



# Corrosion des gaines en alliage de zirconium par un mélange air/vapeur d'eau à 850°C

Programme DENOPI

Journée d'étude de cinétique hétérogène Compiègne,  
16 mars 2017

Mathilde Gestin

Direction & Encadrement : Véronique Peres,  
Michèle Pijolat, Olivia Coindreau, Christian Duriez

**IRSN**



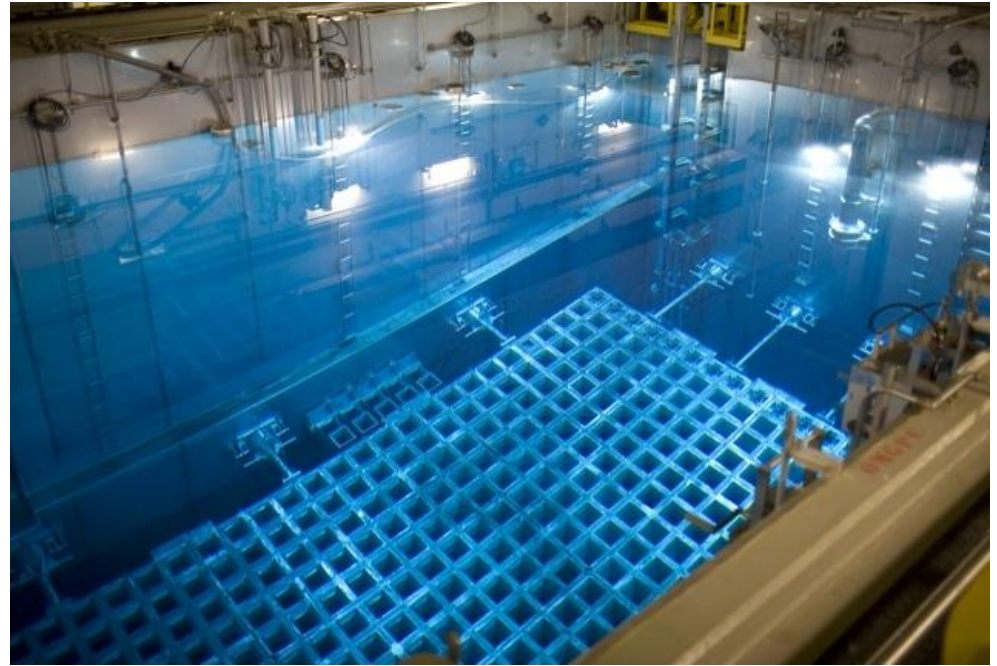
# Sommaire

- **Contexte**
- **Etat de l'art**
- **Dispositif expérimental**
- **Résultats expérimentaux**
- **Conclusion & Perspectives**

## Contexte

### Fukushima

Mise en évidence de la vulnérabilité des combustibles nucléaires usés



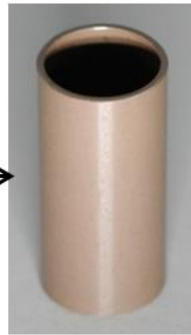
Centrale nucléaire de production d'électricité de EDF-Flamanville. Piscine de désactivation. Juillet 2007. © Alain Keler / M.Y.O.P

Dénoyage accidentel de piscine d'entreposage de combustible nucléaire  
**Projet PIA DENOPI Post Fukushima**  
IRSN (Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire)

# Contexte



Vierge



Pré-oxydé

Matériau des gaines du combustible nucléaire

Présence d'une couche d'oxyde formée en réacteur sur les combustible usés

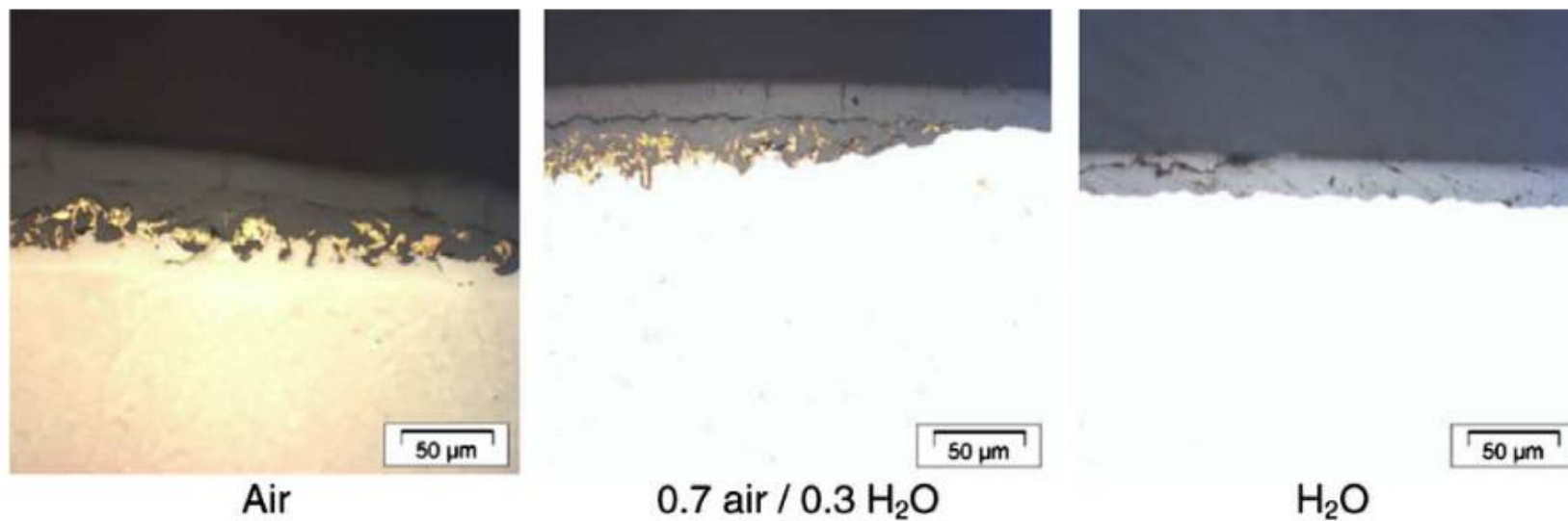
## Objectif de la thèse :

Corrosion des gaines en Zircaloy-4 pré-oxydées par un mélange air/vapeur d'eau.

- Détermination du (des) **mécanisme(s)**
- Elaboration du **modèle cinétique**
- Paramétrage du **code de calcul ASTEC (IRSN)**

# Etat de l'art,

## Zircaloy-4 sous air et air/vapeur d'eau à haute température



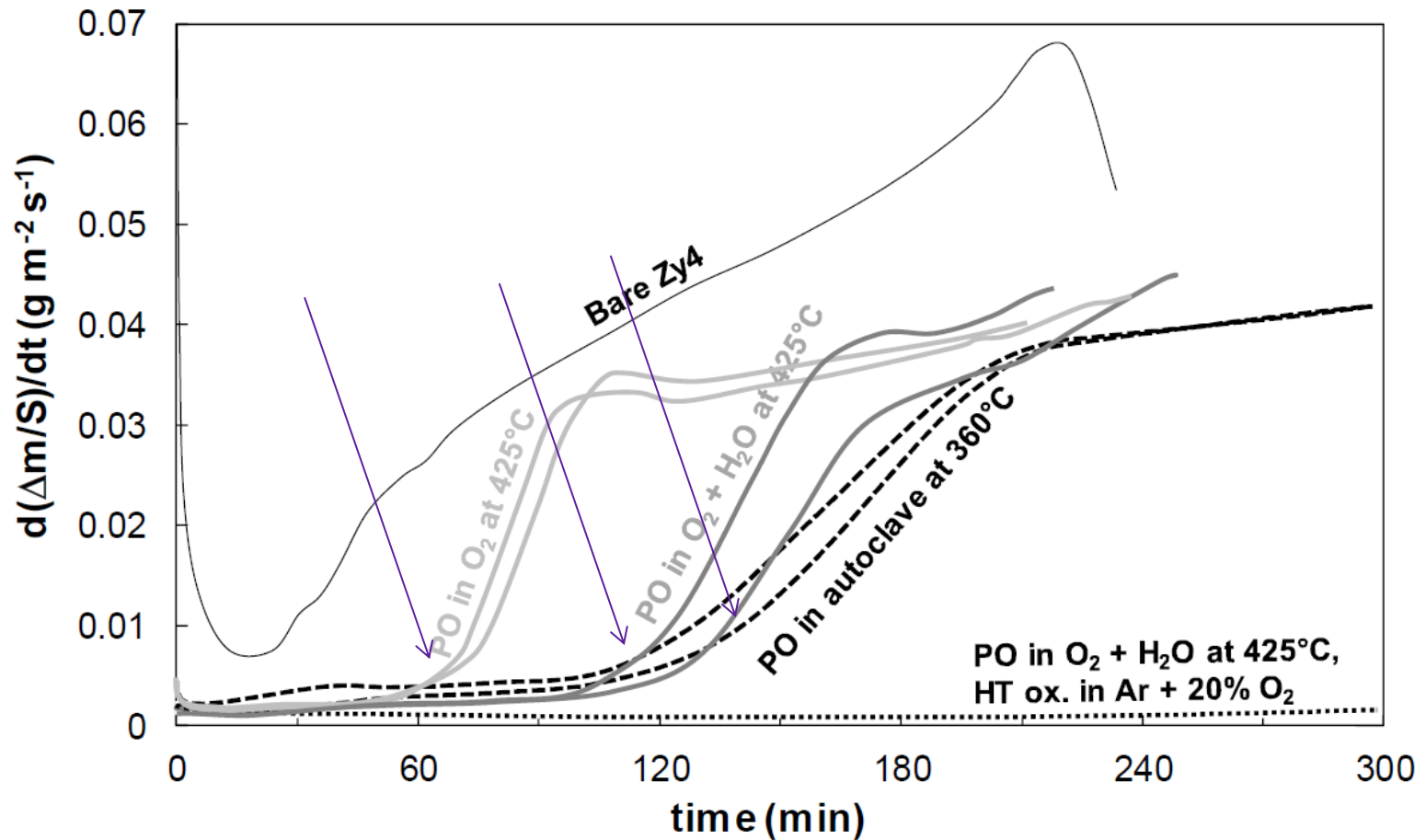
**Fig. 8.** One hour, 900 °C: optical micrographs of selected specimens.

Lassere et al. *Journal of Nuclear Materials* 462 (2015) 221–229

Steinbruck et al. *Journal of Nuclear Materials* 392 (2009) 531–544 ; *Oxidation of Metals* April 2016, Volume 85, Issue 3, pp 245–262)

# Etat de l'art,

Zircaloy-4 pré-oxydé (PO), puis oxydé à 850°C



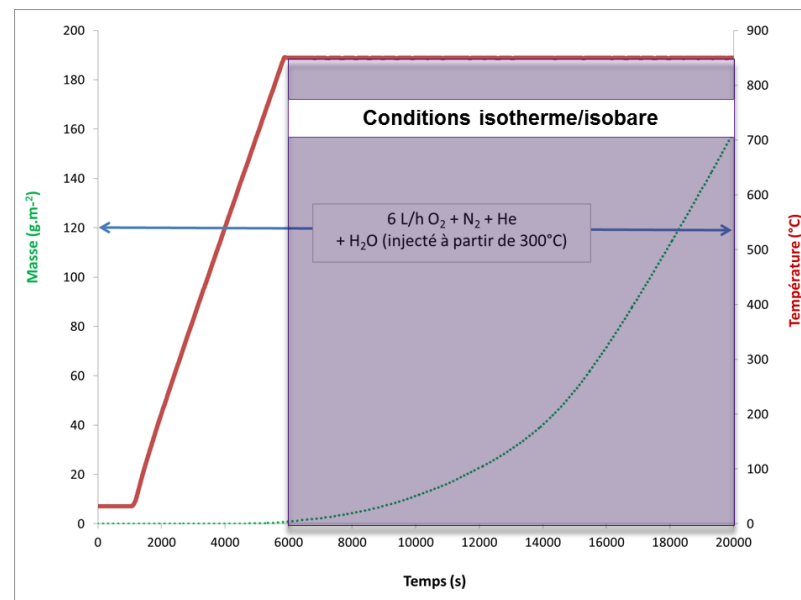
Kasperski et al, Oxidation of Metals January 2017 pp 1–13

# Dispositif expérimental

Thermobalance, générateur de vapeur, spectromètre de masse



- Thermobalance symétrique Setaram
- Spectromètre de masse HIDEN → suivi des gaz pendant la réaction
- Générateur de vapeur Wetsys



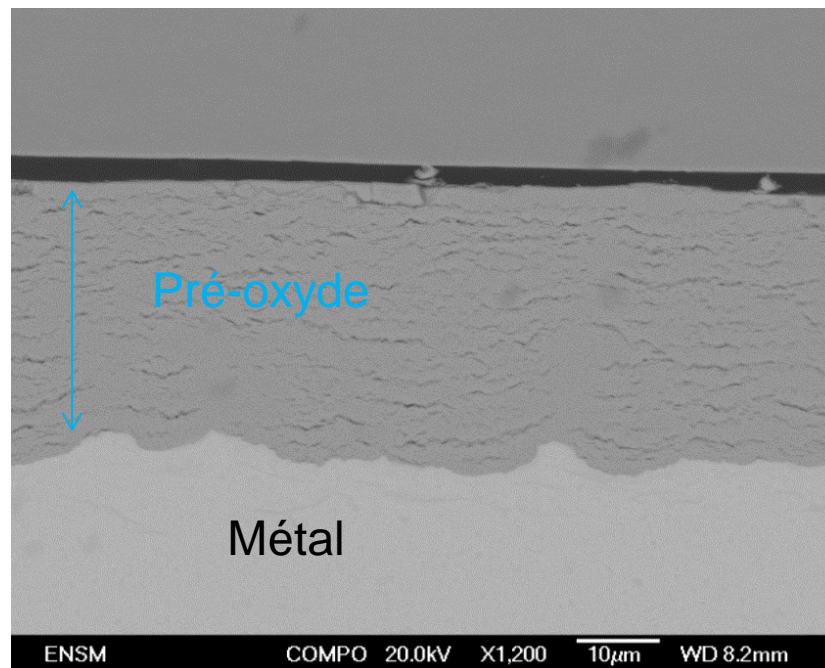
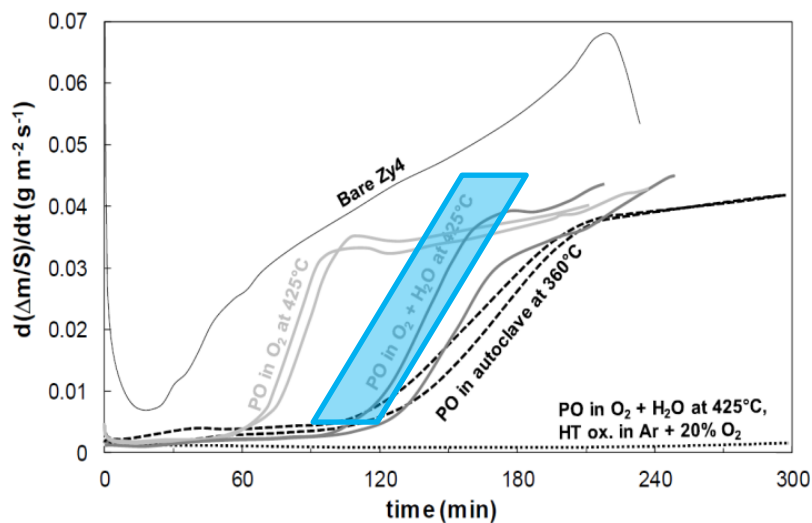
# Dispositif expérimental, Matériaux

Zircaloy-4 : plaquette 15\*10\*0,5 mm

Eléments d'alliage	Composition (wt.%)
Sn	1,32 - 1,35
Fe	0,21
O	0,123 - 0,129
Cr	0,11

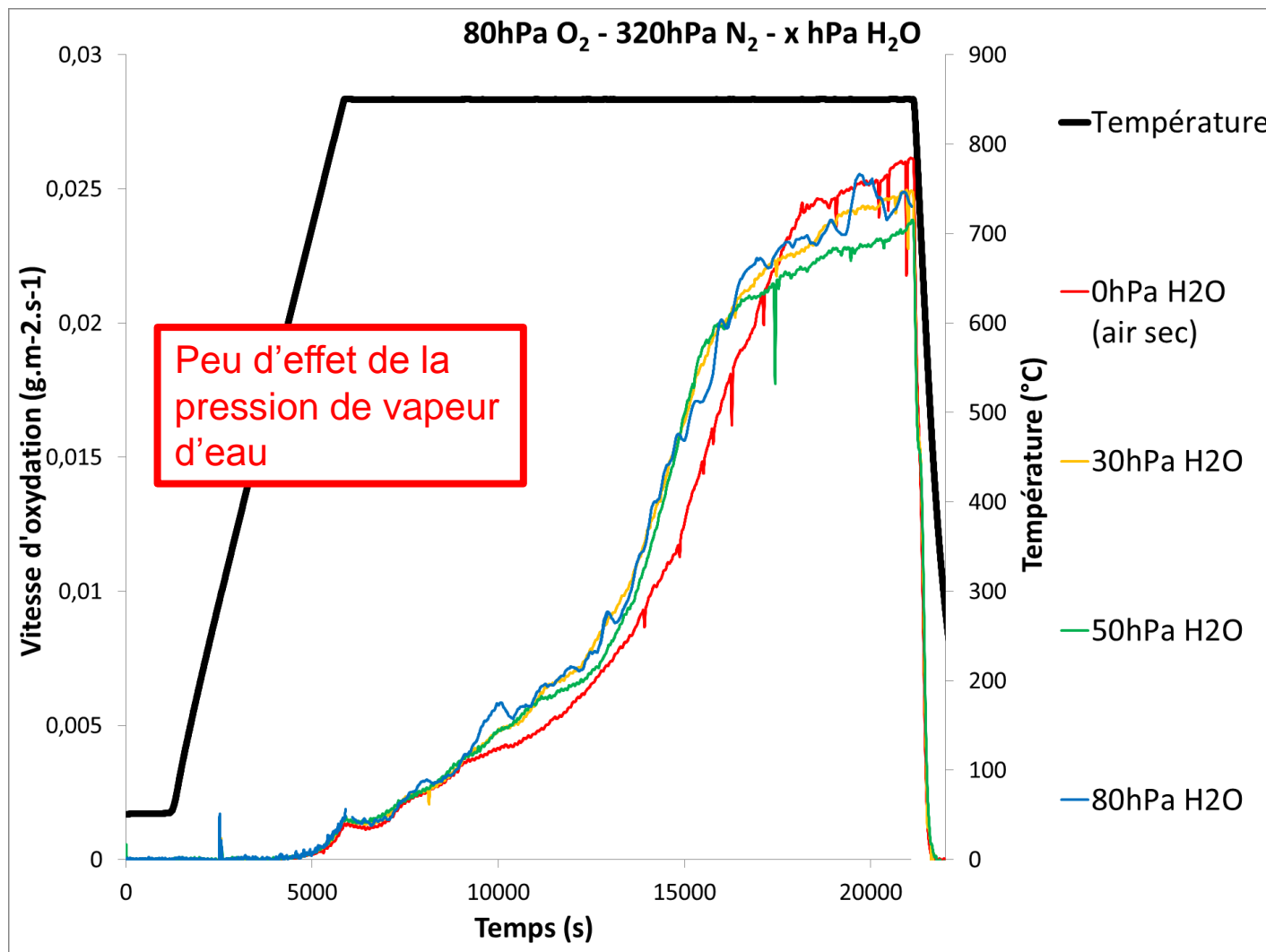


Pré-oxyde  $\approx 30\mu\text{m}$  (250 jours, 425°C, O<sub>2</sub> humidifié (15% vol.))

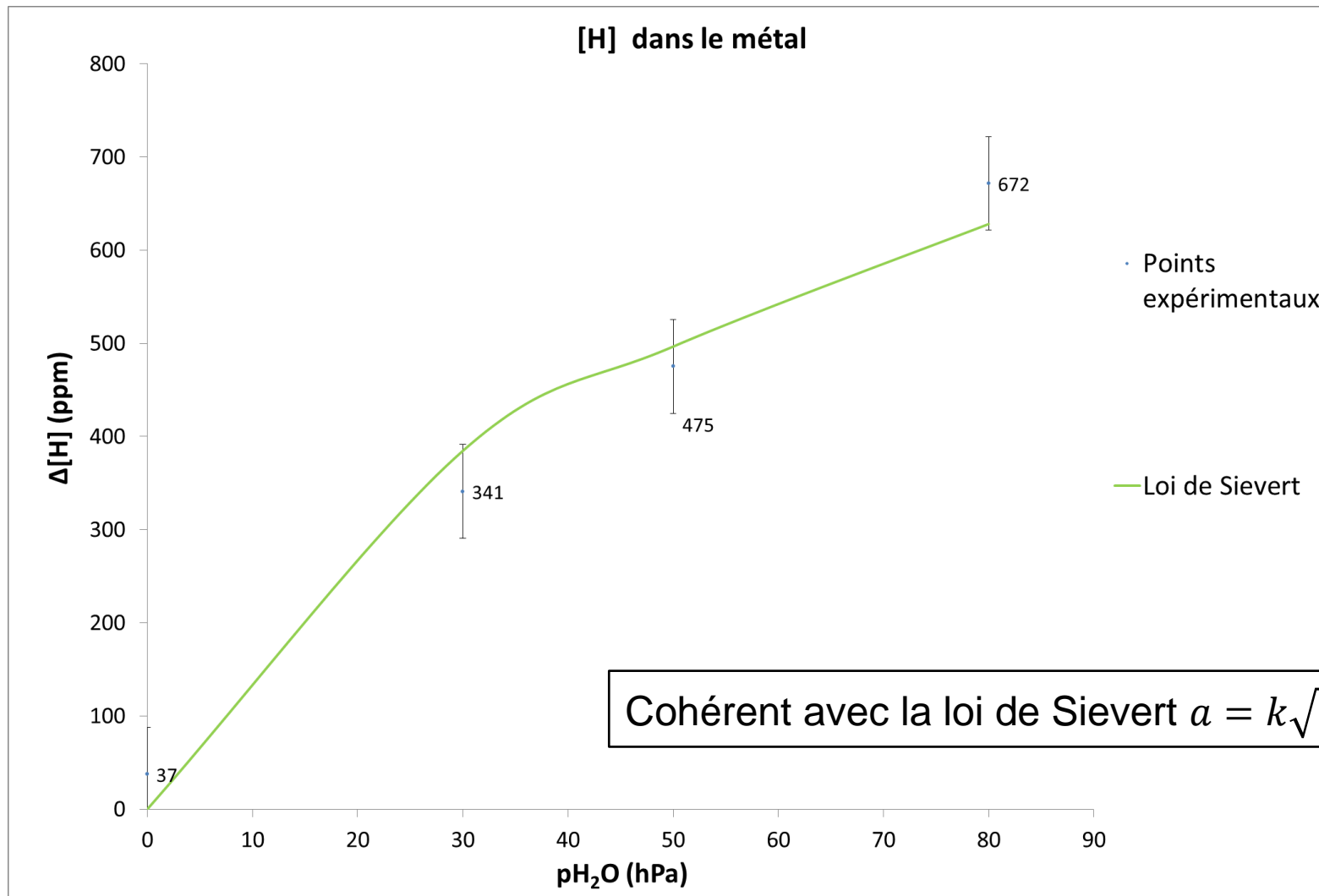




# Résultats, Thermogravimétrie



# Résultats, Teneur en Hydrogène

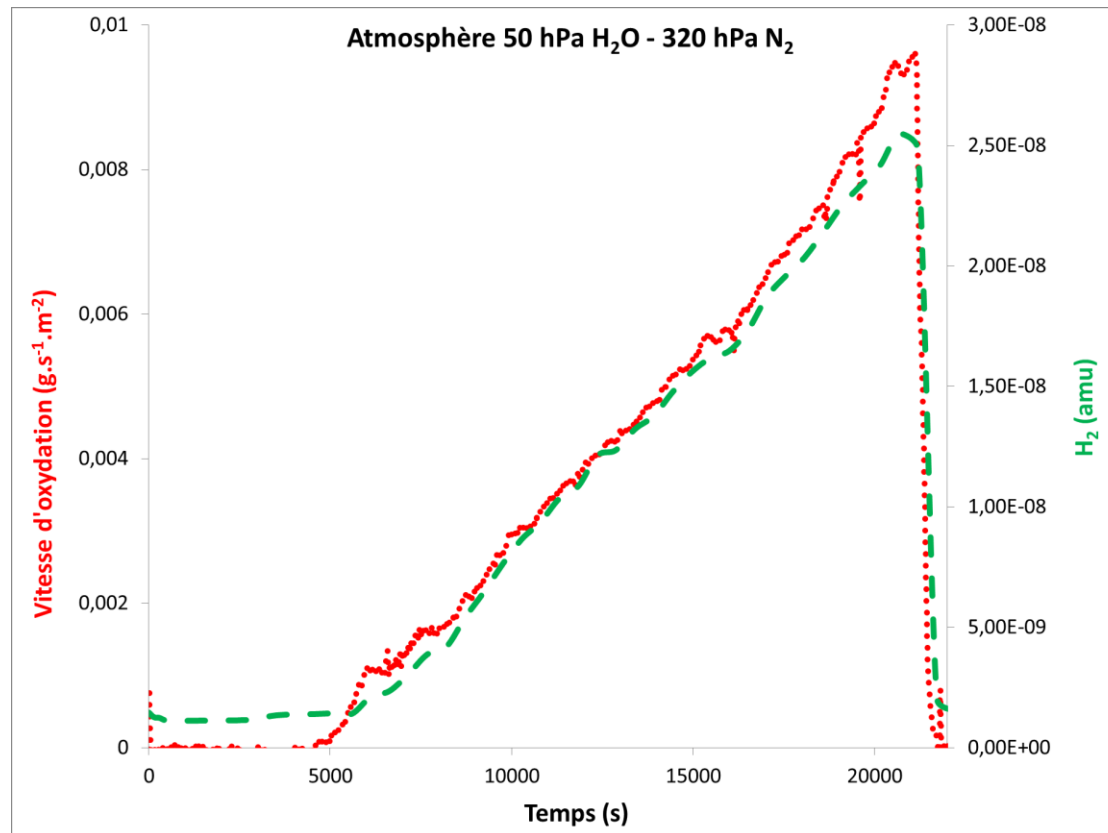


# Résultats,

## Corrosion par O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

- Contribution respective de chacun des oxydants (réaction parallèle) ?

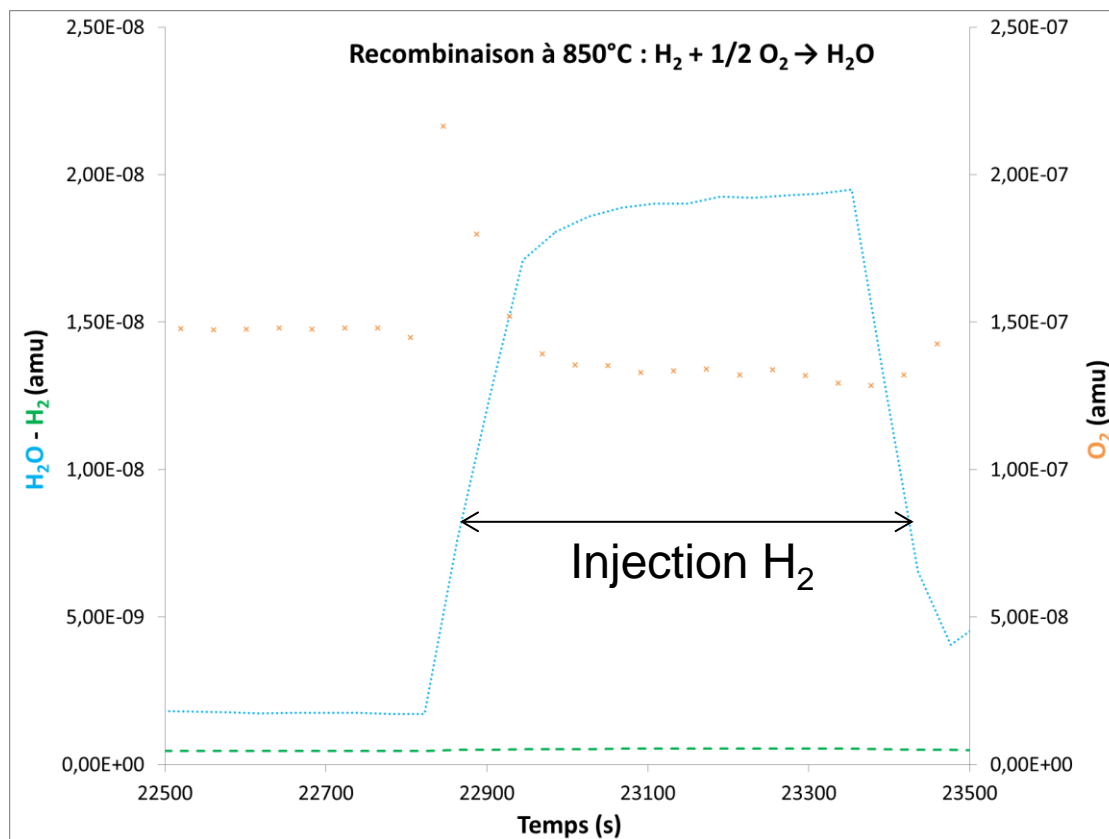
→ Mesure H<sub>2</sub> relâché



# Résultats,

## Corrosion par O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

→ Plaquette alumine, suivi par spectrométrie de masse)  
Atmosphère 80 hPa O<sub>2</sub> – 320 hPa N<sub>2</sub> – (+ 9 hPa H<sub>2</sub>)



Perspective → essais en <sup>18</sup>O, suivi de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O

# Résultats,

## Expression de la vitesse

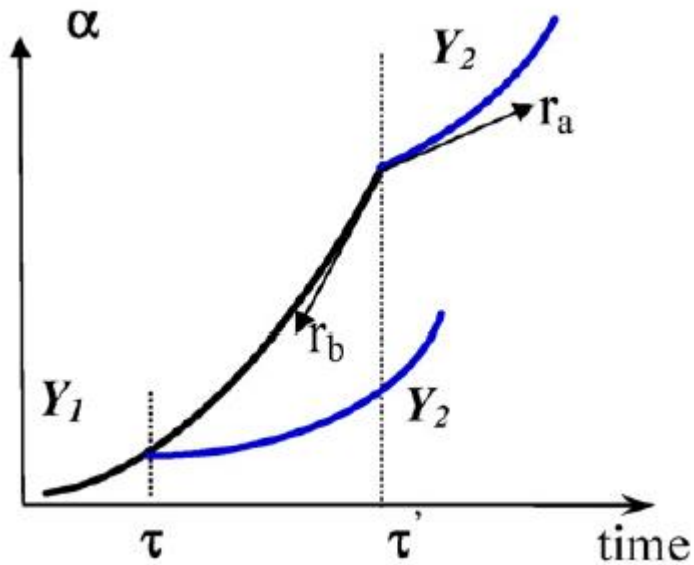
$$\frac{d\Delta m}{dt} = \Phi(T, P) * S_m(t)$$

- $\Phi$  : réactivité surfacique de croissance  $\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , fonction des variables physico-chimiques
- $S_m(t)$  : fonction d'espace  $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , fonction des variables géométriques

# Résultats,

## Méthode des décrochements, cas de la température

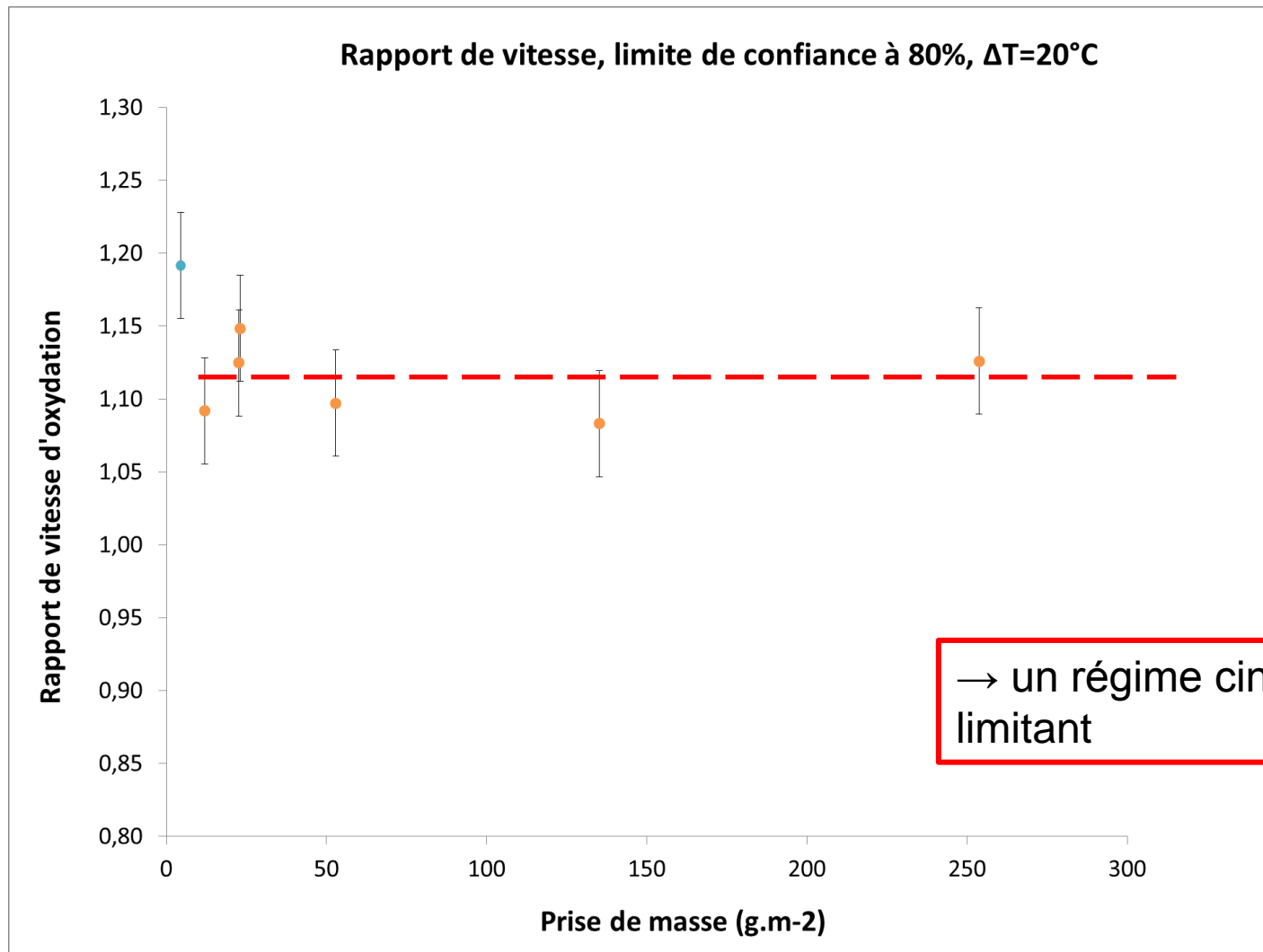
$$\frac{d\Delta m}{dt} = \Phi(T, P) * S_m(t)$$



$$R = \frac{\frac{d\Delta m}{dt} \text{ droite}}{\frac{d\Delta m}{dt} \text{ gauche}} = \frac{\Phi(Y_2) S_m(t_{a,b,\dots})}{\Phi(Y_1) S_m(t_{a,b,\dots})} = \frac{\Phi(Y_2)}{\Phi(Y_1)}$$

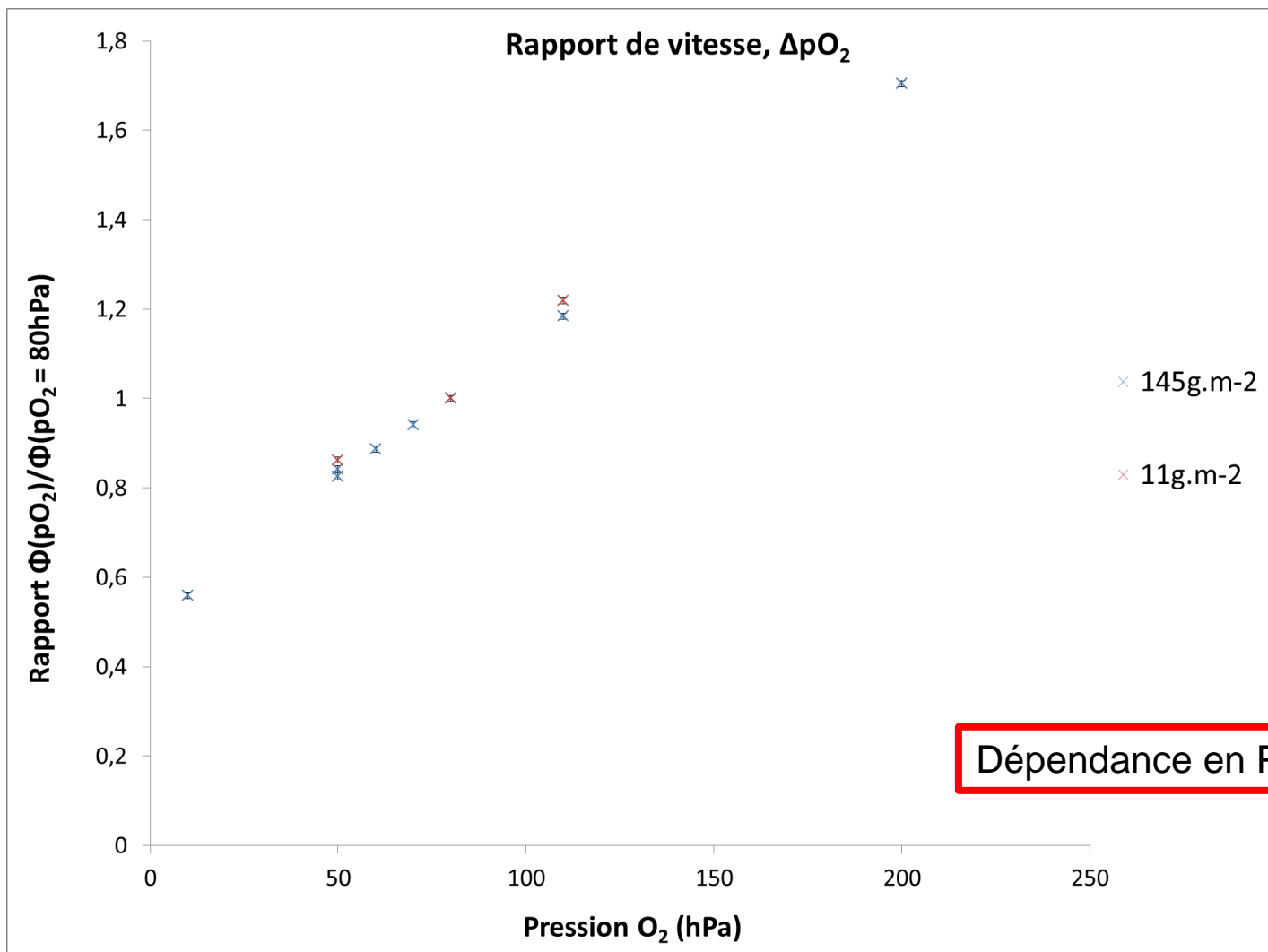
# Résultats,

## Méthode des décrochements, cas de la température



# Résultats,

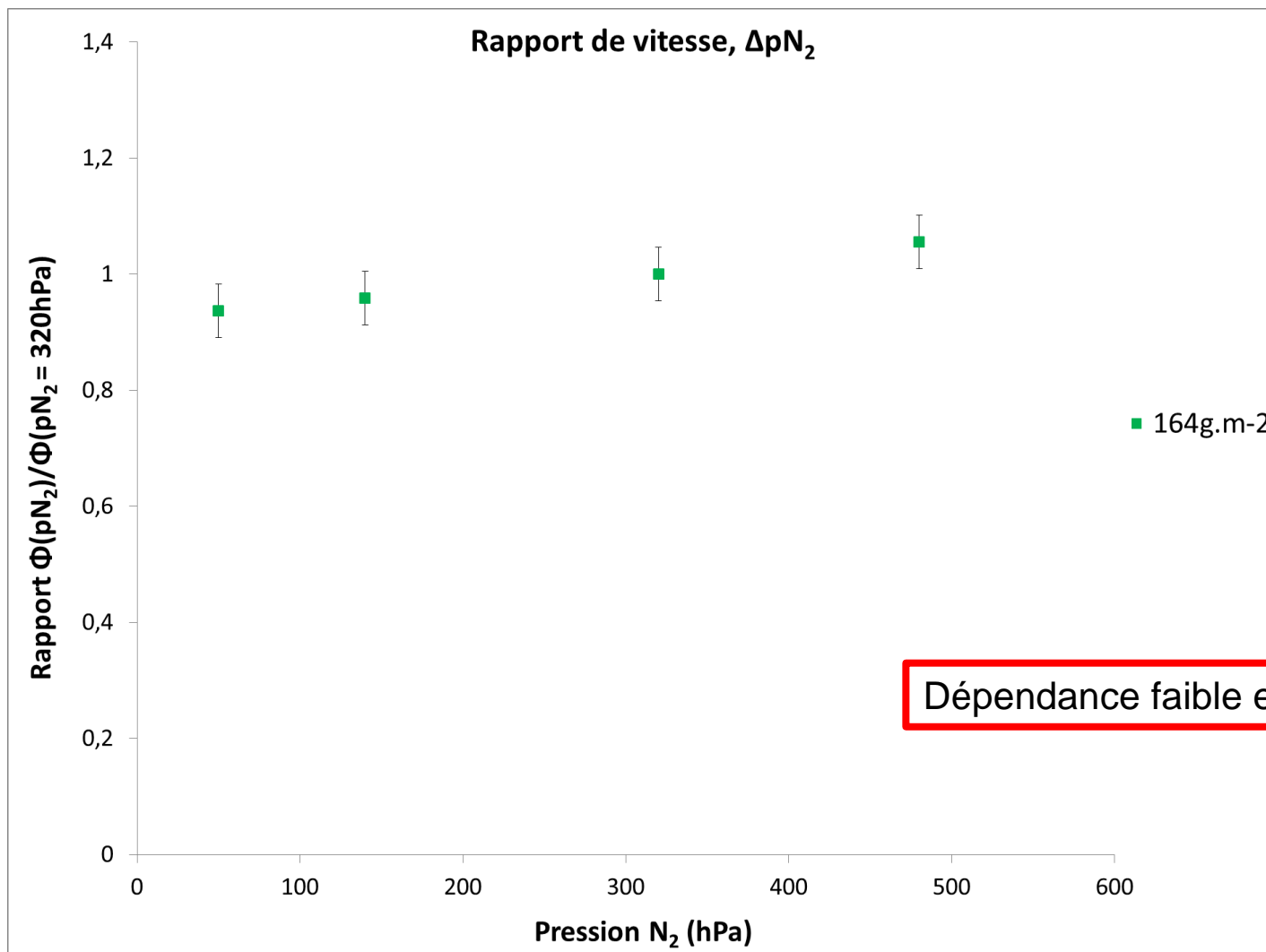
## Méthode des décrochements, cas de la pression partielle d'oxygène





# Résultats,

## Méthode des décrochements, cas de la pression partielle d'azote



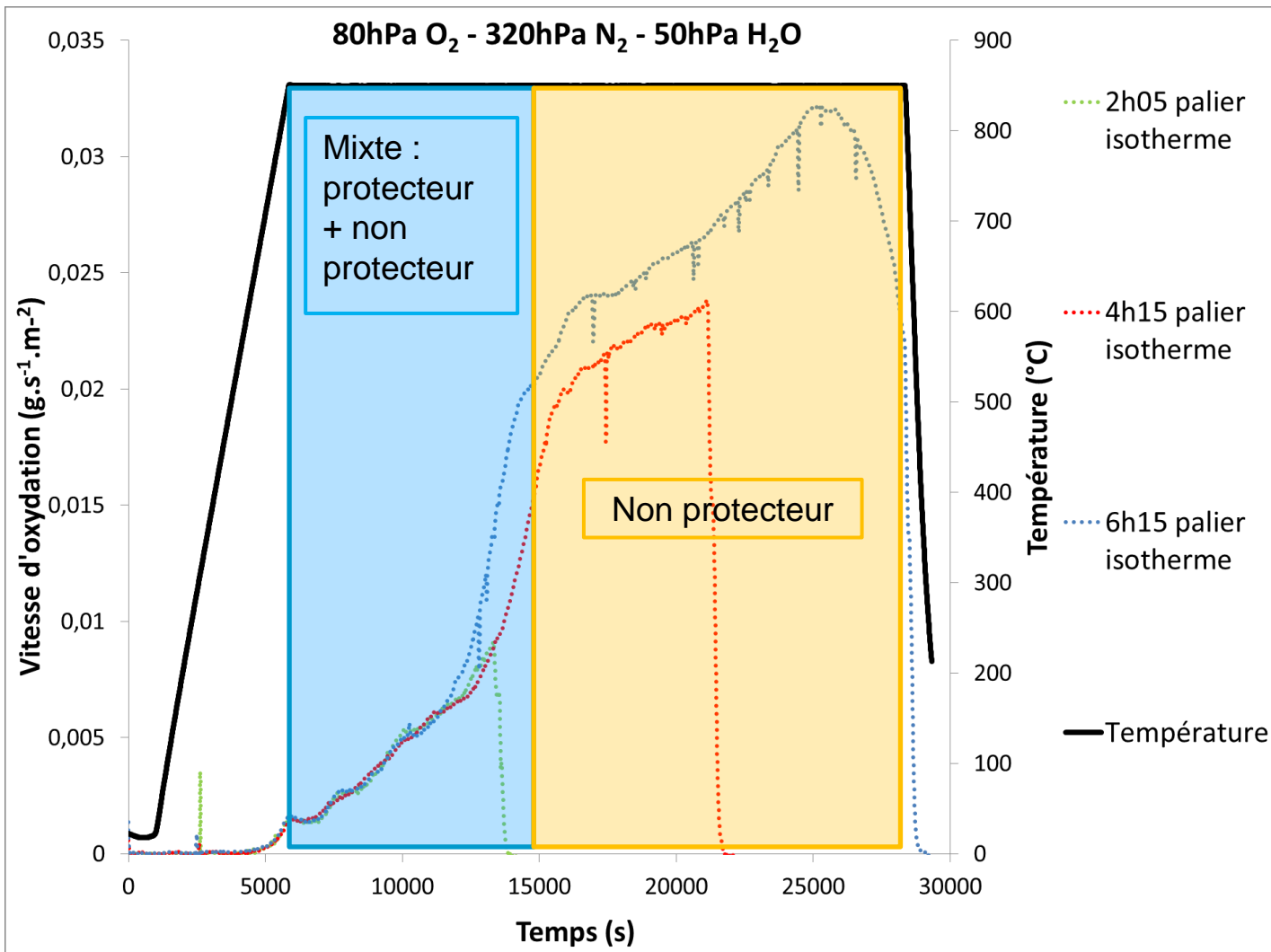


# Résultats,

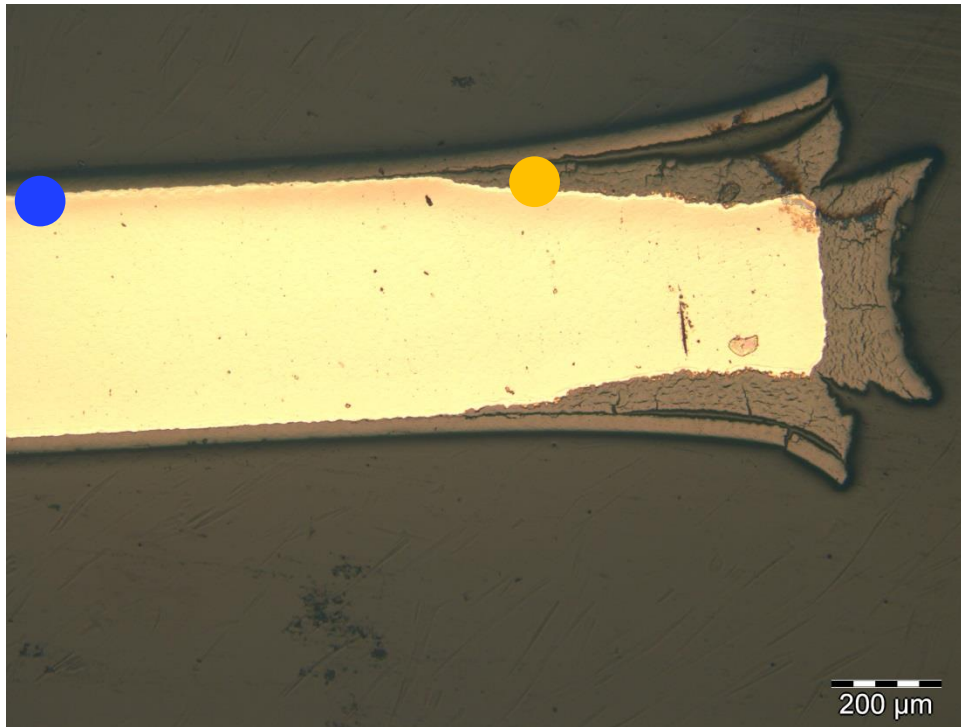
## Fonction géométrique

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \Phi(T, P) * Sm(t)$$

# Résultats, Fonction géométrique

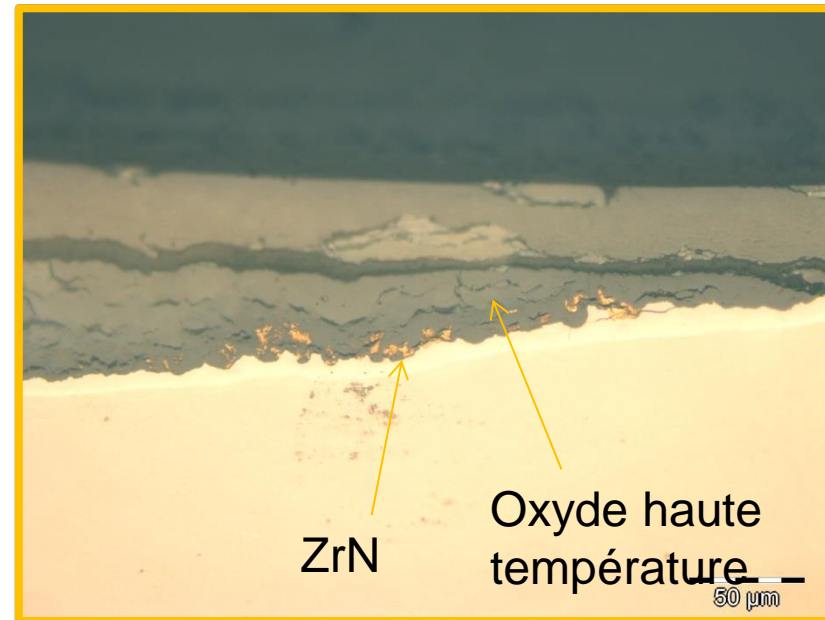


# Résultats, Fonction géométrique



Protecteur

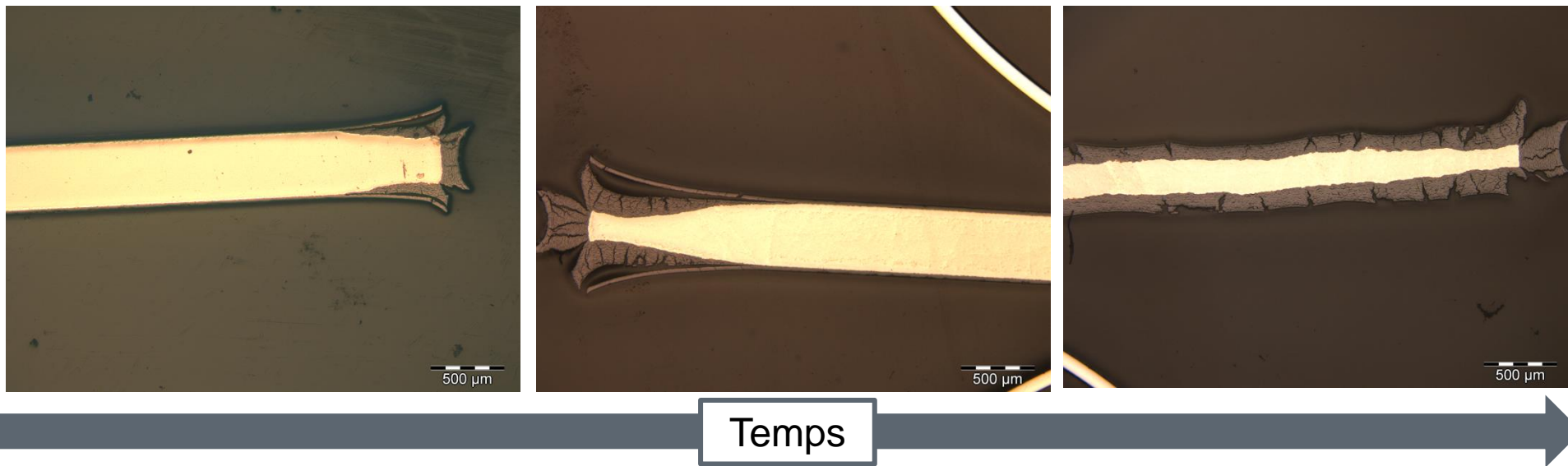
Non protecteur



ZrN

Oxyde haute  
température

# Résultats, Fonction géométrique



Evolution de l'interface réactionnelle métal/oxyde haute température au cours de temps

# Conclusion

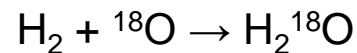
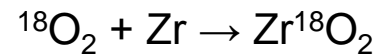
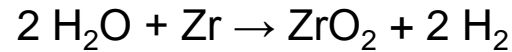
- Pas d'influence de la pression de H<sub>2</sub>O sur la vitesse d'oxydation mais influence de la pression de H<sub>2</sub>O sur la teneur en H incorporée
- Influence du pré-oxyde :
  - Domaine avec effet protecteur
  - Formation de précipités de ZrN à l'interface métal/pré-oxyde avant l'oxyde haute température

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \Phi(T, P(O_2), \dots) * Sm(t)$$

# Perspectives

- Proportion respective de chacun des oxydants

Essais sous  $^{18}\text{O}$  → Spectrométrie de masse + Spectroscopie Raman



- Evolution des interfaces : essais arrêtés à différents avancements
- Modélisation de  $\Phi$ , réactivité surfacique de croissance (recherche de l'étape limitant) et  $S_m$ , fonction des variables géométriques



# Merci de votre attention

[www.mines-stetienne.fr](http://www.mines-stetienne.fr)



Une école de l'Institut Mines-Télécom