

CLUB CASTEM 2021

université  
PARIS-SACLAY

cea

# EFFET DE L'OXYDATION SUR LA DESORPTION DE L'HYDROGENE DES ALLIAGES DE ZIRCONIUM : COUPLAGE CASTEM – URANIE

C. Juillet<sup>(1)</sup>, M. Tupin<sup>(2)</sup>, F. Martin<sup>(1)</sup>, F. Jomard<sup>(3)</sup>, Q. Auzoux<sup>(1)</sup>, C. Berthinier<sup>(4)</sup>, F. Gaudier<sup>(5)</sup>

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

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

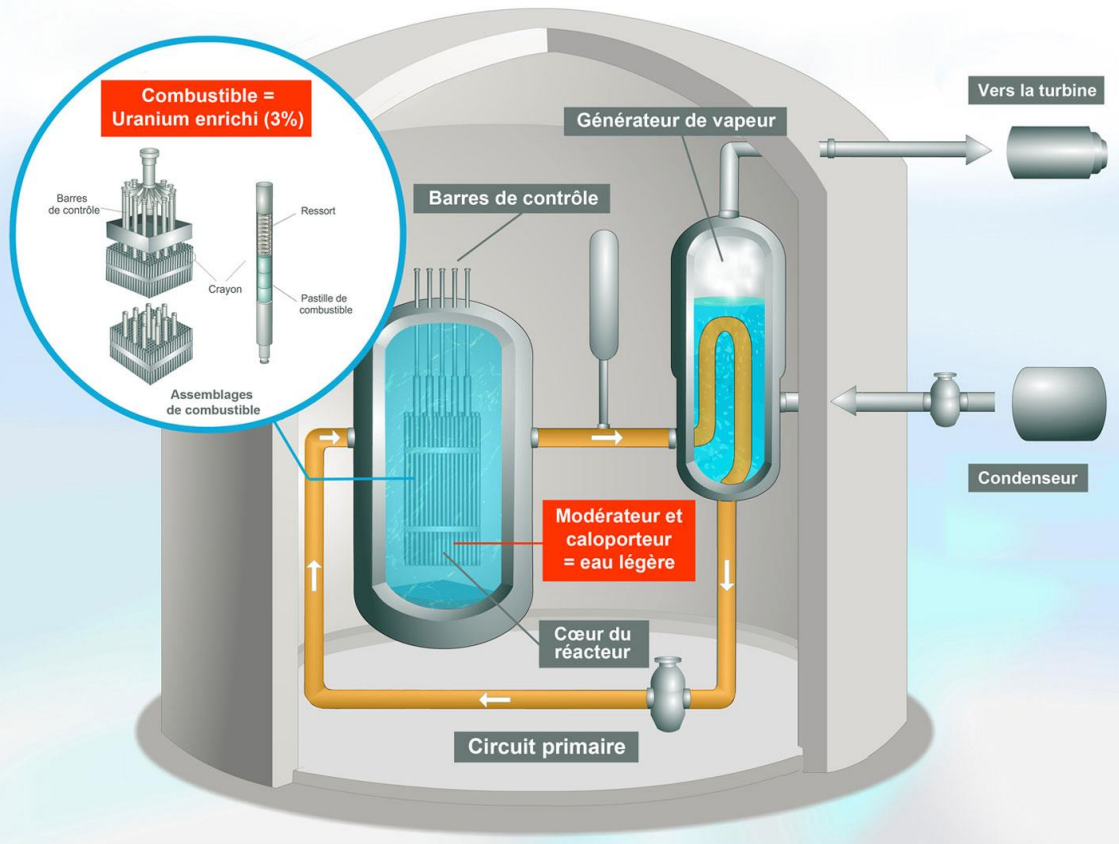
*(2) Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etude des Matériaux Irradiés, 91191, Gif-sur-Yvette, France.*

*(3) Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, GEMaC, 78000, Versailles, France.*

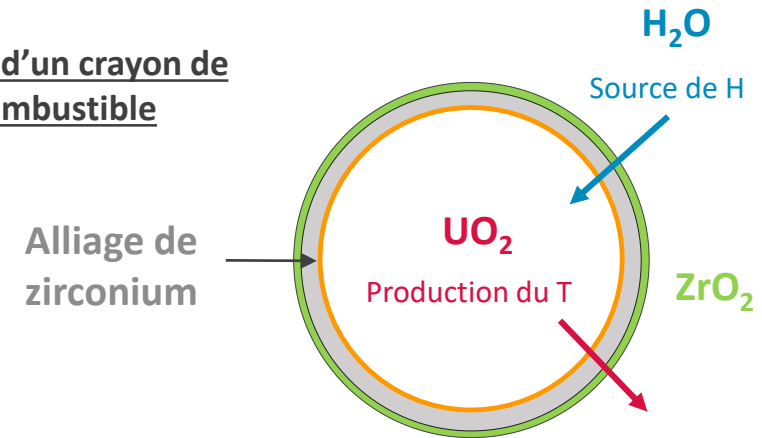
*(4) Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etude Mécaniques et Thermiques, 91191, Gif-sur-Yvette, France.*

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

## FILIÈRE TECHNOLOGIQUE DES RÉACTEURS À EAU PRESSURISÉE (REP)



© Corinne Beurtey / CEA

Coupe d'un crayon de combustible

## Problématiques liées à l'hydrogène et au tritium dans les REP :

❖ Hydruration

Interaction gaine/milieu primaire : absorption d'hydrogène en situation de corrosion

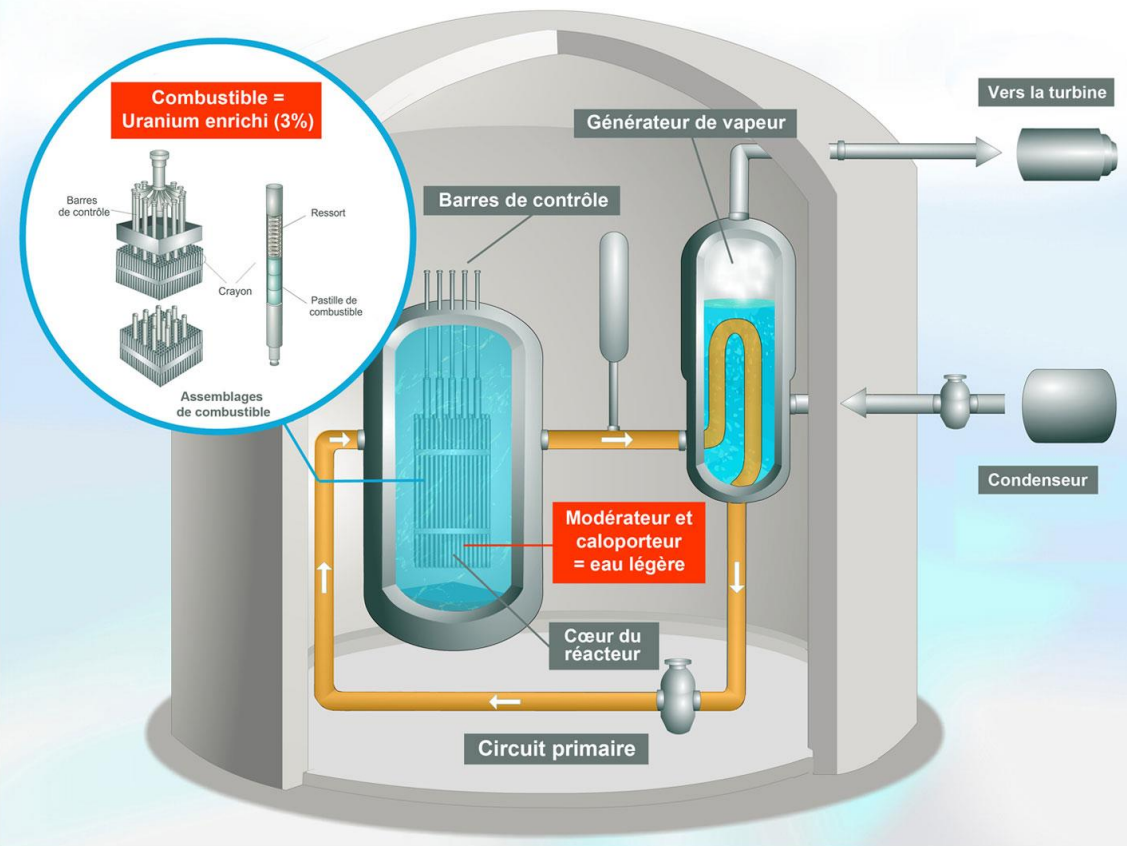
→ Fragilisation des gaines de crayons de combustible

❖ Relâchement du tritium et de l'hydrogène

Dans le milieu primaire en réacteur en fonctionnement et dans les colis lors du transport de combustible usé

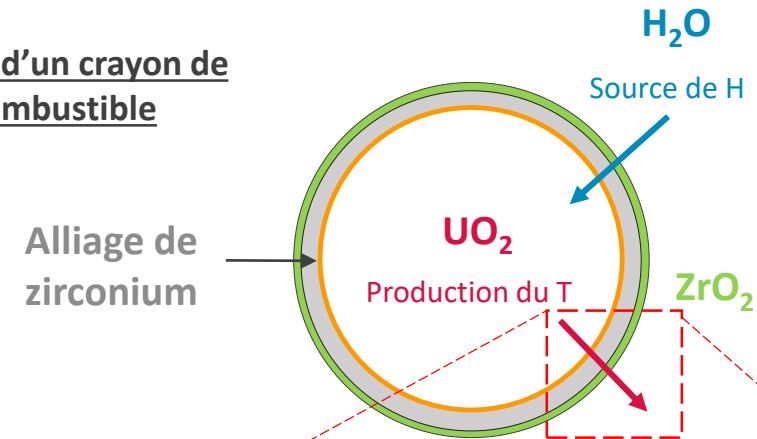
→ Problématique de sûreté

## FILIÈRE TECHNOLOGIQUE DES RÉACTEURS À EAU PRESSURISÉE (REP)



© Corinne Beurtey / CEA

### Coupe d'un crayon de combustible



### Problématiques liées

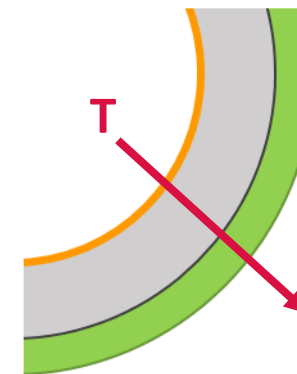
#### ❖ Hydruration

Interaction gaine/réacteur  
situation de corrosion  
→ Fragilisation

#### ❖ Relâchement de

Dans le milieu primaire  
colis lors du transport  
→ Problématique de sûreté

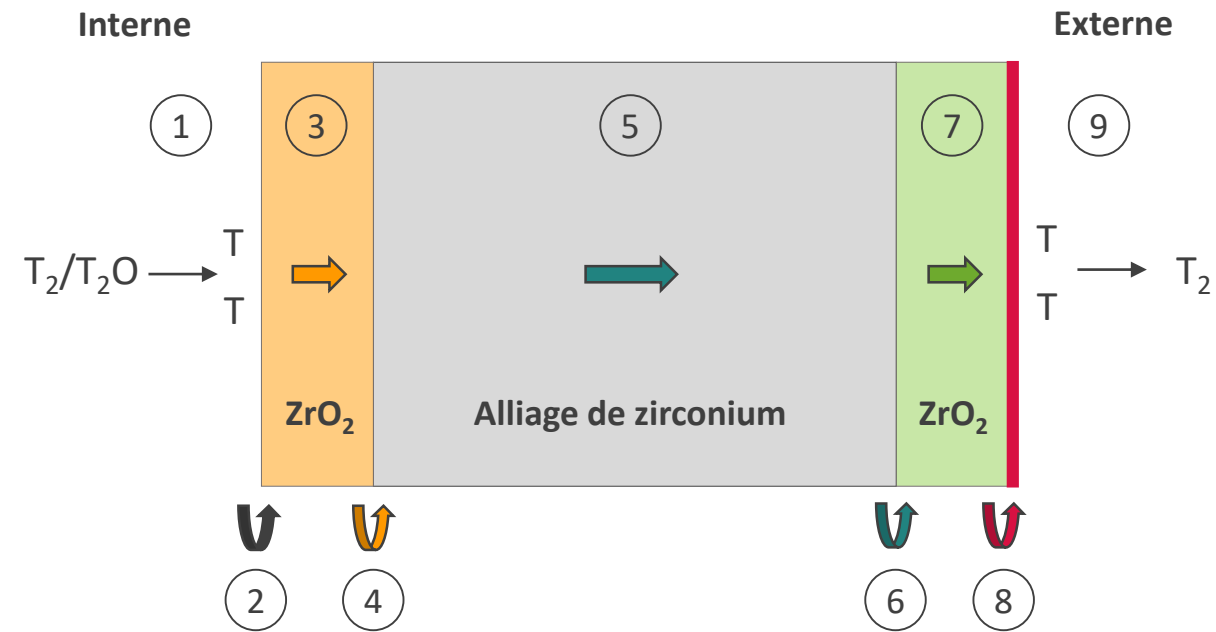
### Processus de perméation



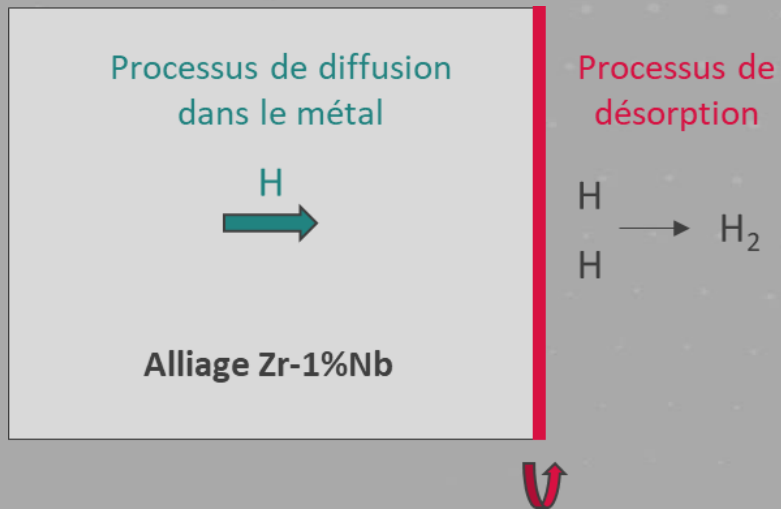
### is les REP :

gène en  
ustible

nt et dans les

Description schématique du processus de perméation

1. Adsorption du tritium à la surface de l'oxyde ;
2. **Passage des sites** de surface aux sites de subsurface en tant qu'espèce absorbée ;
3. **Diffusion** du tritium dans l'oxyde ;
4. **Intégration** du tritium dans le réseau du métal à l'interface oxyde/métal ;
5. **Diffusion** du tritium dans le métal ;
6. **Intégration** du tritium dans le réseau de l'oxyde à l'interface métal/oxyde ;
7. **Diffusion** du tritium dans l'oxyde ;
8. **Passage des sites** de subsurface aux sites de surface en tant qu'espèce adsorbée
9. Recombinaison et désorption sous forme gazeuse T<sub>2</sub>



# PARTIE 1 : ÉTUDE DE LA DÉSORPTION DE L'HYDROGÈNE D'ÉLABORATION D'UN ALLIAGE ZR-1%NB NON OXYDÉ

Processus de diffusion  
dans le métal



Alliage Zr-1%Nb

Processus de  
désorption



## Etude de la désorption de l'hydrogène d'élaboration d'un alliage Zr-1%Nb non oxydé

### Objectifs :

- ✓ Déterminer l'étape cinétiquement limitante du processus de désorption de l'hydrogène
- ✓ Quantifier les constantes cinétiques associées
- ✓ Etudier l'influence des précipités sur la désorption de l'hydrogène

### Simulation



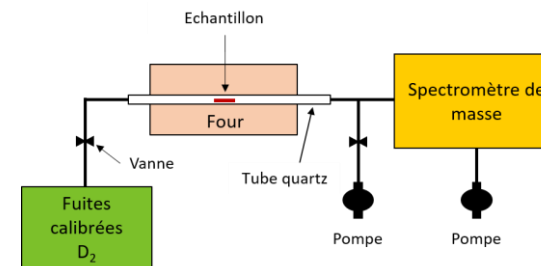
Modèle numérique avec le code Cast3M

+

Optimisation des paramètres de la constante cinétique avec la plateforme URANIE

### Expérimental

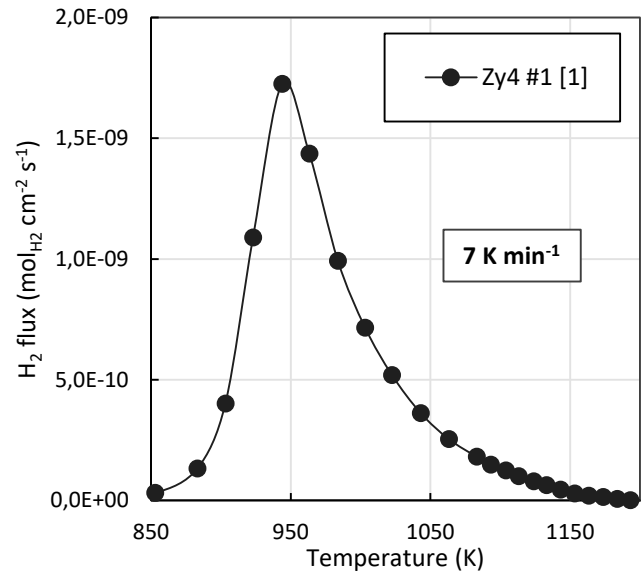
Obtention des flux de désorption de l'hydrogène par thermodésorption (TDS)



Vide  $\sim 10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar  
Echantillon : plaquette  
dimension = 1 cm<sup>2</sup>  
épaisseur  $\sim 400$   $\mu$ m

Rampe entre 1 K min<sup>-1</sup> et 10 K min<sup>-1</sup>  $\rightarrow$  1273 K

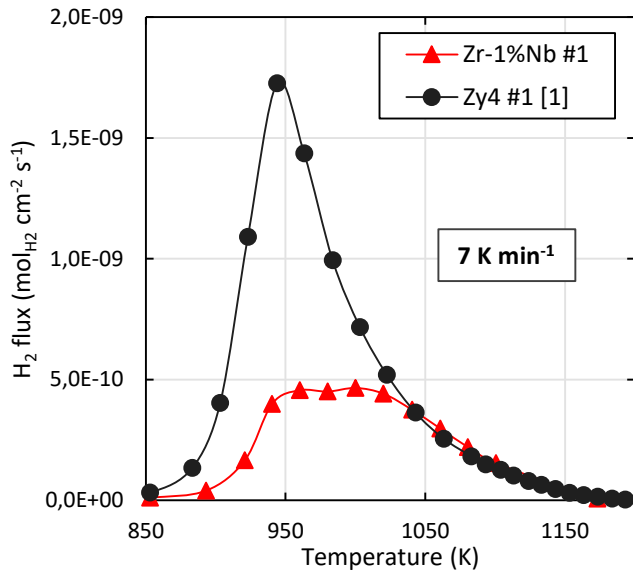
## ❖ Flux de désorption de l'hydrogène par TDS en rampe de température



Résultats issus d'une précédente étude sur le Zy4 [1]

- ➔ **Zy4** : 1 pic de désorption lié à l'hydrogène en solution solide  
➔ **désorption limitée par l'étape de recombinaison surfacique**

## ❖ Flux de désorption de l'hydrogène par TDS en rampe de température



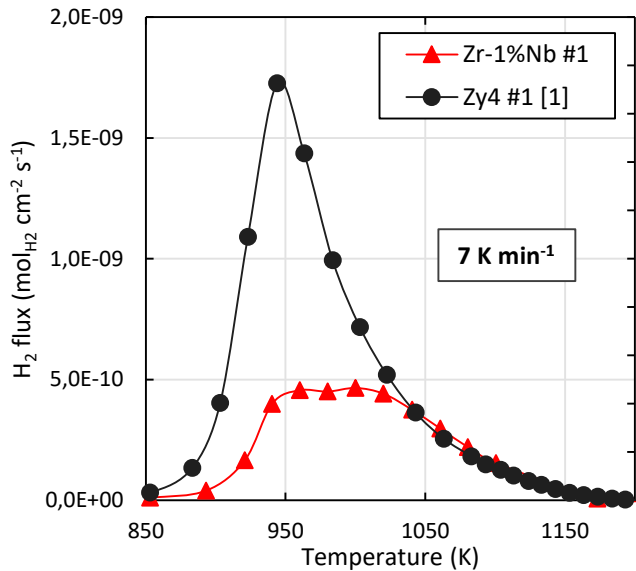
Résultats issus d'une précédente étude sur le Zy4 [1]

➡ **Zy4** : 1 pic de désorption lié à l'hydrogène en solution solide  
 → désorption limitée par l'étape de recombinaison surfacique

➡ **Zr-1%Nb** : 2 pics de désorption dont 1 lié à l'hydrogène en solution solide comme Zy4 et 1 lié à la désorption d'autres sites  
 hypothèse : piégeage de l'hydrogène par les précipités riches en Nb



## ❖ Flux de désorption de l'hydrogène par TDS en rampe de température



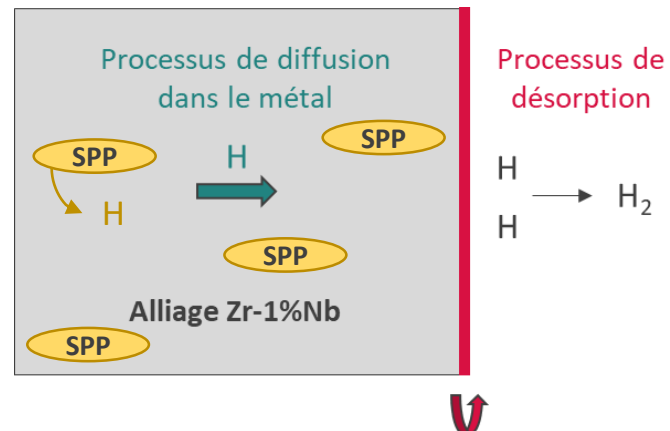
Résultats issus d'une précédente étude sur le Zy4 [1]

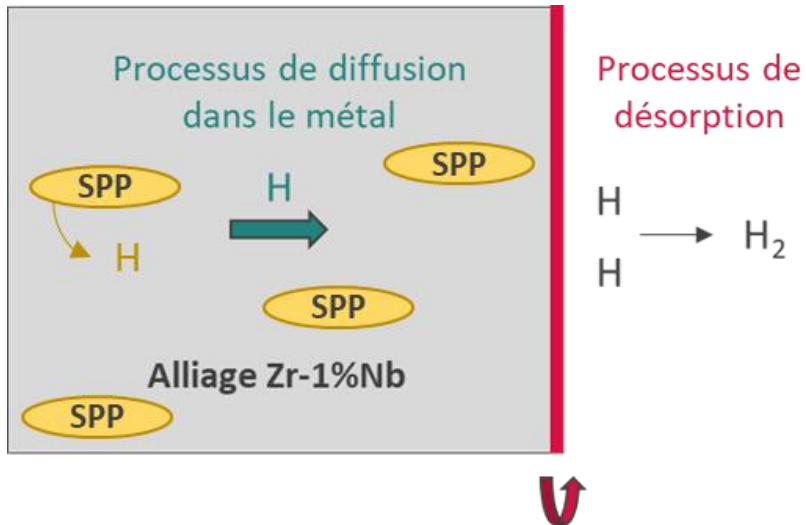
➡ **Zy4** : 1 pic de désorption lié à l'hydrogène en solution solide  
 → désorption limitée par l'étape de recombinaison surfacique

➡ **Zr-1%Nb** : 2 pics de désorption dont 1 lié à l'hydrogène en solution solide comme Zy4 et 1 lié à la désorption d'autres sites

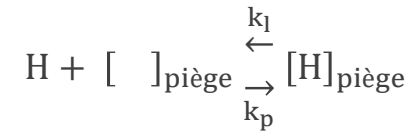
**hypothèse : piégeage de l'hydrogène par les précipités riches en Nb**

➡ Complexification du système réactionnel d'étude



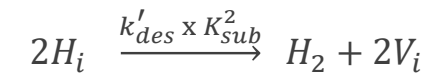
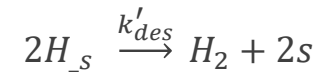
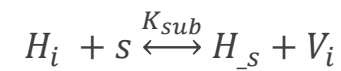
Piégeage / dépiégeage

Réaction de McNabb et Foster

Diffusion volumique dans le métal

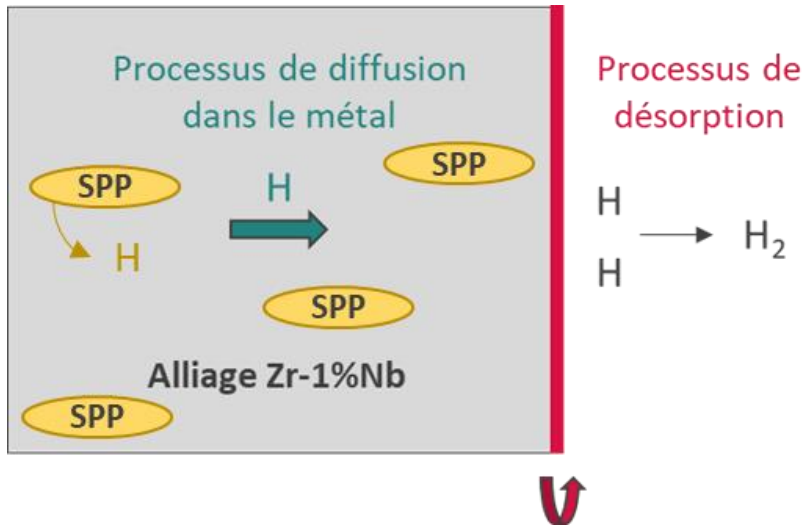
$$\frac{\partial C_{H_i}}{\partial t} + N \frac{\partial \theta}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{H_i} \vec{\nabla} (C_{H_i}))$$

avec  $\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_p(1 - \theta)C_{H_i} - k_l\theta$

Recombinaison de surface

Equation implémentée dans Cast3M :  $\varphi_{D_2} = \frac{k_{des}}{2C_{H_i}^{sat}} (C_{H_i})^2$

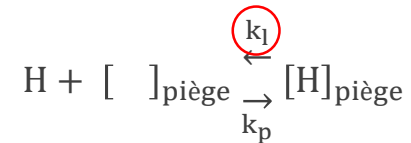
avec  $k_{des} = k_{des}^0 \exp\left(-\frac{E_{ades}}{RT}\right)$



Paramètres cinétiques à identifier

### Piégeage / dépiégeage

Réaction de McNabb et Foster

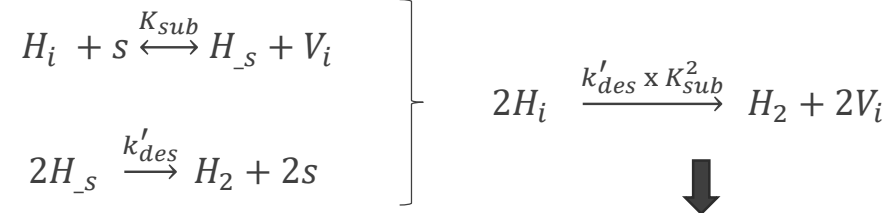


### Diffusion volumique dans le métal

$$\frac{\partial C_{H_i}}{\partial t} + N \frac{\partial \theta}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{H_i} \vec{\nabla} (C_{H_i}))$$

avec  $\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_p(1 - \theta)C_{H_i} - k_l\theta$

### Recombinaison de surface

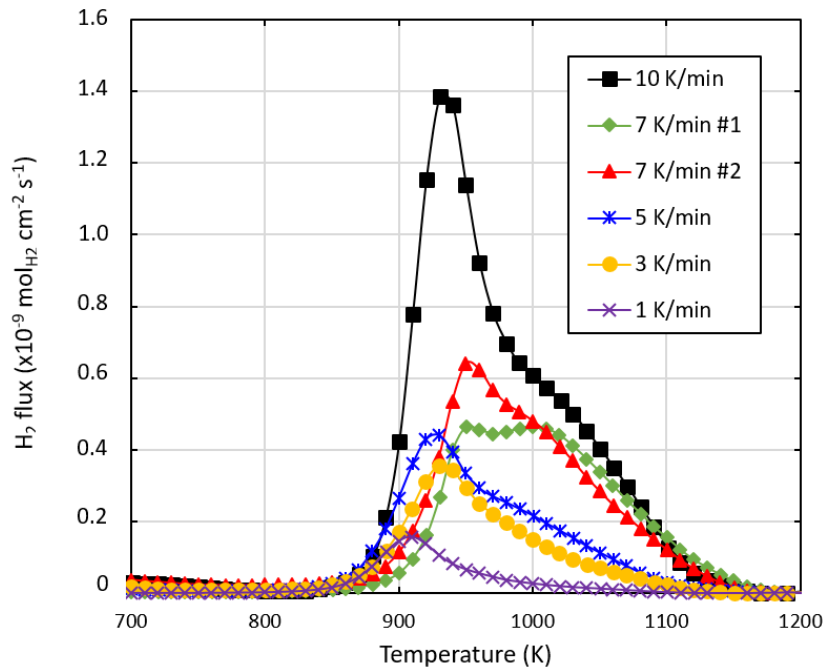


Equation implémentée dans Cast3M :  $\varphi_{D_2} = \frac{k_{des}}{2C_{H_i}^{sat}} (C_{H_i})^2$

avec  $k_{des} = k_{des}^0 \exp\left(-\frac{E_{ades}}{RT}\right)$

## ❖ Quantification et optimisation des paramètres cinétiques de désorption et de dépiégeage par échantillonnage

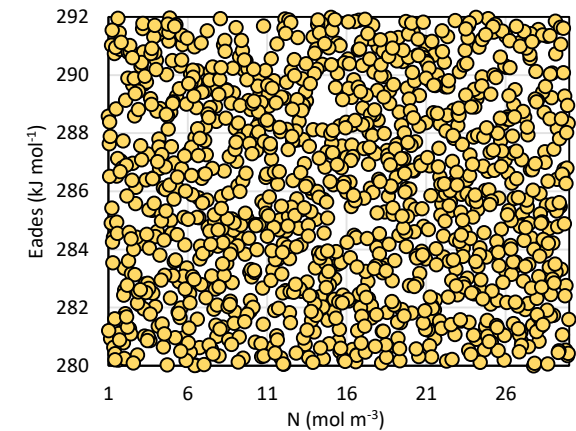
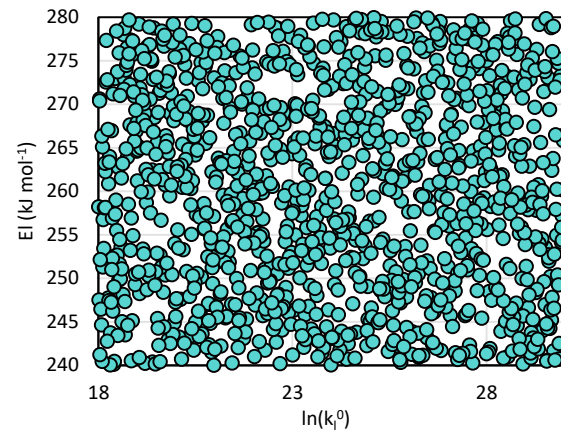
Base de données expérimentale  
Réalisation TDS à plusieurs vitesses de rampe  
(1 K/min à 10 K/min)



➔ Couplage Cast3M et URANIE

## ① Echantillonnage

$D_{H_i}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$k_p$ ( $m^3 mol^{-1} s^{-1}$ )	$\ln(k_i^0)$	$E_i$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$N$ ( $mol m^{-3}$ )	$Ea_{des}$ ( $kJ mol^{-1}$ )
$10^{-7} \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right)$	$0,06 \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right)$	18 – 30	225 – 305	1 – 30	278 – 294

② Calcul du critère d'erreur  $RR_i$  pour chaque essai

$$RR_i = \frac{\sum_j (F_{simu}(x_j) - F_{exp}(x_j))^2}{\max\left(\sum_k (F_{simu}(x_k))^2, \sum_l (F_{exp}(x_l))^2\right)}$$

## ❖ Quantification et optimisation des paramètres cinétiques de désorption et de dépiégeage par échantillonnage

➡ Couplage Cast3M et URANIE

③ Calcul du critère d'erreur global RESULTAT =  $\sum R R_i$

$$k_1 = 2,6 \exp\left(-\frac{254 \pm 27 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$E_{a_{\text{des}}} = 287 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\rightarrow E_{a_{\text{des}}}(\text{Zy4}) = 290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## ❖ Quantification et optimisation des paramètres cinétiques de désorption et de dépiégeage par échantillonnage

## ➔ Couplage Cast3M et URANIE

③ Calcul du critère d'erreur global RESULTAT =  $\sum R Ri$ 

$$k_1 = 2,6 \exp\left(-\frac{254 \pm 27 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$E_{a_{\text{des}}} = 287 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\rightarrow E_{a_{\text{des}}}(\text{Zy4}) = 290 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## ④ Comparaison simulations / expériences

## ▪ Simulation des 2 pics de désorption

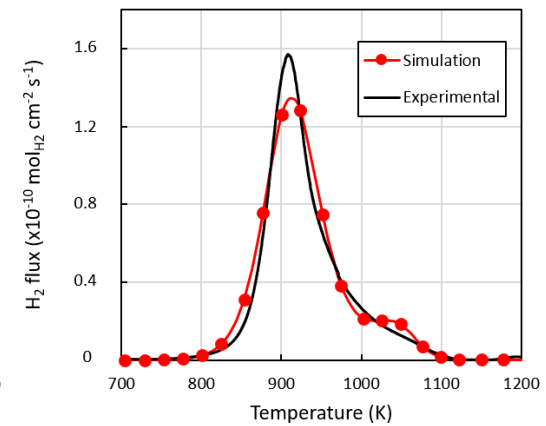
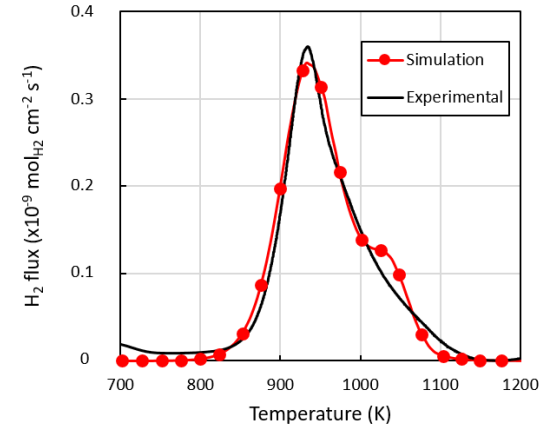
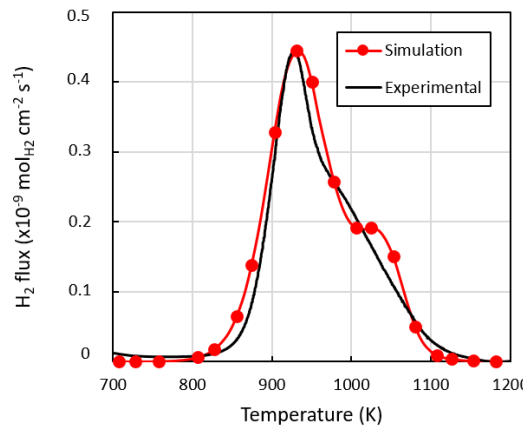
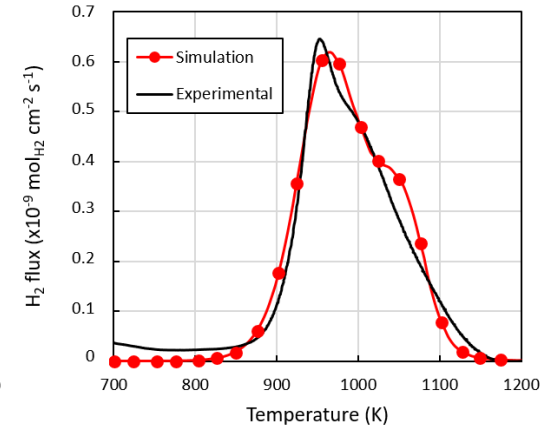
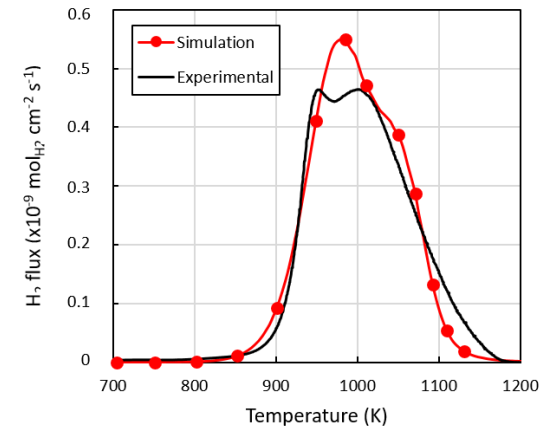
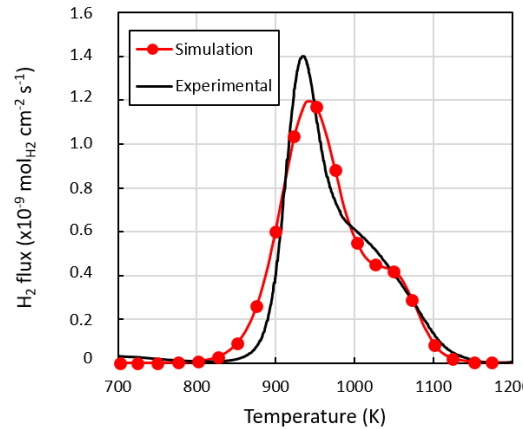
Bonne représentation de la libération d'hydrogène des précipités

## ▪ Difficultés en termes de forme et de position du deuxième pic

Equation de piégeage/dépiégeage pas adaptée

➔ Observation par DSC : dissolution des précipités au cours de la rampe en température

➔ Une dissolution totale des précipités est nécessaire pour désorber l'intégralité de H



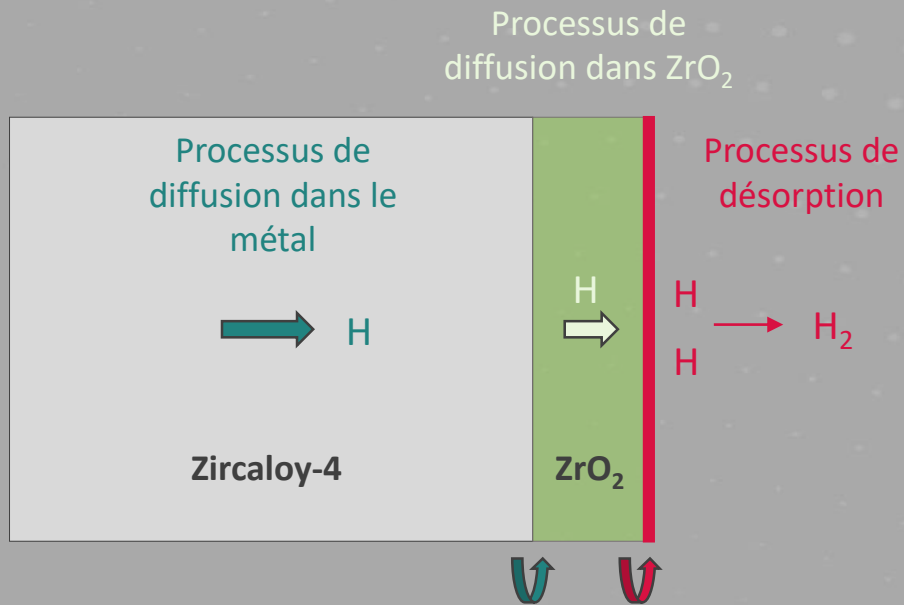
## Partie 1 : étude de la désorption de l'hydrogène d'élaboration d'un alliage Zr-1%Nb non oxydé

### ✓ Couplage URANIE – Cast3M ✓

- Implémentation des lois de piégeage et de diffusion
- Identification des constantes cinétiques de désorption et de dépiégeage

### ✗ Couplage URANIE – Cast3M ✗

- Implémentation de la loi de dissolution des précipités
- Distribution non uniforme des pièges  
→ Application pour les défauts d'irradiation (lacunes, dislocations...)



## PARTIE 2 : ÉTUDE DE LA DÉSORPTION DU DEUTÉRIUM D'UN ALLIAGE ZIRCALOY-4 OXYDÉ EN MILIEU REP



Processus de diffusion dans  $ZrO_2$

Processus de diffusion dans le métal



Alliage de Zircaloy-4



$ZrO_2$

Processus de désorption



## Etude de la désorption du deutérium d'un alliage Zircaloy-4 oxydé en milieu REP

### Objectifs :

- ✓ Déterminer l'étape cinétiquement limitante du processus de désorption de l'hydrogène d'un alliage de Zircaloy-4 oxydé en milieu REP
- ✓ Quantifier les constantes cinétiques associées

### Simulation

Modèle numérique avec le code Cast3M

+

Optimisation des paramètres de la constante cinétique avec la plateforme URANIE

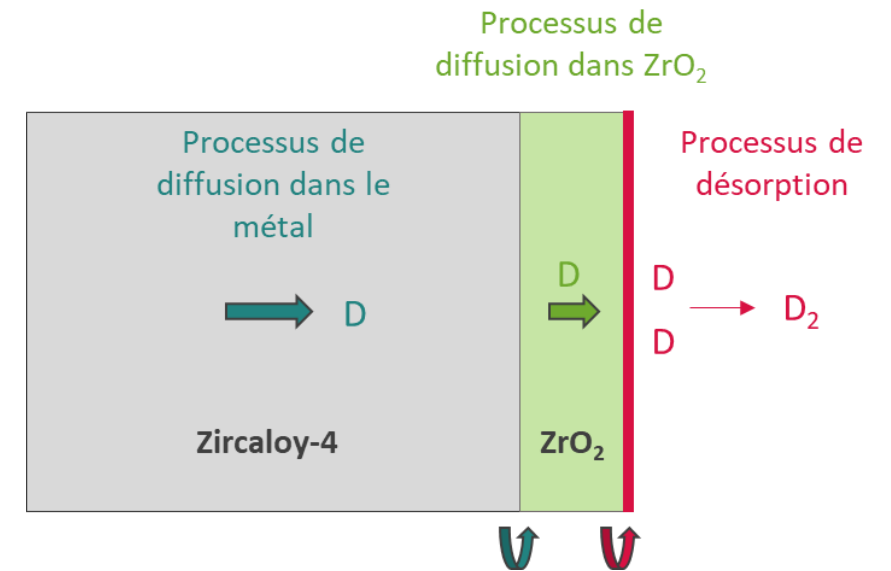
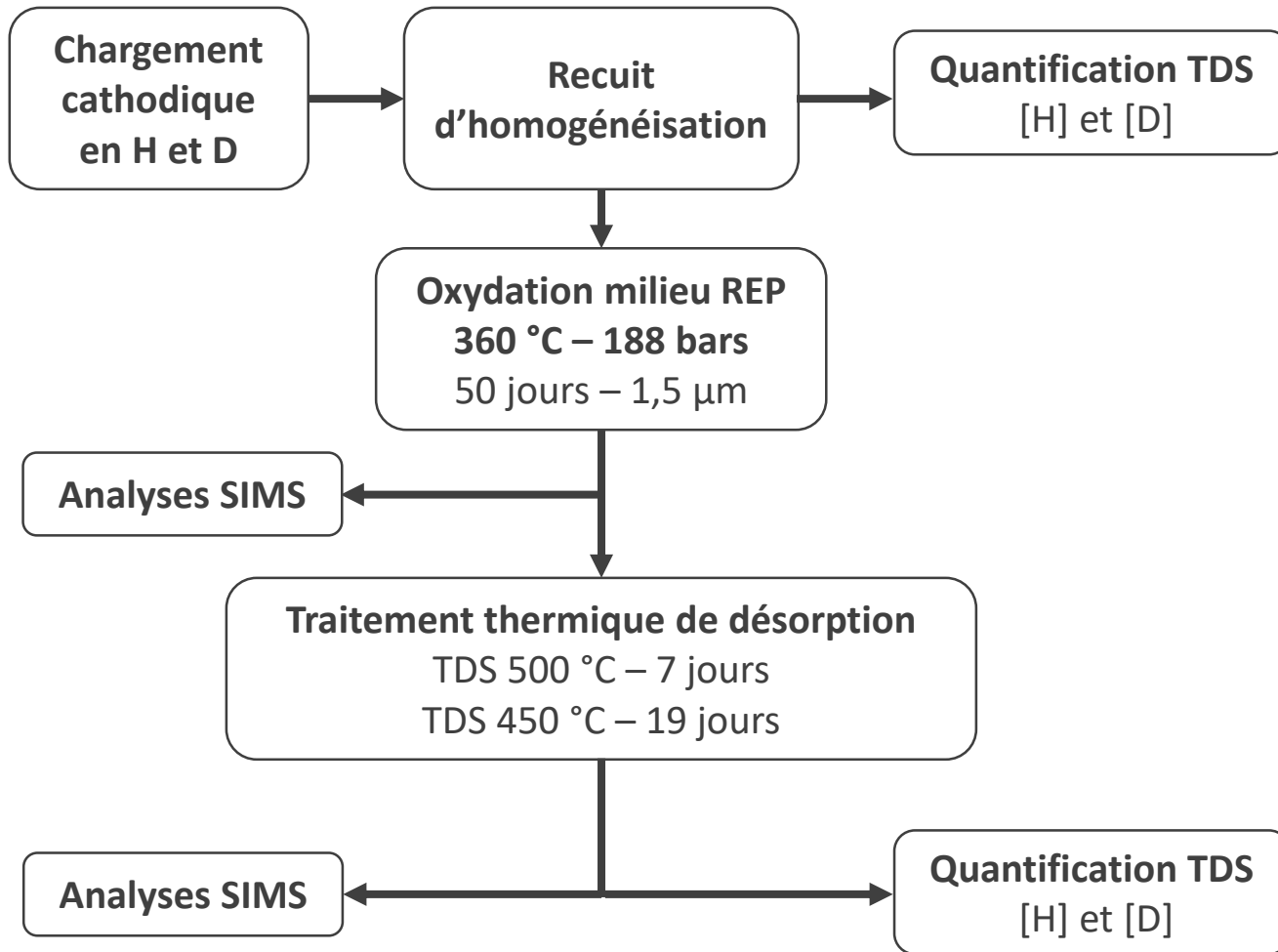
### Expérimental

Obtention des flux de désorption de l'hydrogène par thermodésorption (TDS)

+

Profils de diffusion du deutérium après désorption par analyses SIMS





Quantification TDS

	Initial (avant oxydation)	Après 7 jours à 773 K	Après 19 jours à 723 K
[H] (ppm mass. H)	56	82	93
[D] (ppm mass. H)	27	31	30

➡ Augmentation de [H] après désorption due à l'absorption de H au cours de l'oxydation

➡ [D] sensiblement équivalentes avant et après désorption

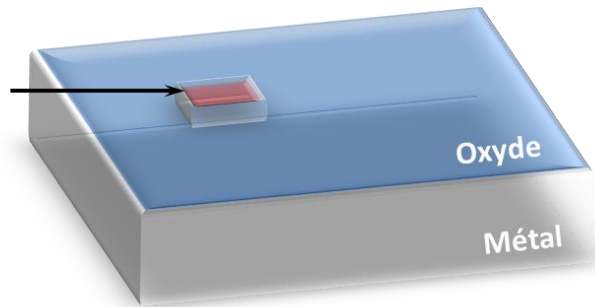
Quantification TDS

	Initial (avant oxydation)	Après 7 jours à 773 K	Après 19 jours à 723 K
[H] (ppm mass. H)	56	82	93
[D] (ppm mass. H)	27	31	30

➔ Augmentation de [H] après désorption due à l'absorption de H au cours de l'oxydation

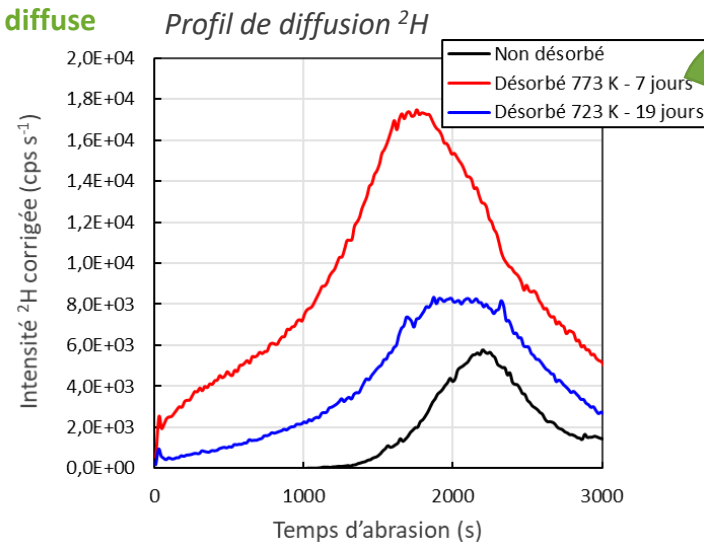
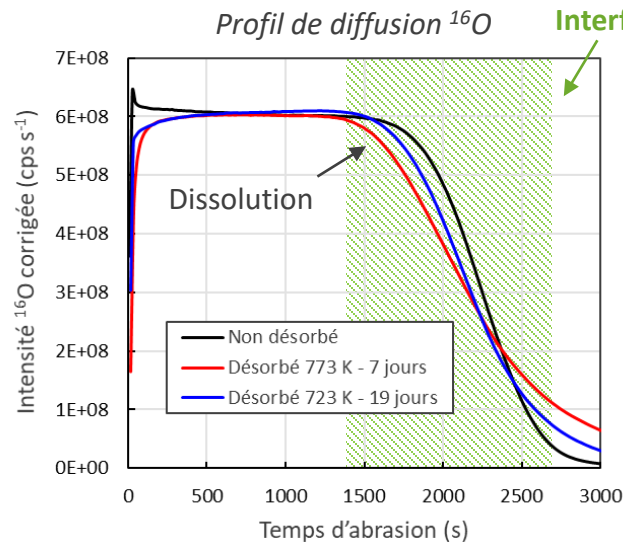
➔ [D] sensiblement équivalentes avant et après désorption

Profils SIMS  
par abrasion



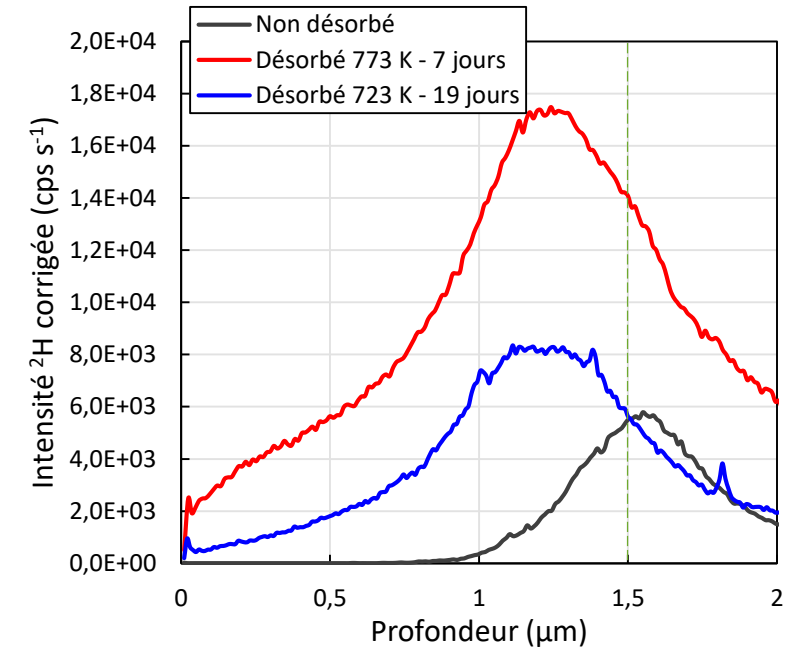
### Désorption négligeable de H et D

→ analyses des profils de diffusion de D dans la couche d'oxyde par analyses SIMS : **étape limitante ?**



Transformation du temps d'abrasion en profondeur

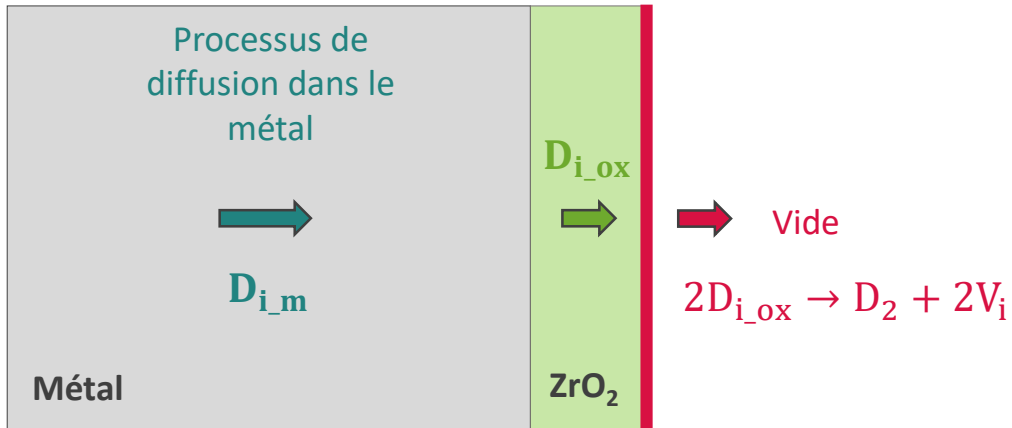
→ interface franche située à 50% de  $I_{16O}$



- ➔ Dissolution peu marquée lors des TT de désorption avec étalement de l'interface oxyde / métal
- ➔ Gradient de concentration de  $^2H$  dans l'oxyde  
→ passage de l'interface métal / oxyde lors des TT de désorption
- ➔ Intensité du  $^2H$  plus élevée après désorption à 773 K pendant 7 jours  
→ dépendance à la température de la constante d'équilibre interfaciale

**Mécanisme de désorption ?**  
Simulation des profils de diffusion de  $^2H$

Processus de diffusion dans  $ZrO_2$



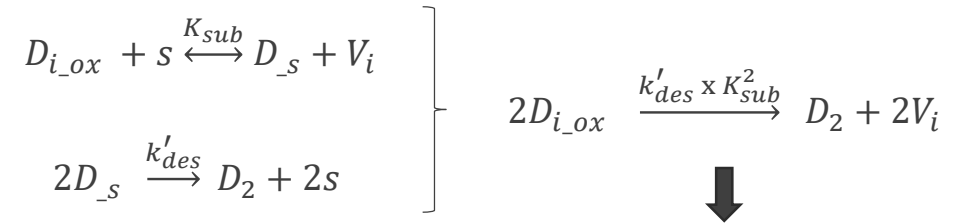
Diffusion volumique dans le métal

$$\frac{\partial C_{D_{i\_m}}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{i\_m}^{diff} \vec{\nabla}(C_{D_{i\_m}}))$$

Diffusion volumique dans l'oxyde

$$\frac{\partial C_{D_{i\_ox}}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{i\_ox}^{diff} \vec{\nabla}(C_{D_{i\_ox}}))$$

Recombinaison de surface

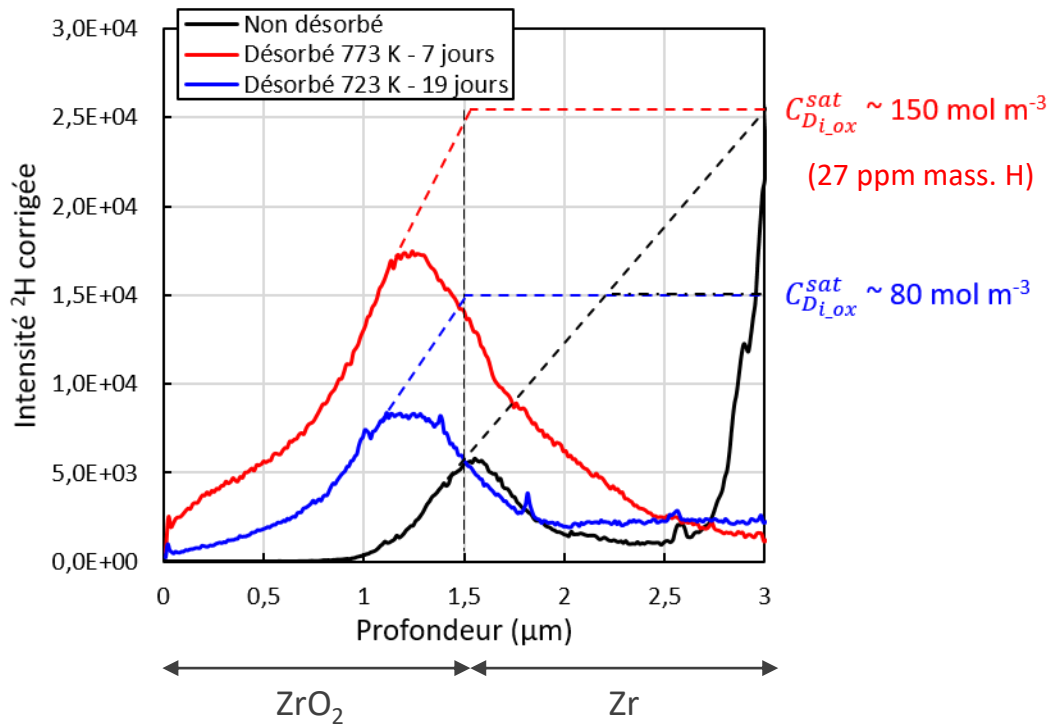


Equation implémentée dans Cast3M :

$$\varphi_{D_2} = \frac{k_{des}}{2C_{D_{i\_ox}}^{sat}} (C_{D_{i\_ox}|_{en\ x=0}})^2$$

➡ Quelles conditions initiales ?

➔ Valeur de  $C_{D_{i_{ox}}}^{sat}$  ?



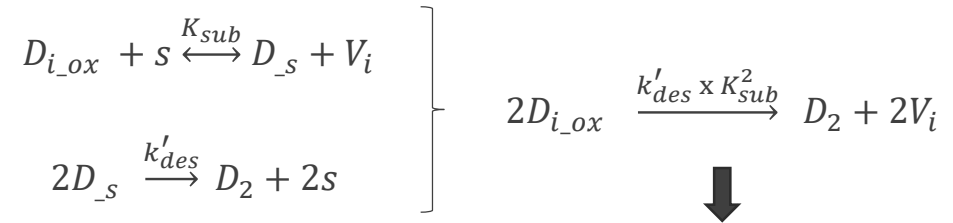
Diffusion volumique dans le métal

$$\frac{\partial C_{D_{i_m}}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{i_m}^{diff} \vec{\nabla}(C_{D_{i_m}}))$$

Diffusion volumique dans l'oxyde

$$\frac{\partial C_{D_{i_{ox}}}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{i_{ox}}^{diff} \vec{\nabla}(C_{D_{i_{ox}}}))$$

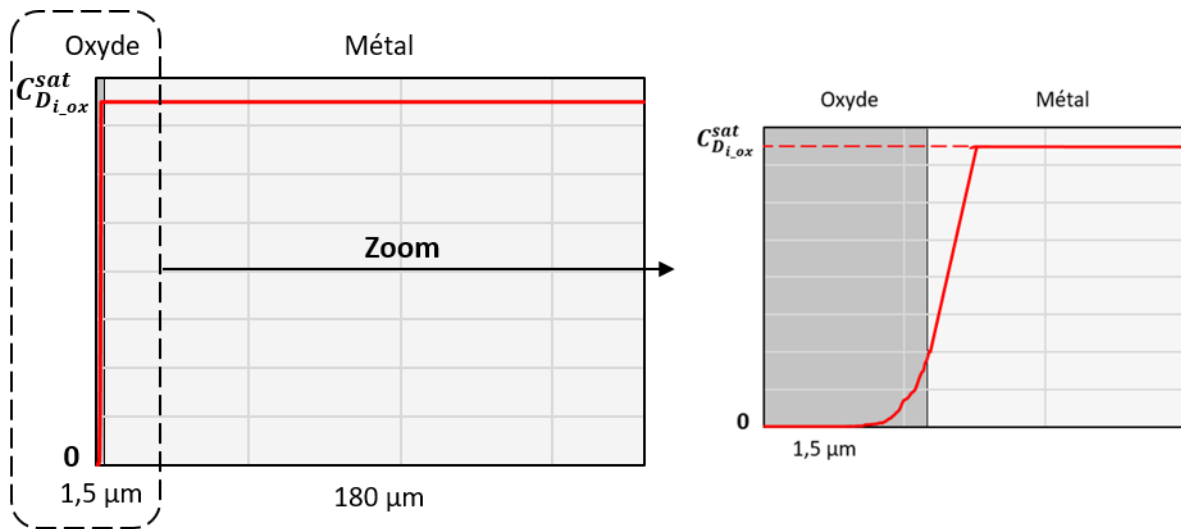
Recombinaison de surface



Equation implémentée dans Cast3M :

$$\varphi_{D_2} = \frac{k_{des}}{2C_{D_{i_{ox}}}^{sat}} (C_{D_{i_{ox}}|_{en\ x=0}})^2$$

➔ Profil de diffusion initial avant désorption injecté



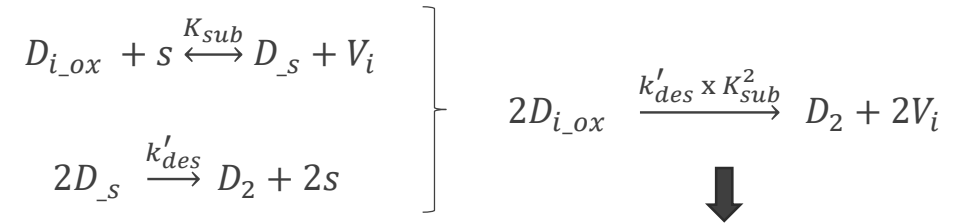
Diffusion volumique dans le métal

$$\frac{\partial C_{D_{i,m}}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{i,m}^{diff} \vec{\nabla}(C_{D_{i,m}}))$$

Diffusion volumique dans l'oxyde

$$\frac{\partial C_{D_{i,ox}}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{i,ox}^{diff} \vec{\nabla}(C_{D_{i,ox}}))$$

Recombinaison de surface



Equation implémentée dans Cast3M :

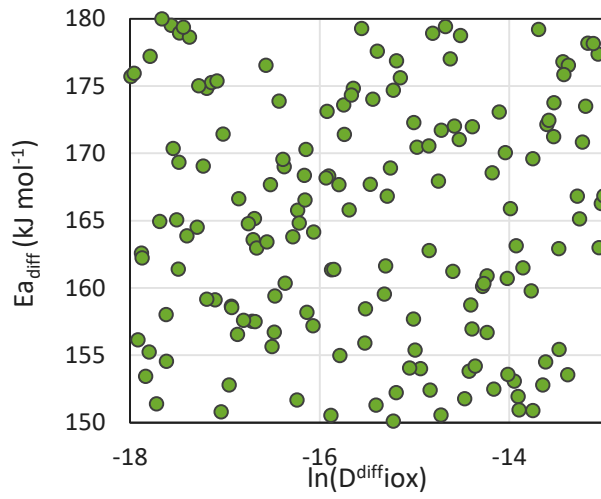
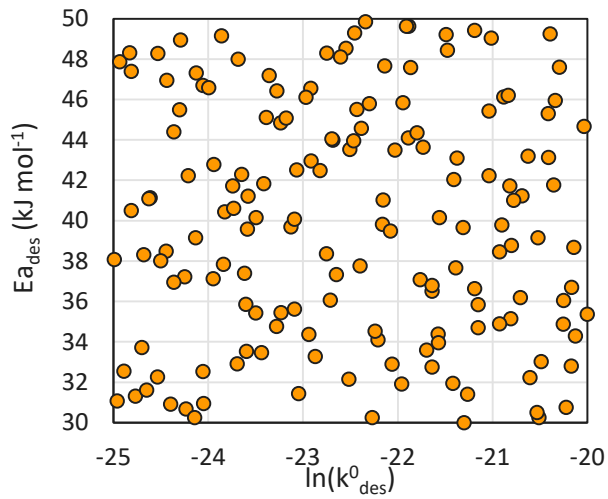
$$\varphi_{D_2} = \frac{k_{des}}{2C_{D_{i,ox}}^{sat}} (C_{D_{i,ox}}|_{en\ x=0})^2$$



➔ **Objectif : quantifier les constantes cinétiques de désorption et de diffusion dans l'oxyde**

### 1 Echantillonnage

$D_{i_m}^{diff}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\ln(k_{des}^0)$	$Ea_{des}$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$\ln(D_{i_{ox}}^{diff})$	$Ea_{diff}$ ( $kJ mol^{-1}$ )
$10^{-7} \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right)$	$(-25) - (-20)$	30 – 50	$(-18) - (-13)$	150 – 180



$$k_{des} = k_{des}^0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{des}}{RT}\right)$$

$$D_{i_{ox}}^{diff} = D_{i_{ox}}^{diff,0} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{diff}}{RT}\right)$$



Couplage Cast3M et URANIE

### 2 Calcul du critère d'erreur $RR_i$ pour chaque essai

$$RR_i = \frac{\sum_j (F_{simu}(x_j) - F_{exp}(x_j))^2}{\max\left(\sum_k (F_{simu}(x_k))^2, \sum_l (F_{exp}(x_l))^2\right)}$$

### 3 Calcul du critère d'erreur global RESULTAT = $\sum RR_i$

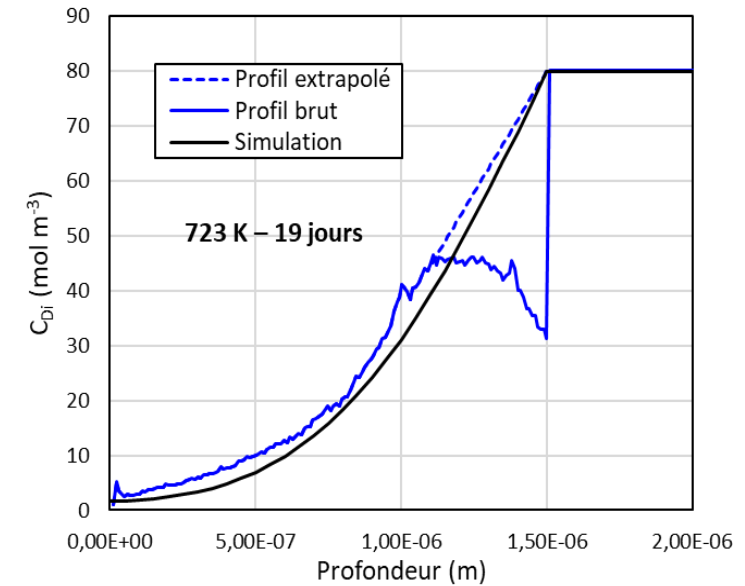
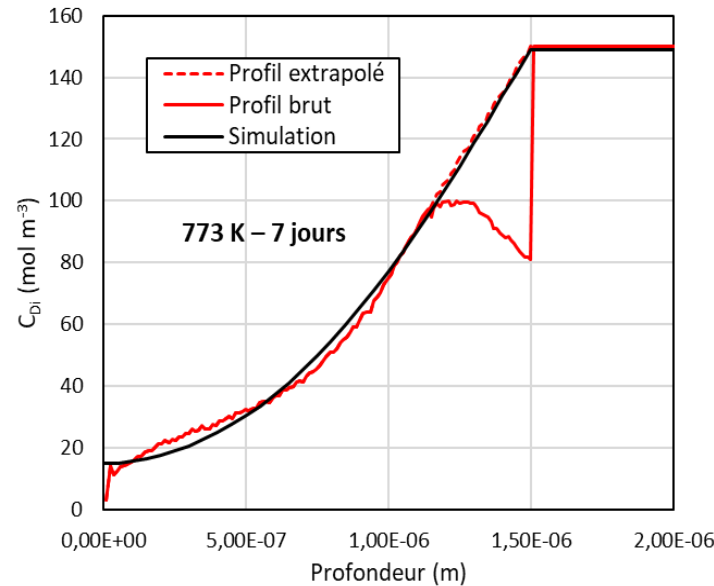
$\ln(k_{des}^0)$	$Ea_{des}$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$\ln(D_{i_{ox}}^{diff})$	$Ea_{diff}$ ( $kJ mol^{-1}$ )
-22,24	34,5	-17,92	156,1

➔ **Objectif : quantifier les constantes cinétiques de désorption et de diffusion dans l'oxyde**

$\ln(k_{des}^0)$	$E_{a_{des}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\ln(D_{i_{ox}}^{diff})$	$E_{a_{diff}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
-22,24	34,5	-17,92	156,1

$$k'_{des} = \frac{k_{des}}{2C_{D_{i_{ox}}}^{sat}} = 7.10^{-13} \exp\left(-\frac{34,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$D_{i_{ox}}^{diff} = 1,6.10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{156,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

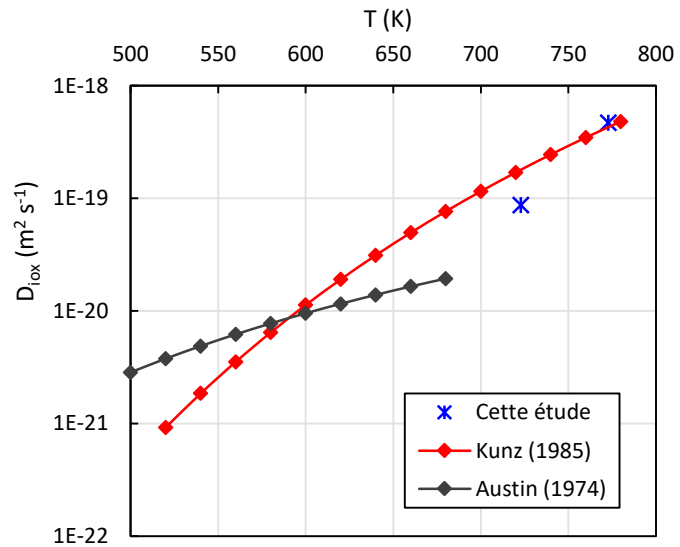


➔ **Simulation des profils de diffusion de D dans ZrO<sub>2</sub>**

**Bonne simulation des profils de concentration**

➔ **Objectif : quantifier les constantes cinétiques de désorption et de diffusion dans l'oxyde**

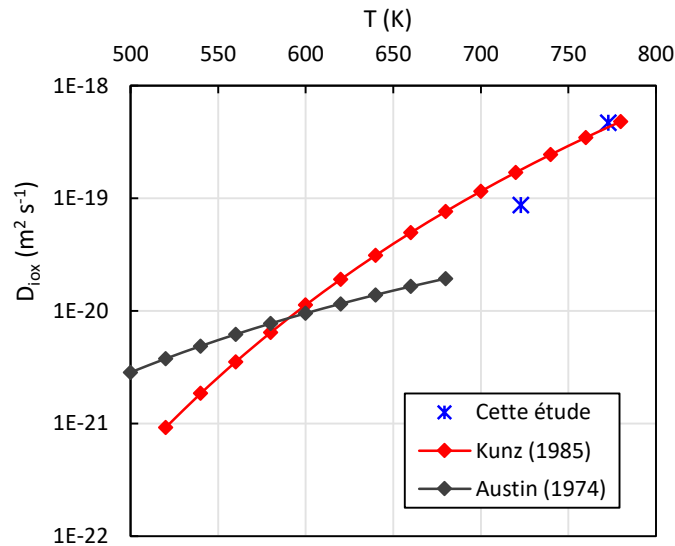
*Comparaison du coefficient de diffusion avec la littérature*



Cohérent avec les essais en relâchement de la littérature

➔ **Objectif : quantifier les constantes cinétiques de désorption et de diffusion dans l'oxyde**

Comparaison du coefficient de diffusion avec la littérature

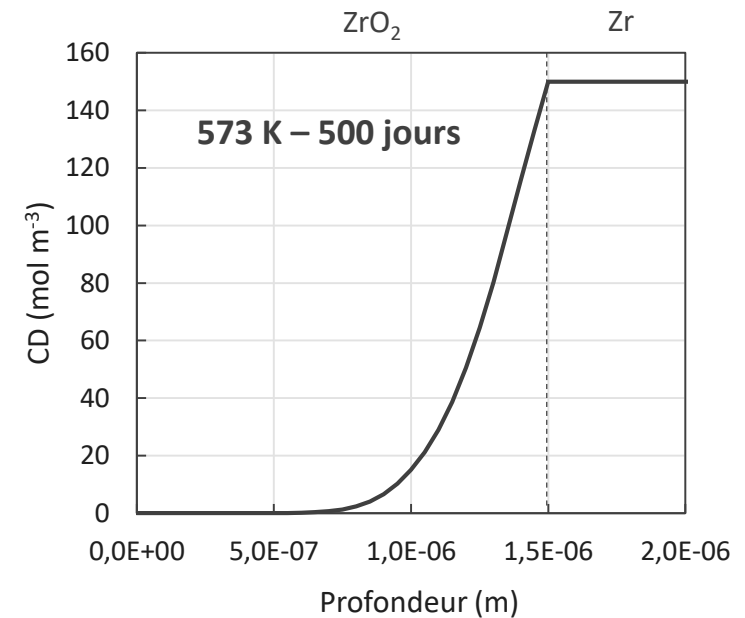


Cohérent avec les essais en relâchement de la littérature

➔ **Objectif : estimer la quantité de deutérium désorbé au bout d'un cycle en REP (500 jours)**

Hypothèses :

- Pas de croissance de la couche d'oxyde
- Pas de dissolution de la couche d'oxyde
- Extrapolation valable de nos constantes cinétiques



**Quantité de deutérium relâché infinitésimale en désorption sous vide à 300 °C**

## Partie 2 : étude de la désorption du deutérium d'un alliage Zircaloy-4 oxydé en milieu REP

### ✓ Couplage URANIE – Cast3M ✓

- Identification des constantes cinétiques de désorption et de diffusion dans la zircone sans avoir observé expérimentalement un flux de désorption

### ✗ Couplage URANIE – Cast3M ✗

- Gestion d'une discontinuité aux interfaces
- Evolution temporelle d'une zone  
→ Croissance de la couche d'oxyde

### Articles publiés relatif au couplage Cast3M – URANIE

- C. Juillet, F. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, C. Berthinier, F. Miserque, F. Gaudier, “Kinetics of hydrogen desorption from Zircaloy-4: Experimental and modelling”, *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 39 (2019) 21264-21278.
- C. Juillet, M. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, S. Bosonnet, C. Berthinier, “Effect of a pre-oxidation on the hydrogen desorption from Zircaloy-4”, *Corrosion Science* 173, (2020) 108762.
- C. Juillet, M. Tupin, F. Martin, Q. Auzoux, C. Berthinier, F. Gaudier, T. Guilbert, C. Toffolon, “Kinetics of hydrogen desorption from zirconium-niobium alloys: effect of the precipitates”, *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 11 (2021) 8113-8124.
- C. Juillet, M. Tupin, F. Martin, F. Jomard, Q. Auzoux, C. Berthinier, F. Gaudier, “Rate-limiting step of the deuterium desorption kinetics from Zircaloy-4 oxidized”, *International Journal of Hydrogen Energy* 46, (2021) 39955-39968.

# Merci de votre attention