

SUJET DE THESE :

Etude de la corrosion uniforme d'un alliage d'aluminium utilisé comme gainage du combustible nucléaire du réacteur expérimental Jules Horowitz

Doctorant : Matthieu Wintergerst	Financement : CFR
Responsable CEA : Bénédicte Kapusta	Université d'inscription : Université Paris-Sud 11
Directeur universitaire : Nicolas Dacheux	Ecole doctorale et DEA : <ul style="list-style-type: none">• Ecole doctorale Rayonnement et Environnement (Paris-Sud 11)• Master Radiochimie du nucléaire à l'environnement (ENSCP)
Laboratoire d'accueil : Laboratoire du Comportement Mécanique des Matériaux Irradiés CEA Saclay, DEN/DANS/DMN/SEMI/LCMI	Date de début de thèse : 3 janvier 2006

1. Contexte

Mené par le CEA, le projet européen de construction du nouveau réacteur expérimental Jules Horowitz (RJH), appelé à remplacer le réacteur Osiris, vise à assurer une amélioration significative des performances de puissance et de flexibilité expérimentale ainsi que du service rendu par rapport aux réacteurs de recherche actuels. Cette installation prend en compte les exigences actuelles de sûreté et la conception intègre une démarche de maîtrise du coût d'investissement, tout en respectant les exigences internationales de non-prolifération.

Ce cahier des charges a conduit à imaginer un élément combustible original aux critères de dimensionnement stricts. Le matériau de gainage sera un alliage d'aluminium non commercial, appelé AlFeNi, déjà utilisé dans le réacteur à haut flux (RHF) de Grenoble. Cependant, il est indispensable, pour garantir la sûreté de son utilisation, de bien maîtriser les différentes températures caractéristiques de la plaque combustible.

Compte-tenu des différences de propriétés thermiques (conductivité et échange) de l'alliage d'aluminium et de son oxyde, les phénomènes de corrosion de la gaine posent de réelles difficultés en exploitation, d'une part en réduisant notablement l'efficacité du refroidissement par le circuit primaire, d'autre part en consommant le métal de la gaine par oxydation. Ces phénomènes peuvent alors conduire à la rupture de la gaine.

2. Objectifs

L'objectif de la thèse est donc de fournir une cinétique de croissance de la couche d'oxyde à la surface de la gaine combustible en alliage AlFeNi de manière à prévoir la durée de vie d'un élément combustible en réacteur.

Dans cette optique, on cherche à décrire au mieux les mécanismes d'altération de la gaine pour intégrer chacun des paramètres de fonctionnement du réacteur : conditions thermohydrauliques du circuit primaire (température, vitesse de circulation, pH), influence du flux neutronique.

3. Approches

Dans un premier temps, une caractérisation de l'alliage AlFeNi a été nécessaire dans la mesure où celui-ci n'est pas un alliage d'aluminium classique.

Pour parvenir à comprendre les mécanismes élémentaires de corrosion, on s'appuie sur des études de développement du film d'oxyde en milieu non-irradiant, essentiellement en autoclave, dans les conditions physico-chimiques du réacteur Jules Horowitz. Cette étude devrait permettre de faire l'inventaire et la modélisation des mécanismes de corrosion. En parallèle, les résultats d'analyses d'expérimentation d'irradiations de combustibles gainés AlFeNi sont exploités de manière à intégrer l'effet de l'irradiation dans les mécanismes de corrosion.

4. Résultats

L'alliage AlFeNi est constitué d'une matrice d'aluminium dans laquelle le magnésium (1% massique) est en solution solide. Le fer et le nickel (chacun respectivement 1% massique) y précipitent sous forme d'intermétalliques Al_9FeNi . Des traitements thermiques à 425°C pour plusieurs taux d'écroissage et à différentes durées ont permis de mettre en évidence que la taille des grains métalliques dépend du temps, de la température de recuit et du niveau d'écroissage à froid. Or avant la mise en irradiation, les plaques combustibles sont actuellement soumises au "blister-test", test de contrôle de cohésion entre la gaine et le combustible qui consiste en un recuit d'une heure à 425°C. Un changement de durée ou de température du test pourrait modifier la taille des grains, donc les propriétés mécaniques de la gaine, et éventuellement la vitesse de corrosion.

Le produit de corrosion obtenu en autoclave présente une structure en double couche. L'une au contact du métal, dense et amorphe, est obtenue par croissance interne de l'oxyde et contient ainsi précipités et éléments d'alliage. La seconde, au contact du milieu aqueux, croît en externe par re-précipitation spécifique de l'hydroxyde d'aluminium sans éléments d'alliage, sous forme de cristaux sur la couche amorphe.

Les caractérisations, à la fois du métal et du produit de corrosion ont nécessité l'emploi d'une grande panoplie de techniques d'analyses complémentaires : métallographie, microscopies (optique et électroniques), analyses élémentaires par EDS et par microsonde de Castaing, identifications de phases par diffraction de rayons X et par spectroscopie Raman. Des essais d'analyses par XPS, photoélectrochimie et RMN du solide ont également été réalisés. Le relâchement d'espèces ioniques en solution est également quantifié par mesures ICP-AES. L'objectif est de décrire plus précisément les deux couches d'oxyde de manière à intégrer au mieux leurs rôles dans les mécanismes de corrosion.

Ces analyses sont complétées par des expérimentations de corrosion dans différentes conditions environnementales : températures entre 70 et 250°C, variations de pH, renouvellement ou non du milieu de corrosion en cours d'expérimentation. Ceci a permis de mettre en évidence la modification importante du produit de corrosion et de sa cinétique de croissance selon les conditions de corrosion.

Suite à l'irradiation SHARE de plaques combustibles de type RJH au SCK•CEN (MOL), des données de corrosion sur combustible sous irradiation ont été confrontées à ces observations en autoclaves. Les examens, au SCK•CEN, sur les plaques combustibles irradiées trois cycles dans le réacteur BR2 ont permis de mettre en évidence une métallurgie et une structure à deux couches d'oxyde analogues en réacteur et en autoclave.

Il faut cependant noter une épaisseur globale d'oxyde beaucoup plus importante en réacteur (maximum à 50µm en 60 jours) qu'en autoclave (maximum à 18µm en 45 jours), surtout en ce qui concerne la couche externe. L'irradiation conduit donc à une accélération notable et pénalisante de la cinétique de corrosion de la gaine. D'autre part, la morphologie de la couche externe semble différente. Il s'agit maintenant de déterminer si ces différences sont imputables à l'irradiation ou à la vitesse de circulation du circuit primaire.

5. Conclusions

La complémentarité des techniques d'analyses employées et l'étude de l'influence des conditions de corrosion permettent de faire une première description des mécanismes de corrosion de l'alliage AlFeNi.

La structure en double couche du produit de corrosion résulte d'un mécanisme mixte de croissance. Le développement interne de la couche amorphe dans le métal conduit à l'incorporation des éléments d'alliage : oxyde de magnésium en solution solide dans l'oxyde d'aluminium, avec diffusion du magnésium du métal vers l'oxyde et précipités Al_3FeNi , cathodiques par rapport à la matrice, apparemment non affecté par le mécanisme de corrosion. La couche externe, cristalline, se forme par précipitation spécifique d'hydroxyde d'aluminium après dissolution de la couche interne dans le milieu aqueux. Ce mécanisme de dissolution-précipitation, très dépendant du conditionnement du milieu, détermine la morphologie, les propriétés et la cinétique de croissance de la couche de corrosion.

6. Références des publications

M. Wintergerst, B. Kapusta, N. Dacheux, F. Datcharry, E. Herms
Study of the corrosion of an aluminium alloy used for the fuel cladding of the Jules Horowitz material testing reactor : oxide microstructure and irradiation effects.
Research Reactor Fuel Management (RRFM) 2008 – communication orale - 2-5 mars 2008, Hambourg, Allemagne - Transactions (ISBN 978-92-95064-04-1)

M. Wintergerst, B. Kapusta, N. Dacheux, F. Datcharry, E. Herms
Etude de la corrosion généralisée d'un alliage d'aluminium utilisé pour le gainage combustible du réacteur expérimental Jules Horowitz : microstructure de l'oxyde et effets de l'irradiation.
Journées d'Etude de la Cinétique Hétérogène (JECH-39) – communication orale - 20-21 mars 2008, Toulouse, France.