

**Commission des Communautés Européennes
Centre Commun de Recherche
Institut Européen des Transuraniens**

**Recueil sur combustibles irradiés et analyse des produits de
fission volatils**

M. Coquerelle, Cl. Perrier, H. Kosteka

**Communication présentée à l'occasion de la 27ème réunion de
travail "Laboratoires chauds et télémanipulation"
Jülich, 28 / 29 septembre 1988**

Sommaire

- 1- Introduction
- 2- Méthode expérimentale
 - 2.1- Description de l'installation de recuit
 - 2.1.1- Installation en cellule chaude
 - 2.1.2- Installation en boîte à gants
- 3.- Résultats expérimentaux

1. Introduction

La connaissance du relâchement des gaz de fission en cours d'irradiation constitue un point fondamental pour la compréhension et l'estimation des interactions mécaniques exercées sur la gaine. Vu les difficultés techniques rencontrées, lors de l'exécution de ce type de mesure en cours d'irradiation, la technologie se contente généralement, du moins dans le cas d'irradiations conduites à puissance constante, de mesurer la quantité de gaz de fission libérée par analyse du gaz de remplissage après irradiation. Cette simplicité dans le procédé s'accompagne d'un désavantage; ce genre de technique ne permet pas, évidemment, d'analyser la cinétique du relâchement. Ces dernières années, les mécanismes de relâchement des gaz de fission ont attiré de plus en plus l'attention des spécialistes du combustible, en particulier, quand celui-ci était irradié dans des conditions de régime transitoire. Pour la compréhension des phénomènes mis en jeu une information de base consistait à établir une éventuelle corrélation entre la vitesse de relâchement et la restructuration du combustible. Il en est résulté le développement de programmes d'irradiations spécifiques; je citerai, à titre de mémoire eux qui ont été conduits par le centre de Risø, au Danemark. Quels que soient les mérites de ces programmes d'irradiation, ils sont par la nature même des choses coûteux et, de ce fait, connaissent une limitation dans leur ampleur. L'acquisition de données hors pile par l'utilisation de techniques de recuit, en vue de compléter le spectre de données expérimentales est, donc, apparue nécessaire. La flexibilité de ces techniques réalisées en cellule chaude sur des quantités réduites de combustible avec possibilité de contrôle de la température, de la vitesse de montée en température, de l'atmosphère, de la quantité des isotopes gazeux relâchés, était telle qu'elles constituaient un complément indispensable aux mesures en réacteur, d'autant plus que la possibilité de caractérisation des combustibles avant et après recuit constituait un bonus incontestable.

La connaissance des relâchements des phases solides ou condensables lors d'excursions de température constituaient l'étape suivante dans ce domaine de recherche. Ici, les efforts étaient concentrés sur la nature chimique et la morphologie des phases relâchées et aussi sur les mécanismes d'éjection.

Nous décrivons dans ce rapport, les développements qui ont été réalisés à l'Institut Européen des Transuraniens, à Karlsruhe. Nous y associerons de quelques résultats expérimentaux à titre d'illustration.

2. Méthode expérimentale

Sur le plan expérimental, le recuit de combustibles irradiés et la mesure en continu du relâchement des produits de fission gazeux supposent la disponibilité des équipements suivants:

- un four fonctionnant sous atmosphère contrôlée. Cela implique la gestion d'un programme de température
- la mesure des produits de fission gazeux relâchés en continu faite sur un isotope bien déterminé, généralement le $^{85}\text{-Kr}$ par spectrométrie gamma.

Les techniques de spectrométrie de masse permettent d'acquérir des informations discontinues de contrôle sur le gaz vecteur utilisé pour le transport des gaz de fission. Les mesures annexes de caractérisation du combustible sont réalisées à partir de l'investissement de base présent dans le laboratoire, c'est à dire, la microscopie optique quantitative, la microscopie électronique par balayage, l'analyse des éléments par microsonde et par analyse rayon X par dispersion d'énergie.

2.1 Description de l'installation de recuit

- Un schéma de principe de l'installation utilisée est donnée par la figure 1 et se compose d'une partie "cellule chaude" comportant les fours de recuit et d'une partie "boîte à gants" où sont installés les détecteurs gamma et le spectromètre de masse.

- Les recuits sont généralement effectués sur des quantités de combustibles comprises entre 0,2 et 0,4 gramme. Ces échantillons sont des fragments de combustible prélevés à partir de couches minces transversales usinées sur l'aiguille combustible et selon les informations données par la caractérisation des combustibles, on s'efforce de choisir un fragment représentatif soit de l'ensemble de la microstructure des combustibles soit d'une zone de restructuration bien déterminée.

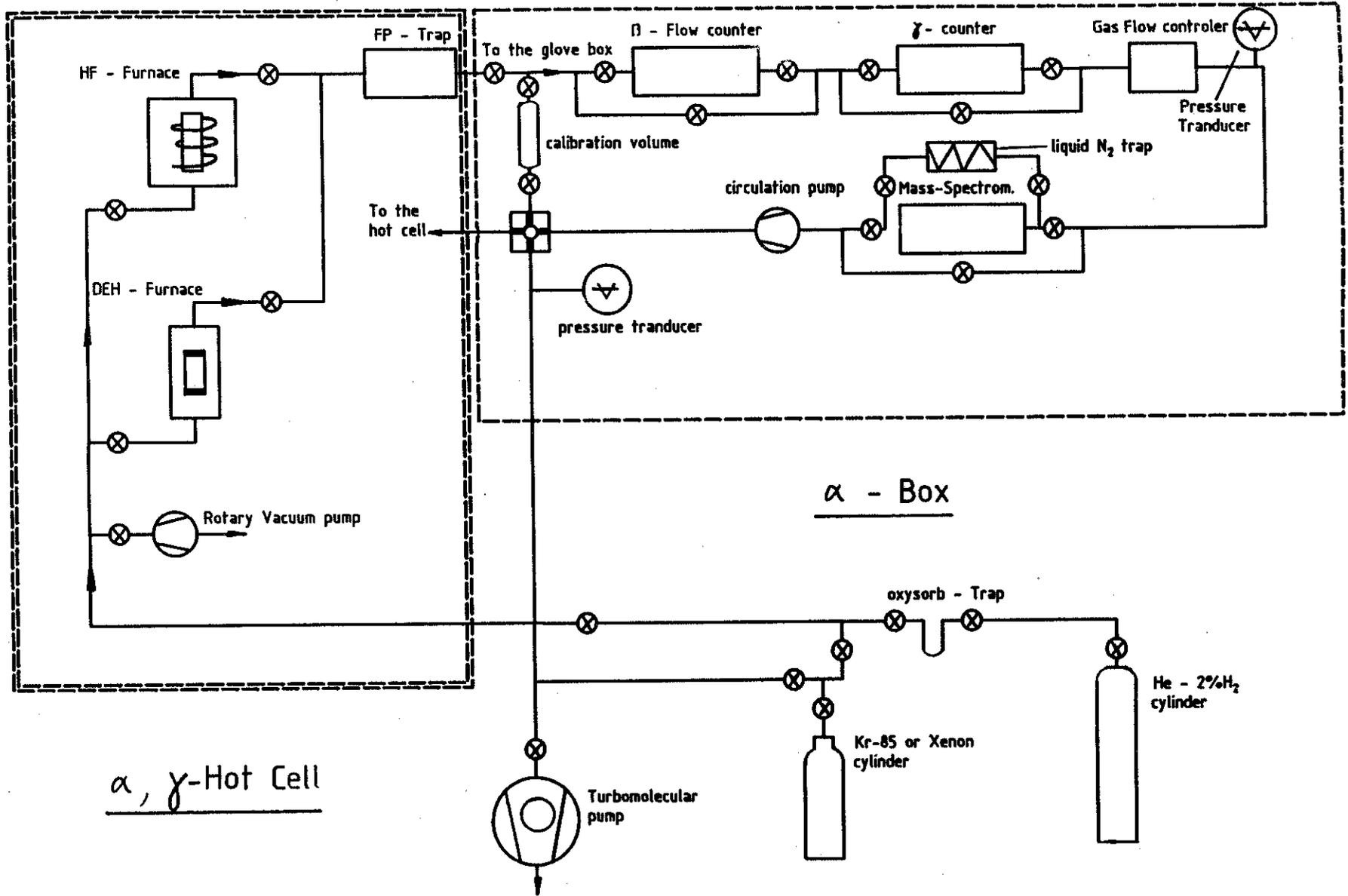


Fig. 1 Lay out du dispositif expérimental

2.1.1 Installation en cellule chaude

- Deux fours à induction ont été développés.

a- un premier four alimenté sous une fréquence de 500 KHz, avec une puissance maximum de 27 KVA sur la bobine permet d'atteindre des températures maximum de 2700 °C. Comme l'indique la figure 2, la bobine d'induction est entourée d'un tube en oxide d'aluminium et par des écrans en tungstène et molybdène. L'échantillon analysé est placé à l'ultérieur d'un creuset en W qui sert d'inducteur, lui-même fixé au centre de la bobine d'induction. L'ensemble des éléments de chauffage est entouré d'une cloche refroidie à l'eau, reposant sur une plaque de base.

La mesure de température est contrôlée par un pyromètre GULDEN aligné dans l'axe du creuset au travers d'une fenêtre en quartz. La maintenance d'une valeur préfixée de la température se fait en agissant sur le générateur de puissance du four. Les données du pyromètre sont transmises à un enregistreur-contrôleur de température BBC dont les signaux sont transférés à un contrôleur JOENS associé au générateur de puissance.

Dans le domaine de température compris entre 1000 °C et 2000 °C, des montées de température de 100 à 200 °C nécessitent généralement 10 à 20 secondes.

Le design de ce four ne permet que l'utilisation d'atmosphère réductrice He/2%H₂ qui circule dans l'installation à une vitesse de 16 cm³/sec. contrôlée au moyen d'un fluxmètre. Ce mélange gazeux est purifié sur des tamis Oxycorb et passe par la position inférieure du four, ensuite à travers le creuset dont la base est percée de trous. En aval du four, le flux gazeux circule à travers des pièges pour bloquer les éventuels aérosols et produits de fission moins volatils tels que l'iode ou le césium.

b- un deuxième four à induction permet l'utilisation d'atmosphère à la fois réductrice et oxydante mais à des températures maximum de 1700 °C.

Dans ce cas le générateur délivre une fréquence de 50 KHz et une puissance maximum de 25 KVA sur la bobine. Le design de ce four est schématisé dans la figure 3.

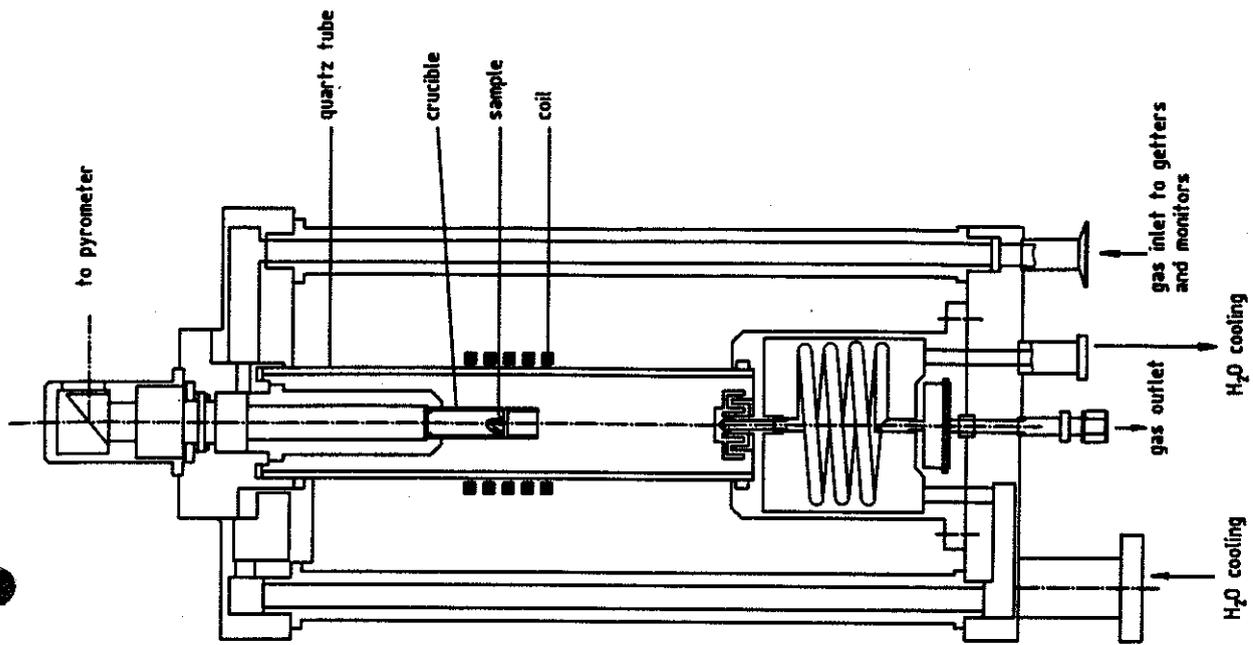


Fig. 3 Four à induction 50 KHz, 25 KVA

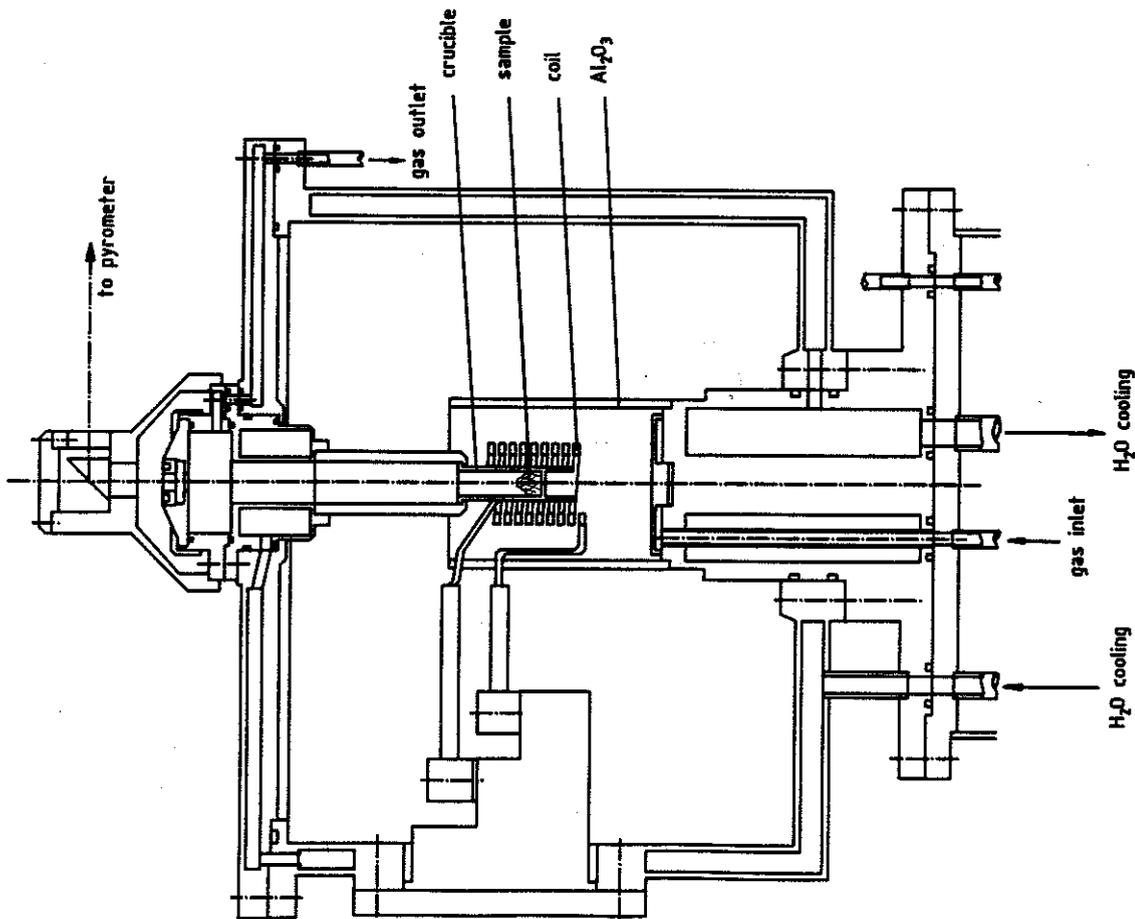


Fig. 2 Four à induction 500 KHz, 25 KVA

2.1.2 Installation en boîte à gants

Les fours installés dans un caisson d'une cellule α , γ sont reliés à une boîte à gants située dans la zone de travail qui contient les appareils de mesure pour la détermination quantitative des gaz de fission. (figure 1)

La vitesse de relâchement des gaz de fission est mesurée en utilisant un flow counter de 10 cm³ de capacité dont les impulsions sont transférées à un ratemeter et un enregistreur. Le moniteur a été calibré en utilisant des sources de 85-Kr fournies par RCC, Amersham. La mesure intégrale de relâchement est effectuée après fixation du 85-Kr sur charbon actif, par spectrométrie gamma au moyen d'un cristal NaI(Tl).

Une information supplémentaire peut être obtenue en utilisant un quadropole de masse UTI, après désorption des gaz bloqués sur charbon actif à la température ordinaire. A partir d'un aliquote du mélange gazeux, les isotopes du xénon peuvent être estimés quantitativement par comparaison avec un spike fourni par MESSER GRIESHEIM.

La différence essentielle par rapport au design décrit au point a est le positionnement de la bobine d'induction en dehors du tube en quartz qui sert d'enceinte au four. En atmosphère réductrice (mélange H₂O / H₂) l'échantillon est placé dans un creuset en tungstène; celui-ci est remplacé par un creuset en Pt/Rh dans le cas de recuit en atmosphère oxydante (mélange CO₂ / CO).

- Pour déterminer le taux de relâchement des gaz de fission une information supplémentaire sur la quantité de gaz retenu dans le combustible est nécessaire. Celle-ci est réalisée par dissolution du combustible dans un mélange de NaNO₃, NaOH et Na₂O₂ à 600 °C et en comptant le 85-Kr relâché au cours de la dissolution.

3. Résultats expérimentaux

Ce n'est pas l'objet de ce rapport de discuter les résultats expérimentaux obtenus à partir de ce genre d'installation. Nous tenons, cependant, par quelques exemples illustrer les possibilités techniques qu'offrent l'installation et quel est le bonus que présente la possibilité d'y associer la caractérisation du combustible analysé.

- Une partie importante du travail expérimental mené à l'Institut des Transuraniens consistait à recuire du combustible UO_2 irradié jusqu'à des burn-up de 57000 MWj/t.

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe consacré à la description de l'installation (voir point 2) le relâchement du ^{85}Kr est mesuré en fonction du temps. Nous retiendrons, ici, deux types de traitement thermique décrit par les figures 4 où UO_2 a été soumis à des recuits par étapes d'une durée d'une heure entre 900 - 1400 °C et 1400 - 1800 °C.

L'intérêt de ces courbes est comme l'a montré Ronchi [1] est de ne pas indiquer pour le relâchement une fonction typique du temps tel que l'on pourrait attendre dans le cas de mécanisme contrôlé par la diffusion.

Un effet de saturation est atteint à des niveaux du relâchement relativement bas et les relâchements en fonction du temps à 900 et 1800 °C ne sont pas fort différents bien que dans ces conditions les coefficients de diffusion diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. De plus, le taux de relâchement à 1800 °C est faible en comparaison des résultats de relâchement en pile, à cette température.

A titre d'information, je signalerai que le relâchement a été calculé au moyen des code FUTURE [1] qui prévoit 3 étapes.

- une étape initiale mettant en jeu les gaz stockés aux joints de grain qui s'échappent par les channels présents dans le combustible.
- dans une seconde étape, la pression à l'intérieur des pores augmente suite au flux atomique gazeux provenant des grains; il en résulte une accélération du mécanisme d'interaction de porosité intergranulaire.
- finalement les gaz précipitent sous forme de pores intergranulaires et il en résulte une chute du relâchement des gaz de fission.

- L'émission de phases solides ou condensables lors d'excursions de température dans le combustible rencontre, actuellement, de plus en plus d'attention. En utilisant le même dispositif expérimental, nous nous sommes efforcés de définir la composition chimique et la morphologie des phases relâchées dans des simulations de rampe de puissance. La seule modification par rapport au dispositif expérimental décrit au point 2 est l'extension du creuset par un condensateur constitué par un tube en Ta. (fig. 5) Durant le recuit, les produits moins volatiles sont collectés sur le collecteur détachable et après l'expérience, celui-ci peut-être analysé en utilisant la technique de γ -scanning (Fig. 6) ainsi que par microscopie électronique par balayage et par analyse EDAX (Fig. 7, 8). Ce genre d'expérience a permis, en outre, de mettre en évidence le relâchement des

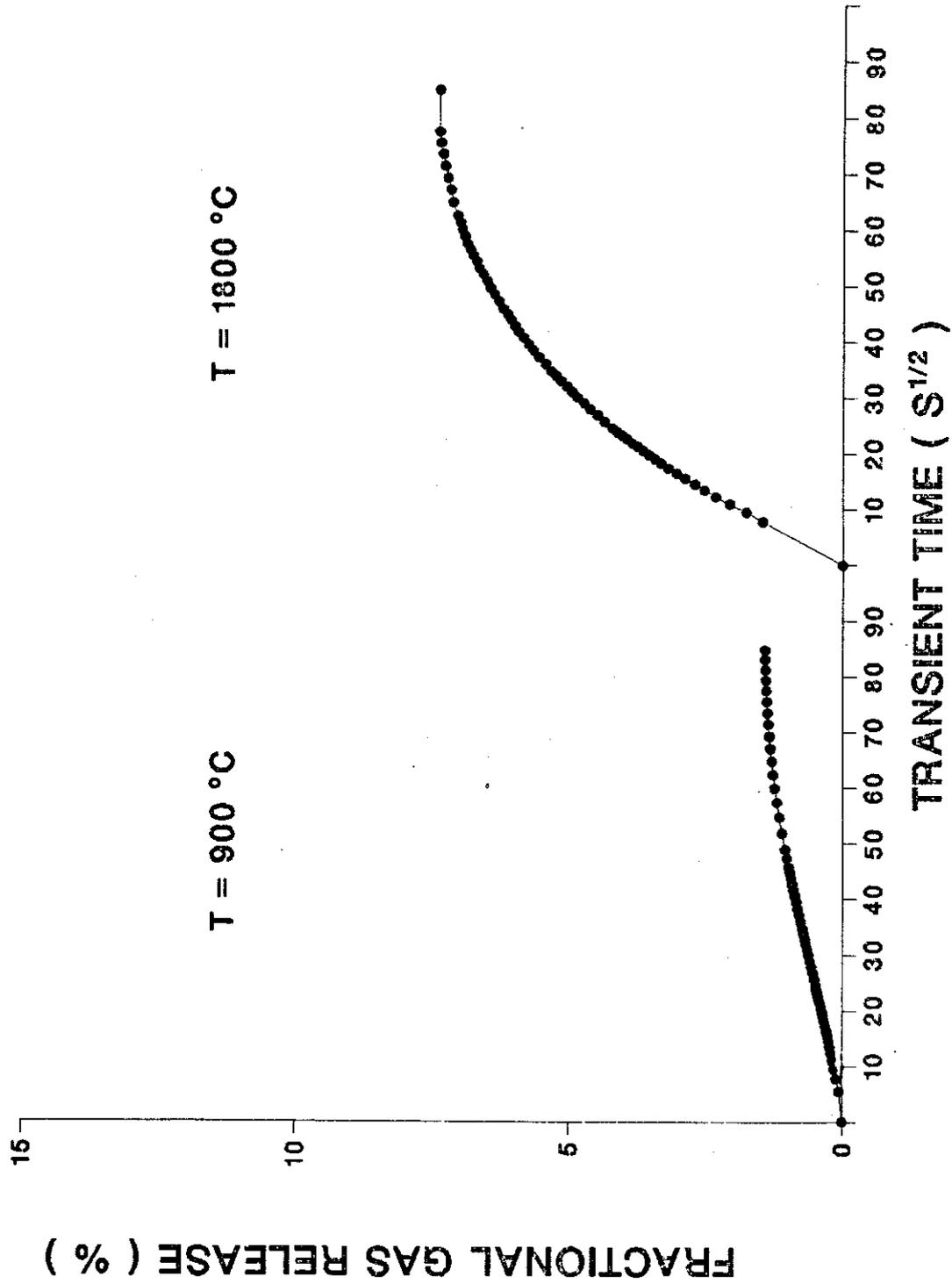


Fig. 4 a- Relâchement de ^{85}Kr en deux étapes, l'une à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'autre à $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$

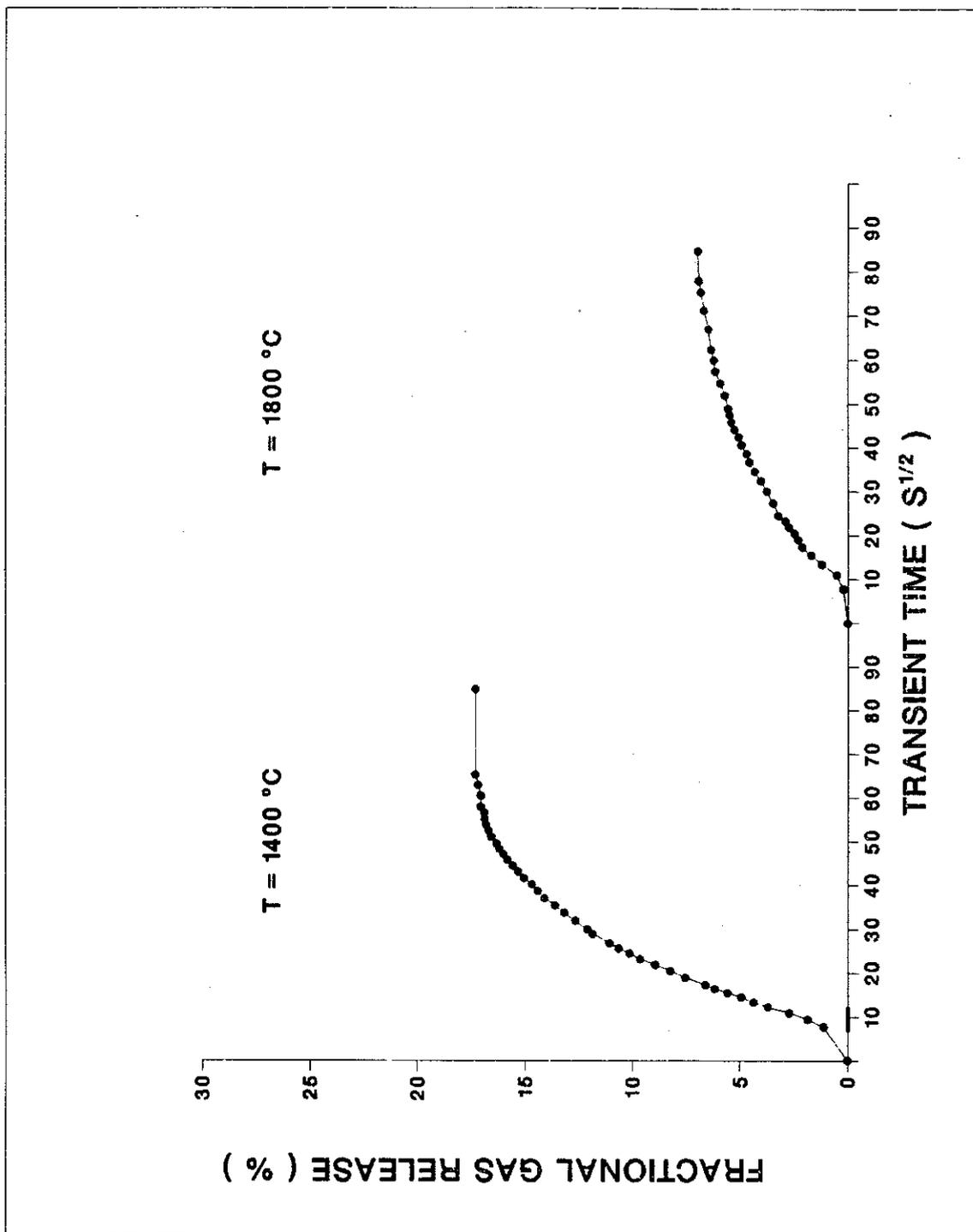


Fig. 4 b- Relâchement de ⁸⁵Kr en deux étapes, l'une à 1400 °C, l'autre à 1800 °C



NON GASEOUS F.P. RELEASE EXPERIMENTAL DEVICE

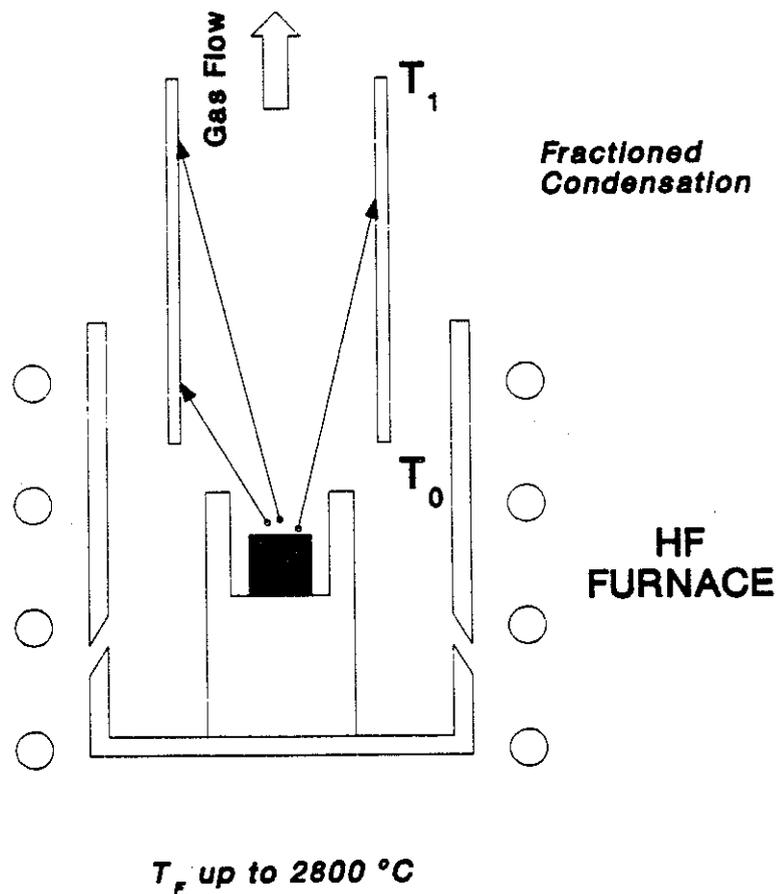


Fig. 5 Dispositif de condensation pour produits de fission moins volatils lors de recuit

Commission of the European Communities

JOINT
RESEARCH
CENTRE



Karlsruhe Establishment

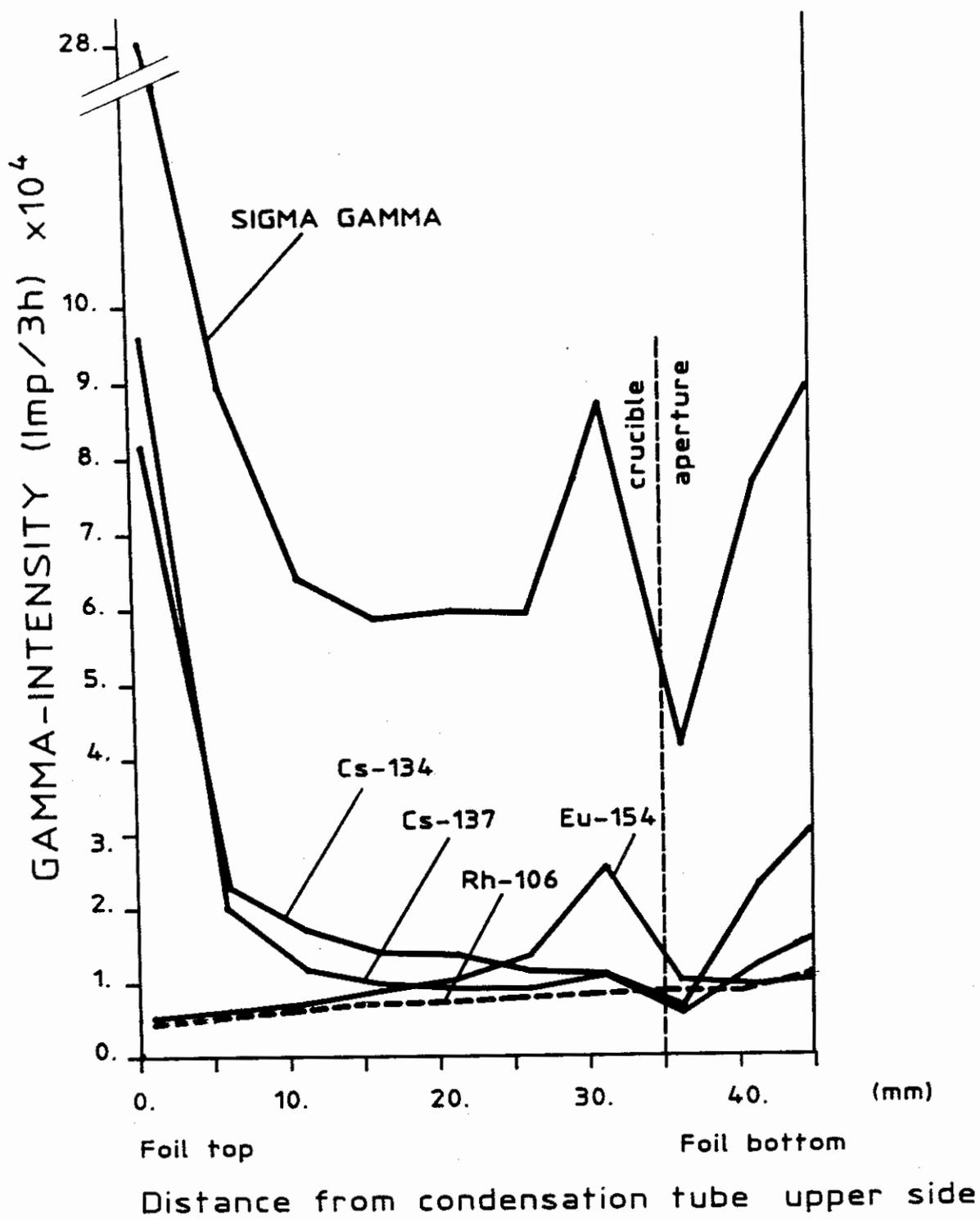
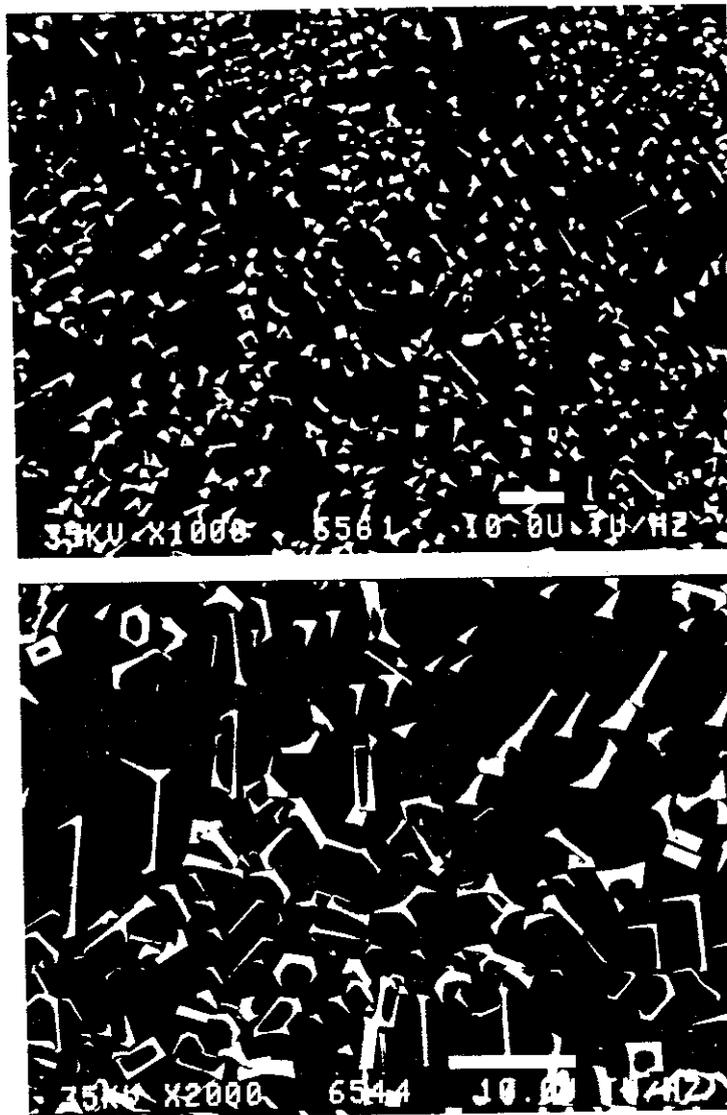


Fig. 6 Condensation de produits de fission moins volatils lors de recuit à 1800 °C. Analyse par γ -scanning.

Fission Product Phases Released At 1800°C And Condensed On A Surface At ~ 800°C



Detected Elements (from gamma-scanning) :

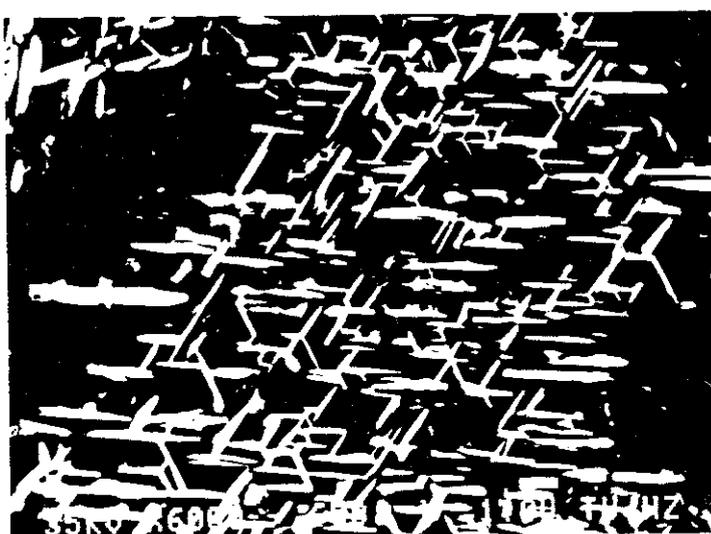
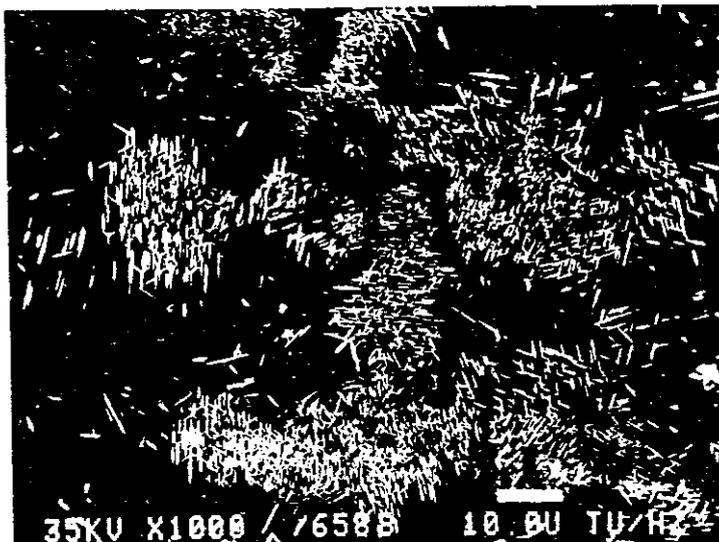
Rare Earths : ++++

Caesium : +++

Ruthenium : +

Fig. 7 Analyse SEM de phases contenant des produits de fission relâchés à 1800 °C et condensés à - 800 °C.

Fission Product Phases Released At 1800°C And Condensed On A Surface At ~ 1200°C



Detected Elements (from gamma-scanning) :

Ruthenium : ++++
Rare Earths : +
Caesium : ++

Fig. 8 Analyse SEM de phases contenant des produits de fission relâchés à 1800 °C et condensés à - 1200 °C.

phases condensables par éjection de particules solides ou fondues et non pas uniquement par mécanisme de diffusion.

- Pour terminer, je signalerai une expérience de recuit sur UO_2 irradié à 30000 Mw/t , à 2700 °C et sous atmosphère $\text{He}/2\%\text{H}_2$. Cette expérience a été faite dans le cadre des travaux de caractérisation des débris du coeur du réacteur TMI-2 que nous menons, actuellement, au laboratoire.

Les courbes de relâchement gazeux sont illustrés par les figures 9 et 10.

Trois faits expérimentaux méritent d'être notés

- dans ces conditions la majorité du gaz de fission sont relâchés dans l'espace d'une minute
- la microstructure du combustible indique un frittage considérable du combustible, ainsi que des signes évidents de phénomène d'évaporation du combustible. (fig. 11 et 12)
- les précipités métalliques composés avant le recuit de Mo, Ru, Rh, Pd et Tc ne contiennent plus que du Mo après recuit.

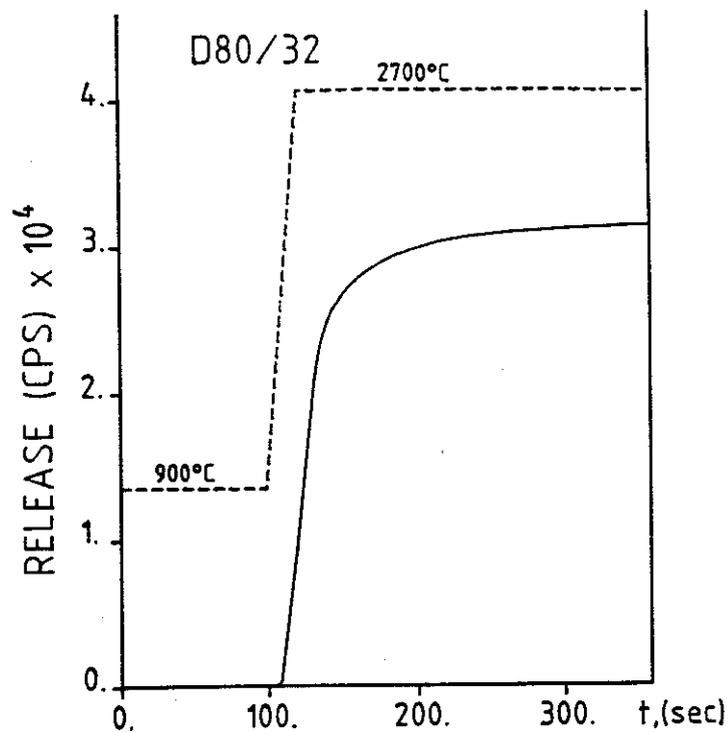


Fig. 9 Relâchement de 85-Kr à 2700 °C à partir de UO₂ irradié à 30000 MWj/t

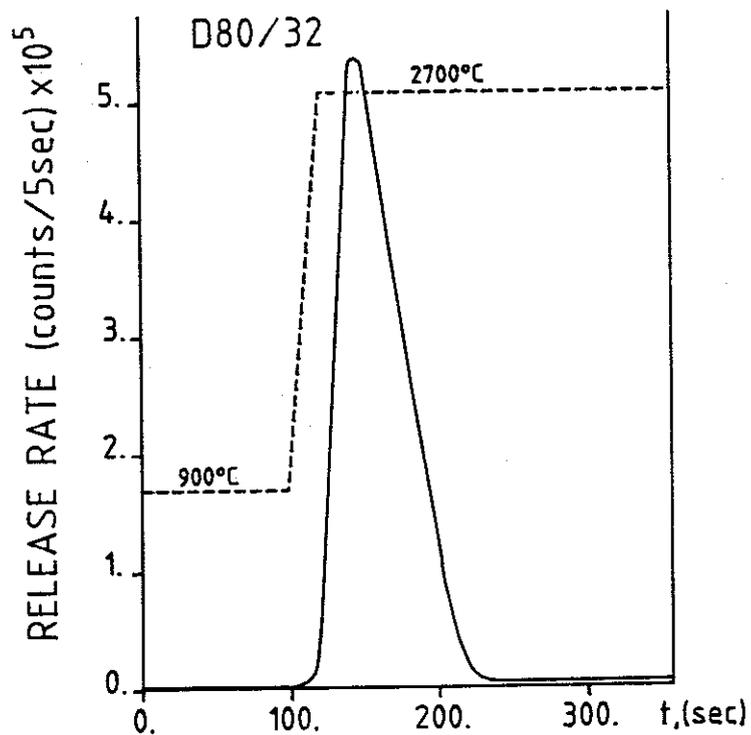


Fig. 10 Vitesse de relâchement de 85-Kr à 2700 °C à partir de UO₂ irradié à 30000 MWj/t.

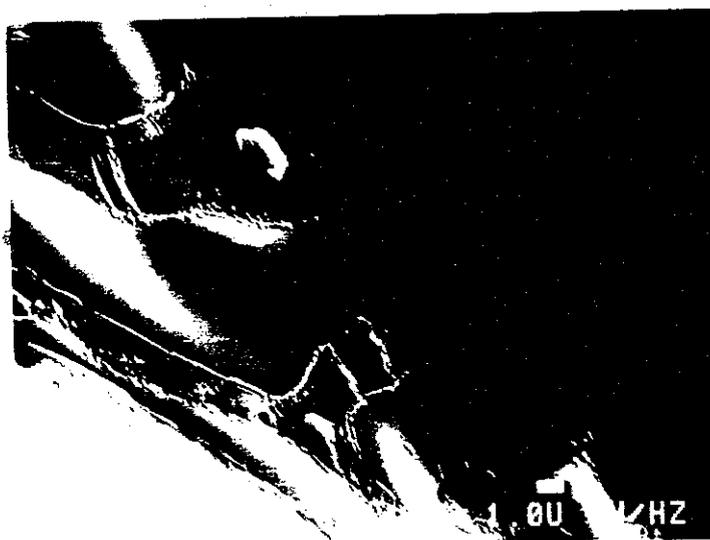
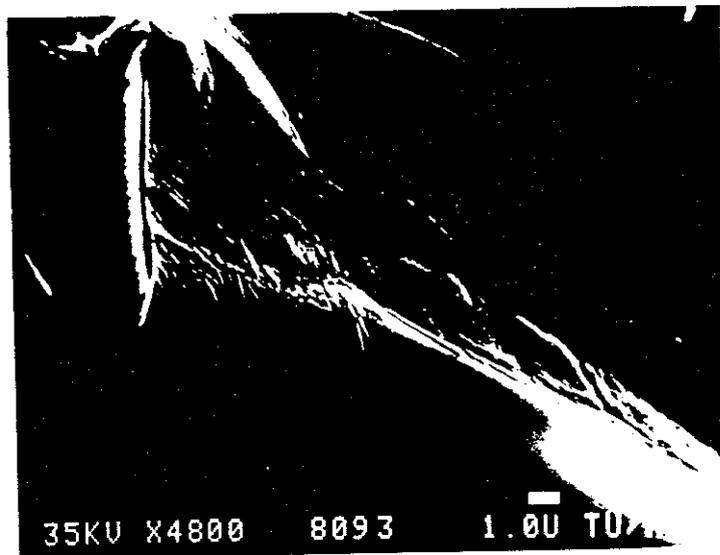


Fig. 11 Microstructure (SEM) de UO_2 après recuit dans les conditions correspondant aux figures 9 et 10.

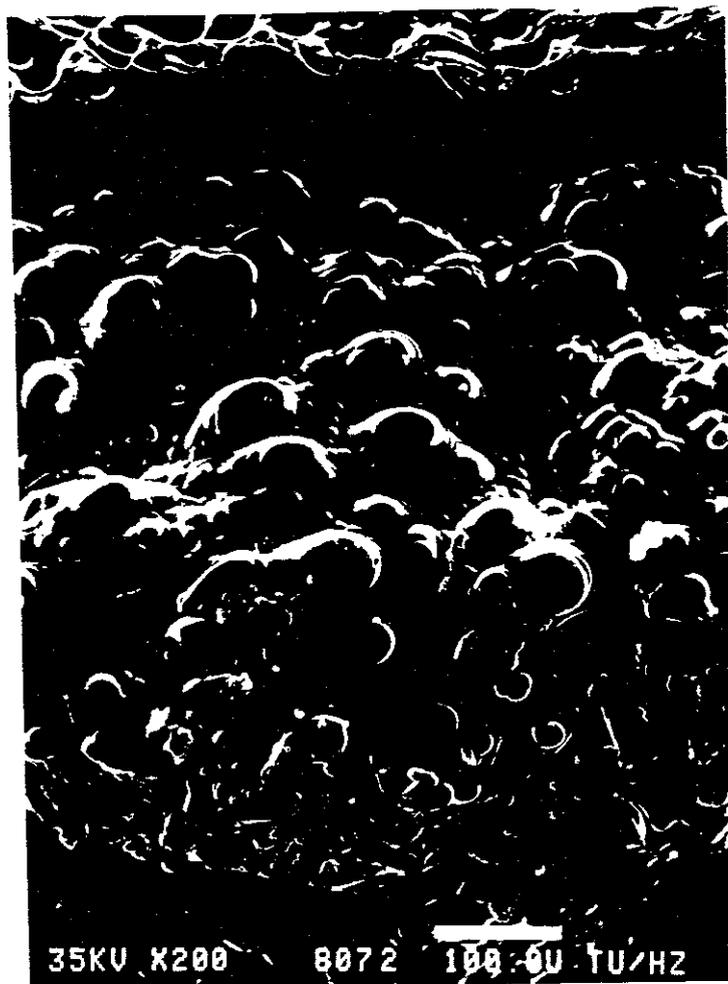


Fig. 12 Microstructure (SEM) de la surface de l'échantillon UO_2 recuit dans les conditions correspondantes aux figures 9 et 10.

Référence

- 1) M. Coquerelle, C. Ronchi, J. Sakellaridis, J. van de Laar,
Analysis of the Fission Product Behaviour under Normal and Off-Normal
Reactor Conditions,
IAEA Report IGWTPT 27 (1987)

Liste de figures

- Fig. 1 Lay out du dispositif expérimental
- Fig. 2 Four à induction 500 KHz, 25 KVA
- Fig. 3 Four à induction 50 KHz, 25 KVA
- Fig. 4 a- Relâchement de ^{85}Kr en deux étapes, l'une à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'autre à $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$
b- Relâchement de ^{85}Kr en deux étapes, l'une à $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'autre à $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Fig. 5 Dispositif de condensation pour produits de fission moins volatils lors de recuit
- Fig. 6 Condensation de produits de fission moins volatils lors de recuit à $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analyse par γ -scanning.
- Fig. 7 Analyse SEM de phases contenant des produits de fission relâchés à $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et condensés à $-800\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Fig. 8 Analyse SEM de phases contenant des produits de fission relâchés à $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et condensés à $-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Fig. 9 Relâchement de ^{85}Kr à $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$ à partir de UO_2 irradié à 30000 MWj/t
- Fig. 10 Vitesse de relâchement de ^{85}Kr à $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$ à partir de UO_2 irradié à 30000 MWj/t .
- Fig. 11 Microstructure (SEM) de UO_2 après recuit dans les conditions correspondant aux figures 9 et 10.
- Fig. 12 Microstructure (SEM) de la surface de l'échantillon UO_2 recuit dans les conditions correspondantes aux figures 9 et 10.