

CORROSION DES GAINES EN ALLIAGE DE ZIRCONIUM PAR UN MELANGE AIR/VAPEUR D'EAU A 850°C

M. Gestin(1, 2), V. Peres(2), O. Coindreau(1), C. Duriez(1), M. Pijolat(2)

⁽¹⁾ *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, Centre de Cadarache, France*

⁽²⁾ *Ecole Nationale Supérieure des Mines, SPIN-EMSE, Saint-Etienne, France*

Mots clés : Corrosion, Zircaloy-4, vapeur d'eau, atmosphères complexes, méthode décrochement, modèle cinétique, thermogravimétrie

Résumé

Les piscines de désactivation des combustibles des réacteurs nucléaires permettent de stocker les combustibles usés dans l'attente que leur puissance résiduelle soit suffisamment faible pour permettre leur évacuation définitive hors du site. Dans le cadre d'un éventuel accident, une perte de refroidissement pourrait conduire au dénoyage et à l'échauffement des assemblages de combustible. La réaction d'oxydation des gaines de combustible en alliage de zirconium par la vapeur d'eau et par l'air pourrait conduire à la dégradation des crayons provoquant le relâchement des produits radioactifs.

Nos travaux s'inscrivent dans le cadre du projet PIA DENOPI (DENOyage de Piscine). Ils portent sur l'étude des phénomènes d'oxydation de l'alliage de zirconium (Zircaloy-4) pré-oxydé à haute température dans un mélange de gaz composé d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau. Les échantillons étudiés sont de plaquettes pré-oxydées de Zircaloy-4 ; la couche de zircone d'environ 30 µm simule la couche de corrosion formée sous eau en réacteur sur les gaines de combustible. Elle est produite par oxydation dans un four à 425°C sous O₂ humidifié pendant 250 jours, [1]. Le but de nos travaux est de déterminer les mécanismes d'oxydation du Zircaloy-4 pré-oxydé et d'acquérir des données cinétiques qui permettront d'établir le modèle cinétique.

La prise de masse due à l'oxydation des échantillons a été mesurée au moyen d'une thermobalance symétrique. Les essais réalisés en palier isotherme à 850°C sous air et vapeur d'eau confirment l'effet néfaste de l'azote lorsqu'il est associé à l'oxygène et/ou à la vapeur d'eau pour des teneurs variant de 0 à 280 hPa. Les courbes d'oxydation présentent une cinétique accélérée (*cf fig 1*). Contrairement à des plaquettes de Zircaloy-4 vierge [2], une dépendance en pression partielle d'azote et d'oxygène est observée. La mesure de la teneur en hydrogène dans le métal après oxydation montre une corrélation entre la pression partielle de vapeur d'eau et la concentration en hydrogène. De plus l'épaisseur de la couche de pré-oxyde semble jouer un rôle significatif sur la cinétique d'oxydation.

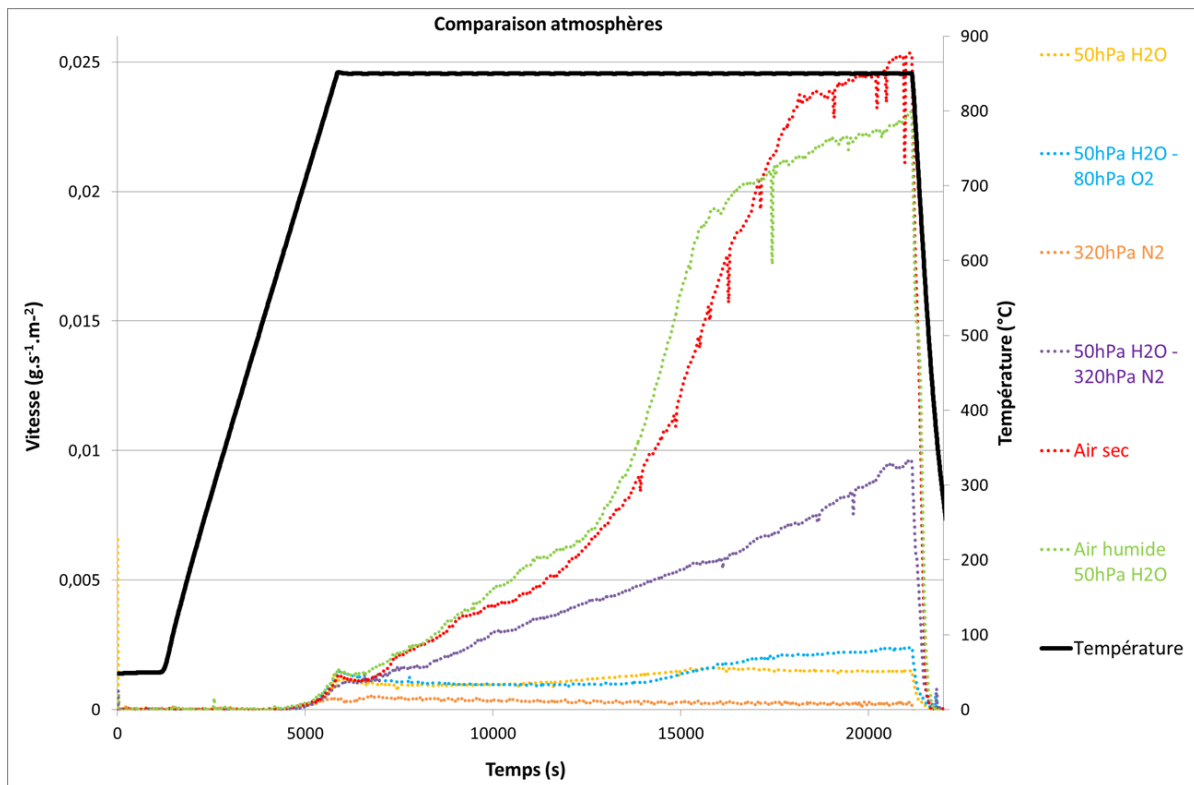


Fig. 1 : Effet de l'atmosphère sur l'oxydation du Zy-4 pré-oxydé

Des tests cinétiques utilisant la méthode des décrochements en température et en pression partielle des gaz, associés à la caractérisation fine des échantillons par microscopie, Infrarouge, Raman, DRX et tomographie X sont en cours. Ils permettront de proposer un modèle cinétique capable de décrire la vitesse d'oxydation des gaines pré-oxydées.

Références

- [1] C. Duriez, « Reaction in air and in nitrogen of pre-oxidised Zircaloy-4 and M5 (TM) claddings », *J. Nucl. Mater.*, vol. 441, n° s 1–3, p. 84–95, 2013.
- [2] M. Lasserre, V. Peres, M. Pijolat, O. Coindreau, C. Duriez, et J.-P. Mardon, « Modelling of Zircaloy-4 accelerated degradation kinetics in nitrogen–oxygen mixtures at 850 °C », *J. Nucl. Mater.*, vol. 462, p. 221–229, juill. 2015.