

MEB ET MICROANALYSE APPLIQUÉS À L'ÉTUDE DE L'OXYDATION DES GAINES EN ALLIAGE DE ZIRCONIUM

Christian DURIEZ, IRSN/PSN-RES/SEREX/LE2M
christian.duriez@irsn.fr

Sommaire

- Quelques éléments de contexte
- Microstructure de l'oxyde, phases → MEB-FEG, EBSD
- Répartition des éléments d'addition, dosage de l'oxygène dissous → EPMA

Le Service d'Etudes et de Recherches EXpérimentales (SEREX) de PSN-RES

31 ingénieurs-chercheurs, 19 techniciens, ~12 non permanents, budget ~3.1 M€/an (hors CABRI).



Etudes de thermohydraulique :

- Refroidissement lit de débris
- Refroidissement assemblage
- Dénoyage piscine, ...



Etudes matériaux (~10 personnes) :

- **Comportement des gaines Zircaloy à HT**
- Fatigue des aciers (circuit primaire, cuve)



- Chimie/transport des produits de fission
- Chimie/vieillissement sous irradiation



- Vieillissement des bétons
- Filtration des aérosols

Contexte : le matériau étudié

Gaines du combustible nucléaire des Réacteur à Eau sous Pression (REP)

Tubes 9.5 mm de diamètre, 0.57 mm d'épaisseur, en alliages base zirconium
~ 200 km de tube dans un REP 1300 mW

Compositions massique (en %)

Alliage	Sn	Nb	Fe	Cr	O
Zircaloy-4	1.3	/	0.21	0.10	0.12
M5_{FRAMATOME}	/	1	0.03	/	0.12
Opt-Zirlo	0.7	1	0.12	/	0.1

État
neuf

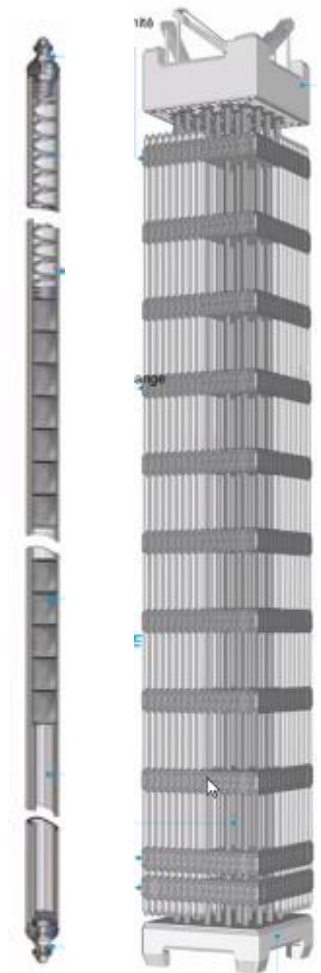


Etats oxydés à basse T (425°C)

Zy-4



M5



Contexte : Comportement du matériau de gainage combustible en situations accidentelles

Accidents (APRP, dénoyage piscine, ...) → Sollicitation thermique : $\sim 700 - 1500^{\circ}\text{C}$

→ Sollicitation chimique : atmosphère oxydante (vapeur d'eau, air, ...)

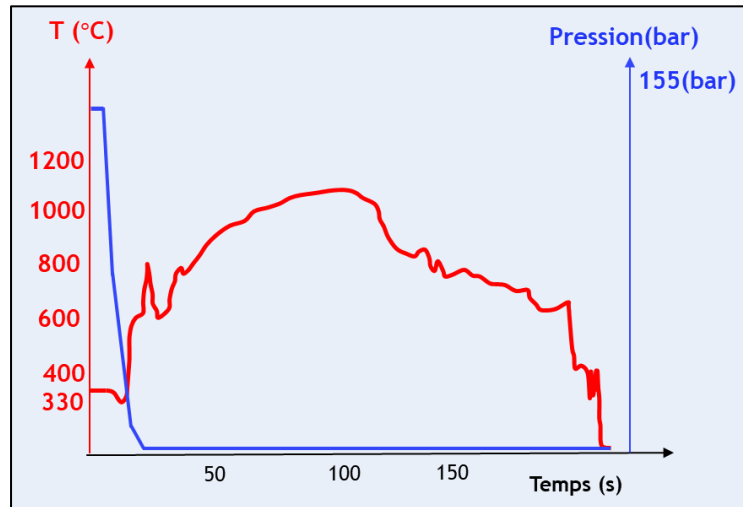
→ Sollicitation mécanique : pression interne : qq dizaines de bar



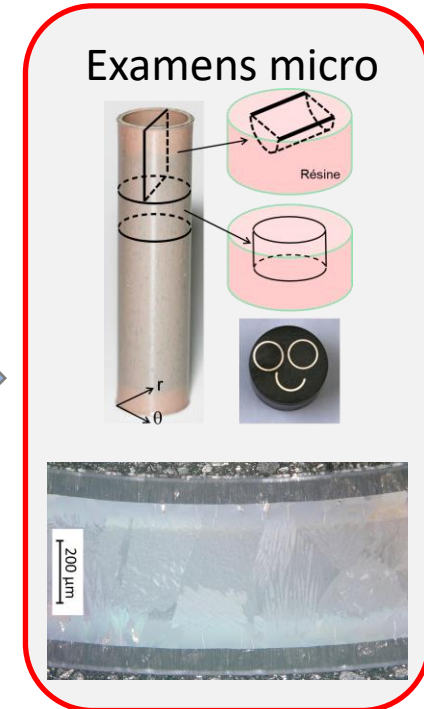
Avant



Scénario APRP = une brèche
sur le circuit primaire

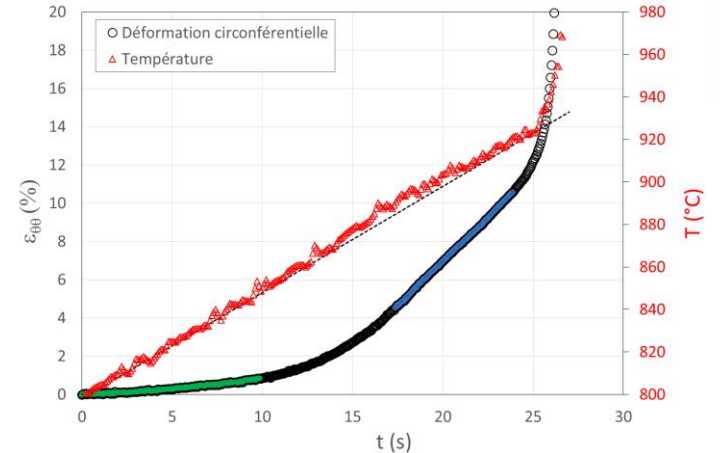
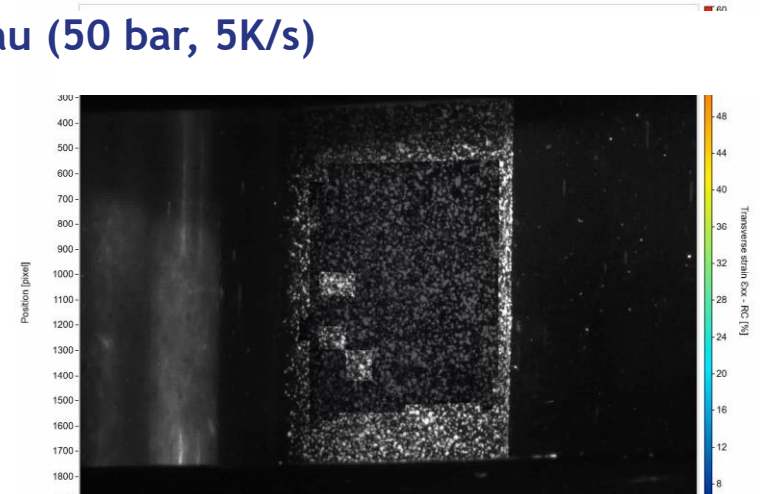
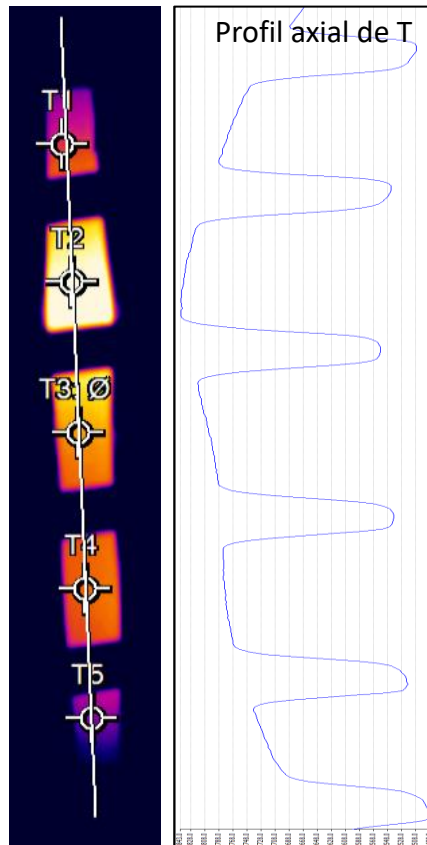
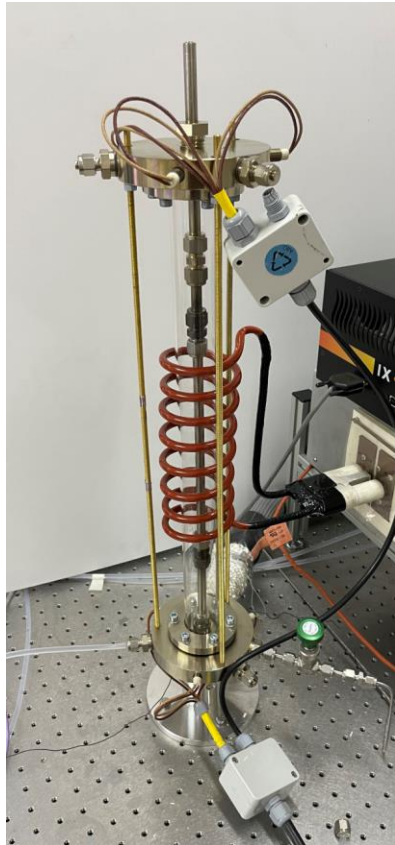


Après

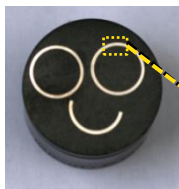
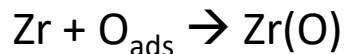
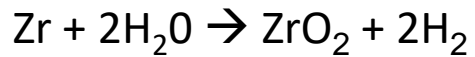


Exemple d'essai à haute température :

Ballonnement/éclatement et oxydation en vapeur d'eau (50 bar, 5K/s)



Processus d'oxydation :



Etat de la gaine après oxydation à HT (1200 °C)

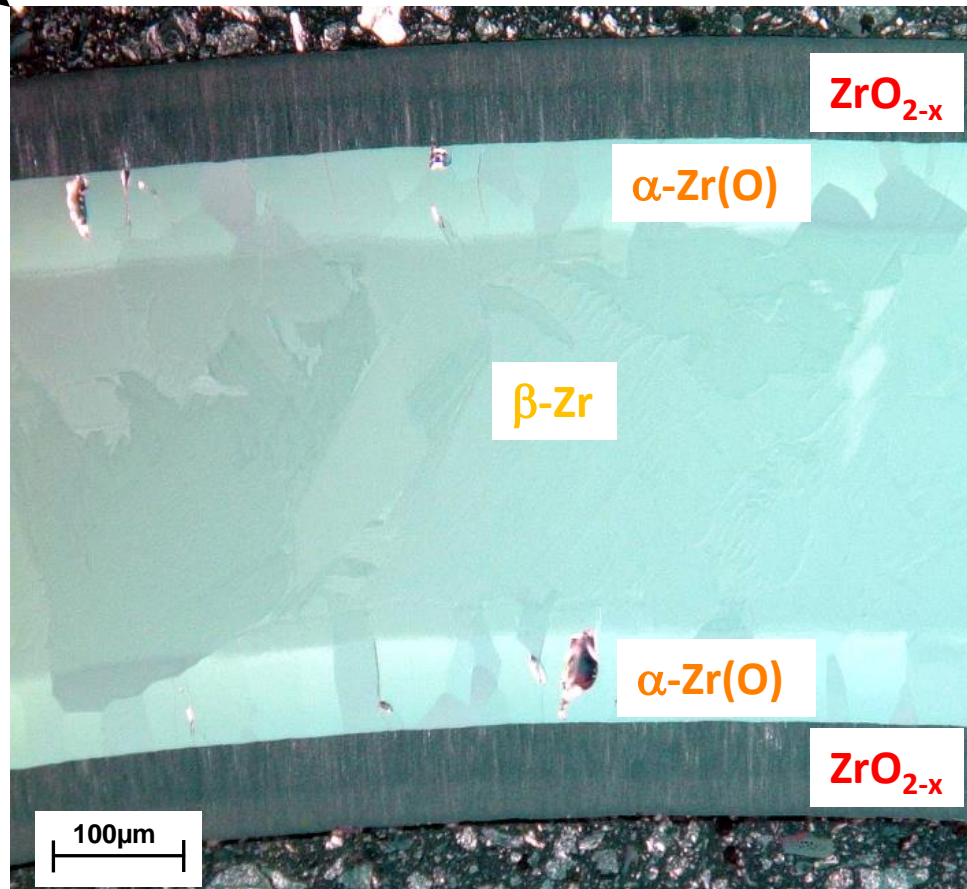
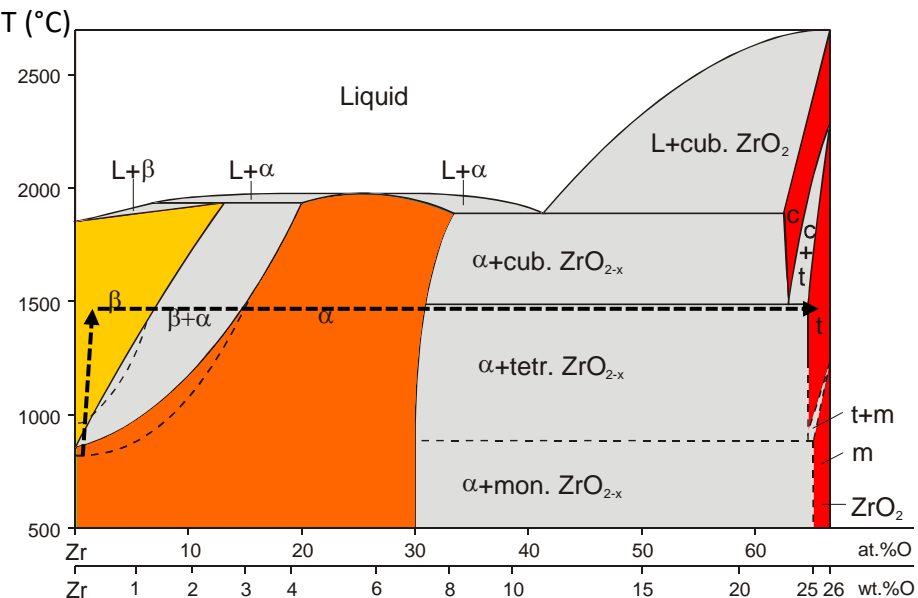


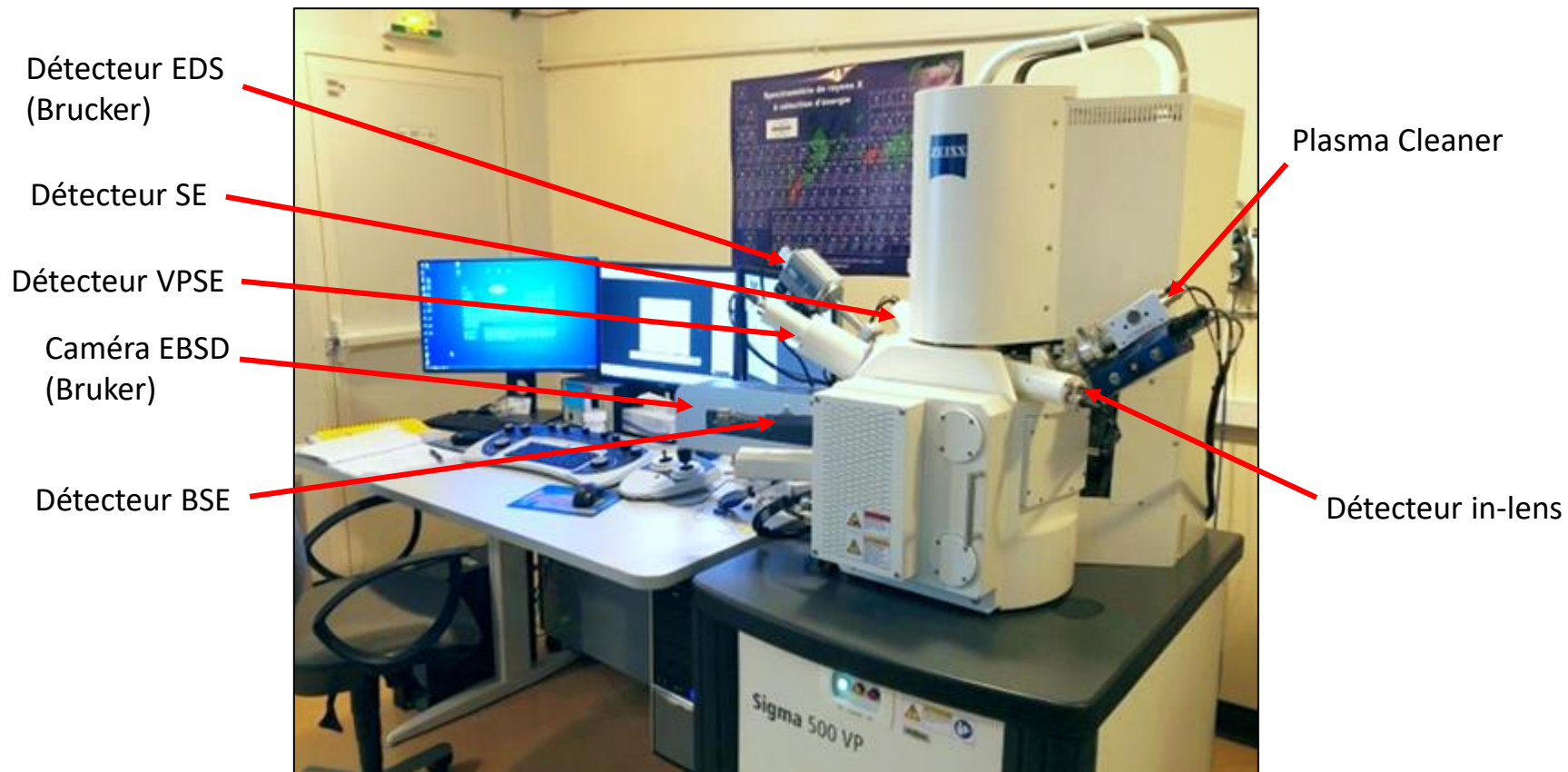
Diagramme de phase Zirconium - Oxygène



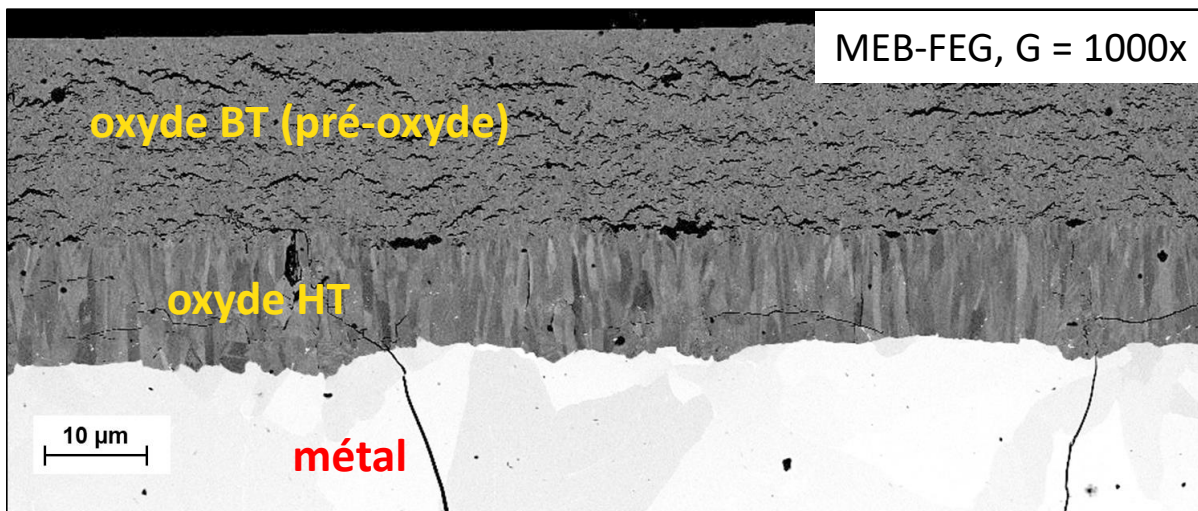
Examens côté oxyde

MEB-FEG Zeiss Sigma 500 VP équipé EDS et EBSD

Acheté en 2017



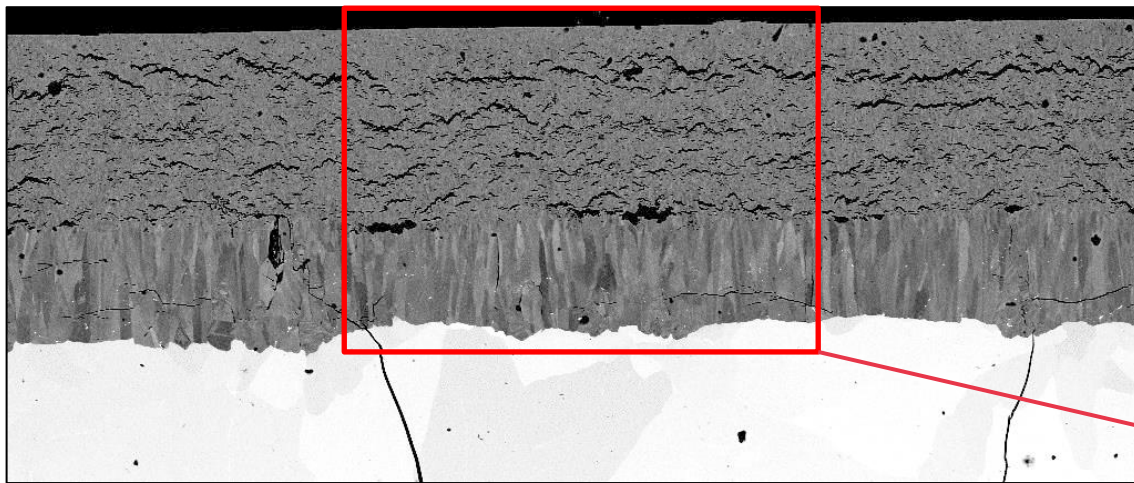
Couche de zircone après oxydation 250 j à 425 °C sous O₂, puis 60 min à 1000 °C sous H₂O_{vap}



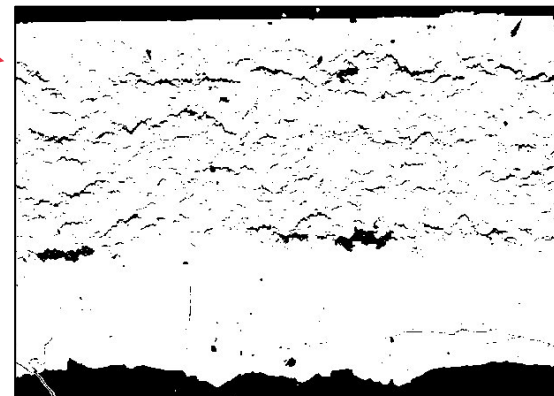
Le MEB permet d'identifier :

- Le pré-oxyde formé à basse température, qui est fissuré et organisé en strates.
- L'oxyde formé à haute température, qui est dense et composé de « gros » grains colonnaires.

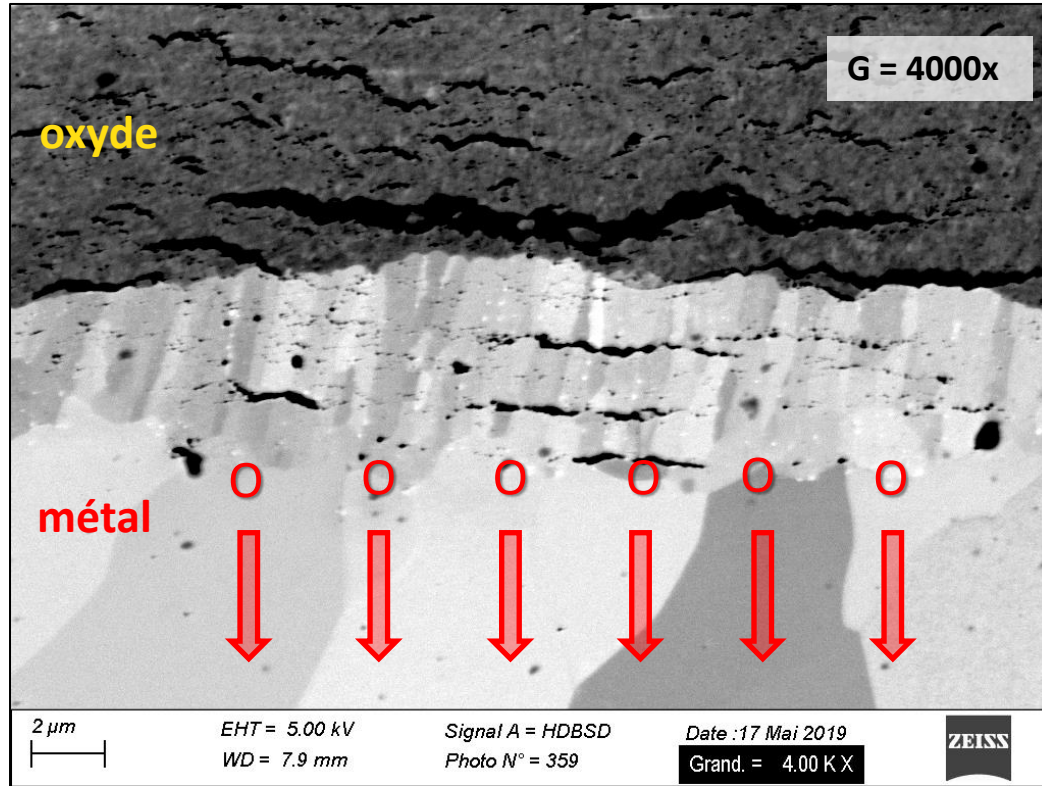
Observation des couches d'oxyde à faible grossissement



Très bon contraste sur les pores/fissures avec le MEB
→ Détermination du taux de porosité des couches d'oxyde



Mise en évidence de la récession de la couche de pré-oxyde après essai à HT sous vapeur d'eau (15 min à 1000 °C)



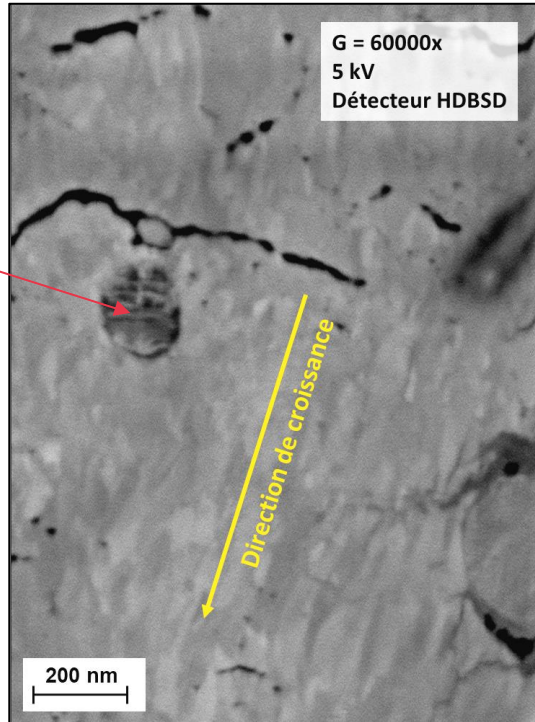
Couche de pré-oxyde formée à 360°C sous autoclave

La couche de pré-oxyde a été localement réduite (au sens chimique) par diffusion d'oxygène dans le métal.

S. Guilbert-Banti et al., "Effect of pre-oxide on Zircaloy-4 high temperature steam oxidation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 548, 2021.

Evolution de la microstructure du pré-oxyde BT au cours d'un chauffage à 850 °C

État initial (425°C)

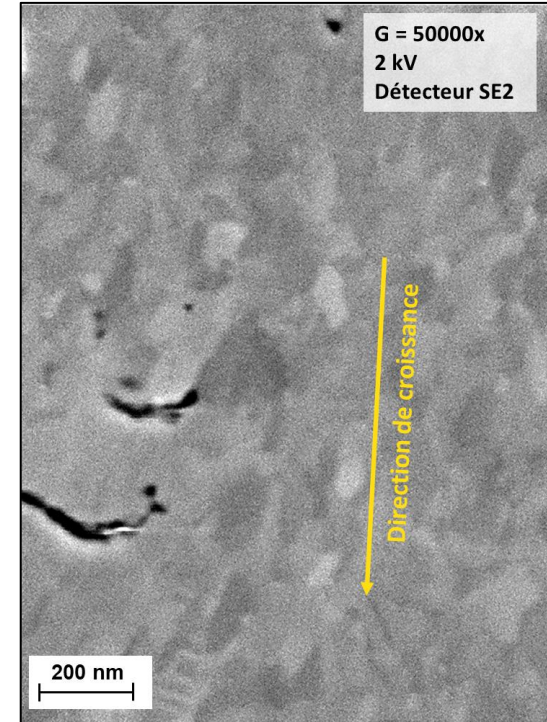


→ L'oxydation à 425 °C induit la formation de petits grains colonnaires allongés dans la direction de croissance (diamètre qq 10 nm, longueur qq 100 nm).

Essai d'oxydation
à 850°C

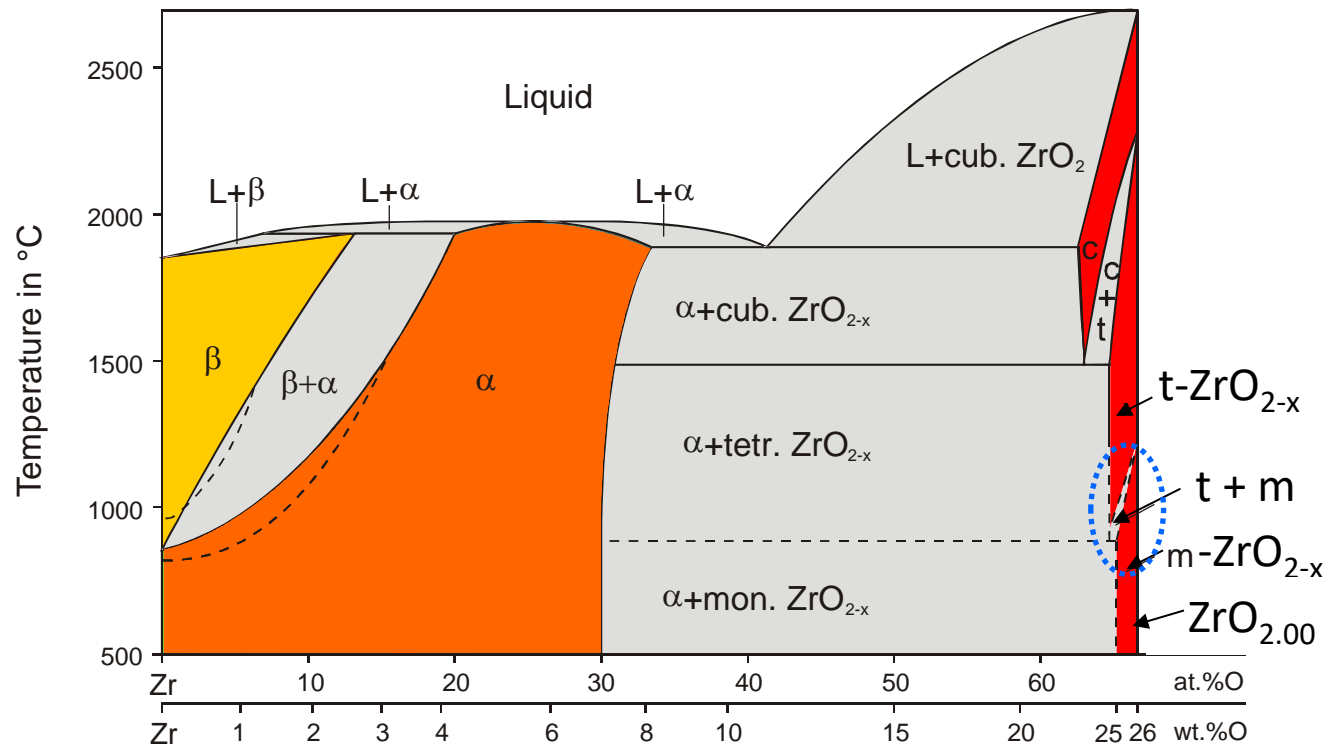


Après 120 min à 850°C



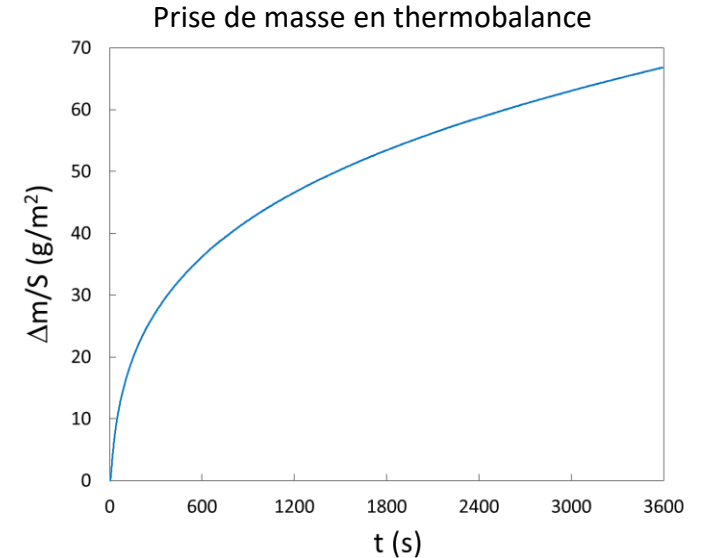
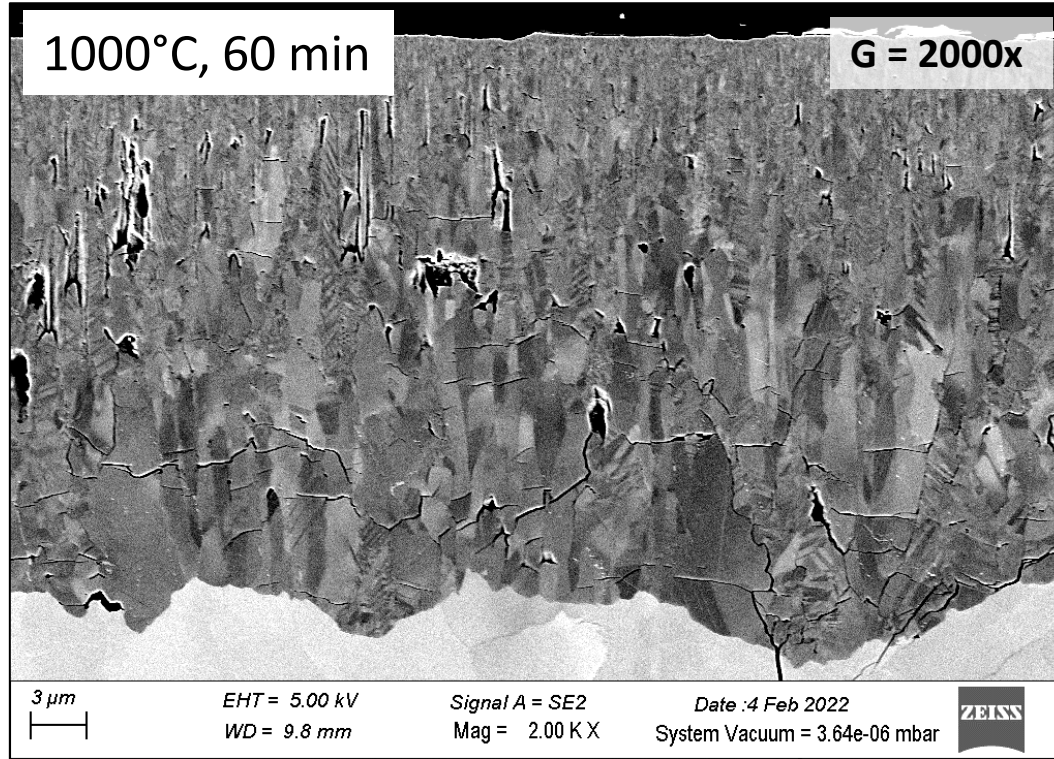
→ La recristallisation pendant le chauffage à HT conduit à des grains équiaxes.
→ Densification ?

Examens de l'oxyde HT



Dans le domaine de température d'intérêt, coexistence de deux variétés allotropiques de la zircone : la zircone monoclinique et la zircone tétragonale, aux propriétés de diffusion très différentes.

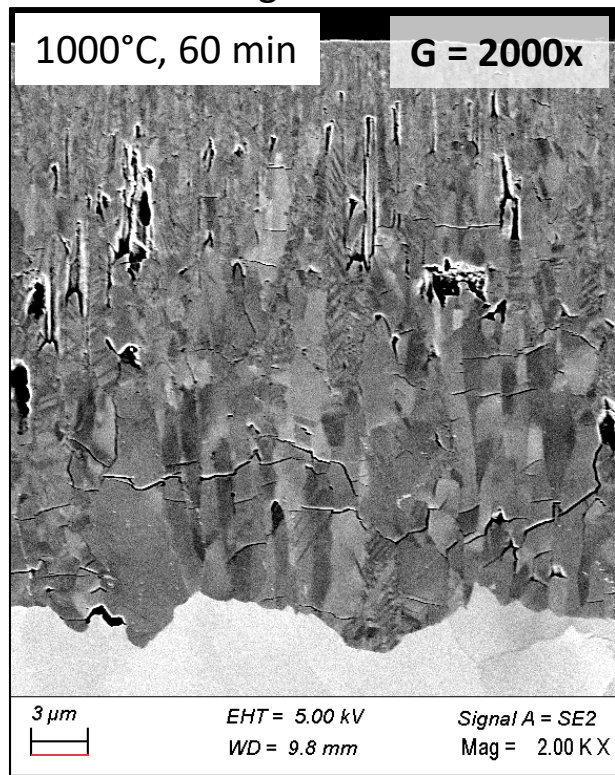
Examens de l'oxyde HT au MEB



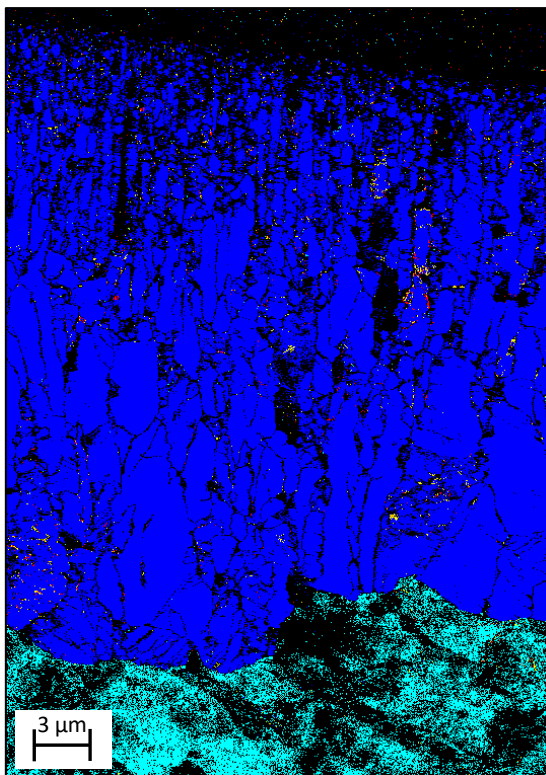
- L'évolution de la taille de grain dans l'épaisseur est cohérente avec l'évolution de la vitesse d'oxydation
- Présence de macles dans certains grains colonnaires.

Examens EBSD de l'oxyde HT

Image SE

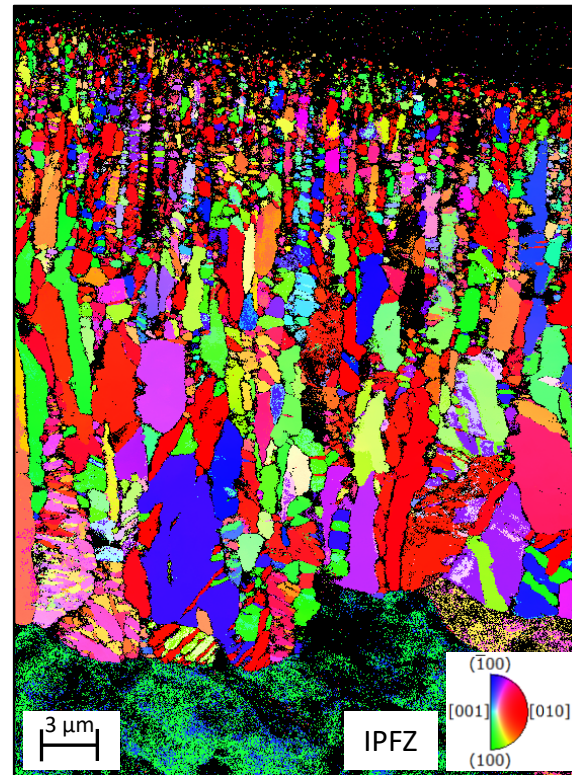


Carto EBSD : phases



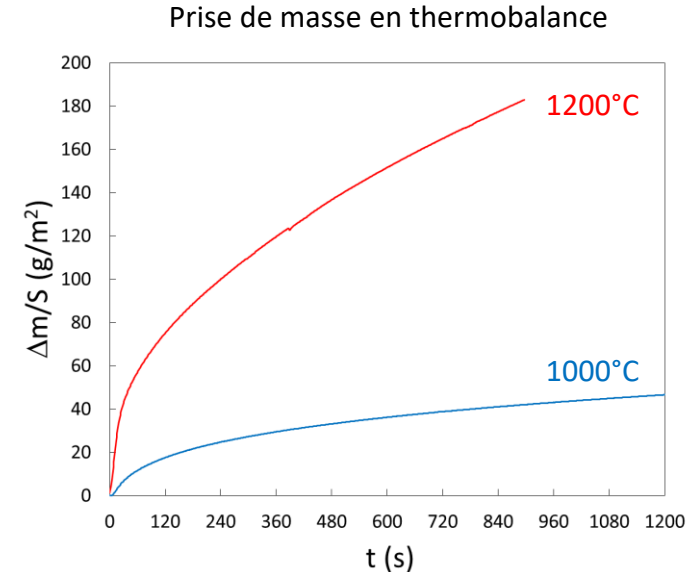
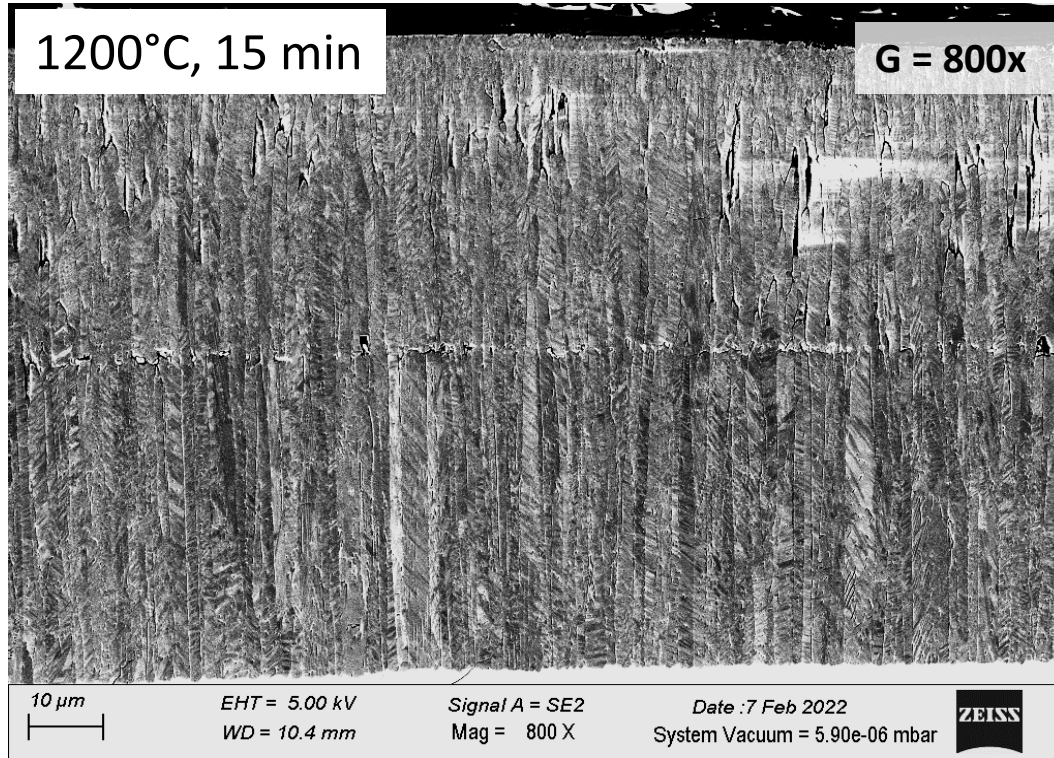
Une seule phase dans l'oxyde : m-ZrO₂

Figures de pôles inverses



Le maillage s'explique par la transfo de phase martensitique t-ZrO₂ → m-ZrO₂ au refroidissement.

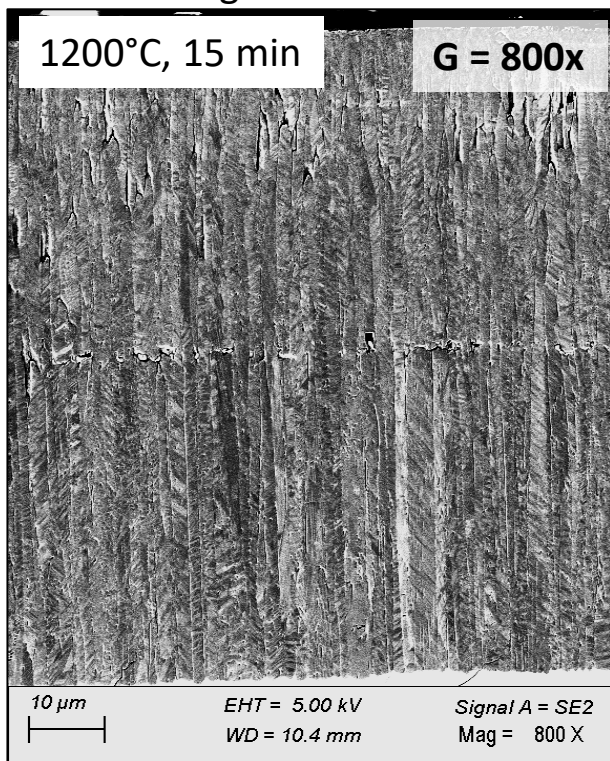
Examens de l'oxyde HT au MEB



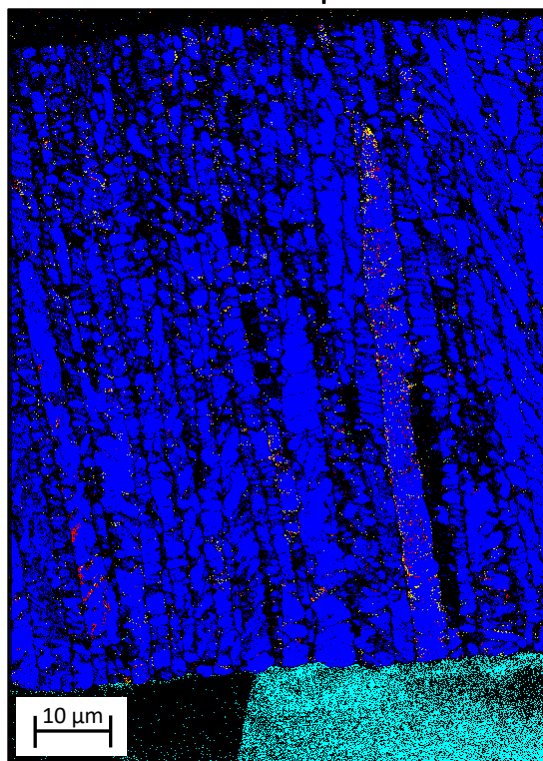
- L'évolution de la taille de grain dans l'épaisseur est cohérente avec l'évolution de la vitesse d'oxydation
- Présence de macles dans tous les grains colonnaires.

Examens EBSD de l'oxyde HT

Image SE

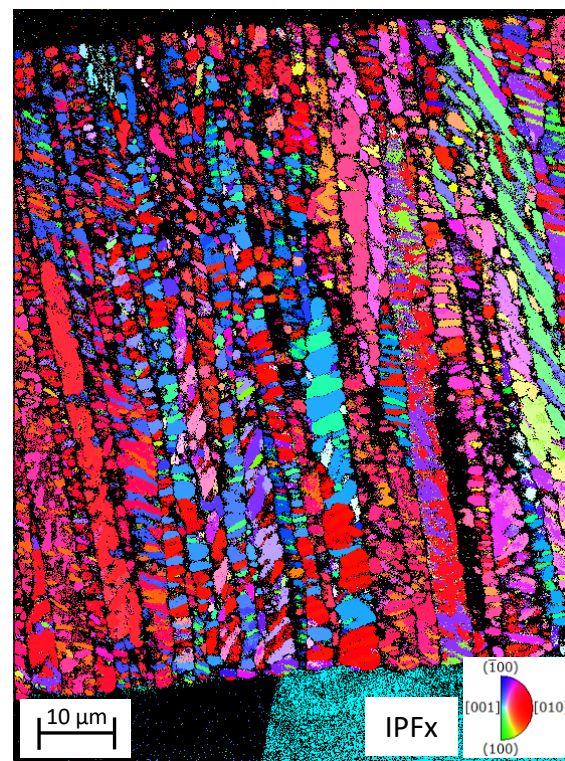


Carto EBSD : phases



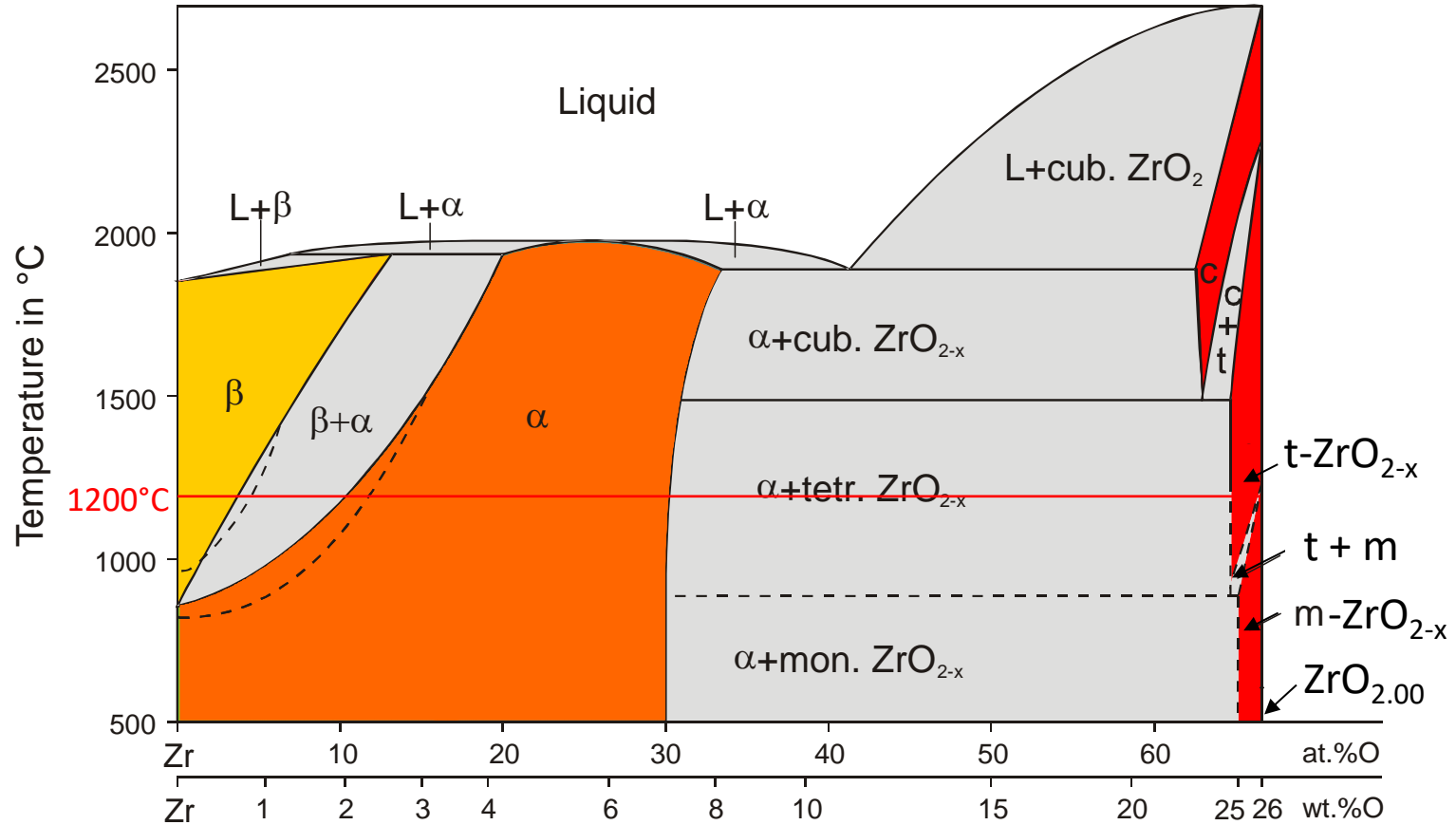
Phase m-ZrO₂ fortement majoritaire
Peut-être qq traces de t-ZrO₂

Carto EBSD : orientations

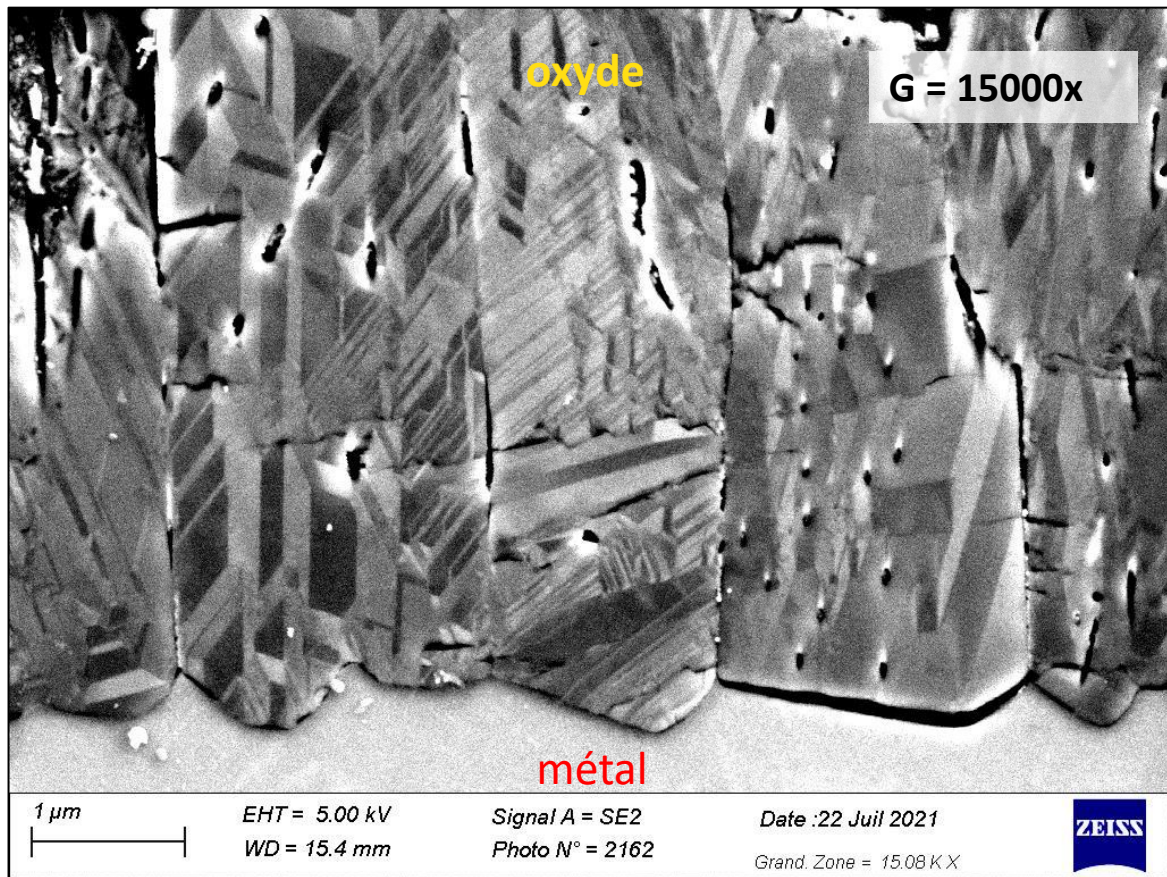


Le maillage s'explique par la transfo de phase martensitique t-ZrO₂ → m-ZrO₂ au refroidissement.

Diagramme de phase Zirconium - Oxygène



Couche de zircone sur alliage Zircaloy-4 formée à 1200 °C sous H₂O_{vap}



Très nombreux sous-grains dans les grains colonnaires.

La transfo de phase $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ est associée à une augmentation de volume de ~4% \Rightarrow microfissuration intra et inter-granulaire.*

* T. Ors et al. "Huge local elastic strains in bulk nanostructured pure zirconia materials," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 806, 2021.

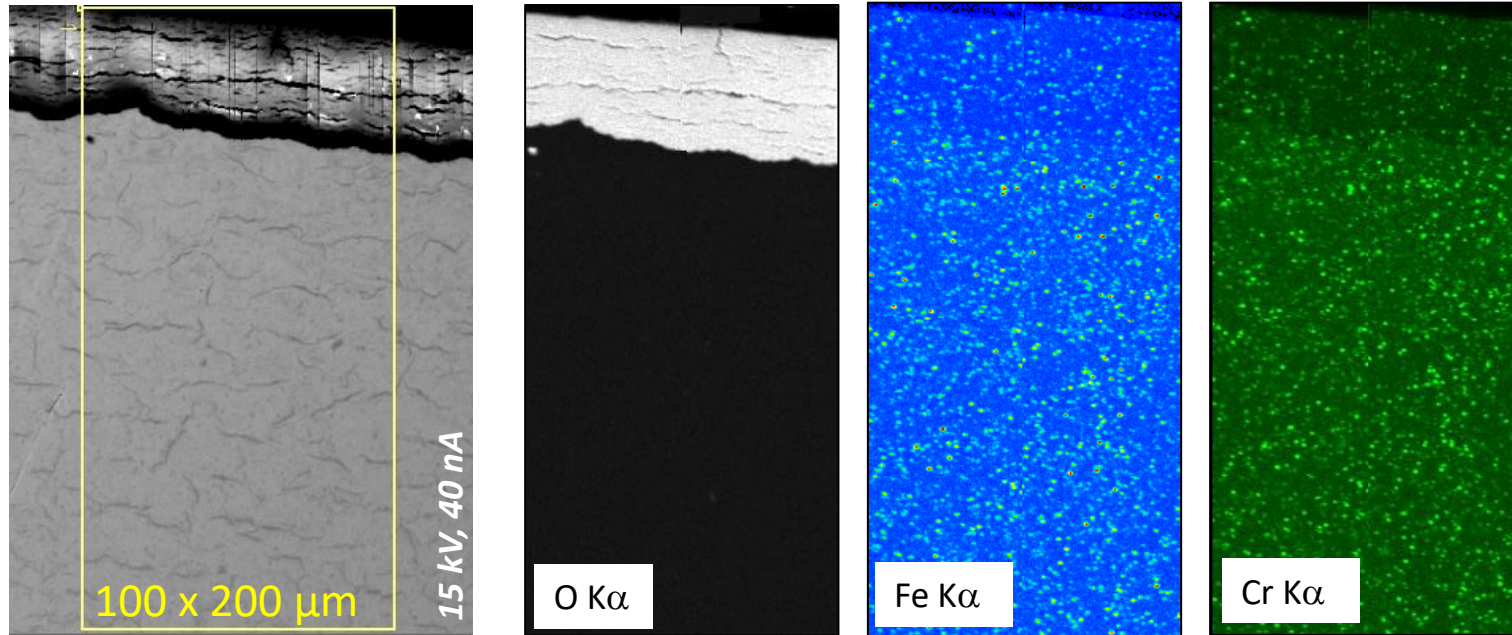
Examens EPMA

Sonde CAMECA SX 100, 5 spectros, bien équipée pour les éléments légers



Spectro	1	2	3	4	5
Cristaux	PC1 large PC3 large	LiF large PET large	LiF large PET large	LiF PET TAP PC3	TAP PC2 large
Compteur	BP	HP	HP	BP	BP
Course	normale	normale	normale	normale	étendue

Cartographies EPMA d'une gaine Zy-4 après pré-oxydation à 425 °C pendant 241 j



- Pas d'oxygène supplémentaire dans le métal
- La distribution du fer et du chrome, sous forme de précipités de phase de lave $Zr(Fe,Cr)_2$ de qq 100 nm
 - 1- n'est pas modifiée par le traitement thermique,
 - 2- n'est pas modifiée par la corrosion.

Cartographies EPMA d'une gaine Zy-4 après oxydation à 1200 °C pendant 6 min

Image optique

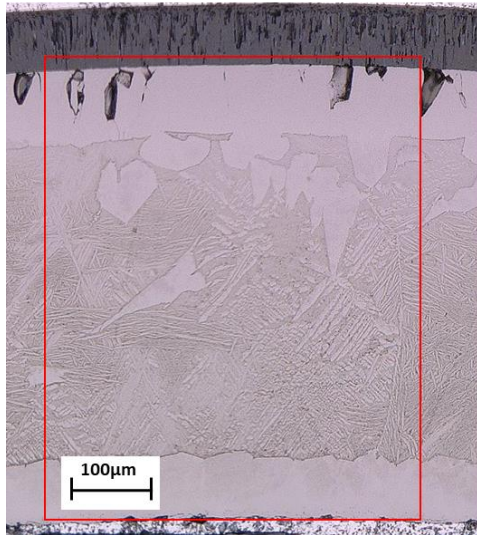
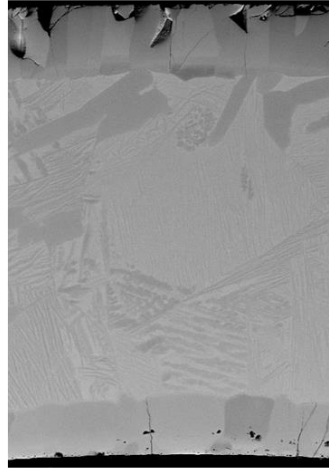
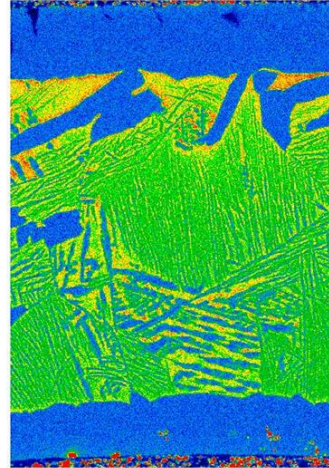


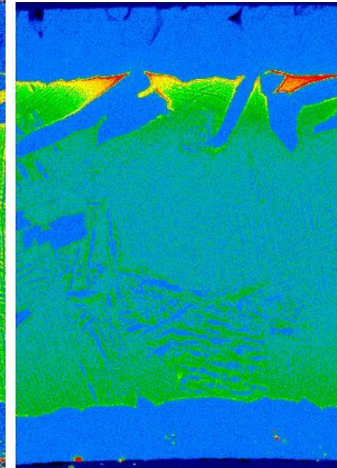
Image BSE



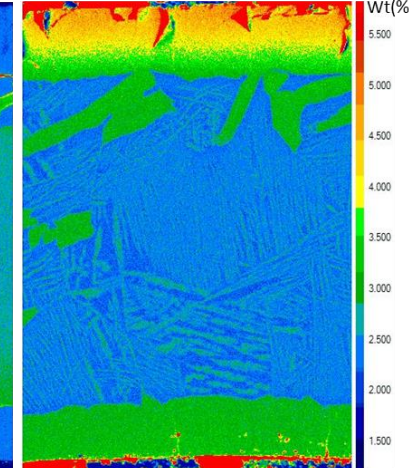
Fer (raie K α)



Chrome (raie K α)



Oxygène (raie K α), quanti

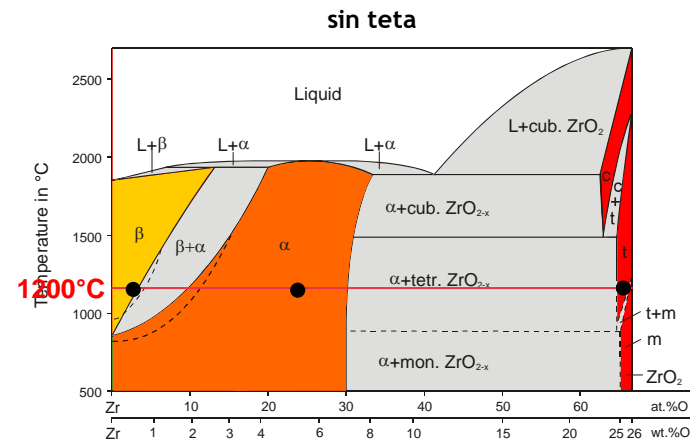
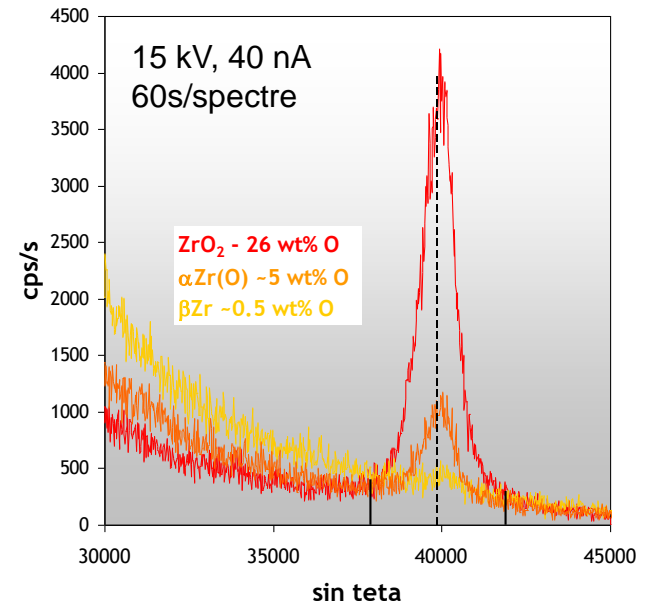
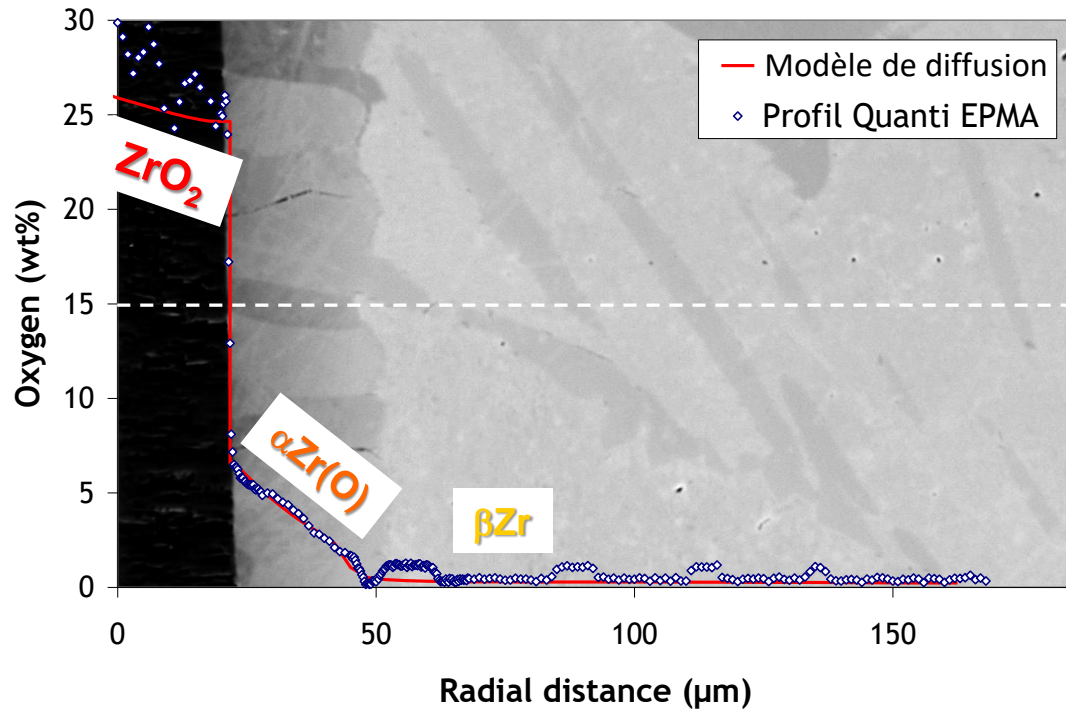


- Le fer et le chrome (éléments qui améliorent la tenue à la corrosion à BT) sont repoussés vers l'intérieur de la gaine par l'avancée de l'oxygène;
- L'oxygène diffuse loin dans le métal et le rend fragile.
- Seule la zone centrale porte la ductilité de la gaine, fluage et ténacité dépendent fortement de [O]
⇒ **Besoin d'un dosage quanti de l'oxygène jusque dans la zone centrale β -Zr**

Dosage quanti de l'oxygène dissous dans Zr

Objectifs

- Etablir des profils de diffusion
- Doser qq 0.1wt% de O dans la phase β -Zr

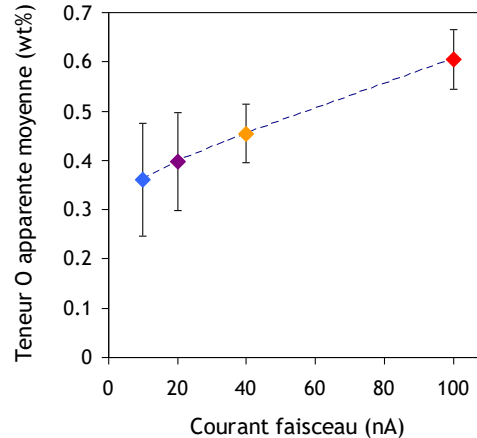
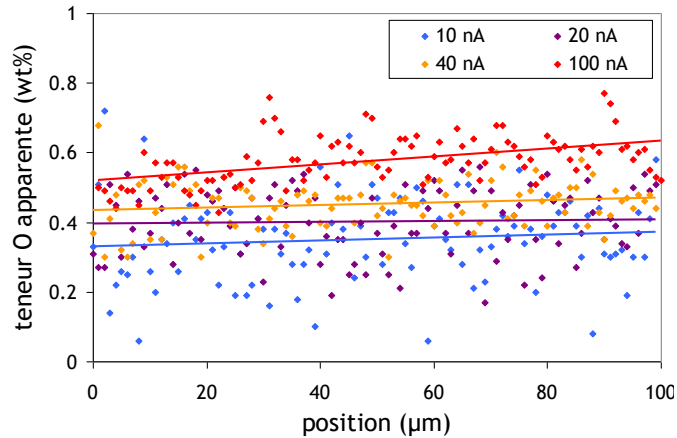


Difficulté n°1 : oxydation de surface

1- Limiter l'oxydation initiale

- Étape finale de polissage avec mélange OPS/Acide Fluorhydrique,
- mise sous vide dans la foulée (pas de dépôt C).

2- Trouver des conditions pour limiter l'oxydation sous faisceau



⇒ Compromis oxydation/statistique de comptage :
15 kV, 40 nA, (20 + 2*10) s/point

3- Corriger de l'oxydation de surface résiduelle → mesure systématique sur un morceau de Zy4 vierge (0.13 wt% de O)

$$[O]_{\text{vraie}} = [O]_{\text{mesurée}} - [O]_{\text{Zy4 vierge}} + 0.13$$

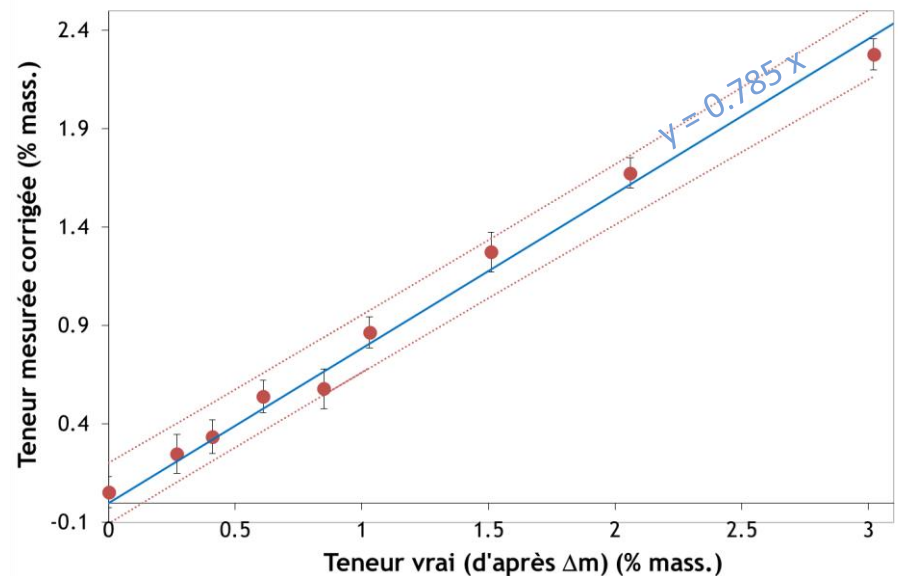
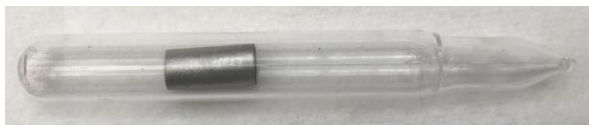


Zy4 vierge

Difficulté n°2 : absorption de la raie $OK\alpha$ (0.525 keV) par la matrice Zr (Z = 91.22)

Préparation d'échantillons étalons $Zr(O)_x$:

1. Oxydation de Zy4 en thermobalance,
2. Homogénéisation sous vide en ampoule scellée dans le domaine α , à 800°C pendant 80j,
3. Dosage par NRA.

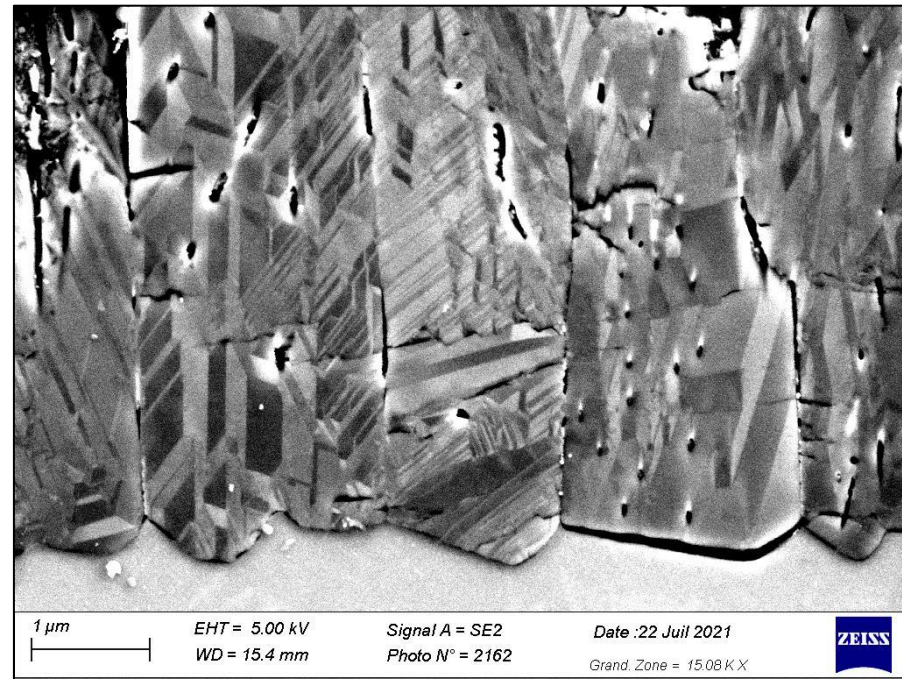


Pente $< 1 \Rightarrow$ le coeff. d'absorption massique (MAC) de $OK\alpha$ dans Zr de la bibliothèque CAMECA est sans doute trop faible.
En augmentant le MAC de 28% \Rightarrow pente = 1

\rightarrow Dosage quanti de faibles teneur d'O dans Zr avec une précision de l'ordre de ± 0.15 wt%

Conclusions

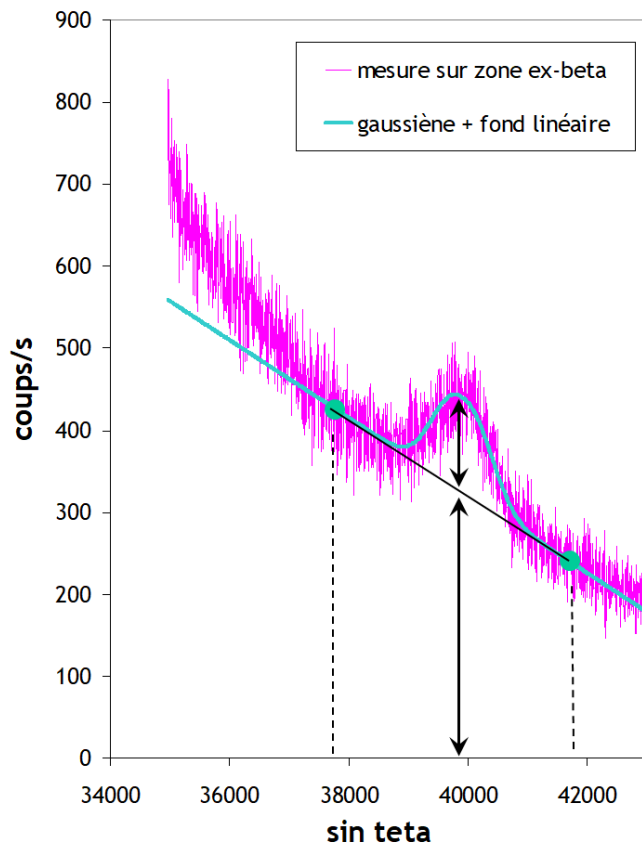
- Imagerie MEB intéressante à toutes les échelles, en particulier pour l'oxyde.
- Exploitation EBSD à poursuivre :
 - Fraction de t-ZrO₂ à HT
 - Orientation des grains pères (texture de l'oxyde à HT)
- EPMA indispensable pour établir les profils de diffusion de l'oxygène et doser de faibles quantités de O dissoutes dans Zr.



Remerciements

- à mes collègues de l'équipe Zirconium : Jean Desquines, Sèverine Guilbert, Pauline Lacôte, Gaëlle Villevieille, Alice Viretto,
- aux organisateurs de ces journées pour l'invitation,
- à vous tous pour votre aimable attention.

Détermination du fond continu

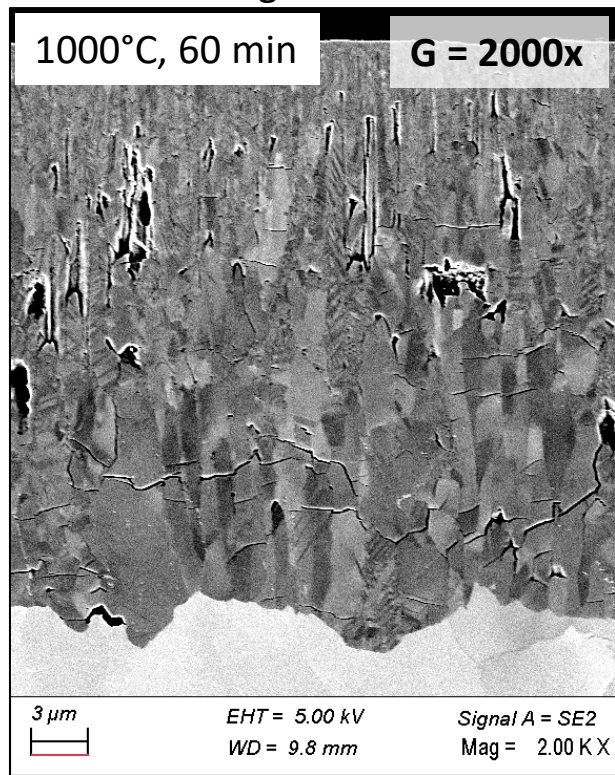


La contribution du fond est déterminée par 2 mesures de part et d'autre du pic, puis interpolation linéaire.

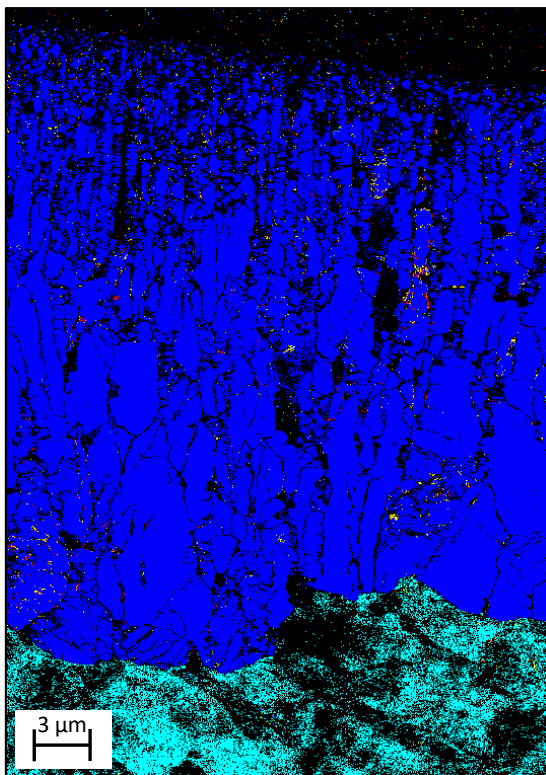
Les positions auxquelles sont effectuées ces deux mesures doivent être choisies de manière à ce que l'hypothèse de linéarité soit satisfaisante.

Examens EBSD de l'oxyde HT

Image SE

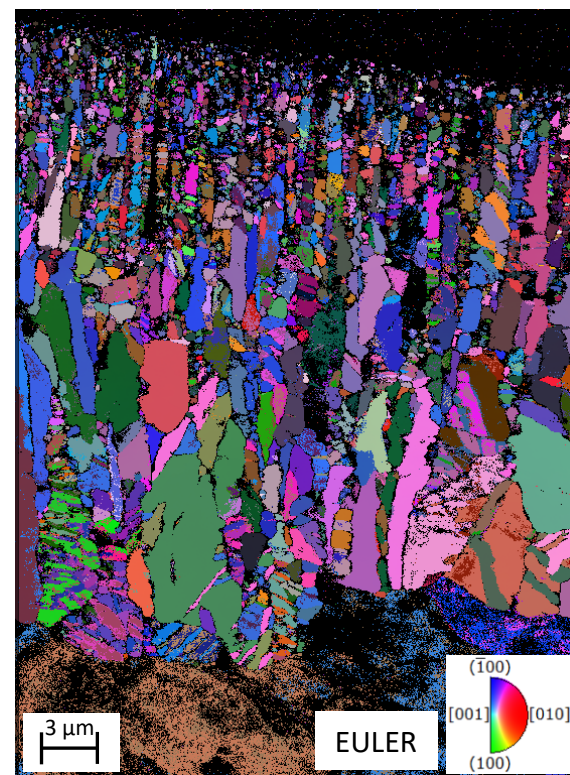


Carto EBSD : phases



Une seule phase dans l'oxyde : m-ZrO₂

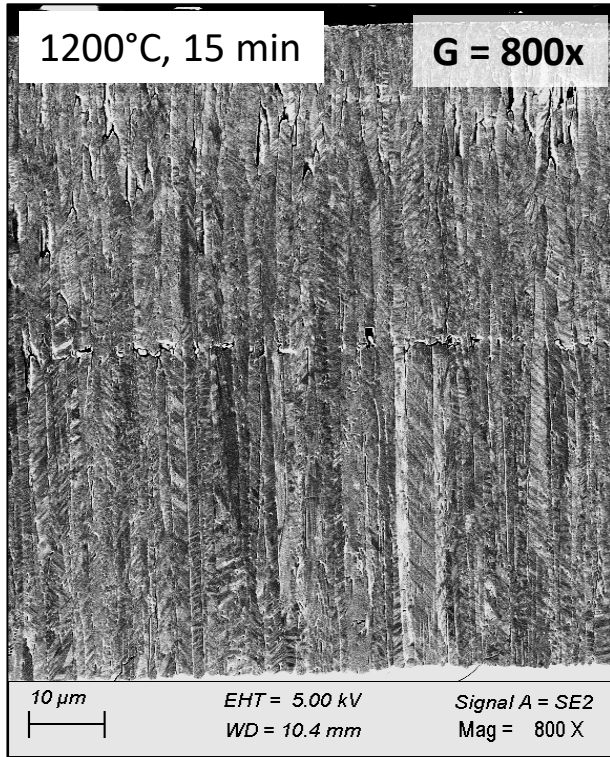
Carto EBSD : orientations



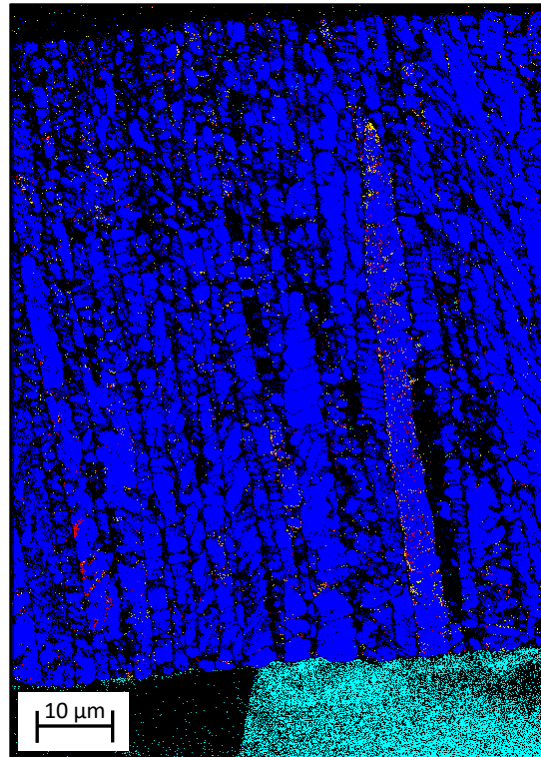
Le maillage s'explique par la transfo de phase martensitique t-ZrO₂ → m-ZrO₂ au refroidissement.

Examens EBSD de l'oxyde HT

Image SE

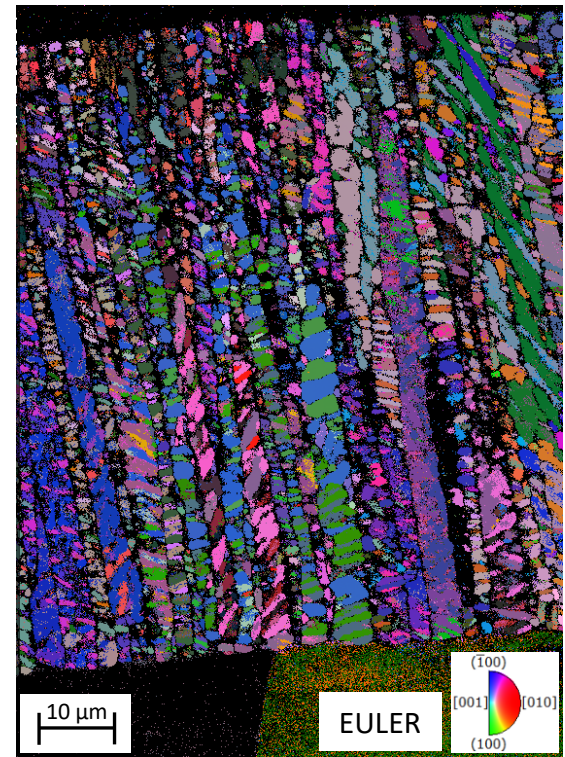


Carto EBSD : phases



Phase m-ZrO₂ fortement majoritaire
Peut-être qq traces de t-ZrO₂

Carto EBSD : orientations



Le maillage s'explique par la transfo de phase martensitique t-ZrO₂ → m-ZrO₂ au refroidissement.