

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE LILLE
U.F.R. DE PHYSIQUE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE LILLE

Discipline : Sciences de la matière

présentée par

Eric WALLE

Soutenue à Villeneuve d'Ascq, le 6 février 2002.

**Evaluation du risque de corrosion sous
contrainte par l'iode des gaines de combustible en
conditions d'entreposage à sec**

Directeur de thèse : Professeur Jacques Foct

Professeur, Jacques Foct, Président

Professeur Claude Bernard, Rapporteur

Professeur Clément Lemaignan, Rapporteur

Monsieur Jean-Marie Gras, Examineur

Professeur Pierre Perrot, Examineur

Monsieur Alexandre Legris, Examineur

Mademoiselle Marion Parise, Examineur

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE LILLE
U.F.R. DE PHYSIQUE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE LILLE

Discipline : Sciences de la matière

présentée par

Eric WALLE

Soutenue à Villeneuve d'Ascq, le 6 février 2002.

**Evaluation du risque de corrosion sous
contrainte par l'iode des gaines de combustible en
conditions d'entreposage à sec**

Directeur de thèse : Professeur Jacques Foct

Professeur, Jacques Foct, Président

Professeur Claude Bernard, Rapporteur

Professeur Clément Lemaignan, Rapporteur

Monsieur Jean-Marie Gras, Examineur

Professeur Pierre Perrot, Examineur

Monsieur Alexandre Legris, Examineur

Mademoiselle Marion Parise, Examineur

Table des Matières

<i>Introduction</i>	13
<i>Chapitre I : Position du problème</i>	16
<i>Chapitre II : Etude expérimentale</i>	31
<i>Chapitre III : Le milieu chimique dans le crayon et son interaction avec la gaine de Zircaloy</i>	65
<i>Chapitre IV : Evaluation du risque en entreposage</i>	159
<i>Conclusions</i>	171
<i>Références bibliographiques</i>	175

Introduction	13
Chapitre I : Position du problème	16
1. <i>Le combustible nucléaire</i>	17
1.1. La pastille combustible	17
1.2. Le crayon combustible	19
2. <i>L'assemblage combustible, la cuve et le circuit primaire</i>	19
3. <i>L'Interaction Pastille-Gaine (IPG) et la rupture par CSC</i>	21
3.1. l'IPG	21
3.2. La CSC/I	21
4. <i>L'aval du cycle et l'entreposage à sec</i>	24
5. <i>Modèles de CSC/I</i>	28
5.1. Le modèle de Williford	28
5.2. Le modèle EPRI	29
5.3. Le modèle CEA	29
5.4. Extrapolation des modèles aux niveaux de contraintes représentatifs de l'entreposage	29
6. <i>Conclusions</i>	30
Chapitre II : Etude expérimentale	31
1. <i>Résultats de la littérature relatifs au rôle de l'oxygène</i>	32
1.1. Analyses locales des interactions Iode-Oxygène-Zirconium	32
1.2. Essais sur éprouvettes préoxydées	33
1.3. Essais dans un milieu chimique contrôlé en iode et en oxygène	33
1.4. Interprétations	34
1.5. Conclusions	34
2. <i>Installation expérimentale et éprouvettes</i>	34
2.1. Choix techniques	34
2.2. Matériau et échantillons utilisés	35
2.3. Calcul du chargement	38
2.4. Enceinte d'essai : le tube de verre scellé	39
2.5. L'installation de pompage et de conditionnement des tubes	40
3. <i>Protocole expérimental</i>	40
3.1. Calcul du serrage de l'échantillon	40
3.2. Préoxydation des échantillons	41
3.3. Mise en essai	43
3.4. Traitement des échantillons après essai	44
4. <i>Matrice d'essais</i>	45
5. <i>Résultats des essais</i>	47
5.1. Effet de la pression partielle d'oxygène dans le milieu d'essai	47
5.2. Effet d'une couche de préoxydation	54
6. <i>Interprétation des résultats</i>	58
6.1. Passivation de la surface par la formation d'oxyde	58
6.2. Amorçage des fissures	58
6.3. Localisation du phénomène de CSC/I par l'oxygène	59
6.4. Interaction entre l'iode et le dioxyde de zirconium	62
7. <i>Représentativité des résultats</i>	63
8. <i>Conclusions</i>	64

Chapitre III : Le milieu chimique dans le crayon et son interaction avec la gaine de Zircaloy	65
1. <i>Evolution de la pastille combustible en système fermé</i>	66
1.1. Etat de l'art	66
1.2. Evolution du combustible utilisé en système fermé sur 100 ans : développement d'un modèle	74
1.3. Evolution du combustible utilisé en système fermé sur 100 ans : résultats du modèle	87
1.4. Cas des combustibles MOX	96
1.5. Conclusions	96
2. <i>Evaluation des pressions partielles d'iode et d'oxygène</i>	98
2.1. Principe de représentation : le diagramme de potentiel en trois dimensions	98
2.2. Méthode de construction des diagrammes	98
2.3. Diagrammes des différents systèmes	103
2.4. Effets de l'irradiation	121
2.5. Effet de la température	121
2.6. Conclusions	124
3. <i>Les interactions chimiques entre l'iode, l'oxygène et le zirconium</i>	125
3.1. Etat de l'art	125
3.2. Calculs de thermochimie du système Zirconium-Iode-Oxygène	128
3.3. Cinétique du système Zirconium-Iode-Oxygène	142
3.4. Traitement des cas complexes par résolution numérique	150
4. <i>Conclusions sur le milieu chimique et son interaction avec le gainage de Zircaloy</i>	158
Chapitre IV : Evaluation du risque en entreposage	159
1. <i>Limites de l'approche</i>	160
1.1. Effets de l'irradiation	160
1.2. Disponibilité de l'iode dans le milieu.	160
1.3. Conclusions	161
2. <i>Conditions nécessaires au phénomène de CSC/I en entreposage</i>	162
2.1. Formation de molybdate de césium	162
2.2. Influence de la température	163
2.3. Mécanisme chimique intervenant lors du phénomène de CSC/I	163
3. <i>Etude du risque en conditions de transport et d'entreposage à sec</i>	165
3.1. Etude de l'étape de transport	165
3.2. Etude de l'étape d'entreposage	169
Conclusions	171
Références bibliographiques	175

Liste des figures

<i>Figure 1 : distribution de la masse atomique des produits de fission pour différents types de combustibles et différents noyaux fissiles [1].</i>	18
<i>Figure 2 : forme de la pastille combustible au cours de sa vie en réacteur : fissuration multiple et mise en diabolo [1].</i>	18
<i>Figure 3 : vue éclatée d'un assemblage et d'un crayon combustible [1].</i>	20
<i>Figure 4 : origine de la sollicitation mécanique et de l'agression chimique en situation d'IPG [6].</i>	21
<i>Figure 5 : évolution de la température pour les cas types définis dans le Tableau 1 et pour les deux types de combustibles [35].</i>	26
<i>Figure 6 : évolution des contraintes circonférentielles dans la gaine, pour des valeurs extrêmes de températures et de pressions internes et pour les combustibles de types UOX et MOX [36].</i>	27
<i>Figure 7 : histogramme des tailles de grains du matériau utilisé [3].</i>	36
<i>Figure 8 : figures de pôles (002), (100) et (110) du zirconium hexagonal du produit utilisé [3].</i>	37
<i>Figure 9 : échantillon de type C-ring et son système de mise en charge.</i>	37
<i>Figure 10 : tube de verre contenant l'échantillon de type C-ring et prêt à être monté sur l'installation de pompage.</i>	39
<i>Figure 11 : schéma de principe de l'installation de pompage et de conditionnement.</i>	40
<i>Figure 12 : évolution de la contrainte circonférentielle à l'apex pour différents serrages de l'échantillon de type C-ring - $T = 350\text{ °C}$ (623 K).</i>	42
<i>Figure 13 : répartition de la contrainte circonférentielle autour de l'échantillon calculée par le Code_Aster - $T = 350\text{ °C}$ (623 K).</i>	42
<i>Figure 14 : orientation des images présentées dans le document par rapport à l'échantillon.</i>	48
<i>Figure 15 : section polie de l'échantillon 27, $P_{I_2} = 0,01\text{ bar}$ (350 °C - 623 K), $P_{O_2} = 0,03\text{ bar}$ (à température ambiante), 150 heures d'essai.</i>	48
<i>Figure 16 : section polie de l'échantillon 28, $P_{I_2} = 0,01\text{ bar}$ (350 °C - 623 K), $P_{O_2} = 0,03\text{ bar}$ (à température ambiante), 150 heures d'essai.</i>	49
<i>Figure 17 : section polie de l'échantillon 16, $P_{I_2} = 0,01\text{ bar}$ (350 °C - 623 K), $P_{O_2} = 0,01\text{ bar}$ (à température ambiante), 500 heures d'essai.</i>	49
<i>Figure 18 : section polie de l'échantillon 26, $P_{I_2} = 0,01\text{ bar}$ (350 °C - 623 K), $P_{O_2} = 0,01\text{ bar}$ (à température ambiante), 150 heures d'essai.</i>	50
<i>Figure 19 : section polie de l'échantillon 29, $P_{I_2} = 0,01\text{ bar}$ (350 °C - 623 K), $P_{O_2} = 0,005\text{ bar}$ (à température ambiante), 150 heures d'essai.</i>	51
<i>Figure 20 : section polie de l'échantillon 30, $P_{I_2} = 0,01\text{ bar}$ (350 °C - 623 K), $P_{O_2} = 0,005\text{ bar}$ (à température ambiante), 150 heures d'essai.</i>	51
<i>Figure 21 : section polie de l'échantillon 17, $P_{I_2} = 0,01\text{ bar}$ (350 °C - 623 K), $P_{O_2} = 10^{-3}\text{ bar}$ (à température ambiante), 500 heures d'essai.</i>	52

Figure 22 : section polie de l'échantillon 18, $P_{I_2}=0,01$ bar (350 °C - 623 K), $P_{O_2}=10^{-4}$ bar (à température ambiante), 500 heures d'essai.	52
Figure 23 : microanalyse en fond de fissure.....	53
Figure 24 : section polie de l'échantillon 19, $P_{I_2}=0,01$ bar (350 °C - 623 K), préoxydé à 1 μ m, 150 heures d'essai.	55
Figure 25 : section polie de l'échantillon 20, $P_{I_2}=0,01$ bar (à 350 °C - 623 K), préoxydé à 10 μ m, 150 heures d'essai.	56
Figure 26 : section polie de l'échantillon 21, essai témoin, sans iode, préoxydé à 1 μ m, 500 heures d'essai.....	57
Figure 27 : section polie de l'échantillon 33, essai témoin préoxydé, sans iode, pas de mise en essai.....	57
Figure 28 : fissure dans l'oxyde se développant dans les zones en avance du front d'oxydation - échantillon préoxydé à 1 μ m.....	58
Figure 29 : distribution schématique des contraintes à l'interface métal/oxyde (d'après [50, 51]).	59
Figure 30 : section polie de l'échantillon 31, $P_{I_2}=0,01$ bar (350 °C - 623 K), $P_{O_2}=0,01$ bar (à température ambiante), préoxydé à 1 μ m, 150 heures d'essai.....	60
Figure 31 : section polie de l'échantillon 32, $P_{I_2}=0,01$ bar (350 °C - 623 K), $P_{O_2}=0,01$ bar (à température ambiante), préoxydé à 1 μ m, 150 heures d'essai.....	61
Figure 32 : diagramme d'Ellingham des éléments présents dans la pastille combustible [1].	70
Figure 33 : schéma de principe de la modélisation thermochimique de la pastille.....	71
Figure 34 : profils de concentration en uranium, zirconium, césium, molybdène, ruthénium et tellure mesurés sur la périphérie d'une pastille combustible UOX à la microsonde électronique - TCT = 41 GWj/t(U) (d'après [65]).	73
Figure 35 : schéma de principe du code CESAR.	75
Figure 36 : en grisé : éléments dont la quantité a été calculée avec le code CESAR (CEA) (d'après [71]).	77
Figure 37 : exemple de rapport de sortie édité par le code GEMINI 2.	79
Figure 38 : schéma de principe de l'utilisation des logiciels COACH et GEMINI 2 dans le modèle.	79
Figure 39 : prise en compte de la décroissance de la température du crayon au cours de l'entreposage.....	81
Figure 40 : éléments pris en compte dans la modélisation (en grisé) et éléments considérés comme représentant un groupe ou pris seuls dans la modélisation (fond jaune).	84
Figure 41 : exemple de fiche permettant le calcul automatique des regroupements d'éléments et de correction de la quantité de zirconium.....	86
Figure 42 : évolution des rapports $\langle MoO_2 \rangle / \langle Mo \rangle$ et $\langle PuO_2 \rangle / \langle Pu_2O_3 \rangle$ en fonction du TCT, en utilisant une interpolation entre les deux premiers combustibles.....	88
Figure 43 : évolution du rapport $\langle MoO_2 \rangle / \langle Mo \rangle$ en fonction du TCT, à partir des quantités de produits de fission calculées par extrapolation (valeurs calculées 90 jours après la sortie du réacteur).....	88
Figure 44 : diagramme d'Ellingham des principaux produits de fission et définition de trois zones distinctes (d'après [1]).	90

Figure 45 : données thermochimiques de l'équation (Eq.3) contrôlant le potentiel oxygène dans le combustible ayant atteint un TCT inférieur à 33 GWj/t(U) - tiré de COACH/BANK 97.....	91
Figure 46 : données thermochimiques de l'équation (Eq.4), contrôlant le potentiel oxygène pour les combustibles ayant atteint un TCT supérieur à 33 GWj/t(U) - tiré de COACH/BANK 97.....	92
Figure 47 : comparaison des modèles de Lindemer et de Kim à 623 K (350 °C) pour $x > 0$ (d'après [55] et [75]).....	94
Figure 48 : comparaison des modèles de Lindemer et de Kim à 623 K (350 °C) pour $x \approx 0$ (d'après [55] et [75]).....	94
Figure 49 : évolution du rapport $\langle MoO_2 \rangle / \langle Mo \rangle$ calculé en fonction de la durée d'entreposage pour les combustibles à 47,5 GWj/t(U) et 60 GWj/t(U).....	95
Figure 50 : principe de construction du diagramme en trois dimensions à partir des diagrammes en deux dimensions (diagrammes binaires).....	100
Figure 51 : diagramme binaire Césium-Oxygène du système Césium-Iode-Oxygène.....	105
Figure 52 : diagramme binaire Césium-Iode du système Césium-Iode-Oxygène.....	106
Figure 53 : diagramme binaire Iode-Oxygène du système Césium-Iode-Oxygène.....	107
Figure 54 : diagramme de potentiel en trois dimensions du système Césium-Iode-Oxygène.....	108
Figure 55 : diagramme d'Ellingham du système Césium-Uranium-Iode-Oxygène.....	110
Figure 56 : diagramme binaire Césium-Oxygène du système Césium-Uranium-Iode-Oxygène.....	111
Figure 57 : diagramme binaire Césium-Iode du système Césium-Uranium-Iode-Oxygène.....	112
Figure 58 : diagramme binaire Iode-Oxygène du système Césium-Uranium-Iode-Oxygène.....	113
Figure 59 : diagramme de potentiel du système Césium-Uranium-Iode-Oxygène.....	114
Figure 60 : diagramme d'Ellingham du système Césium-Molybdène-Iode-Oxygène.....	115
Figure 61 : diagramme binaire Césium-Oxygène du système Césium-Molybdène-Iode-Oxygène.....	117
Figure 62 : diagramme binaire Césium-Iode du système Césium-Molybdène-Iode-Oxygène.....	118
Figure 63 : diagramme binaire Iode-Oxygène du système Césium-Molybdène-Iode-Oxygène.....	119
Figure 64 : diagramme de potentiel du système Césium-Molybdène-Iode-Oxygène.....	120
Figure 65 : influence de la température sur la pression partielle d'iode.....	123
Figure 66 : diagramme des phases condensées du système Iode-Zirconium [86].....	125
Figure 67 : modèle d'interactions chimiques entre l'iode et la surface de zirconium proposé par Balooch [44].....	127
Figure 68 : diagramme de phases du système Zirconium-Iode-Oxygène - $T = 350 \text{ °C}$ (623 K).....	131
Figure 69 : évolution de la composition de la phase gazeuse du système Zirconium-Iode-Oxygène en fonction de la pression d'oxygène dans quatre cas définis - $T = 623 \text{ K}$ (350 °C).....	136
Figure 70 : évolution de la composition de la phase gazeuse du système Zirconium-Iode-Oxygène en fonction de la pression partielle d'oxygène lors de la formation des iodures de zirconium en présence de $\langle ZrO_2 \rangle$ - $T = 623 \text{ K}$ (350 °C).....	137

Figure 71 : isotherme de chimisorption de l'iode estimée pour des taux de couverture proches de l'unité - $T = 623 \text{ K}$ (350 °C).....	139
Figure 72 : comparaison des isothermes de chimisorption calculées à l'aide des données de la littérature et des données de simulation numérique - $T = 623 \text{ K}$ (350 °C).	141
Figure 73 : données de thermochimie de la réaction de dissociation de l'iode gazeux.	145
Figure 74 : évolution du rapport $\frac{P_1}{P_{I_2}}$ en fonction de la température, pour différentes pressions d'iode.	146
Figure 75 : évolution des taux de couverture en iode et en oxygène à la surface en fonction du temps dans les conditions estimées d'un crayon combustible en service en situation d'IPG.	149
Figure 76 : évolution des taux de couverture en iode et en oxygène dans les conditions estimées d'un crayon combustible en entreposage.	149
Figure 77 : schéma de principe du calcul ALIZE.	151
Figure 78 : évolution du taux de couverture en iode d'une surface de zirconium en fonction du temps pour différentes températures de transport des assemblages usés - courbes calculée jusqu'à 20 jours de transport.	153
Figure 79 : évolution du taux de couverture en iode d'une surface de zirconium en fonction du temps pour différentes températures de transport des assemblages usés - courbes calculées pour le premier jour du transport.....	153
Figure 80 : évolution des taux de couverture en iode et oxygène sur une surface de zirconium dans l'hypothèse basse (température de début d'entreposage : 285 °C) - Pression d'iode contrôlée par la formation de molybdate de césium, pression d'oxygène contrôlée par l'oxydation du molybdène.	155
Figure 81 : évolution des taux de couverture en iode et oxygène sur une surface de zirconium dans l'hypothèse haute (température de début d'entreposage : 400 °C) - Pression d'iode contrôlée par la formation de molybdate de césium, pression d'oxygène contrôlée par l'oxydation du molybdène.	155
Figure 82 : évolution de la vitesse de chimisorption de l'iode sur une surface de zirconium lorsque la température diminue linéairement avec le temps - pression d'iode contrôlée par la formation de molybdate de césium (température de début d'entreposage : 400 °C).....	156
Figure 83 : diagramme Température du transport/Durée du transport pour différents taux de couverture en iode - Calculs réalisés avec le code ALIZE, en supposant que la pression d'iode est contrôlée par la formation de molybdate de césium.	167
Figure 84 : diagramme Température du transport/Durée du transport pour différents réductions relative de l'énergie de la surface de base du zirconium - pression d'iode contrôlée par la formation du molybdate de césium - obtenu d'après la Figure 83.	167
Figure 85 : évolution de la réduction d'énergie de surface relative au bout de 10 jours, en fonction de la température du transport.	168
Figure 86 : courbe de fluage du matériau de gainage détendu non-irradié à 350 °C (623 K) pour une contrainte de 75 MPa (d'après le modèle détaillé dans [98]).	170
Figure 87 : détermination de la température critique en conditions d'entreposage à sec.	170

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : différentes répartitions d'assemblages UOX et MOX dans une casemate, envisagées pour l'entreposage (d'après [35]).</i>	25
<i>Tableau 2 : comparaison des conditions de températures et de contraintes circonférentielles dans la gaine dans différentes situation.</i>	27
<i>Tableau 3 : composition chimique du matériau utilisé [3].</i>	36
<i>Tableau 4 : paramètres de la loi de Lemaitre utilisés pour le calcul thermo-mécanique des échantillons de type C-ring par le Code_Aster - T = 350 °C (623 K) - Direction circonférentielle de l'échantillon.</i>	38
<i>Tableau 5 : constantes d'élasticité utilisées pour le calcul thermo-mécanique des échantillons de type C-ring par le Code_Aster - T = 350 °C (623 K) [3] - Direction circonférentielle de l'échantillon.</i>	38
<i>Tableau 6 : températures et durées d'oxydation pour les deux épaisseurs d'oxyde étudiées - Oxydation sous air.</i>	41
<i>Tableau 7 : matrice d'essais sur échantillons de type C-ring en tubes scellés sous atmosphère contrôlée - T = 350 °C (623 K).</i>	46
<i>Tableau 8 : effet de l'oxygène sur l'endommagement des échantillons non préoxydés - T=350 °C (623 K) - Pression d'iode à chaud = 0,01 bar.</i>	47
<i>Tableau 9 : essais témoins sans iode - T=350 °C (623 K) - Durée de l'essai : 150 heures.</i>	54
<i>Tableau 10 : effet d'une couche de préoxydation - Pression d'iode à chaud = 0,01 bar - Pression d'oxygène minimale - T = 350 °C (623 K) - Durée de l'essai : 150 heures.</i>	54
<i>Tableau 11 : échantillons témoins préoxydés.</i>	56
<i>Tableau 12 : résultats des essais complémentaires - T = 350 °C (623 K) - Pression d'iode à chaud = 0,01 bar - Pression d'oxygène à froid = 0,01 bar - Echantillons préoxydés à 1 µm - Durée de l'essai : 150 heures.</i>	60
<i>Tableau 13 : structure des principaux oxydes d'uranium (d'après [54]).</i>	67
<i>Tableau 14 : classement des principaux produits de fission (d'après [1]).</i>	70
<i>Tableau 15 : incertitudes sur les quantités de produits de fission ayant servi à la validation du code CESAR [1].</i>	76
<i>Tableau 16 : TCT atteints par les combustibles UOX et MOX calculés par le code CESAR.</i>	76
<i>Tableau 17 : caractéristiques des 8 types de calculs effectués avec le code CESAR par le CEA [71].</i>	76
<i>Tableau 18 : composition isotopique des combustibles utilisés pour le calcul avec le code CESAR [71].</i>	76
<i>Tableau 19 : géométrie du crayon combustible (d'après [1]).</i>	81
<i>Tableau 20 : prise en compte des oxydes mixtes dans la modélisation.</i>	85
<i>Tableau 21 : état d'équilibre de chaque groupe d'éléments dans le crayon combustible (calcul GEMINI 2).</i>	88
<i>Tableau 22 : caractéristiques des trois diagrammes en deux dimensions.</i>	100
<i>Tableau 23 : transitions de phases entre 300 K (27 °C) et 1000 K (727 °C) rencontrées dans les trois systèmes.</i>	102

<i>Tableau 24 : équilibres chimiques utilisés et relations correspondantes ayant servi à la construction du diagramme du système Césium-Iode-Oxygène.</i>	<i>104</i>
<i>Tableau 25 : équilibres chimiques utilisés et relations correspondantes ayant servi à la construction du diagramme du système Césium-Uranium-Iode-Oxygène.....</i>	<i>110</i>
<i>Tableau 26 : équilibres chimiques utilisés et relations correspondantes ayant servi à la construction du diagramme du système Césium-Molybdène-Iode-Oxygène.</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 27 : comparaison des équations donnant la pression d'iode en fonction de la pression d'oxygène pour $T = 623 \text{ K}$ (350 °C).</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 28 : gamme de stœchiométrie des iodures de zirconium solides (d'après [85]).....</i>	<i>126</i>
<i>Tableau 29 : données thermochimiques des composés utilisés dans le diagramme du système Zirconium-Iode-Oxygène (estimées d'après [60], [86] et [87]).</i>	<i>128</i>
<i>Tableau 30 : enthalpies libres à 623 K (350 °C) des réactions utilisées pour le diagramme du système Zirconium-Iode-Oxygène en phase condensée.....</i>	<i>130</i>
<i>Tableau 31 : données thermochimiques des composés utilisés dans le calcul de la composition de la phase gazeuse du système Zirconium-Iode-Oxygène (estimées d'après [86]).</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 32 : enthalpies libres des réactions utilisées pour le calcul de la composition de la phase gazeuse du système Zirconium-Iode-Oxygène - $T = 350 \text{ °C}$ (623 K).</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 33 : ordre de grandeur du temps nécessaire pour atteindre un taux de couverture θ égal à 0,99 en fonction de la température et valeurs des pressions partielles d'iode correspondantes - pression d'iode contrôlée par la formation de molybdate de césium - valeurs calculées à l'aide du code ALIZE.....</i>	<i>163</i>

Introduction

En France, environ 75 % de la production d'électricité est d'origine nucléaire. Avec 58 réacteurs, le parc électronucléaire français génère environ 900 grammes de déchets radioactifs par an et par habitant, parmi lesquels 10 grammes de déchets à vie longue et de haute activité. On comprend que le développement durable de l'énergie nucléaire nécessite une gestion sûre et efficace de ce type de déchets.

Le 30 décembre 1991, l'Assemblée Nationale adoptait dans cette optique la « loi Bataille » qui précise les grandes orientations de la politique concernant les déchets de haute activité et à vie longue. La loi donne rendez-vous en 2006 à tous les acteurs du nucléaire pour prendre une décision et organise en conséquence les programmes de recherche autour de trois axes :

- la séparation/transmutation,
- le stockage, réversible ou non, en formation géologique profonde,
- le conditionnement et l'entreposage de longue durée (plusieurs décennies), dans l'attente de la mise en œuvre des solutions définies par les deux premiers axes.

C'est dans ce cadre que l'entreposage à sec des assemblages combustibles usés est à l'étude actuellement. La durée de cet entreposage pourrait varier entre quelques dizaines d'années et une durée séculaire. Cette solution n'est toutefois acceptable qu'avec la garantie de pouvoir reprendre et retraiter les combustibles à tout moment.

L'assemblage combustible est composé de crayons, constitués d'un tube de gaine en alliage de zirconium qui contient le combustible nucléaire sous forme de pastilles cylindriques. La gaine constitue ainsi la première barrière de confinement des radionucléides.

Dans le cadre du projet « entreposage à sec des crayons combustibles usés », il est nécessaire de disposer des informations permettant d'assurer aux autorités compétentes la sûreté du concept de l'entreposage à sec. Pour certains concepts d'entreposage, l'intégrité de la gaine est étudiée en premier lieu. Les causes majeures de rupture du matériau de gainage ont été identifiées. Parmi elles, le risque de Corrosion Sous Contrainte assistée par l'Iode (CSC/I) n'a pas pu être écarté sur la base des connaissances actuelles.

La CSC/I pourrait conduire à la rupture du matériau de gainage en réacteur dans des conditions de fonctionnement sévères et particulières de celui-ci. Ces conditions ont été précisées lors d'essais en réacteurs expérimentaux de sorte que des limites de fonctionnement ont été imposées aux réacteurs nucléaires pour éviter tout risque d'incident. Le phénomène requiert la synergie entre une sollicitation mécanique imposée au matériau et une agression chimique localisée. La sollicitation mécanique a pour origine la déformation et le contact avec la gaine de la pastille combustible au cours du fonctionnement du réacteur en conditions sévères. L'agression chimique est due au relâchement des produits de fission par la pastille combustible, en particulier l'iode gazeux.

De nombreux essais de laboratoire ont permis d'identifier quatre étapes dans le mécanisme de rupture de gaine par CSC/I : un amorçage intergranulaire ou transgranulaire, un développement intergranulaire lent de la fissure, un développement transgranulaire rapide de la fissure et la déchirure ductile du matériau lorsque la contrainte ultime est atteinte. Le changement de mode de propagation est lié au dépassement d'un facteur d'intensité de contraintes en fond de fissure. Ce paramètre est souvent utilisé comme un seuil de CSC/I, en considérant que le développement des fissures en mode intergranulaire est trop lent pour conduire à la rupture du matériau en conditions de fonctionnement du réacteur.

Dans les conditions d'entreposage à sec, la température pourrait rester du même ordre de grandeur que celle atteinte en conditions de service. Il existe par ailleurs une pression élevée à l'intérieur du crayon, principalement due à l'hélium, introduit initialement dans le crayon neuf, mais aussi relâché par la pastille au cours du fonctionnement du réacteur. Cette pression interne conduit, dans les conditions d'entreposage, à une sollicitation mécanique de la gaine du crayon combustible. Les niveaux de contraintes atteints restent toutefois très inférieurs aux niveaux de contraintes qu'il est possible d'estimer en conditions de fonctionnement sévères du réacteur nucléaire. Si la rupture par CSC/I est possible, on s'attend a priori à ce qu'elle se produise par propagation de la fissure en mode lent intergranulaire, puisque le facteur d'intensité de contrainte seuil ne devrait pas être dépassé.

A ce stade, deux approches ont été identifiées pour évaluer le risque de rupture de gaine par CSC/I en conditions d'entreposage :

- **La mesure des vitesses de propagation d'une fissure de CSC/I sous faibles sollicitations mécaniques.** Une telle mesure est rendue délicate par la mise en œuvre des essais nécessaires. En effet, la faible vitesse de propagation impose un contrôle continu des paramètres mécaniques et chimiques de l'essai sur de longues durées. Les paramètres mécaniques peuvent être contrôlés en réalisant l'essai à contrainte ou facteur d'intensité de contraintes constant, les paramètres chimiques en renouvelant l'iode gazeux dans le milieu de manière continue. Cette approche n'a pas été développée.
- **Une étude des aspects chimiques du phénomène de CSC/I en conditions d'entreposage à sec.** Elle concerne le processus de production des espèces volatiles par le combustible (iode, césium et relâchement d'oxygène). Sur cette base, les interactions chimiques avec la gaine du crayon peuvent être étudiées. Le mécanisme chimique intervenant au cours du processus de fissuration est également un élément de discussion. C'est autour de ces aspects que s'est articulé ce travail.

Ce mémoire est donc organisé de la façon suivante :

- Le Chapitre I pose le contexte de l'étude et définit le vocabulaire utilisé.
- Le mécanisme chimique et les composés mis en jeu dans la propagation d'une fissure de CSC/I seront étudiés par une approche expérimentale qui constitue le Chapitre II.
- Dans le Chapitre III, on s'intéresse tout particulièrement au milieu chimique agressif. L'iode est produit par la pastille combustible, dont la chimie sera tout d'abord étudiée. Une analyse détaillée des équilibres chimiques dans le combustible mettant en jeu l'iode permettra d'estimer son activité dans le milieu chimique en conditions d'entreposage. Sur cette base, les interactions entre l'iode et le zirconium seront étudiées.
- Dans le Chapitre IV, on discute les aspects chimiques qui pourraient limiter le phénomène dans les conditions d'entreposage et on évalue, sur cette base, le risque de rupture de gaine.

Conclusions

La loi « Bataille » adoptée en 1991 par l'Assemblée Nationale, fixe les axes de recherches relatifs au devenir des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue. C'est dans ce cadre que l'opportunité d'un entreposage à sec des assemblages combustibles usés, sur une durée variant entre plusieurs dizaines d'années et un siècle, est à l'étude. Un tel entreposage permettrait d'attendre que des solutions à long terme soient retenues et mises en œuvre pour ces assemblages. La possibilité de reprise de ces colis doit donc être assurée. Pour certains scénarios d'entreposage, l'intégrité de la gaine du crayon combustible, qui constitue la première barrière de confinement des radionucléides, est à l'étude.

Le risque de rupture de gaines par CSC/I ne peut pas être exclu sur la base des approches actuelles, dont l'objectif est d'étudier le phénomène dans des conditions sévères et particulières de fonctionnement en réacteur. D'un point de vue mécanique, les niveaux de contraintes atteints par la gaine sont inférieurs aux seuils de CSC/I habituellement retenus. Puisque ces seuils négligent une éventuelle rupture du matériau par un mode intergranulaire lent, il est difficile de les utiliser pour évaluer le risque de rupture de gaine par CSC/I en conditions d'entreposage à sec. D'un point de vue chimique, certains mécanismes sont peu connus, alors qu'ils pourraient limiter le phénomène dans les conditions d'entreposage.

Ce travail propose de préciser les aspects chimiques du phénomène et d'en déduire des limitations dans les conditions d'entreposage à sec de longue durée.

Après un premier chapitre permettant de replacer le problème dans son contexte, l'étude a été divisée en trois parties :

- La **première partie** (Chapitre II) propose une approche expérimentale du phénomène. En étudiant l'influence de la présence d'oxygène dans le milieu chimique sur le phénomène de CSC/I, on montre qu'il existe un mécanisme chimique assistant la propagation de la fissure. Dans ce mécanisme, l'iode réagit en fond de fissure avec le zirconium et forme le tetraiodure de zirconium volatil. Cette molécule est oxydée en phase gazeuse et relâche l'iode dans le milieu chimique. Dans le même temps, le dioxyde de zirconium produit se dépose sur les lèvres de la fissure et empêche toute réaction excessive de l'iode à cet endroit. Un tel mécanisme empêche que l'iode réagisse de manière uniforme sur toute la surface du matériau.

- La **deuxième partie** (Chapitre III) concerne l'étude du milieu chimique en contact avec la gaine. L'iode, comme tous les produits de fission, est libéré directement dans la matrice d'oxyde d'uranium constituant la pastille et participe à l'évolution physico-chimique du combustible. L'iode est impliqué dans des réactions chimiques avec le césium, l'uranium, le molybdène et l'oxygène. La nature des équilibres mis en jeu dépend des conditions de fonctionnement rencontrées antérieurement par l'assemblage en réacteur. En particulier, la formation d'uranate de césium ($\langle \text{Cs}_2\text{UO}_4 \rangle$) a pu être observée si les conditions de fonctionnement ont été suffisamment sévères en réacteur. Par ailleurs, les données actuelles ne permettent pas d'exclure la formation de molybdate de césium ($\langle \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \rangle$), notamment au cours d'une éventuelle étape de transport des assemblages usés vers le lieu de l'entreposage. Les calculs de thermochimie de la pastille combustible, réalisés avec le code GEMINI 2 sur la base des résultats du code CESAR, montrent qu'aucune évolution de ces équilibres n'est à attendre au cours de l'entreposage.

La précision de ces calculs étant insuffisante pour donner directement la pression d'iode dans le crayon combustible, une analyse détaillée des équilibres impliquant l'iode a été réalisée. Des diagrammes d'équilibre de phases ont été construits dans ce but et tous les équilibres ont été étudiés en fonction de la température. Cette étude montre que le potentiel oxygène et la température sont les deux paramètres qui permettent d'estimer la pression d'iode dans le crayon.

A partir de la pression d'iode, un modèle de chimisorption a été établi. Un tel calcul permet d'estimer la vitesse de chimisorption de l'iode sur le zirconium pour différents scénarios de transport et d'entreposage. On montre que cette étape pourrait être très lente pour les scénarios conduisant à des températures faibles des assemblages combustibles.

• Dans une **troisième partie** (Chapitre IV), les limites de l'étude sont tout d'abord discutées. Elles concernent principalement l'effet des phénomènes d'irradiation sur la stabilité des composés d'une part et la connaissance du potentiel oxygène pour les combustibles de type MOX d'autre part. L'effet du rayonnement gamma est discuté dans les conditions d'entreposage. Il conduit à libérer l'iode de la pastille combustible, bien au delà des valeurs calculées par les calculs de thermochimie, permettant une action rapide de l'iode sur le matériau. Ce phénomène hors d'équilibre ne peut pas être pris en compte dans notre évaluation sur la base des données actuelles. On note toutefois qu'on s'attend à une forte diminution de l'activité gamma dans le crayon au cours des quelques années du refroidissement des assemblages, en piscines proches du bâtiment réacteur. En ce qui concerne le potentiel oxygène des combustibles MOX, l'erreur commise a été estimée. Une étude complémentaire est toutefois nécessaire sur ce point. Elle requiert l'utilisation de codes de calculs de thermochimie performants, intégrant les phénomènes de solutions solides entre les oxydes d'uranium et de plutonium qui prennent place dans ce type de combustibles.

Dans ces limites, les conditions nécessaires au phénomène de CSC/I en conditions d'entreposage à sec sont établies :

- 1) La disponibilité de l'iode ne peut être assurée car une interaction rapide avec le zirconium sur les durées prévues pour l'entreposage nécessite la formation de molybdate de césium dans la pastille combustible.
- 2) Si tel était le cas, la pression d'iode qui en résulterait serait basse et il existe des températures limites en dessous desquelles toute interaction peut être exclue. Pour l'étape de transport, d'une durée de 10 jours, cette température est comprise entre 420 °C et 430 °C, suivant le niveau d'interaction accepté. Pour l'étape d'entreposage, une température inférieure à 315 °C permet de maintenir une vitesse de chimisorption inférieure à la vitesse de fluage du matériau et d'exclure le risque de propagation de fissure par CSC/I.
- 3) Enfin, en considérant que le mécanisme chimique proposé dans ce travail est transposable aux conditions d'un crayon combustible, la production d'oxygène ne serait pas suffisante car elle est liée à des phénomènes hors d'équilibre qui ne pourraient pas prendre place en conditions d'entreposage des assemblages usés.

Pour toutes ces raisons, le risque de rupture de gaine par CSC/I semble pouvoir être exclu pour l'étape d'entreposage. L'étape de transport pourrait quant à elle représenter une étape critique pour les plus hautes températures.

Perspectives :

Certains points de ce travail méritent un examen approfondi, de manière à être complétés ou validés. Voici nos propositions :

- Conditions de formation du molybdate de césium : l'étude expérimentale de l'évolution du combustible usé, destiné à l'entreposage, pourrait être réalisée dans les conditions de transport. Cette étude préciserait les conditions de formation du molybdate de césium. Des recuits isothermes de pastilles usées, des examens micrographiques et des techniques de microanalyse pourraient être utilisés à cette fin.
- Mécanisme chimique nécessaire à la propagation de la fissure : les interactions chimiques simultanément avec l'iode et l'oxygène sont peu connues à la surface du zirconium. Une étude expérimentale pourrait permettre de valider ou d'invalidier les hypothèses proposées dans ce document concernant le mécanisme chimique assistant la propagation de la fissure. La spectrométrie de masse, la XPS ou la spectroscopie d'électrons Auger sur une surface de zirconium en présence d'iode et d'oxygène pourraient être utilisées.
- Effets de l'irradiation : une étude de l'effet du rayonnement gamma sur les réactions chimiques en phase gazeuse pourrait permettre de conclure quant à la pression d'iode dans les conditions d'entreposage.
- Le combustible de type MOX : la modélisation de ce type de combustibles impose l'utilisation de modèles de thermochimie performants. Les combustibles du futur, pour lesquels l'entreposage pourrait être une réalité, contiendraient une proportion accrue de plutonium. L'évolution de l'état d'oxydation de ces combustibles pourrait être très différente et mériterait d'être étudiée.
- Etude d'autres alliages. L'influence des éléments d'alliage du zirconium sur les interactions avec l'iode et l'oxygène mériterait d'être étudiée.

Références bibliographiques

-
- [1] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides - conception et comportement, Eyrolles, CEA Série Synthèses, 1996.
- [2] Ph. Dehaut, Le combustible nucléaire et son état physico-chimique à la sortie des réacteurs, Compte-rendu CEA DEC/99007, 1999.
- [3] P. Geyer, Comportement élasto-plastique de tubes en Zircaloy-4 : approche expérimentale et modélisation micromécanique. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1999.
- [4] P. Bouffieux, R. Dalmas, C. Bernaudat, Comportement mécanique des crayons combustibles au cours d'un entreposage intérimaire, Safewaste, 2nd Int. Conf., Montpellier, 2000.
- [5] M. Frégonèse, Mécanismes de corrosion sous contrainte par l'iode dans le zirconium et le Zircaloy-4. Transposition aux conditions d'interaction pastille-gaine dans les réacteurs à eau pressurisée, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [6] B. Cox, Pellet-clad interaction (PCI) failures of zirconium alloy fuel cladding - a review, J. Nucl. Mater., 172, 1990, pp. 249-292.
- [7] B. Verhaeghe, Analyse des données issues de rampes en terme de CSC-I, Rapport CEA DMT/SEMI/LCMI, 2000.
- [8] N. Fuhrman, Fuel Performance in Maine Yankee core I, EPRI Report NP-218, 1976.
- [9] M. Parise, Rupture de crayons combustibles lors de l'interaction pastille-gaine et corrosion sous contrainte des alliages de zirconium - revue bibliographique, Rapport EDF HT-44/98/017/A.
- [10] B. Verhaeghe, Rapport CEA Grenoble DEC/SESC n°98/107, 1998.
- [11] I. Schuster, C. Lemaignan, J. Joseph, Testing and modelling the influence of irradiation on iodine induced stress corrosion cracking of Zircaloy-4, Nucl. Eng. Des., 156, 1995, pp. 343-349.

[12] P. Jacques, Contribution à l'étude de l'amorçage des fissures de corrosion sous contrainte dans le zirconium et le Zircaloy-4, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1994.

[13] O. Diard, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, soutenance prévue le 21 décembre 2001.

[14] P. Jacques, F. Lefebvre, C. Lemaignan, Deformation-corrosion interactions for Zr alloys during I-SCC crack initiation - Part II : localised stress and strain contributions, J. Nucl. Mater., 264, 1999, pp.249-256.

[15] S.B. Goryachev, A.R. Gritsuk, M.G. Snegirev, Texture effect on stress corrosion cracking of zirconium alloys in iodine environment, Proc. Of 12th Int. Conf. On Texture on Materials, ICOTOM 12, Montréal, Canada, 9-13 August 1999, pp.463-468.

[16] I. Schuster, C. Lemaignan, Influence of texture on iodine-induced stress corrosion cracking of Zircaloy-4 cladding tubes, J. Nucl. Mater., 189, 1992, pp. 157-166.

[17] L. Brunisholtz, C. Lemaignan, Iodine induced stress corrosion of Zircaloy fuel cladding : initiation and growth, Zirconium in the nuclear industry, Seventh conference, ASTM STP, 939, R.B. Adamson and L.F.P. Van Swan Eds. American Society for Testing and Materials, 1987, p. 700.

[18] Y.K. Bibilashvili, A.V. Medvedev, B.I. Nesterov, K.V. Novikov, V.N. Golovanov, S.G. Eremin, A.D. Yurtchenko, Influence of irradiation on K_{ISCC} of Zr-1%Nb cladding, J. Nucl. Mater., 280, 2000, p.106.

[19] M. Parise, Entreposage des crayons combustibles REP : évaluation du risque de propagation par corrosion sous contrainte de défauts amorcés en service, Note EDF/EMA HT-44/98/022A, 1998.

[20] R.L. Jones, Effects of test temperature, alloy composition and heat treatment on iodine induced stress corrosion cracking of unirradiated Zircaloy tubing, Journal of Nuclear Materials, 91, 1980, pp.277.

[21] S.W. Sharkawy, Influence of some factors on the susceptibility of Zircaloy-2 tubes to iodine stress corrosion cracking, Journal of Nuclear Materials, 165, 1989, pp.184.

[22] F.L. Yagee, R.F. Mattas, L.A. Neimark, Rapport EPRI NP-1557, 1980.

-
- [23] O. Diard, S. Leclercq, G. Rousselier, F. Azzouz, G. Cailletaud, Modelling of pellet-cladding interaction during power ramps in pressurised water reactors, Transactions, SMiRT 16, Washington DC, August 2001.
- [24] P. Hofmann, J. Spino, Chemical interactions between simulated fission products and Zircaloy-4 at elevated temperatures, including influence on ductility and time to failure, J. Nucl. Mater., 102, 1981, pp. 117-134.
- [25] B. Cox, Environmentally induced cracking of zirconium alloys - a review, J. Nucl. Mater., 170, 1990, pp.1-23.
- [26] P. Hofmann, J. Spino, Determination of the critical iodine concentration for stress corrosion cracking failure of Zircaloy-4 tubing between 500 and 900 °C, J. Nucl. Mater., 107, 1982, pp.297-310.
- [27] P.S. Sidky, Iodine stress corrosion cracking of Zircaloy reactor cladding : iodine chemistry (a review), J. Nucl. Mater., 256, 1998, pp.1-17.
- [28] S.K. Hwang, H.T. Han, Anisotropic surface energy reduction of Zr by chemisorption, J. Nucl. Mater., 161, 1989, pp. 175-181.
- [29] D. Maugis, Adhérence des solides - aspects mécaniques, La revue de métallurgie-CIT/Science et Génie des matériaux, Mai 1997.
- [30] M. Frégonèse, F. Lefebvre, C. Lemaignan, T. Magnin, Influence of recoil-implanted and thermally release iodine on I-SCC of Zircaloy-4 in PCI-conditions : chemical aspects, J. Nucl. Mater., 265, 1999, pp.245-254.
- [31] O. Götzmann, Thermochemical evaluation of PCI failures in LWR fuel pins, J. Nucl. Mater., 107, 1982, pp.185-195.
- [32] K. Konashi, Radiation effect on the chemical state of fission product iodine, J. Nucl. Mater., 248, 1997, pp. 220-225.
- [33] A.W. Cronenberg, D.J. Osetek, Fuel morphology effects on the chemical form of iodine release from severely damaged fuel, J. Nucl. Mater., 149, 1987, pp. 252-260.
- [34] E. Bouquerel, S. Boero, D. Surla, J.Y. Dubié, Comparative analysis of two dry interim storage solutions : surface and subsurface, Proc. of the GLOBAL 2001 Int. Conf. On back end of the fuel cycle : from research to solutions, Paris, 9-13 September 2001.

[35] G. Rampal, O. Amoignon, Etude de la tenue des crayons combustibles en situation d'entreposage de longue durée à sec, Rapport CEA/DRN/DMT 97/390, 1997.

[36] P. Bouffioux, Evaluation des contraintes s'exerçant sur la gaine des crayons combustibles REP en conditions de transport sous air et d'entreposage à sec de longue durée, Rapport EDF/EMA HT-42/97/021/A, 1998.

[37] R.E. Williford, The iodine-induced strain rate sensitivity of Zircaloy fuel rod cladding, Nucl. Eng. And Des., 78, 1984, pp.23-36.

[38] A. K. Miller, M. Brooks, T.Y. Cheung, A. Tasooji, J.C. Wood, R.J. Kelm, B.A. Surette, Estimates of Zircaloy integrity during dry storage of spent nuclear fuel, Rapport EPRI NP-6387, 1989.

[39] G. Delette, Intégration au code METEOR 1.1 de la modélisation de la Corrosion Sous Contrainte des gaines de Zircaloy-4 détendu développé au SESC, Rapport CEA/SESC/94/106/A, 1995

[40] L. Rouillon, F. Lefebvre, Influence de la température d'essai sur le développement des fissures de CSC-I dans le Zircaloy-4 testé en pressurisation interne, Note technique CEA/DTP/SECC n°97/062, 1997.

[41] Y. Zhou, B. Devarajan, K.L. Murty, Short term rupture studies of Zircaloy-4 and Nb-Modified Zircaloy-4 tubing using closed end internal pressurisation, Transactions, SMiRT 16, Washington DC, August 2001.

[42] M. Frégonèse, T. Magnin, L. Rouillon, F. Lefebvre, Mécanismes de corrosion sous contrainte par l'iode dans le zirconium et le Zircaloy-4 - transposition aux conditions d'interaction pastille-gaine dans les réacteurs à eau pressurisée, Ann. Chim. Sci. Mat., 24, 1999, pp. 337-350.

[43] L. Legras, Etude de la restauration/recristallisation du Zircaloy-4 au cours de recuits entre 400 °C et 520 °C - Formulation d'un premier modèle prenant en compte l'effet de l'hydrogène, Rapport EDF HT-41/99/036/A, 2001.

[44] M. Balooch, D.R. Olander, Kinetic study of zirconium-iodine reaction by modulated molecular beam mass spectroscopy, J. Electrochem. Soc., Vol. 130, n°1, 1982, pp. 151-157.

[45] R.F. Mattas, F.L. Yagee, L. A. Neimark, Effect of zirconium oxide on the Stress-Corrosion susceptibility of irradiated Zircaloy cladding, Zirconium in the nuclear industry :

fifth conference, ASTM STP 754, D.G. Franklin Ed., American Society for Testing and Materials, 1982, pp. 158-170.

[46] T.T. Yang, C.H. Tsai, On the susceptibility to Stress-Corrosion-Cracking of Zircaloy in an iodine containing environment, *J. Nucl. Mater.*, 166, 1989, pp. 252-264.

[47] D. Desjardins, R. Oltra, Corrosion sous contrainte - phénoménologie et mécanismes, Bombannes 1990, les éditions de Physique, 1990.

[48] A. Blanguernon, Notice d'utilisation des procédures de maillage GIBI et des fichiers de commande pour le *Code_Aster*, Rapport CS Systèmes d'informations n° CS/SI/SCFN/429IE1/RAP/00.005 version 1.0, 2000

[49] J. Lemaitre, J.L. Chaboche, Mécanique des matériaux solides, Editions DUNOD, 1992.

[50] M. Parise, Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium - Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système Métal/Oxyde, Thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris, soutenue le 10 décembre 1996.

[51] M. Parise, O. Sicardy, G. Cailletaud, Modelling of the mechanical behaviour of the metal/oxide system during Zr alloy oxidation, *Journal of Nuclear Materials*, 256, 1998, pp. 35-46.

[52] P. Jacques, F. Lefebvre, C. Lemaignan, Deformation-corrosion interactions for Zr alloys during I-SCC crack initiation - Part I : chemical contributions, *J. Nucl. Mater.*, 264, 1999, pp. 239-248.

[53] J.C. Wren, G.A. Glowa, Kinetic of gaseous iodine uptake onto stainless steel during iodine assisted corrosion, *Nucl. Techn.*, 133, 2001, pp. 33-49.

[54] J.M. Gras, F. Garrido, C. Choffel, Oxydation de UO_2 - conséquences sur l'endommagement des crayons combustibles en entreposage à sec - Etudes Bibliographiques, Rapport EDF HT-40/98/005A, Juillet 1998

[55] T.B. Lindemer, T.M. Besmann, Chemical thermodynamic representation of $\langle UO_{2+x} \rangle$, *J. Nucl. Mater.*, 130, 1985, pp.473-488.

[56] L.M. Atlas, Statistical model of partially ordered defects in UO_{2+x} , *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1973, pp. 873-890.

-
- [57] P. Garcia, J.P. Piron, D. Baron, Physico-chimie du combustible REP - Adaptation du logiciel SAGE pour calculer les équilibres thermochimiques dans le combustible., Rapport EDF, HT-B2/93.03A, 1993.
- [58] T.M. Besmann, T.B. Lindemer, Chemical thermodynamic representations of $\langle \text{PuO}_{2-x} \rangle$ and $\langle \text{U}_{1-z}\text{Pu}_z\text{O}_w \rangle$, J. Nucl. Mater., 130, 1985, pp. 489-504.
- [59] A. Pénéloux, D. Belesdent, Description des propriétés thermodynamiques du protoxyde de fer par une nouvelle méthode, Bull. Soc. Chim. Fr., 1960, pp. 1689-1693.
- [60] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, Thermochemical data for reactor materials and fission products, Elsevier Science Publishers, 1990.
- [61] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, The release of fission products from degraded UO_2 fuel : thermochemical aspects, J. Nucl. Mater., 201, 1993, pp.57-69.
- [62] T.M. Besmann, T.B. Lindemer, Chemical Thermodynamics of the system Cs-U-Zr-H-I-O in the light water reactor fuel-cladding gap, Nucl. Techn., 40, 1978, pp. 297-305.
- [63] R.G.J. Ball, W.G. Burns, J. Henshaw, M.A. Mignanelli, P.E. Potter, The chemical constitution of the fuel-clad gap in oxide fuel pins for nuclear reactor, J. Nucl. Mater., 167, 1989, pp.191-204.
- [64] Hj. Matzke, Oxygen potential in the rim region of high burnup UO_2 fuel, J. of Nucl. Mater., 208, 1994, pp. 18-26.
- [65] H. Kleykamp, The chemical state of LWR high-power rods under irradiation, J. Nucl. Mater., 84, 1988, pp. 109-117.
- [66] D. Cubicciotti, J.E. Sanecki, Characterisation of deposits on inside surface of LWR cladding, J. Nucl. Mater., 78, 1978, pp. 96-111.
- [67] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, J. Nucl. Mater., 131, 1985, pp. 221-246.
- [68] M. Peehs, R Manzel., W. Schweighofer, W. Haas, E. Haas, R. Wurtz, On the behaviour of caesium and iodine in light water reactor fuel rod, J. Nucl. Mater., 97, 1981, pp. 157-164.
- [69] M. Peehs, G. Kaspar, K.H. Neeb, Cs and I release source terms from irradiated LWR fuel, J. Nucl. Mater., 119, 1983, pp. 284-290.

[70] J.L. Collins, F.O. Morris, R.A. Lorenz, A.P. Malinauskas, Fission product iodine and caesium release behaviour under light water reactor accident conditions, Nucl. Techn., 81, 1988, pp. 78-94.

[71] J. Pavageau, Note technique du CEA, NT/SPRC/LECy/99-310/0, 1999.

[72] C. Poinssot, P. Toulhoat, J.M. Gras, Long term evolution of spent nuclear fuel in long storage or geological disposal. Status of the French program PRECCI, GLOBAL 2001 : International Conference on : Back-end of the fuel cycle : From research to solutions, Paris, 9-13 September 2001.

[73] H. Kleykamp, The chemical state of LWR High-power rods under irradiation, J. Nucl. Mater., 84, 1979, pp.109-117.

[74] R.G.J. Ball, B.R. Bowsher, E.H.P. Cordfunke, S. Dickinson, R.J.M. Konings, Thermochemistry of selected fission product compounds, J. Nucl. Mater., 201, 1993, pp.81-91.

[75] Y.S. Kim, A thermodynamic evaluation of the U-O system from UO_2 to U_3O_8 , J. Nucl. Mater., 279, 2000, pp.173-180.

[76] C.A. Friskney, J.A. Turnbull, F.A. Johnson, A.J. Walter, J.R. Findlay, The characteristics of fission gas release from monocrystalline uranium dioxide during irradiation, J. Nucl. Mater., 68, 1977, pp.186-192.

[77] G. Busker, R.W. Grimes, M.R. Bradford, The diffusion of iodine and caesium in the UO_{2+x} lattice, J. Nucl. Mater., 279, 2000, pp.46-50.

[78] Y.K. Bibilashvili, M.V. Vladimirova, I.S. Golovnin, I.A. Kulikov, V.V. Novikov, A.S. Sotnikov, study of the radiation induced thermal decomposition of caesium iodide and the corrosion cracking of water moderated cooled power reactor fuel element cans under gamma radiation, At. Energy, 61 n°2, 1986, pp.93-95.

[79] D. Cubicciotti, J.H. Davies, The release of iodine from iodide salts by gamma radiolysis, Nucl. Sc. And Eng., 60, 1976, pp. 314-319.

[80] F. Lefebvre, C. Lemaignan, Irradiation effect on corrosion of zirconium alloy claddings, J. Nucl. Mater., 248, 1997, pp. 268-274.

-
- [81] P.D. Kleinschmidt, D. Cubicciotti, D.L. Hildenbrand, Thermodynamics of the gaseous zirconium iodides, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, pp. 1543-1548.
- [82] D. Cubicciotti, K.H. Lau, Thermodynamics of vaporisation and high temperature enthalpy of zirconium tetraiodide, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, pp. 972-977.
- [83] D. Cubicciotti, K.H. Lau, Thermodynamics of vaporisation of ZrI_4 from substoichiometric solid zirconium iodides, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1979, pp. 771-774.
- [84] D. Cubicciotti, K.H. Lau, Thermodynamics of vaporisation of ZrI_4 in the univariant region : zirconium monoiodide/zirconium, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1981, pp.196-199.
- [85] H. Lamoreaux, D. Cubicciotti, Estimated thermodynamics properties of the solid zirconium iodides, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1981, pp. 457-460.
- [86] D. Cubicciotti, R.L. Jones, B.C. Syrett, Chemical aspects of iodine-induced stress corrosion cracking of Zircalloys, *Zirconium in the nuclear industry : fifth conference*, ASTM STP 754, D.G. Franklin Ed., American Society for Testing and Materials, 1982, pp. 146-157.
- [87] D. Cubicciotti, Chemistry of zirconium related to the behaviour of nuclear fuel cladding : final report, rapport DOE/ET/11439-T2, 1980.
- [88] L.N. Shelest, E.K. Sofranov, A.S. Mikhailova, Reaction of iodine vapour with metallic zirconium at temperature up to 400 °C, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18 (1), 1973, pp.9-11.
- [89] R.M. Horton, R.L. Kinney, Kinetics of formation of ZrI_4 from Zr and ZrI_2 , *Proceedings of the symposium of metal slag reaction and processes*, Canada, 11/05/1975, pp.317-327.
- [90] T.T Yang, C.H. Tsai, Kinetic study of reaction between zirconium and iodine, *J. of the Chinese Institute of Engineers*, 12 n°6, 1989, pp. 745-753.
- [91] R. Kaufmann, H. Kelwe-nebenius, G. Pfenning, H.J. Ache, *Frenesius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 333, 1989, pp.398-400.
- [92] G.N. Krishnan, B.J. Wood, D. Cubicciotti, Auger electron spectroscopy of the chemisorption of iodine on zirconium, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1980, pp.2738-2742.
- [93] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, sixth edition, Wiley-interscience Ed., 1997.

[94] C. Domain, Thèse de Doctorat, Lille, soutenance prévue en 2002.

[95] A. Legris, Contribution des calculs de structure électronique à la compréhension de quelques mécanismes de fragilisation de matériaux de structure, Habilitation à Diriger les Recherches, Soutenance prévue à l'Université des Sciences et Techniques de Lille le 21 décembre 2001.

[96] G. Jomard, Approche ab-initio de processus d'oxydation du Zircaloy-4, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2000.

[97] J.C. Wood, Factors affecting stress corrosion cracking of Zircaloy in iodine vapour, J. Nucl. Mater., 45, 1972/73, pp.105-122.

[98] P. Bouffioux, Projet « Entreposage de longue durée des assemblages combustibles usés - Compte rendu de la réunion n°6 du Comité Technique « Matériau de l'assemblage », Paris - 15 juin 2000, Rapport EDF HT-42/00/019/A, 2000.

Résumé :

L'entreposage à sec de crayons combustibles usés des réacteurs à eau sous pression pour une durée comprise entre plusieurs décennies et un siècle est actuellement à l'étude. Un tel entreposage temporaire garantissant l'intégrité du matériau de gainage permettra d'exploiter ultérieurement la mise en œuvre de solutions optimales pour la gestion des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue que contiennent ces colis.

Au cours de cet entreposage, la rupture du crayon par corrosion sous contrainte par l'iode ne peut être exclue. Une analyse critique des données actuelles montre que l'étude des paramètres chimiques à l'origine du phénomène est une approche pertinente. Sur cette base, on discute le risque de rupture du matériau dans les conditions d'entreposage.

L'étude expérimentale préalable établit qu'un mécanisme chimique susceptible d'assister la fissuration du métal requiert la présence d'une quantité optimale d'iode mais aussi d'oxygène. La disponibilité de l'iode dans le crayon est ensuite évaluée. La méthode repose sur un modèle thermochimique permettant de modéliser le comportement de la pastille combustible. Les équilibres impliquant l'iode ont été identifiés et on montre que la pression d'iode est contrôlée par la formation soit d'uranate de césium soit de molybdate de césium. Les interactions chimiques entre l'iode et le zirconium sont ensuite estimées en modélisant l'étape de chimisorption de l'iode sur le métal.

A partir des résultats obtenus, on montre que le risque de rupture par corrosion sous contrainte existe à condition que : (i) il y ait formation de molybdate de césium pour que la pression d'iode soit suffisante et (ii) la température et les pressions d'iode et d'oxygène dépassent certaines valeurs seuil. Sur la base de ces résultats, le risque de corrosion sous contrainte en conditions d'entreposage peut être exclu dans un domaine de températures donné.

Summary :

Interim storage of PWR fuel rods during several decades is under study. During storage, the integrity of the fuel cladding material must be ensured in order to wait for optimal solutions for the management of long life and high activity radionuclides.

During such a storage, fuel rod failure by iodine-induced stress corrosion cracking (SCC) cannot be excluded. A detailed analysis of available information shows that the study of the chemical parameters that govern the phenomena may be a pertinent approach in order to address the occurrence of SCC.

An experimental study has been conducted which shows that the chemical mechanism involved in the cracking process requires specific amounts of iodine and oxygen.

The availability of iodine inside the rod has then been determined. The method is based on a thermochemical model which predicts the behaviour of the fuel pellet. The chemical equilibria in which iodine is involved are identified. They reveal that iodine pressure is controlled by the formation of either caesium uranate or caesium molybdate. The chemical interactions between iodine and zirconium are then estimated by modelling the chemisorption of iodine on metal surfaces.

These results show that the cladding material will not be prone to SCC unless : (i) caesium molybdate is formed so that the iodine pressure is high enough and (ii) temperature and iodine and oxygen pressures reach threshold values. On these bases, the risk for stress corrosion cracking can be excluded inside a specific temperature range.