogen Pickup and redistribution in alpha annealed Zircaloy-4, *Zircon. Nucl. Ind. 11th Int. Symp. ASTM STP 1295.* (1996) 338.

- [32] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, Solubility and Decomposition Pressures of Hydrogen in Alpha-Zirconium, *JOM*. 7 (1955) 136–144.
- [33] W.H. Erickson, D. Hardie, The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in  $\alpha$ -zirconium, *J. Nucl. Mater.* 13 (1964) 254–262.
- [34] A. McMinn, E.C. Darby, J.S. Schofield, The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys, *Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp.* (2000) 173–195.
- [35] M. Jovanovic, A. Stern, H. Kneis, G.C. Weatherly, M. Leger, Thermal Diffusion of Hydrogen and Hydride Precipitation in Zr–Nb Pressure Tube Alloys, *Can. Metall. Q.* 27 (1988) 323–330.
- [36] M.P. Puls, Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 393 (2009) 350–367.
- [37] M.P. Puls, Elastic and plastic accommodation effects on metal-hydride solubility, *Acta Metall.* 32 (1984) 1259–1269.
- [38] J.E. Bailey, Electron microscope observations on the precipitation of zirconium hydride in zirconium, *Acta Metall.* 11 (1963) 267–280.
- [39] B. Nath, G.W. Lorimer, N. Ridley, Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in  $\alpha$ -zirconium, *J. Nucl. Mater.* 58 (1975) 153–162.
- [40] J. Zhao, X. Wang, R. Xu, F. Meng, L. Guo, Y. Li, Fabrication of high aspect ratio zirconia nanotube arrays by anodization of zirconium foils, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4428–4430.
- [41] Y. Shinohara, H. Abe, T. Iwai, N. Sekimura, T. Kido, H. Yamamoto, T. Taguchi, In Situ TEM Observation of Growth Process of Zirconium Hydride in Zircaloy-4 during Hydrogen Ion Implantation, *J. Nucl. Sci. Technol.* 46 (2009) 564–571.
- [42] M. Miyake, M. Uno, S. Yamanaka, On the zirconium–oxygen–hydrogen ternary system, *J. Nucl. Mater.* 270 (1999) 233–241.
- [43] C.-S. Zhang, B. Li, P.R. Norton, The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(1010) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work function, Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis, *J. Alloys Compd.* 231 (1995) 354–363.
- [44] D. Setoyama, S. Yamanaka, Phase diagram of Zr–O–H ternary system, *J. Alloys Compd.* 370 (2004) 144–148.
- [45] A.G. Mandzhavidze, V.M. Fedorov, N.G. Baazov, V.V. Gogova, J. Lecejewicz, *Phys Met.* 3 (1981) 917–922.
- [46] V.F. Petrunin, V.P. Glazkov, V.I. Savin, V.A. Somenkov, V.K. Fedotov, S. Shill'shteyn, S.V. Marchenko, *Fiz Met Met.* 46 (1978) 206.
- [47] C.E. Ells, Hydride precipitates in zirconium alloys (A review), *J. Nucl. Mater.* 28 (1968) 129–151.

- [48] Z. Zhao, Identification d'une nouvelle phase d'hydrure de zirconium et modélisation à l'échelle mésoscopique de sa précipitation, thesis, Lille 1, 2008.
- [49] M. Veleva, S. Arsene, M.-C. Record, J.L. Bechade, J. Bai, Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of pressurized water reactor (PWR) and boiling-water reactor (BWR) ZIRCALOY cladding tubes: Part II. Morphology of hydrides investigated at different magnifications and their interaction with the processes of plastic deformation, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 567–578.
- [50] A. Hellouin de Menibus, Formation de blisters d'hydrures et effet sur la rupture de gaines en Zircaloy-4 en conditions d'accident d'injection de réactivité, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [51] A. Zieliński, S. Sobieszczyk, Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications, *Int. J. Hydrog. Energy.* 36 (2011) 8619–8629.
- [52] R.N. Singh, S. Mukherjee, A. Gupta, S. Banerjee, Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials, *J. Alloys Compd.* 1–2 (2005) 102–112.
- [53] G.J.C. Carpenter, The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium, *J. Nucl. Mater.* 48 (1973) 264–266.
- [54] L. Barrow, A.T.W. Barrow, J. Almer, M.R. Daymond, The Zr<sub>2</sub>Nb–H phase diagram and the characterisation of hydrides in  $\beta$ -Zr, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 292–297.
- [55] M.P. Puls, The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components: Delayed Hydride Cracking, Springer-Verlag, London, 2012.
- [56] C.E. Coleman, D. Hardie, The hydrogen embrittlement of  $\alpha$ -zirconium—A review, *J. Common Met.* 11 (1966) 168–185.
- [57] D.O. Northwood, U. Kosasih, Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys, *Int. Met. Rev.* 28 (1983) 92–121.
- [58] IAEA, Int. At. Energy Agency. TECDOC-1410 (2004).
- [59] IAEA, Int. At. Energy Agency. TECDOC-1649 (2010).
- [60] K.B. Colas, A.T. Motta, M.R. Daymond, J.D. Almer, Effect of thermo-mechanical cycling on zirconium hydride reorientation studied in situ with synchrotron X-ray diffraction, *J. Nucl. Mater.* 440 (2013) 586–595.
- [61] S.-J. Min, M.-S. Kim, K.-T. Kim, Cooling rate- and hydrogen content-dependent hydride reorientation and mechanical property degradation of Zr–Nb alloy claddings, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 306–314.
- [62] S.R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Springer US, 1980.
- [63] E. Hillner, Hydrogen absorption in Zircaloy during aqueous corrosion, effect of environment, 1964.

- [64] M. Tupin, 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, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002.
- [65] O. Barbour, J.P. Crocombette, T. Schuler, M. Tupin, Ab-initio calculations of hydrogen diffusion coefficient in monoclinic zirconia, *J. Nucl. Mater.* 539 (2020) 152333.
- [66] B. Malki, O. Le Bacq, A. Pasturel, Ab initio study of hydrogen related defect in ZrO<sub>2</sub>: Consequences on dry and aqueous oxidation, *J. Nucl. Mater.* 416 (2011) 362–368.
- [67] M. Youssef, B. Yildiz, Hydrogen defects in tetragonal ZrO<sub>2</sub> studied using density functional theory, *Phys Chem Chem Phys.* 16 (2014) 1354–1365.
- [68] K. Park, D.R. Olander, Hydrogen Dissolution in and Release from Nonmetals: III, Tetragonal Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 72–77.
- [69] B.H. Lim, H.S. Hong, K.S. Lee, Measurements of hydrogen permeation and absorption in zirconium oxide scales, *J. Nucl. Mater.* 312 (2003) 134–140.
- [70] R.L. Tapping, X-ray photoelectron and ultraviolet photoelectron studies of the oxidation and hydriding of zirconium, *J. Nucl. Mater.* 107 (1982) 151–158.
- [71] G. Amsel, D. David, G. Beranger, P. Boisot, B. De Gelas, P. Lacombe, Analyse à l'aide d'une méthode nucléaire des impuretés introduites dans les métaux par leurs préparations d'état de surface: Application au zirconium, *J. Nucl. Mater.* 29 (1969) 144–153.
- [72] A. Grandjean, Y. Serruys, Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature, *J. Nucl. Mater.* 273 (1999) 111–115.
- [73] A.J. Machiels, Corrosion of Zircaloy-clad LWR fuel rods, *Metals Handbook Ninth Edition*, 1987.
- [74] J. Bénard, L'oxydation des métaux, Gauthier-Villars, Paris, 1961.
- [75] E. Hillner, Corrosion of Zirconium-Base Alloys—An Overview, *Zircon. Nucl. Ind.* (1977) 211–235.
- [76] H. Swan, M.S. Blackmur, J.M. Hyde, A. Laferrere, S.R. Ortner, P.D. Styman, C. Staines, M. Gass, H. Hulme, A. Cole-Baker, P. Frankel, The measurement of stress and phase fraction distributions in pre and post-transition Zircaloy oxides using nano-beam synchrotron X-ray diffraction, *J. Nucl. Mater.* 479 (2016) 559–575.
- [77] J.S. Bryner, The cyclic nature of corrosion of zircaloy-4 in 633 K water, *J. Nucl. Mater.* 82 (1979) 84–101.
- [78] A.T. Motta, A. Yilmazbayhan, R.J. Comstock, J. Partezana, G.P. Sabol, B. Lai, Z. Cai, Microstructure and Growth Mechanism of Oxide Layers Formed on Zr Alloys Studied with Micro-Beam Synchrotron Radiation, *J. ASTM Int.* 2 (2005) 1–26.

- [79] X. Iltis, Aspects cinétiques et microstructuraux associés à l'oxydation du Zircaloy-4 entre 250 et 600°C dans la post-décharge d'une décharge micro-onde argon-oxygène en écoulement, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992.
- [80] M. Tupin, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, A. Frichet, P. Barberis, Kinetic study of the oxidation by oxygen of a zirconium based alloy : ZrNbO differences between the pre- and post-transition stages, Mater. Sci. Forum. 461–464 (2004) 13–20.
- [81] C. Wagner, Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys, J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 369–380.
- [82] G.P. Sabol, S.B. Dalgaard, The Origin of the Cubic Rate Law in Zirconium Alloy Oxidation, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 316–317.
- [83] H.E. Evans, D.J. Norfolk, T. Swan, Perturbation of Parabolic Kinetics Resulting from the Accumulation of Stress in Protective Oxide Layers, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1180–1185.
- [84] G.P. Sabol, G.R. Kilp, M.G. Balfour, E. Roberts, Development of a cladding alloy for high burnup, in: 1989: pp. 227–244.
- [85] J. Thomazet, A. Dalmais, P. Bossis, J. Godlewski, M. Blat, A. Miquet, The corrosion of the alloy M5 : an overview, in: Buenos Aires, 2005.
- [86] P. Platt, E. Polatidis, P. Frankel, M. Klaus, M. Gass, R. Howells, M. Preuss, A study into stress relaxation in oxides formed on zirconium alloys, J. Nucl. Mater. 456 (2015) 415–425.
- [87] N. Pétigny-Putigny, Comparaison de l'oxydation de deux alliages à base de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte, Université de Bourgogne, 1998.
- [88] P. Bossis, Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [89] D. Pêcheur, J. Godlewski, P. Billot, J. Thomazet, Microstructure of Oxide Films Formed during the Waterside Corrosion of Zircaloy-4 Cladding in Lithiated Environment, in: 1996: pp. 94–113.
- [90] H.J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhman, H.J. Sell, Examination of the corrosion mechanism of zirconium alloys, in: 1994: pp. 615–643.
- [91] L. Aufore, 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, Université de La Méditerranée Aix-Marseille II, 1997.
- [92] A. Garner, J. Hu, A. Harte, P. Frankel, C. Grovenor, S. Lozano-Perez, M. Preuss, The effect of Sn concentration on oxide texture and microstructure formation in zirconium alloys, Acta Mater. 99 (2015) 259–272.

- [93] D. Pêcheur, Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliages de zirconium, INPG Grenoble, 1993.
- [94] G. Lelièvre, Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium, CEA - Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
- [95] Y. Dali, Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [96] G. Bakradze, L.P.H. Jeurgens, T. Acartürk, U. Starke, E.J. Mittemeijer, Atomic transport mechanisms in thin oxide films grown on zirconium by thermal oxidation, as-derived from  $^{18}\text{O}$ -tracer experiments, *Acta Mater.* 59 (2011) 7498–7507.
- [97] M. Tupin, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, A. Frichet, P. Barberis, Differences in reactivity of oxide growth during the oxidation of Zircaloy-4 in water vapour before and after the kinetic transition, *J. Nucl. Mater.* 317 (2003) 130–144.
- [98] M. Tupin, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, Oxidation kinetics of ZrNbO in steam: Differences between the pre- and post-transition stages, *J. Nucl. Mater.* 342 (2005) 108–118.
- [99] A. Madeyski, D.J. Poulton, W.W. Smeltzer, Parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium, *Acta Metall.* 17 (1969) 579–584.
- [100] B. Cox, J.P. Pemsler, Diffusion of oxygen in growing zirconia films, *J. Nucl. Mater.* 28 (1968) 73–78.
- [101] J. Debuigne, P. Lehr, The determination of oxygen diffusion coefficient in the Zirconium-Oxygen system, in: IAEA Proc., Vienna, 1962.
- [102] J.K. Dawson, G. Long, W.E. Seddon, J.F. White, The kinetics and mechanism of the oxidation of zircaloy-2 at 350–500 °C, *J. Nucl. Mater.* 25 (1968) 179–200.
- [103] B.G. Parferov, V.V. Gerasimov, G.I. Venediktova, Corrosion of zirconium and zirconium alloys, G.D. Mayer, 1969.
- [104] E.A. Garcia, G. Béranger, Diffusion model for the oxidation of Zircaloy-4 at 400°C in steam. The influence of metallurgical structure (precipitates and grain size), *J. Nucl. Mater.* 273 (1999) 221–227.
- [105] B. Cox, Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 336 (2005) 331–368.
- [106] W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty, D.C. Hill, Oxygen Ion Mobility in Cubic  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 393–398.
- [107] D. Douglass, Corrosion of reactor materials, IAEA Proc. (1962).
- [108] S. Aronson, Oxidation and Equilibrium in Nonstoichiometric Zirconium Dioxide Powder, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 312.

- [109] L.A. McClaine, USA report ASD-TDR-62-204 Part II, 1963.
- [110] M. Tupin, Corrosion d'alliages de zirconium sous vapeur d'eau et en milieu primaire des REP, HDR, 2014.
- [111] I.G. Ritchie, A. Atrens, The diffusion of oxygen in alpha-zirconium, *J. Nucl. Mater.* 67 (1977) 254–264.
- [112] C. Bisor–Melloul, 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, PhD Thesis, Université d'Evry, 2010.
- [113] M. Parise, Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium : étude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal – oxyde, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1996.
- [114] X. Ma, C. Toffolon-Masclét, T. Guilbert, D. Hamon, J.C. Brachet, Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523K, *J. Nucl. Mater.* 377 (2008) 359–369.
- [115] C. Zhang, P.R. Norton, The dissolution of oxide on  $\alpha$ -Zr(1%Nb) and  $\beta$ -Zr(20%Nb) alloys, *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 7–14.
- [116] G.L. Garner, B.A. Hilton, E. Mader, Performance of alloy M5 cladding and structure, in: San Francisco, 2007.
- [117] J.P. Mardon, B. Dunn, Overview of the M5 Alloy behavior under RIA and LOCA Conditions, *Proc. 2007 LWR Fuel Perform. Meet. TopFuel 2007 Zero 2010.* 40 (2007).
- [118] A. Couet, A.T. Motta, R.J. Comstock, Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys: Relation to oxidation kinetics, *J. Nucl. Mater.* 451 (2014) 1–13.
- [119] B. Queyrlat, Compréhension de l'évolution de la fraction d'hydrogène absorbé par les gaines en alliage de zirconium, École Normale Supérieure Paris-Saclay, 2020.
- [120] K.-N. Choo, S.-I. Pyun, Y.-S. Kim, Oxidation and hydrogen uptake of Zr based Nb alloys at 400°C under 10 MPa H<sub>2</sub>O steam atmosphere, *J. Nucl. Mater.* 226 (1995) 9–14.
- [121] M. Tupin, F. Martin, C. Bisor, R. Verlet, P. Bossis, J. Chene, F. Jomard, P. Berger, S. Pascal, N. Nuns, Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions, *Corros. Sci.* 116 (2017) 1–13.
- [122] C. Zeng, Y. Ling, Y. Bai, R. Zhang, X. Dai, Y. Chen, Hydrogen permeation characteristic of nanoscale passive films formed on different zirconium alloys, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 7676–7690.
- [123] N.S. McIntyre, R.D. Davidson, C.G. Weisener, B.D. Warr, M.B. Elmoselhi, SIMS studies of hydrogen diffusion through oxides on Zr–Nb alloy, *Surf. Interface Anal.* 17 (1991) 757–763.
- [124] N.S. McIntyre, R.D. Davidson, C.G. Weisener, G.M. Good, G.R. Mount, B.D. Warr, M. Elmoselhi, Migration of hydrogen through thin films of ZrO<sub>2</sub> on Zr–Nb alloy, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 9 (1991) 1402–1405.



- [125] T. Laursen, G.R. Palmer, J.E. Haysom, J. Nolan, R.L. Tapping, Hydrogen ingress into oxidized Zr-2.5Nb, *J. Nucl. Mater.* 209 (1994) 52–61.
- [126] J. Kondo, Y. Sakata, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, Infrared study of hydrogen adsorbed on ZrO<sub>2</sub>, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 397–401.
- [127] M.S. Veshchunov, A.V. Berdyshev, Modelling of hydrogen absorption by zirconium alloys during high temperature oxidation in steam, *J. Nucl. Mater.* 255 (1998) 250–262.
- [128] C. Wagner, C. Wagner, *Ber. Bunsen-Ges Phys. Chem.* 720, (1968) pp.778, *Ber Bunsen-Ges Phys Chem.* 720 (1968) 778.
- [129] L. Fayette, J. Godlewski, M. Tupin, *Vers un programme d'étude sur la compréhension des mécanismes d'hydruration des alliages de zirconium*, 2006.
- [130] J.A. Llauger, G.N. Walton, Absorption and desorption of hydrogen from zirconium foil, *J. Nucl. Mater.* 97 (1981) 185–191.
- [131] S. Yamanaka, K. Higuchi, M. Miyake, Hydrogen solubility in zirconium alloys, *J. Alloys Compd.* 231 (1995) 503–507.
- [132] C.E. Ells, A.D. McQuillan, A study of the hydrogen-pressure relationships in the zirconium-hydrogen system, *J Inst Met.* 85 (1956).
- [133] F. Ricca, Thermodynamic properties of hydrogen and deuterium in .alpha.-zirconium, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 3632–3637.
- [134] K. Watanabe, Equilibrium pressures of hydrogen and deuterium dissolved in titanium, zirconium and hafnium at low concentrations, *J. Nucl. Mater.* 136 (1985) 1–5.
- [135] R.P. Marshall, Absorption of gaseous hydrogen by Zircaloy-2, *J. Common Met.* 13 (1967) 45–52.
- [136] I.S. Dupim, J.M.L. Moreira, J. Huot, S.F. Santos, Effect of cold rolling on the hydrogen absorption and desorption kinetics of Zircaloy-4, *Mater. Chem. Phys.* 155 (2015) 241–245.
- [137] E. Torres, *Spécificités de la mobilité de l'oxygène et de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 en condition APRP et conséquences mécaniques*, Université de Lyon, 2017.
- [138] K. Une, Kinetics of reaction of Zirconium alloy with hydrogen, *J. Common Met.* 57 (1978) 93–101.
- [139] J. Belle, B.B. Cleland, M.W. Mallett, Kinetics of the reaction of hydrogen with zirconium, *J. Electrochem. Soc.* 101 (1954) 211.
- [140] C.R. Cupp, P. Flubacher, An autoradiographic technique for the study of tritium in metals and its application to diffusion in zirconium at 149° to 240° C, *J. Nucl. Mater.* 6 (1962) 213–228.

- [141] J.J. Kearns, Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4, *J. Nucl. Mater.* 43 (1972) 330–338.
- [142] K. Hashizume, M. Sugisaki, K. Hatano, T. Ohmori, K. Ogi, Application of discharge implantation method to measurement of diffusion coefficient of hydrogen isotopes in zirconium, *J. Nucl. Sci. Technol.* 31 (1994) 1294–1300.
- [143] G.U. Greger, H. Münzel, W. Kunz, A. Schwierczinski, Diffusion of tritium in zircaloy-2, *J. Nucl. Mater.* 88 (1980) 15–22.
- [144] A. Sawatzky, The diffusion and solubility of hydrogen in the alpha phase of Zircaloy-2, *J. Nucl. Mater.* 2 (1960) 62–68.
- [145] D. Khatamian, Diffusion of Hydrogen in Single Crystals of Monoclinic-ZrO<sub>2</sub> and Yttrium Stabilized Cubic Zirconia, *Defect Diffus. Forum.* (2010).
- [146] K.C. Shrivastava, A.S. Kulkarni, P.S. Ramanjaneyulu, S. Sunil, M.K. Saxena, R.N. Singh, B.S. Tomar, K.L. Ramakumar, Determination of diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in Zr–2.5%Nb pressure tube material using hot vacuum extraction-quadrupole mass spectrometry, *J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 151–156.
- [147] S. Sevta, P.S. Ramanjaneyulu, A.S. Kulkarni, M.P. Kumar, M.K. Saxena, R.N. Singh, Studies on diffusion of hydrogen in PWR clad material, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 324 (2020) 921–927.
- [148] P.A. Burr, S.T. Murphy, S.C. Lumley, M.R. Wenman, R.W. Grimes, Hydrogen accommodation in Zr second phase particles: Implications for H pick-up and hydriding of Zircaloy-2 and Zircaloy-4, *Corros. Sci.* 69 (2013) 1–4.
- [149] P.A. Burr, S.T. Murphy, S.C. Lumley, M.R. Wenman, R.W. Grimes, Hydrogen solubility in zirconium intermetallic second phase particles, *J. Nucl. Mater.* 443 (2013) 502–506.
- [150] B.D. Warr, M.B. Elmoselhi, Oxide characteristics and their relationship to hydrogen uptake in zirconium alloys, in: 1991: pp. 740–757.
- [151] D. Khatamian, F.D. Manchester, An ion beam study of hydrogen diffusion in oxides of Zr and Zr-Nb (2.5 wt%): I. Diffusion parameters for dense oxide, *J. Nucl. Mater.* 166 (1989) 300–306.
- [152] D. Khatamian, Hydrogen diffusion in oxides formed on surfaces of zirconium alloys, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997) 471–474.
- [153] D. Khatamian, Diffusion of hydrogen in the oxides of Zr1Nb, Zr2.5Nb and Zr20Nb alloys, *Z. Für Phys. Chem. Bd181S435-440.* (1993).
- [154] Y. Hatano, R. Hitaka, M. Sugisaki, M. Hayashi, Transport mechanism of hydrogen through oxide film formed on zircaloy-4, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239 (1999) 445–448.
- [155] I. Takagi, K. Une, S. Miyamura, T. Kobayashi, Deuterium diffusion in steam-corroded oxide layer of zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 419 (2011) 339–346.

- [156] W. Kunz, H. Münzel, U. Helfrich, Diffusion of tritium in zircaloy: Influence of low irradiation damage, oxygen concentration and formation of  $\delta$ -hydrides, *J. Nucl. Mater.* 105 (1982) 178–183.
- [157] W. Chen, L. Wang, S. Lu, Influence of oxide layer on hydrogen desorption from zirconium hydride, *J. Alloys Compd.* 469 (2009) 142–145.
- [158] W. Kunz, H. Münzel, U. Kunz, Tritium release from Zircaloy-2: Dependence on temperature, surface conditions and composition of surrounding medium, *J. Nucl. Mater.* 136 (1985) 6–15.
- [159] D. Wongsawaeng, S. Jaiyen, High-temperature absolute hydrogen desorption kinetics of zirconium hydride under clean and oxidized surface conditions, *J. Nucl. Mater.* 403 (2010) 19–24.
- [160] J.H. Austin, T.S. Elleman, K. Verghese, Tritium diffusion in zircaloy-2 in the temperature range  $-78$  to  $204^\circ\text{C}$ , *J. Nucl. Mater.* 51 (1974) 321–329.
- [161] C. Andrieu, Etude de la permeation du tritium à travers les gaines de crayons combustibles type REP, Université de Grenoble, 1998.
- [162] C. Andrieu, S. Ravel, G. Ducros, C. Lemaignan, Release of fission tritium through Zircaloy-4 fuel cladding tubes, *J. Nucl. Mater.* 347 (2005) 12–19.
- [163] J.F. Fourmigué, H. Deslandes, Logiciel de simulation de la perméation du tritium à travers la gaine d'un crayon, 1996.
- [164] J.F. Fourmigué, H. Deslandes, DIMITRI, logiciel de simulation de la perméation du tritium à travers la gaine d'un crayon, 1997.
- [165] K.A. Terrani, M. Balooch, D. Wongsawaeng, S. Jaiyen, D.R. Olander, The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride, *J. Nucl. Mater.* 397 (2010) 61–68.
- [166] X. Hu, K.A. Terrani, B.D. Wirth, Hydrogen desorption kinetics from zirconium hydride and zirconium metal in vacuum, *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 87–95.
- [167] M. Ma, L. Liang, B. Tang, W. Xiang, Y. Wang, Y. Cheng, X. Tan, Decomposition kinetics study of zirconium hydride by interrupted thermal desorption spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) S217–S220.
- [168] K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe, T. Takeuchi, Absorption and desorption of hydrogen, deuterium, and tritium for Zr–V–Fe getter, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2 (1984) 1341–1347.
- [169] M.I. Baskes, A calculation of the surface recombination rate constant for hydrogen isotopes on metals, *J. Nucl. Mater.* 92 (1980) 318–324.
- [170] M. Wilde, K. Fukutani, Penetration mechanisms of surface-adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 115411.
- [171] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hörnlund, M. Limbäck, R. Haugsrud, Self-Repairing Metal Oxides, *Oxid. Met.* 56 (2001) 313–346.

- [172] E. Hörnlund, Studies of dissociation of diatomic molecules with isotope spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 195–210.
- [173] E. Hörnlund, G. Hultquist, Experimental findings in support of atomic transport of hydrogen in silica, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4819.
- [174] C. Anghel, G. Hultquist, M. Limbäck, Influence of Pt, Fe/Ni/Cr-containing intermetallics and deuterium on the oxidation of Zr-based materials, *J. Nucl. Mater.* 340 (2005) 271–283.
- [175] C. Anghel, Q. Dong, A gas phase analysis technique applied to in-situ studies of gas–solid interactions, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3440–3453.
- [176] [www-cast3m.cea.fr/](http://www-cast3m.cea.fr/)
- [177] F. Gaudier, URANIE: The CEA/DEN Uncertainty and Sensitivity platform, *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 2 (2010) 7660–7661.
- [178] C. Schwartz, M. Mallet, Observation of the behavior of hydrogen in zirconium, *Trans. Am. Soc. Met.* 46 (1954) 641–654.
- [179] J. Sayers, S. Ortner, S. Lozano-Perez, Effect of pH on hydrogen pick-up and corrosion in zircaloy-4, *Miner. Met. Mater. Ser. Part F9* (2018) 1169–1180.
- [180] G. Zumpicchiati, S. Pascal, M. Tupin, C. Berdin-Méric, Finite element modelling of the oxidation kinetics of Zircaloy-4 with a controlled metal-oxide interface and the influence of growth stress, *Corros. Sci.* 100 (2015) 209–221.
- [181] W.Y. Choo, J.Y. Lee, Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron, *Metall. Trans. A.* 13 (1982) 135–140.
- [182] W.Y. Choo, J.Y. Lee, Hydrogen trapping phenomena in carbon steel, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 1930–1938.
- [183] T. Kasuya, M. Fuji, Diffusion with multiple kinds of trapping sites, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3039–3048.
- [184] C. Hurley, F. Martin, L. Marchetti, J. Chêne, C. Blanc, E. Andrieu, Numerical modeling of thermal desorption mass spectroscopy (TDS) for the study of hydrogen diffusion and trapping interactions in metals, *Int. J. Hydrog. Energy.* 40 (2015) 3402–3414.
- [185] C. Morant, J.M. Sanz, L. Galán, L. Soriano, F. Rueda, An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium, *Surf. Sci.* 218 (1989) 331–345.
- [186] I. Bepalov, M. Datler, S. Buhr, W. Drachsel, G. Rupprechter, Y. Suchorski, Initial stages of oxide formation on the Zr surface at low oxygen pressure: An in situ FIM and XPS study, *Ultramicroscopy.* 159 (2015) 147–151.

- [187] M. Benoit, C. Bataillon, B. Gwinner, F. Miserque, M.E. Orazem, C.M. Sánchez-Sánchez, B. Tribollet, V. Vivier, Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals, *Electrochimica Acta*. 201 (2016) 340–347.
- [188] W.H. Gries, A Universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Pathlengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons, *Surf. Interface Anal.* 24 (1996) 38–50.
- [189] Z. Song, X. Bao, U. Wild, M. Muhler, G. Ertl, Oxidation of amorphous Ni–Zr alloys studied by XPS, UPS, ISS and XRD, *Appl. Surf. Sci.* 134 (1998) 31–38.
- [190] M. Andersson, S. Urbonaitė, E. Lewin, U. Jansson, Magnetron sputtering of Zr–Si–C thin films, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 6375–6381.
- [191] P.E. West, P.M. George, An x-ray photoelectron spectroscopy investigation of the incorporation of surface oxides into bulk zirconium, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*. 5 (1987) 1124–1127.
- [192] D. Quataert, F. Coen-Porisini, Utilization of the ion analyser for the study of oxygen diffusion in solids and its application to zirconium, *J. Nucl. Mater.* 36 (1970) 20–28.
- [193] B. Li, A.R. Allnatt, C.-S. Zhang, P.R. Norton, Model and theory for the determination of diffusion coefficients by Auger electron spectroscopy measurements and an application to oxygen diffusion along the [0001] and [101 $\bar{0}$ ] axes in single crystal zirconium, *Surf. Sci.* 330 (1995) 276–288.
- [194] K. Une, S. Ishimoto, Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Unalloyed Zirconium by Differential Scanning Calorimetry, *J. Nucl. Sci. Technol.* 41 (2004) 949–952.
- [195] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706.
- [196] ASTM, Standard Specification for Wrought Zirconium Alloy Seamless Tubes for Nuclear Reactor Fuel Cladding, ASTM B811-13E1.
- [197] C. Juillet, M. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, C. Berthier, F. Miserque, F. Gaudier, Kinetics of hydrogen desorption from Zircaloy-4: Experimental and modelling, *Int. J. Hydrog. Energy*. 44 (2019) 21264–21278.
- [198] C. Juillet, M. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, S. Bosonnet, C. Berthier, Effect of a pre-oxidation on the hydrogen desorption from Zircaloy-4, *Corros. Sci.* 173 (2020) 108762.
- [199] S.C. Lumley, S.T. Murphy, P.A. Burr, R.W. Grimes, P.R. Chard-Tuckey, M.R. Wenman, The stability of alloying additions in Zirconium, *J. Nucl. Mater.* 437 (2013) 122–129.
- [200] A. McNabb, P. Foster, A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels., *Trans Met. Soc AIME*. 227 (1963) 618–627.
- [201] R.A. Oriani, The diffusion and trapping of hydrogen in steel, *Acta Metall.* 18 (1970) 147–157.
- [202] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feaugas, Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel, *Acta Mater.* 60 (2012) 6814–6828.

- [203] F.G. Wei, T. Hara, K. Tsuzaki, Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum, *Metall. Mater. Trans. B.* 35 (2004) 587–597.
- [204] K. Ebihara, H. Kaburaki, Numerical modeling of thermal desorption spectra of hydrogen: a review of thermal desorption models, *ISIJ Int.* 52 (2012) 181–186.
- [205] D. Di Stefano, R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Mrovec, C. Elsässer, First-principles investigation of hydrogen interaction with TiC precipitates in alpha-Fe, *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 184108.
- [206] É. Torres, J. Desquines, M.-C. Baietto, M. Coret, F. Wehling, M. Blat-Yrieix, A. Ambard, Adsorption and diffusion of hydrogen in Zircaloy-4, in: 2014.
- [207] Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors, Int. At. Energy Agency. TECDOC-1496 (2006).
- [208] S. Murugan, S.K. Rai, P.V. Kumar, T. Jayakumar, B. Raj, M.S.C. Bose, Temperature distribution and residual stresses due to multipass welding in type 304 stainless steel and low carbon steel weld pads, *Int. J. Press. Vessels Pip.* 78 (2001) 307–317.
- [209] A. Roustila, J. Chêne, C. Séverac, XPS study of hydrogen and oxygen interactions on the surface of zirconium, *J. Alloys Compd.* 356–357 (2003) 330–335.
- [210] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, E. Fromm, Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys, *J. Alloys Compd.* 238 (1996) 193–201.
- [211] Y. Hirohata, T. Nakamura, Y. Aihara, T. Hino, Dependence of surface oxidation on hydrogen absorption and desorption behaviors of Ti–6Al–4V alloy, *J. Nucl. Mater.* 266 (1999) 831–836.
- [212] U.R. Evans, The relation between tarnishing and corrosion, *Trans Electrochem Soc.* 46 (1924) 247.
- [213] P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
- [214] B. Cox, C. Roy, Transport of Oxygen in Oxide Films on Zirconium Determined by the Nuclear Reaction  $O^{17}(\text{He}^3, \alpha)O^{16}$ , *Electrochem. Technol.* 4 (1966) 121.
- [215] S. Geara, Etude des processus de désorption de l'hydrogène dans les oxydes formés sur les gaines en alliages de zirconium oxydés sous eau, Rapport stage DEN/DANS/DMN/SEMI/LM2E/NT/2017-018/A, 2017.
- [216] M. Soustelle, F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, L. Marchetti, R. Molins, S. Perrin, F. Rouillard, Régime pseudo-stationnaire en cinétique hétérogène, in: *Corros. Prot. Matér. À Haute Température*, Presses de Mines, 2011: pp. 195–203.

**Titre :** Mécanismes et cinétiques de perméation de l'hydrogène dans les alliages de zirconium oxydés

**Mots clés :** Mécanismes, zirconium oxydé, hydrogène, perméation

**Résumé :** Au cœur des réacteurs à eau pressurisée, les pastilles de combustible sont isolées du circuit primaire par des gaines en alliages de zirconium. En conditions nominales de fonctionnement, l'interaction entre ces gaines et le milieu primaire entraîne la formation d'un oxyde et l'absorption d'hydrogène par l'alliage. La désorption de l'hydrogène lors du transport de combustible usé et le relâchement du tritium issu de la réaction de fission au sein des pastilles de combustible en réacteur sont des problématiques importantes pour la sûreté. Il est impératif d'estimer la quantité de tritium susceptible d'être relâchée des assemblages dans le milieu primaire ainsi que les quantités d'hydrogène désorbé sous vide ou gaz neutre pendant le transport. Au-delà de cet aspect quantitatif, comprendre le mécanisme de perméation de l'hydrogène et de ses isotopes dans les gaines en alliage de zirconium est nécessaire si l'on veut maîtriser les rejets et émissions de ces produits et *in fine* la sûreté.

Le processus de perméation du tritium à travers une gaine oxydée peut se décomposer en 9 étapes :

1. Adsorption de tritium à la surface de l'oxyde formé sur la face interne ;
2. Passage des sites de surface aux sites de subsurface en tant qu'espèce absorbée ;
3. Diffusion de tritium dans l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/métal ;
4. Intégration de tritium dans le métal ;
5. Diffusion de tritium dans le métal ;
6. Intégration de tritium dans l'oxyde ;
7. Diffusion de tritium dans l'oxyde jusqu'à la subsurface ;
8. Passage des sites de subsurface aux sites de surface en tant qu'espèce adsorbée ;
9. Recombinaison et désorption.

Les objectifs de l'étude sont de déterminer l'étape cinétiquement limitante du processus de perméation de l'hydrogène dans les alliages Zircaloy-4 et M5<sub>Framatome</sub>, de quantifier les constantes cinétiques associées et de développer un modèle numérique pouvant prédire les flux de désorption de l'hydrogène.

De par la complexité du processus de perméation du tritium à travers une gaine de combustible oxydé, un système simplifié sans couche d'oxyde a initialement été étudié. Le processus de désorption de l'hydrogène a été investigué par thermodésorption en rampe de température ainsi qu'en isotherme, et modélisé par éléments finis avec le code Cast3M. Les constantes cinétiques ont été évaluées et optimisées en couplant le modèle Cast3M et l'outil d'optimisation de la plateforme URANIE. Le flux de désorption s'est avéré être proportionnel au carré de la concentration en hydrogène avec une constante de désorption dont l'énergie d'activation est égale à  $290 \pm 10$  kJ/mol.

Pour le M5<sub>Framatome</sub>, les conclusions et résultats sont quasi-identiques au cas précédent, à ceci près que la désorption de l'hydrogène piégé par les précipités riches en niobium lors de la fabrication semble être assujettie à leur dissolution. Le développement d'un banc de perméation de deutérium gazeux fonctionnant entre 623 et 773 K a permis de mettre en évidence que la cinétique du processus de perméation est également limitée par l'étape de recombinaison de surface pour le Zircaloy-4. Ces essais de perméation ont révélé le rôle important de l'état de surface, puisque l'application par le dispositif d'une contrainte et d'une déformation induit une augmentation du flux de désorption.

Des essais d'oxydation ont ensuite été effectués sous diverses atmosphères. Lors d'essai de désorption en rampe de température, la dissolution de l'oxyde dans le métal semble piloter la cinétique de désorption de l'hydrogène. Le développement de modèles numériques et analytiques a permis de démontrer dans le cas d'une dissolution négligeable de la zircone, une cinétique de désorption contrôlée par un régime mixte de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde et de recombinaison surfacique et de quantifier la constante de désorption et le coefficient de diffusion dans la zircone. A partir des résultats de la thèse, une estimation de la quantité de tritium relâché sous vide a pu être établie.

**Title :** Hydrogen permeation through oxidized zirconium alloys : mechanisms and kinetics

**Keywords :** Mechanisms, oxidized zirconium, hydrogen, permeation

**Abstract:** At the heart of Pressurized Water Reactors, the uranium oxide fuel leads isolated from the primary circuit by zirconium alloys cladding. Under normal operating conditions, the interaction between these claddings and the primary water results in the formation of an oxide scale and the hydrogen absorption in the alloy. During operation in a reactor and during the transport of used nuclear fuels, the desorption of this hydrogen and the tritium resulting from the ternary fission from the fuel rods is a safety concern. It is imperative to estimate the amount of tritium prone to be released from the fuel assemblies into the primary water and the quantities of hydrogen desorbed under vacuum or neutral gas for the transport issue. Beyond this quantitative aspect, understanding the permeation mechanism of hydrogen and its isotopes in zirconium alloy claddings is necessary if we want to control releases and more generally safety.

The tritium permeation through the oxidized fuel cladding can be decomposed into 9 steps:

1. Tritium adsorption on the oxide formed on the inner face;
2. Passing from surface sites to subsurface sites as adsorbed species;
3. Tritium diffusion through the oxide towards the oxide/metal interface;
4. Integration into the metal;
5. Tritium diffusion through the metal;
6. Integration into the oxide lattice;
7. Tritium diffusion through the oxide towards the subsurface;
8. Passing from subsurface sites to surface sites as adsorbed species;
9. Recombination and desorption.

This study is aimed at identifying, among these 9 steps, the kinetically limiting step of the hydrogen permeation process in Zircaloy-4 and M5<sub>Framatome</sub> alloys, quantifying the associated kinetic constants and developing a numerical model that can predict hydrogen desorption fluxes.

Due to the complexity of the tritium permeation process through an oxidized fuel cladding, a simplified system without an oxide layer was initially studied. A study on the hydrogen desorption process was carried out by thermodesorption in temperature ramp and in isotherm, in order to model by finite elements with the Cast3M tool the desorption kinetics and to quantify the associated kinetic constant by coupling with the URANIE optimization tool. The desorption flux was found to be proportional to the square of the hydrogen concentration with a desorption constant whose activation energy is equal to  $290 \pm 10$  kJ/mol. A similar study on M5<sub>Framatome</sub> revealed during a temperature ramp that hydrogen desorption from niobium-rich precipitates appears to be controlled by their dissolution. The development of a deuterium permeation device operating between 623 and 773 K has demonstrated that the rate-limiting step of the hydrogen permeation is the surface recombination for Zircaloy-4. These permeation experiments have highlighted the important role of surface state, because the application by the device of stress and strain induces a desorption flux increase.

Oxidation tests were then carried out under various atmospheres. During a temperature ramp desorption experiment, the oxide dissolution into the metal appears to control the kinetics of hydrogen desorption. The development of numerical and analytical models made it possible to demonstrate in the case of a negligible zirconia dissolution, a desorption kinetics limited by a mixed regime of hydrogen diffusion through the oxide and surface recombination and to quantify the desorption constant and diffusion coefficient in zirconia.

From the thesis results, an estimate of the tritium released quantity under vacuum was established.