# Diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium - Application au stockage des gaines de combustible

N. Bérerd, N. Moncoffre, A. Chevarier, N. Chevarier, H. Catalette, H. Faust

▶ **To cite this version:**

N. Bérerd, N. Moncoffre, A. Chevarier, N. Chevarier, H. Catalette, et al.. Diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium - Application au stockage des gaines de combustible. 2004. in2p3-00020192

**HAL Id: in2p3-00020192**

**https://in2p3.hal.science/in2p3-00020192v1**

Preprint submitted on 9 Jan 2004

**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.

# Diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium. Application au stockage des gaines de combustible

N. Bérerd[a], N. Moncoffre[a], A. Chevarier[a], N. Chevarier[a], H. Catalette[b], H. Faust[b].
[a] Institut de Physique Nucléaire de Lyon ; 4, rue Enrico Fermi ; 69622 Villeurbanne cedex.
[b] EDF R&D, Site des renardières, 77818 Moret sur Loingt Cedex.
[c] Institut Laue Langevin, BP 156, 38042 Grenoble cedex 9.

## 1. Introduction

Le problème posé concerne la migration des actinides dans la gaine de combustible d'une part en condition réacteur, et d'autre part lors d'un entreposage direct de longue durée en atmosphère sèche des assemblages de combustible usé. Dans un réacteur à eau pressurisée, le combustible nucléaire (pastilles de $UO_2$ enrichissement en $^{235}U$ >3%) est conditionné dans une gaine de quelques centaines de µm de Zircaloy 4, un alliage dont le principal constituant est le zirconium. Durant le fonctionnement du réacteur les premiers microns de la face interne de la gaine s'oxydent de façon non uniforme. De plus le dépôt d'énergie des produits de fission entraîne la pulvérisation de l'uranium et, au fur et à mesure de l'évolution du burn-up, des actinides sont formés dont Pu, Am. Les mesures de Hirabayashi [1], effectuées sur des crayons usés (à des taux de combustion variant de 7000 à 40 000 MWj/tU) et refroidis 5 ans, montrent que l'uranium et les actinides sont répartis uniformément dans la gaine. Nous avons entrepris des mesures de diffusion de l'uranium dans le zirconium et l'oxyde de zirconium. Dans cet article nous résumerons les résultats obtenus en conditions réacteur et détaillerons les résultats obtenus sur la diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium.

## 2. Résultats obtenus en condition réacteur

Afin de simuler l'évolution de la face interne des gaines de combustible en conditions réacteur, des expériences ont été effectuées auprès du réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Un dépôt d'$UO_2$ de 132 µg.cm$^{-2}$ (enrichi à 98% en $^{235}U$) est plaqué contre une feuille de zirconium de 2 µm d'épaisseur. L'ensemble est placé dans le haut flux de neutrons du réacteur de l'ILL. Les produits de fission sont sélectionnés par le spectromètre Lohengrin après traversée de la feuille de zirconium. Nous avons choisi de suivre l'évolution de la distribution énergétique (qui est de forme gaussienne) des produits de fission de masse M=90 avec leur état de charge le plus probable Q=18. Comme le montre la figure 1, nous observons tout d'abord une phase de déplacement des profils énergétiques vers les basses énergies, puis une stabilisation de l'énergie moyenne de ces distributions.

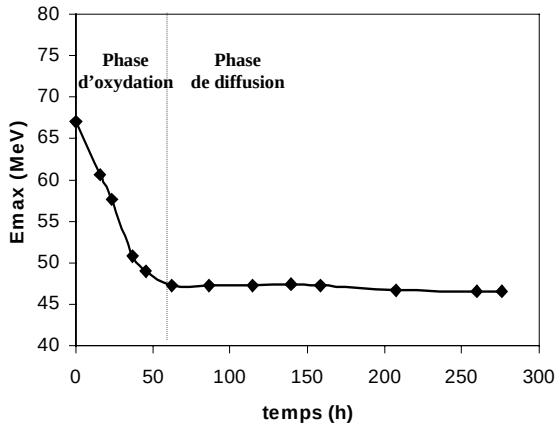


Figure 1 : *Evolution de l'énergie du maximum des profils énergétiques en fonction du temps.*

Nous avons montré que la première phase correspond à l'oxydation du zirconium [2]. Les calculs confirment qu'après 62 heures toute l'épaisseur de la feuille est oxydée. Les distributions énergétiques des produits de fission sélectionnés sont alors centrées sur une énergie moyenne et s'élargissent au cours du temps (figure 2). Par simulation numérique, on associe à cet élargissement une évolution de la diffusion de l'uranium d'où sont issus les produits de fission. Un coefficient de diffusion apparent de l'uranium dans la zircone égal à $2x10^{-16}$ $cm^2.s^{-1}$ est extrait de l'analyse des mesures.
Dans une première étude, une estimation de la température de la cible a été effectuée en prenant en compte le dépôt d'énergie délivré par les produits de fission lors de leur traversée de la feuille de zirconium (valeur estimée: 400°C). Afin de mesurer expérimentalement la température de la cible durant l'irradiation, un pyromètre optique IR a été conçu, réalisé et installé à l'ILL. Il est capable de mesurer la température d'une cible de 2 $cm^2$ à 15 m de distance. La première mesure effectuée montre que durant l'oxydation du zirconium, la température augmente légèrement (de 428°C à 470°C). Durant la phase de diffusion de l'uranium dans la zircone, la température de la cible se stabilise à 470°C.

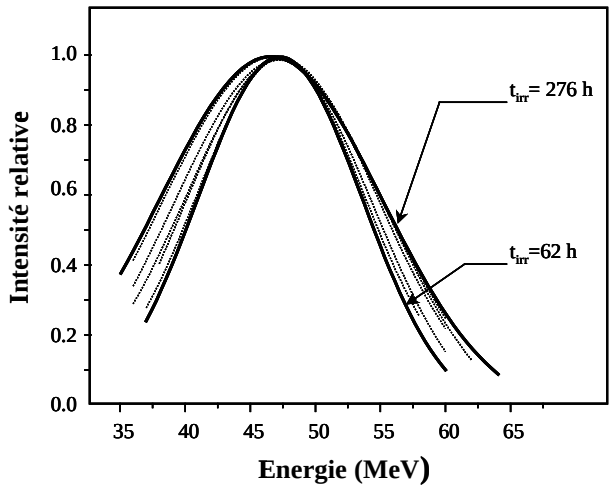

Figure 2 : *Elargissement des profils énergétiques avec le temps d'irradiation.*

### 3. Diffusion thermique de l'uranium dans le zirconium

Nous avons utilisé pour toutes ces expériences du zirconium polycristallin ayant comme impureté principale de l'hafnium à une teneur de 1,7% massique. Tous les échantillons sont polis en utilisant le même protocole (papier abrasif puis pâte diamantée jusqu'à 3 µm). Les échantillons sont ensuite implantés en uranium 238 sur l'implanteur 400kV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) aux énergies de 400 et 800 keV et à une dose de $10^{16}$ ions.$cm^{-2}$. Les parcours respectifs calculés par SRIM [3] de l'uranium sont de 58 et 101 nm. Le zirconium étant un métal très avide d'oxygène, nous avons recuit tous les échantillons sous vide secondaire ($10^{-5}$ Pa) dans le domaine de température de 500 à 600 °C. Le banc de pompage utilisé est présenté figure 3. Il est entièrement réalisé en acier inoxydable avec des joints métalliques (côté vide secondaire) et en viton (côté vide primaire).
L'analyse de l'évolution des profils d'uranium en fonction des conditions de recuit, est effectuée par RBS avec des $\alpha$ d'énergie 2,5 ou 3 MeV, selon l'énergie d'implantation. Sur l'ensemble des distributions des $\alpha$ rétro diffusés sur l'uranium, on observe un effet d'élargissement mais aussi d'accumulation d'uranium en surface. A titre d'exemple, la figure 4 montre l'évolution de ces distributions dans le cas d'un échantillon implanté à 800 keV et recuit à 550°C pendant différents temps.

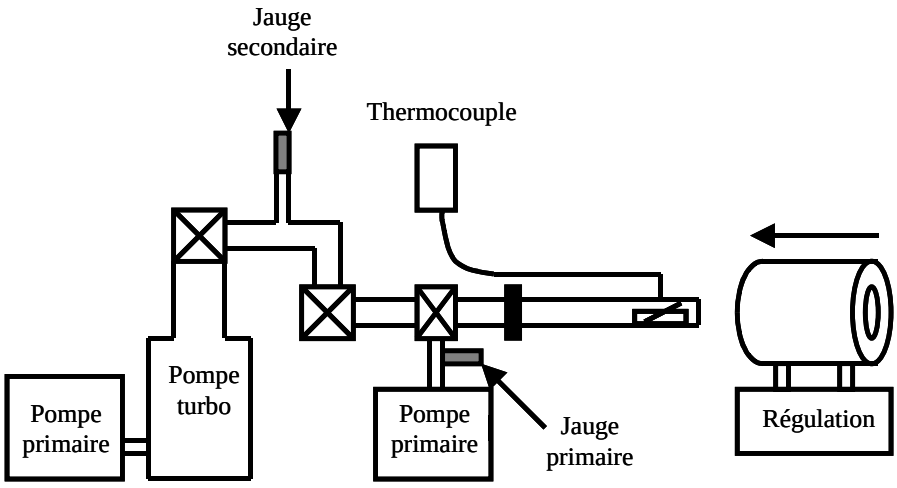


Figure 3 : *Schéma du montage utilisé pour effectuer les recuits sous vide du zirconium.*

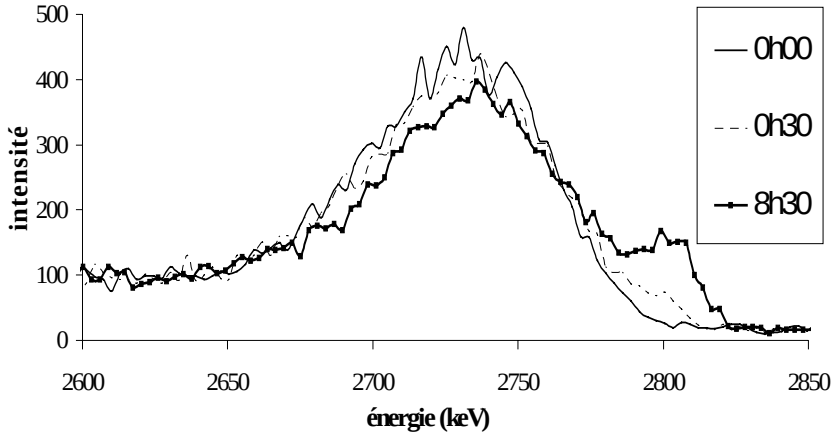


Figure 4 : *Evolution de la distribution d'uranium en fonction du temps à la température de 550°C pour un échantillon implanté à 800 keV.*

On note que pendant la première demi-heure de recuit, une perte en uranium non négligeable se produit. Ce phénomène, illustré sur la figure 5, a déjà été observé par ailleurs [4] et attribué à un effet de guérison du réseau cristallin.

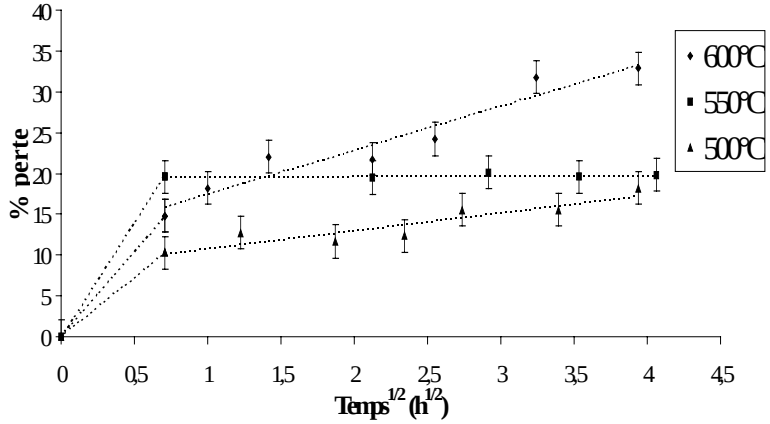


Figure 5 : *Evolution de la perte d'uranium en fonction du temps de recuit pour 500, 550 et 600°C pour les échantillons implantés à 400 keV. Les droites ne sont là que pour guider l'œil du lecteur.*

Par la suite, l'analyse de la diffusion est faite en prenant comme temps initial le spectre après le premier recuit de 0h30. Les profils de répartition en profondeur C(x,t), servant de base à l'analyse diffusionnelle, sont donnés sur la figure 6. La variation de la concentration au cours du temps est liée à trois phénomènes: une diffusion, une perte de matière et une force de transport :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) - U_x\frac{\partial C}{\partial x} - kC$$

L'écoulement des particules dans une direction donnée peut avoir deux origines: l'une est bien le gradient de concentration (loi de Fick, D étant le coefficient de diffusion des particules), mais l'autre est une force extérieure, ou force de transport, sous l'effet de laquelle les atomes se déplacent dans la direction x avec une vitesse $U_x$ . Enfin, un terme de perte peut être introduit, traduisant la volatilisation instantanée de l'espèce considérée, à une vitesse k que l'on supposera constante. Ce terme de perte est proportionnel à la concentration de l'espèce.

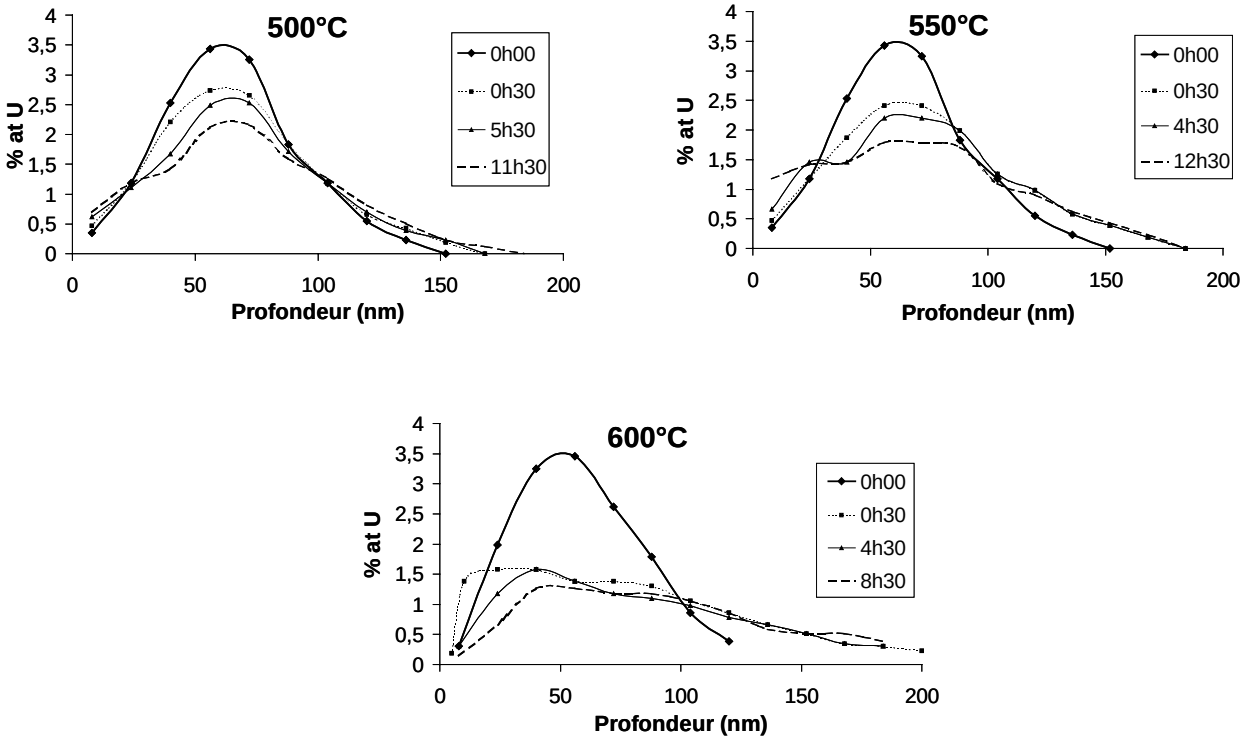


Figure 6: *Evolution de la distribution d'uranium en fonction du temps aux températures de 500, 550 et 600°C pour un échantillon implanté à 400 keV.*

Nous avons également imposé une condition aux limites sur la concentration en surface de l'échantillon C(0, t):

$$D\frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = K.C(0,t)$$

où K représente la transparence de surface. Si K est nul, alors $\frac{\partial C(0,t)}{\partial x}$ est nul. En l'absence d'effet de transport, le flux de surface devient nul, il en résulte qu'il n'y a pas de perte de matière, mais une accumulation de celle-ci à la surface. Au contraire, si la transparence devient très grande, la concentration de surface tend vers zéro et il y a perte de matière.
En utilisant cette modélisation, les coefficients de diffusion obtenus varient de quelques $10^{-17}$ à quelques $10^{-16}$ $cm^2$ $s^{-1}$. Ils sont donnés dans le tableau 1 en fonction de l'énergie d'implantation et de la température.

| | 500°C | 550°C | 600°C |
|---|---|---|---|
| $D_{400\ keV}$ ($cm^2.s^{-1}$) | $3x10^{-17}$ | $6x10^{-17}$ | $1,3x10^{-16}$ |
| $D_{800\ keV}$ ($cm^2.s^{-1}$) | $9x10^{-17}$ | $1,1x10^{-16}$ | $3,3x10^{-16}$ |

Tableau 1: *Valeurs du coefficient de diffusion de l'uranium dans le zirconium pour 500, 550 et 600°C.*

La loi d'Arrhenius permet d'en extraire une énergie d'activation de l'ordre de 1 eV, identique quelle que soit l'énergie d'implantation. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion thermiques apparents dans le zirconium extrapolés à 400°C sont de $5,5x10^{-18}$ et de $1,7x10^{-17}$ $cm^2.s^{-1}$ respectivement à 400 et 800 keV.

## 4. Discussion

Le coefficient de diffusion de l'uranium dans le zirconium à 400°C est un ordre de grandeur inférieur à celui de l'uranium dans la zircone en condition réacteur à la même température. La zircone étant connue pour ces propriétés de barrière à la diffusion, cette comparaison met en évidence l'importance des défauts d'irradiation sur la diffusion.
On peut interpréter l'accumulation en surface de l'uranium au cours des recuits thermiques comme due à une oxydation du zirconium sur quelques couches atomiques. Nous appuyons cette interprétation par l'analyse de l'oxygène de surface en utilisant la réaction $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ à 3,05 MeV. Celle-ci montre qu'au cours des recuits sous vide à 600°C, l'oxyde de surface se dissout.
La valeur de 1 eV de l'énergie d'activation est faible mais est en accord avec les résultats de Legoux et Mérini [5] qui ont étudié la diffusion de l'uranium dans le tantale. Des expériences complémentaires par XPS sont en cours pour connaître l'évolution de la valence de l'uranium au cours des recuits thermiques. Elles permettront d'en déduire le rayon ionique de l'uranium et de mieux identifier le mécanisme de diffusion.

## Références


[1] T. Hirabayashi, T. Sato, C. Sagawa, N. M. Masaki, M. Saeki, T. Adachi; *Distributions of radionucléides on and in spent nuclear fuel claddings of pressurised water reactors* ; Journal of Nuclear Materials ; vol 174 ; p 45-52 ; **1990**.

[2] N. Bérerd, H. Catalette, A. Chevarier, N. Chevarier, H. Faust, N. Moncoffre; *Zirconium surface modification under fission product irradiation. Application to nuclear fuel cladding tubes*; Surface and coating technology ; vol 158-159 ; p 473-476 ; **2002**.

[3] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark; *The stopping and range of ions in solids*; Pergamon press, New York; **1985**.

[4] F. Brossard, N. Chevarier, N. Moncoffre, Ph. Sainsot, D. Crusset, H. Jaffrezic; *Thermal iodine release of surface-implanted iodine in zirconia and its affect on hull disposal*; Journal of Nuclear Materials ; vol 279 ; p 153-161 ; **2000**.

[5] Y. Legoux, J. Mérini; *Diffusion thermique d'éléments actinides implantés par réaction nucléaire dans le tantale* ; Journal of the Less-Common Metals ; vol 166 ; p141-152 ; **1990**.