



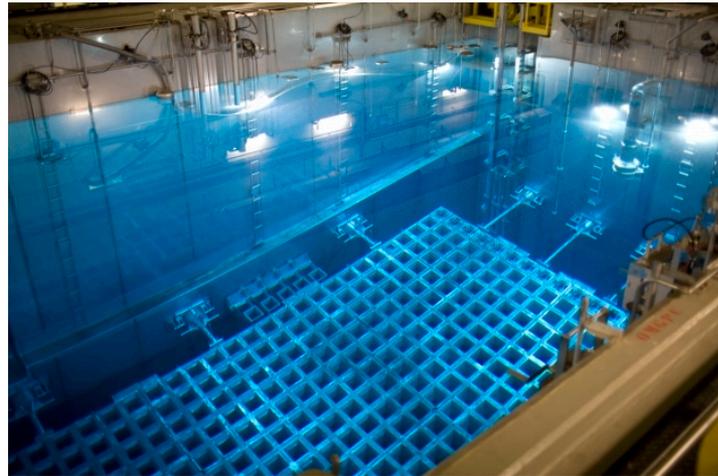
Séminaire Compiègne 5-6 juin 2019



ANR DENOPI



## Détermination des contraintes par diffraction des rayons X in situ – Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation du Zircaloy-4 à 500 °C.

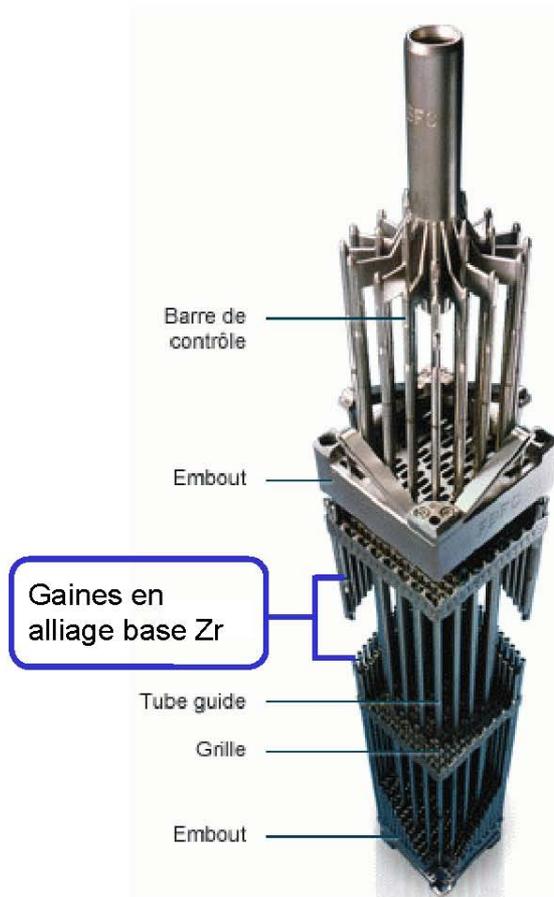


*Henri Buscail<sup>1</sup>, Raphaël Rolland<sup>1</sup>, Christophe Issartel<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Université Clermont Auvergne, LVEEM, Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux, 8 rue J.B. Fabre, CS 10219, 43009 Le Puy-en-Velay, France.

[henri.buscail@uca.fr](mailto:henri.buscail@uca.fr)

## Contexte



Assemblage combustible 17x17

- 264 crayons par assemblage
- 193 assemblages dans un cœur REP 1300 MW
- ~ 200 km de gaine dans un cœur REP 1300 MW
- Plusieurs cœurs dans une piscine



Piscine d'entreposage

## INTRODUCTION

La croissance de la zircone se fait par **diffusion interne de l'oxygène**.

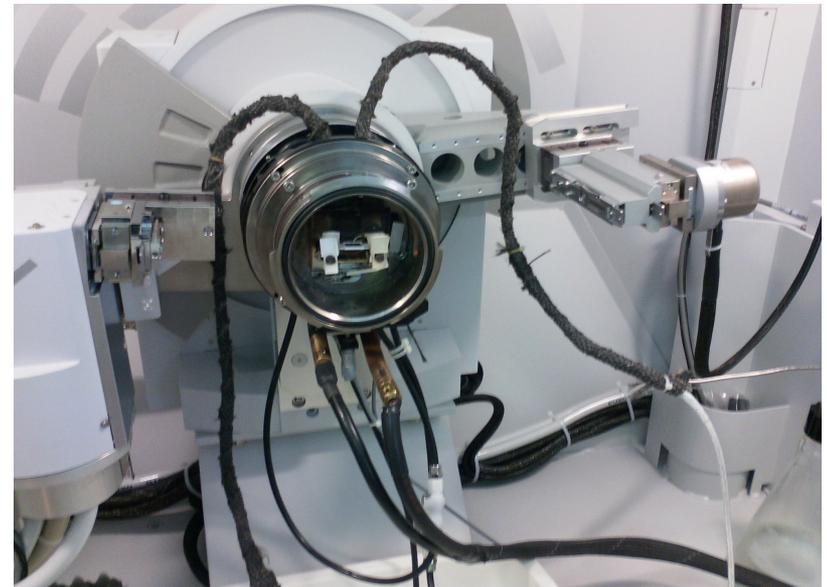
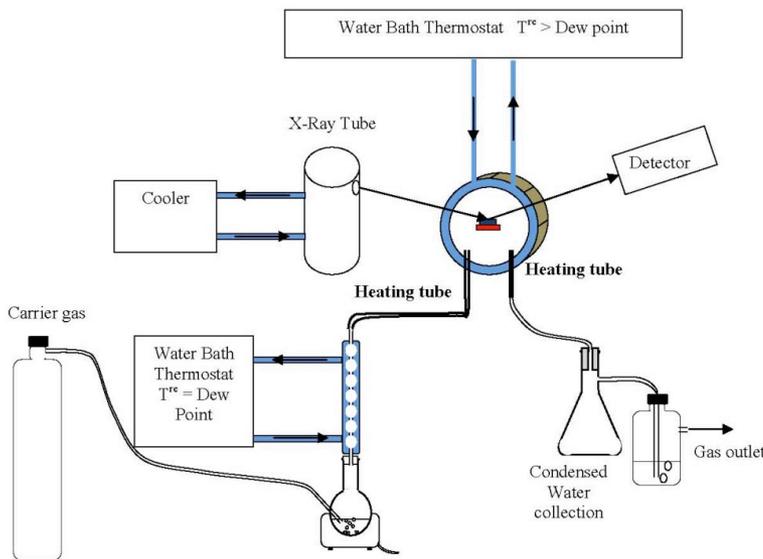
Ceci est supposé générer des **contraintes de croissance** dans la couche de zircone et **provoquer son décollement**.

- Le but de ce travail est de montrer **l'influence de la vapeur d'eau** sur les **contraintes de croissance** développées à haute température dans la couche de zircone.
- L'évolution des contraintes au cours du **refroidissement** jusqu'à la température ambiante sera également déterminée dans le but de recueillir des données sur l'influence de la vapeur d'eau sur les mécanismes de **relaxation des contraintes**.
- La température de 500°C a été choisie pour permettre un suivi des **contraintes dans le métal et dans l'oxyde** tout au long du test (5 jours).

# Techniques expérimentales

■ Le matériau utilisé dans le présent travail est un Zircaloy-4 (Zy-4). La composition de l'alliage est donnée dans le tableau 1. Les échantillons, ont été coupés par électroérosion à partir de plaques SRA (« stress relieved annealed » à 480°C).

Alliage	Composition (% en masse)					ppm	ppm	ppm
	Zr	Sn	Fe	Cr	O	C	Nb	H
Zy-4	Balance	1.32	0.21	0.11	0.12	125	< 40	< 3



Figures. 1 & 2 Vue du diffractomètre de rayons X adapté à la détermination des contraintes *in situ* sous gaz humide à haute température [1].

[1] S. Chevalier, J. Favregeon, French Activity on High Temperature Corrosion in water Vapour, Trans. Tech. Publications, Zürich, 2013, pp. 75-129.

# Résultats cinétiques à 500°C

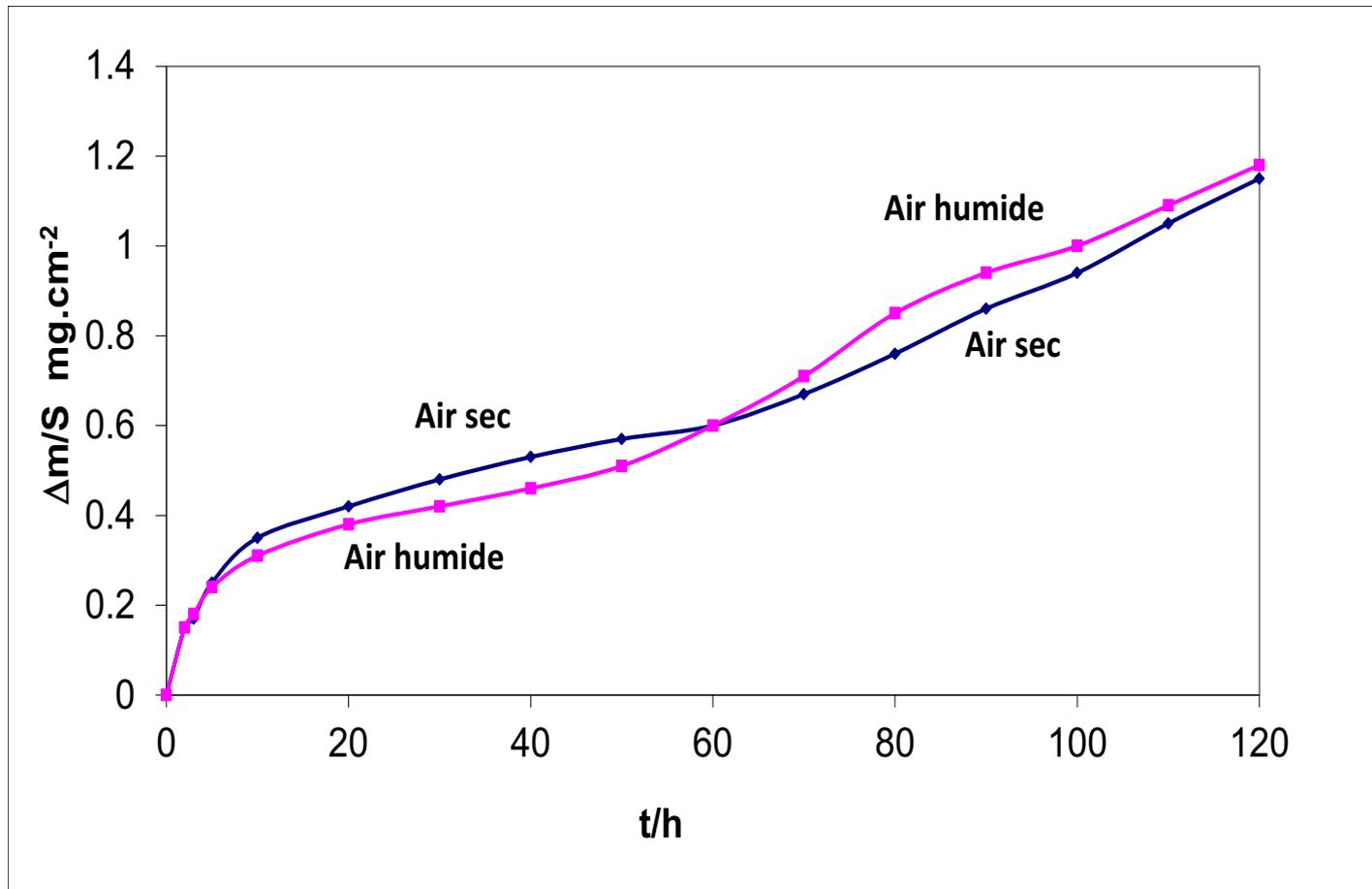


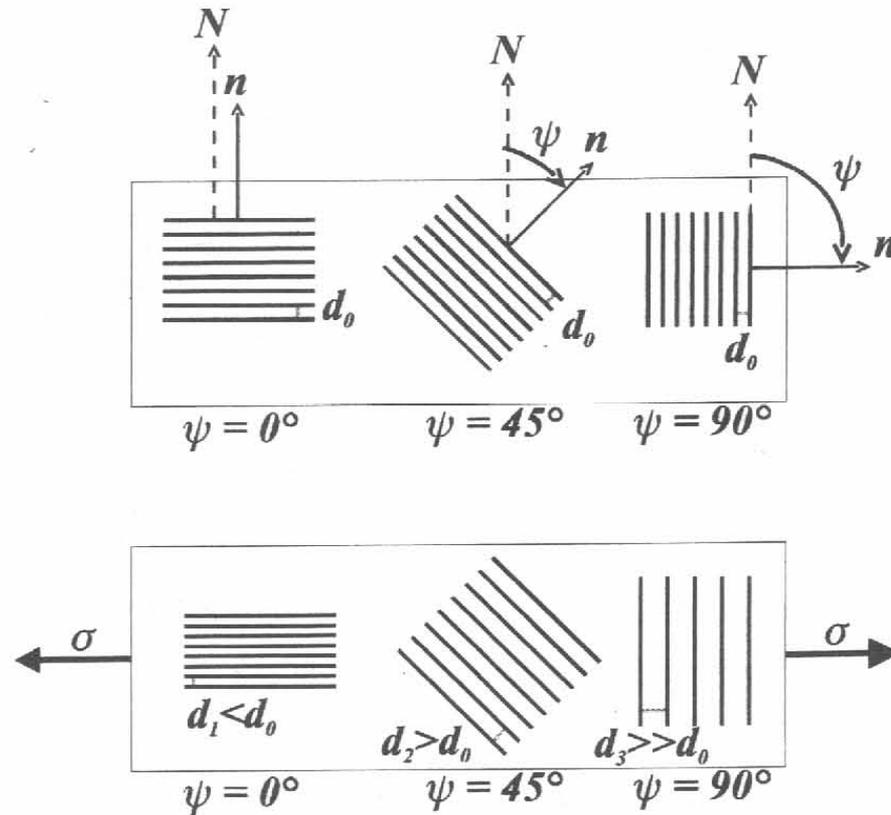
Figure 3. Courbe de prise de masse obtenue lors de l'oxydation du zircaloy-4 à 500°C sous air sec et sous air humide (15 %vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

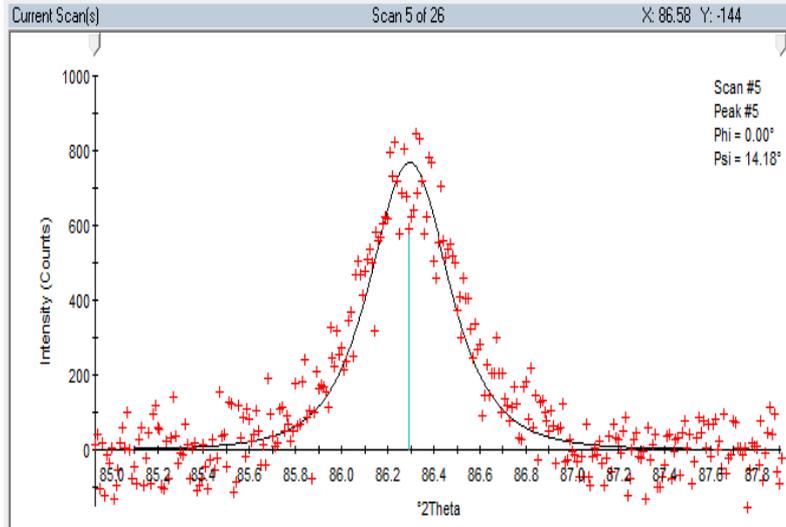
Etape pré- transitoire : prise de masse plus faible sous air humide.

Transition cinétique plus précoce sous air humide.

# Détermination des contraintes par DRX

Variation de l'espace inter-réticulaire avec l'angle Psi





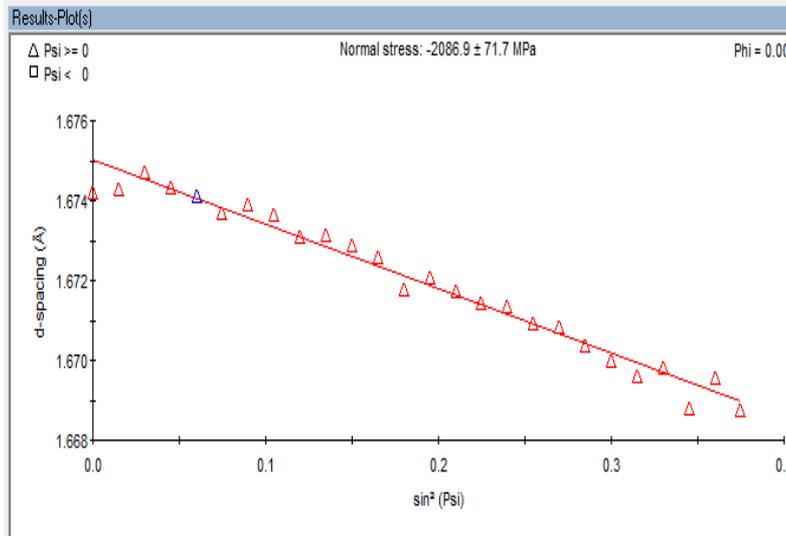
Analysis Parameters

- Peak Search
- Indexing & Peak Labeling
- Sectioning & Select Range
- Divergence Slit
- Absorption/Transparency
- Background
- Lorentz-Polarisation
- K-Alpha2-Stripping
- Misalignment Correction
- Analysis

Fitting method:  
 Profile shape function: Modified Lorentzian  
 Range (°2Theta): 84.93 87.91  
 Threshold (%): 0  
 K-Alpha2 peak:   
 Background level:   
 Background slope:   
 Asymmetry:   
 Shape parameter m: 2.00  
 Fit OK, R-value = 5.23E+1

Peak Position: Apply to

Analysis: All scans



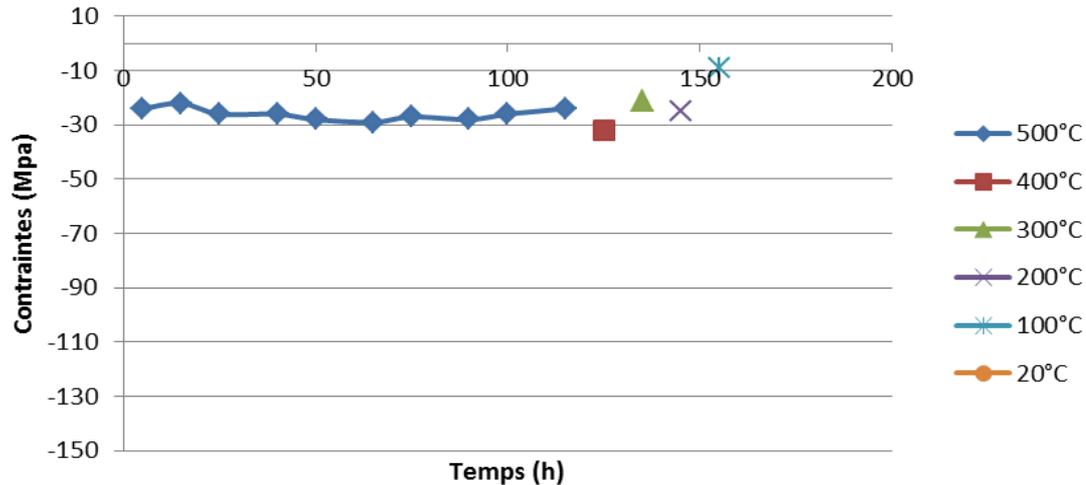
Stress Results

**Stresses in the specimen reference frame**

Phi	SigmaPhi	StdDev	TauPhi	StdDev	Sig11+Sig22	StdDev
(°)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
0.00	-2086.9	71.7	-	-	-1695.6	67.9

# Détermination des contraintes dans le métal

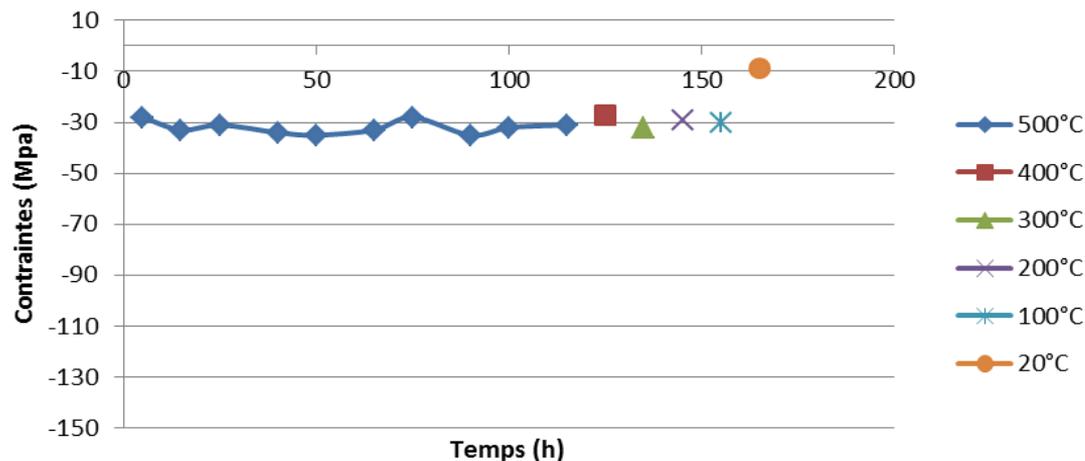
Figure 4: Evolution des contraintes dans le métal pendant l'oxydation à 500°C sous air sec et au cours du refroidissement



Dans l'air humide, les résultats montrent qu'à 500°C les contraintes dans l'alliage Zy-4 restent très faibles (-30 +/- 20 MPa) et ne varient pas au cours du test d'oxydation de 120 h.

**Hydrogène** : 36 +/- 8 ppm dans le zircaloy-4 oxydé sous air humide et 23 +/- 5 sous air sec.

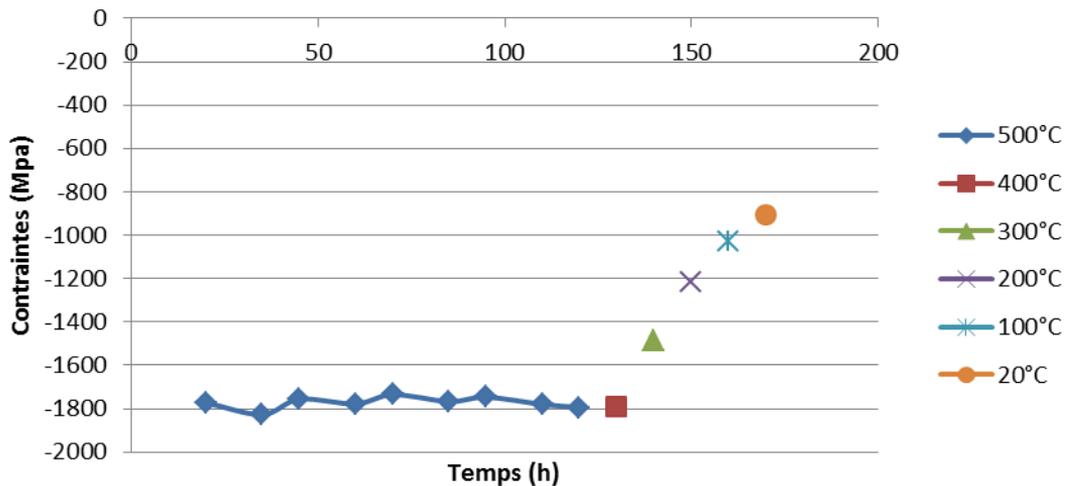
Figure 5: Evolution des contraintes dans le métal pendant l'oxydation à 500°C sous air humide et au cours du refroidissement



A 500°C, pas d'influence attendue des propriétés mécaniques du Zy-4 sur l'adhérence de la zircone.

# Détermination des contraintes dans la Zircone

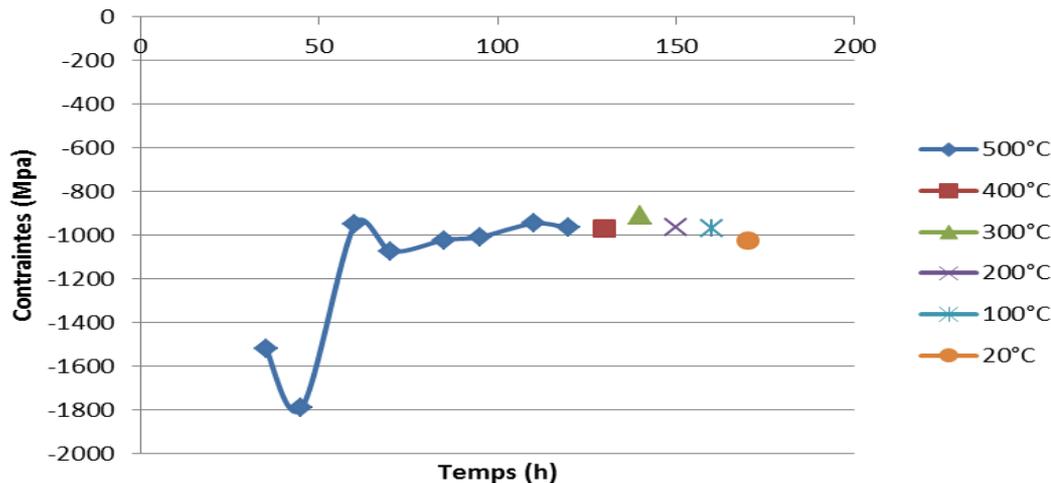
Figure 6: Evolution des contraintes dans l'oxyde m-ZrO<sub>2</sub> pendant l'oxydation à 500°C sous air sec et au cours du refroidissement



Sous air sec la relaxation des contraintes est uniquement observée au cours du refroidissement.

Sous air humide le faible niveau de contrainte enregistré après 40 heures d'oxydation est dû à un phénomène de relaxation (formation de fissures parallèlement à l'interface oxyde/gaz).

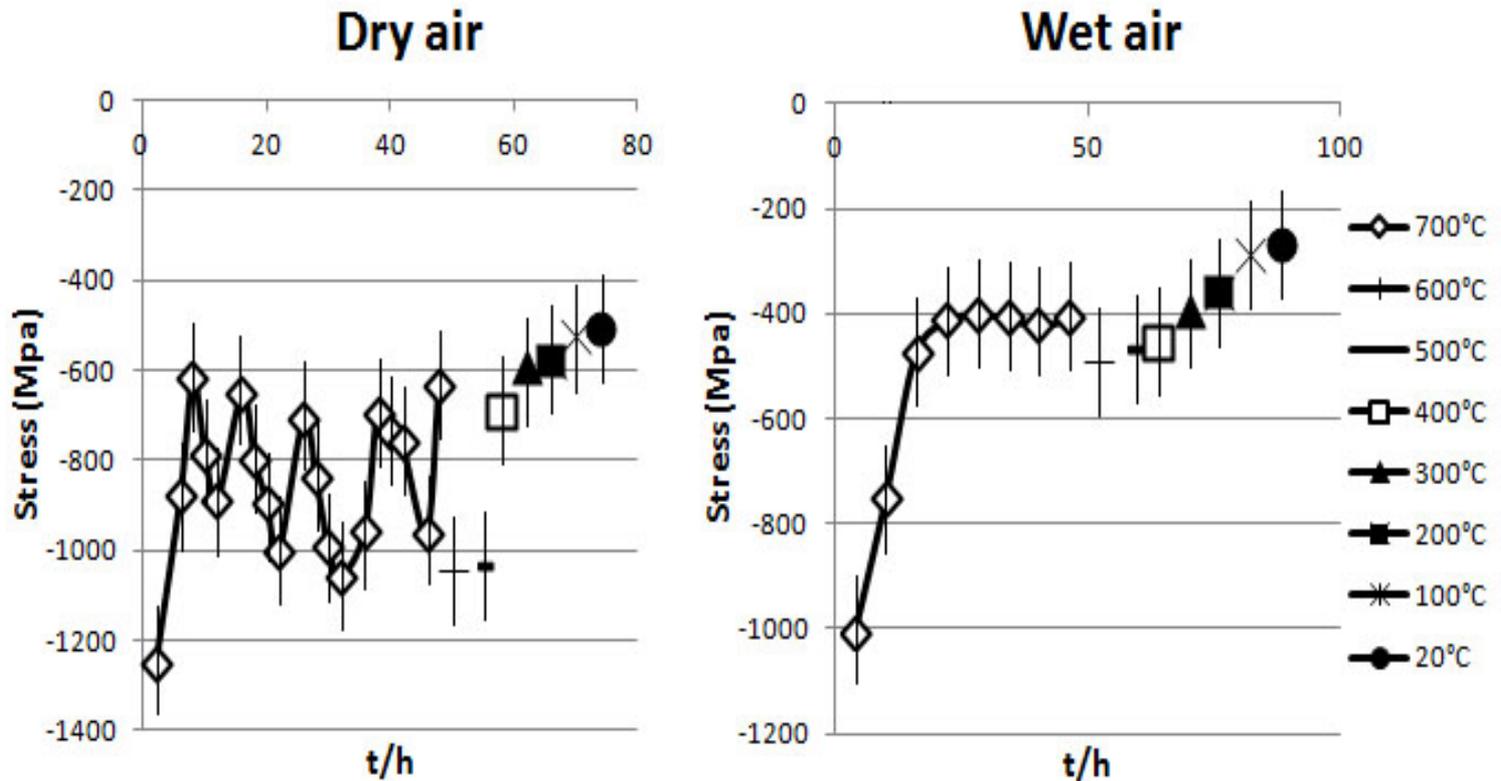
Figure 7: Evolution des contraintes dans l'oxyde m-ZrO<sub>2</sub> pendant l'oxydation à 500°C sous air humide et au cours du refroidissement



Pendant le refroidissement, les contraintes de compression restent proche de -1000 +/- 200 MPa. Cela indique que les contraintes ne sont pas relaxées pendant le refroidissement car elles ont déjà été relaxées à 500°C au cours de l'oxydation sous air humide.

Les contraintes résiduelles sont finalement les mêmes. D'où la nécessité de faire les déterminations des contraintes *in situ*.

# Détermination des contraintes dans la Zircone à 700°C



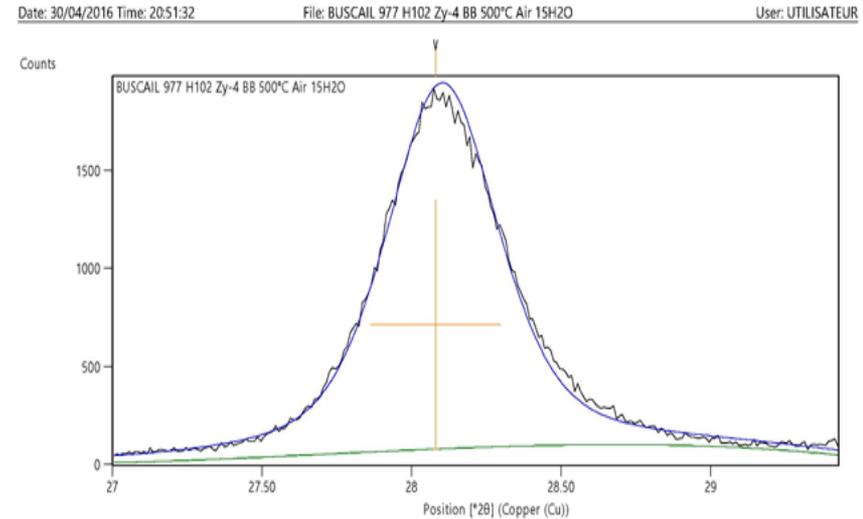
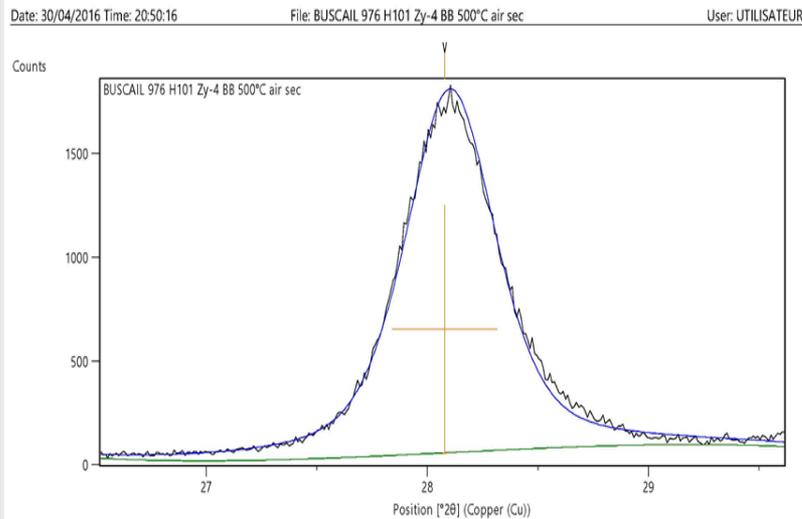
**FIGURE 8 .** *In situ* growth stress determined in the m-ZrO<sub>2</sub> scale in dry and wet air at 700 °C and during cooling to room temperature. R. Rolland, H. Buscaïl et al. *Oxidation of Metals*, 87 (2017) 491-500.



**Question :**

La vapeur d'eau a-t-elle une influence sur les propriétés mécaniques de la couche de zircone en modifiant la taille des grains ?

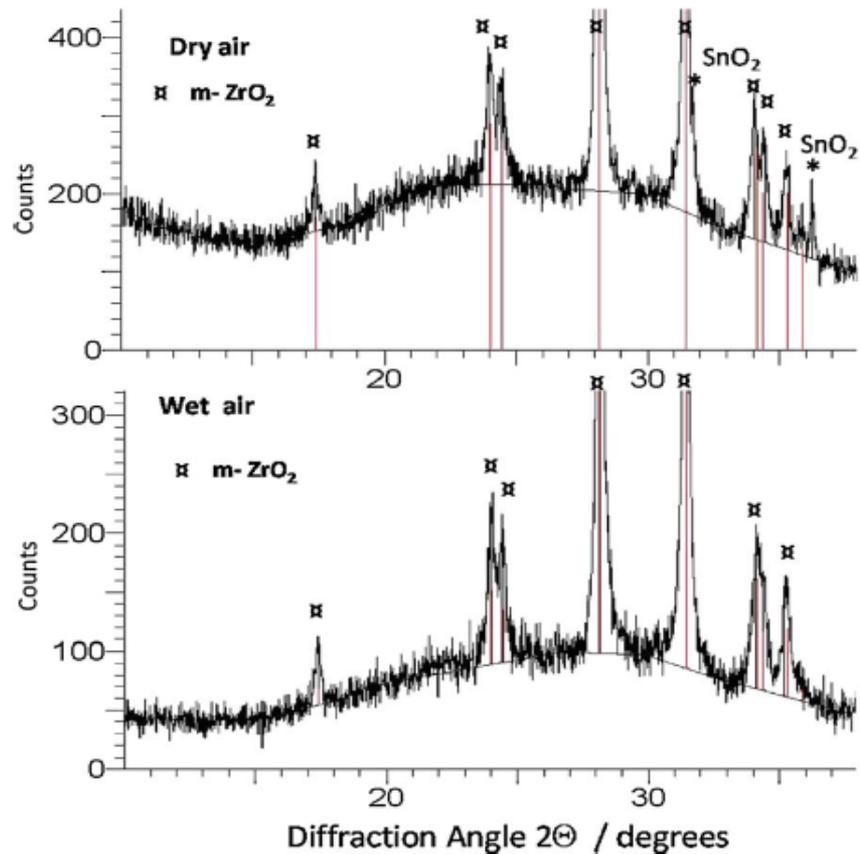
# Effets de la vapeur d'eau sur la taille des grains de zircon à 500 °C



**Figures 8 et 9** : mesures de la largeur des pics à mi-hauteur (FWHM) obtenues à partir de l'affinement du profil de pics de diffraction de la zircon monoclinique  $m\text{-ZrO}_2$ . Sous air sec, la détermination du diamètre de grains de zircon donne une valeur de **(16 +/- 1 nm)** alors que sous air humide la taille des grains est de **(18 +/- 1 nm)**.

La présence de vapeur d'eau provoque une **légère augmentation** de la taille des grains à 500°C. Les tests effectués *in situ* à 700°C montrent une augmentation plus nette de la taille des grains sous air humide (23 +/- 1 nm au lieu de 19 +/- 1 nm sous air sec).

**La vapeur d'eau a tendance à faire croître la taille (diamètre) des grains de la zircon.**



**Figure 10** : Diffractogrammes RX obtenus sur les couches réduites en poudre après oxydation sous air sec et sous air humide (Cu-Kα1 = 0.154 nm). [2] H. Buscail et al. *Corrosion Science* 34 (2018) 38-48.

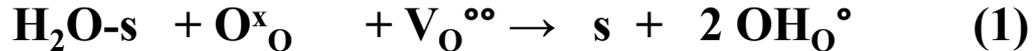
La vapeur d'eau conduit à l'absence de SnO<sub>2</sub> dans la couche de zirconie. Selon la littérature [3], la croissance des grains de zirconie est facilitée.

[3] P. Barberis, Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400 °C autoclave tests, *J. Nucl. Mater.* 226 (1995) 34-43.

# DISCUSSION

**Lors de l'étape pré-transitoire :**

La vapeur d'eau peut **modifier la stœchiométrie** de la zircone en raison de l'annihilation des lacunes anioniques selon l'équation (1).



s représente un site d'adsorption ;  $\text{O}^{\times}\text{O}$  est un ion oxyde en position normale dans le réseau cristallin,  $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$  est une lacune d'oxygène doublement ionisée ;  $\text{OH}_{\text{O}}^{\circ}$  est un ion hydroxyde en substitution de l'ion oxyde.

Un oxyde plus stœchiométrique conduit à un grossissement des grains. La disparition de  $\text{SnO}_2$  peut aussi y contribuer. La couche est alors plus fragile.

Tout ceci conduit à une fissuration plus précoce de la couche d'oxyde le long de l'interface zircone/Zy-4 et à la relaxation des contraintes qui est observée à  $500^{\circ}\text{C}$  à 40h.

# CONCLUSIONS

## Contraintes de croissance

La détermination *in situ* des contraintes de croissance dans la couche d'oxyde a montré que les **contraintes** de compression sont **plus grandes** lors de l'oxydation sous **air sec** par rapport à l'oxydation sous air humide à 500°C.

Dans l'air humide, les faibles contraintes de croissance peuvent être expliquées par la **relaxation des contraintes après le processus de pré-transition** en raison de l'effet de la vapeur d'eau sur les **propriétés mécaniques de l'oxyde** conduisant à une **fissuration plus précoce de la couche parallèlement à l'interface**.

## Contraintes résiduelles

Après oxydation sous **air sec**, les contraintes de compression diminuent nettement au cours du refroidissement ; à partir -1800 +/- 200 MPa pour atteindre -900 +/- 200 MPa à la température ambiante. Ceci indique qu'un processus de **relaxation** a lieu **au cours du refroidissement** dans la couche de zircone. Après oxydation **sous air humide**, les contraintes de compression restent proche de -1000 +/- 200 MPa, même après refroidissement. Cela indique les contraintes dans la couche d'oxyde ont **déjà été relaxées à 500°C** et ne sont pas suffisamment élevées pour induire une relaxation supplémentaire des contraintes pendant le refroidissement.

**Référence** : Stress determination by in situ X-ray diffraction – Influence of water vapour on the Zircaloy-4 oxidation at high temperature, H. Buscail, R. Rolland, C. Issartel, S. Perrier, L. Latur-Romain. *Corrosion Science* 134 (2018) 38–48

## REMERCIEMENTS

Le projet DENOPI est un travail financé par le gouvernement Français dans le cadre des « investissements pour le futur » référencé ANR-11-RSNR-0006.



# Effets de la vapeur d'eau sur la morphologie et la composition chimique de $ZrO_{2-x}$ .

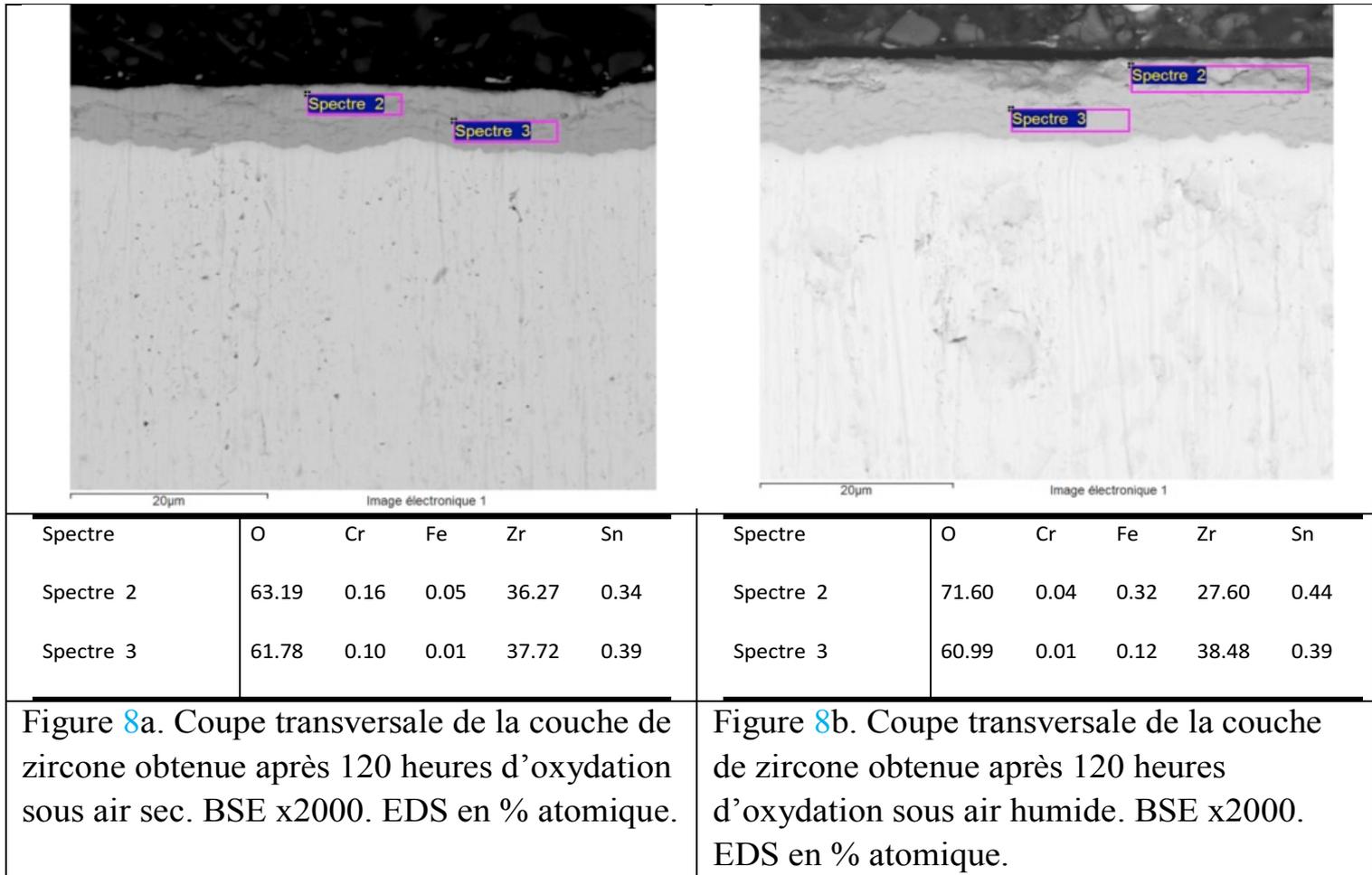


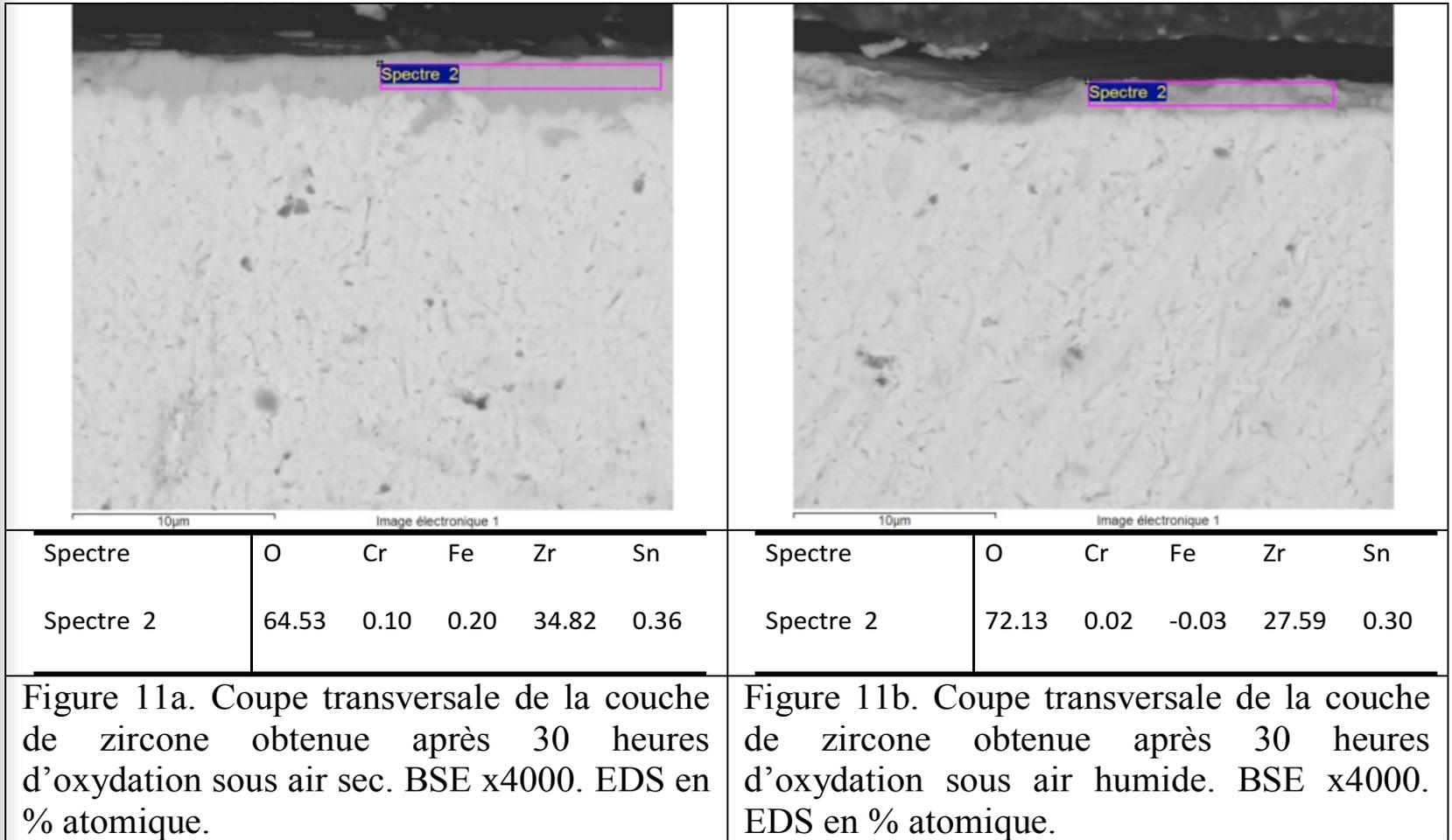
Figure 8a. Coupe transversale de la couche de zircone obtenue après 120 heures d'oxydation sous air sec. BSE x2000. EDS en % atomique.

Figure 8b. Coupe transversale de la couche de zircone obtenue après 120 heures d'oxydation sous air humide. BSE x2000. EDS en % atomique.

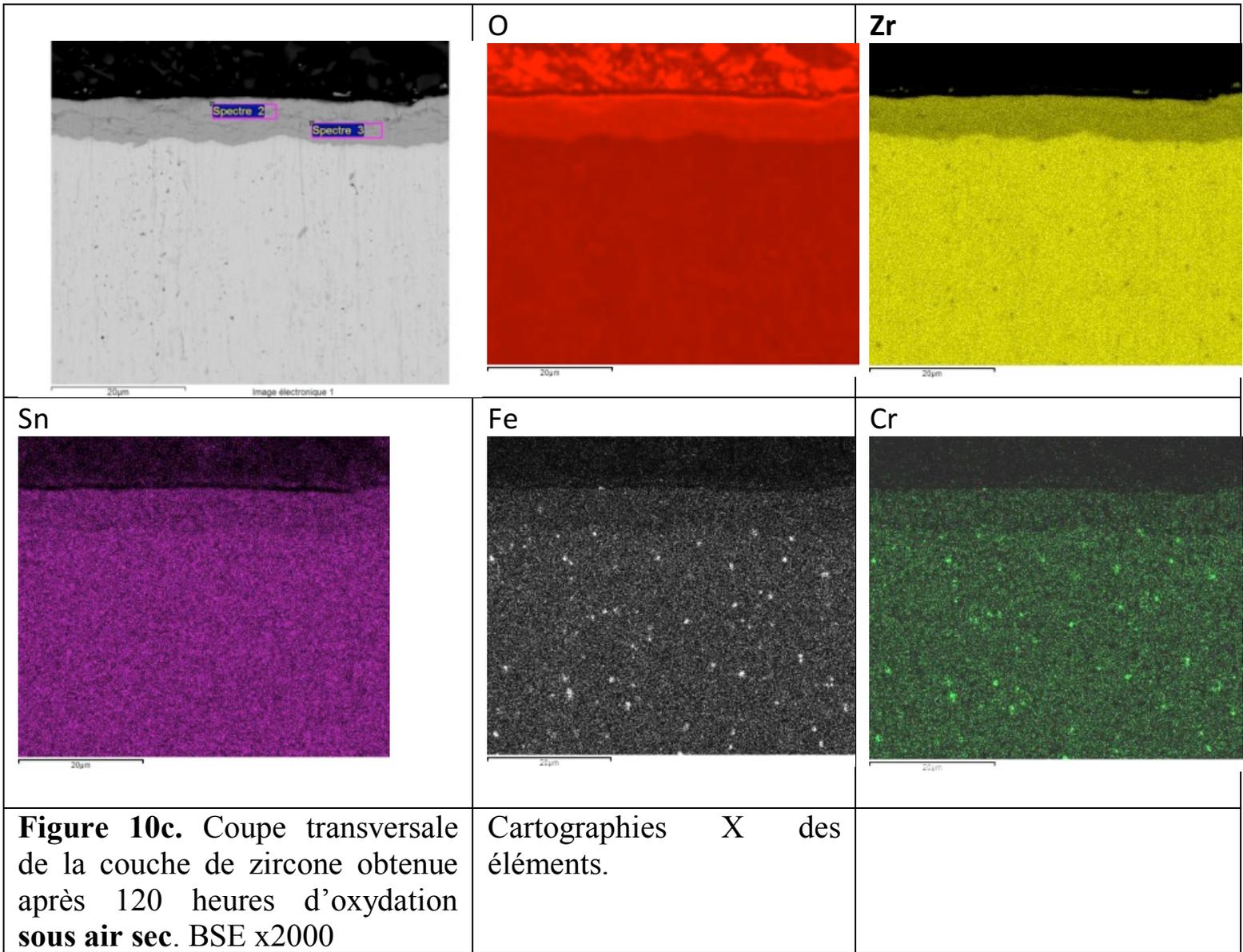
Après oxydation sous air humide, la **couche externe** de  $ZrO_2$  est **très riche en oxygène**. Ceci peut être dû à son **décollement après 40h d'oxydation**, ce qui correspond à la relaxation des contraintes et la transition cinétique.

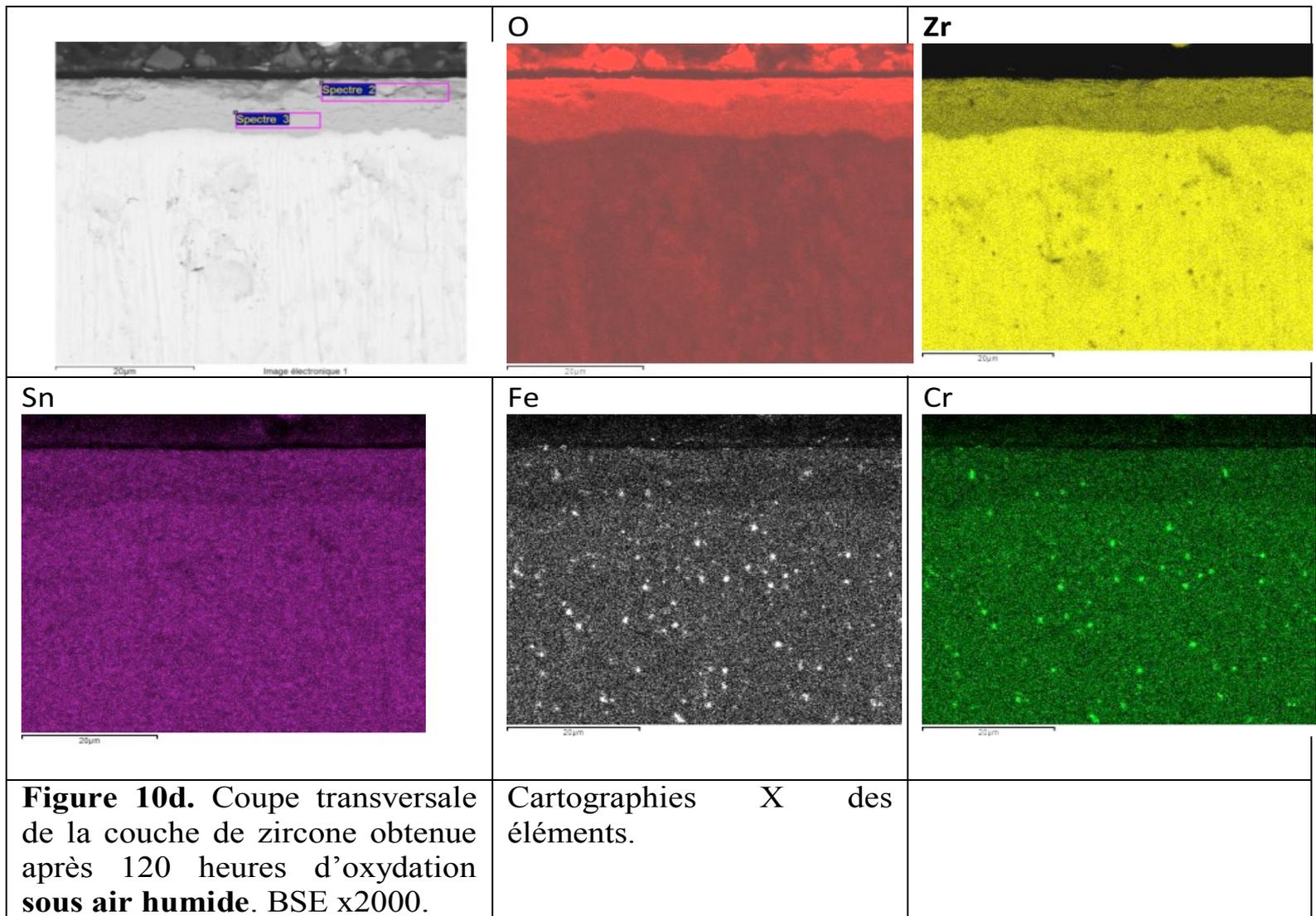
**Question : la molécule  $H_2O$  agit-elle sur les propriétés de l'oxyde pendant l'étape pré-transitoire ?**

# Effets de la vapeur d'eau sur la morphologie et la composition chimique de la zircone, après 30 heures d'oxydation (avant la transition cinétique).

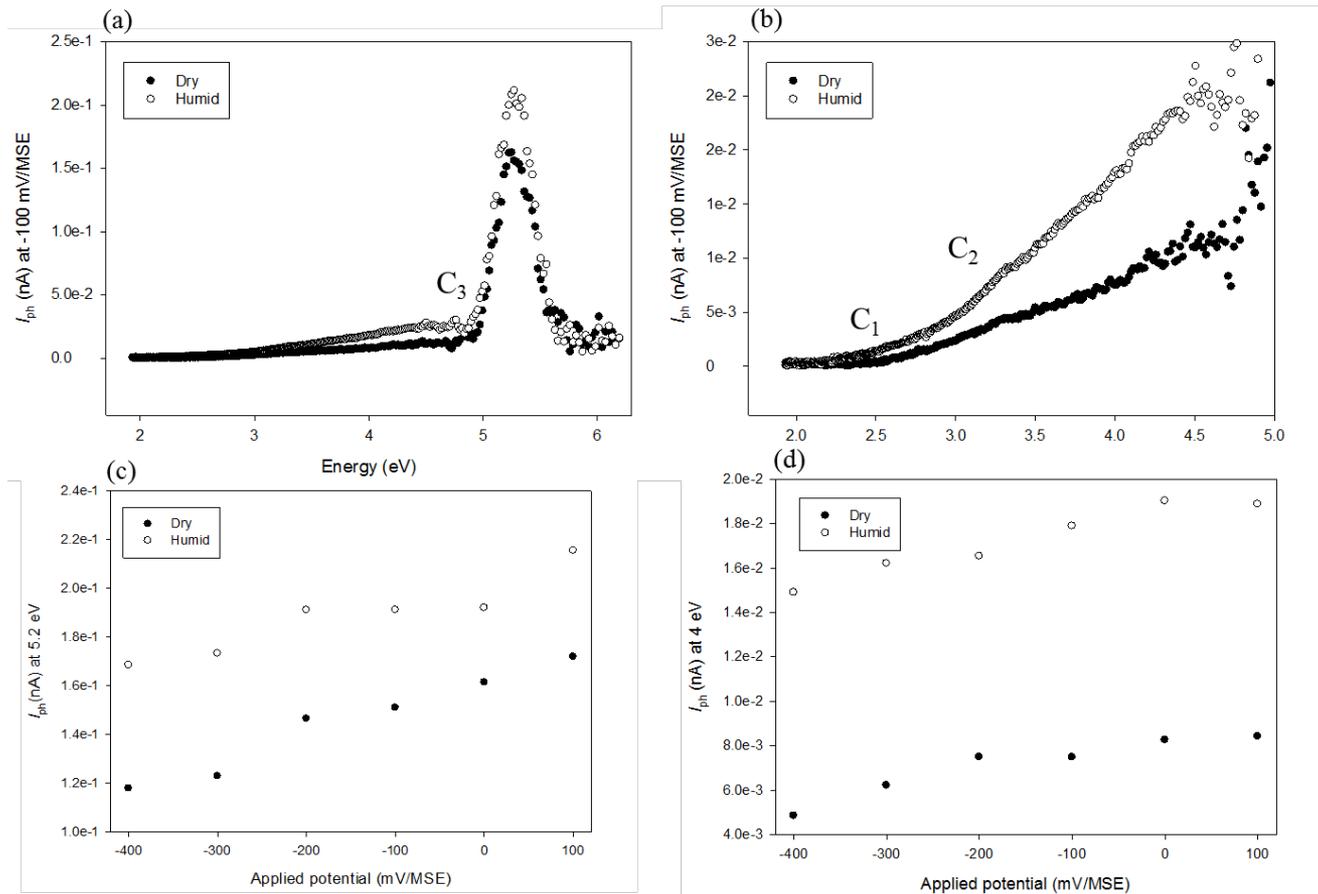


Après 30 heures d'oxydation à 500°C, il y a **relativement plus d'oxygène** dans la couche formée sous oxygène humide. Cela confirme que **H<sub>2</sub>O peut combler** un certain nombre de lacunes anioniques lors de l'étape pré-transitoire.





Les particules de phases secondaires (SPPs) contenant le fer et chrome sont encore bien présentes dans la couche d'oxyde. Il semble que la vapeur d'eau empêche en partie la dissolution des particules de phases secondaires dans la couche de zircone.



**Fig. 11.** a) and b) Comparison of photocurrent ( $I_{ph}$ ) versus incident light energy ( $E$ ) recorded at - 100 mV/MSE of zircaloy-4 oxidized in dry or humid air. Photocurrent vs. applied potential c) at 5.2 eV for zirconia (maximum photocurrent of zirconia recorded at 5.2 eV) and d) at 4eV for chromia (maximum photocurrent of chromia recorded at 4 eV) grown on zircaloy-4 in dry or humid air at 500 °C for 1 hr.

Les particules de phases secondaires (SPPs) contiennent le fer et le chrome. Le fer et le chrome sont plus oxydés en présence de vapeur d'eau.