

## I – Introduction

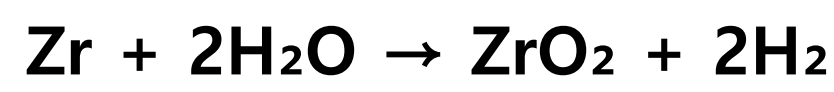
Les **alliages de zirconium (Zr)** sont le matériau de prédilection pour le **gainage du combustible nucléaire** dans les réacteurs, grâce à leur **faible section efficace de capture neutronique** et leur excellente **résistance à la corrosion** en milieu aqueux à haute température. Cependant, cette corrosion inhérente libère de l'hydrogène, et une fraction de cet hydrogène est **absorbée par le métal**, entraînant la formation de **précipités d'hydrures** qui sont responsables d'une **fragilisation mécanique** progressive de la gaine. Pour contrer ce phénomène, l'**ajout d'éléments d'alliage** comme le **niobium (Nb)** est mis en œuvre ; le niobium est reconnu pour **réduire la prise d'hydrogène** en modifiant favorablement la structure et la stabilité de la couche d'oxyde protectrice (la zircone). **Néanmoins**, pour optimiser les performances des futurs alliages de gainage, l'**influence exacte de la teneur en niobium** sur les mécanismes d'absorption d'hydrogène et d'hydruration **doit être quantifiée et précisée**. [1]

Quelle est la teneur théorique idéale en Niobium permettant de minimiser le phénomène d'hydruration ?

## II –Phénomène d'hydruration

### 1. Oxydation du zirconium en milieu aqueux chaud

Le zirconium réagit avec l'eau chaude et forme une **couche d'oxyde protectrice (ZrO<sub>2</sub>)** [2] :



La réaction génère de l'**hydrogène**, dont :

- une partie **diffuse à travers l'oxyde** pour pénétrer dans le métal,
- une autre se **recombine en H<sub>2</sub>** et s'échappe dans le milieu.[2]

### 2. Formation d'hydrures et fragilisation

- Dépassement de **solubilité** → formation **d'hydrures (ZrH<sub>x</sub>)**.
- Les hydrures **fragilisent** le matériau et diminuent la **ductilité** des gaines. [2]



Figure 1: Rupture sur une gaine de Zircaloy en raison d'hydrures [3]

## III –Influence du Niobium dans différents alliages

### 1. Les différents types d'alliages possibles

Alliage	Éléments présents
Zircaloy-4	Zirconium (Zr), Étain (Sn), Fer (Fe), Chrome (Cr)
ZIRLO®	Zirconium (Zr), <b>Niobium (Nb)</b> , Étain (Sn), Fer (Fe), Oxygène (O)
M5®	Zirconium (Zr), <b>Niobium (Nb)</b> , Oxygène (O)

### 2. Comparaison M5/Zircaloy-4

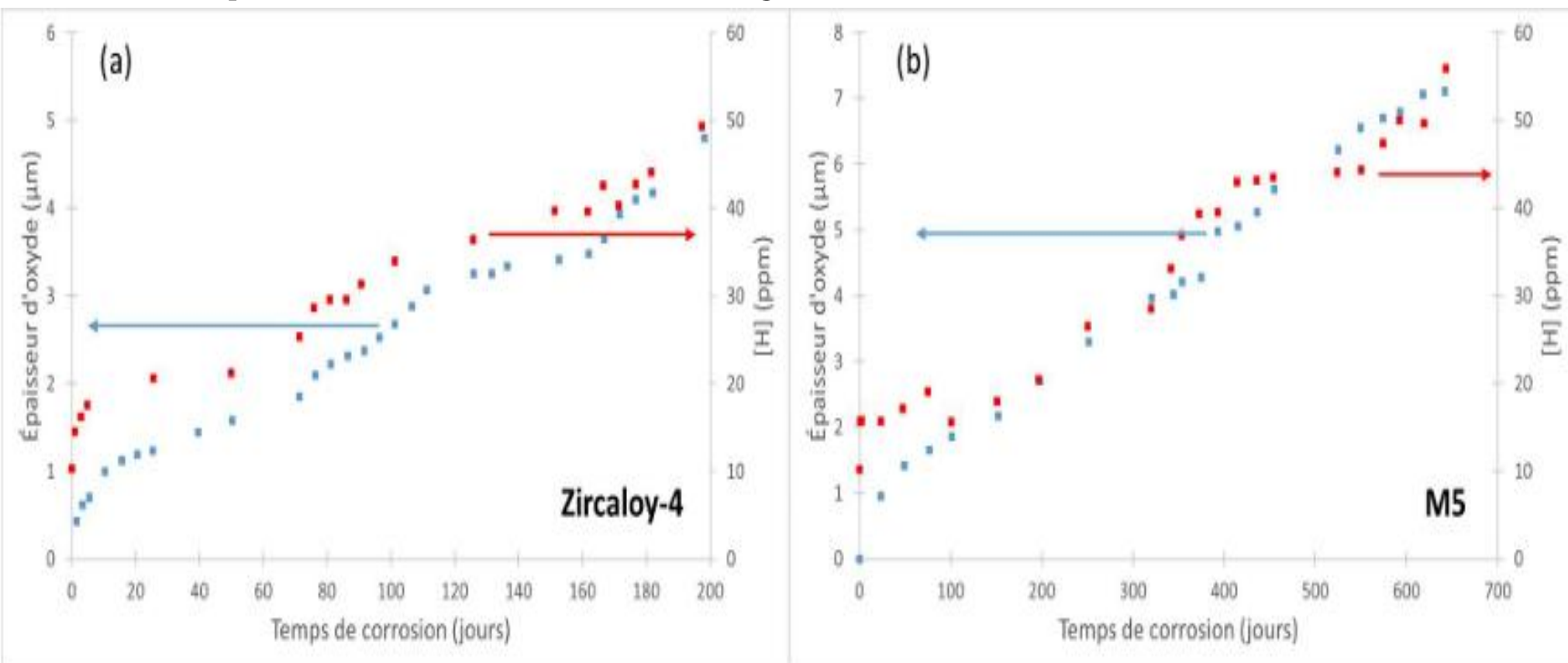


Figure 2 : Évolution de l'épaisseur d'oxyde (en bleu) et de la teneur en hydrogène (en rouge) avec la durée de corrosion [4]

### 3. Comparaison ZIRLO/Zircaloy-4

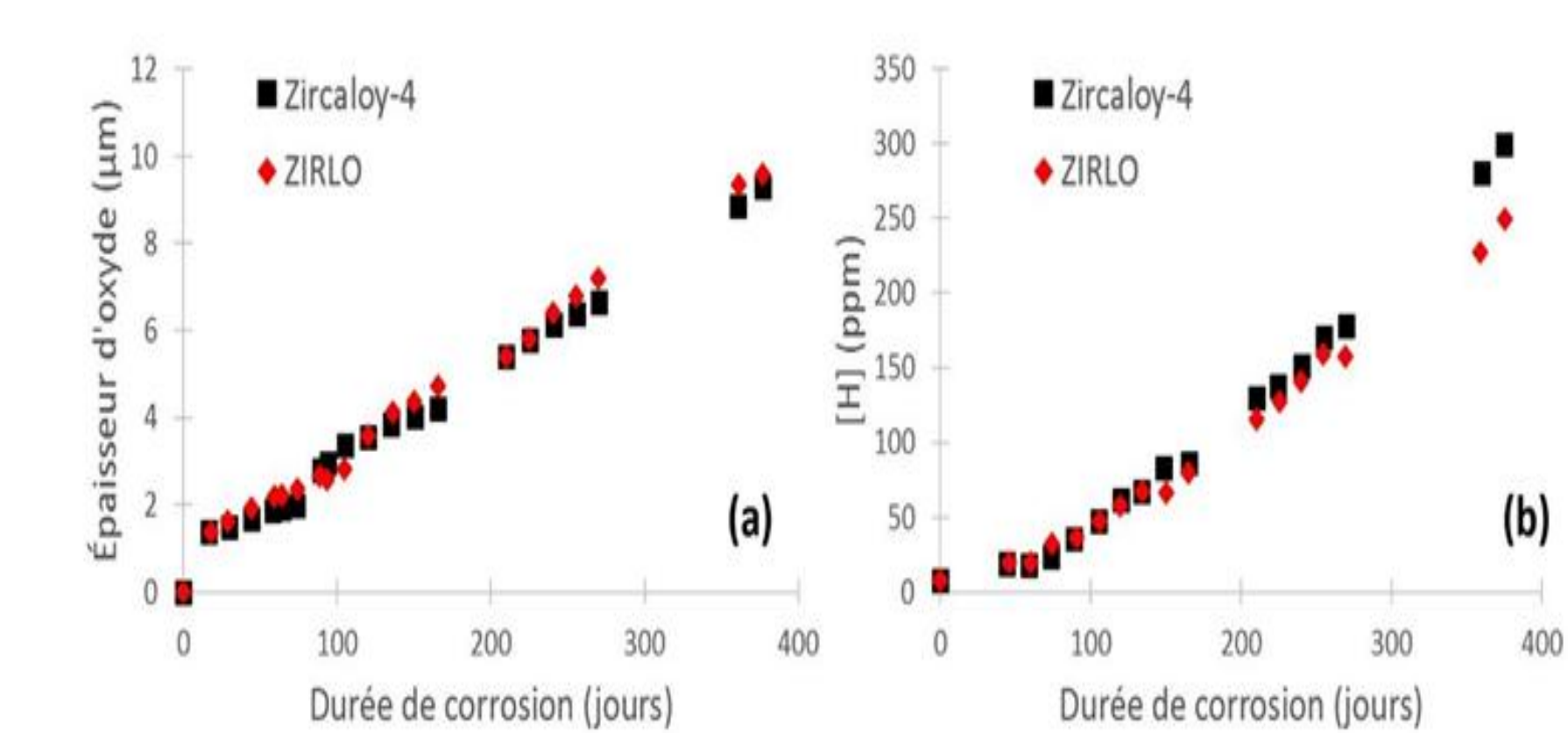


Figure 3 : Comparaison des cinétiques (a) d'oxydation et (b) de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 et du ZIRLO. Corrosion en autoclave [4]

### Synthèse

- Les alliages de gainage contenant du Niobium, comme le **ZIRLO** et le **M5**, sont nettement **plus performants** que le Zircaloy-4 (qui n'en contient pas).
- Parmi les alliages de Niobium, le **M5** est le plus **efficace** : sa prise d'hydrogène (15 ppm après 100 jours) est **deux à trois fois inférieure** à celle du **ZIRLO** ( 40ppm après 100 jours)

**M5:** absorption d'hydrogène nettement plus lente ; la teneur reste < 50 mg/kg même après 600 jours de corrosion. [4]

**Zircaloy-4** : absorption plus rapide ; 50 mg/kg sont atteints après environ 200 jours. [4]

**ZIRLO** : cinétique d'oxydation similaire au Zircaloy-4 en autoclave, mais plus lente en réacteur ; absorption d'hydrogène ~15 % plus faible après 400 jours. [4]

**Zircaloy-4** : absorption d'hydrogène plus élevée à épaisseur d'oxyde comparable. [4]

## IV –Influence du pourcentage de Niobium

### 1. Teneur en hydrogène et alliages Zr-Nb

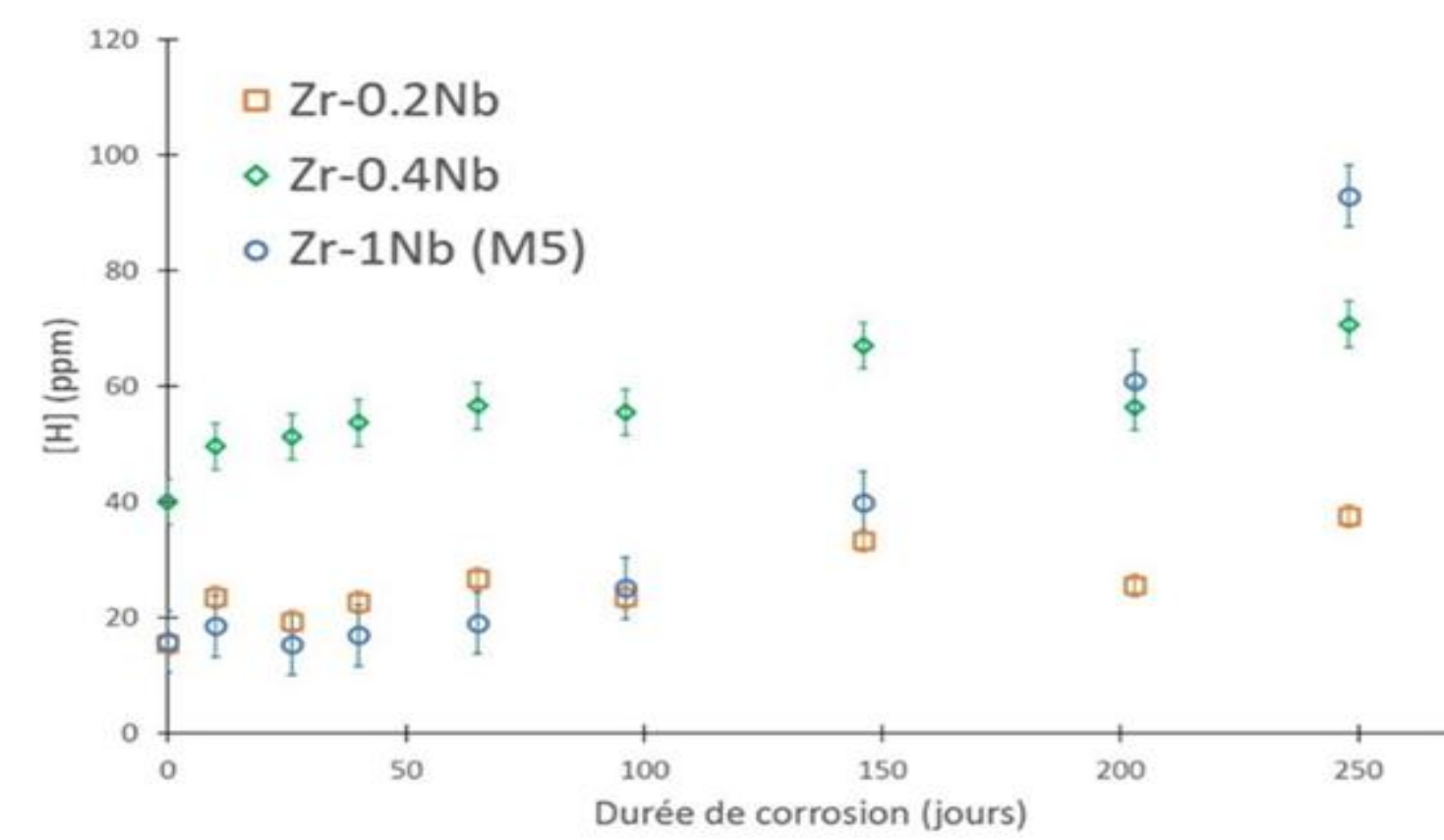


Figure 4 : Évolution temporelle de la teneur en hydrogène des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb [4]

### 2. Prise d'hydrogène surfacique

L'absorption d'hydrogène par unité de surface permet de comparer les échantillons malgré les variations initiales d'épaisseur et de teneur en H. [4]

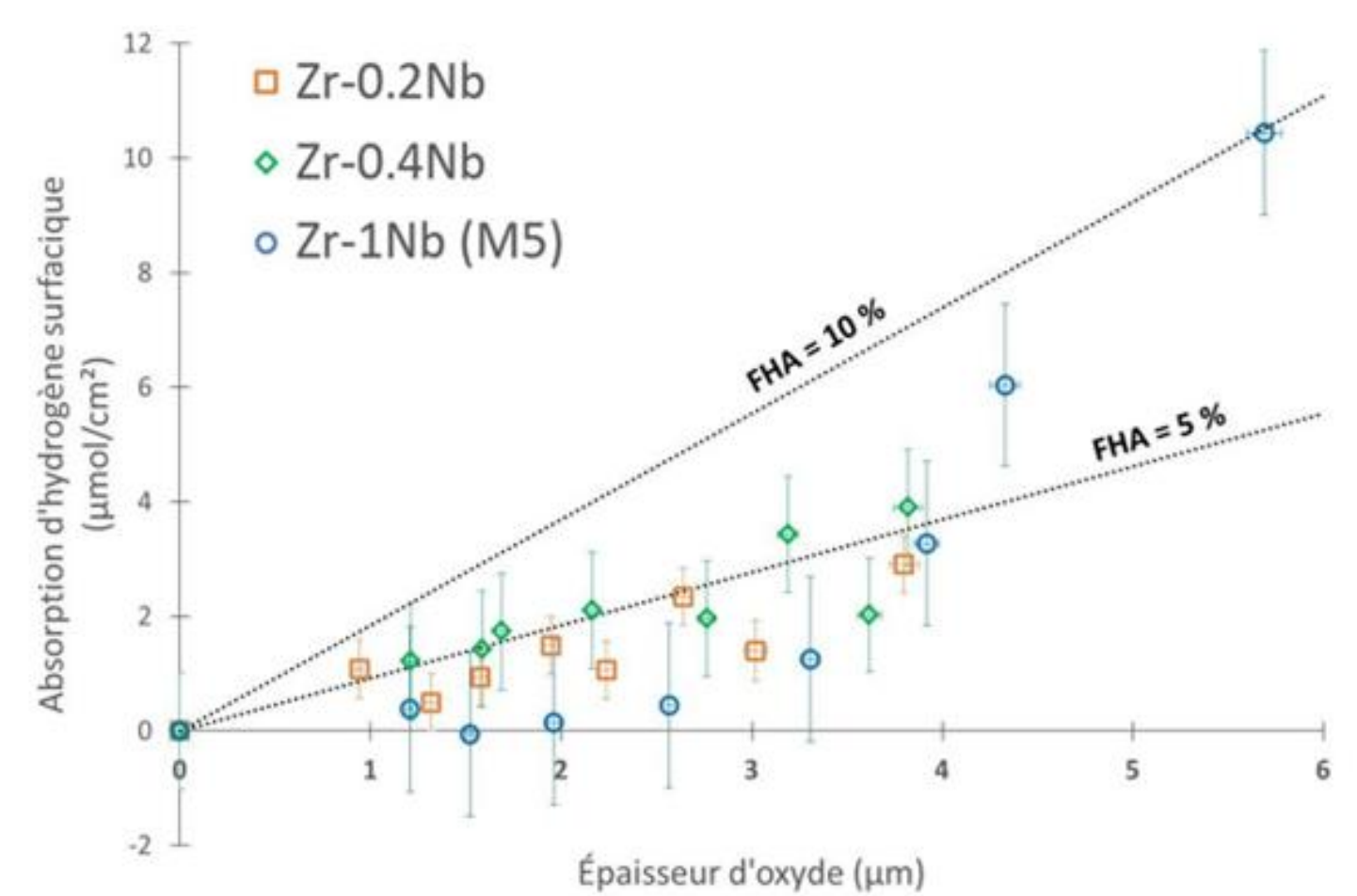


Figure 5 : Évolution de la prise d'hydrogène surfacique avec l'épaisseur d'oxyde des alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb [4]

- **Alliages {Zr-0,2Nb et Zr-0,4Nb}** : Comportement pseudo-linéaire avec l'épaisseur d'oxyde. [4]

- **Alliage Zr-1Nb:** Absorption d'hydrogène quasi nulle jusqu'à 3um. [4]

Après 249 jours de corrosion :

Alliage	Zr-0,2Nb	Zr-0,4Nb	Zr-1Nb (M5 <sub>framatom</sub> )	
FHA à 249 jours (%)	3,6 ± 0,4	4,7 ± 0,7	Totale	Après accélération
			9,9 ± 0,7	20,3 ± 1,5

Tableau 1 : Valeurs des FHA pour les alliages Zr-0,2Nb ; Zr-0,4Nb et Zr-1Nb calculées pour 249 jours de corrosion [4]

### 3. Mécanisme d'action du Niobium sur l'hydruration

#### Amélioration de la Barrière d'Oxyde

- Le Nb(Nb 5+) incorporé dans la zircone **stabilise et densifie la couche d'oxyde**, ce qui **réduit sa perméabilité** aux espèces hydrogénées.
- Conséquence : **Diminution de la Fraction d'Hydrogène Absorbé (FHA)** dans le métal. [2]

#### Impact sur la cinétique d'oxydation

- En améliorant la **protectivité de l'oxyde**, le niobium **réduit la vitesse de corrosion**
- Conséquence : La production totale d'hydrogène est **ralentie**, diminuant la quantité disponible pour **être absorbée**. [2]

## V-Conclusion

L'ajout de **Niobium (Nb)** est **primordial** pour les alliages de zirconium modernes, car il est la réponse directe aux problèmes d'hydruration et de corrosion rencontrés par les alliages de première génération comme le **Zircaloy-4 sans Nb**, dont la **susceptibilité à l'absorption d'hydrogène** et à la corrosion post-transitoire est bien documentée. Le Nb, en solution solide, est essentiel pour stabiliser et densifier la couche d'oxyde de ZrO<sub>2</sub>, améliorant ainsi la résistance à la dégradation. En s'interrogeant sur le pourcentage théorique de Niobium le mieux adapté, nos données indiquent que l'alliage **Zr-0,2Nb représente l'optimum théorique** en termes de résistance à la dégradation en milieu aqueux chaud, **sans prendre en compte les effets de l'irradiation et les propriétés mécaniques**. Le Zr-0,2Nb et le Zr-0,4Nb affichent la meilleure performance en hydruration FHA, et le Zr-0,2Nb offre le comportement le plus conservateur. Inversement, l'alliage industriel **Zr-1Nb** voit sa performance s'éroder rapidement (oxydation et FHA les plus élevées) en raison des précipités. Ces résultats suggèrent qu'une très faible teneur en Nb est suffisante pour bénéficier de l'effet stabilisateur sur l'oxyde, tandis que la teneur plus élevée du Zr-1Nb est probablement sélectionnée pour garantir une **résistance mécanique et une stabilité sous irradiation** qui n'ont pas été évaluées dans cette étude.

## Bibliographie

- [1] Uchikoshi, T., Hamamoto, Y., et Tanabe, K. (2015). Modélisation du transport de l'hydrogène et de la transformation de phase dans le gainage en zirconium pour le combustible nucléaire. International Journal of Hydrogen Energy, 40(47), 16867-16874.
- [2] Motta, A. T., Armstrong, G. R., & Was, G. S. (2019). L'hydrogène dans les alliages de zirconium : une revue. Journal of Nuclear Materials, 518, 440-463.
- [3] IRSN. (2017). Mieux connaître l'hydruration des gaines pour prévoir leur rupture. *Aktis : L'actualité de la recherche à l'IRSN*, (26), 58.
- [4] Queylat, V. (2020). *Modélisation des phénomènes de déformation, transport d'hydrogène et précipitation d'hydrures dans les gainages en alliage de zirconium pour combustible nucléaire* [Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay].