Traitement thermique de combustibles nucléaires enrobés dans une résine époxyde : apport des modèles thermodynamiques pour évaluer les effets sur les combustibles

Zhiya Duan[1, 2], Olivier Fiquet[1], Carine Ablitzer[1], Hugues Vergnes[2], Pascal Floquet[2], Xavier Joulia[2], Laurent Cassayre[2]

[1] CEA, DEN/DEC/SFER/LCU, Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance
[2] Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse

Résumé :

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de la mise au point d'un procédé de traitement thermique d'échantillons de combustibles nucléaires enrobés dans de la résine époxyde, qui ont été préparés pour la caractérisation microstructurale de combustibles irradiés. Aujourd'hui, le CEA souhaite éliminer la résine dans les étuis d'entreposages de ces échantillons pour éviter la formation de gaz par la décomposition de résine (par radiolyse ou effet thermique). Un traitement thermique de type « pyrolyse » a été retenu pour réaliser cette opération. La contrainte de ce procédé est de conserver l'intégrité des combustibles (U métal et MOX [$(U,Pu)O_2$]), i.e. éviter leur oxydation dans les conditions de la pyrolyse, pour éviter le relâchement des produits de fissions et le foisonnement du matériau. La micrographie ci-dessous illustre ainsi la fragmentation des particules UO_2 lors de l'oxydation en U_3O_8.

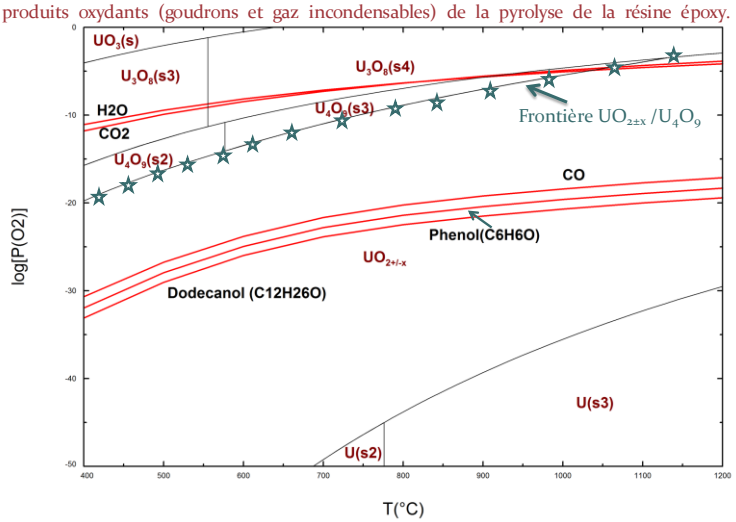
Ce traitement thermique est effectué sous argon, avec une température maximale entre 450 et 650°C, sous pression atmosphérique.

Un four pilote a été installé pour des essais avec la résine seule. Les produits de pyrolyse de la résine (goudrons, gaz incondensables, eau, résidu carboné) sont identifiés et suivis par différentes techniques d'analyse (µGC, Tar Protocol, SPME, etc.).

Les expériences avec l'uranium sont réalisées par thermogravimétrie.

L'intervention proposée aux journées du GDR vise à montrer l'apport des calculs d'équilibres thermodynamiques pour l'évaluation de l'influence du procédé sur la stabilité des combustibles, simplifiés ici au système U-O. Pour ceci, on met en œuvre la description thermodynamique et le modèle de diffusion publiés par C. Guéneau et al. [1, 2].

Diagramme de phase pour le système U-O avec les PO_2 équivalentes pour les principaux produits oxydants (goudrons et gaz incondensables) de la pyrolyse de la résine époxy.



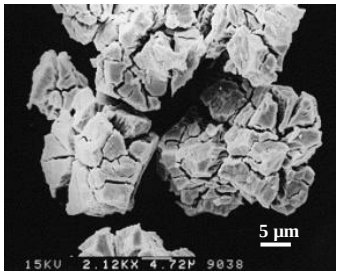


Image MEB: U_3O_8 obtenu par l'oxydation d'UO_2 - Augmentation de 36% du volume molaire [3]

[1] C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F. De Bruycker, D. Manara, R.J. Konings. *Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems.* Journal of nuclear materials **419.1** (2011): 145-167.

[2] E. Moore, C. Guéneau, J.P. Crocombette. *Diffusion model of the non-stoichiometric uranium dioxide.* Journal of Solid State Chemistry **203** (2013): 145-153.

[3] P. Taylor, R.J. McEachern. *A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C.* Journal of Nuclear Materials **254** (1998) 87–121.