



Vers des combustibles encore plus robustes en cas d'accident

Alexandre Michau, Francis Maury, Frédéric Schuster, Raphaël Boichot, Michel Pons, Eric Monsifrot

► To cite this version:

Alexandre Michau, Francis Maury, Frédéric Schuster, Raphaël Boichot, Michel Pons, et al.. Vers des combustibles encore plus robustes en cas d'accident. L'Actualité Chimique, 2018, vol. 429, pp. 41-46. hal-01810923

HAL Id: hal-01810923

<https://hal.science/hal-01810923>

Submitted on 8 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 19735

To link to this article: URL :
<http://www.lactualitechimique.org/numero/429>

To cite this version : Michau, Alexandre and Maury, Francis and Schuster, Frédéric and Boichot, Raphaël and Pons, Michel and Monsifrot, <i>Eric Vers des combustibles encore plus robustes en cas d'accident</i>. (2018) Actualité Chimique (L'), vol. 429. pp. 41-46. ISSN 0151-9093

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Vers des combustibles encore plus robustes en cas d'accident

Résumé

La protection de l'intérieur et de l'extérieur des gaines de combustible de réacteurs nucléaires contre leur oxydation à haute température est nécessaire pour garantir leur intégrité en conditions accidentelles. Pour ce faire, le procédé DLI-MOCVD a été développé pour déposer en paroi interne de gaine des revêtements à base de chrome : chrome métallique, carbures de chrome amorphes CrC_x et carbures mixtes de chrome CrSi_yC_x . L'optimisation du procédé de dépôt a été réalisée par le couplage d'expériences et de simulations. Il a aussi été montré que la solution de précurseur organométallique et de solvant utilisée pouvait être directement recyclée en sortie de réacteur, sans étapes de séparation et de purification coûteuses, augmentant le potentiel d'industrialisation du procédé. Les propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements déposés avec ce procédé ont été caractérisées. L'évaluation de leur résistance à l'oxydation à 1 200 °C a révélé les excellentes performances des revêtements CrC_x , puisqu'ils retardent l'oxydation catastrophique des gaines de plus de deux heures pour une épaisseur de 10 μm , permettant ainsi des interventions en conditions accidentelles.

Mots-clés

Revêtements, protection contre l'oxydation, carbure de chrome, CVD, DLI-MOCVD.

Abstract

Towards more robust fuels in accident conditions

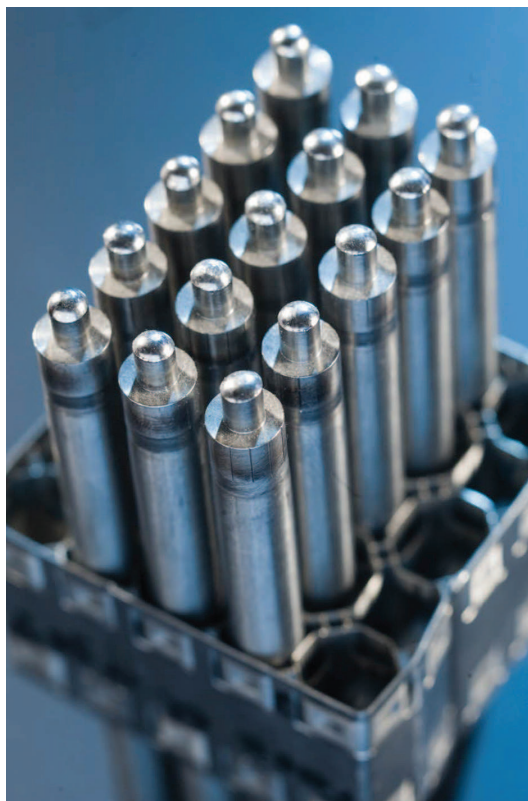
The internal and external protection of nuclear fuel claddings against high-temperature oxidation is vital to ensure their integrity under accidental conditions. A DLI-MOCVD deposition process has been developed to protect the inner-wall of fuel claddings with Cr-based coatings: metallic chromium (Cr), amorphous chromium carbide (CrC_x) and mixed chromium carbides (CrSi_yC_x). By coupling experiments and simulations, the deposition process has been optimized. It has also been shown that the organometallic precursor and the solvent used as reactive solution could be directly recycled without complex and costly separation and purification steps, and without reducing the coating quality, which increases the industrialization potential of the process. Physicochemical and structural properties of coatings deposited with this process were characterized. The evaluation of their oxidation resistance at 1 200 °C revealed the excellent performance of CrC_x coatings, which delay the catastrophic oxidation of more than two hours only for a 10 μm thick coating, enabling intervention in accident situations.

Keywords

Coatings, protection against oxidation, chromium carbide, CVD, DLI-MOCVD.

La leçon de Fukushima

La sûreté d'un réacteur nucléaire se base sur un principe dit de la défense en profondeur. Ce dernier consiste en trois barrières successives de protection visant à confiner le combustible nucléaire et les produits de fission en cas d'accident. La première barrière est constituée de ce que l'on appelle les gaines de combustible. Ces tubes en alliage de zirconium d'un diamètre interne d'environ 8 mm et d'un peu plus de 4 m de longueur contiennent les pastilles de combustible UO_2 qui sont le siège des réactions nucléaires. La chaleur dégagée par ces réactions est évacuée à travers la gaine (conducteur thermique) vers le circuit primaire par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur qui est de l'eau pressurisée pour les réacteurs nucléaires dédiés à la production d'électricité en France. C'est le circuit primaire qui constitue la deuxième barrière de confinement. La chaleur est ensuite retransmise à un deuxième circuit d'eau au sein d'un



Partie haute des gaines, CEA Saclay. © P. Stroppa/CEA, 26/04/2010.

générateur de vapeur pour produire ultérieurement de l'électricité par turbine. Si la première barrière venait à rompre, c'est le circuit primaire qui retiendrait alors les produits radioactifs présents dans le combustible. Enfin, le bâtiment en béton abritant le réacteur sert d'enceinte de confinement ; c'est la troisième barrière et l'ultime rempart dans l'éventualité où le circuit primaire romprait.

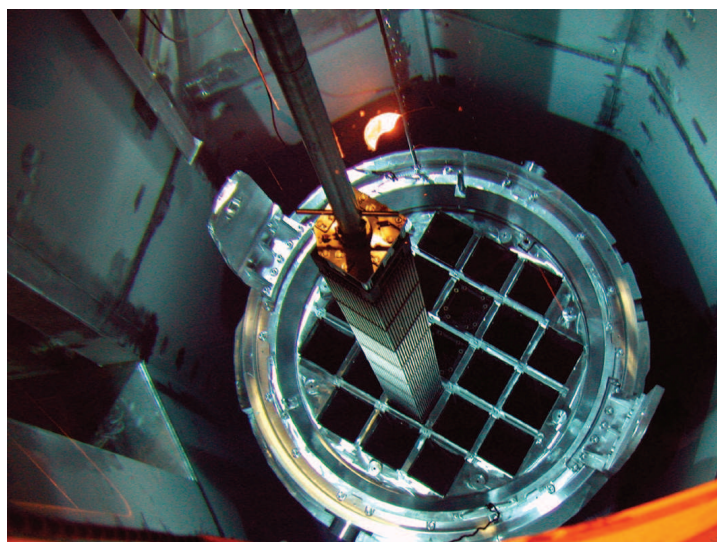
Lors de la catastrophe nucléaire de Fukushima au Japon, la succession d'un séisme et d'un tsunami a entraîné l'arrêt du refroidissement des cœurs des réacteurs, menant à des conditions équivalentes à un accident de perte de réfrigérant primaire (APRP). Les gaines de combustible ont alors été soumises à une élévation brutale de leur température et pression interne ayant entraîné leur éclatement. À l'extérieur et à l'intérieur de la gaine, l'eau s'est retrouvée sous forme de vapeur portée jusqu'à 1 200 °C et la vapeur a oxydé très rapidement les parois

externes et internes de la gaine. Les gaines se sont désintégrées, libérant le combustible dans le circuit primaire et entraînant un relargage massif de matière radioactive. D'autres phénomènes plus complexes ont pu aussi entrer en jeu, menant à la perte d'intégrité du gainage, comme par exemple la fragilisation secondaire par l'hydrogène des alliages de zirconium utilisés. Cet accident est le type le plus grave référencé (niveau 7), avec un seul équivalent : l'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986. Un revêtement de gaine qui pourrait passivement retarder ou atténuer l'apparition d'une défaillance structurelle de l'assemblage gaine/combustible en cas d'APRP pourrait soit diminuer le relargage de matière radioactive vers l'environnement, soit l'empêcher totalement en cas de remise en service rapide du circuit de réfrigérant.

Un gainage plus robuste en conditions accidentelles

Depuis le terrible accident de la centrale de Fukushima, la communauté internationale s'est engagée dans une politique d'amélioration continue et globale. Dans ce cadre, de nombreux travaux ont été entrepris pour augmenter les marges de sûreté des réacteurs nucléaires. Parmi ceux-ci, on peut citer les EATF (« enhanced accident tolerant fuel ») qui consistent en de nouvelles solutions pour les gaines de combustible, plus robustes en conditions accidentelles, c'est-à-dire permettant notamment de retarder, voire d'éviter ces phénomènes d'oxydation pour augmenter la durée pendant laquelle la gaine reste intègre en conditions accidentelles. À ce titre, plusieurs concepts sont étudiés pour apporter une solution à court terme. La majorité se base sur un gainage classique renforcé en paroi externe par l'application d'un revêtement protecteur. Tous les grands acteurs internationaux proposent au moins une solution de ce type. On peut par exemple mentionner le revêtement externe en chrome développé par Framatome et le CEA, déposé par un procédé en voie sèche de type PVD (« physical vapor deposition »), qui améliore grandement la résistance à l'oxydation du gainage et ses propriétés mécaniques à haute température. Cependant, la possibilité de coupler à cette première barrière externe une seconde barrière interne n'a pas encore été considérée. En effet, en conditions accidentelles, suite à l'éclatement de la gaine, la paroi interne se retrouve également exposée à de la vapeur à très haute température et sujette à une hydruration secondaire très préjudiciable à ses propriétés mécaniques.

Les défis techniques à relever pour la protection interne sont nombreux. La géométrie des gaines n'est pas en soi complexe mais ses dimensions (longueur/diamètre > 500) conduisent à des études longues et coûteuses de développement de procédés. Le procédé de dépôt développé devra permettre de revêtir de manière homogène en épaisseur tout l'intérieur de la gaine avec une épaisseur d'une dizaine de micromètres. De plus, le matériau déposé devra répondre à un certain nombre de contraintes environnementales et économiques (toxicité du procédé, consommation énergétique ou encore taux de production). Le choix du procédé est tout aussi important que le choix du matériau et les deux sont intimement couplés en termes de performances. Il faut évidemment que ce premier n'endommage pas le gainage et cela impose une température de traitement qui ne dépasse pas les 500 °C, ce qui est indispensable pour ne pas dégrader les traitements thermiques des alliages de zirconium de dernière génération qui s'échelonnent entre 550 et 800 °C [1]. De plus, le procédé doit pouvoir être facilement et rapidement porté de l'échelle



Insertion d'un assemblage de gaines dans un réacteur. © Foro Nuclear.

du laboratoire à plus grande échelle dans l'optique d'une éventuelle future industrialisation. L'objectif est donc multiple et requiert une approche multidisciplinaire mêlant expérimentations, caractérisations et simulations numériques, le tout en matériaux et génie des procédés. En effet, il s'agit de développer des revêtements innovants et performants par un nouveau procédé de dépôt répondant au cahier des charges exigeant des gaines de combustible nucléaire.

Une solution procédé-matériau

La technologie de dépôt retenue pour ce développement appartient à la famille des procédés en voie sèche de type CVD (« chemical vapor deposition »). C'est plus précisément la DLI-MOCVD (« direct liquid injection-metal organic chemical vapor deposition ») qui a été choisie. C'est un des procédés le plus adapté pour cette configuration de tubes longs et étroits : il doit permettre de garantir un revêtement suffisamment homogène en épaisseur sur toute la longueur, à l'intérieur de la gaine, tout en respectant les critères environnementaux imposés par REACH (en particulier l'absence d'utilisation du chrome à l'état de valence VI dans le procédé de dépôt). Les autres procédés classiques de dépôt de couches minces comme la projection thermique ou la pulvérisation cathodique magnétron ne permettent pas de déposer un revêtement à l'intérieur d'un tube de diamètre aussi faible et sur une longueur de plus de 4 m. Enfin, le dépôt en bain électrolytique ne nous paraissait pas viable au niveau environnemental à cause des solutions liquides très toxiques et nocives employées (chrome VI).

Comme dans tous les procédés CVD, la variante DLI-MOCVD utilise un précurseur chimique qui après réaction avec d'autres espèces en phase homogène et/ou hétérogène, formera le revêtement désiré. Les précurseurs employés en MOCVD sont des molécules organométalliques qui ont généralement une température de décomposition bien moindre que celle des précurseurs « classiques » comme des halogénures (environ 1 000 °C). Il est donc possible, suivant le système chimique considéré, de faire baisser la température de dépôt en dessous de 500 °C, ce qui n'induit pas de modification de l'état métallurgique et donc ne perturbe pas les propriétés mécaniques des alliages de zirconium à traiter. L'apport de la technologie DLI (injection liquide directe pulsée) concerne la génération de hauts débits de phase vapeur

réactive. Le précurseur est ici dissous ou dilué dans un solvant organique, puis cette solution est fractionnée en nuage de microgouttelettes sous vide grâce à un injecteur. L'injection pulsée se fait directement dans une chambre dont les parois sont chauffées pour évaporer la solution sans décomposition prématurée du précurseur. Les avantages de ce système d'injection sont la grande stabilité dans le temps des débits générés ainsi que les fortes quantités qui peuvent être injectées, même avec des précurseurs organométalliques à faible pression de vapeur, garantissant une forte concentration en précurseur dans la phase vapeur, condition requise pour l'alimentation des réacteurs de grandes tailles et l'obtention de fortes vitesses de dépôt.

Le choix des matériaux à déposer s'est fait sur des revêtements à base de chrome, ces derniers étant déjà largement utilisés dans l'industrie automobile, maritime et des outils de coupe, à des fins de protection contre l'usure abrasive, la corrosion et parfois la combinaison des deux à hautes températures. Il est intéressant de constater que ces revêtements à base de chrome ne sont pas complètement inconnus du nucléaire. Un brevet avait déjà été publié par Framatome et Cogema pour déposer des revêtements d'oxydes de chrome par MOCVD à l'intérieur de gaines de combustible pour lutter contre un autre problème, celui de l'interaction entre la pastille de combustible et la gaine [2].

Un précurseur contenant du chrome à l'état de valence nulle a été sélectionné. Parmi la famille des bis(arène)chrome qui est caractérisée par une structure sandwich avec un atome de chrome au degré d'oxydation zéro, le bis(benzène)chrome (BBC, composé solide) et le bis(éthylbenzène)chrome (BEBC, composé liquide) présentés en figure 1 ont été évalués.

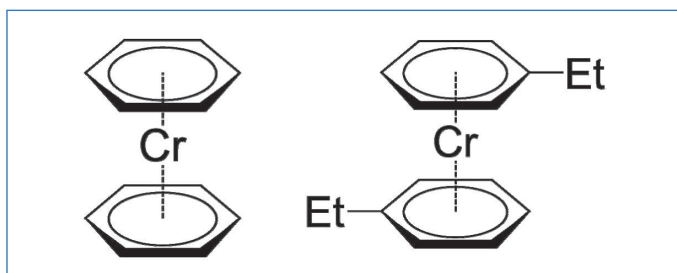


Figure 1 - Molécules de bis(benzène)chrome, $(C_6H_6)_2Cr$, et de bis(éthylbenzène)chrome, $((C_2H_5)C_6H_5)_2Cr$, utilisées comme précurseurs pour le dépôt.

Les revêtements qui ont pu être déposés avec ces précurseurs sont du chrome métallique, des carbures de chrome CrC_x et des carbures de chrome mixtes $CrSi_yC_x$. La diversité de ces revêtements base chrome résulte d'un besoin de multifonctionnalité : couche d'accrochage (Cr), revêtement de protection CrC_x et amélioration de la stabilité thermique ($CrSi_yC_x$). C'est donc un procédé innovant doublé d'un matériau avancé que nous avons développé.

Un développement couplé expériences-simulation

Afin d'optimiser le procédé de dépôt pour atteindre un jeu optimal de paramètres expérimentaux menant à un dépôt uniforme dans toute la longueur de la gaine, une simulation numérique de ce dernier a été construite. Un schéma réactionnel de la décomposition du précurseur a été proposé et introduit dans la simulation numérique du réacteur. Il prend à la fois en compte la thermodynamique et la cinétique de réaction du précurseur de chrome.

Fonctionnement du procédé DLI-MOCVD utilisé

Un ou des précurseurs organométalliques sont dissous ou dilués dans un solvant organique puis la solution liquide est évaporée. Cette vapeur réactive arrive ensuite dans un tube réacteur, en fait un tube en silice avec un porte-échantillon plat ou directement un tronçon de tube de gaine, où elle est activée thermiquement par un four à mur chaud. De ce fait, la croissance du revêtement est possible sur toute surface suffisamment activée. Le BBC et le BEBC ont la particularité de se décomposer pour former un dépôt à base de chrome à partir de 350 °C, ce qui est tout à fait compatible avec les alliages de zirconium. Après avoir traversé la partie réacteur, la phase gazeuse enrichie en sous-produits est déviée vers un système de piégeage et de recyclage. Le recyclage du précurseur est une innovation du procédé rendue possible grâce au système chimique choisi. En effet, le précurseur est assez stable pour ne réagir significativement qu'au contact d'une surface. Le précurseur non consommé et le solvant sont ainsi réutilisables après condensation sélective afin de maximiser le taux de conversion du procédé et réduire son coût, sans nuire à la qualité du revêtement [3], et tout en minimisant les rejets de produits chimiques.

Aucun mécanisme élémentaire précis n'avait déjà été avancé dans la littérature pour rendre compte de la croissance de carbures de chrome ou de chrome métallique par décomposition du précurseur BBC ou BEBC. Une réflexion sur le mode de décomposition du précurseur et la croissance du revêtement a été engagée pour identifier les réactions chimiques prédominantes en phases homogène et hétérogène. Après une série de vérifications expérimentales et bibliographiques, mais aussi à la suite de considérations sur l'équilibre thermodynamique des produits de réaction, un mécanisme réactionnel complet pour le dépôt de CrC_x a pu être proposé, consistant en quatre réactions dont une homogène et trois hétérogènes. Ces réactions émanent de la simplification d'un mécanisme plus complet basé sur quatorze réactions [4]. Le mécanisme considéré pour le BBC est présenté dans la figure 2. C'est ce modèle réactionnel de décomposition du précurseur BBC qui a été retenu pour être inséré dans un logiciel de simulation numérique multiphysique (CFD-ACE, www.esi-group.com). La cinétique a été ajustée sur une première configuration géométrique par un ensemble de six expériences de dépôt dans des tubes de 30 cm de long et de 24 mm de diamètre interne. Elle a ensuite été confrontée à une deuxième géométrie légèrement différente pour être validée grâce à deux expériences dans un tronçon de gaine de 1 m de long et 8 mm de diamètre interne. Ce sont les profils de vitesse de croissance mais aussi les compositions élémentaires des revêtements mesurées par microsonde électronique qui ont servi pour l'ajustement et la validation du modèle numérique. Les profils de vitesses de croissance expérimentaux et simulés obtenus lors des expériences de dépôt sur des tronçons de gaine à 450 et à 400 °C avec une pression de 0,67 kPa sont

Homogène :



Hétérogène :

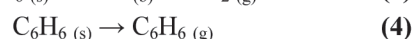
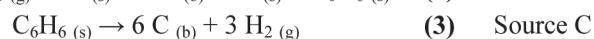
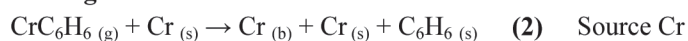


Figure 2 - Mécanisme réactionnel simplifié de décomposition du bis(benzène)chrome.

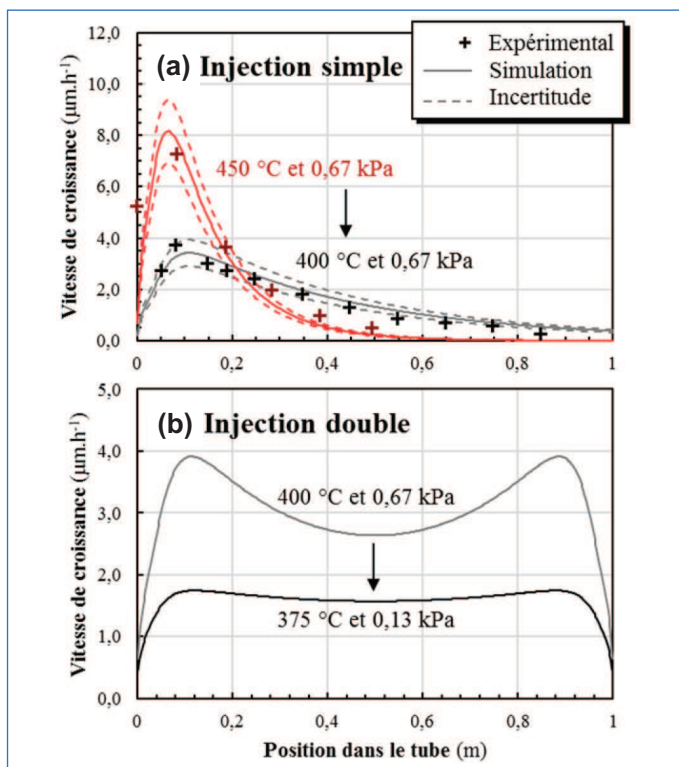


Figure 3 - Profils de vitesse de croissance de revêtements CrC_x déposés dans un tronçon de gaine de 1 m : (a) comparaison expérimentale et simulation en simple injection (450 et 400 °C à 0,67 kPa) ; (b) simulation en double injection (400 °C et 0,67 kPa, puis 375 °C et 0,13 kPa).

présentés en figure 3a. On peut y voir un très bon accord entre les données de l'expérience et les résultats de la simulation malgré la complexité de la géométrie et des phénomènes réactionnels.

Cette démarche couplant expériences et simulation a permis de définir une fenêtre expérimentale théorique conduisant à un dépôt uniforme en épaisseur sur un tronçon de gaine de 1 m, en réduisant la température à 375 °C et la pression à 0,13 kPa (figure 3b). Pour obtenir cette uniformité, il est nécessaire de passer par un procédé en deux phases. Un premier dépôt est fait avec une injection de la phase gazeuse réactive à un bout du tronçon, puis un deuxième en injectant à partir de l'autre extrémité, les conditions de dépôt étant gardées constantes par ailleurs. Même si cela n'a pas encore été testé aujourd'hui, il est important de noter que ceci est facilement réalisable expérimentalement sur une même installation sans avoir à interrompre longuement le procédé lors du changement d'injection et donc sans créer une interface entre les deux dépôts. Enfin, la vitesse de croissance obtenue sur toute la longueur est de l'ordre de $1,7 \mu\text{m h}^{-1}$, ce qui n'est pas rédhibitoire industriellement.

Le couplage expériences-simulation a permis de mieux comprendre le procédé et d'accélérer la recherche de fenêtres expérimentales optimales. Des modèles homologues pourront être développés pour les bis(arène)M, où M est un métal de transition.

Les revêtements déposés

Suivant la température de la chambre du réacteur et la sursaturation du précurseur au voisinage du substrat, des revêtements de carbures de chrome CrC_x amorphes ou cristallisés ont pu être déposés à l'intérieur de tronçons de gaine, à partir du mélange de précurseur (BBC ou BEBC) en solution dans un solvant (toluène). La phase amorphe a été privilégiée du fait de sa microstructure lisse, dense et exempte de joints de grains qu'il est possible de faire croître en dessous de 500 °C (figure 4) et qui devrait constituer une très bonne barrière face à l'oxydation haute température et à la diffusion de l'oxygène. Ces revêtements carbures sont constitués d'une matrice de carbure de chrome amorphe $\alpha\text{-CrC}_x$ de composition très proche de Cr_7C_3 avec un excès de C-libre. Ce dernier a majoritairement une structure graphitique turbostratique (empilement désordonné de feuillets de graphène) avec des domaines de cohérence nanométriques (environ 35 nm), le reste étant sous la forme de chaînes de *trans*-poly-acétylène pouvant border et interconnecter les plans de graphène. Des atomes de chrome individuels seraient intercalés entre ces plans de graphène dans une configuration sandwich similaire à la structure moléculaire du précurseur bis(arène)chrome [5] et d'autres atomes de chrome de la matrice $\alpha\text{-Cr}_7\text{C}_3$ interagiraient avec les feuillets de graphène externes des agrégats graphitiques, à l'instar du greffage du chrome sur du graphène, des nanotubes de carbone ou des fullerènes qui forme des complexes hexahapto $\eta^6\text{-Cr}$ [6]. Cet ensemble d'interactions formerait un réseau très désordonné 3D plus rigide qu'une nanostructure purement graphitique sans interaction avec la matrice dans laquelle elle est incluse [7]. Les revêtements CrC_x amorphes déposés avec une solution de précurseur et de solvant recyclés après collecte par piégeage cryogénique montrent des caractéristiques similaires, tant au niveau de la microstructure, de la cristallographie ou de la composition, malgré la concentration en précurseur bien plus faible dans la solution injectée initialement (non recyclée). Finalement, la seule différence significative a été trouvée par spectrométrie Raman. Les spectres des revêtements recyclés sont caractéristiques d'un désordre plus grand dans les nanodomaines graphitiques par rapport aux revêtements non recyclés [8], ce qui résulte d'un taux d'interactions plus grand entre le chrome et les feuillets de graphène, ces interactions étant assimilables à des défauts.

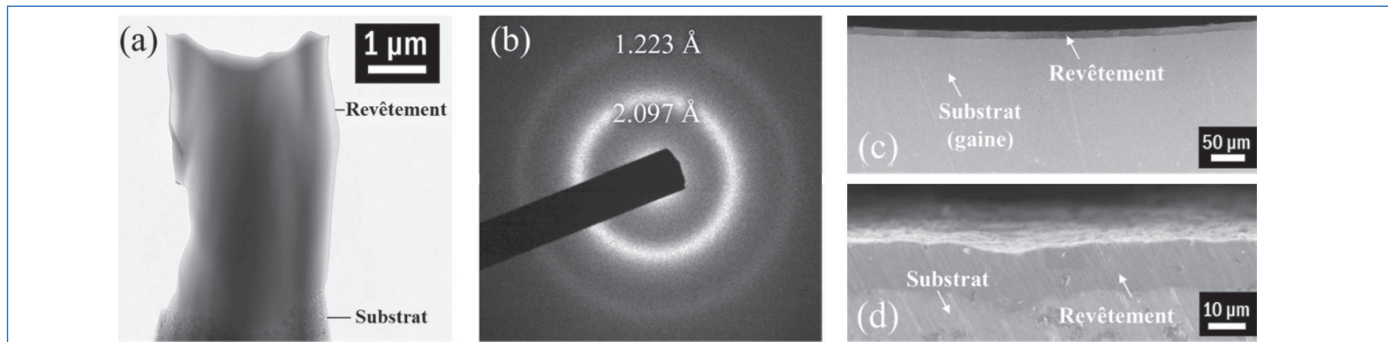


Figure 4 - (a) Observation par microscopie électronique en transmission d'un revêtement CrC_x amorphe déposé sur un substrat plan en alliage de zirconium ; (b) cliché de diffraction associé au revêtement ; (c) et (d) observations par microscopie électronique à balayage d'un revêtement CrC_x amorphe déposé en paroi interne d'un tronçon de gaine en alliage de zirconium.

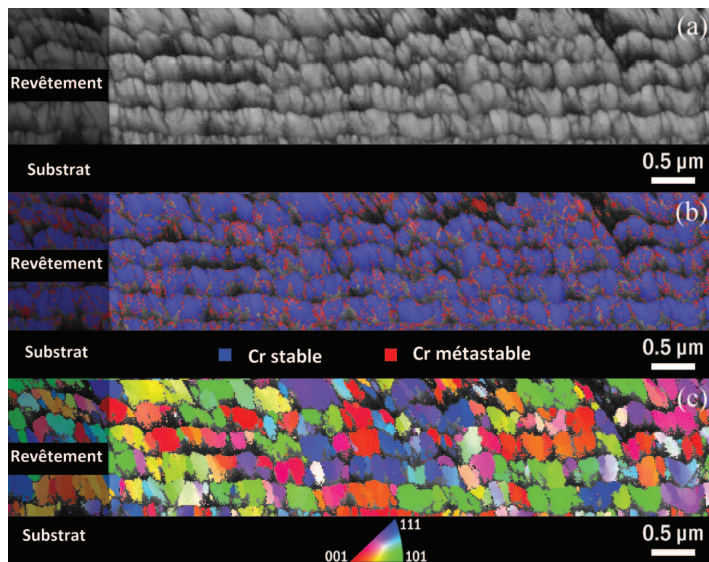


Figure 5 - Analyses EBSD d'une coupe d'un revêtement biphase multicouche de chrome déposé à 400 °C et 6,7 kPa : (a) contraste de bande ; (b) cartographie de phases montrant la phase métastable en rouge ; (c) figure de pole inverse montrant l'absence de texture (axe z).

L'ajout de thiophénol C_6H_5SH à la solution de précurseur et de solvant (BECB et toluène) a permis de déposer des revêtements de chrome métallique cristallisé à 400 °C. Une compétition d'adsorption se met en place entre les molécules d'additifs et les ligands benzène, dont la décomposition hétérogène se trouve drastiquement diminuée avec pour conséquence une inhibition de l'incorporation de carbone. Ces revêtements sont très légèrement contaminés en soufre (moins de 1 % at. mesurés en microsonde) car l'additif bien qu'ajouté en faible quantité par rapport au BECB (2 % mol), se décompose un peu lors du procédé. Il se trouve que les revêtements sont constitués de deux phases de chrome cristallisé qui ont pu être identifiées par diffraction des rayons X et par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). La première phase Cr-bcc, majoritaire, est stable, et la seconde δ -Cr, minoritaire (quantifiée à 6 % par EBSD et visible en rouge sur la figure 5b), est métastable. Cette phase métastable, qui subsiste jusqu'à 450 °C puis se transforme irréversiblement en phase stable [7, 9-10], constitue donc une signature du procédé DLI-MOCVD qui opère à seulement 400 °C [7]. Une microstructuration du revêtement en multicouche a également été tentée afin de le rendre le plus dense possible dans le but de renforcer son rôle barrière et sa résistance à l'oxydation. Une monocouche à croissance colonnaire a ainsi été remplacée par un ensemble de couches pour lequel chacune des monocouches le constituant est à croissance quasi-équiaxe. La porosité générée par les espaces inter-colonnes perpendiculaires à la surface du substrat à protéger dans le cas du revêtement monocouche est ainsi évitée ou fortement minimisée et on obtient un revêtement multicouche, polycristallin et non texturé comme les analyses EBSD le montrent en figure 5a et 5c.

Performances techniques des revêtements en cas d'accident

La résistance à l'oxydation haute température des revêtements à base de chrome déposés par DLI-MOCVD a pu être évaluée en reproduisant partiellement d'hypothétiques conditions d'accident conduisant à la perte de réfrigérant primaire. Deux tests ont été mis en œuvre. Des mesures par analyse thermogravimétrique (ATG) ont d'abord été entreprises. Elles ont permis de suivre la prise de masse d'échantillons

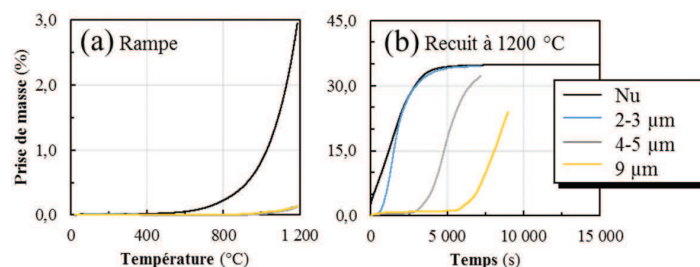


Figure 6 - Analyses thermogravimétriques sous air humide (27,5 % d'humidité relative mesurée à 25 °C) d'échantillons en alliage de zirconium nu et revêtus par Cr_x amorphe pour différentes épaisseurs de revêtements : (a) rampe en température de 25 à 1 200 °C et (b) recuit à 1 200 °C.

en alliage de zirconium nus et revêtus lors d'une rampe en température de 25 à 1 200 °C à une vitesse de chauffe de 40 °C min^{-1} , puis lors d'un recuit à 1 200 °C, le tout sous atmosphère d'air sec ou d'air humide (27,5 % d'humidité relative mesurée à 25 °C). Les analyses ont montré que les revêtements en carbures de chrome amorphes étaient les plus performants. Les résultats sous air humide sont présentés sur la figure 6 pour des revêtements Cr_x amorphes de différentes épaisseurs, ainsi qu'une comparaison à un échantillon nu d'alliage de zirconium. L'oxydation catastrophique à 1 200 °C sous air sec peut être retardée de plus de deux heures pour une épaisseur de revêtement Cr_x de seulement 10 μm et de plus d'une heure et demie sous air humide. La protection conférée par les revêtements est efficace et est d'autant plus longue que l'épaisseur du revêtement est grande.

Un deuxième test plus représentatif des conditions d'accident de perte de réfrigérant primaire a été mis en œuvre. Il consistait en un chauffage à 1 100 °C sous air sec pendant 14 minutes suivi d'une trempe à l'eau d'un échantillon d'alliage de zirconium recouvert de Cr_x amorphe, censée simuler un renouage brutal du cœur du réacteur après une perte de réfrigérant. Là encore, le revêtement est bénéfique pour retarder la défaillance de l'échantillon par oxydation puisque les différentes caractérisations effectuées ont permis de vérifier que le substrat en alliage de zirconium n'était pas oxydé et préservait donc son intégrité. Comme on peut le voir sur l'observation en microscopie électronique à balayage en figure 7b, c'est le revêtement qui s'oxyde en premier suivant un mode de dégradation qui lui permet de rester adhérent avec une microstructure toujours dense malgré sa recristallisation. Le profil élémentaire mesuré par spectrométrie à décharge lumineuse en figure 7a confirme les observations, à savoir que seule la partie externe du revêtement s'est oxydée, laissant du revêtement non oxydé sur le substrat, lui-même non oxydé. De plus, une zone d'interdiffusion entre le revêtement et le substrat est visible et ne peut que renforcer l'adhérence du revêtement Cr_x sur le substrat en alliage de zirconium, déjà satisfaisante sans ce phénomène.

Ces deux tests d'oxydation haute température montrent que la diffusion de l'oxygène dans les échantillons revêtus et la cinétique d'oxydation se trouvent fortement ralenties par la présence des revêtements déposés par DLI-MOCVD. Ils jouent un rôle de barrière sacrificielle. Des essais complémentaires sur des tronçons de gaine revêtue par DLI-MOCVD menés récemment au CEA [11] ont été réalisés à 1 200 °C sous vapeur d'eau pendant dix minutes suivi d'une trempe à l'eau. Les conclusions sont similaires : le revêtement en carbure de chrome amorphe d'une épaisseur initiale d'environ 20 μm empêche l'oxydation de la gaine. Il faudrait que cet essai sévère dure beaucoup plus longtemps pour que l'alliage de zirconium ne s'oxyde à son tour.

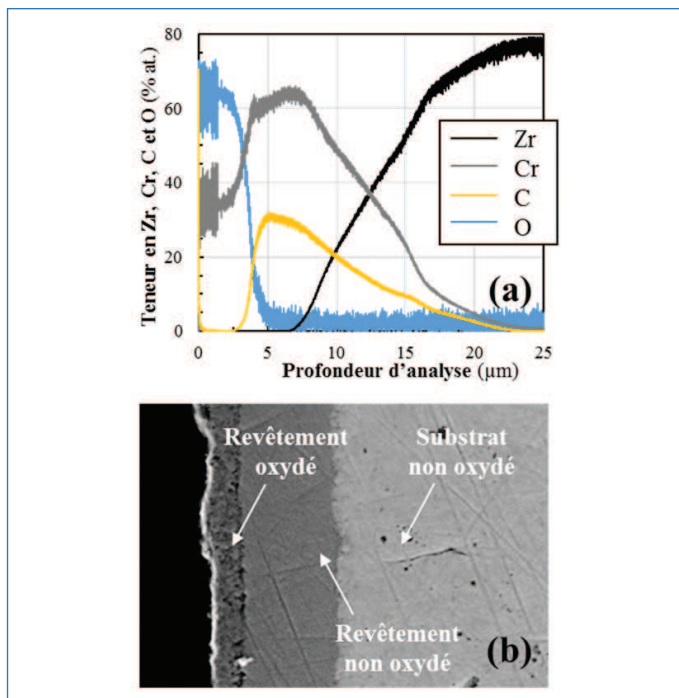


Figure 7 - Analyses par spectroscopie de décharge lumineuse et par microscopie électronique à balayage (coupe) d'un revêtement CrC_x amorphe de 9 μm déposé sur une plaque en alliage de zirconium ayant subi une chauffe de 14 min à 1 100 °C sous air sec suivie d'une trempe à l'eau.



Le réacteur pilote réalisé par Dephis. © CEA.

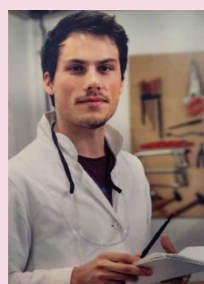
Un réacteur pilote en test

Le procédé DLI-MOCVD est original et adaptable pour déposer des revêtements satisfaisant au cahier de charges contraignant des gaines de combustible nucléaire et de la protection interne contre l'oxydation de ces gaines. Les revêtements à base de chrome élaborés ont des caractéristiques structurales et chimiques à fort potentiel pour la protection interne des gaines en milieu radiatif et oxydant. De plus, ces revêtements présentent des propriétés mécaniques remarquables offrant des potentialités d'utilisation au-delà du secteur nucléaire, par exemple en tribologie (dureté élevée, résistance à l'usure abrasive accrue, tenue haute température).

Ces travaux ont aussi permis de concevoir, réaliser et démarrer un premier pilote de DLI-MOCVD équipé d'un réacteur de 100 cm de long et 15 cm de diamètre interne. Ce réacteur pilote servira de moyen d'élaboration préférentiel pour développer de nouvelles solutions de revêtements, autant

au niveau de leur architecture (multicouche, nanocomposite, couche à gradient de composition) que de leur composition (phases spécifiques originales), mais aussi permettra de traiter des pièces de géométrie complexe de plus grande taille ainsi que des ensembles d'environ quinze tronçons de gaine pour les protéger en face interne. Des essais plus représentatifs sont en cours au CIRIMAT et au CEA pour continuer le développement du procédé DLI-MOCVD et des revêtements en carbures de chrome amorphes pour la protection interne des gaines. Dans tous les cas, ces revêtements devront se coupler à une protection externe pour une sûreté accrue du combustible. Ces travaux sur la protection interne sont à l'heure actuelle pionniers au sein de la communauté scientifique qui se concentre uniquement sur la protection externe.

- [1] Mardon J.-P., Charquet D., Senevat J., Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy, in *Zirconium in the Nuclear Industry: twelfth international symposium*, G.P. Sabol, G.D. Moan (eds), ASTM International, **2000**, 1354, p. 505-522.
- [2] Hertz D., Audisio S., Defoort F., Idrissi H., Procédé de réalisation d'une couche d'isolation en oxyde de chrome entre les pastilles et la gaine d'un élément combustible nucléaire et élément combustible comportant une telle couche d'isolation, Brevet EP 0409 693, **1993**.
- [3] Schuster F., Maury F., Michau A., Pons M., Boichot R., Lomello F., Procédé de dépôt d'un revêtement par DLI-MOCVD avec recyclage direct du composé précurseur, Brevet WO 2017103546, **2017**.
- [4] Michau A., Dépôts chimiques en phase vapeur de revêtements à base de chrome sur surfaces complexes pour environnements extrêmes: expérimental et simulation, Thèse de doctorat, INP Toulouse, **2016**.
- [5] Bui V.Q., Le H.M., Graphene-Cr-graphene intercalation nanostructures: stability and magnetic properties from density functional theory investigations, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 3605.
- [6] Sarkar S., Niyogi S., Bekyarova E., Haddon R.C., Organometallic chemistry of extended periodic π -electron systems: hexahapto-chromium complexes of graphene and single-walled carbon nanotubes, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, p. 1326.
- [7] Michau A., Maury F., Schuster F., Boichot R., Pons M., Evidence for a Cr metastable phase as a tracer in DLI-MOCVD chromium hard coatings usable in high temperature environment, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 422, p. 198.
- [8] Michau A., Maury F., Schuster F., Boichot R., Pons M., Monsifrot E., Chromium carbide growth at low temperature by a highly efficient DLI-MOCVD process in effluent recycling mode, *Surf. Coat. Technol.*, **2017**, 332, p. 96.
- [9] Kimoto K., Nishida I., An electron diffraction study on the crystal structure of a new modification of chromium, *J. Phys. Soc. Japan*, **1967**, 22, p. 744.
- [10] Nishida I., Kimoto K., Crystal habit and crystal structure of fine chromium particles: an electron microscope and electron diffraction study of fine metallic particles prepared by evaporation in argon at low pressures (III), *Thin Solid Films*, **1974**, 23, p. 179.
- [11] Michau A., Maury F., Schuster F., Brachet J.-C., Rouesne E., Hamon D., Boichot R., Pons M., High-temperature oxidation resistance of chromium based inner-side coatings deposited by DLI-MOCVD for enhanced accident tolerant fuel cladding, soumis à l'*International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, **2018**.



A. Michau

Alexandre MICHAU*,
ingénieur-chercheur au CEA, DEN-SEARS.
Il a reçu le **prix de thèse Innovation 2017 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France**.

Francis MAURY,
directeur de recherche CNRS, CIRIMAT,
CNRS/INPT/UPS, Toulouse.

Frédéric SCHUSTER,
directeur du Programme Transverse de
Compétences Matériaux et Procédés,
CEA, Gif-sur-Yvette.

Raphaël BOICHOT,
professeur à l'Université Grenoble Alpes, Laboratoire Science
et ingénierie des matériaux et des procédés (SIMAP), CNRS,
38000 Grenoble.

Michel PONS,
directeur de recherche au CNRS, Université Grenoble Alpes,
SIMAP, CNRS, 38000 Grenoble.

Éric MONSIFROT,
président de la société DEPHIS (développement et mise en œuvre
de revêtements innovants, www.dephis.com), Étupes (Doubs).

*CEA, DEN-SEARS, Service d'Études analytiques et de réactivité
des surfaces, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette.
Courriel : alexandre.michau@cea.fr