GEMaC
Groupe d'Étude
de la Matière Condensée

CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DES PRODUITS DE FISSION CORROSIFS DANS UO2 : ÉTUDE DU SYSTÈME (I-CS-TE)-UO2

Présentée par Morgane ROCHEDY
thèse réalisée sous la direction de Marie-Amandine Pinault-Thaury et Jacques Lechelle

Résumé :
En transitoire de puissance, le combustible nucléaire des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) est soumis à de forts gradients de température donnant lieu à des Interactions, à la fois mécaniques et chimiques, entre les Pastilles d'UO2 et la Gaine en Zircaloy (IPG) : le gonflement du combustible provoque de fortes contraintes mécaniques sur la gaine alors même que des espèces chimiques corrosives, dont l'iode, sont relâchées. La combinaison de ces deux facteurs peut entraîner une rupture de gaine par Corrosion Sous Contrainte assistée par l'Iode (CSC-I). La corrosivité de l'iode vis-à-vis du zirconium varie selon sa forme chimique, les composés TeIx ou ZrI4 étant plus agressifs que l'

espèce CsI. Dans un combustible UO2 irradié incluant divers Produits de Fission (PF) chimiquement réactifs, le système (Cs-Mo-Te-I)-UO2 régit la spéciation, et donc la corrosivité, de l'iode sur Zr.
Ce travail de thèse vise à clarifier la spéciation de l'I, du Cs et du Te dans l'UO2 en conditions représentatives d'un REP, selon une méthodologie couplant approche expérimentale et simulation thermodynamique. Des pastilles d'UO2 vierge et appauvri sont implantées avec les éléments I, Cs et Te, puis traitées thermiquement dans des conditions (T, pO2) représentatives d'un combustible en fonctionnement nominal ou transitoire. Les échantillons sont analysés par des techniques de caractérisation complémentaires révélant leur micro-structure (MEB, MET) ainsi que les profils de concentrations (SIMS) et la spéciation (XAS, EDX, EELS) des éléments implantés. Les simulations thermodynamiques sont conduites avec les Bases De Données (BDD) thermodynamiques TAF-ID et SGPS-SGTE, complétées selon le besoin de données pertinentes issues de la littérature. Les calculs visent à dimensionner les conditions de traitements thermiques en amont de l'expérience, et à aider à l'interprétation des résultats de caractérisation en aval. Des insuffisances et lacunes dans ces BDD pour des systèmes chimiques-clé du combustible irradié sont identifiées méritant de futures acquisitions expérimentales.
Différents systèmes chimiques de complexité croissante sont étudiés i.e. I-UO2, Cs-UO2, I-Cs-UO2, I-Cs-Te-UO2, jusqu'à aborder le système (Cs-Mo-Te-I)-UO2 représentatif de la CSC-I. L'interprétation croisée des résultats confirment l'existence de fortes interactions entre les PF et la matrice UO2, en fonction des paramètres (T, pO2), donnant lieu à des composés solides sous forme précipitée et/ou gazeux sous forme de bulles. Si les espèces Te(s) et CsI(g) sont clairement identifiées, d'éventuelles formes plus complexes combinant U-I-O, Cs-U-O ou Cs-Te restent à confirmer, à défaut de spectres de référence à disposition.

Abstract:
During a power transient, the nuclear fuel of Pressurized Water Reactors (PWR) undergoes major temperature gradients giving rise to strong Interactions, both mechanical and chemical, between the UO2 Pellets and the Zircaloy Cladding (PCI): the swelling of the fuel causes strong mechanical stresses on the cladding while corrosive chemical species, including iodine, are released. The combination of the two factors may lead to the cladding failure by Iodine induced Stress Corrosion Cracking (I-SCC). The corrosivity of iodine towards zirconium varies according to its chemical form, the TeIx or ZrI4 compounds being more aggressive than the CsI species. In an irradiated UO2 fuel including various chemically reactive Fission Products (FPs), the (Cs-Mo-Te-I)-UO2 system controls the speciation, and thus the corrosivity, of Iodine towards Zr. This thesis

aims at clarifying the speciation of I, Cs and Te in UO2 in conditions representative of a PWR, using a methodology combining experimental approach and thermodynamic simulation. Depleted UO2 pellets are implanted with the elements I, Cs and Te and then thermally treated in conditions of (T, pO2) representative of a fuel in nominal or transient operation. The samples are analyzed using complementary characterization techniques that reveal their microstructure (SEM, MET) as well as the concentration profiles (SIMS) and speciation (XAS, DX, EELS) of the implanted elements. Thermodynamic simulations are made using the TAF-ID and SGPS-SGTE Thermodynamic DataBases (TDBs), supplemented when necessary with relevant literature data. The calculations aim at both dimensioning the heat treatment conditions before the tests, and helping in the interpretation of the results afterwards. Lacks and gaps in the BDDs for key chemical systems of the irradiated fuel are identified shedding light on necessary future thermodynamic data acquisition.

Various chemical systems of increasing complexity are studied i.e. I-UO2, Cs-UO2, I-Cs-UO2, I-Cs-Te-UO2, until addressing the (Cs-Mo-Te-I)-UO2 system representative of the I-SCC. The cross-interpretation of the results confirms the existence of strong interactions between the FPs and the UO2 matrix, depending on (T, pO2) parameters, giving rise to solid precipitates and/or gaseous compounds in the form of bubbles. If the species Te(s) and CsI(g) are clearly identified, possible more complex forms combining U-I-O, Cs-U-O or Cs-Te remain to be confirmed, in the absence of available reference spectra. /**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature: -536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"Cambria Math"; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch: variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0;}@font-face {font-family: Calibri; panose-1:2 15 5 2 2 2 4 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-520092929 1073786111 9 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin-top:0cm; margin-right:0cm; margin-bottom: 10.0pt; margin-left:0cm; line-height:115%; mso-pagination:none; font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US;}. MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family: Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin;

mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoPapDefault {mso-style-type:export-only; margin-bottom:10.0pt; line-height:115%; mso-pagination:none;}@page WordSection1 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 0cm 51.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page: WordSection1;}@page WordSection2 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 14.0pt 52.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:0cm; mso-paper-source:0;}div. WordSection2 {page:WordSection2;}--> /**/ /**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family: auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;} @font-face {font-family:Times; panose-1:2 0 5 0 0 0 0 0 0 0; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:3 0 0 0 1 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"Cambria Math"; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family: Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family: Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-fareast-theme-font:minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /**/ /**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明 朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable;

mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-fareast-theme-font:minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /**/